

Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Química – IQ



**“Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores
Metaloporfirínicos Suportados em MCM - 41”.**

Andréia Alves Costa

Orientador: Prof. Dr. Marcello Moreira Santos.

Julho de 2006

Agradecimentos

Agradeço,

Ao Prof. Marcello Moreira Santos pela orientação, pela amizade e pela experiência transmitida durante estes 6 anos;

À Direção e aos funcionários do Instituto de Química da UnB que me auxiliaram na execução desse trabalho;

À professora Edi Guimarães (do Laboratório de DRX – UnB) pelos difratogramas, ao professor Geraldo Boaventura (Laboratório de Geoquímica – UnB) pelas análises no ICP-AES e aos funcionários e técnicos desses laboratórios que tanto me ajudaram nas análises.

Aos professores José Alves Dias e Sílvia C. L. Dias (do Laboratório de Catálise – LabCat) pelo grande apoio, sugestões e incentivo nessa pesquisa;

À todos professores do IQ que contribuíram para minha formação acadêmica, especialmente às professoras Maria Márcia Murta e Denise Imbroisi;

À Capes pelo auxílio financeiro;

Aos queridos amigos da academia: Adriana, Rafa, Wender, Lígia, Ricardinho, Jocilene, Edimar, os “Lucas”, as “Danis”, Carlos, Afrânio, Dênio, Adolfo, Cláudia, Eduardo, Edna, Pacheco e tantos outros amigos que me fortaleceram, tanto na universidade quanto na minha vida. Valeu galera!!!

Ao Júlio, Valdeilson e Filipe por todo apoio. O que seria de mim sem vocês...

À Paty e à Grace: amigas de sempre.

Aos meus queridos primos e às minhas amadas primelgas.

Aos meus amadíssimos pais, ao meu irmão, ao meu amor (Rodrigo) e à minha queridíssima família pelo apoio, carinho e paciência.

À Deus que me deu força, sabedoria e perseverança para chegar até aqui.

Índice Geral

Agradecimentos.....	i
Índice Geral.....	ii
Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tabelas.....	vi
Lista de Abreviaturas.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Sistemas Biomiméticos.....	1
1.1.1. Importância e Aplicações de Sistemas Biomiméticos.....	4
1.1.2. Metaloporfirinas.....	5
1.1.3. Síntese das Metaloporfirinas.....	8
1.1.4. Catalisadores Metaloporfíricos.....	9
1.2. MCM – 41.....	12
1.2.1. Síntese da MCM – 41.	14
1.2.2. Síntese dos Catalisadores (Imobilização).....	16
2. OBJETIVOS.....	18
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
3.1. Síntese dos Complexos.....	19
3.1.1. Síntese da Meso-tetrafenilporfirina [H ₂ TPP].....	19
3.1.2. Síntese do Cloreto de meso-tetrafenilporfirina de ferro (III) Fe(TPP) Cl.....	20
3.1.3. Síntese da Meso – tetrafenilporfirina de cobalto (II) CoTPP.....	20
3.1.4. Síntese do Cloreto de meso-tetrafenilporfirina de manganês (III) Mn(TPP)Cl.....	21
3.2. Síntese da MCM – 41 por Precipitação à Temperatura Ambiente.....	21
3.3. Imobilização das Metaloporfirinas na MCM – 41.....	22
3.4. Reações de Oxidação.....	22
3.5. Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Materiais.....	23
3.5.1. Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta - Visível	23
3.5.2. Espectrometria no Infravermelho.....	24
3.5.3. Difração de raios – X.....	25
3.5.4. MAS - RMN de ²⁹ Si.....	25

3.5.5. TG/DTG e DTA.....	26
3.5.6. ICP-AES.....	27
3.5.7. CG-FID	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1. Síntese e Caracterização das Metaloporfirinas	30
4.2. Síntese e Caracterização da MCM – 41.....	38
4.3. Síntese e Caracterização dos Catalisadores.	40
4.3. Aplicação dos Catalisadores Metaloporfirínicos.....	53
5. CONCLUSÕES.....	57
6. REFERÊNCIAS.....	58

Índice de Figuras

Figura 1 . Metaloporfirina.....	5
Figura 2 . Estrutura da porfina.....	6
Figura 3 . (a) Estrutura da Clorofila A (b) Estrutura do grupo heme da Hemoglobina.....	7
Figura 4 – Ciclo Catalítico do Citocromo P-450 [2].....	10
Figura 5 . MCM – 41. [16].....	13
Figura 6. Possível mecanismo para formação da MCM – 41: (1) iniciado por cristais líquidos; (2) iniciado por ânions silicato.....	15
Figura 7. Mecanismo para formação da MCM – 41.	16
Figura 8 . Representação da meso - tetrafenilporfina.[23].....	19
Figura 9. Reação de formação da meso-tetrafenilporfina [7].....	30
Figura 10. Representação esquemática do forno tubular.....	31
Figura 11. Representação esquemática da cromatografia em camada fina (TLC). Placa (1) meso-tetrafenilporfina; Placa (2) complexos metaloporfirínicos de manganês, ferro e cobalto respectivamente.....	31
Figura 12 . Espectro de absorção no UV-vis da MnTPPCI.....	33
Figura 13 . Espectro de absorção no UV-vis da CoTPP.....	34
Figura 14 . Espectro de absorção no UV-vis da FeTPPCI.....	34
Figura 15 . Espectro no IV das amostras sintetizadas. (1) H2TPP bruta; (2) H2TPP purificada.....	36
Figura 16 . Espectro de IV das amostras sintetizadas. (1) H2TPP; (2) FeTPPCI; (3) MnTPPCI ; (4) CoTPP.....	37
Figura 17 . Difratoograma das metaloporfirinas (1) CoTPP;.....	38
(2) FeTPPCI; (3) MnTPPCI.....	38
Figura 18 . Difratoograma da MCM – 41 calcinada (550°C / 5h / Ar).	39
Figura 19 . Espectro de IV da MCM – 41 :(1) calcinada a 550°C/5h/Ar; (2) ainda com template.....	40
Figura 20 . Espectro de IV dos catalisadores sintetizados.(1) MCM – 41 ; (2) CoTPP / MCM – 41; (3) Fe(TPP)Cl / MCM – 41 ; (4) Mn(TPP)Cl / MCM – 41	42
Figura 21. Difratoograma da amostra de raios-X: (1) FeTPPCI / MCM – 41 ;.....	43
(2) FeTPPCI.....	43
Figura 22. Difratoograma da amostra de raios-X: (1) MnTPPCI / MCM – 41 ;.....	44
(2) MnTPPCI.....	44
Figura 23. Difratoograma da amostra de raios-X: (1) CoTPP / MCM – 41 ;.....	44

(2) CoTPP.....	44
Figura 24 . Espectro de RMN da MCM – 41 calcinada a 550°C .	45
Figura 25 . Espectro de RMN da FeTPPCI suportada na MCM – 41.....	46
Figura 26 . Espectro de RMN da CoTPP suportada na MCM – 41 .	46
Figura 27 . Espectro de RMN da MnTPPCI suportada na MCM – 41 .	47
Figura 28 . Curvas TG e DTG do complexo metaloporfirínico de Ferro.....	49
Figura 29 . Curvas DTA do complexo metaloporfirínico de Ferro.....	49
Figura 30 . Curvas TG e DTG da metaloporfirina de Cobalto.....	50
Figura 31 . Curvas DTA da metaloporfirina de Cobalto.....	50
Figura 32 . Curvas TG e DTG da metaloporfirina de Manganês.....	51
Figura 33 . Curvas DTA da metaloporfirina de Manganês.....	51
Figura 34 . Curvas TG, DTG e DTA do catalisador CoTPP suportado na MCM – 41.....	52
Figura 35 . Curvas TG, DTG e DTA do catalisador FeTPPCI suportado na MCM – 41.....	53
Figura 36 . Curvas TG, DTG e DTA do catalisador MnTPPCI suportado na MCM – 41	53
Figura 37 . Resultado das reações de oxidação com os catalisadores suportados.....	55

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição da Biosfera.....	2
Tabela 2 – Comprimentos de onda estudados das metaloporfirinas no UV-vís.	32
Tabela 3 – Resultado da análise no ICP – AES.	41
Tabela 4 - Proporção relativa das áreas dos picos de RMN de ²⁹ Si referentes aos diferentes ambientes químicos nas amostras.....	47
Tabela 5. Reações de Oxidação do Cicloexeno.....	54

Lista de Abreviaturas

CG	Cromatografia gasosa
CoTPP	Tetrafenilporfirina de cobalto (II)
CP	Polarização cruzada
CTAC	Cloreto de cetiltrimetilamônio
DMF	Dimetilformamida
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
Fe(TPP)Cl	Cloreto de tetrafenilporfirina de ferro (III)
H ₂ TPP	Meso - tetrafenilporfirina
HPDEC	Desacoplamento de alta potência
ICP-AES	Espectrofotômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado
MAS	Rotação do ângulo mágico
MCM - 41	Móbil Composition of Mater
Mn(TPP)Cl	Cloreto de tetrafenilporfirina de manganês (III)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TEOS	Tetraetilortossilicato
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
TLC	Cromatografia em camada fina

Resumo

Metaloporfirinas são bem conhecidas por sua habilidade em promover a oxidação seletiva de compostos orgânicos, utilizando diversos agentes oxidantes. A nova tendência nas pesquisas catalíticas é o ancoramento de espécies ativas metaloporfirínicas em suportes sólidos, visando uma melhor recuperação e o reuso desses materiais. Além de prevenir a formação de dímeros inativos e a auto-oxidação, a imobilização em suportes inorgânicos pode aumentar a atividade catalítica, a regioseletividade, a quimiosseletividade e a estereosseletividade dessas reações. A MCM-41 (Mobil Composition of Mater) é uma peneira molecular mesoporosa que surge como possibilidade de um novo suporte para a catálise heterogênea, com tamanho de poro uniforme, alta área superficial e elevada capacidade de adsorção. Recentemente, a imobilização de complexos metaloporfirínicos nos canais da MCM-41 como catalisadores para a oxidação de alcenos tem sido amplamente estudada. Este trabalho tem o objetivo de comparar a eficiência de três catalisadores metaloporfirínicos (FeTPPCI, MnTPPCI e CoTPP) suportados na MCM – 41, em reações de oxidação do cicloexeno usando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante. A associação de procedimentos e técnicas usadas no presente trabalho foi retirada de estudos envolvendo modelos sintéticos de sistemas biomiméticos. Os catalisadores foram preparados com sucesso a partir da incorporação dos complexos nos canais moleculares mesoporosos da MCM – 41. O catalisador FeTPPCI / MCM – 41 mostrou alta atividade comparado ao CoTPP / MCM – 41. Entretanto, o catalisador MnTPPCI / MCM – 41 mesmo em baixa concentração no suporte, mostrou uma considerável atividade para a oxidação direta do cicloexeno usando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

Abstract

Metalloporphyrin catalysts are well known for their ability to carry out selective oxidation of organic substrates with many oxidizing agents. The current trend in the research is anchor active metalloporphyrins species on solid support, in order to achieve a better recover and reuse of these materials. Besides to prevent the formation of inactive dimers and self-oxidation of metalloporphyrins, the immobilization can enhance the catalytic performance, regioselectivity, chemoselectivity and the stereoselectivity of the catalysed reactions. MCM – 41 (Mobil composition of Mater) is a molecular mesoporous sieve that come up as a new support possibility for heterogen catalysis, with uniform pore size, high superficial area and high capacity of adsorption. Recently the immobilization of metalloporphyrin complexes in the large channels of MCM – 41 has been studied on the alkene oxidation reactions. The work reported here presents the results of synthesis, characterization and application of three supported metalloporphyrin catalysts (FeTPPCI, MnTPPCI and CoTPP) anchored on MCM – 41, in the reaction of cyclohexene oxidation with hydrogen peroxide (H_2O_2). The association of procedures and techniques used in the present work was taken from studies involving synthetic models of biomimetic systems. The catalysts were successfully prepared by incorporation of the complexes within mesoporous molecular sieve MCM – 41. FeTPPCI/MCM 41 showed high activity compared to CoTPP/MCM – 41. However, the MnTPPCI /MCM – 41 even in low concentration on the support, showed a considerable activity for a direct oxidation of cyclohexene using hydrogen peroxide (H_2O_2) as oxidant agent.

1. INTRODUÇÃO

Metaloporfirinas são hábeis em reproduzir e mimetizar diferentes reações mediadas por enzimas, principalmente reações de oxidação e de hidroxilação. Essa similaridade é, sem dúvida, um grande incentivo para o estudo de reações catalisadas por esses complexos. ^[1-3]

Nesta introdução inicialmente serão mostrados aspectos químicos gerais dessas macromoléculas, e uma visão ampla de reações de oxidação catalisadas por metaloporfirinas. Em seguida, apresentaremos a MCM – 41, que será o material usado como suporte para imobilização dos complexos estudados nessa pesquisa.

1.1. Sistemas Biomiméticos

Diferente do mundo mineral simples e estático, os organismos vivos baseiam-se em estruturas muito mais complexas. Nesse cenário, os elementos inorgânicos desempenham papéis fundamentais nos sistemas biológicos, auxiliando no transporte e captação de gases atmosféricos, no armazenamento de energia, em mecanismos de transporte de íons que mantém o equilíbrio osmótico etc. A importância desses elementos se estende ainda a outros mecanismos e estruturas, como por exemplo na estabilidade conformacional de biomoléculas, além de proporcionarem centros de reatividade extremamente versáteis em enzimas. Estes elementos formam as estruturas de sustentação da vida. ^[1,4]

A vida se manifesta numa faixa delgada, quase que superficial do nosso planeta, onde três requisitos essenciais são satisfeitos:

- existência de água;
- disponibilidade de energia, principalmente energia solar;
- ocorrência de trocas dinâmicas de elementos e influências provenientes da atmosfera, litosfera e hidrosfera.

Esses fatores determinam a composição da biosfera, que é o conjunto de ecossistemas da Terra, ou seja, das regiões da crosta e da atmosfera terrestres ocupadas pelos seres vivos.

Na biosfera, predominam os elementos mais leves, como hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e fósforo, na extensão de 1 a 60%, seguidos por sódio, potássio, magnésio, cálcio, enxofre e cloro, no intervalo de 0,01 a 1%. Os metais de transição vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, cobre e zinco aparecem na escala de traços (ocorrência menor que 0,01%), o mesmo acontecendo com boro, silício e selênio. Acima do número atômico 34, apenas o molibdênio (42) e o iodo (53) são considerados essenciais.^[1] Embora apareçam na escala de traços, os metais são essenciais para a manutenção da vida em nosso planeta.

Tabela 1 - Composição da Biosfera.

Elementos	Ocorrência
H, C, N, O e P	1 a 60%
Na, K, Mg, Ca, S e Cl	0,01 a 1%
B, Si, Se, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu e Zn	< 0,01%

Estudos relacionados com a origem da vida tentaram mostrar uma relação entre os elementos presentes na crosta terrestre e no cosmos, e os elementos presentes nos organismos vivos. Observou-se que os elementos químicos presentes na biosfera ocorrem em quantidades apreciáveis na crosta terrestre, nas águas e no ar, fato que evidencia bem a importância desse critério na seleção natural.

O papel de cada elemento nos sistemas biológicos introduz a questão da essencialidade de tal elemento. Através da evolução, os elementos metálicos como ferro, cobalto, cobre, zinco e molibdênio, selecionados com base na maior disponibilidade e eficiência, tornaram-se partes de um sistema químico mais complexo. Os elementos alternativos, como os lantanídeos, sendo menos abundantes ficaram à margem da evolução biológica.^[1]

Os elementos metálicos desempenham uma variedade de funções na bioquímica. As funções mais importantes serão mostradas a seguir.^[2]

- Ação Regulatória, que é exercida pelos cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . O fluxo desses íons pelas membranas das células, e outras camadas

de revestimento, mandam sinais que “ligam” e “desligam” a ação metabólica.

- A função estrutural do cálcio nos ossos e nos dentes é bem conhecida, mas várias proteínas devem sua integridade estrutural a presença de íons metálicos que mantêm unidas e rígidas algumas porções nessas macromoléculas, porções essas que de outra forma estariam fracamente ligadas. Os íons metálicos conhecidos por essa função são o Zn^+ e o Ca^{2+} .
- Uma grande parte da química de transferência de elétrons acontece em sistemas biológicos, e praticamente todos eles dependem de forma crítica de um agente metálico de transferência de elétrons. Isso inclui citocromos (Fe), ferredoxinas (Fe) e um grande número de “proteínas azuis” contendo cobre como a azurina, a plastocianina e a estelocianina.
- Metaloenzimas e metalocoenzimas estão envolvidas em grande parte da atividade enzimática, que depende da presença de íons metálicos no sítio ativo da enzima ou na “chave” da coenzima. Da última podemos citar a vitamina B_{12} , que contém cobalto. Já importantes metaloenzimas incluem a carboxipeptidase (Zn), álcool desidrogenase (Zn), superóxido-dismutase (Cu, Zn) e o citocromo P-450 (Fe).
- Todas as formas aeróbicas de vida dependem de carregadores de oxigênio, ou seja, moléculas que carregam o oxigênio do ponto de chegada (como os pulmões) e levam até os tecidos, onde o O_2 é usado em processos oxidativos que geram energia. Os exemplos mais importantes são as hemoglobinas (Fe), encontradas nos mamíferos; as hemeretrinas (Fe), encontradas nos invertebrados marinhos; e as hemocianinas (Cu), encontradas em artrópodes e moluscos.

Devido à grande importância da presença dos íons metálicos nos sistemas vivos, os princípios da Química Inorgânica se tornaram extremamente relevantes para o entendimento dos sistemas biológicos. Como resultado, houve uma troca viva de idéias entre os químicos inorgânicos e os bioquímicos, que conduziu ao crescimento e ao

reconhecimento de uma outra área interdisciplinar da química chamada Química Bioinorgânica. ^[4] Os objetos de estudo da química bioinorgânica são os metais e os ligantes presentes nas estruturas biológicas, além das funções desses complexos nos organismos vivos.

Assim, como o conhecimento de reações e de estruturas inorgânicas auxiliou no entendimento de processos biológicos, as estruturas presentes na natureza estimularam a síntese e a caracterização de novos compostos inorgânicos, chamados compostos biomiméticos. Esses compostos estão sendo constantemente estudados e projetados para melhorar nosso conhecimento sobre as funções dos metais e dos ligantes na natureza.

1.1.1. Importância e Aplicações de Sistemas Biomiméticos

As estruturas moleculares do mundo natural possuem extraordinárias funções, que foram aprimoradas com a evolução das espécies. Os organismos vivos potencializaram seus métodos para atingir o melhor resultado, utilizando para isso o mínimo de energia. Se as estruturas essenciais da natureza ou os meios utilizados pelos sistemas vivos fossem empregados na produção de novos materiais, grandes avanços no campo da ciência seriam alcançados, trazendo grandes contribuições para nossa sociedade. Por essa razão, a ciência do século 21 busca a descoberta de novas metodologias e sistemas que reduzam a utilização de recursos naturais, minimizem o consumo de energia e que, acima de tudo, conservem o meio ambiente.

Mas, quais seriam as vantagens de mimetizar a natureza? Primeiramente os processos naturais são altamente seletivos e eficientes. Outra vantagem é que essas reações possuem um excelente aproveitamento energético e obtêm alto rendimento em todos os processos. Dessa forma, o grande potencial desses sistemas os torna extremamente versáteis para a utilização em diversas áreas da química.

As pesquisas atuais estudam as biomoléculas visando explorar suas potencialidades na síntese de fármacos, conversão de energia solar, na espectroscopia, na nanotecnologia, processos de química fina etc. Uma das

aplicações de maior interesse comercial dos sistemas biomiméticos está diretamente ligada à produção de novos catalisadores.

