



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Rutenioporfirinas: Síntese e aplicação como catalisadores de reações de oxidação de ciclo-hexano, adamantano e Z-cicloocteno”

Christian Alexander Guimarães*

Tese apresentada como parte das exigências para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS.
Área de concentração: QUÍMICA

Orientação: Profa. Dra. Margarida de Moraes

*Bolsista Capes

SÃO CARLOS SP
FEVEREIRO DE 2006

“Rutenioporfirinas: Síntese e aplicação como catalisadores de reações de oxidação de ciclo-hexano, adamantano e Z-cicloocteno”

Christian Alexander Guimarães*

Tese apresentada como parte das exigências para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS.
Área de concentração: QUÍMICA.

Orientação: Profa. Dra. Margarida de Moraes

*Bolsista Capes

SÃO CARLOS SP
FEVEREIRO DE 2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G963rs

Guimarães, Christian Alexander.

Rutenioporfirinas: síntese e aplicação como catalisadores de reações de oxidação de ciclo-hexano, adamantano e Z-cicloocteno / Christian Alexander Guimarães. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

124 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Rutenio. 2. Catálise. 3. Metaloporfirinas. 4. Polihalogenação. I. Título.

CDD: 546.632 (20^a)

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a:

Profa. Dra. Margarida de Moraes, orientadora, profissional dedicada, competente, entusiasta pelo ensino de maneira geral, batalhadora e que está em constante superação profissional e pessoal;

Profa. Dra. Wania Conceição Moreira que gentil e pacientemente permitiu a utilização do laboratório sob sua responsabilidade para que todo esse trabalho fosse desenvolvido. Também sou grato pelo apoio profissional, sugestões e correções.

Ariane, Luciani e Cristina, pessoas atuantes, competentes e atuantes na secretaria de pós-graduação da UFSCar.

Márcia Cordeiro, orientada da profa. Wania e colega de convivência no laboratório.

Adebaldo e Daniel que me ajudaram a entender um pouco acerca do limite tênue entre ciência e espiritualidade e contribuíram com seus exemplos de vida.

Silvana B. Silva, paciente, respeitosa, sincera e compreensiva a qual devo muitos momentos de alegria e descontração além dos momentos de sobriedade.

Minha mãe, Vera Lucia, exemplo de persistência e superação.

CAPES e FAPESP pelo auxílio financeiro.

Resumo

RUTENIOPORFIRINAS: SÍNTESE E APLICAÇÃO COMO CATALISADORES DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE CICLO-HEXANO, ADAMANTANO E Z-CICLOOCTENO. Através da reação de condensação de pirrol e aldeído, em meio de ácido acético glacial, sintetizaram-se os ligantes porfirínicos: mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina, meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina, meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina, meso-tetraquis(2-clorofenil)-21H, 23H-porfirina, meso-tetraquis(4-clorofenil)-21H, 23H-porfirina e meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-21H, 23H-porfirina. Após purificação e caracterização, estes ligantes foram metalados, em meio de 2-metoximetanol e/ou 2,2-metoxietoximetanol, com rutênio através da mistura de uma solução de tricloreto de rutênio hidratado à solução, sob refluxo e fluxo constante de monóxido de carbono contendo o ligante porfirínico. Obtiveram-se os complexos rutenioporfirínicos de primeira e segunda gerações: (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutênio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinorutênio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinorutênio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)porfirinorutênio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinorutênio(II) e (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinorutênio(II). Usando-se esses complexos como reagentes de partida, desenvolveu-se uma metodologia de síntese, ainda não relatada na literatura, para a obtenção direta de complexos rutenioporfirínicos inéditos, de terceira geração. Essa metodologia consistiu na reação dos complexos de primeira e segunda gerações com N-bromossuccinamida e/ou N-clorossuccinamida sob condições especiais. Com o método de síntese desenvolvido, e também algumas vezes com o convencional, obtiveram-se os complexos poli-clorados: (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloroporfirinorutênio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octacloroporfirinorutênio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octacloroporfirinorutênio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octacloroporfirinorutênio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octacloroporfirinorutênio(II) e (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octacloroporfirinorutênio(II) e os complexos poli-bromados: (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octabromo porfirinorutênio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octabromo porfirinorutênio(II), (carbonil)

(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II), (carbonil) (metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II), (carbonil) (metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) e (carbonil) (metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octabromoporfirinato rutenio(II). Os ligantes porfirínicos e os complexos rutenioporfirínicos foram caracterizados por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta/visível, espectrofotometria de absorção na região do infravermelho, análise elementar CHN e espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Depois de caracterizados, todos os complexos foram utilizados como catalisadores em reações de oxidação de ciclohexano, adamantano e Z-cicloocteno com iodossilbenzeno, peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio como doadores de oxigênio. Investigou-se o efeito do envelhecimento dos catalisadores em relação à atividade catalítica, utilizando-se catalisadores recém-preparados e armazenados por dois anos. Na aplicação dos complexos rutenioporfirínicos de primeira, segunda e terceira gerações como catalisadores, obtiveram-se resultados significativos como bons rendimentos e seletividade em quase todos os sistemas e para todos os oxidantes utilizados.

Palavras chave: Rutenioporfirinas, catálise, poli-halogenação, rutênio, oxidação.

Abstract

RUTHENIUMPORPHYRINS: SYNTHESIS AND APPLICATION AS CATALYSTS IN OXIDATION REACTIONS OF CICLOHEXANE, ADAMANTANE AND Z-CICLOOCTANE. The porphyrin ligands, mesotetraphenyl-21H, 23H-porphyrin, meso-tetrakis(2-bromophenyl)-21H, 23H-porphyrin, meso-tetrakis(4-bromophenyl)-21H, 23H-porphyrin, meso-tetrakis(2-chlorophenyl)-21H, 23H-porphyrin, meso-tetrakis(4-chlorophenyl)-21H, 23H-porphyrin and meso-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)-21H, 23H-porphyrins, were synthesized by the condensation reaction of pyrrol with aldehyde, under reflux in acetic acid. After purification and characterization, ruthenium was inserted into these ligands. A solution of ruthenium trichloride was added to a solution of the ligand in 2-metoxymethanol and/or 2,2-metoxyethoximethanol under reflux and under a constant flow of carbon monoxide. The complexes of first and second generations were obtained: (carbonyl)(methanol) mesotetraphenylporphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol) meso-tetrakis(2-bromophenyl)porphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(4-bromophenyl)porphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(2-chlorophenyl)porphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(4-chlorophenyl)porphyrinateruthenium(II) and (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrinateruthenium(II). Using these complexes as starting reagents, a new methodology was developed for the direct synthesis of third generation rutheniumporphyrin complexes, which are not yet reported in the literature. This methodology consisted of the reaction of the compounds of first and second generations with N-bromosuccinamide and/or N-chlorosuccinamide. The poly-chlorinated and poly-bromated compounds: (carbonyl)(methanol)mesotetraphenyl- β -octachloroporphyrinate ruthenium(II), (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(2-bromophenyl)- β -octachloro-porphyrinate ruthenium(II), (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(4-bromophenyl)- β -octachloro porphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(2-chlorophenyl)- β -octachloroporphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(4-chlorophenyl)- β -octachloroporphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)- β -octachloroporphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol) mesotetraphenyl- β -octabromoporphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(2-bromophenyl)- β -octabromoporphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol)

meso-tetrakis(4-bromophenyl)- β -octabromoporphyrinateruthenium(II), (carbonyl) (methanol)meso-tetrakis(2-chlorophenyl)- β -octabromoporphyrinateruthenium(II), (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(4-chlorophenyl)- β -octabromoporphyrinate ruthenium(II) and (carbonyl)(methanol)meso-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)- β -octabromoporphyrinateruthenium(II), were obtained using this new synthetic method and sometimes using the conventional literature method. All the ligands and complexes were characterized by UV-VIS and Infrared spectrometry, elemental analysis CHN and nuclear magnetic resonance of hydrogen. After the characterizations, all the compounds were used as catalysts in oxidation reactions of cyclohexane, adamantane and Z-ciclooctene with iodosylbenzene, hydrogen peroxide and sodium hypochlorite as oxygen donors. The effect of the aging of the catalysts was investigated. Rutheniumporphyrins recently-prepared and stored for two years were used in catalyzed reactions. For all the complexes significant results for the yields and selectivity of the formed products were obtained for almost all of the systems and for all of the used oxidizers.

Keywords: Rutheniumporphyrins, catalysis, poly-halogenated, ruthenium, oxidation.

LISTA DE FIGURAS

| | CONTEÚDO | PÁGINA |
|------------|--|--------|
| Figura 1.1 | Ciclo catalítico do P450 descrito por Dawson..... | 04 |
| Figura 1.2 | Ciclo catalítico envolvendo reação de alcenos..... | 09 |
| Figura 1.3 | Reação de oxigenação de substratos em presença de 2,6-dicloropiridina N-óxido catalisado por (carbonil)meso-tetraquis (pentafluorfenil) porfirinorutenio(II)..... | 10 |
| Figura 2.1 | Representação dos ligantes sintetizados | 12 |
| Figura 2.2 | Complexos rutenioporfirínicos não poli-halogenados sintetizados..... | 13 |
| Figura 2.3 | Complexos rutenioporfirínicos de terceira geração sintetizados..... | 14 |
| Figura 5.1 | Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível do ligante meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina em solução de diclorometano | 35 |
| Figura 5.2 | Espectro na região do infravermelho do meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina..... | 37 |
| Figura 5.3 | Espectro eletrônico de absorção na região do ultravioleta-visível do complexo (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinato rutenio(II) em solução de concentração 10^{-4} molL ⁻¹ , em diclorometano... | 42 |
| Figura 5.4 | Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II). Usou-se pastilha de iodeto de cério e proporção complexo:suporte da ordem de 1:100.... | 46 |
| Figura 5.5 | Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo (carbonil)(metanol)mesotetrafenil-β-octacloroporfirinatorutenio(II). Usou-se pastilha de iodeto de cério e proporção complexo:suporte da ordem de 1:100..... | 46 |
| Figura 5.6 | Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo (carbonil)(metanol)mesotetrafenil-β-octabromoporfirinatorutenio(II). Usou-se pastilha de iodeto de cério e proporção complexo:suporte da ordem de 1:100..... | 47 |
| Figura 5.7 | Sinal relativo aos hidrogênios ligados aos nitrogênios do anel de ligantes porfirínicos..... | 53 |
| Figura 5.8 | Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹ H de ligantes porfirínicos: no caso o mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina..... | 53 |
| Figura 5.9 | Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹ H de complexos porfirínicos de primeira e segunda gerações. No caso, o complexo: (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II)..... | 54 |

LISTA DE FIGURAS – (CONTINUAÇÃO)

| | CONTEÚDO | PÁGINA |
|-------------|---|---------------|
| Figura 5.10 | Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H de complexos porfirínicos poli-halogenados, destacando a região do espectro correspondente aos hidrogênio β -pirrólicos. No caso, o complexo: (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II)..... | 54 |
| Figura 5.11 | Proposta de mecanismo radicalar de formação de ciclo-hexanol onde RuP = rutenioporfirina..... | 63 |
| Figura 5.12 | Mecanismos propostos para a catálise oxidativa usando rutenioporfirinas onde a espécie ativa é a oxorutênio (IV) ⁸⁶ . Em detalhe a formação de iodoxibenzeno pela presença de excesso de iodosilbenzeno levando a espécie $[\text{O}=\text{Ru}^{\text{IV}}\text{P}]$ a $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{P}]$ | 67 |

LISTA DE TABELAS

| | CONTEÚDO | PÁGINA |
|-------------|--|---------------|
| Tabela 3.1 | Relação de reagentes e solventes usados..... | 16 |
| Tabela 3.2 | Condições de análise e equipamento usadas para quantificação dos produtos das reações de oxidação..... | 21 |
| Tabela 3.3 | Valores de absorvidade molar, baseados na banda Soret, para os complexos obtidos. Usou-se diclorometano tratado como solvente..... | 23 |
| Tabela 5.1 | Posição dos máximos de absorção para os espectros eletrônicos dos ligantes sintetizados..... | 36 |
| Tabela 5.2 | Principais posições das bandas de absorções na região do infravermelho ⁵⁸⁻⁶³ para os ligantes sintetizados. Foram utilizadas pastilhas de KBr e proporção mássica entre ligante e suporte de 1:100..... | 37 |
| Tabela 5.3 | Valores calculados e experimentais das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os ligantes sintetizados..... | 39 |
| Tabela 5.4 | Valores de comprimento de onda observados das bandas presentes nos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos complexos sintetizados..... | 43 |
| Tabela 5.5 | Valores calculados e experimentais das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os complexos sintetizados..... | 45 |
| Tabela 5.6 | Principais absorções na região do infravermelho ^{58-63, 68-71} para os complexos sintetizados. Usou-se pastilhas de iodeto de cézio e proporção mássica entre composto e suporte de 1:100..... | 47 |
| Tabela 5.7 | Deslocamentos químicos atribuídos aos hidrogênios internos do anel porfirínico e aos hidrogênios pirrólicos..... | 55 |
| Tabela 5.8 | Abreviaturas da nomenclatura dos complexos..... | 58 |
| Tabela 5.9 | Resultados obtidos com a oxidação do ciclo-hexano utilizando complexos recém preparados e complexos armazenados por 2 anos. O tempo de reação foi de 31 minutos..... | 60 |
| Tabela 5.10 | Porcentagem total de produtos formados (ciclo-hexanol + ciclo-hexanona) e a relação porcentagem de ciclo-hexanol\porcentagem de ciclo-hexanona (ol\ona) baseados nos resultados apresentados na Tabela 5.9..... | 62 |
| Tabela 5.11 | Recuperação dos catalisadores recém-sintetizados em diferentes tempos de reação de oxidação do ciclo-hexano..... | 64 |