No cenário atual os catalisadores possuem uma importância econômica indiscutível. Eles contribuíram para o melhoramento de várias reações feitas em escala industrial e para a melhoria da qualidade de vida da sociedade como um todo. A nova tendência das pesquisas está relacionada à descoberta de novos materiais e inovações nos processos químicos catalíticos, procurando descobrir novos mecanismos mais seletivos e com maior rendimento.

Atualmente, as metaloporfirinas têm sido amplamente utilizadas como catalisadores para oxidação seletiva de substratos orgânicos.

1.1.2. Metaloporfirinas

Dentre os sistemas biológicos estudados, um composto bioinorgânico chamou muito a atenção dos químicos: o citocromo P – 450. Foi a habilidade do citocromo P - 450 de ativar o oxigênio molecular, catalisando a oxidação seletiva de hidrocarbonetos, que levou ao estudo das metaloporfirinas.

Metaloporfirinas são moléculas formadas essencialmente por um anel porfirínico tetradentado (com diâmetro interno máximo de 3,7Å) e por um metal que se encontra coordenado no centro do sistema. Quando a coordenação ocorre, dois prótons são perdidos pelos átomos de nitrogênio do pirrol, gerando duas cargas negativas que são distribuídas igualmente em todo o anel da porfirina. ^[5]

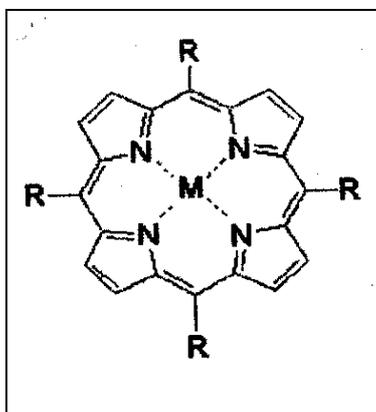


Figura 1 . Metaloporfirina

A estrutura macrocíclica do tetrapirrol foi sugerida em 1912 por Küster. Naquele tempo achava-se que um anel tão grande deveria ser instável, e essa estrutura não foi aceita por Fisher até muitos anos depois. Essa estrutura foi então provada e a síntese de uma hemina foi realizada pela primeira vez em 1929. ^[5]

O macrociclo da porfirina é altamente conjugado, e um grande número de formas de ressonância podem ser escritas. Esse caráter aromático das porfirinas foi confirmado por medidas do seu calor de combustão. Até 1959 nenhuma análise completa de raios-X da estrutura de metaloporfirinas tinha sido feita, e assumia-se que as dimensões da molécula eram iguais àsquelas relatadas para ftalocianinas sintéticas.^[5] Desde então, com a estrutura base elucidada por métodos químicos de análise, as metaloporfirinas tem sido amplamente investigadas no mundo científico.

Porfirinas são derivadas da porfina. Elas diferem no arranjo dos substituintes ao redor da periferia da molécula. A estrutura da porfina é mostrada na figura 2. ^[6]

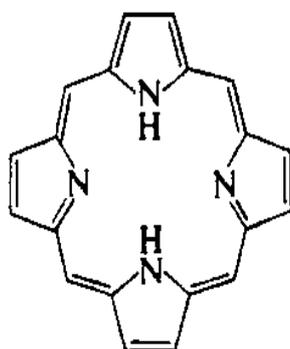


Figura 2 . Estrutura da porfina.

É na forma de complexos metálicos que os pigmentos de pirrol exercem atividades biológicas mais relevantes: como complexos de ferro nas hemoproteínas, como complexos de magnésio nas clorofilas (figura 3) e como complexos de cobalto na vitamina B₁₂.

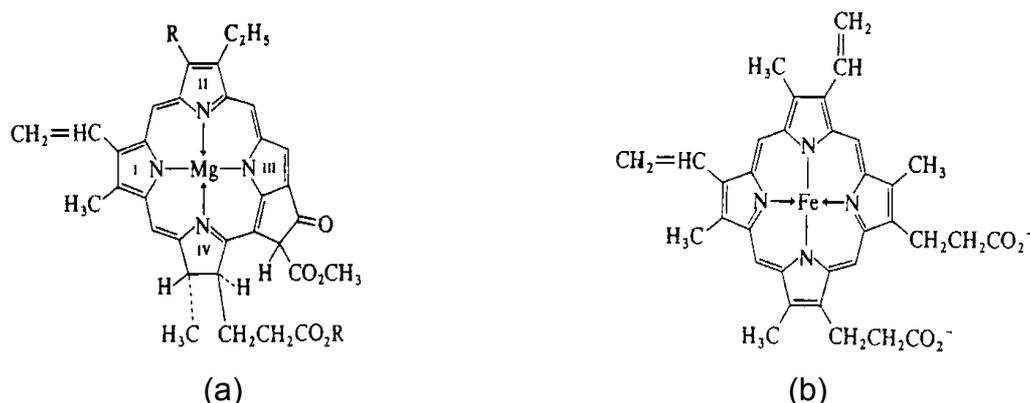
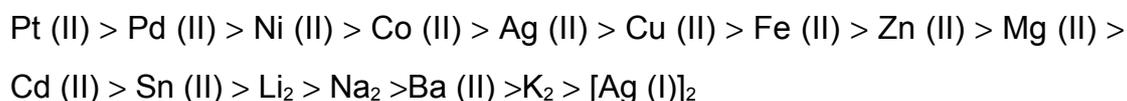


Figura 3 . (a) Estrutura da Clorofila A (b) Estrutura do grupo heme da Hemoglobina.

Medidas quantitativas e evidências qualitativas mostram que as metaloporfirinas mais estáveis apresentam também um alto grau de estabilidade termodinâmica. Esse fato se deve à presença do ligante tetradentado e à alta aromaticidade do anel porfirínico. Uma vez coordenado, o metal se torna parte do sistema aromático ressonante. O alto grau de conjugação entre o metal e o núcleo da porfirina é demonstrado pelo efeito da atração eletrônica das cadeias laterais e o íon metálico. ^[5]

Estudos com reações de substituição e de dissociação de íons metálicos em porfirinas, e estudos que correlacionam estabilidade e propriedades espectroscópicas, levam a dados estimados de estabilidade das metaloporfirinas. Assim, a seguinte série de estabilidade de metaloporfirinas pode ser deduzida:



As metaloporfirinas de Pb (II), Cd (II) e Ba (II) possuem estabilidade relativamente baixa quando comparadas as suas posições nas séries comuns de seus complexos. Isso ocorre devido ao tamanho desses íons, que não são capazes de ocupar o plano do anel porfirínico.

1.1.3. Síntese das Metaloporfirinas

Há mais de 6 décadas atrás, Rothemund e colaboradores sintetizaram a tetrafenilporfirina (H_2TPP). Foi proposta uma mistura de benzaldeído e pirrol em piridina, que deveria reagir em uma bomba a $150^\circ C$ por 24 horas.

Entretanto os rendimentos eram baixos, e as condições eram tão severas que apenas alguns benzaldeídos substituídos podiam ser convertidos na porfirina correspondente. As condições de Rothemund foram previamente baseadas na premissa que a porfirina é aromática, compostos aromáticos são estáveis e embora ocorra um pequeno craqueamento dos adutos iniciais formados, o benzaldeído e o pirrol a altas temperaturas formam as porfirinas. ^[7]

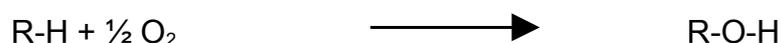
Alder e Longo modificaram a reação de Rothemund, colocando o benzaldeído e o pirrol para reagirem por 30 minutos refluxando com ácido propiônico ($141^\circ C$) aberto ao ar. Essas condições mais brandas permitiram a conversão de uma grande seleção de benzaldeídos às suas correspondentes porfirinas, com rendimentos de até 20%. ^[7]

Para a síntese da metaloporfirina, o procedimento geral consiste em deixar a porfirina e o sal do metal divalente reagirem sob refluxo em dimetilformamida. Enquanto a solubilidade é baixa em temperatura ambiente, sob refluxo todos os materiais porfirínicos até então testados foram solúveis. Metais divalentes com acetatos, haletos, hidróxidos e carbonatos foram utilizados com sucesso, e a escolha depende da solubilidade, embora esses sais sejam geralmente muito solúveis sob essas condições. Quase todas as reações mostraram 100% de conversão ao produto final com 5 minutos de reação, utilizando uma quantidade estequiométrica do sal metálico. Os metaloprodutos são mais estáveis no estado de oxidação III. Utilizando esse método, pode-se preparar meso-tetrafenilporfirinas de : Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn, VO, Hg, Cd, Pb, Sn, Mg, Ba, Ca, Pd e Ag. ^[8]

1.1.4. Catalisadores Metaloporfirínicos

A oxidação seletiva de compostos orgânicos é ainda um desafio para a indústria química e para as pesquisas catalíticas.^[9] Dentre as diversas áreas de aplicação das metaloporfirinas, a catálise tem sido alvo de grande interesse, pois permite utilizar essas moléculas como modelos biomiméticos de enzimas, produzindo assim catalisadores capazes de promover a hidroxilação e a oxidação de substratos orgânicos.

O citocromo P-450 é a designação de uma família de enzimas com sítios ativos de porfirina de ferro que catalisam a adição de oxigênio em um substrato de hidrocarboneto. A designação “P-450” é atribuída devido a posição característica da banda de absorção na região do azul-ultravioleta, próximo à porfirina. Essa banda é chamada de “banda de Soret”, e é deslocada para o vermelho em 450nm em complexos com carbonila dessas moléculas.^[4] O representante mais importante dessa classe de reações é a reação de inserção do oxigênio:



A inserção de um oxigênio em uma ligação R-H é uma parte da defesa do organismo contra os compostos hidrofóbicos como drogas, precursores esteróides e pesticidas. A hidroxilação de R-H para R-OH torna os compostos mais solúveis em água e assim facilita a sua eliminação.

O ciclo catalítico do citocromo P-450 é mostrado na figura 4. A seqüência se inicia em (a) com a enzima em um estado de descanso com o ferro presente como Fe (III). O substrato hidrocarboneto então liga (b), seguido pela transferência de um elétron para a porfirina de ferro (c). Esse complexo de Fe (II), com o substrato ligado, segue para ligar-se ao O₂ com a produção de (e). Nesse ponto do ciclo, uma reação que compete com o CO para originar (d) conduz a uma espécie que é facilmente identificada e é responsável pela absorção em 450nm, que confere a enzima esse nome.^[4]

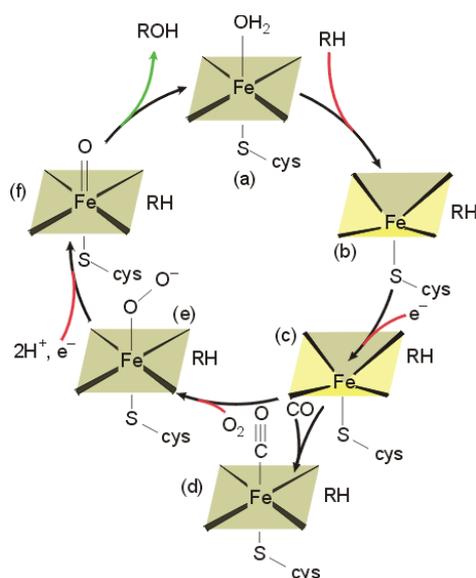


Figura 4 – Ciclo Catalítico do Citocromo P-450 [2]

Uma reação importante é a redução do anel da porfirina do complexo de oxigênio (e) por um segundo elétron, que produz o ânion radical do anel. A reação com dois íons H^+ conduz à formação do oxo-complexo de Fe (IV) (f), que ataca o substrato de hidrocarboneto para inserir o oxigênio. A perda do grupo R-OH e a ligação de uma molécula de água na posição de coordenação vazia trazem o ciclo ao estado de descanso. [4]

O mecanismo preciso da oxigenação pelo P-450 permanece um assunto intenso de pesquisa. Existem duas possibilidades, uma envolvendo a geração de espécies de radical de oxigênio que podem atacar a ligação C-H, e a outra, a transferência de um átomo de oxigênio para a ligação C-H. Não existem bons precedentes inorgânicos para a oxidação de um composto orgânico pelo Fe (IV), e o debate atual sobre o mecanismo de reação do P-450 aumenta a gama de mecanismos de oxidação possíveis para os químicos inorgânicos. Um mecanismo radicalar vincula algumas características não-convencionais. Essas oxidações são relativamente não seletivas e não-estereoespecíficas; já as reações com o P-450 são muito seletivas e preservam a atividade óptica dos substratos quirais. [4]

Na área de oxidações catalisadas por complexos de metais de transição, as metaloporfirinas sintéticas ocupam uma posição particular: elas são análogas ao grupo prostético de enzimas contendo o grupo heme, as

quais catalisam seletivamente várias reações de oxidação com o mesmo metal de transição (no caso o ferro) e o mesmo ligante (protoporfirina IX). O controle da atividade catalítica dessas enzimas heme, em termos de especificidade de substrato, quimiosseletividade, ativação do agente oxidante ou razão de oxidação não se deve apenas ao metal ou ao ligante tetrapirrol, mas também a toda estrutura da proteína.^[3] Com essas propriedades as metaloporfirinas estão sendo amplamente utilizadas em estudos contendo modelos biomiméticos de enzimas.

Durante o final da década de 80, os complexos metaloporfirínicos foram amplamente utilizados na modelagem química de monooxigenases. A associação de vários agentes oxidantes com átomos doadores de oxigênio (iodosilbenzeno, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, hidroperóxidos de alquila ou monopersulfato de potássio) à metaloporfirinas sintéticas levou a um melhor entendimento da química das espécies oxo-metálicas, e suas implicações nas monooxigenases, peroxidases e catalases.^[10]

As metaloporfirinas também foram muito usadas em estudos biológicos, como por exemplo, na marcação de tumores para detecção de células cancerosas. Esses estudos incluem metaloporfirinas radiomarcadoras para delinear tumores e metaloporfirinas paramagnéticas como agente de contraste específico para captura de imagens de ressonância magnética nuclear.

A utilização dessas moléculas para clivagem oxidativa de DNA foi investigada. Metaloporfirinas ligadas à agentes intercaladores ou a oligonucleóides também são hábeis na quebra de DNA.^[10] Outra aplicação interessante está ligada à produção de células combustíveis, e algumas metaloporfirinas se mostraram muito hábeis para catalisar a redução do oxigênio nessa reação.^[11]

Assim como o citocromo P-450, as metaloporfirinas podem ser utilizadas em um grande número de reações como catalisadores, tanto em sistemas catalíticos homogêneos (onde o catalisador está na mesma fase dos reagentes), quanto em sistemas catalíticos heterogêneos (onde o catalisador está presente em uma fase diferente daquela dos reagentes). Elas são capazes de ativar o agente oxidante (peróxido de hidrogênio,

iodosobenzeno, oxigênio molecular etc.) promovendo assim a oxidação de uma diversidade de substratos.

Embora os catalisadores homogêneos tenham mostrado uma notável performance na oxidação de substratos orgânicos, podemos citar algumas desvantagens na sua utilização:

- dificuldade na separação, recuperação e reciclagem do catalisador, o que conseqüentemente traz dificuldades no reuso do mesmo em grandes proporções;
- a auto-oxidação, causada pelos choques que ocorrem entre as moléculas quando estão em solução;
- formação de dímeros inativos, que também diminui a performance catalítica dessas espécies em solução.

Por esses e outros fatores, a nova tendência nas pesquisas de catálise para essas moléculas visa ancorar as metaloporfirinas ativas em suportes sólidos. Espera-se que a imobilização venha a facilitar a recuperação e o reuso desses catalisadores. Além disso, a imobilização estabiliza a estrutura da metaloporfirina e aumenta com isso sua atividade catalítica.

Outro importante aspecto da imobilização de metaloporfirinas em um suporte é a possibilidade de influenciar a quimiosseletividade, a regioseletividade e a estereosseletividade de uma reação catalisada por esses materiais. ^[12]

Recentemente, vários pesquisadores estão estudando o encapsulamento de complexos em materiais inorgânicos micro e mesoporosos. Esses materiais possuem propriedades físico-químicas únicas, e são amplamente usados como suportes. A fixação de complexos metaloporfirínicos ativos nesses suportes produz catalisadores ativos e seletivos, além de facilitar sua recuperação e reciclagem. ^[13-15] Outra vantagem desses sistemas inclui a facilidade de difusão dos doadores de oxigênio devido a características estruturais dos suportes, como elevada área superficial. ^[11]

Os suportes mais utilizados são: sílicas, argilas, vidros porosos e zeólitas. Esses suportes conferem mais resistência e durabilidade as metaloporfirinas, protegendo-as nas reações de oxidação.

1.2. MCM – 41

Uma das mais excitantes descobertas no campo dos materiais dos últimos 10 anos é a formação das peneiras moleculares mesoporosas de silicatos e aluminossilicatos com templates de cristais líquidos. Essa família de materiais chamados de M41S possui largos canais de 1.5 a 10 nm, ordenados em um arranjo hexagonal (MCM – 41), cúbico (MCM – 48) e lamelar (MCM – 50). Em essência, possuem canais muito ordenados e áreas superficiais acima de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Essa propriedade mostra que a MCM – 41 pode ser altamente aplicável como suporte para catalisadores heterogêneos, oferecendo novos caminhos para a síntese de híbridos orgânico-inorgânicos e novas oportunidades no encapsulamento de várias espécies ativas de catalisadores para aplicação catalítica em um número muito maior de substratos do que zeólitas comuns. ^[14]

O sistema com um arranjo hexagonal de poros conhecido como MCM – 41 é o membro mais importante da família, e pode ser preparado pelo que se descreve como mecanismo de template com cristais líquidos, onde as moléculas de surfactante agem como os direcionadores da síntese.

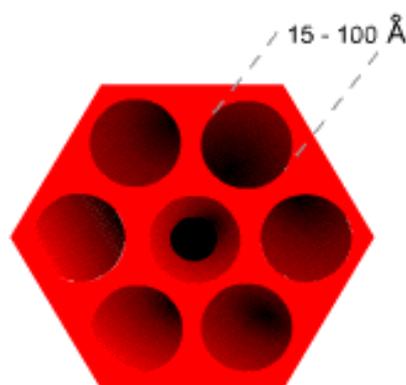


Figura 5 . MCM – 41. ^[16]

1.2.1. Síntese da MCM – 41.

A MCM – 41 pode ser sintetizada seguindo uma ampla variedade de procedimentos. Entretanto, um aspecto comum em todas as sínteses é a presença de um agente direcionador, além, obviamente, de uma fonte de silício. Para a dissolução da fonte de silício, normalmente utiliza-se um agente mineralizante, como soluções de hidróxido de sódio, hidróxido de amônio e, em alguns casos, ácido fluorídrico. Durante a dissolução da fonte de silício, produzem-se íons silicato. Na presença das microemulsões micelares do direcionador, os ânions se difundem pelas superfícies micelares, devido a atrações eletrostáticas, formando a superfície da MCM – 41. ^[17,18]

Um direcionador é um agente que orienta a estrutura durante a síntese, já que a mesma é construída ao redor dele. Os direcionadores (ou templates) mais comuns são os íons quaternários de amônio com cadeias alquilas pequenas, que são usados para a síntese de zeólitas. Para a síntese da MCM – 41, os íons quaternários de amônio possuem geralmente cadeias alquilas longas, que durante a síntese se transformam em longos tubos em forma de bastão (rod-like micelles, ou rodlike structures). ^[17, 19]

Com o intuito de explicar que os mecanismos de síntese, e as observações que a difração de raios – X apresentaram para a MCM – 41, são similares àquelas obtidas a partir de cristais líquidos/surfactante ou fases micelares, Beck e colaboradores propuseram o mecanismo de direcionamento com cristais líquidos (“liquid crystal templating “ - LCT). Eles propuseram que a estrutura dessa peneira molecular é definida pela organização das moléculas do surfactante no interior dos cristais líquidos, que servem como direcionadores para a formação da MCM – 41. Em outras palavras, o primeiro passo na síntese corresponderia à formação de uma estrutura micelar em forma de bastão, a qual em uma segunda etapa produziria o arranjo hexagonal de bastões, seguido pela incorporação de um material inorgânico (sílica, sílica-alúmina) ao redor das estruturas tubulares (figura 6).

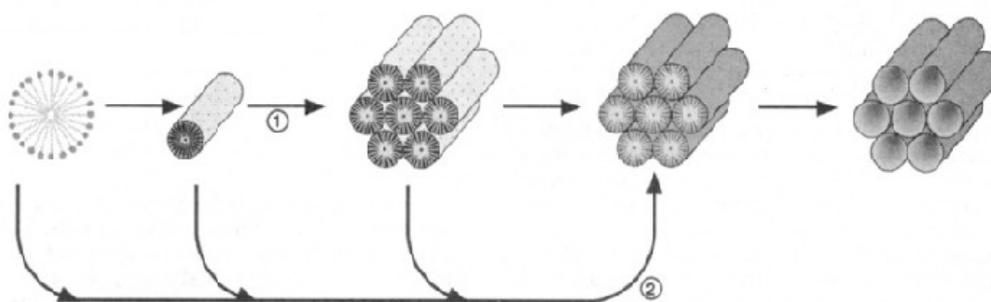


Figura 6. Possível mecanismo para formação da MCM – 41: (1) iniciado por cristais líquidos; (2) iniciado por ânions silicato.

Entretanto, considerando que as estruturas dos cristais líquidos formados nas soluções do surfactante são altamente sensíveis à algumas características da solução, os autores consideram a possibilidade de que a adição do silicato resulta em uma ordenação das subseqüentes micelas do surfactante. Eles descobriram que apenas em casos onde as condições de síntese e do surfactante permitiram a formação de estruturas hexagonais tubulares bem definidas, a síntese da MCM – 41 foi bem sucedida. ^[20] Em um grande número de estudos que foram dedicados à elucidação desse mecanismo de síntese, a fase cristalina hexagonal não foi observada inicialmente nos géis de síntese. ^[18, 21] Essas descobertas propõem que as microemulsões micelares não se agregam antes, e sim durante a formação da estrutura da MCM – 41. Uma explicação para esse comportamento é que a agregação seria desfavorável, devido a repulsões eletrostáticas entre as superfícies positivamente carregadas das microemulsões micelares. Durante a síntese essas repulsões seriam diminuídas devido à formação das monocamadas de sílica. ^[18]

Davis e colaboradores, monitorando as sínteses por espectroscopia de RMN de ¹⁴N in situ, concluíram que a fase líquida cristalina não está presente no meio da síntese durante a formação da MCM – 41 e, conseqüentemente, essa fase não pode ser a estrutura agente direcionadora para a formação do material mesoporoso, de acordo com o mecanismo proposto iniciado pelos ânions silicatos. Assim, as micelas orgânicas em forma de bastão aleatoriamente ordenadas interagem com as espécies silicatos para produzir duas ou três monocamadas de sílica ao redor da superfície externa das

micelas. Subsequentemente, essas espécies compostas espontaneamente, formam os canais hexagonais tubulares da MCM – 41.^[20]

Em resumo, aceitamos o mecanismo descrito na figura 7, onde inicialmente ocorre a formação das monocamadas de espécies silicato ao redor da superfície externa das micelas e, posteriormente há uma interação das estruturas tubulares formando os canais hexagonais ordenados da MCM-41.

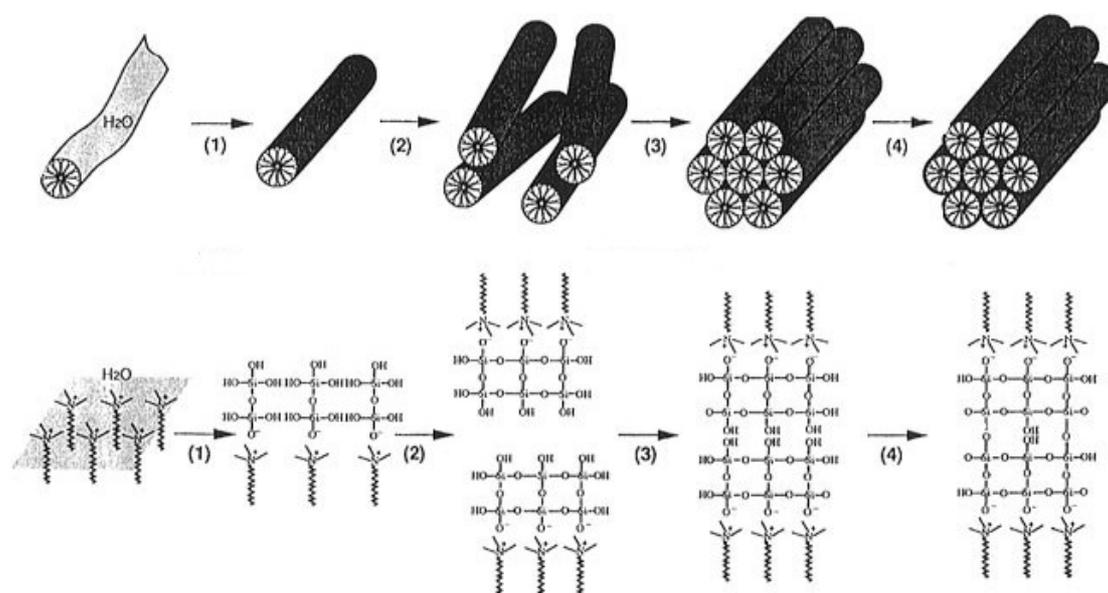


Figura 7. Mecanismo para formação da MCM – 41.^[20]

1.2.2. Síntese dos Catalisadores (Imobilização)

Os recentes métodos descobertos de encapsulamento e estabilização de complexos metálicos dentro de zeólitas e peneiras moleculares são usados para preparar vários catalisadores, com o objetivo de separar o melhor sistema catalítico possível.^[13]

Dentre os vários métodos empregados para incorporar um determinado complexo dentro dos poros e cavidades desses materiais, podemos citar cinco:

- Método de impregnação;
- Método do ligante flexível;
- Método da síntese template (“ship-in-a-bottle”);

- Método da síntese da zeólita;
- Ancoramento ou enxerto de complexos nos materiais porosos.

O método de impregnação é feito em conjunto com o método do ligante flexível. Primeiramente uma troca iônica é feita no material (zeólita ou na peneira molecular) para que o metal desejado fique impregnado na superfície do suporte. Usando o princípio de difusão dos ligantes nos poros dos materiais (onde já foi feita a troca iônica), os ligantes metaloporfirínicos desejados são incorporados à estrutura do suporte de interesse. Geralmente, o excesso de ligantes e de complexos metálicos presentes na superfície externa são removidos por extração Soxhlet com vários solventes para evitar a possibilidade de difusões forçadas das moléculas reagentes.

Quando as dimensões dos ligantes moleculares são maiores do que as dos poros da zeólita ou da peneira molecular, eles não podem difundir em seus poros. Nesses casos o Método de síntese template é usado, no qual o próprio ligante é construído dentro da matriz do material. As moléculas que constituem a espécie ligante (no caso o pirrol e o benzaldeído) são então adsorvidas no interior da matriz do suporte, e ali se complexam com os íons metálicos presentes na zeólita ou na peneira molecular usada. Novamente, o excesso de ligante e complexo presentes na superfície externa, é removido por extração Soxhlet.

Seguindo o Método da síntese da zeólita, os complexos sintetizados previamente são incorporados à estrutura do material durante sua síntese.

No caso do método de ancoramento, não há necessidade de construir o complexo metálico nas gaiolas, como nos métodos de ligante flexível e síntese template. Com materiais mesoporosos que possuam tamanho de poro maior que 20 Å o encapsulamento do complexo metálico dentro dos poros pode ser alcançado.^[14]

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo de sintetizar, caracterizar e aplicar os três diferentes catalisadores metaloporfirínicos: FeTPPCI, MnTPPCI e CoTPP. Pretendemos comparar a eficiência desses catalisadores, imobilizados na MCM – 41, que surge como alternativa de um novo suporte para imobilização de complexos, devido a sua alta área superficial, tamanho de poro uniforme e elevada capacidade de adsorção.

Esse novo material híbrido (orgânico – inorgânico) será aplicado em um sistema catalítico, que envolve a reação de oxidação do cicloexeno usando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os procedimentos contidos nesta seção apresentarão as metodologias e técnicas de caracterização utilizadas para as sínteses dos complexos e da MCM – 41. Além disso, comentaremos sobre a imobilização dos complexos no suporte e como os catalisadores foram aplicados nas reações de oxidação.

3.1. Síntese dos Complexos

3.1.1. Síntese da Meso-tetrafenilporfirina [H₂TPP]

A meso-tetrafenilporfirina (figura 8) foi sintetizada seguindo o método de Alder e Longo.^[22] O pirrol destilado (8 mL) foi misturado com 350 mL de ácido propiônico e 12 mL de benzaldeído em um balão de fundo redondo sob refluxo durante 30 minutos.

Após o refluxo, a solução foi resfriada em temperatura ambiente e filtrada. O precipitado foi lavado repetidas vezes com metanol, e logo em seguida com água quente. Os cristais violetas formados foram secos a temperatura ambiente.

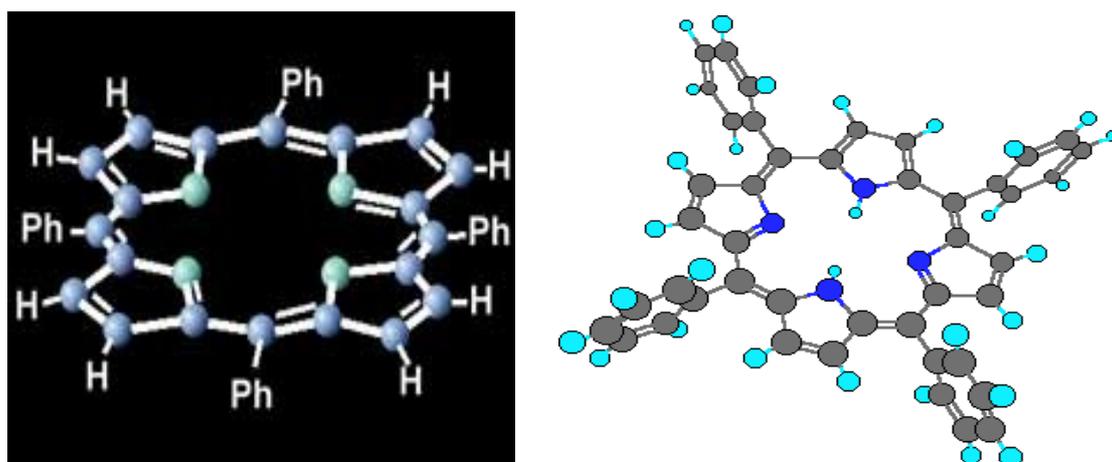


Figura 8 . Representação da meso - tetrafenilporfirina.^[23]

Foram feitos dois testes de purificação com a H₂TPP. O primeiro foi realizado com uma técnica de sublimação, usando um forno horizontal com um gradiente térmico acoplado a uma bomba de vácuo. O material depositado em um recipiente (cápsula de porcelana) foi sublimado através de um caminho de difusão. Após atravessar o gradiente térmico, os cristais eram formados em um recipiente de coleta que se encontrava na saída do forno.

Já a segunda proposta de purificação envolve a utilização de cromatografia em fase delgada, a fim de separar subprodutos da síntese da porfirina. Essa técnica usa uma coluna cromatográfica comum com sílica-gel e diclorometano como solvente.

3.1.2. Síntese do Complexo Fe(TPP) Cl

O procedimento geral para metalação foi utilizado^[8], e consiste em dissolver 0,150g de H₂TPP (0,244mmol) e 0,0648g de FeCl₃. H₂O (0,4mmol) em 45 mL de DMF, e deixar sob refluxo durante 2 horas.

Após duas horas de refluxo e 2 horas de banho de gelo, 45 mL de água gelada são adicionados. Ocorre então uma imediata precipitação do cloreto de meso-tetrafenilporfirina de ferro (III). Após filtração à vácuo, o produto é lavado com água e seco a temperatura ambiente.

Os cristais formados são da cor marrom-escuro.

3.1.3. Síntese do Complexo CoTPP

Para a síntese da meso- tetrafenilporfirina de cobalto (CoTPP) foram dissolvidos 0,307g de H₂TPP (0,5mmol) e 0,124g de Co(Ac)₂.4H₂O (0,5mmol) em 45 mL de DMF, e colocados sob refluxo durante 2 horas.

Após 2 horas de refluxo e 2 horas de banho de gelo, 45 mL de água gelada foram adicionados. O precipitado foi então filtrado e a lavado com DMF, água e metanol, e posteriormente seco a temperatura ambiente. Após algumas horas, uma segunda fração de CoTPP precipitou na solução sobrenadante recolhida antes das lavagens.

Os cristais formados são vermelho-violetas.

3.1.4. Síntese do Complexo Mn(TPP)Cl

Esse procedimento também foi baseado no método publicado por Adler e colaboradores. ^[24] A H₂TPP (0,2g) foi dissolvida em 20mL de DMF. Após esperar alguns minutos para deixar a porfirina dissolver, foram adicionados 0,48g de Mn(Ac)₂.H₂O à solução. Essa mistura foi deixada sob refluxo durante 3 horas.

Após o refluxo, essa mistura resfriada foi então despejada em um frasco contendo 20 mL de uma solução gelada de NaCl (6 g de NaCl em 20 mL de H₂O). O precipitado verde resultante foi coletado por filtração e lavado com 2 L de água. Esse sólido foi deixado ao ar para secar por 15 minutos, e então foi dissolvido em uma quantidade mínima de metanol (40 mL), e essa solução foi filtrada. Essa solução de metanol é então misturada em um volume igual de solução 6M de HCl.

O precipitado verde formado foi coletado em um filtro e seco a temperatura ambiente.

3.2. Síntese da MCM – 41 por Precipitação a Temperatura Ambiente

O procedimento utilizado foi baseado em um trabalho da literatura ^[25], com adaptações.

Utilizando um balão de fundo redondo de 3L, misturou-se 510 mL de NH₄OH e 675 mL de água Quartex. Sob agitação magnética constante e com aquecimento brando (30-35°C), adicionou-se 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC). Na solução homogênea, adicionou-se lentamente 25 mL de tetraetilortosilicato (TEOS).

Após 2 horas de reação, o produto resultante foi lavado com água Quartex até ficar livre dos íons cloreto. Testes foram realizados com as águas de lavagem usando uma solução 0,2 mol. L⁻¹ de AgNO₃.

A amostra foi seca à temperatura e atmosfera ambientes, e depois calcinada em mufla a 550°C por 5 horas (10°C min⁻¹).

A razão molar da síntese da Si – MCM - 41 foi 525 (H₂O): 69 (NH₄OH): 0,125 (CTAC): 1 (TEOS).

3.3. Imobilização das Metaloporfirinas na MCM – 41.

Nesse trabalho utilizou-se o método de ancoramento para a imobilização das metaloporfirinas de ferro, cobalto e manganês no interior dos canais da MCM – 41.

Para a imobilização das metaloporfirinas no suporte, aproximadamente 2g de MCM-41 foram dissolvidas em CH₂Cl₂. Seguindo o procedimento típico 0,2g de metaloporfirina (CoTPP, FeTPPCI ou MnTPPCI), dissolvida em 50 mL de CH₂Cl₂, foram adicionados lentamente à mistura que então foi mantida sob agitação magnética constante durante 48 horas.

Após esse período de agitação, colocou-se a mistura sob condição de refluxo durante 1 hora. Em seguida, filtrou-se o catalisador, que então foi colocado em um sistema Soxhlet com 300 mL de CH₂Cl₂ durante 48 horas. Essas lavagens tinham o objetivo de retirar as metaloporfirinas não imobilizadas na MCM-41.

Após as seguidas lavagens, os catalisadores foram secos a temperatura e atmosfera ambientes. Todos os catalisadores apresentaram uma coloração verde clara após esse procedimento experimental.

3.4. Reações de Oxidação.

As reações de oxidação foram realizadas sob pressão atmosférica em condições de refluxo, adicionando 0,1g de catalisador, 10 mmol de cicloexeno, 12 mmol de agente oxidante em 3 mL de acetonitrila. Esses parâmetros foram descritos na literatura, e mostraram bons resultados para essa reação.^[15] O filtrado foi recolhido após 8h de reação para análise.

Para verificar a contribuição da metaloporfirina na reação, adicionalmente foram realizadas reações nas mesmas condições, porém variando os seguintes parâmetros: primeiro utilizando somente o agente

oxidante e o segundo utilizando o agente oxidante e a MCM – 41 pura como catalisador.

3.5. Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Materiais.

3.5.1. Espectrometria de Absorção Molecular no Ultravioleta - Visível

Uma intensa banda de absorção em aproximadamente 400 nm foi descoberta para a hemoglobina por Soret em 1883, e foi observada em porfirinas por Gamgee em 1897. Essa banda de “Soret” é a banda mais intensa de absorção nas porfirinas e em seus compostos. Os coeficientes de absorvidades molares mais comumente encontrados são da ordem de 2 a 5×10^5 , 10 a 20 vezes mais intensos que as bandas fortes do espectro visível. [3]

A banda de Soret é encontrada em todos os tetrapirróis, nos quais os núcleos são altamente conjugados, incluindo as porfirinas, metaloporfirinas e hemoproteínas, e é presente, embora mais fracamente, em clorinas e metaloclorinas. Ela está ausente nas porfirinogenes, nas quais a conjugação em volta do macrociclo é interrompida, assim como nos pigmentos da bile. Entretanto, a banda de Soret está presente em alguns complexos de Zn de pigmentos da bile e na vitamina B₁₂. Nesses casos a conjugação é parcialmente interrompida em volta do macrociclo, mas é mantida ao redor do átomo metálico. [5]

Uma das ferramentas mais importantes e mais úteis para a caracterização de porfirinas, metaloporfirinas e seus derivados são os espectros de absorção. Eles podem ser correlacionados com várias propriedades físico-químicas desses compostos, e assim como são de grande utilidade prática, essas correlações têm contribuído para um grande desenvolvimento do tratamento teórico dos mesmos. [5]

Para a análise do ligante e dos complexos sintetizados nesse trabalho, utilizou-se essa técnica em um Espectrômetro UV-vis da marca Termo Spectronic, modelo Genesys 10UV. As leituras no espectrômetro foram feitas

na concentração de 1×10^{-4} mol L⁻¹, em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

3.5.2. Espectrometria no Infravermelho

Espectros de infravermelho podem ser usados para determinar alguns substituintes no núcleo da porfirina. Infelizmente, algumas cadeias laterais biologicamente importantes (como por exemplo grupos vinil) não são facilmente identificadas. ^[5] Talvez por essa razão que a espectrometria no infravermelho não seja muito utilizada na caracterização de metaloporfirinas.

A espectroscopia na região do infravermelho médio é o método mais utilizado, e normalmente o mais efetivo, para a caracterização de catalisadores heterogêneos. ^[26] Entretanto, para a caracterização de materiais mesoporosos, os métodos vibracionais têm desempenhado apenas um papel secundário, exceto para determinação de grupos hidroxila ou da acidez desses materiais. ^[27-36]

Apesar da MCM – 41 não possuir uma estrutura cristalina bem definida como das zeólitas, pode-se verificar a evolução de certas bandas que podem identificar o produto.

Nesse trabalho, a espectroscopia de infravermelho foi utilizada para a análise dos ligantes e dos complexos, como uma técnica auxiliar nos estudos. Também foram feitos espectros do suporte puro (MCM – 41) e dos catalisadores, para verificar possíveis mudanças na estrutura mesoporosa após a imobilização.