LISTA DE TABELAS – (CONTINUAÇÃO)

| CONTEÚDO | PÁGINA |
|--|--------|
| Tabela 5.12 Rendimentos de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona na oxidação do ciclo-hexano determinados com 24 horas do início das reações catalisadas. A essas reações foram acrescentados mais doadores de oxigênio. (relação de catalisador:doador = 1:8,5)..... | 66 |
| Tabela 5.13 Quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do adamantano usando-se complexos recém preparados e iodosilbenzeno, peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio como doadores de oxigênio. O tempo de reação foi de 31 minutos..... | 69 |
| Tabela 5.14 Recuperação dos catalisadores recém-sintetizados com diferentes tempos de reação de oxidação do adamantano..... | 71 |
| Tabela 5.15 Resultados de quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do adamantano, com 24 horas de reação e acréscimo de mais doadores de oxigênio. (relação catalisador:doador = 1:8,5)..... | 72 |
| Tabela 5.16 Resultados de quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do adamantano com acréscimo mais de doadores de oxigênio (relação catalisador:doador = 1:15)..... | 73 |
| Tabela 5.17 Quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do adamantano usando-se complexos armazenados por dois anos. O tempo de reação foi de 31 minutos..... | 75 |
| Tabela 5.18 Recuperação dos catalisadores armazenados por dois anos em diferentes tempos de reação de oxidação do adamantano..... | 76 |
| Tabela 5.19 Quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do (Z)-cicloocteno usando-se complexos recém-sintetizados..... | 78 |
| Tabela 5.20 Resultados de oxidação do (Z)-cicloocteno frente a adição de mais doadores de oxigênio..... | 79 |
| Tabela 5.21 Recuperação dos catalisadores frente adição de mais oxidante durante a oxidação do (Z)-cicloocteno..... | 80 |
| Tabela 5.22 Resultados de quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do (Z)-cicloocteno usando-se complexos armazenados por 2 anos..... | 81 |

SUMÁRIO

| CONTEÚDO | PÁGINA |
|---|--------|
| 1. O estado da arte | 01 |
| 1. Aspectos da catálise química..... | 01 |
| 2. Objetivos..... | 12 |
| 3. Reagentes e técnicas de análise..... | 16 |
| 3.1 Solventes e reagentes..... | 16 |
| 3.1.1 Tratamento do diclorometano..... | 19 |
| 3.2 Técnicas utilizadas para caracterização e análise de compostos..... | 19 |
| 3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível..... | 19 |
| 3.2.2 Análises de Ressonância Magnética Nuclear..... | 20 |
| 3.2.3 Análise elementar..... | 20 |
| 3.2.4 Cromatografia a gás..... | 20 |
| 3.2.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho..... | 21 |
| 3.2.6 Cromatografia em camada delgada (CCD)/coluna..... | 21 |
| 3.2.7 Padronização interna do cromatógrafo..... | 22 |
| 3.2.8 Determinação do Coeficiente de Absortividade Molar (ϵ)..... | 22 |
| 3.2.9 Determinação da porcentagem de recuperação dos catalisadores..... | 24 |
| 3.2.10 Estudos de atividade catalítica..... | 24 |
| 3.2.11 Adição de mais oxidante durante as reações catalisadas | 25 |
| 3.2.12 Armazenagem dos complexos sintetizados..... | 25 |
| 3.3 Padronizações dos doadores de oxigênio..... | 26 |
| 3.3.1 Iodosilbenzeno..... | 26 |
| 3.3.2 Determinação iodométrica de cloro ativo no hipoclorito de sódio..... | 28 |
| 3.3.3 Determinação iodométrica do Peróxido de hidrogênio | 28 |
| 4. Protocolos experimentais..... | 30 |
| 4.1 Sínteses..... | 30 |
| 4.1.1 Síntese dos ligantes porfirínicos..... | 30 |
| 4.1.2 Síntese dos complexos rutenioporfirínicos inéditos de primeira e segunda gerações..... | 30 |
| 4.1.3 Síntese dos complexos rutenioporfirínicos de terceira geração (complexos poli-halogenados)..... | 31 |
| 4.1.4 Síntese dos complexos de terceira geração: método indireto..... | 32 |
| 4.1.5 Síntese dos complexos de terceira geração: método direto..... | 33 |
| 5. Resultados e discussão..... | 35 |
| 5.1 Caracterização dos ligantes..... | 35 |

| | |
|--|----|
| 5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível..... | 35 |
| 5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..... | 36 |
| 5.1.1 Análise elementar CHN..... | 39 |
| 5.2 Desenvolvimento de metodologia inédita para síntese dos complexos poli-halogenados..... | 39 |
| 5.3 Caracterização de todos os complexos sintetizados..... | 42 |
| 5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível..... | 42 |
| 5.3.2 Análise elementar CHN..... | 44 |
| 5.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..... | 46 |
| 5.3.4 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio..... | 52 |
| 5.4 Aplicações de rutenioporfirinas como catalisadores de reações de oxidação.... | 57 |
| 5.4.1 Reações de oxidação do ciclo-hexano..... | 59 |
| 5.4.2 Reações de oxidação do adamantano..... | 68 |
| 5.4.3 Reações de oxidação do (Z)-cicloocteno..... | 77 |
| 6. Conclusões..... | 83 |
| 7. Referências Bibliográficas..... | 85 |
| 8. Demonstrativo financeiro..... | 93 |
| Anexo I: Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível e infravermelho dos ligantes e complexos..... | 95 |

1. O ESTADO DA ARTE

1.1 Aspectos da catálise química

As últimas décadas do século XVIII foram palco de descobertas e desenvolvimentos extraordinários que propiciaram o surgimento da química moderna. A teoria do flogisto, intensamente usada pelos químicos para explicar uma variedade grande de fenômenos, enfraqueceu-se consideravelmente por não apresentar um caráter universal. Cada estudioso apresentava sua própria interpretação dos fenômenos observados, fato que levava muitas vezes a explicações contraditórias ou estranhas. A quantidade de fatos novos descobertos, novas reações e propriedades reconhecidas das substâncias químicas, e o uso de métodos mais racionais, tanto qualitativa quanto quantitativamente, permitiram que o século XIX despontasse sob o efeito de uma revolução renovadora de idéias e conceitos^{1,2}.

Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), com a descoberta experimental de que os fenômenos de combustão, amplamente estudados até então, estavam ligados à presença de um componente do ar, levou os químicos ao abandono da teoria do flogisto e total revisão de conceitos seculares arraigados. Suas experiências eram planejadas para estudar os aspectos fundamentais dos fenômenos e fornecer respostas concretas às perguntas formuladas. Em 1772, iniciou seus estudos acerca da combustão e calcinação utilizando uma lente grande para concentrar raios solares nos materiais de interesse. Mostrou que o diamante podia ser fundido no ar. Passou a estudar os produtos de combustão do fósforo e do enxofre mostrando que ambos se combinavam com o ar produzindo compostos ácidos. Passou a estudar metais, como o chumbo e o estanho e iniciou um projeto de repetir e variar todas as experiências de Black e de Priestley. Mostrou que o aumento de massa na combustão não era provocado pela absorção de fogo. Esta idéia, defendida por químicos famosos como Boyle e outros, foi mostrada ser errônea. Lavoisier mostrou quantitativamente que o aumento de massa se dava devido à formação de um "cal" (óxido) com o ar e dentre outros estudos primitivos, porém importantes, introduziu o termo "oxidação" à ciência^{1,2}.

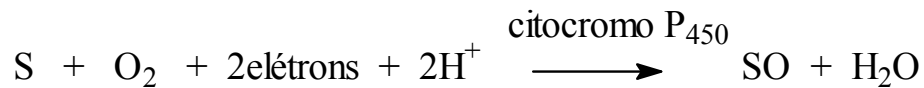
Com o passar dos tempos, a ciência e a tecnologia envolvendo reações de oxidação ficaram cada vez mais complexas e aplicadas às causas práticas. A oxidação catalítica de hidrocarbonetos é hoje um processo em plena

expansão devido à grande abundância desta classe de compostos, facilmente encontrados na composição do gás natural (alcanos leves) ou mesmo produzidos nas refinarias de petróleo. Os hidrocarbonetos estão entre os principais insumos produzidos pela indústria petroquímica. A baixa reatividade destes compostos torna-se um obstáculo para seu aproveitamento, sendo que os principais usos dos hidrocarbonetos são como combustíveis e solventes. A maior dificuldade para a utilização destas substâncias como matéria-prima na obtenção de compostos mais complexos está justamente em encontrar reagentes capazes de clivar e transformar ligações C-H e C-C de modo seletivo e em condições brandas³⁻⁶.

Com a demanda mundial cada vez maior em consumir produtos sintéticos, a química teve que se adaptar, e o uso de catalisadores, principalmente para a oxidação seletiva de moléculas orgânicas, sob condições brandas se intensificou^{5,6}.

De um lado, o grande impulso no estudo e desenvolvimento de catalisadores se deu com a necessidade clara de síntese, com tempo e custo reduzidos, de muitos produtos industriais. Por outro lado surge da necessidade humana em entender e mimetizar os processos naturais que envolvem catalisadores¹. Um bom exemplo disso é a utilização de compostos modelos de pequena massa molecular para simular as principais propriedades espectroscópicas, estruturais e de reatividade de sistemas bioinorgânicos de difícil compreensão "in vivo". Dentre esses compostos modelos, que na realidade eram complexos de metais de transição, destacam-se as metaloporfirinas como mimetizadores das propriedades do citocromo P450⁷.

O citocromo P450 está presente em diversos organismos vivos e tem sido encontrado, por exemplo, em mamíferos, insetos, peixes e plantas. Aproximadamente 3043 citocromos P450, de várias espécies, já foram sequenciados^{8,9}. A maioria deles faz parte de sistemas multi-enzimáticos chamados monooxigenases. O P450 insere um dos átomos do oxigênio molecular em um substrato (S) e reduz o segundo átomo de oxigênio a uma molécula de água usando dois elétrons provindos do NADPH via a proteína redutase, conforme é mostrado na Equação 1.1.⁸⁻¹².



S = substrato

Equação 1.1: representação da inserção de um átomo de oxigênio a um substrato através da ação do citocromo P450⁹

Estudos de hidroxilação de alcanos com o citocromo P450 têm indicado que a reação se processa de acordo com o ciclo catalítico proposto por Dawson¹². A Figura 1.1 mostra o ciclo catalítico proposto por Dawson. No estado fundamental (1), duas formas do P450 estão em equilíbrio: um complexo Fe(III) hexa-cordenado baixo-spin, contendo dois ligantes axiais, um enxofre correspondente a um ânion tiolato de um cisteína residual da cadeia polipeptídica e, provavelmente, um resíduo contendo um grupamento -OH; e um complexo Fe(III) penta-cordenado alto-spin tendo como ligante a cisteína. A ligação de um substrato, a qual ocorre em um sítio hidrofóbico próximo ao grupo heme, leva ao deslocamento deste equilíbrio em direção ao complexo alto-spin. O complexo enzima-substrato alto-spin é, então, reduzido por um elétron através de NADPH via uma cadeia de transferência de elétrons.