O instrumento utilizado foi um espectrômetro da marca Bomen – Hartman & Braun, modelo Michelson MB-Series. As análises foram feitas em pastilhas de KBr, misturando 150mg de amostra com 300mg de KBr em pó. As pastilhas foram colocadas no instrumento, e os espectros foram adquiridos e detectados em transmitância (%) com 4 cm⁻¹ de resolução, após 128 varreduras na região entre 4000 e 400 cm⁻¹.

3.5.3. Difração de raios – X

Materiais mesoporosos são tipicamente amorfos ou paracristalinos, como as sílicas e as argilas pilarizadas modificadas. Os poros são geralmente irregularmente espaçados, e são distribuídos com tamanhos diferentes.^[20] Entretanto, a MCM – 41 possui um arranjo hexagonal de poros uniforme. Além da caracterização tradicional, utilizamos essa técnica para comparar a estrutura da MCM – 41 antes e após a imobilização, já que os difratogramas dos complexos puros também foram investigados.

A difração de raios-X foi realizada utilizando um difratômetro da marca Rigaku (modelo D / MAX-2A / C), com radiação CuK α a 40 kV e 20mA.

3.5.4. MAS - RMN de ²⁹Si

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) se baseia no fato de que transições podem ser induzidas entre níveis energéticos de spins magnéticos de certos núcleos atômicos em um campo magnético. A principal aplicação do RMN em química é baseada no fato de que a frequência de transição medida no espectro de RMN de um núcleo atômico em um ambiente químico ou estrutural particular é uma prova bastante sensível daquele ambiente. É a distinção de linhas de ressonância individuais para átomos ressonantes em localizações estruturalmente distintas que definem um espectro de RMN de alta resolução.^[37]

No início dos anos 70 e nos anos seguintes, devido à introdução de técnicas experimentais sofisticadas (rotação do ângulo mágico (MAS); desacoplamento de alta potência (HPDEC); polarização cruzada (CP) e seqüências de pulso apropriadas) conseguiu-se obter espectros no estado sólido com resolução comparável ao de amostras líquidas. Cada uma dessas técnicas foi desenvolvida para eliminar ou reduzir tipos particulares de interações magnéticas, e podem ser aplicadas sozinhas ou em combinação.^[37]

Essa técnica é bastante poderosa para a caracterização dos ambientes químicos estruturais das peneiras moleculares. As análises se

baseiam no fato de que uma unidade tetraédrica SiO_4 , ligada a diferentes grupos silanóis, influencia sensivelmente o deslocamento químico do átomo de Si central. [37] Um aumento de condensação a partir do tetraedro simples (monossilicatos – Q_0) para o tetraedro duplo (dissilicatos – Q_1), para as estruturas em cadeia (Q_2) e estruturas cíclicas (Q_3) e finalmente para estruturas tridimensionais (Q_4) leva a sucessivos desvios para baixas frequência, em paralelo com o que se passa em solução para os correspondentes ânions. Assim, é possível obter informações sobre este tipo de compostos. [38]

Os experimentos de MAS-RMN foram feitos em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian, equipado com uma sonda de 7mm em rotor de zircônia. As medidas de MAS-RMN de ^{29}Si foram obtidas em uma velocidade de rotação de 3kHz, com duração de pulso de 7,5 μs , com um intervalo entre pulsos de 20s e 500 aquisições. Tomou-se como referência o espectro da Caulinita.

A fim de se obter melhores resultados nas análises de RMN - ^{29}Si , os espectros foram deconvoluídos, e os sinais foram simulados com uma distribuição Gaussiana.

3.5.5. TG/DTG e DTA

Termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) têm sido amplamente usadas para caracterização de catalisadores, por possibilitar uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando esses materiais são submetidos a variações de temperatura. [39]

A termogravimetria ou a análise termogravimétrica (TGA) pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo. Curvas TG são de natureza empírica, pois vão depender principalmente dos seguintes parâmetros: amostra e tipo de equipamento usado. Daí as dificuldades de se fazer comparações significativas entre

diferentes laboratórios, mas a utilização de termobalanças comercialmente disponíveis tem melhorado bastante esse quadro. [3]

Na termogravimetria derivada, são registradas curvas da derivada da massa em função da temperatura (T) ou do tempo (t). Dessa forma uma série de picos é obtida no lugar da curva degrau, onde a área abaixo dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra. A curva DTG permite a determinação rápida da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG. [40, 41]

A análise térmica diferencial é uma técnica em que se mede a diferença de temperatura entre uma amostra e uma substância inerte, quando ambas são submetidas ao aquecimento e ao resfriamento. Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas: endotérmicas ($\Delta H > 0$) ou exotérmicas ($\Delta H < 0$). Estas mudanças de temperatura ocorridas durante essas variações físico-químicas são detectadas pelo método diferencial, isto é, a função armazenada é a diferença $T_a - T_r$ em função da temperatura ou tempo, onde T_a é a temperatura da amostra e T_r é a temperatura da referência. [40, 41]

As análises térmicas foram feitas em um equipamento do tipo 2960 Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments, aquecendo as amostras até 900°C com a varredura de 10°C min⁻¹, com ar sintético e fluxo de 10 mL min⁻¹, usando um cadinho de platina. Após o experimento as curvas de TG/DTG e DTA foram obtidas.

3.5.6. ICP-AES

A determinação quantitativa das metaloporfirinas imobilizadas na MCM – 41 foi obtida por absorção atômica. Considerando que a estequiometria do complexo é 1:1 (metal-ligante), esperava-se quantificar as metaloporfirinas imobilizadas a partir dos metais presentes na matriz da MCM – 41.

Para a digestão das amostras, o método utilizado foi o de ataque ácido. Inicialmente, foram pesadas 0,25g da amostra. Essa porção foi

transferida para um béquer de Teflon, onde foram adicionados, a frio, os seguintes ácidos concentrados:

- 10 mL de HF;
- 2 mL de HNO₃;
- 1 mL de HClO₄;
- 5 mL de HCl.

Essa mistura foi aquecida a temperatura de aproximadamente 200°C, em uma placa de grafite, até próximo à secura. Após esfriar, os ácidos foram acrescentados novamente na seguinte proporção:

- 5 mL de HF;
- 1 mL de HNO₃;
- 0,5 mL de HClO₄;
- 3 mL de HCl.

Novamente a mistura foi aquecida sob uma temperatura de 200°C, até a secagem total da amostra, e então esfriada. Após essa preparação, foram acrescentados 50mL de HCl 17% (v/v), e a mistura foi aquecida para que a amostra fosse completamente solubilizada.

Após uma nova secagem, e um novo resfriamento, a amostra foi filtrada e transferida para um balão de 25mL com água destilada. Quando homogenizada, a amostra foi levada para a análise.

Assim como o tratamento dado às amostras, foi feito um branco apenas com a MCM – 41, para eliminar possíveis interferências pela presença de outros metais no suporte escolhido.

Essa análise foi realizada em um espectrofotômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) da marca Spectro Analytical Instruments (modelo FVM3). Então como visto, para a análise das amostras o método utilizado foi o de ataque ácido, adicionando aos catalisadores os diferentes ácidos concentrados e levando ao aquecimento, repetidas vezes, até o completo processo de solubilização dos sólidos.

3.5.7. CG-FID

A cromatografia é um poderoso método de separação que encontra aplicação em todos os ramos da ciência. Na cromatografia gasosa (CG), a amostra é vaporizada e injetada no topo de uma coluna cromatográfica. A eluição é feita por fluxo de um gás inerte que atua como fase móvel. Ao contrário da maioria dos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito. Sua única função é transportar o analito através da coluna. ^[42]

Os instrumentos de cromatografia gasosa têm sido usados na identificação de centenas de componentes presentes em misturas. O detector de ionização de chama DIC (em inglês, FID – flame ionization detection) é o mais usado e mais geralmente aplicável em cromatografia gasosa. Nesse trabalho, essa técnica foi utilizada para o acompanhamento da conversão do substrato escolhido (cicloexeno) nos produtos da reação com os catalisadores metaloporfíricos sintetizados. O aparelho usado foi o Gas Chromatograph da marca Shimadzu, modelo GC – 17A.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão descritos aqui os resultados obtidos com a síntese, caracterização e aplicação dos complexos metaloporfirínicos (FeTPPCI, MnTPPCI e CoTPP) imobilizados nos canais da MCM – 41.

4.1. Síntese e Caracterização das Metaloporfirinas

O procedimento escolhido nesse trabalho para a síntese da porfirina é amplamente utilizado, e foi desenvolvido por Alder e colaboradores.

A síntese envolve basicamente o refluxo de benzaldeído e pirrol em ácido propiônico feito em um sistema aberto, como mencionado anteriormente na introdução. Embora esse método apresente algumas limitações com benzaldeídos que contenham grupos funcionais sensíveis, com o benzaldeído simples essa reação se mostrou muito reprodutível. Os rendimentos obtidos com essa reação foram de 18%.



Figura 9. Reação de formação da meso-tetrafenilporfirina [7].

Estudos cromatográficos prévios usando técnicas de purificação mostraram que o produto obtido pelo procedimento descrito acima poderia ser facilmente purificado por sublimação à vácuo em um forno horizontal. A representação esquemática do forno será mostrada em seguida.

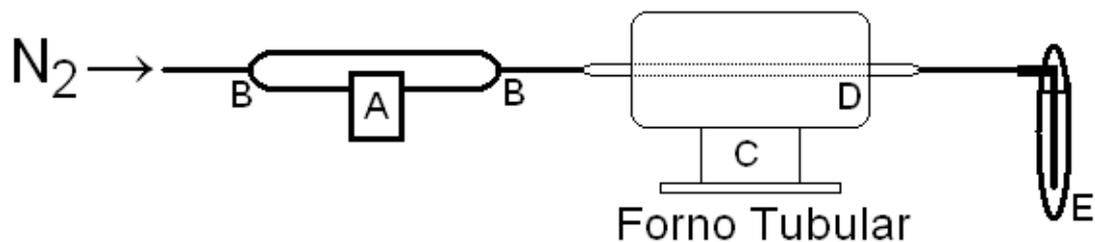


Figura 10. Representação esquemática do forno tubular.

Como descrito na parte experimental, as amostras dos complexos foram depositadas em uma cápsula de porcelana no centro do forno horizontal (C), por onde eram submetidas a um gradiente térmico (D). Com o aumento da temperatura, os complexos eram sublimados e arrastados pelo gás (A e B). Quando entravam em contato com uma temperatura baixa, cristalizavam, e assim eram recolhidos em um recipiente fora do forno (E). Após a purificação, os cristais em forma de bastão foram recolhidos, e levados para análise no infravermelho.

Outro método usado para conferir a purificação da meso-tetrafenilporfirina foi o de cromatografia em camada fina (TLC).

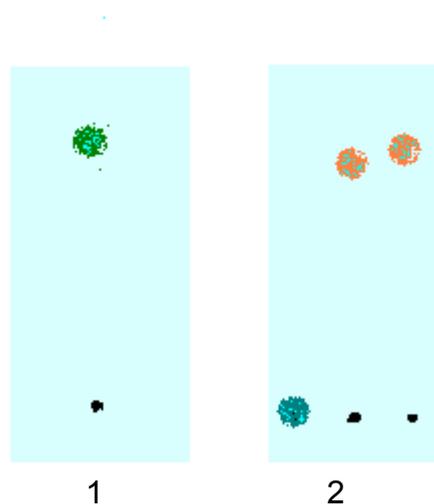


Figura 11. Representação esquemática da cromatografia em camada fina (TLC). Placa (1) meso-tetrafenilporfirina; Placa (2) complexos metaloporfirínicos de manganês, ferro e cobalto respectivamente.

Pode-se constatar que não houveram manchas no decorrer da corrida cromatográfica, e esse fato pode ser uma indicação da ausência de subprodutos presentes no produto final obtido com a síntese do ligante.

Com a análise das placas foi possível confirmar os dados de infravermelho, que não mostraram diferença significativa do material puro e do material bruto. Por essa razão, não houve necessidade de se utilizar a cromatografia em camada delgada para a purificação.

As metaloporfirinas foram obtidas pela metalação do ligante livre com cloreto de ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e acetato de manganês ($\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Embora a literatura mencione a utilização de quantidades estequiométricas para a formação das metaloporfirinas [8], houve a necessidade da adição de um excesso de sal metálico para que houvesse a complexação.

A formação dos complexos metaloporfirínicos pode ser comprovada por espectroscopia na região do ultravioleta, onde o controle da reação foi feito pelo desaparecimento da banda relativa ao ligante e pelo surgimento da banda de absorção relativa aos complexos metaloporfirínicos.

A banda de Soret é a banda escolhida para as determinações espectrofotométricas. Ela pode ser medida facilmente em células de 1 cm de comprimento (caminho ótico) em concentrações na ordem de 10^{-6} a 10^{-4} mol/L.[5]

Os dados de UV-vis obtidos com amostras dos complexos metaloporfirínicos foram consistentes com os valores padrões encontrados na literatura. Os dados são mostrados na tabela 2, e os espectros são mostrados nas figuras 12 a 14.

Tabela 2 – Comprimentos de onda estudados das metaloporfirinas no UV-vís.

Metaloporfirinas	Banda de Soret	
	Valor Esperado (nm)	Valor Obtido (nm)
FeTPPCI	418	417
CoTPP	409 e 524	408 e 526
MnTPPCI	583 e 618	583 e 619

A maioria das aplicações da espectroscopia de absorção eletrônica a compostos orgânicos está baseada em transições de elétrons n ou π para o estado excitado π^* , porque as energias necessárias para esses processos situam-se em uma região espectral experimentalmente conveniente (200 a 700nm). Ambas as transições requerem a presença de um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais π . Precisamente, são a estes centros que o termo cromóforo se aplica. As absorvidades molares para picos associados a excitação ao estado $n \rightarrow \pi^*$ variam de 10 a 100 $L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$; os valores para transições $\pi \rightarrow \pi^*$, por outro lado, são da ordem de 1000 a 10000 $L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$.^[42]

A meso-tetrafenilporfirina possui um grande número de cromóforos conjugados, gerando várias transições $\pi \rightarrow \pi^*$. O seu pico de absorção característico na região do UV-vís está em 418nm.

A complexação desse ligante com os metais tende a diminuir a energia dessas transições $\pi \rightarrow \pi^*$, deslocando assim os máximos de absorção para maiores comprimentos de onda. Dessa forma, podemos observar a formação dos complexos, pelos deslocamentos das bandas de absorção na região da banda de Soret.

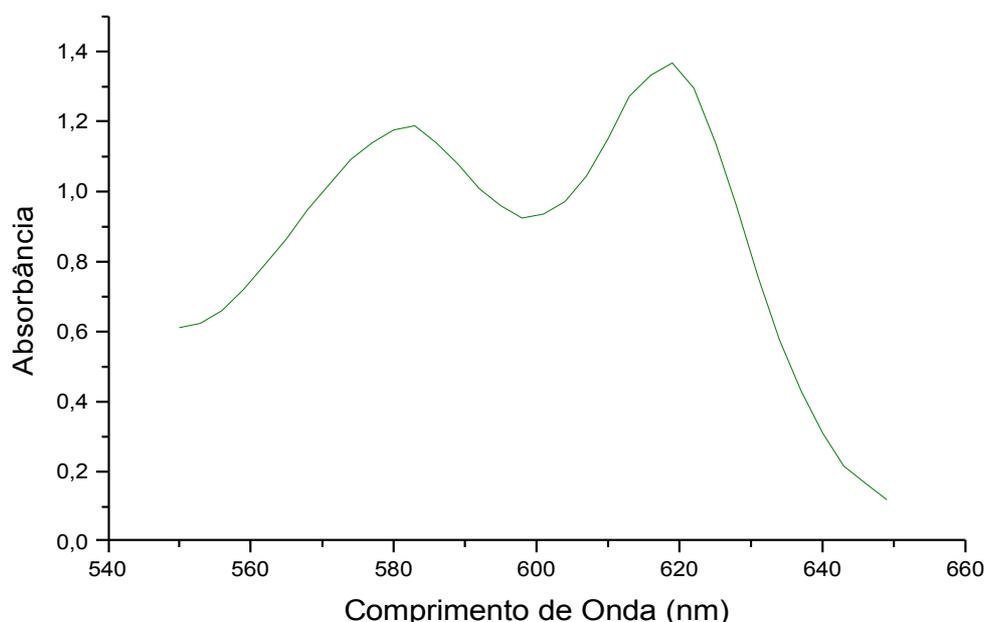


Figura 12 . Espectro de absorção no UV-vis da MnTPPCI

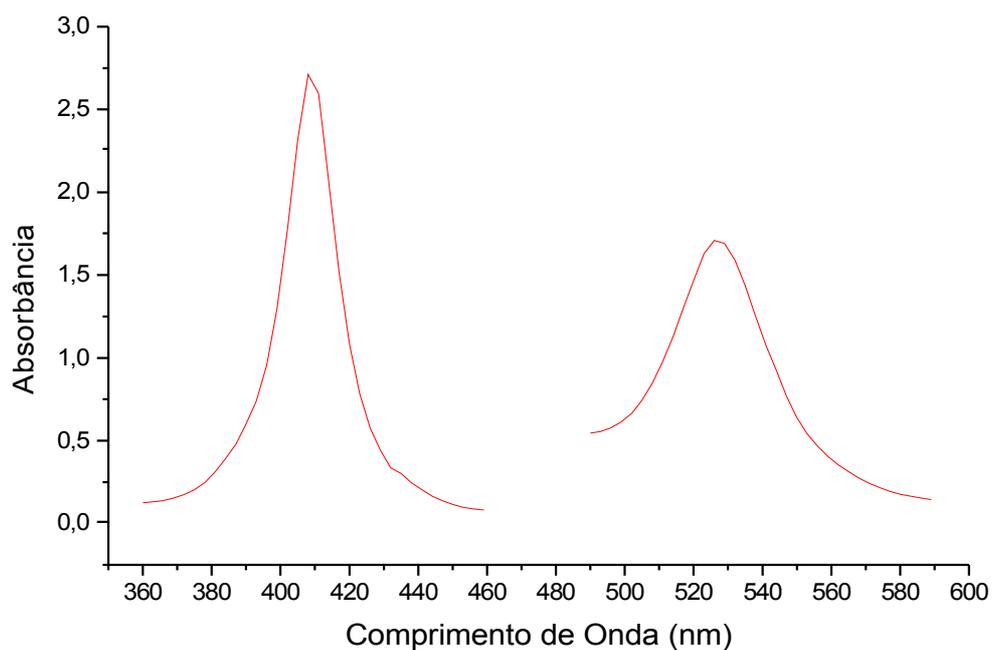


Figura 13 . Espectro de absorção no UV-vis da CoTPP.

Podemos observar os efeitos dessa deslocalização (por conjugação) nos espectros mostrado nas figuras. Como consequência da ligação com os metais (Fe, Mn e Co), os máximos de absorção foram deslocados para comprimentos de onda maiores, como esperado.

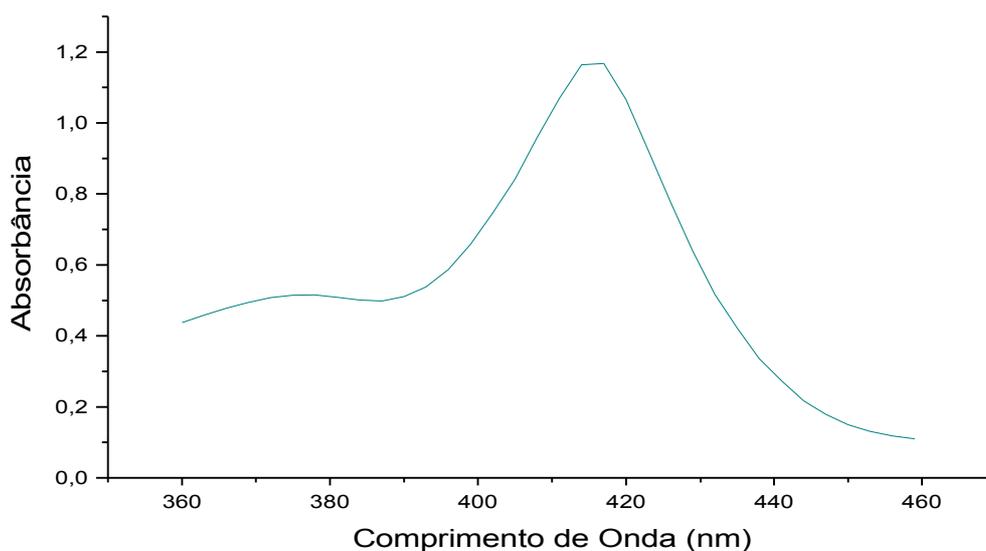


Figura 14 . Espectro de absorção no UV-vis da FeTPPCI.

Os espectros no infravermelho de um considerável número de porfirinas e metaloporfirinas já foram reportados. A frequência de estiramento N – H foi encontrada em aproximadamente 3300 cm^{-1} , e foi virtualmente a mesma no estado sólido ou em tetracloreto de carbono, indicando um alto grau de ligações de hidrogênio intramoleculares. Elas foram determinadas pela comparação entre os espectros de infravermelho de porfirinas deuteradas e não-deuteradas, e bandas na região de 980 e 720 cm^{-1} foram determinadas frequências N – H com bandas de deformação dentro e fora-do-plano. ^[5]

Estudos de algumas porfirinas e clorinas mostraram que algumas bandas (1100 , 770 , 690 , 620 cm^{-1}) também são características dos anéis do pirrol no núcleo da porfirina. Foi sugerido que a posição de uma intensa banda na região de 1000 cm^{-1} pode ser relacionada com a estabilidade de quelatos metaloporfirínicos em séries adjacentes (quanto mais a banda é deslocada para maiores comprimentos de onda, mais estável é o quelato). ^[5]

Após a síntese da porfirina, análises na região do infravermelho foram realizadas para a identificação de picos que pudessem indicar a formação do macrociclo.

Os espectros de infravermelho obtidos da amostra do ligante (meso-tetrafenilporfirina) indicam claramente uma discreta banda relativa ao estiramento N – H, com uma frequência encontrada em 3314 cm^{-1} . Pode-se observar também nos espectros que as frequências em 730 e 705 cm^{-1} mostram características dos anéis do pirrol no núcleo da porfirina. Essas bandas podem ser observadas na figura 15.

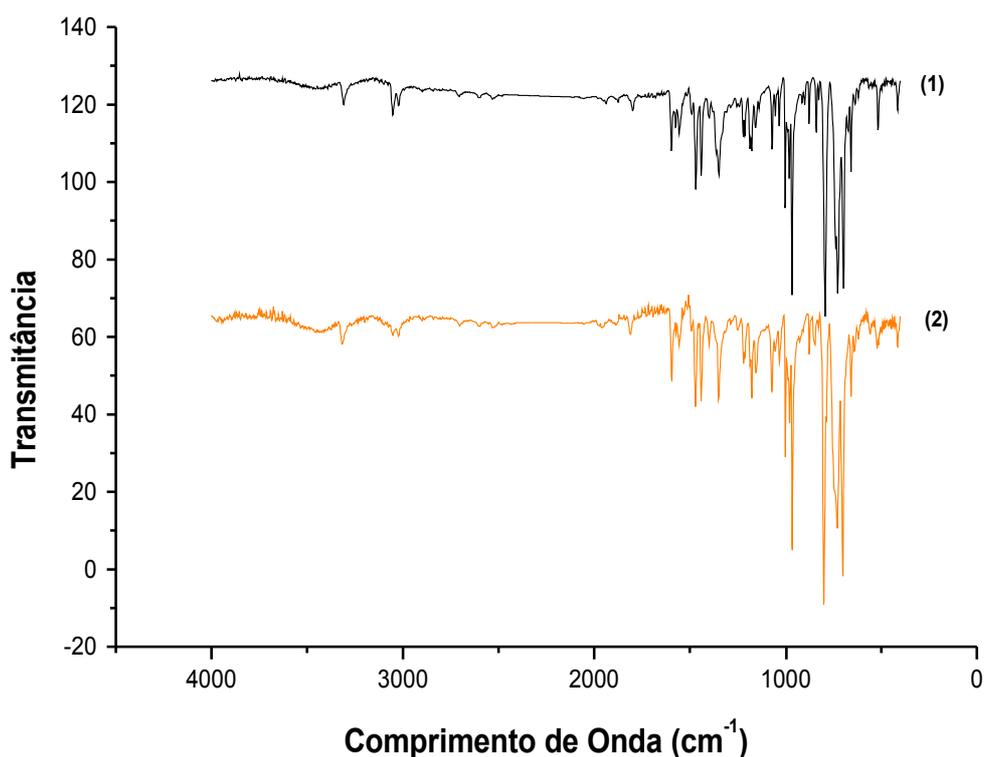


Figura 15 . Espectro no IV das amostras sintetizadas. (1) H₂TPP bruta; (2) H₂TPP purificada.

Após a purificação da porfirina livre no forno horizontal, os cristais em forma de bastão foram recolhidos e levados para análise no infravermelho. Podemos observar na figura 15 que o espectro da amostra bruta não apresentou uma diferença significativa do espectro da amostra purificada. Além disso, após a purificação, houve uma diminuição na resolução de algumas bandas, (como por exemplo o pico na região de 3000cm⁻¹ relativo a vibrações das ligações CH do anel). Por essa razão, a meso-tetrafenilporfirina usada no trabalho não foi submetida a purificação prévia, considerando não haver diferença significativa entre a amostra bruta e a purificada que justificasse tais processos de purificação.

Após a análise feita com os espectros de infravermelho do ligante, antes e depois da sua purificação, foi seguido o procedimento para a síntese das metaloporfirinas de ferro, cobalto e manganês, como descrito anteriormente no presente trabalho.

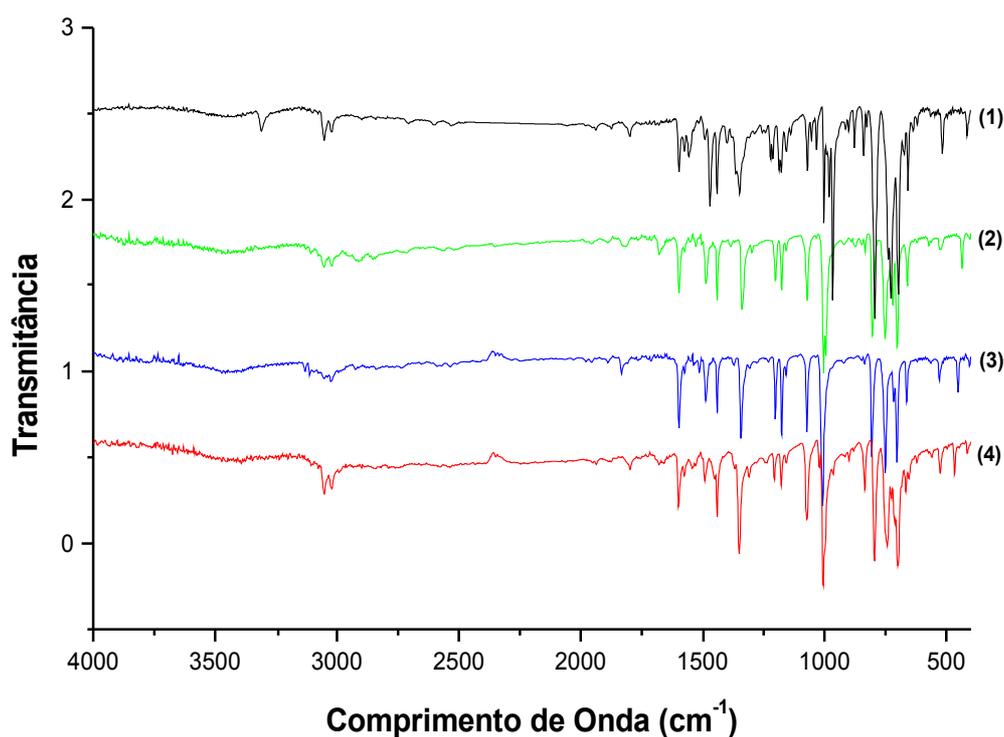


Figura 16 . Espectro de IV das amostras sintetizadas. (1) H₂TPP; (2) FeTPPCI; (3) MnTPPCI ; (4) CoTPP

Partindo da análise do espectro meso-tetrafenilporfirina e dos complexos formados, podemos notar algumas diferenças muito significativas, que mostram a formação das metaloporfirinas.

O primeiro ponto a ser discutido se refere ao primeiro pico relativo ao estiramento N – H, com frequência encontrada em 3314 cm⁻¹. Observando a figura, percebe-se que após a complexação houve um desaparecimento desse pico indicando a substituição dos átomos de hidrogênio pelos metais (Fe, Co e Mn). Em segundo lugar, podemos observar nos espectros dos complexos o aparecimento de uma banda na região de 490 cm⁻¹, referente à interação metal-nitrogênio, a qual não está presente no espectro da porfirina livre.

Através da associação das técnicas espectrofotométricas na região do ultravioleta – visível e infravermelho médio, podemos considerar a formação dos complexos metaloporfirínicos.

Outra evidência da formação dos complexos pode ser obtida pela análise dos difratogramas (figura 17). Podemos constatar uma grande semelhança entre as reflexões relativas aos complexos de manganês e ferro, indicando a semelhança com relação ao estado de oxidação em que esses dois metais se encontravam nos complexos: estado de oxidação III. Podemos observar também que há um pequeno deslocamento das reflexões na metaloporfirina de cobalto, mas os picos principais ainda são semelhantes aos das outras duas metaloporfirinas.

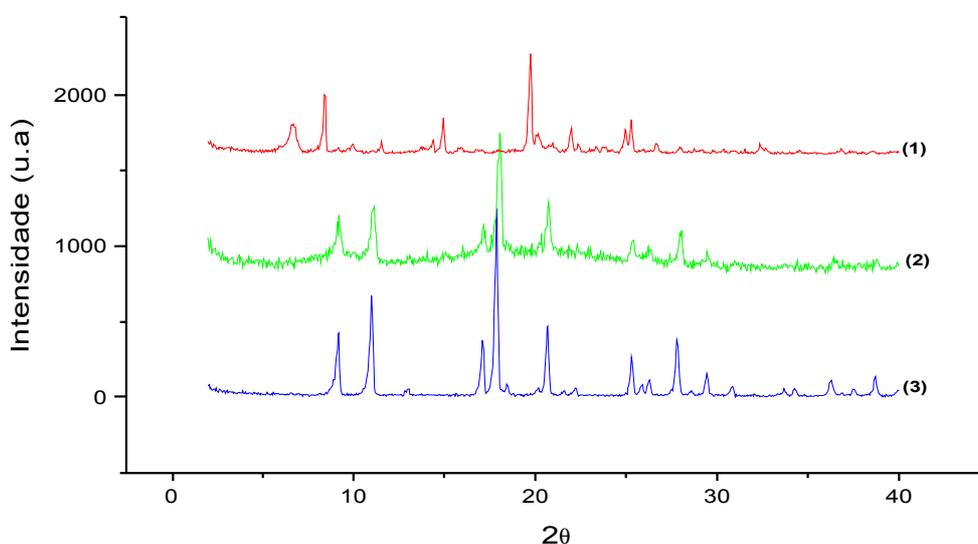


Figura 17 . Difratograma das metaloporfirinas (1) CoTPP;
(2) FeTPP; (3) MnTPP.

4.2. Síntese e Caracterização da MCM – 41

Os padrões de raios-x da peneira molecular MCM – 41 exibem picos muito característicos na região de baixo ângulo, sendo o pico mais intenso relacionado à reflexão (100), e outros dois menos intensos correspondentes às reflexões (110) e (200).^[43, 44]

O difratograma do material sintetizado apresentou as três reflexões características em 2,4° (100), 4,2° (110) e 4,7° (200), como apresenta a figura 18. As reflexões nesses três planos indicam a formação de uma estrutura

com regularidade a longo alcance, e se relacionam também a um retículo hexagonal com ordenamento bidimensional.^[45]

Segundo um estudo reportado por Cai e colaboradores, variando a quantidade de água em um dado valor de pH na mistura reacional, é observado que os produtos formados pela síntese são altamente dependentes da quantidade de H₂O. Quando a razão molar de H₂O: CTAC é igual a 4200, a MCM – 41 se torna altamente ordenada com formas hexagonais, e os arranjos hexagonais de canais também são obtidos. Com o aumento da quantidade de água, há um aumento na reflexão (100) e a razão da intensidade de (200) em relação à reflexão (110) diminui.^[25]

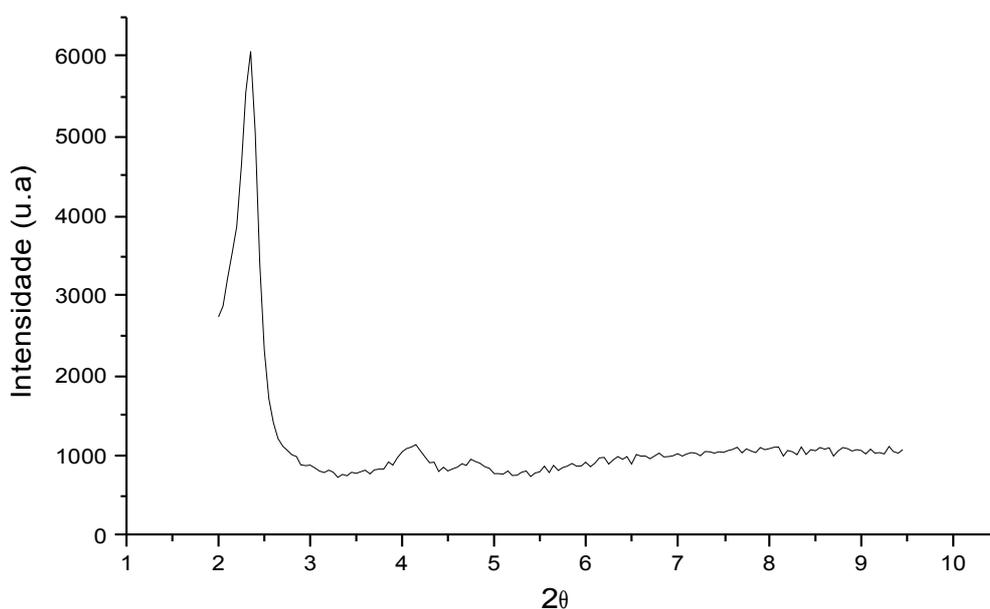


Figura 18 . Difratograma da MCM – 41 calcinada (550°C / 5h / Ar).

A razão da intensidade de (200) em relação a (110) basicamente representa uma relação proporcional entre as duas direções dos cristais. As razões maiores indicam que o eixo – c dos cristais da amostra de MCM – 41 (relativo à reflexão no eixo de longo alcance da estrutura tubular) estão amplamente paralelos àqueles planos medidos por XRD, sugerindo que os cristais são anisotrópicos.

Esses resultados indicam que as formas dos produtos feitos em soluções concentradas são menos regulares do que aqueles feitos em

soluções diluídas. Assim, inferimos que é preferível preparar estruturas ordenadas de MCM – 41 em soluções diluídas. [25]

Com essas análises, temos um indício forte da formação da estrutura hexagonal mesoporosa da MCM – 41.

A espectroscopia na região do infravermelho também é uma grande aliada na caracterização das peneiras moleculares. Essa técnica mostra claramente picos relativos ao template antes de ser removido pelo tratamento térmico. Após a calcinação da MCM – 41, podemos acompanhar pelos espectros de infravermelho o desaparecimento dos picos atribuídos às longas cadeias carbônicas, e assim podemos verificar a saída dos direcionadores e a subsequente formação dos canais bidimensionais do material sintetizado (figura 19). A ausência desses picos indica que a ativação do catalisador foi efetiva.

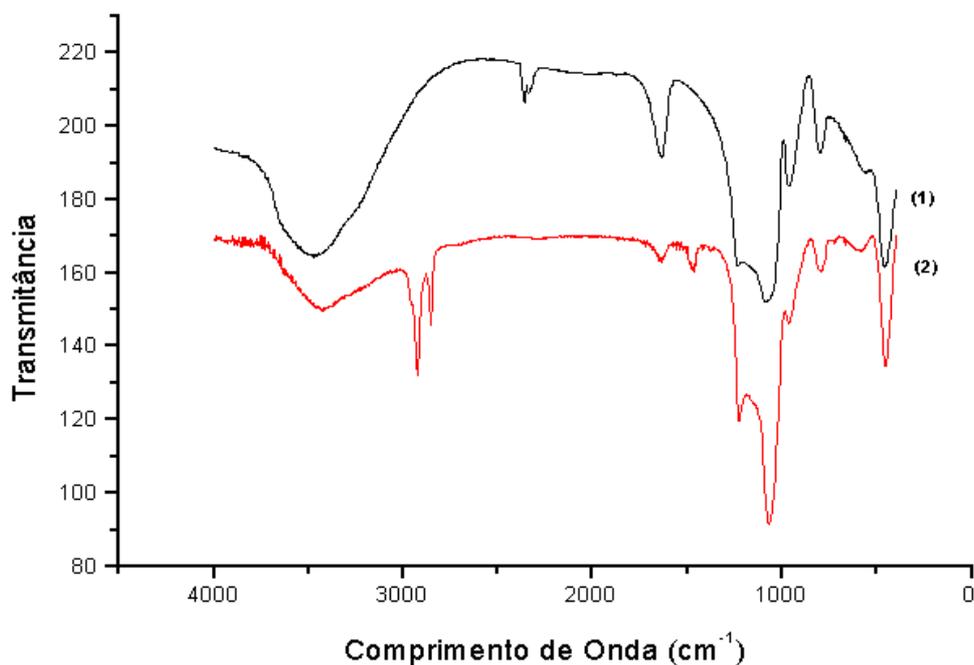


Figura 19 . Espectro de IV da MCM – 41 :(1) calcinada a 550°C/5h/Ar; (2) ainda com template.

4.3. Síntese e Caracterização dos Catalisadores.

A quantidade de metaloporfirinas incorporadas aos suportes se relaciona a vários fatores: área superficial, características estruturais do suporte e número de grupos silanóis que são acessíveis para interação com os complexos. A MCM – 41 é um material que possui um grande número de grupos silanóis disponíveis para essa interação. Além disso, esse material apresenta um longo arranjo, de simetria hexagonal ordenada com canais regulares mono-direcionadores ^[11].

Utilizando o método de ancoramento para a imobilização das metaloporfirinas no interior dos canais da MCM – 41, foram obtidos os catalisadores estudados nesse trabalho. Esse procedimento foi realizado com o intuito de acomodar os macrociclos metaloporfirínicos no interior das cavidades mesoporosas da MCM – 41. Alguns trabalhos recentes admitem que materiais com cavidades de 2,2 nm são capazes de acomodar metaloporfirinas e, portanto, as cavidades da peneira molecular investigada aqui (que variam de 1,5 a 10nm) comportariam facilmente essas espécies ^[12].

Após a síntese, foram realizadas análises para determinar a quantidade de complexo que havia sido imobilizada nos canais (ou na superfície) da MCM – 41. A primeira análise foi realizada por ICP – AES. A quantidade de metaloporfirinas imobilizadas pode ser resumida na tabela abaixo, e mostram as porcentagens em massa (% m:m) das porfirinas no suporte escolhido.

Tabela 3 – Resultado da análise no ICP – AES.