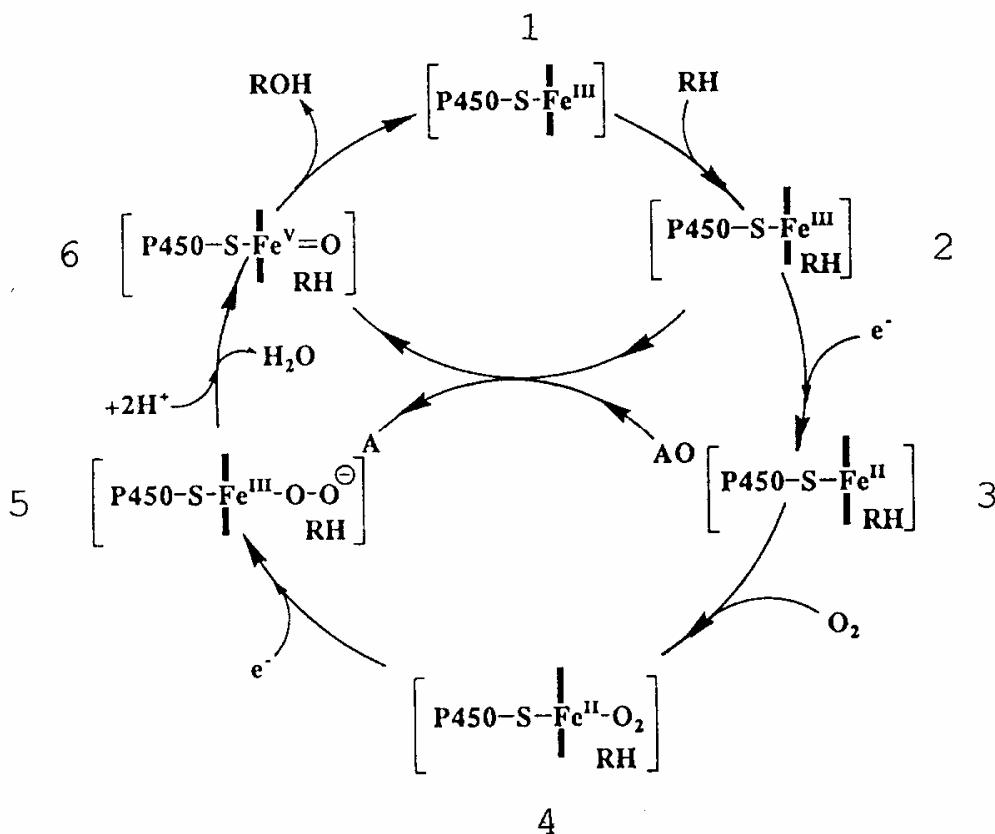


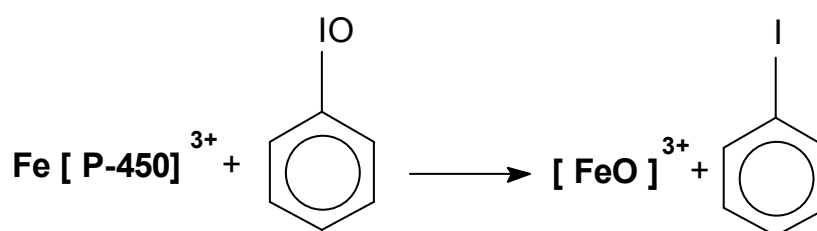
Figura 1.1: Ciclo catalítico do P450 descrito por Dawson¹²

Os 3 primeiros intermediários do ciclo catalítico do citocromo P450 (2-4, Figura 1.1) são muito bem caracterizados. Já os complexos derivados da redução do P450 Fe(II)-O₂ por um elétron não são bem conhecidos, devido ao seu tempo de vida muito curto, o que dificulta o seu estudo por técnicas espectroscópicas convencionais. Acredita-se que o primeiro intermediário derivado desta redução por um elétron seja um complexo férrico peróxido (5), Fe(II)-O-O⁻ ou Fe(II)-O-OH se a transferência de elétron for acompanhada pela protonação da molécula de dioxigênio reduzida. O mecanismo mais provável para a ativação do oxigênio pelo P450 envolve os seguintes passos: (1) clivagem heterolítica da ligação O-O, de um dos possíveis intermediários, Fe(II)-O-OH ou Fe(II)-O-O⁻ (5), formado pela redução de um elétron do complexo Fe(II)-O₂; (2) formação de um complexo ferro-oxo (Fe(V)=O ou Fe(IV)-oxo porfirina π cátion) de alta valência (6) derivado, formalmente, de uma oxidação por dois elétrons do estado férrico, e a ligação de um átomo de oxigênio ao ferro; e (3) transferência do átomo de oxigênio do complexo ferro-oxo (6) para o substrato¹².

O ciclo catalítico longo de oxidação pelo P450 é dificilmente mimetizado. Na oxidação biológica, há uma completa separação entre as espécies ferro-oxo e o agente redutor (NADPH), uma vez que os elétrons de NADPH são transferidos para o grupo heme na cadeia de transferência de elétrons. Nos modelos químicos, a dificuldade em separar a espécie ativa metal-oxo do agente redutor em excesso, explica os baixos rendimentos de oxidação baseados no agente redutor.

O P450 na presença de moléculas doadoras de oxigênio pode provocar a quebra do ciclo, eliminando a participação do NADPH, ou seja, a espécie 2 conduz diretamente para a espécie 6. Este é conhecido como desvio do peróxido ou ciclo curto do citocromo P450. Estas moléculas doadoras de oxigênio podem ser do tipo hidroperóxido alquílico, perácidos, iodosoarenos, óxido de amina, hidrogenoperóxido, hipocloritos ou periodatos. Constatou-se que existem semelhanças consideráveis entre os produtos obtidos nessas reações e aquelas catalisadas por metaloporfirinas sintéticas¹⁰⁻¹⁴. Portanto, os sistemas químicos simples devem mimetizar mais facilmente o ciclo catalítico curto.

A descoberta de que o ciclo longo do P450 poderia ser evitado com o uso de doadores de oxigênio deu um grande impulso no desenvolvimento de sistemas modelos funcionais para o P450. Isto ocorre porque o oxidante ativo deve ser formado diretamente (Equação 1.2).



Equação 1.2: uso do iodosilbenzeno como doador de oxigênio em sistema envolvendo o citocromo P450

Muito se investiu em pesquisa para o melhor entendimento das peculiaridades químicas desse ciclo catalítico curto do P450. Doadores de oxigênio baratos como peróxido de hidrogênio^{15,16} ou hipoclorito de sódio¹⁷⁻¹⁹ foram utilizados na tentativa de melhorar o rendimento do ciclo a um custo financeiro menor.

O sistema, em que se usou o cloreto de [(5, 10, 15, 20-tetrafenil) porfirinato]ferro(III), foi capaz de reproduzir a maioria das reações conduzidas pelo citocromo P450, pelo menos de um ponto de vista qualitativo. O principal problema

encontrado com sistemas similares usando iodossilbenzeno ou outros doadores de oxigênio, e tais catalisadores simples, como cloreto de [(5, 10, 15, 20-tetrafenil)porfirinato]ferro(III) ou cloreto de [(5, 10, 15, 20-tetrafenil)porfirinato]manganês(III), que mais tarde foram chamados de catalisadores de primeira geração, foi a rápida degradação oxidativa dos anéis porfirínicos sob as fortes condições oxidativas usadas nas reações. Embora o cloreto de [(5, 10, 15, 20-tetrafenil)porfirinato]ferro(III) seja a ferroporfirina sintética mais simples, sistemas catalíticos envolvendo tal complexo continuaram a ser estudados e trouxeram contribuições para o entendimento do mecanismo de ação das metaloporfirinas^{14,15}.

Percebeu-se que o efeito da destruição do catalisador durante as reações em que ele atuava estava relacionado com sua estrutura molecular e eletrônica. Dessa forma, a presença de substituintes retiradores de elétrons no anel porfirínico de complexos de ferro e manganês foram estudados. Tal alteração tornou as espécies ativas metal-oxo muito mais eletrofílicas e ativas. No caso do cloreto de {tetrakis [5, 10, 15, 20-(2,6-diclorofenil)porfirinato]}ferro(III) ou cloreto de {tetrakis [5, 10, 15, 20-(2,6-diclorofenil)porfirinato]}manganês(III), os substituintes *orto*-clorofenila forneceram proteção estérica aos carbonos *meso* do anel porfirínico, prevenindo a rápida destruição das metaloporfirinas durante a catálise oxidativa^{13,19}.

Esses estudos relacionando a estrutura molecular e eletrônica dos catalisadores ferro e manganêsporfirínicos com a destruição do mesmo instigaram a síntese e utilização de novos e robustos complexos metaloporfirínicos, as chamadas metaloporfirinas de terceira geração. São assim designados, pois possuem grupos aril e posições beta-pirrólicas substituídas, geralmente por átomos de halogênios. A preparação da primeira poli-halogenometaloporfirina foi relatada por Traylor e Tsuchiya em 1987²⁰.

A presença de substituintes eletronegativos nos complexos porfirínicos torna as espécies metal-oxo mais eletrofílicas e ativas. Isso provoca um significativo aumento na resistência do catalisador, ou seja, fornece maior proteção estérica aos carbonos *meso* do anel porfirínico, prevenindo contra a rápida destruição das porfirinas durante a catálise oxidativa, fato constatado por Boschi²¹ em seus estudos.

O efeito químico e eletroquímico de substituintes eletronegativos nas posições β -pirrólicas sobre a estrutura eletrônica dos complexos porfirínicos, possui fatores chaves que governam o desempenho do catalisador. Em várias publicações, demonstrou-se que porfirinas β -poli-halogenadas mostraram-se muito mais ativas

como catalisadores e significativamente mais resistentes a degradação oxidativa que seus análogos com as posições β -pirról não substituídas por átomos de halogênio. Do ponto de vista do aumento da resistência a degradação oxidativa pode-se inferir que é conferida pela elevação da proteção estérica que os grupos halogênio, mais volumosos que o hidrogênio, conferem ao anel porfirínico como um todo. A presença de substituintes eletronegativos nas posições β -pirrólicas também leva a um aumento significativo do potencial de oxidação da espécie central. Isso, além de favorecer a interação de substratos e doadores de oxigênio com centro metálico, leva à melhora na eficiência desses complexos como catalisadores²⁰⁻²⁸.

Metaloporfirinas poli-halogenadas, contendo substituintes elétrons-receptores (F, Cl, Br, ou SO_3H) nas posições β -pirrólicas têm sido preparadas, obtendo-se catalisadores eficientes e estáveis^{20,22}. O complexo cloreto de [5,10,15,20-tetradiclorofenil]- β -octacloro-porfirinatoferro(III), oxida, por exemplo, o heptano, um alcano linear pouco reativo, levando a maiores rendimentos de heptanol do que o cloreto de [5,10,15,20-tetradiclorofenil]porfirinatoferro(III) (78% e 38% respectivamente), devido ao maior caráter eletrofílico que os β -cloro substituintes conferem ao intermediário ativo metal-oxo^{20, 22}.

Desde a primeira utilização de metaloporfirinas sintéticas como catalisadores na oxidação de hidrocarbonetos, foi observado um grande desenvolvimento na estrutura dos catalisadores, procurando eliminar as suas deficiências. No entanto, anterior ao desenvolvimento destas diferentes gerações de catalisadores, houve o desenvolvimento dos métodos de síntese de porfirinas meso-tetraarilsustituídas, que possibilitou, sem sombra de dúvidas, a síntese da imensa diversidade de porfirinas substituídas encontradas na literatura²⁷⁻³¹.

O uso de compostos modelo, como as ferroporfirinas e manganêsporfirinas, para melhor compreensão de sistemas orgânicos e bioquímicos, principalmente envolvendo as funções do citocromo P450 deu grande impulso para a pesquisa, síntese e uso de outros tipos de metaloporfirinas como, por exemplo, as rutenioporfirinas. Estas têm sido amplamente utilizadas como compostos modelo para tentar estabelecer sistemas miméticos ao dos citocromos e principalmente têm sido empregadas como catalisadores em diversos tipos de reações químicas³²⁻³⁷.

A grande afinidade do complexo de $\text{Ru}^{\text{II}}\text{P}$ (P = porfirina) por O_2 e CO além da possibilidade do rutênio assumir uma variedade de estados de oxidação (II,

III, IV, VI), confere aos complexos rutenioporfirínicos grandes expectativas quanto aos seus usos como catalisadores³⁸. As rutenioporfirinas, diferentemente das análogas de ferro, são geralmente mais estáveis no estado Ru^{IV} na forma de um μ -oxo dímero. O outro estado estável é o Ru^{II} que existe na forma de $Ru^{II}P(CO)(L)$ ou $Ru^{II}P(L)_2$ onde $L = CO, ROH, RCN, R_3P$ ou piridina³⁸.

Rutenioporfirinas assim como outras metaloporfirinas podem ser utilizadas como catalisadores nas reações de epoxidação e oxigenação. Dolphin e colaboradores³⁹ concluíram, já em 1983, que o complexo $Ru(OEP)(PPh_3)Br$ em solução de diclorometano contendo iodosilbenzeno, catalisava, a $25^\circ C$, a oxidação de ciclo-hexano.

Desde os primeiros trabalhos envolvendo rutenioporfirinas, uma ampla variedade de complexos rutenioporfirínicos tem sido investigados como catalisadores na reação de oxidação de hidrocarbonetos³²⁻⁴¹, e em alguns casos existe boa evidência de que a espécie $M=O$ seja o oxidante ativo. O complexo de rutênio(VI) dioxo porfirina da forma $(porph)RuO_2$ onde $porph =$ octaetilporfirina (OEP), tetrafenilporfirina (TPP), tetramesitilporfirina (TMP), oxidam alcenos estereoquimicamente. O mecanismo para a reação catalítica é apresentado no esquema da Figura 1.2; a etapa chave é a desproporcionamento do $(TMP)Ru(IV)$ da espécie ativa em rutênio(VI) e $(TMO)Ru(II)$ solvatado, com posterior reação com O_2 para completar o ciclo catalítico⁴⁰.

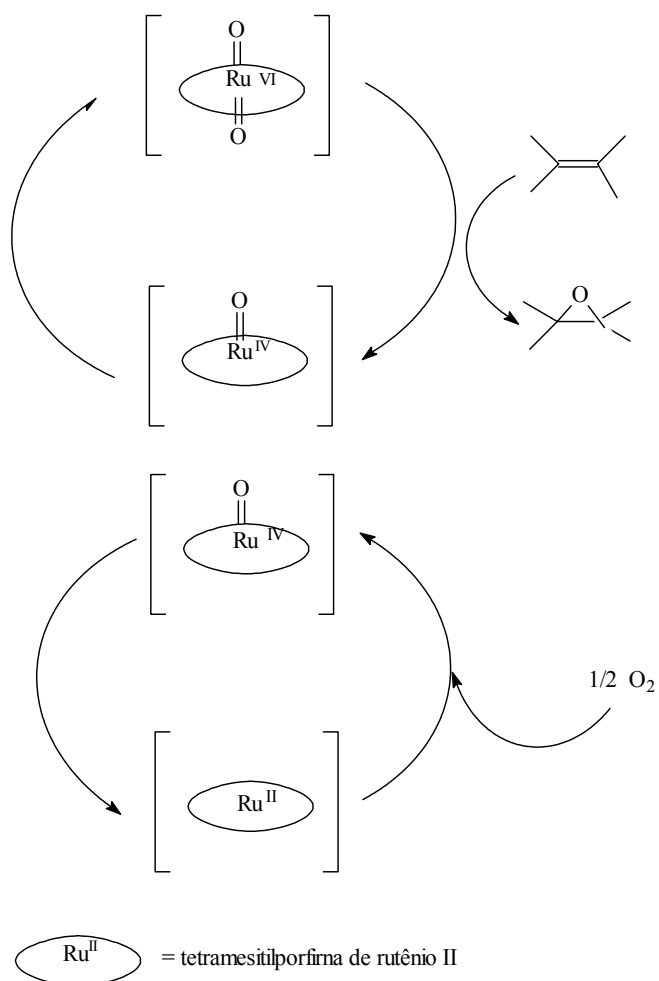


Figura 1.2: Ciclo catalítico envolvendo reação de alkenos⁴⁰

A partir de estudos realizados com rutenioporfirinas halogenadas percebeu-se que este tipo de complexo, mais robusto, catalisa a oxigenação de uma variedade de substratos não reativos em condições brandas em presença de 2,6-dicloropiridina N-óxido em meio aprótico^{42,43}, como pode ser observado com (carbonil)meso-tetraquis(pentafluorfenil)porfirinorutênio(II) na Figura 1.3.

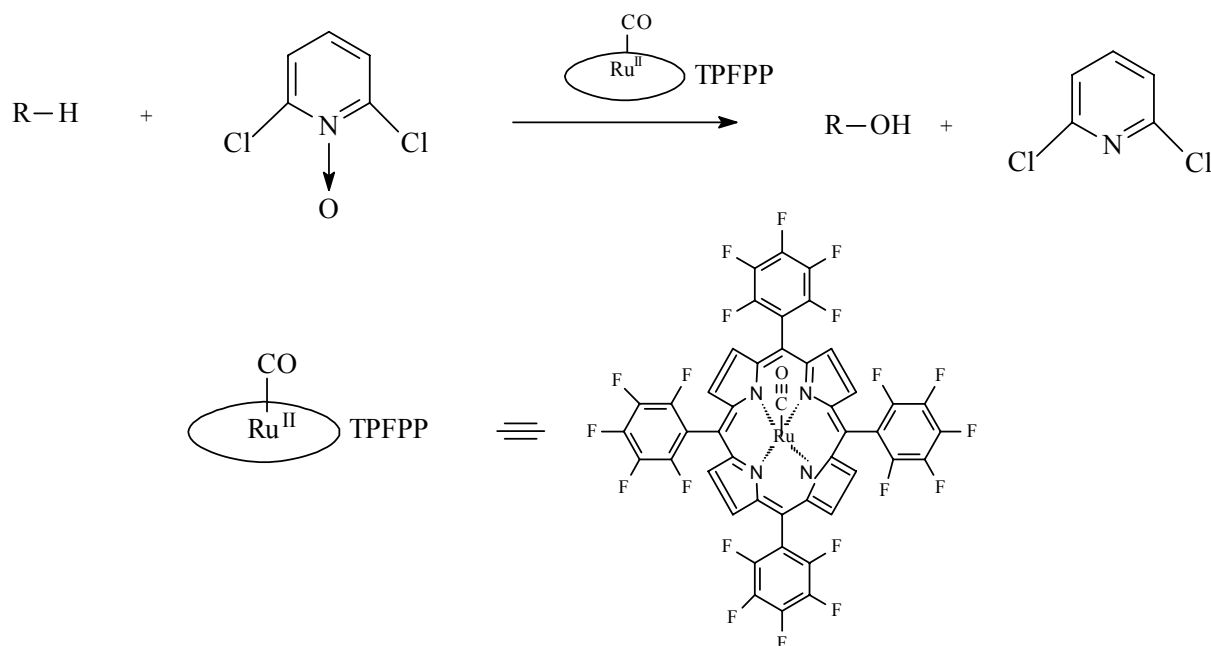


Figura 1.3: Reação de oxigenação de substratos em presença de 2,6-dicloropiridina N-óxido catalisado por (carbonil)meso-tetraquis(pentafluorfenil)porfirinorutenio(II)

Com o uso desse mesmo complexo, (carbonil)meso-tetraquis(pentafluorfenil)porfirinorutenio(II) como catalisador, vários substratos foram oxidados com seletividade e rendimentos considerados muito bons. O quadro a seguir apresenta um resumo dessas reações de oxidação⁴²⁻⁴³.

Quadro 1.1: Reações de oxidação de hidrocarbonetos catalisadas por [Ru(TPFPP)(CO)].

| Substrato ^a | Tempo/min | Produto (% conv.) ^b | Rendimento ^c /% | Velocidade ^d / (TO/min) |
|-------------------------|-----------|---|----------------------------|------------------------------------|
| adamantano | 20 | 1-adamantanol (76.2) adamantano-1,3-diol (7.3) | 91 | 72 |
| adamantano | 120 | 1-adamantanol (61.0) adamantano-1,3-diol (6.0) | 97 | 800 |
| cis-decalina | 25 | (Z)-9-decalo (79.6) (Z)-decal-9,10-diol (4.2) | 90 | 64 |
| trans-decalina | 60 | (E)-9-decalol (25.8) álcool secundário (4.3) cetonas (13.9) | 70 | 4.4 |
| ciclo-hexano | 180 | Ciclo-hexanol (1.6) Ciclo-hexanona (6.7) | 95 | 22 |
| benzeno | 12h | 1,4-benzoquinona (13.3) | 40 | - |
| 1-octano | 60 | 1,2-epoxioctano (96) | 96 | 11 (36) ^e |
| 1-octano/ adamantano | 60 | 1,2-epoxioctano (54) 1-adamantanol (28) | 90 | 9.5 4.8 |
| ciclo-hexeno | 320 | Ciclo-hexeno oxidado (18.2) | - | 0.38 |

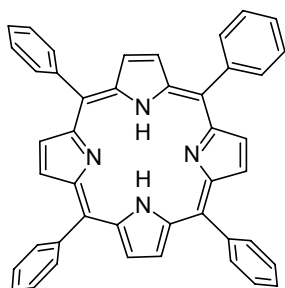
a = [substrato]=[pyCl₂NO]=0,2 molL⁻¹, [Ru^{II}(TPFPP)]= 50.10⁻⁶ molL⁻¹. *b* = % conversão baseada no consumo de substrato. *c* = % rendimento baseado no consumo de pyCl₂NO. *d* = velocidade máxima de oxidação. *e* = [1-octano]=0.01 molL⁻¹, [pyCl₂NO]=0.04 mol L⁻¹, [Ru^{II}(TPFPP)]= 50.10⁻⁶ mol L⁻¹, velocidade máxima = 36 TO/min.

Esses relatos da literatura nos encorajam a estudar sistemas catalíticos para a oxidação de substratos pouco reativos como o ciclo-hexano, ou mesmo substratos como o adamantano ou o (Z)-cicloocteno, envolvendo catalisadores rutenioporfirínicos de terceira geração onde se espera uma alta estabilidade do catalisador com relação a destruição e, em conseqüência, uma melhor eficiência do processo catalítico como um todo.

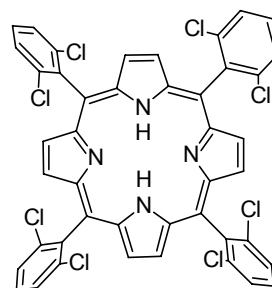
2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

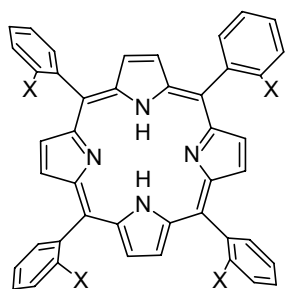
- Sintetizar os dos ligantes porfirínicos: mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina; meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-21H, 23H-porfirina; meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina; meso-tetraquis(2-clorofenil)-21H, 23H-porfirina; meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina; meso-tetraquis(4-clorofenil)-21H, 23H-porfirina conforme Figura 2.1. Esses ligantes foram sintetizados com a finalidade de servirem como reagentes de partida para síntese de complexos porfirínicos.



mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina.

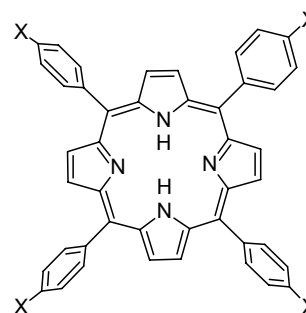


meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-21H, 23H-porfirina



X= Br → meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina

X= Cl → meso-tetraquis(2-clorofenil)-21H, 23H-porfirina.



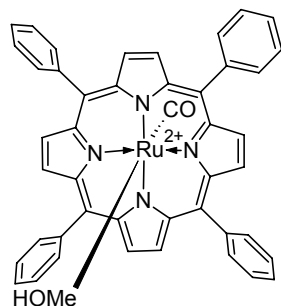
X= Br → meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina.

X= Cl → meso-tetraquis(4-clorofenil)-21H, 23H-porfirina.

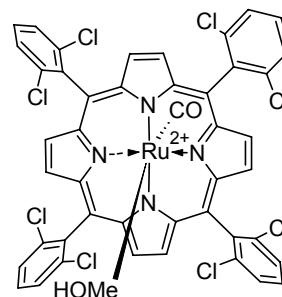
Figura 2.1: Representação dos ligantes sintetizados

- Obter os de complexos rutenioporfirínicos de primeira e segunda gerações: (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II), (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinorutenio(II), (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinato]rutenio(II), (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(2-clorofenil)rutenio(II), (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinato]rutenio(II), (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(4-clorofenil)rutenio(II).

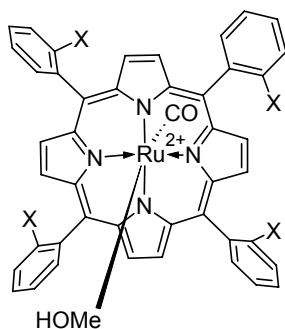
clorofenil)porfirinato]rutenio(II) (Figura 2.2) para serem utilizados como catalisadores de reações de oxidação de substratos orgânicos além de precursores para síntese de complexos de terceira geração.



(carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II)

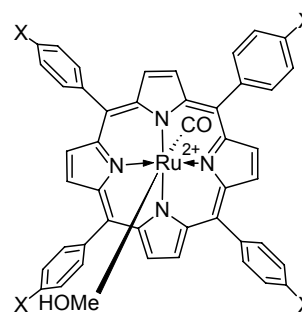


(carbonil)(metanol meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinorutenio(II)



X = Br → (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinorutenio(II)

X = Cl → (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2-clorofenil)porfirinorutenio(II)

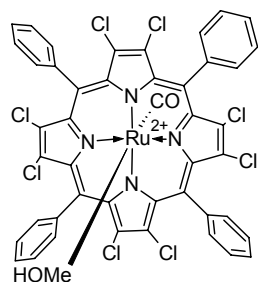


X = Br → (carbonil)(metanol meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinorutenio(II)

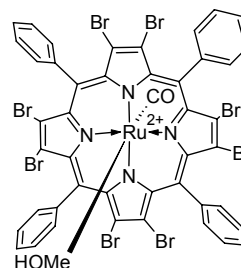
X = Cl → (carbonil)(metanol meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinorutenio(II)

Figura 2.2: Complexos rutenioporfirínicos não poli-halogenados sintetizados.