Complexos Metaloporfirínicos	Quantidade Imobilizada na MCM – 41 (%)
MnTPPCI	0,14
FeTPPCI	2,06
CoTPP	5,42

Embora possamos observar resultados maiores para as porfirinas de cobalto e ferro, o resultado mostra uma baixa porcentagem de imobilização

para a metaloporfirina de manganês, provavelmente devido a uma menor interação desse complexo com a MCM – 41. Considerando que a quantidade utilizada para a imobilização estava na proporção de 0,1g de metaloporfirina para 1g de suporte(10% m/m), efetivamente a metade da quantidade de porfirina de cobalto usada ficou impregnada na MCM – 41 mesmo após as sucessivas lavagens no sistema Soxhlet.

Todos os complexos imobilizados adquiriram uma coloração verde-clara após a incorporação na MCM – 41, diferente de suas cores originais : a porfirina de ferro era marrom-escura ; a porfirina de manganês era verde-escura; a porfirina de cobalto era vermelha.

Após a análise no ICP-AES, foram adquiridos espectros no IV usando pastilhas de KBr, para observar possíveis interações ocorridas entre a superfície hidroxilada da peneira molecular e os complexos metaloporfirínicos. Pode-se observar pelos espectros que não houveram mudanças significativas após a imobilização.

A alta intensidade das bandas em 475, 800, 960 e 1098 cm^{-1} correspondem à deformação, estiramento simétrico e estiramento assimétrico dos grupos Si – O – Si e Si - O. [46, 47]

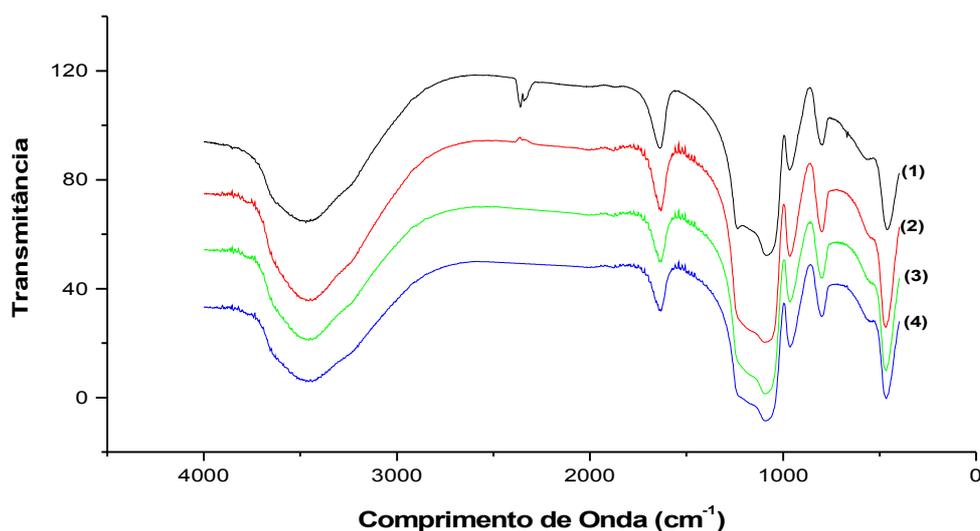


Figura 20 . Espectro de IV dos catalisadores sintetizados.(1) MCM – 41 ; (2) CoTPP / MCM – 41 ; (3) Fe(TPP)Cl / MCM – 41 ; (4) Mn(TPP)Cl / MCM – 41 .

Essas bandas, além das bandas relativas à água adsorvida fisicamente no suporte e aos grupos OH (que se encontram na faixa de 3400cm^{-1}), impedem que bandas relativas aos complexos sejam identificadas nos espectros dos catalisadores suportados.

Embora possamos indicar pequenas perturbações na região entre 1000 e 1200cm^{-1} , em todos os casos, nos picos relativos à MCM – 41, houve uma sobreposição de sinais que impediram uma investigação detalhada da imobilização, como podemos observar na figura 20. Esse fato pode ser explicado pela baixa concentração de metaloporfirinas suportadas na matriz.

Os difratogramas também foram afetados pela baixa concentração de complexo imobilizado na matriz inorgânica. Podemos observar pelas figuras 21 a 23 que as bandas amorfas da MCM – 41 se sobrepueram às reflexões referentes aos complexos metaloporfirínicos, já que os mesmos estão em baixa concentração no suporte.

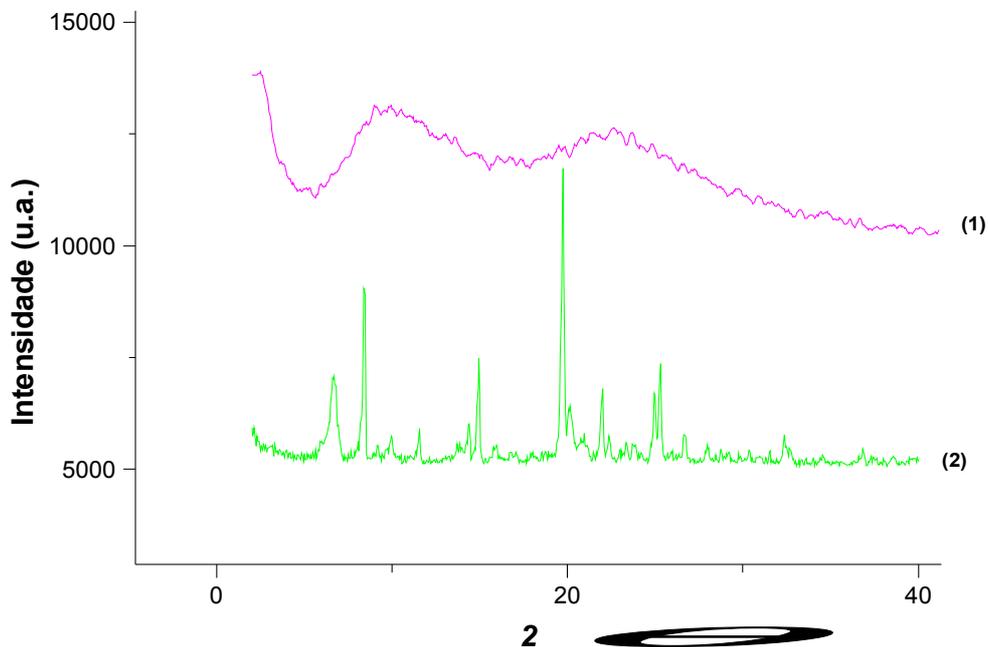


Figura 21. Difratograma da amostra de raios-X: (1) FeTPPCI / MCM – 41 ;
(2) FeTPPCI

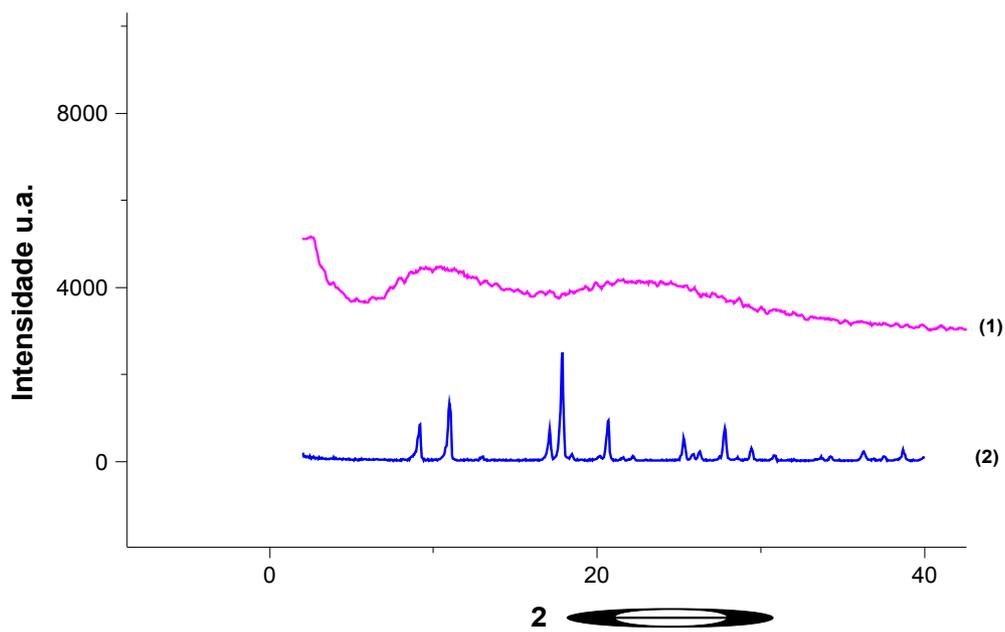


Figura 22. Difratoograma da amostra de raios-X: (1) MnTPPCI / MCM - 41 ;
(2) MnTPPCI

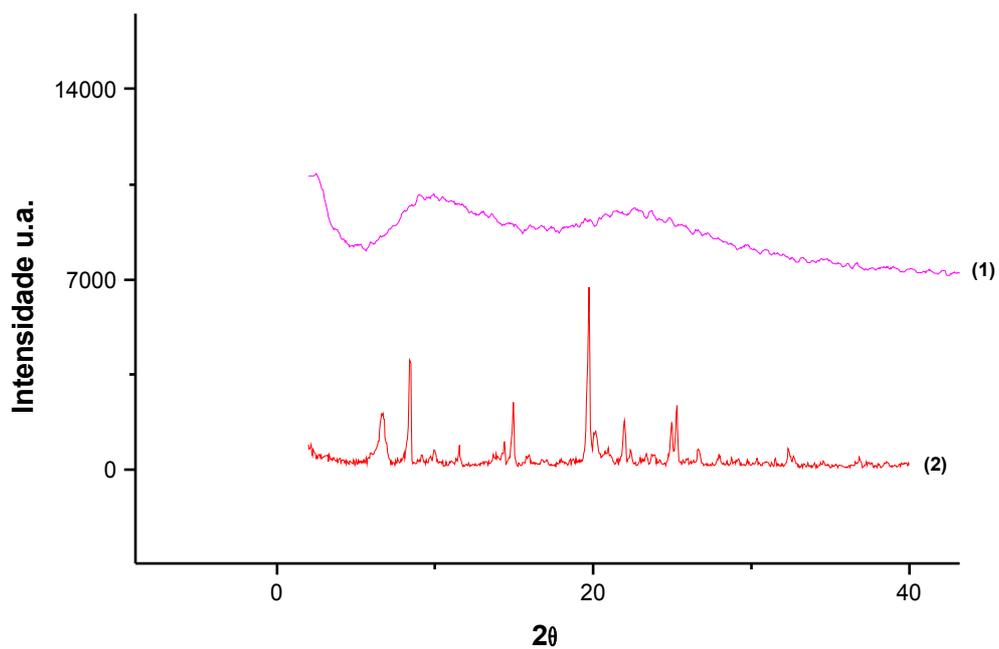


Figura 23. Difratoograma da amostra de raios-X: (1) CoTPP / MCM - 41 ;
(2) CoTPP.

A combinação dos resultados obtidos com os espectros de IV e os espectros de ^{29}Si – RMN evidenciam que as interações existentes entre as metaloporfirinas e o suporte são do tipo pontes de hidrogênio. Após a deconvolução dos espectros foi possível obter as áreas de cada um dos picos e calcular assim parâmetros importantes dos materiais como grau de condensação, através da relação $(Q_2+Q_3)/Q_4$ [48], proporção relativa entre os diversos ambientes de silício e porcentagem molar de grupos silanóis, dada pela fórmula:

$$\% \text{ molar de Si-OH} = [(2 Q_2+Q_3)/(Q_2+Q_3+Q_4)] \times 100$$

Em todos os casos estudados, podemos verificar uma mudança nos ambientes de silício da MCM – 41 após a imobilização dos complexos (figuras 24 a 27)

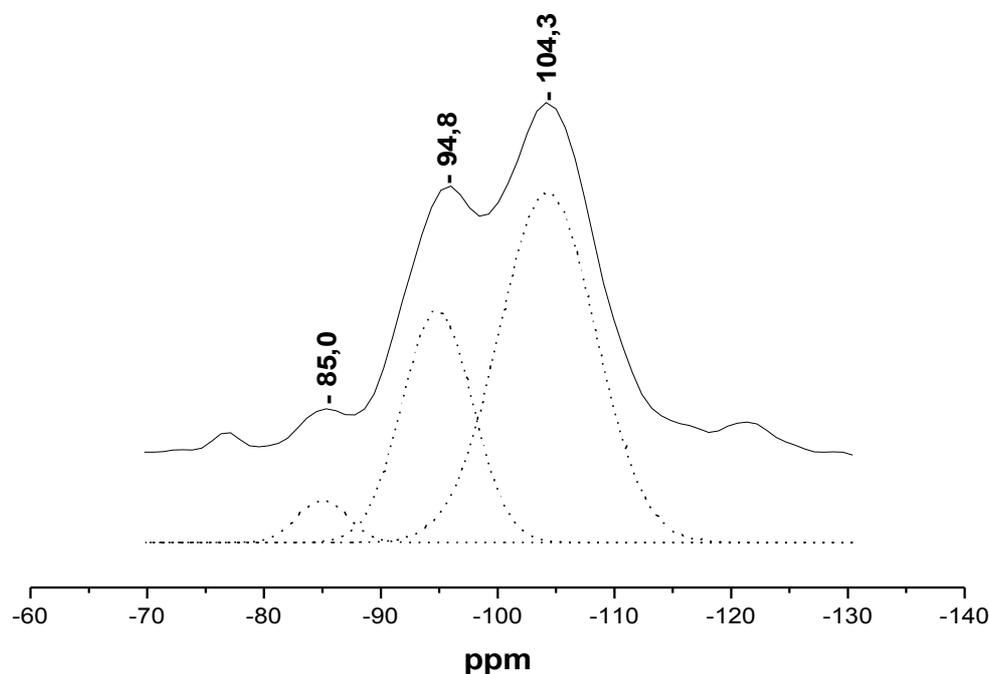


Figura 24 . Espectro de RMN da MCM – 41 calcinada a 550°C .

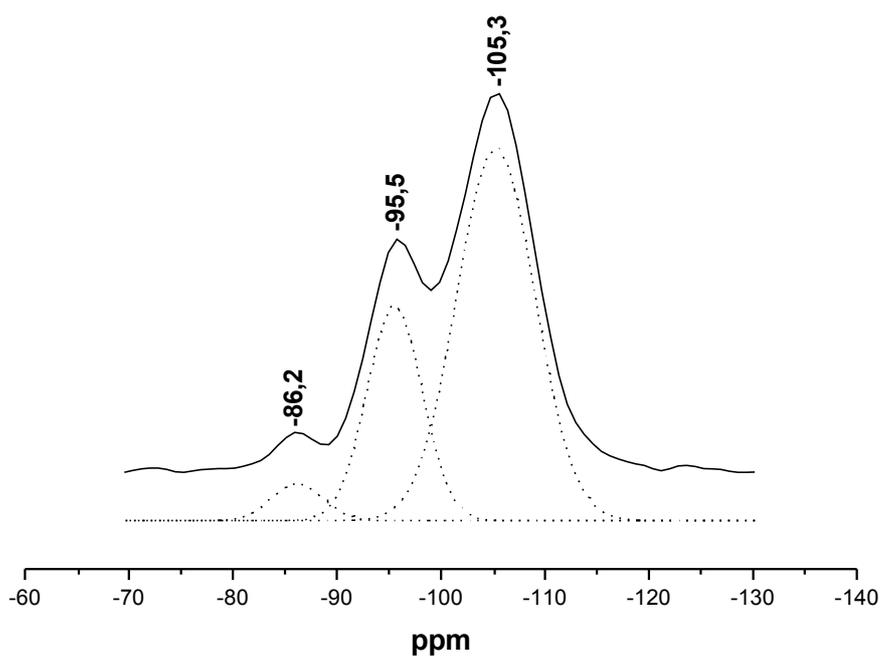


Figura 25 . Espectro de RMN da FeTPPCI suportada na MCM – 41.

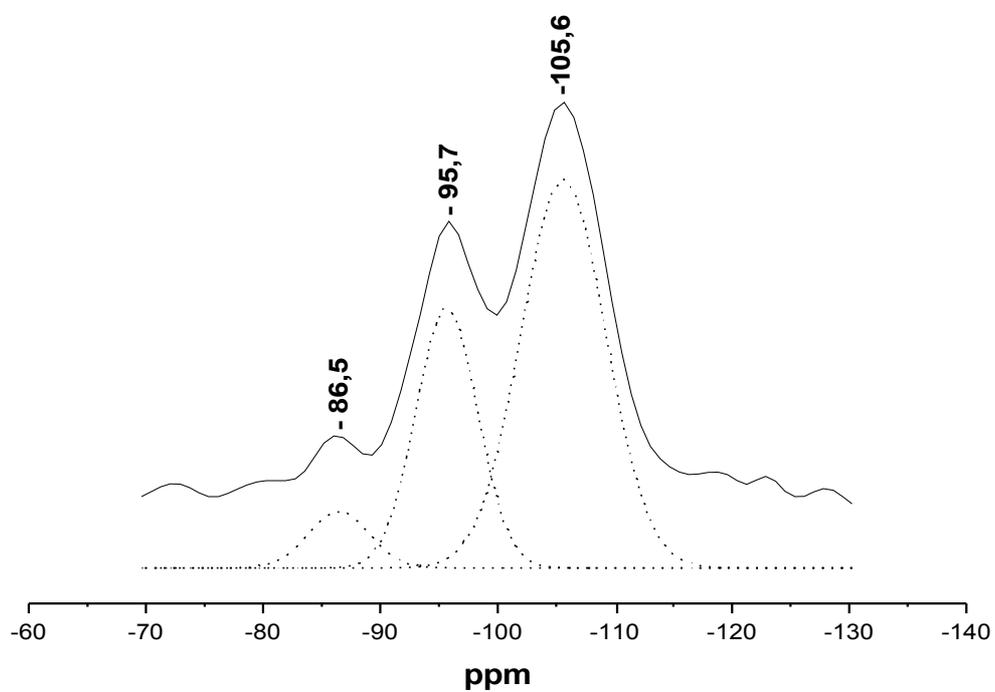


Figura 26 . Espectro de RMN da CoTPP suportada na MCM – 41 .

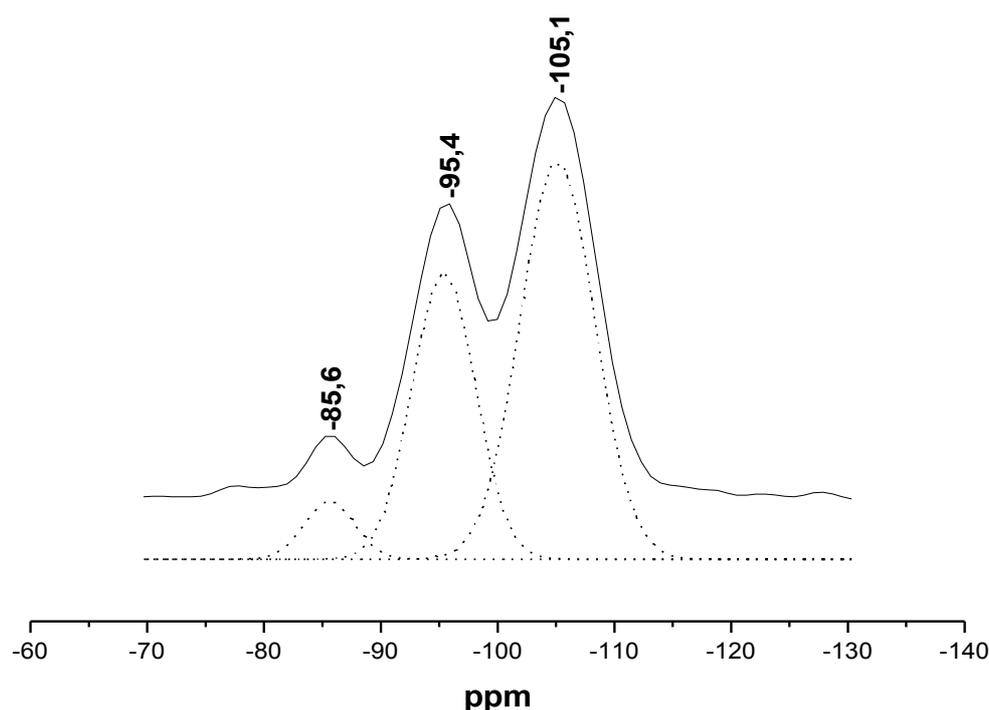


Figura 27 . Espectro de RMN da MnTPPCI suportada na MCM – 41 .