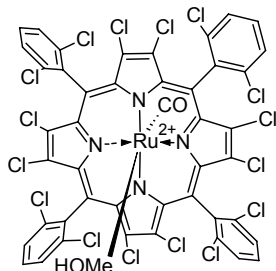
- Obter de complexos rutenioporfirínicos inéditos, de terceira geração, contendo átomos de cloro ou bromo nas posições *beta* pirrólicas conforme ilustrado na Figura 2.3.



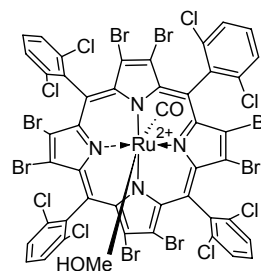
(carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -
octacloroporfirinatorutenio(II)



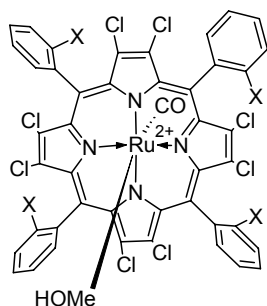
(carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -
octabromoporfirinatorutenio(II)



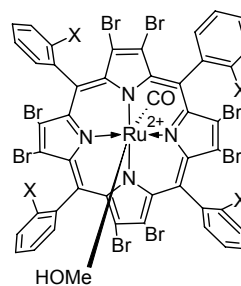
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -
octacloroporfirinatorutenio(II)



(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -
octabromoporfirinatorutenio(II)



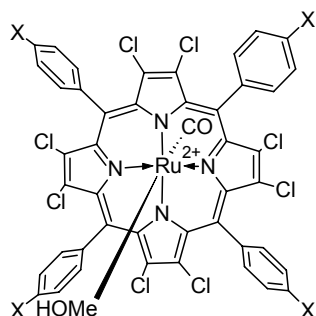
X = Br \rightarrow (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -
octacloroporfirinatorutenio(II)



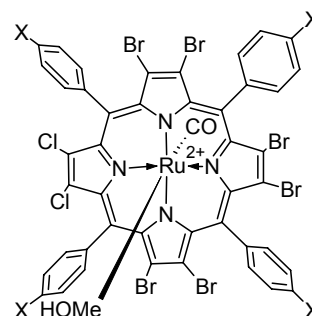
X = Br \rightarrow (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -
octabromoporfirinatorutenio(II)

X = Cl \rightarrow (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -
octacloroporfirinatorutenio(II)

X = Cl \rightarrow (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -
octabromoporfirinatorutenio(II)



X = Br \rightarrow (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -
octacloroporfirinatorutenio(II)



X = Br \rightarrow (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -
octabromoporfirinatorutenio(II)

X = Cl \rightarrow (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -
octacloroporfirinatorutenio(II)

X = Cl \rightarrow (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -
octabromoporfirinatorutenio(II)

Figura 2.3: Complexos rutenioporfirínicos de terceira geração sintetizados.

- Realizar reações de oxidação de ciclo-hexano, adamantano e (Z)-cicloocteno, usando os catalisadores rutenioporfirínicos preparados, e comparar os resultados obtidos para os diferentes complexos usados. A escolha dos substratos vem ao encontro ao estudo da eficiência dos catalisadores em clivar ligações C-H de um cicloalcano simples, no caso do ciclo-hexano
- Determinar a seletividade dos catalisadores em relação às ligações saturadas C-H secundárias e terciárias, no caso do adamantano;
- Determinar a estabilidade relativa e eficiência dos complexos sintetizados como catalisadores, no caso do (Z)-cicloocteno;
- Estocagem de todos os complexos sintetizados por um período de 2 anos e posterior uso como catalisadores em reações de oxidação de ciclo-hexano, adamantano e (Z)-cicloocteno. Tal período tem o objetivo de verificar o efeito do envelhecimento do catalisador sobre as propriedades catalíticas;
- Uso de diferentes oxidantes como iodosilbenzeno, peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio com o objetivo de estabelecer relações custo-benefício entre diferentes doadores de oxigênio;

3. REAGENTES E TÉCNICAS DE ANÁLISE

3.1 Solventes e reagentes

A Tabela 3.1 apresenta a relação dos principais reagentes e solventes usados para a realização dos trabalhos experimentais. Essa tabela foi construída usando-se ordem alfabética de classificação e considerando os reagentes mais utilizados, em quantidades e importância, durante o trabalho como critério de relação.

Tabela 3.1: Relação de reagentes e solventes usados

| SOLVENTE/REAGENTE | PROCEDÊNCIA/OBSERVAÇÃO | USO |
|--|-----------------------------------|--|
| 1-Adamantanol | Acros Organics -Pureza de 99%. | Padrão interno |
| 2-Adamantanol | Acros Organics - Pureza de 97%. | Padrão interno |
| 2-Adamantanona | Acros Organics - Pureza de 99,9 % | Padrão interno |
| 2-bromobenzaldeído, 2-clorobenzaldeído, 4-bromobenzaldeído, 4-clorobenzaldeído, 2,6 diclorobenzaldeído | Aldrich | Como reagente na síntese dos ligantes |
| 2-metoxietanol | Fluka – pureza de 99% | Como solvente na síntese dos complexos rutenioporfirínicos |
| Acetona | Synth | Usado para lavar vidraria |
| Ácido acético glacial | VETEC | Síntese dos ligantes |
| Ácido fórmico | Synth – título de 88% | Como reagente para geração de monóxido de carbono. |
| Ácido sulfúrico | Synth – título de 95-98% | Como reagente para geração de monóxido de carbono e durante a purificação do diclorometano |

| | | |
|--------------------------------|---|---|
| Adamantano | Acros Organics - Pureza de 99,9 %. | Como substrato durante as reações catalíticas |
| Álcool etílico comercial | | Usado para lavar vidraria |
| Ciclo-hexano. | Aldrich – pureza 99,9% HPLC | Como substrato durante as reações catalíticas |
| Ciclo-hexanol e Ciclo-hexanona | Aldrich – pureza 99% e 99,8% respectivamente | Padrão interno |
| Ciclooctanol | Acros Organics - Pureza de 99% | Padrão interno |
| Ciclooctanona | Acros Organics - Pureza de 98% | Padrão interno |
| (Z)-cicloocteno | Acros Organics - Pureza de 95,9 % | Como substrato durante as reações catalíticas |
| Diacetato de iodobenzeno | Aldrich – pureza de 98% | Como reagente para produção de iodossilbenzeno. |
| Diclorometano puro e seco | Originalmente: Tambor com 200 L. Foi tratado de acordo com metodologia citada em Morita ³⁴ | <ul style="list-style-type: none"> • Como solvente na síntese de ligantes; • Como eluente em coluna cromatográfica; • Como solvente para realização de espectros de absorção na região do ultravioleta/visível e nas reações catalíticas |
| Hexadecano anidro | ALDRICH - Pureza de 99 % | Padrão interno |
| Hidróxido de sódio | Synth | Como reagente para produção de iodossilbenzeno. |
| Hipoclorito de sódio | Doação da Carbocloro SA (6,7% de cloro ativo) | Oxidante nas reações catalisadas |

| | | |
|--|--|---|
| Iodeto de potássio, tiosulfato de sódio e amido solúvel. | Synth | Na padronização do iodossilbenzeno. |
| Metanol, hexano, ciclo-hexano e clorofórmio | Synth. Foram utilizados após destilação fracionada | Na forma pura ou de mistura como fase móvel em colunas cromatográficas para a purificação dos ligantes e/ou complexos |
| N-bromossuccinamida | Acros Organics- Pureza de 98 % | Reagente de poli-bromação |
| N-clorossuccinamida | Acros Organics - Pureza de 99 % | Reagente de poli-cloração |
| n-octanol | Aldrich – pureza 99% | Padrão interno |
| Óxido de (Z)-cicloocteno | Acros Organics - Pureza de 99% | Padrão interno |
| Peróxido de hidrogênio | Synth | Oxidante nas reações catalisadas |
| Pirrol | Acros Organics Foi destilado à pressão reduzida antes do uso | Como reagente na síntese dos ligantes |
| Sílica Gel 60 / Óxido de alumínio | Fluka | Como fase estacionária de colunas cromatográficas durante a purificação dos ligantes e complexos |
| Tricloreto de rutênio hidratado | Aldrich – pureza de 98% | Como reagente na síntese dos complexos de rutênio. |

3.1.1 Tratamento do diclorometano

O tratamento do diclorometano utilizado como solvente no preparo de soluções ou como solvente nas reações catalisadas consistiu em:

- Destilação fracionada do diclorometano comercial;
- Agitação do destilado por 6 horas em ácido sulfúrico PA;
- Destilação fracionada;
- Agitação do destilado anterior por 6 horas com hidróxido de sódio PA;
- Destilação fracionada;
- Agitação do destilado anterior por 1 hora em meio de pentóxido de fósforo;
- Destilação fracionada e armazenamento em frascos escuros contendo peneira molecular de 3 ângstrons.

Essa metodologia, desenvolvida especialmente para tratamento do diclorometano utilizado nesse trabalho, se mostrou adequada aos interesses gerais que eram obter o diclorometano o mais puro e livre de água possível.

3.2 Técnicas utilizadas para caracterização e análise de compostos

3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Equipamento: Utilizou-se um espectrômetro marca Hewlett Packard, modelo 8452A.

Os espectros foram obtidos usando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico e capacidade de 3 mL. As amostras foram solubilizadas em diclorometano tratado (10^{-1} mol L⁻¹) e posteriormente foram diluídas para concentrações da ordem de 10^{-2} mol L⁻¹ a 10^{-5} mol L⁻¹ em diclorometano também tratado.

3.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Equipamento: Utilizou-se um espectrômetro Bruker de 9,3T

As amostras foram solubilizadas (até saturação) em clorofórmio deuterado onde se registrou os espectros de ^1H .

3.2.3 Análise elementar

Equipamento: Utilizou-se um equipamento da marca Fisons modelo EA 1108

Realizou-se análise de carbono, nitrogênio e hidrogênio.

3.2.4 Cromatografia a gás

Equipamento: Cromatógrafo Shimadzu modelo GC-17A, interfaceado a um microcomputador, por meio de CBM102 Shimadzu; equipado com detector de ionização de chama, e coluna capilar de 25 metros de comprimento e 0,22mm de diâmetro, preenchida com fase polar CBP20. Essa aparelhagem permitiu qualificar e quantificar os produtos de oxidação e/ou epoxidação dos substratos ciclo-hexano, adamantano e (Z)-cicloocteno.

Os cromatogramas foram refinados por meio de software fornecido pela Shimadzu. Por meio das áreas dos picos registrados referentes ao padrão e as amostras, realizou-se todos os cálculos para determinação da porcentagem de formação de produtos durante as reações catalíticas.

As condições de análise são apresentadas na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 – Condições de análise e equipamento usadas para quantificação dos produtos das reações de oxidação:

| Especificações | Condições |
|--|-------------------|
| Divisor de amostra (split) | 30,0 mL / minuto |
| Detector (Ar sintético) | 300,0 mL / minuto |
| Detector (Gás auxiliar – N ₂) | 30,0 mL / minuto |
| Detector (Gás de queima – H ₂) | 30,0 mL / minuto |
| Injetor | 200 °C |
| Detector | 250 °C |
| Coluna | 90 °C |

3.2.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Equipamento: Utilizou-se um espectrofotômetro fabricado pela Bomem-Michelson, modelo MB 102 interfaceado a computador com software adequado para tratamento de resultados.

Pastilhas usando brometo de potássio e amostra na proporção mássica de 100:1 preparadas minutos antes das análises, para o caso de compostos não contendo metais. Pastilhas usando iodeto de cério e amostra na proporção mássica de 100:1 preparadas minutos antes das análises, para o caso de compostos contendo metais.

3.2.6 Cromatografia em camada delgada (CCD)/coluna

Placas cromatográficas tendo sílica como suporte, foram confeccionadas e utilizadas para verificar a presença de impurezas e acompanhar a reação entre ligantes e metais na formação dos complexos.

Colunas de separação para purificação dos complexos rutenioporfirínicos foram montadas usando-se óxido de alumínio neutro como fase estacionária e misturas de metanol/ciclo-hexano/diclorometano como eluentes.

3.2.7 Padronização interna do cromatógrafo.

Foram preparados 4 padrões com as concentrações dos produtos entre $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para construção de curvas de calibração, testando-se a linearidade de resposta e limite de detecção do aparelho. Usou-se o método do padrão interno^{44, 45} e a concentração do padrão foi mantida fixa em $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Através dos valores de relação de áreas e relação de massas e da Equação 3.1 fez-se a calibração do cromatógrafo a gás para obtenção dos fatores de resposta do detector, obtidos através de gráficos de área versus concentração.

O método da padronização interna é o menos sensível a erros de injeção (flutuação de volumes) e variações instrumentais, é, portanto, o melhor método para análise quantitativa, apesar de ser o mais trabalhoso.

$$m_{(produto)} = \frac{\left[\frac{A_{(produto)}}{A_{(padrão)}} \pm f \right] \cdot m_{(padrão)}}{F} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde, $A_{produto}$ e $A_{padrão}$ = área do produto e padrão, respectivamente; $m_{produto}$ e $m_{padrão}$ = massa do produto e padrão, respectivamente; f = fator linear de correção e F = fator angular de correção.

3.2.8 Determinação do Coeficiente de Absortividade Molar (ϵ)

O coeficiente de absortividade molar dos complexos foi determinado preparando-se soluções, em diversas concentrações, em diclorometano tratado, a partir de solução estoque de concentração da ordem de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Seus espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram registrados de modo a determinar a absorbância da banda Soret. Com base na absorção da banda Soret e auxílio da lei de Lambert-Beer (Equação 3.2) calcularam-se os valores de ϵ para os complexos.

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \times C \times b \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde

I_0 = intensidade da luz incidente

I = intensidade da luz transmitida

ε = absorvidade molar

b = caminho ótico

A = absorbância

A Tabela 3.3 mostra os valores de absorvidade molar obtidos para os complexos sintetizados. Os cálculos foram baseados na banda Soret e em todos os espectros utilizados na realização desses cálculos o máximo de absorbância para essa banda foi de 1,4.

Tabela 3.3: Valores de absorvidade molar, baseados na banda Soret, para os complexos obtidos. Usou-se diclorometano tratado como solvente.

| Complexo | $\varepsilon/10^5 \text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ |
|---|---|
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinatorutenio(II) | 1,82 |
| (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinatorutenio(II) | 1,75 |
| (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinatorutenio(II) | 1,74 |
| (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(2-clorofenil)porfirinatorutenio(II) | 1,61 |
| (carbonil)(metanol meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinatorutenio(II) | 1,60 |
| (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinatorutenio(II) | 1,52 |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 1,75 |
| (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 1,67 |
| (carbonil)(metanol meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 1,65 |
| (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 1,58 |
| (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 1,56 |
| (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 1,48 |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 1,77 |
| (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 1,69 |
| (carbonil)(metanol meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 1,68 |
| (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 1,60 |
| (carbonil)(metanol) meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 1,56 |
| (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 1,45 |

3.2.9 Determinação da porcentagem de recuperação dos catalisadores

O estudo da recuperação dos catalisadores foi realizado após as reações de catálise. Por meio de espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível, foi medida a intensidade da banda Soret de cada complexo. Em seguida, de posse dos valores da absorvidade molar de cada um e usando-se a Equação 3.2 calculou-se a taxa de recuperação de cada catalisador.

3.2.10 Estudos de atividade catalítica

Todos os testes catalíticos para a determinação das melhores condições de catálise, incluindo os próprios ensaios catalíticos foram realizados em frascos especiais para a reação de 3 mL de capacidade, de vidro, contendo tampa com septo de teflon interfaceado com silicone. Os reagentes e solventes foram desaerados com argônio puro e seco, antes da sua mistura neste frasco especial.

Os estudos catalíticos foram feitos com duas diferentes proporções de doador de oxigênio e de catalisador (as proporções encontram-se nos resultados). Calculou-se a massa de complexo (catalisador) para que fosse obtida uma concentração de 10^{-4} mol L⁻¹.

Doador de oxigênio sólido (iodosilbenzeno): Em frasco especial de 3mL de capacidade, contendo tampa com septo de teflon faceado com silicone, pesou-se o doador e o catalisador desaerando-se seu conteúdo por 30 minutos com argônio. Adicionaram-se 250µL de diclorometano e 250µL do substrato desejado (ciclo-hexano, (Z)-cicloocteno ou adamantano) também desaerados. Submeteu-se o frasco a 1 minuto de agitação por ultra-som e a 30 minutos de agitação mecânica. Adicionaram-se 100µL de solução (10^{-2} mol L⁻¹) de n-octanol (quando foi utilizado ciclo-hexano) ou hexadecano (para os demais substratos) em diclorometano desaerado.

Doadores de oxigênio em solução (peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio): Em frasco especial, contendo tampa com septo de teflon faceado com silicone, pesou-se o catalisador desaerando-se o frasco por 30 minutos com argônio.

Adicionaram-se 250 μ L de diclorometano e 250 μ L do substrato desejado (ciclo-hexano, (Z)-cicloocteno ou adamantano) também desaerados. Submeteu-se o frasco a 1 minuto de agitação por ultra-som e a 30 minutos de agitação mecânica. Durante o tempo total de agitação (31 minutos) um volume conhecido de peróxido de hidrogênio e/ou o hipoclorito de sódio foi adicionado. Adicionaram-se 100 μ L de solução (10^{-2} mol L $^{-1}$) de n-octanol (quando foi utilizado ciclo-hexano) ou hexadecano (para os demais substratos) em diclorometano desaerado.

Todos os doadores foram padronizados antes de sua utilização.

3.2.11 Adição de mais oxidante durante as reações catalisadas

Quando houve necessidade de adição de iodossilbenzeno suplementar, a quantidade desejada foi pesada em um frasco semelhante àquele em que a reação se processava. O iodossilbenzeno foi submetido a atmosfera de argônio por 30 minutos e então toda a reação do frasco original foi transferida, por meio de seringa, para o novo frasco.

Adições de hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio foram feitas diretamente no frasco reacional na forma de pequenas alíquotas.

3.2.12 Armazenagem dos complexos sintetizados

Todos os complexos foram armazenados em frascos de vidro escuros em dessecador com vácuo.

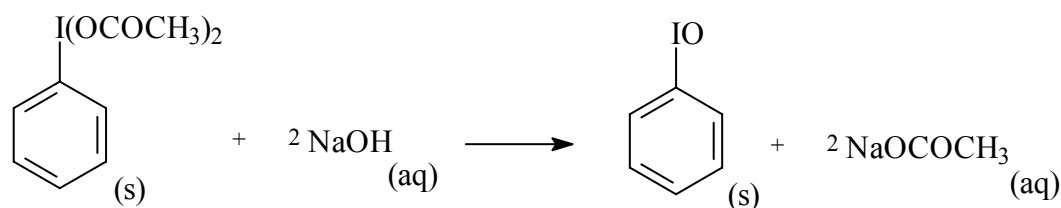
Essa técnica foi utilizada também para armazenar esses complexos pelo período de dois anos a fim de que fosse realizada comparação da eficiência desses complexos “envelhecidos” com a eficiência dos catalisadores recém preparados, sob as mesmas condições de reação.

3.3 Padronizações dos doadores de oxigênio

3.3.1 Iodosilbenzeno

O iodosilbenzeno foi sintetizado pelo método de hidrólise alcalina do diacetato de iodobenzeno⁴⁶ (Equação 3.3) e quantificado por método iodométrico⁴⁷

Em um copo de Béquer contendo 2,0 g ($6,2094 \cdot 10^{-2}$ mol) de diacetato de iodobenzeno adicionaram-se gradativamente 10,0 mL de hidróxido de sódio 3 mol.L^{-1} , com agitação mecânica e com a ajuda de um bastão de vidro. Formou-se uma massa pastosa de cor amarelada, que foi agitada durante 15 minutos e em seguida deixada em repouso por 60 minutos (para completar a reação). À mistura foram adicionados 6,5 mL de água destilada, sob agitação vigorosa. O iodosilbenzeno foi em seguida filtrado e seco em funil de Büchner (por volta de três horas). O sólido seco foi deixado em um dessecador, sendo posteriormente transferido para um frasco protegido da luz (coberto com papel alumínio) sob atmosfera de nitrogênio e guardado num freezer.



Equação 3.3: Síntese do iodosilbenzeno

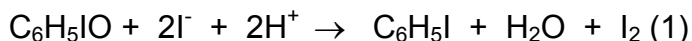
Para a determinação da pureza do iodosilbenzeno, procedeu-se segundo a técnica iodométrica descrita por Lucas⁴⁷.

Cerca de 10,0 mg de iodosilbenzeno foram dissolvidos em 10,0 mL de metanol, em um frasco de Erlenmeyer de 100 mL com tampa. A esta solução foram adicionados seqüencialmente: 40 mL de água deionizada previamente fervida; 1,0 mL de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 0,10 g de bicarbonato de sódio, aproximadamente 0,2 g de bórax e 0,20 g de iodeto de potássio. O frasco de Erlenmeyer foi tampado e a mistura agitada magneticamente por 20 minutos, em banho de gelo, na ausência de luz. A mistura foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio com agitação mecânica até se observar mudança de cor de amarelo intenso para amarelo claro, quando, então, foi adicionada a solução de amido 2% como indicador, tornando a solução azul escura. A titulação foi prosseguida até o desaparecimento da cor.

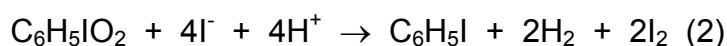
Para preparar a solução de tiosulfato de sódio pentahidratado $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pesou-se $2,5 \text{ g}$ de cristais de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e completou-se o volume a 100 mL num balão volumétrico, com água destilada e fervida. Adicionaram-se $0,01 \text{ g}$ de carbonato de sódio e 1 gota de clorofórmio para garantir a estabilidade da solução. A solução foi mantida na geladeira.

A solução de tiosulfato de sódio foi padronizada com iodato de potássio (padrão primário). Para isso pesaram-se exatamente $0,14\text{-}0,15 \text{ g}$ de iodato de potássio puro e seco, dissolveu-se em 25 mL de água destilada fervida e fria, acrescentaram-se 2 g de iodeto de potássio isento de iodato e 5 mL de ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1} . Titulou-se, com solução de tiosulfato, o iodo liberado, com agitação constante. Quando a cor do líquido tornou-se amarelo-claro, diluiu-se a aproximadamente 200 mL com água destilada, adicionaram-se 2 mL de solução de amido 2% e continuou-se a titular até que a cor virasse do azul para o incolor. Repetiu-se a titulação com outras duas amostras de mesmo peso de iodato de potássio

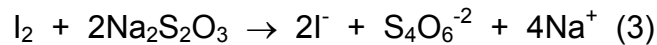
O iodosilbenzeno na presença de iodeto de potássio em meio ácido libera iodo que é titulado com tiosulfato de sódio (reação 1).



Esta titulação iodométrica foi feita na presença de tetraborato de sódio para evitar que a impureza, iodoxibenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$), geralmente presente no iodosilbenzeno, também fosse determinada. O bórax eleva o pH do meio ($\text{pH} \sim 10$) e impede a reação do iodeto com iodoxibenzeno (reação 2). A titulação também foi desenvolvida na presença de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), para assegurar a atmosfera de CO_2 e evitar a reação paralela do O_2 com iodosilbenzeno.



O iodo obtido a partir do iodosilbenzeno é, portanto, titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio, na presença de amido como indicador (reação 3).



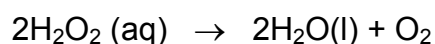
A partir das titulações foi possível encontrar pureza mínima de 95% e máxima de 98% para o iodossilbenzeno. Tal variação é devido às diversas sínteses efetuadas toda vez que esse composto esgotava devido às diversas sínteses.

3.3.2 Determinação iodométrica de cloro ativo no hipoclorito de sódio⁴⁸

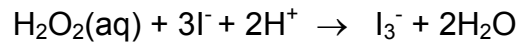
Transferiu-se, mediante pipeta volumétrica, uma alíquota de 10 mL da amostra de hipoclorito de sódio, cuja concentração de cloro ativo se desejava determinar, para um béquer de 50 mL, previamente pesado, e determinou-se, com auxílio de balança analítica, a massa da amostra. Em seguida, transferiu-se quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 100 mL. Completou-se o volume até a marca com água destilada. Em um Erlenmeyer de 150 mL, adicionou-se 30 mL de água destilada, 10 mL de iodeto de potássio 10 % (m/v) e 10 mL da solução diluída da amostra. Em seguida, adicionou-se 5 mL de ácido acético glacial, e iniciou-se a titulação com solução de tiosulfato de sódio padronizada até que a solução se tornasse levemente amarelada. Neste ponto, adicionou-se 1 mL de solução de amido 1 % (m/v) e continuou-se a titulação até que a solução se tornasse incolor. Anotou-se o volume equivalente e efetuaram-se mais duas determinações. Determinou-se, então, a porcentagem de cloro ativo (6,4% em volume).

3.3.3 Determinação iodométrica do Peróxido de hidrogênio⁴⁸

O peróxido de hidrogênio é normalmente encontrado na forma de soluções aquosas denominadas de água oxigenada, cujos teores são expressos em volumes. Esta terminologia significa o volume de oxigênio quando 1 unidade de volume da solução de água oxigenada é decomposta por aquecimento. Assim, 1 mL de uma solução de 100 volumes equivale a produzir por decomposição térmica, 100 mL de oxigênio nas condições normais de temperatura e pressão, CNTP:



O peróxido de hidrogênio reage com o íon iodeto em meio ácido gerando quantitativamente o íon triiodeto de acordo com a reação:



E o íon triiodeto liberado é titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio

Uma alíquota da amostra do peróxido de hidrogênio concentrado foi diluída para 250 mL. Em seguida, transferiu-se 10 mL dessa solução para um frasco de Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução de ácido sulfúrico $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e 15 mL de solução de iodeto de potássio 10 %.(m/v). Deixou-se o frasco de Erlenmeyer tampado e em repouso por 15 minutos em banho de gelo. Titulou-se com solução padronizada de tiosulfato de sódio. Quando a solução ficou levemente amarelada adicionou-se 1,0 mL de solução de amido 1 % (m/v). Continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul do complexo iodo-amido. O teor foi de 32,0%(m/v).