Analisando as figuras e os dados da tabela, podemos verificar alguns pontos interessantes. À partir da figura 24, podemos observar que a calcinação do suporte levou a um maior grau de condensação da estrutura, aumentando assim a quantidade de grupos azaloxanos e revelando uma proporção maior de ambientes Q_4 .

Tabela 4 - Proporção relativa das áreas dos picos de RMN de ^{29}Si referentes aos diferentes ambientes químicos nas amostras.

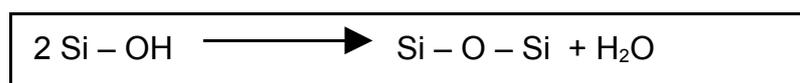
Amostras	Proporção Relativa dos Ambientes Químicos				
	Q_2	Q_3	Q_4	$(Q_3+Q_2)/Q_4$	% molar de Si – OH
MCM - 41	1	8	16	0,5	39,4
CoTPP/MCM - 41	1	5	10	0,6	43,6
Fe(TPP)Cl/MCM - 41	1	4	10	0,5	36,6
Mn(TPP)Cl/MCM - 41	1	6	10	0,7	47,3

Com relação à proporção relativa dos ambientes químicos estudados antes e após a imobilização, há uma diminuição acentuada de ambientes Q₃ e Q₄ após a impregnação dos complexos no suporte, evidenciando uma possível incorporação das metaloporfirinas na MCM – 41.

Se considerarmos que a interação existente entre os complexos e a MCM – 41 se dá através de ligações de hidrogênio, as porcentagens molares de grupos Si – OH obtidas para as porfirinas de cobalto e manganês são coerentes com o esperado. Entretanto, o resultado obtido para a porfirina de ferro imobilizada indica que ocorreu uma diminuição de grupos Si – OH. Possivelmente as interações ocorridas entre a porfirina de ferro e a MCM – 41 tenham ocorrido de uma maneira diferente com a MCM – 41, facilitando a condensação de grupos silanóis, levando a uma diminuição da porcentagem molar desses sítios.

As análises termogravimétricas foram feitas em atmosfera de ar sintético com uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, e a α - Al₂O₃ foi usada como material padrão.

Geralmente, as curvas de TG da MCM – 41 pura mostram uma perda contínua de massa que vai de 25 a 950 °C. ^[15] Essa perda é causada pela liberação de água adsorvida ou ligada à superfície, e à liberação de água formada pela reação de desidratação da superfície, dada pela equação:



As curvas relativas às figuras 28 à 33 revelam as perdas de massa dos complexos metaloporfirínicos. Elas mostram que as decomposições ocorrem nas mesmas faixas, sempre entre 350 e 600°C. Nessa faixa, consideramos que toda a estrutura carbônica presente no complexo se degrada, e conseqüentemente há uma perda de massa nessas regiões dos termogramas. Podemos observar o mesmo comportamento nos três complexos estudados: FeTPPCI, MnTPPCI e CoTPP.

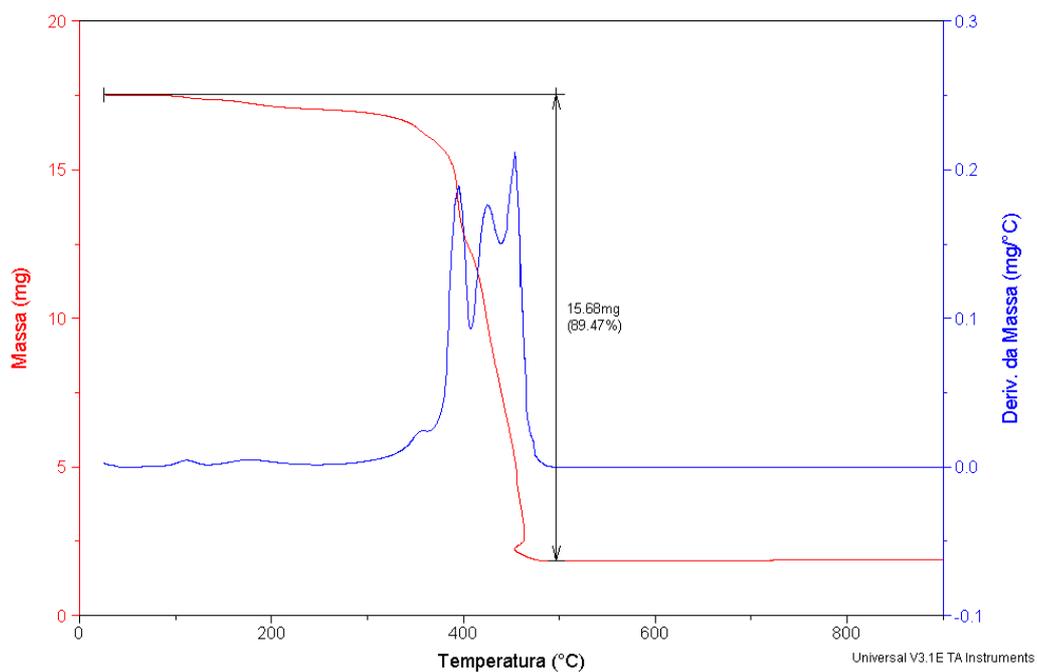


Figura 28 . Curvas TG e DTG do complexo metaloporfirínico de Ferro..

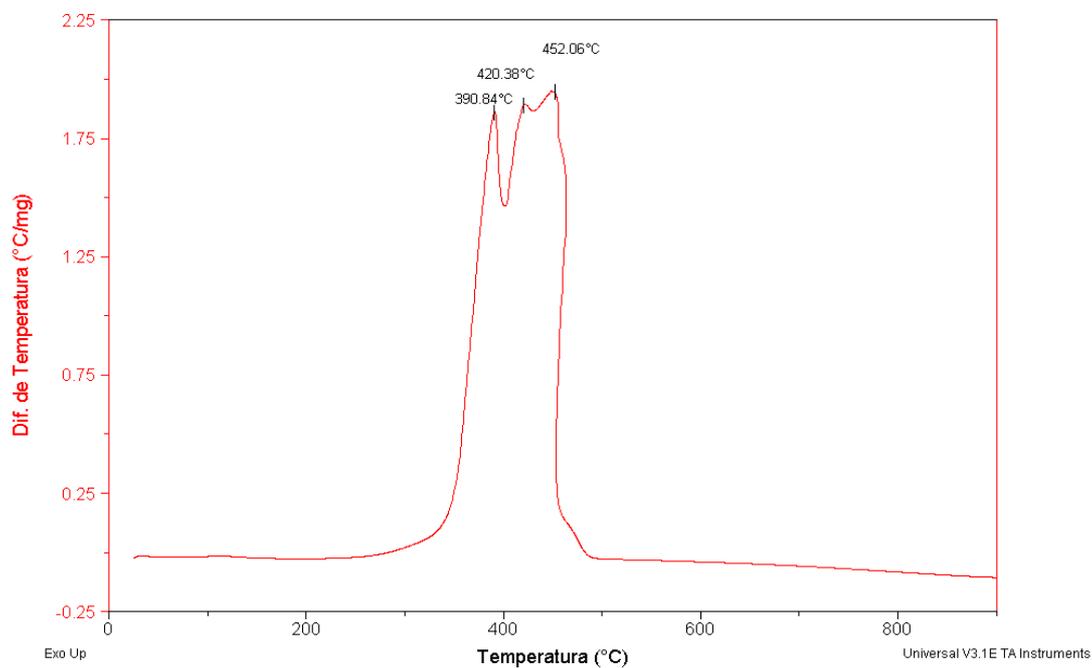


Figura 29 . Curvas DTA do complexo metaloporfirínico de Ferro.

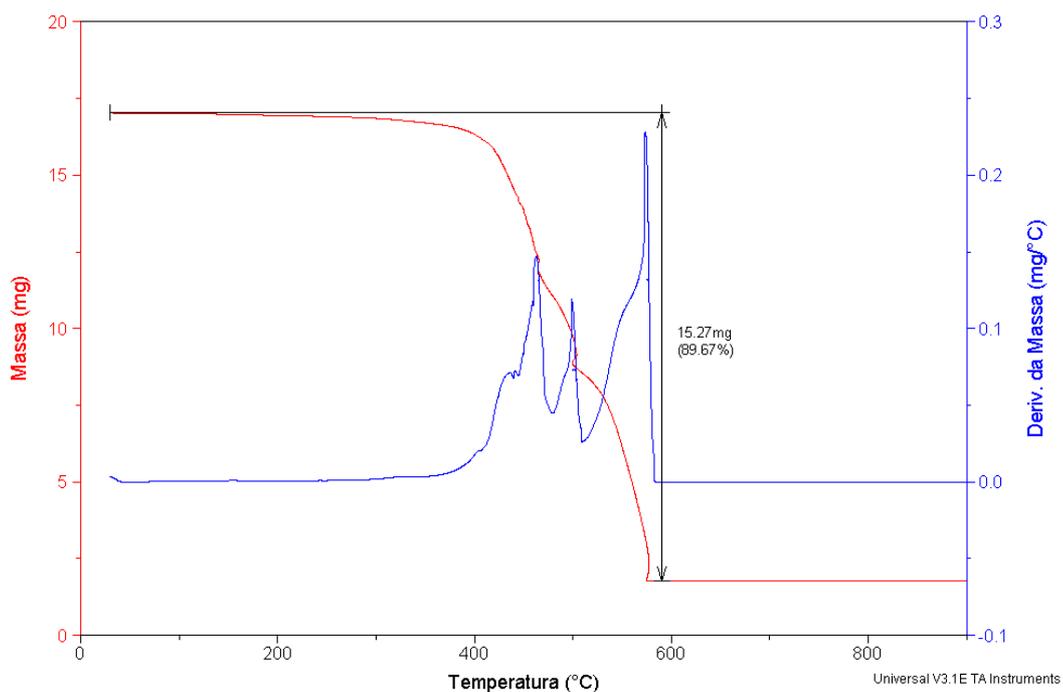


Figura 30 . Curvas TG e DTG da metaloporfirina de Cobalto.

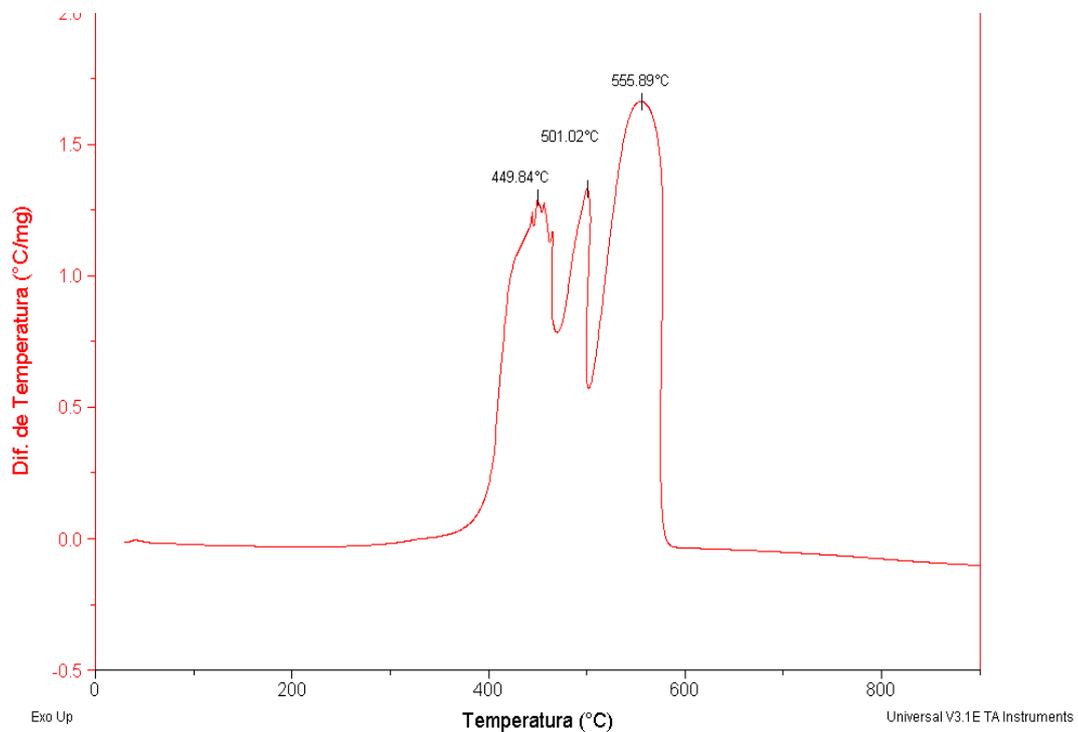


Figura 31 . Curvas DTA da metaloporfirina de Cobalto.

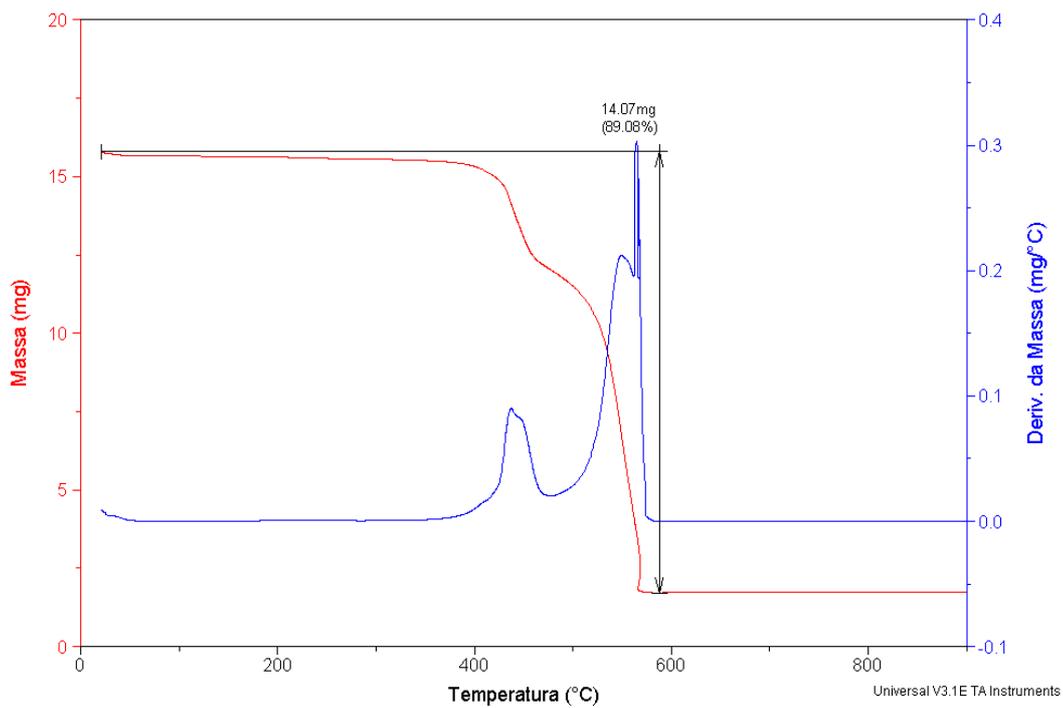


Figura 32 . Curvas TG e DTG da metaloporfirina de Manganês.

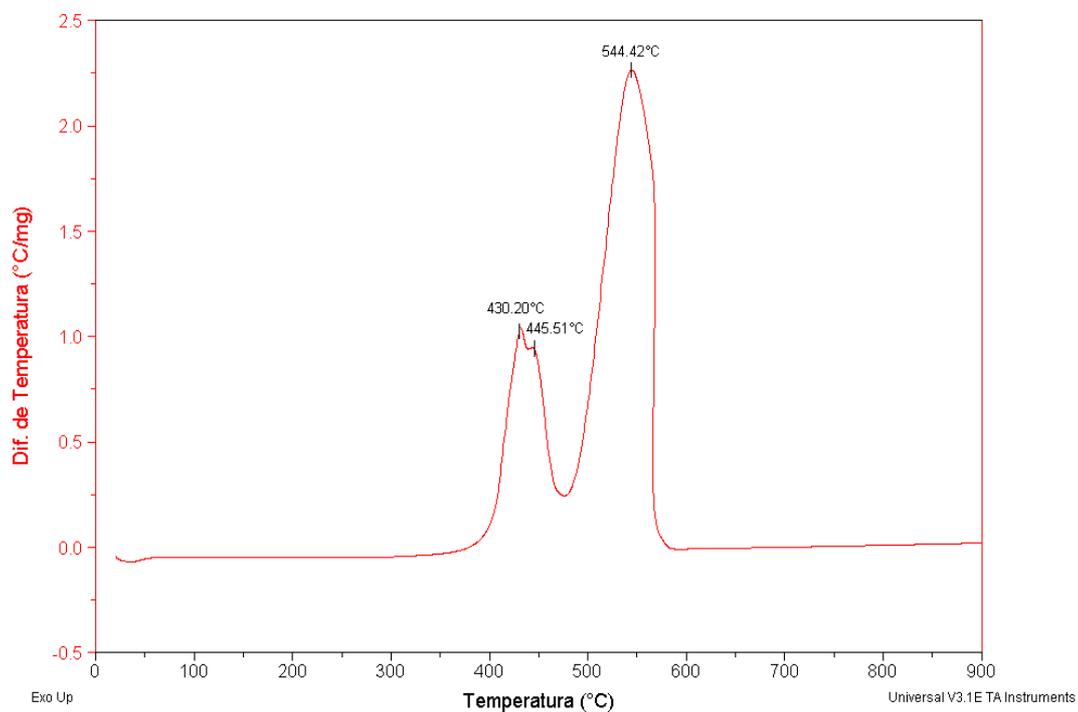


Figura 33 . Curvas DTA da metaloporfirina de Manganês.

Foram feitas medidas antes e após a imobilização dos complexos na estrutura da MCM – 41. As curvas dos complexos imobilizados mostraram um comportamento peculiar. No caso dos catalisadores de ferro e manganês, há a evidência de uma discreta perda de massa na região entre 460 e 560 °C acompanhada de picos exotérmicos, consistentes com as decomposições dos complexos imobilizados. Entretanto, o catalisador de cobalto, que se apresenta em maior concentração no suporte, não apresentou uma perda de massa nessa região. Portanto, os dados indicam que a metaloporfirina de cobalto está interagindo de uma forma diferenciada.

Como os dados de TG contradizem os dados de RMN, seria necessária a utilização de outras técnicas de caracterização mais refinadas que determinassem a natureza e a força da interação entre o complexo e a matriz inorgânica aqui estudada.