4. PROTOCOLOS EXPERIMENTAIS

4.1 Sínteses

Todas as sínteses e purificações foram realizadas na ausência de luz para evitar a degradação dos compostos formados.

4.1.1 Síntese dos ligantes porfirínicos⁴⁹

Os ligantes: mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina, meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-21H, 23H-porfirina, meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina, meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina, meso-tetraquis(2-clorofenil)-21H, 23H-porfirina e meso-tetraquis(4-clorofenil)-21H, 23H-porfirina foram sintetizados pelo método do ácido acético⁴⁹. Em um balão de fundo redondo com capacidade para 250mL, contendo 150mL de ácido acético (C₂H₄O₂), adicionou-se pirrol (C₄H₅N), recentemente destilado, juntamente com o aldeído de interesse em quantidades equimolares. Em seguida conectou-se um condensador de refluxo ao balão. Aqueceu-se a mistura com uma manta de aquecimento até que iniciasse suave refluxo, então foi mantido o refluxo durante uma hora.

Após esse tempo, cessou-se o aquecimento deixando-se a mistura resfriar até a temperatura ambiente e, em seguida, adicionou-se 15 mL de metanol e colocou-se o balão de fundo redondo em um banho de gelo. Os cristais formados foram filtrados utilizando-se funil de placa sinterizada. Lavaram-se os cristais com metanol gelado a fim de retirar as impurezas formadas na reação, e finalmente o ligante foi armazenado em dessecador, protegidos da luz.

4.1.2 Síntese dos complexos rutenioporfirínicos inéditos de primeira e segunda gerações.

As sínteses dos complexos rutenioporfirínicos de primeira e segunda gerações: (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinorutenio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinorutenio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-

clorofenil)porfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinatorutenio(II) e (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinatorutenio(II) foram realizadas através da reação do ligante, previamente sintetizado, com tricloreto de rutênio(III), $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, em 2-metoxietanol segundo as metodologias descritas por Collman⁵⁰, Adler & Longo⁵¹, Ibers⁵², Groves⁴⁰ e Spiro⁵³.

Tricloreto de rutênio(III) e o ligante porfirínico foram adicionados a um balão contendo 2-metoxietanol. Manteve-se o meio de reação sob refluxo e atmosfera de monóxido de carbono gerado através da reação de ácido sulfúrico PA e fórmico PA.

A temperatura do meio reacional foi mantida em 122-124 °C (faixa de ebulição do solvente) durante toda reação. As reações de metalação foram monitoradas por espectrometria de absorção na região do ultravioleta-visível.

A purificação da metaloporfirina se fez em coluna de óxido de alumínio neutro usando mistura de diclorometano/hexano/metanol na proporção, em volume, de 1:1:0,5 como eluente. A metaloporfirina primeiramente foi percolada em uma pré-coluna de sílica gel 60 (2,5cm de diâmetro e 10 cm de comprimento) usando-se diclorometano/hexano na proporção, em volume, 1:1 como eluente para se retirar o excesso do sal metálico utilizado. Após esta pré-coluna, os complexos foram percolados em uma coluna (2,5cm de diâmetro e 40cm de comprimento) de óxido de alumínio neutro usando-se misturas de diclorometano/hexano/metanol na proporção, em volume, de 1:1:0.5 como eluente. Após evaporação do solvente obteve-se o sólido purificado.

4.1.3 Síntese dos complexos rutenioporfirínicos de terceira geração (complexos poli-halogenados).

A síntese dos complexos, inéditos, de terceira geração com grupos halogênio na posição β -pirrólica foi realizada de duas maneiras, denominadas aqui por método indireto e método direto.

4.1.4 Síntese dos complexos de terceira geração: método indireto²⁵, 54, 55

Inicialmente sintetizou-se o ligante porfirínico de interesse através de metodologia descrita no item 4.1.1 Posteriormente procedeu-se a síntese do complexo porfirínico de zinco. Dissolveu-se o ligante de interesse em uma mistura, aquecida à temperatura de ebulição, de diclorometano e metanol na proporção de 1:1 (volume/volume). Acrescentou-se solução de acetato de zinco em metanol, previamente aquecido. Refluxou-se a solução por duas horas acompanhando sua evolução através de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível. Ao final, realizou-se a purificação do complexo zincoporfirínico em coluna de óxido de alumínio neutro usando ciclo-hexano como eluente. O complexo foi caracterizado através de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, infravermelho e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

Dissolveu-se o complexo zincoporfirínico em 100 mL de tetracloreto de carbono. Acrescentou-se N-bromossuccinamida ou N-clorossuccinamida, de acordo com a β -halogenação de interesse. Usou-se a relação molar de 1:10 entre o complexo de zinco e o reagente para a β -halogenação. Refluxou-se o sistema, sob fluxo de nitrogênio, por 5 horas monitorando a reação por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível. Após 12 horas a temperatura ambiente, evaporou-se o solvente e purificou-se o sólido obtido em coluna de óxido de alumínio neutro usando tetracloreto de carbono como eluente. O complexo foi caracterizado por de RMN ¹H, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise elementar CHN.

Para a remoção do íon metálico do complexo, dissolveu-se a zincoporfirina poli-halogenada em diclorometano. Acrescentou-se ácido trifluoracético PA e agitou-se o sistema por cerca de 5 horas. Após 30 minutos em banho de gelo, separou-se a fase orgânica da aquosa. Lavou-se esta primeira fase por 3 vezes com água e solução saturada de bicarbonato de sódio. Separando-se a fase orgânica, secou-a com sulfato de sódio anidro, filtrou-a e evaporou-a. O sólido obtido foi purificado em coluna de óxido de alumínio neutro usando tetracloreto de carbono como eluente. O ligante foi caracterizado através de RMN ¹H,

espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, infravermelho e análise elementar CHN.

De posse do ligante poli-halogenado procedeu-se a metalação desse com rutênio de acordo com procedimento análogo ao relatado no item 4.1.2.

Os complexos sintetizados por essa metodologia foram: (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloroporfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol mesotetrafenil- β -octabromoporfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II), (carbonil)(metanol meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) e (carbonil)(metanol meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II).

4.1.5 Síntese dos complexos de terceira geração: método direto

Em virtude do grande número de etapas e dificuldades da metodologia usada no método indireto, desenvolveu-se metodologia própria, sem similar na literatura consultada, para obtenção direta de complexos rutenioporfirínicos poli-halogenados (os mesmos citados no item 4.1.4).

Inicialmente, sintetizou-se o ligante porfirínico de interesse pela metodologia descrita no item 4.1.1. Posteriormente procedeu-se a síntese do complexo rutenioporfirínico de acordo com procedimento análogo ao relatado no item 4.1.2.

Dissolveu-se o complexo rutenioporfirínico em 100 mL de tetracloreto de carbono. Acrescentou-se N-bromossuccinamida ou N-clorossuccinamida, de acordo com a β -halogenação de interesse. Usou-se a relação molar de 1:15 entre o complexo de rutênio e o reagente para a β -halogenação. Refluxou-se o sistema, sob

fluxo de nitrogênio, por 5 horas acompanhando a evolução da reação por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível. Acrescentou-se 3mL de metanol. Após 12 horas a temperatura ambiente, evaporou-se o solvente e purificou-se o sólido obtido em coluna de óxido de alumínio neutro usando ciclo-hexano e metanol como eluentes. Os complexos foram caracterizados por RMN ^1H , espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, infravermelho e análise elementar CHN.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos ligantes

Os resultados para os diversos compostos sintetizados serão apresentados na forma de tabelas e as figuras (espectros) encontram-se em anexo. Isso foi feito de maneira a tornar a compreensão e comparação entre os resultados mais prática e direta. Antes de algumas sessões apresentam-se espectros obtidos que representam os resultados obtidos.

5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

A Figura 5.1 apresenta o espectro de absorção na região do ultravioleta-visível, característicos de um ligante porfirínico.

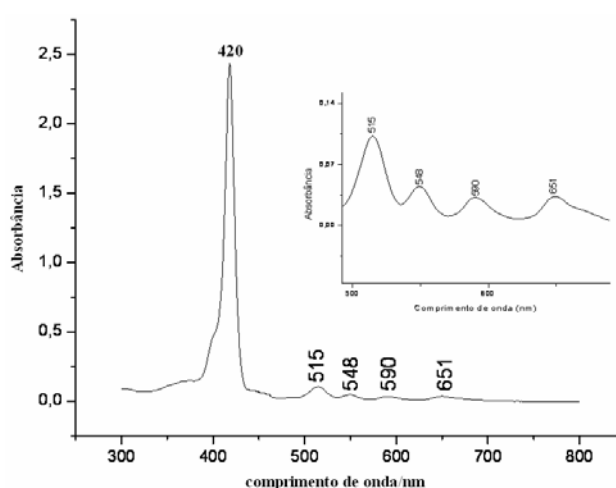


Figura 5.1: Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível do ligante meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina em solução de diclorometano.

No espectro da Figura 5.1, similar a todos os demais ligantes, pode-se observar as bandas características de ligantes porfirínicos. Uma banda mais intensa na região de 400 nm, denominada de banda “B” ou simplesmente “banda Soret”, e quatro outras bandas, na porção correspondente a radiação visível do espectro, chamadas de bandas “Q”. Com relação aos espectros de todos os ligantes, pode-se afirmar que além de serem típicos para esse tipo de composto, são também característicos de ligantes porfirínicos com simetria D_{2h} ^{56, 57}.

A Tabela 5.1 apresenta a posição das bandas de absorção na região do ultravioleta-visível dos ligantes sintetizados.

Tabela 5.1: Posição dos máximos de absorção para os espectros eletrônicos dos ligantes sintetizados*.

| Ligantes | Bandas observadas/nm |
|---|-------------------------|
| mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina. | 416; 514, 550; 590; 648 |
| meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina | 420; 515; 548; 590; 651 |
| meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina | 420; 515; 548; 590; 651 |
| meso-tetraquis(2-clorofenil)-21H, 23H-porfirina. | 418; 518; 552; 598; 658 |
| meso-tetraquis(4-clorofenil)-21H, 23H-porfirina. | 418; 517; 552; 598; 658 |
| meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-21H, 23H-porfirina | 418; 519; 556; 560; 654 |

*Todos os espectros foram obtidos a partir de soluções do composto em diclorometano puro e com o uso de cubeta de quartzo de 1cm de caminho ótico.

Através dos resultados mostrados na Tabela 5.1, cujos respectivos espectros são apresentados no anexo I, pode-se observar a tendência dos ligantes sintetizados em apresentar banda Soret em torno de 418 nm e quatro bandas Q na região de 500 nm a 700 nm. Estes resultados, além de servirem como meio de caracterização, também foram utilizados como forma de acompanhamento da formação do ligante durante as sínteses. Isso foi possível, pois durante a formação do ligante porfirínico todas essas bandas, principalmente a Soret, têm intensidade aumentada à medida que os compostos formados aumentam sua concentração no meio reacional. Quando a intensidade atinge o valor máximo o equilíbrio entre os reagentes e produto se estabelece e a síntese é concluída.

5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 5.2 apresenta um espectro de absorção na região do infravermelho, característico de ligantes porfirínicos.

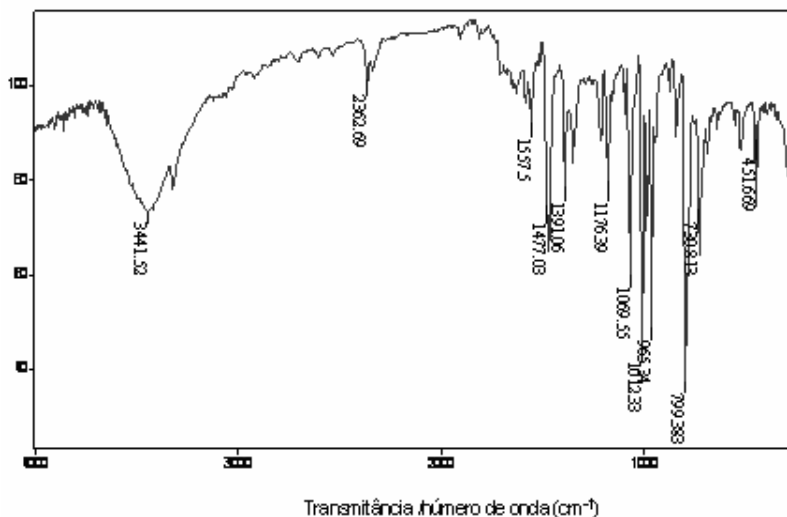


Figura 5.2: Espectro na região do infravermelho do meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho para os ligantes sintetizados. Os respectivos espectros encontram-se no Anexo I.