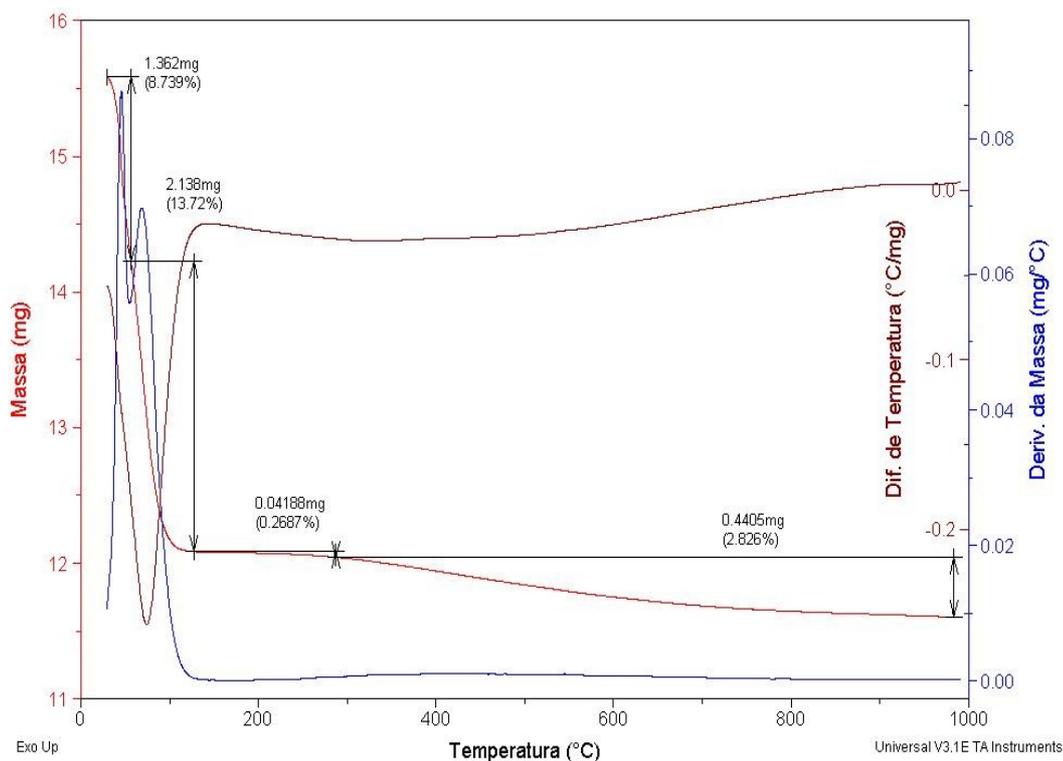


Figura 34 . Curvas TG, DTG e DTA do catalisador CoTPP suportado na MCM – 41.

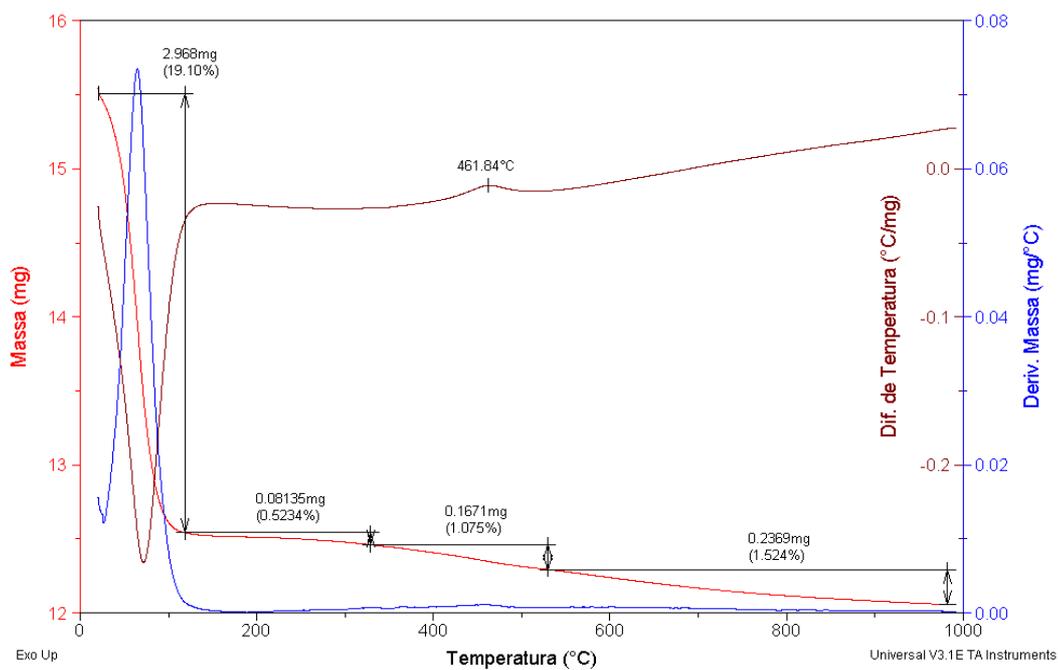


Figura 35 . Curvas TG, DTG e DTA do catalisador FeTPPCI suportado na MCM – 41.

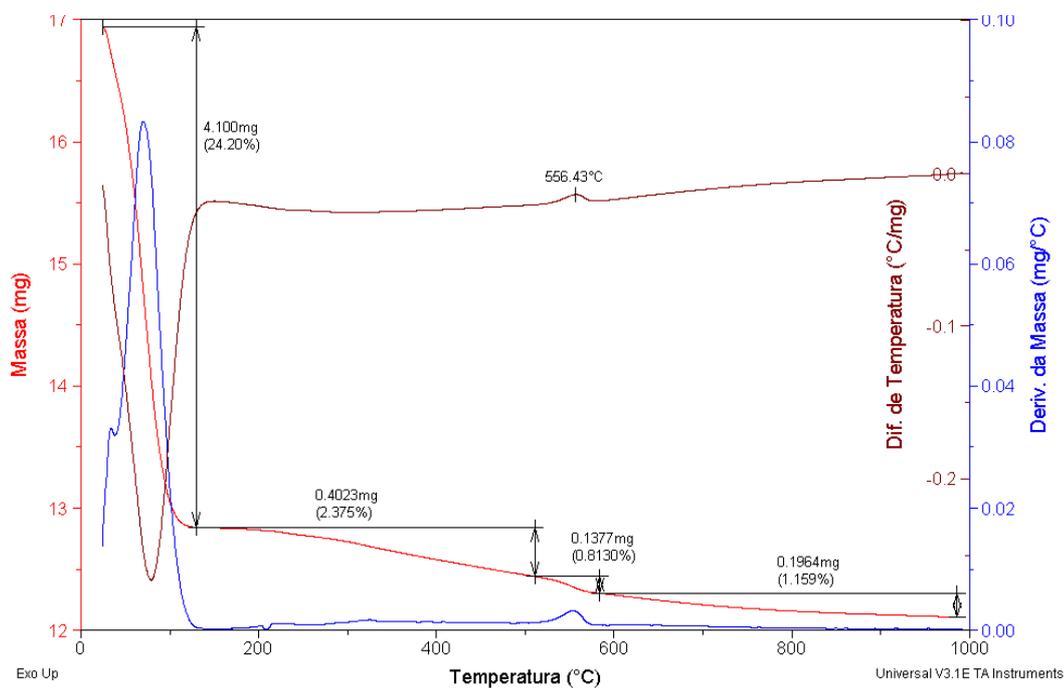


Figura 36 . Curvas TG, DTG e DTA do catalisador MnTPPCI suportado na MCM – 41 .

4.3. Aplicação dos Catalisadores Metaloporfirínicos

A oxidação seletiva de hidrocarbonetos sob condições brandas é de grande interesse acadêmico e de grande importância industrial. A alta eficiência de alguns desses sistemas os tornam potencialmente úteis para aplicação em química orgânica preparativa, indústria, nanotecnologia, etc. [11-13, 49] Para isso a imobilização de catalisadores metaloporfirínicos em suportes inorgânicos apresenta-se como bom caminho para aumentar sua atividade catalítica e seletividade.

Vários sistemas de oxidação que mimetizam o citocromo P – 450 utilizando metaloporfirinas de ferro, cobalto e manganês já foram reportados. Resultados recentes mostraram que complexos metaloporfirínicos imobilizados nos canais de zeólitas apresentam propriedades especiais, pois os centros ativos encontram-se isolados no suporte. Dessa forma não estão sujeitos à dimerização, o que em alguns casos se apresenta como um processo de desativação em catálise homogênea. Além disso, a heterogeneização desses complexos é seguramente uma forma de protegê-los contra outros processos destrutivos em meios reacionais sob condições oxidantes.^[49]

Recentemente, como resultado de uma grande preocupação com questões ambientais, a utilização de oxidantes “limpos” como o oxigênio molecular, alquil peróxidos e peróxido de hidrogênio se tornam cada vez mais importantes.^[50] Em particular, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é biologicamente muito importante, uma vez que gera apenas água como sub-produto, se tornando assim alvo de várias pesquisas.^[51] Por essa razão escolhemos esse agente oxidante para os testes catalíticos.

Descreveremos aqui os resultados obtidos com as metaloporfirinas de ferro, cobalto e manganês encapsuladas nos mesoporos da MCM – 41. A tabela 5 demonstra a atividade dos catalisadores na reação de oxidação do cicloexeno. A reação que chamamos de Branco 1, se relaciona com a reação realizada apenas com o agente oxidante (H_2O_2). A reação denominada Branco 2 foi feita com o agente oxidante e com a MCM – 41 pura. Esses

sistemas foram estudados separadamente, para comprovar posteriormente a atividade do complexo imobilizado na reação catalisada.

Tabela 5. Reações de Oxidação do Cicloexeno.

Catalisadores	% de Conversão do Cicloexeno
Branco 1	1,04
Branco 2	8,24
FeTPPCI/ MCM – 41	25,77
CoTPP/ MCM – 41	11,78
MnTPPCI/ MCM – 41	15,34

Uma baixa quantidade de substrato foi convertida com os brancos, mostrando que a atividade do catalisador está relacionada com as metaloporfirinas correspondentes. Esse fato indica que os centros metaloporfirínicos suportados apresentaram atividade catalítica na reação de oxidação do cicloexeno.

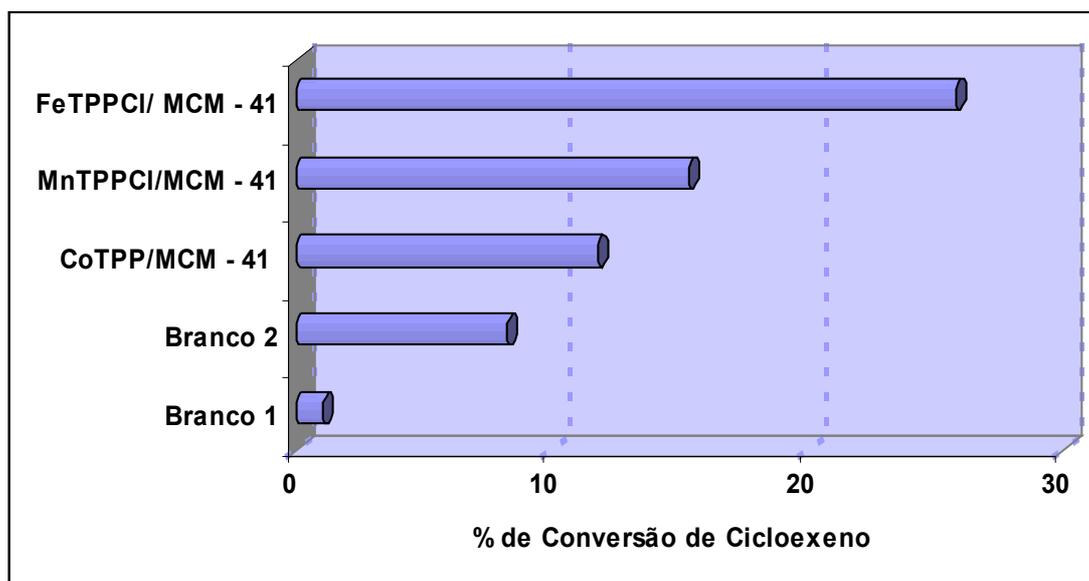


Figura 37 . Resultado das reações de oxidação com os catalisadores suportados.

Todas as metaloporfirinas estudadas mostraram um bom desempenho nas reações. Embora o catalisador FeTPPCI / MCM – 41 tenha mostrado melhor atividade quando comparado ao catalisador CoTPP / MCM – 41 , o catalisador MnTPPCI / MCM – 41 também mostrou considerável atividade, visto que o mesmo se apresenta em uma baixa concentração no suporte.

Enquanto as porfirinas de manganês e ferro apresentam propriedades similares e são capazes de ativar doadores de oxigênio em uma reação redox envolvendo dois elétrons, as porfirinas de cobalto são ativas para ativar processos redox envolvendo apenas um elétron, como por exemplo a ativação de oxigênio molecular.^[12] Entretanto, mesmo nessas condições desfavoráveis, a porfirina de cobalto mostrou atividade na reação de oxidação do cicloexeno.

Certamente, a atividade mostrada pela metaloporfirina de manganês poderia ser maior se estivesse em maior concentração no suporte. Assim a melhor explicação para a alta atividade mostrada pela metaloporfirina de ferro é: a associação de uma boa interação com o agente oxidante e uma quantidade de centros ativos metaloporfirínicos favoráveis para a oxidação do substrato na MCM – 41.

Baseado nas discussões acima descritas, podemos considerar que a natureza da interação da FeTPPCI com a MCM – 41 possivelmente contribuiu para sua maior atividade frente à reação de oxidação do cicloexeno com o peróxido de hidrogênio.

Embora a distribuição líquida dos produtos dessa reação (dada em porcentagem) não tenha sido realizada no presente trabalho, os prováveis produtos para essa reação são o epóxido, a cicloexenona, o cicloexenol, o cicloexanol, a cicloexanona, o 1,2 - cicloexadiol, a 1,2,- cicloexadiona e outros, sendo que a seletividade desse catalisador é maior para a cicloexenona, segundo alguns estudos da literatura.^[13, 15]

5. CONCLUSÕES

Fazendo uma comparação entre os resultados obtidos com a síntese, a caracterização e o comportamento catalítico das metaloporfirinas estudadas, podemos sugerir que esses novos materiais aqui propostos podem ser facilmente aplicados, se apresentando como uma metodologia para oxidação do cicloexeno.

A síntese dos complexos metaloporfirínicos foi realizada utilizando metodologias já conhecidas, mas novas estratégias foram necessárias para melhorar alguns resultados, como por exemplo, modificações no procedimento de metalação. Testes padrões com espectroscopias nas regiões do ultravioleta e do infravermelho também estiveram de acordo com estudos preliminares.

O suporte escolhido para o presente trabalho (a peneira molecular mesoporosa MCM – 41) se mostrou eficiente na imobilização dos complexos aqui estudados, possuindo elevada área superficial e um grande número de grupos silanóis disponíveis para interações com as porfirinas aqui sintetizadas.

Podemos constatar com o estudo aqui realizado que a porcentagem de complexo metaloporfirínico suportado em associação com o agente oxidante escolhido, não está diretamente relacionada com a atividade catalítica, visto que a metaloporfirina de manganês apresentou atividade frente a reação de oxidação, mesmo estando em menor concentração no suporte.

Na reação de oxidação utilizada para avaliar a capacidade catalítica dos materiais sintetizados, a FeTPPCI / MCM – 41 mostrou maior atividade absoluta na conversão do substrato, embora não seja correto desconsiderar a notável atuação do catalisador MnTPPCI / MCM – 41.

6. REFERÊNCIAS

1. Toma, H. E.; *Química Bioinorgânica*, Washington, 1984.
2. Cotton, F. A. ; Wilkinson, G.; Murillo C.A.;Bochmann, M.; *Advanced Inorganic Chemistry* , 6ªed, Jonh Wiley & Sons:New York, 1999
3. Meunier, B.; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411.
4. Shriver, D. F., Atkins, P.W.; *Química Inorgânica* ; trad. Maria Aparecida Gomes, 3ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2003.
5. Falk J. E. Porphyrins and Metalloporphyrins. Their General, Physical and Coordination Chemistry, and Laboratory Methods. Elsevier Publishing Company: New York, 1964.
6. Cotton, F. A. ; Wilkinson, G.; Gaus, P.L.; *Basic Inorganic Chemistry*, 3ªed, Jonh Wiley & Sons: New York, 1995.
7. Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A.M.; *J. Org. Chem.***1987**, 52, 827.
8. Longo, A. D.; Longo, F.R.; Kampas, F.; Kim, J.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2443.
9. Farzaneh, F.; Taghavi, J.; Malakooti, R.; Ghandi, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 244, 252.
10. Bernadou, J.; Pratviel, G.; Bennis, F.; Girardet, M.; Meunier, B.; *Biochem.* **1989**, 28, 7268.
11. Fuerte, A.; Corma, A.; Iglesias, M.; Morales, E.; Sanches, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 246, 109.
12. Serwicka, E. M.; Poltowicz, J.; Bahranowski, K.; Olejniczak, Z.; Jones, W.; *Appl. Catal.* **2004**, 275, 9.
13. Serra, A. C.; Docal, C.; Gonsalves, A.M.A.R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 238, 192.
14. Rani, V. R.; Kishan, M. R.; Kulkarni, S. J.; Raghavan, K. V.; *Catal. Comm.* **2005**, 6, 531.
15. Tanaka, H.; Usui, T.; Sugiyama, S.; Horibe, S.; Shiratori, H.; Hino, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, 465.
16. http://www.prod.exxonmobil.com/refiningtechnologies/catalyst/mn_catalyst.html, accessed in March 2006.

17. Karge, H. G.; *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. Elsevier, Amsterdam, 2001.
18. Chen, C. Y.; Burkett, S. L.; Li, H. X.; Davis, M. E.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1993**, 2, 27.
19. Hou, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
20. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Shlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
21. Monnier, A.; Schüth, F.; Hou, Q.; Kumar, D.; Margolese, D. I.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F.; *Science* **1993**, 261, 1299.
22. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L.; *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
23. <http://imagens.google.com.br> accessed in July 2006.
24. Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100:14, 4416.
25. Cai, Q.; Lin, W.; Xiao, F.; Chen, X.; Zou, B.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 32, 1.
26. Lercher, J. A.; Grundling, C.; Eder-Mirth, G.; *Catal. Today* 1996, 27, 353.
27. Chen, C. Y.; Li, H. X.; Davis, M. E.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1993**, 2, 17.
28. Das, T. K.; Chaudhari, K.; Chandwadkar, A. J.; Sivasanker, S.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2495.
29. Yuan, Z. Y.; Wang, J. Z.; Li, H. X.; *Chin. Chem. Lett.* **1996**, 7, 201.
30. Geidel, E.; Elechert, H.; Döbler, J.; Jobic, H.; Calzaferri, G.; Bauer, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 65, 31.
31. Topsoe, N.; Pedersen, R.; Derouance, E. G.; *J. Catal.* **1984**, 70, 369.
32. Chen, J.; Li, Q.; Xu, R.; Xiao, F.; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2898.
33. Jentys, A.; Phan, N. H.; Vinek, H.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 3287.
34. Jentys, A.; Kleestofer, K.; Vinek, H.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 321.

35. Weglarski, J.; Datka, J.; He, H.; Klinowski, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 5156.
36. Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Millar, G. J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2075.
37. Engelhardt, M.; *High Resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons: New York, 1987.
38. Gil, V. M. S.; Geraldes, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear. Fundamentos, Métodos e Aplicações*. Fundação Calouste Gulbenkian : Lisboa, 1987.
39. Rives, V.; *Catal. Today.* **2000**, 56, 357.
40. Mothé, A.; *Análise Térmica de Materiais*, iEditora: São Paulo, 2002.
41. Araújo, A. S.; Cardoso, D.; Jordão, M. H.; Machado, F.; *2º Curso Ibero Americano sobre Catalisadores e Adsorventes*, São Carlos, Brasil, 2001.
42. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
43. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
44. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147.
45. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; *Nature* **1992**, 359, 710.
46. Calabro, D. C.; Valyocsik, E.; Ryan, F. X.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1996**, 7, 243.
47. Nassar, J. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *Quím. Nova* **2002**, 25, 27.
48. Tanaka, H.; Usui, T.; Sugiyama, S.; Horibe, S.; Shiratori, H.; Hino, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, 465.
49. Barloy, L.; Battioni, P.; Mansuy, D.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1365.
50. Nur, H.; Hamid, H.; Endud, S.; Hamdan, H.; Ramli, Z.; *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 96, 337.
51. Vinhado, F. S.; Martins, P. R.; Masson, A. P.; Abreu, D. G.; Vidoto, E. A.; Nascimento, O. R.; Iamamoto, Y.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 188, 141.