Tabela 5.2: Principais posições das bandas de absorções na região do infravermelho⁵⁸⁻⁶³ para os ligantes sintetizados. Foram utilizadas pastilhas de KBr e proporção mássica entre ligante e suporte de 1:100

| Ligante | Atribuição tentativa/cm ⁻¹ | |
|---|---|------|
| mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina. | v(N-H) | 3489 |
| | v(-C _{meso} -C _{fenil} -) | 1181 |
| | δ(-C-H) _{pirrol} | 1351 |
| | v(-C=N-) | 1480 |
| | v(-C=C-) _{fenila} | 1580 |
| meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina | v(N-H) | 3441 |
| | v(-C=C-) _{fenila} | 1557 |
| | v(-C=N-) | 1468 |
| | δ(-C-H) _{pirrol} | 1390 |
| | v(-C _{meso} -C _{fenil} -) | 1176 |
| | v(C-Br) | 1069 |

Tabela 5.2: continuação

| Ligante | Atribuição tentativa/cm ⁻¹ | |
|---|---|------|
| meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina | v (N-H) | 3440 |
| | v(-C=C-)fenila | 1560 |
| | v(-C=N-) | 1477 |
| | δ (-C-H) _{pirrol} | 1391 |
| | v(-C _{meso} -C _{fenil} ⁻) | 1179 |
| | v(C-Br) | 1070 |
| meso-tetraquis(2-clorofenil)-21H, 23H-porfirina | v (N-H) | 3442 |
| | v(-C=N-) | 1479 |
| | δ (-C-H) _{pirrol} | 1404 |
| | v(-C _{meso} -C _{fenil} ⁻) | 1184 |
| | v(C-Cl) | 1084 |
| meso-tetraquis(4-clorofenil)-21H, 23H-porfirina | v (N-H) | 3440 |
| | v(-C=C-)fenila | 1560 |
| | v(-C=N-) | 1478 |
| | v(C-Cl) | 1085 |
| | δ(-C-H) _{pirrol} | 1400 |
| | v(-C _{meso} -C _{fenil} ⁻) | 1184 |
| meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-21H, 23H-porfirina | v (N-H) | 3424 |
| | v(-C=C-)fenila | 1590 |
| | v(-C=N-) | 1480 |
| | v(C-Cl) | 1092 |
| | δ(-C-H) _{pirrol} | 1415 |
| | v(-C _{meso} -C _{fenil} ⁻) | 1201 |

Os dados da Tabela 5.2 complementam as análises de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível no que se refere à caracterização desses compostos. Comparativamente, pode-se observar a relação dos valores de número de onda (energia) para a ligação C-X onde X=halogênio. A tendência lógica C-Cl > C-Br é observada.

5.1.3 Análise elementar CHN

Na Tabela 5.3 encontram-se registrados os valores calculados e experimentais das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os ligantes sintetizados.

Tabela 5.3: Valores calculados e experimentais das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os ligantes sintetizados.

| Ligante | Valor calculado/% | | | Valor experimental/% | | |
|---|-------------------|-----|-----|----------------------|-----|-----|
| | C | H | N | C | H | N |
| mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina. | 86,0 | 4,9 | 9,1 | 86,8 | 5,1 | 9,2 |
| meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina | 56,8 | 2,8 | 6,0 | 57,0 | 2,9 | 6,1 |
| meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina | 56,8 | 2,8 | 6,0 | 56,9 | 2,9 | 6,0 |
| meso-tetraquis(2-clorofenil)-21H, 23H-porfirina | 70,2 | 3,5 | 7,5 | 70,4 | 3,7 | 7,5 |
| meso-tetraquis(4-clorofenil)-21H, 23H-porfirina | 70,2 | 3,5 | 7,5 | 70,3 | 3,8 | 7,5 |
| meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-21H, 23H-porfirina | 59,4 | 2,5 | 6,3 | 59,6 | 2,7 | 6,2 |

Comparando-se os valores experimentais medidos com os valores calculados registrados na Tabela 5.3 percebe-se que existe uma coerência entre eles apesar das pequenas diferenças numéricas em alguns casos que podem ser atribuídas a erros da medida experimental. Estes resultados corroboram a caracterização dos ligantes sintetizados.

5.2 Desenvolvimento de metodologia inédita para síntese dos complexos poli-halogenados

Para obtenção de complexos poli-halogenados a literatura^{25, 54, 55} recomenda um procedimento de síntese bastante trabalhoso, demorado e com alto custo financeiro se comparado à obtenção de complexos metaloporfirínicos de primeira e segunda geração.

Por essa metodologia, descrita no item 4.1.4, deve-se cumprir um protocolo experimental com várias etapas até a obtenção do complexo poli-halogenado desejado. Estas podem ser resumidas em:

- Obtenção do ligante porfirínico de interesse;
- Metalação do ligante com acetato de zinco ou acetato de cobre;
- Secagem do solvente para obtenção do complexo sólido;
- Purificação do complexo zinco ou cobre porfirínico obtido usando-se colunas de separação com óxido de alumínio neutro;
 - Poli-halogenação da zincoporfirina ou cobreporfirina usando-se N-bromossuccinamida e/ou N-clorossuccinamida;
 - Secagem do solvente usando-se sulfato de sódio anidro;
 - Filtração;
 - Obtenção do complexo poli-halogenado no estado sólido pela evaporação do solvente;
 - Purificação do poli-halogenado usando-se colunas de separação com óxido de alumínio neutro;
 - Demetalação da zincoporfirina ou cobreporfirina poli-halogenada com ácido trifluoroacético em meio de diclorometano/metanol;
 - Secagem do solvente usando-se sulfato de sódio anidro;
 - Filtração;
 - Obtenção do ligante poli-halogenado no estado sólido pela evaporação do solvente;
 - Purificação em coluna cromatográfica contendo óxido de silício;
 - Metalação do ligante poli-halogenado com rutênio seguindo-se a metodologia descrita no item 4.1.2.
- Purificação do complexo rutenioporfirínico poli-halogenado usando-se colunas de separação com óxido de alumínio neutro;

Apesar da obtenção de todos os complexos de rutêniooporfirinas poli-halogenadas desejados, o uso dessa metodologia tornou-se inviável pelo elevado número de sínteses que deveriam ser realizadas. Para o desenvolvimento dos trabalhos práticos, principalmente visando a utilização de rutenioporfirinas recém sintetizadas em cada estudo catalítico, 12 complexos poli-halogenados deveriam ser sintetizados várias vezes em um curto espaço de tempo a fim de cumprir o cronograma de trabalho, de 4 anos, proposto.

Dessa maneira, após várias tentativas, sem sucesso, de buscar na literatura uma metodologia que pudesse fornecer rutenioporfirinas poli-halogenadas

em curto espaço de tempo, de maneira menos trabalhosa e a um custo menor, optou-se por desenvolver uma metodologia própria, inédita e que atendesse aos interesses pretendidos. Isso foi conseguido ao custo de muito esforço, pelas condições e prazos que se dispunha, e a metodologia desenvolvida foi chamada de método direto para obtenção de rutenioporfirinas poli-halogenadas.

Com essa nova metodologia conseguiu-se obter complexos rutenioporfirínicos poli-clorados e poli-bromados com um rendimento 10% a 15% menor do que a metodologia apontada na literatura, porém a um custo calculado de 46% do valor total que seria gasto e um tempo para a obtenção do composto final de cerca de 1/3 do anterior.

Resumidamente, as etapas do método direto para obtenção de rutenioporfirinas poli-halogenadas são:

- Obtenção do ligante porfirínico de interesse;
- Metalção do ligante com rutênio seguindo-se a metodologia descrita no item 4.1.2.
- Purificação do complexo rutenioporfirínico usando-se colunas de separação com óxido de alumínio neutro;
- Poli-halogenação do complexo rutenioporfirínico usando-se N-bromossuccinamida e/ou N-clorossuccinamida;
- Secagem do solvente usando-se sulfato de sódio anidro;
- Filtração;
- Purificação do complexo poli-halogenado usando-se colunas de separação com óxido de alumínio neutro;

A eficiência dessa nova rota sintética pôde ser comprovada através da comparação entre os resultados de caracterizações realizados com os complexos obtidos através da metodologia clássica (método indireto) com os obtidos através do método direto. Não foi possível observar diferenças entre os espectros de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, análise elementar ou espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

5.3 Caracterização de todos os complexos sintetizados

5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

A Figura 5.3 apresenta um espectro eletrônico de absorção na região do ultravioleta-visível, característico de rutenioporfirinas.

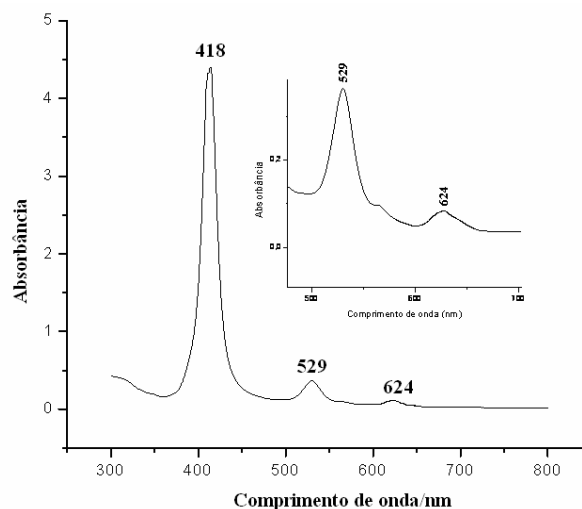


Figura 5.3: Espectro eletrônico de absorção na região do ultravioleta-visível do complexo (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinorutenio(II) em solução de concentração $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em diclorometano

Nesse espectro, similar aos demais espectros pode-se observar as bandas características de compostos porfirínicos metalados. Uma banda mais intensa na região de 400 nm, denominada de banda “B” ou “banda Soret”, e duas outras bandas, na porção correspondente a radiação visível do espectro, chamadas de bandas “Q”. Comparando esse tipo de espectro com aqueles obtidos dos ligantes, evidencia-se a mudança de simetria da molécula de porfirina quando ela é metalada. Anteriormente com simetria D_{2h} (quatro bandas Q presentes), após a coordenação do metal, esta simetria passa para D_{4h} (duas bandas Q presentes)^{56,57}.

Mesmo para os complexos poli-halogenados, apenas duas bandas Q são observadas. A diferença desses para seus análogos não poli-halogenados, restringe-se a um deslocamento dos máximos de absorção das bandas nos espectros. No caso da introdução de átomos de bromo em substituição aos hidrogênios das posições beta pirrólicas, observa-se um deslocamento das bandas do espectro para o vermelho. No caso da banda Soret esse deslocamento pode chegar a 6nm por átomo de bromo introduzido^{22, 64-67}. No caso da poli-cloração, o

mesmo tipo de deslocamento é observado, porém o deslocamento é de até 3nm por átomo de cloro introduzido^{22, 64-67}. Essa peculiaridade pode ser explorada não só para caracterização dos complexos de terceira geração, mas também como meio de acompanhamento da síntese de tais complexos.

A Tabela 5.4 apresenta os valores de comprimento de onda observados das bandas presentes nos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos complexos sintetizados.

Tabela 5.4: Valores de comprimento de onda observados das bandas presentes nos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos complexos sintetizados.

| Complexos | Bandas/nm |
|---|---------------|
| <i>Não poli-halogenados</i> | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinatorutenio(II) | 414; 530; 650 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinatorutenio(II) | 418; 518; 583 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinatorutenio(II) | 418; 520; 583 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)porfirinatorutenio(II) | 414; 531; 648 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinatorutenio(II) | 414; 531; 648 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinatorutenio(II) | 412; 548; 650 |
| <i>Poli-halogenados com cloro</i> | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 438; 553; 673 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 440; 538; 610 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 442; 542; 621 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 438; 554; 670 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 438; 555; 672 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 434; 564; 690 |
| <i>Poli-halogenados com bromo</i> | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 460; 577; 690 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 458; 554; 642 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 460; 556; 646 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 458; 572; 688 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 462; 578; 694 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 456; 592; 696 |

Na Tabela 5.4, quando se compara os resultados dos complexos poli-halogenados com os não-poli-halogenados, observa-se que as bandas desses primeiros, deslocam-se para a região do vermelho do espectro eletrônico^{22, 64-67}.

Considerando-se que para cada átomo de bromo introduzido em substituição dos hidrogênios beta pirrólicos, o deslocamento das bandas esperado é de 6nm e para cada átomo de cloro o deslocamento é de 3nm, pode-se observar que a poli-halogenação ocorreu, segundo comparações com a literatura^{22, 64-67}.

Para realmente haver confirmação da octahalogenação supõe-se que seria necessária a síntese dos complexos: mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta e octa β -pirroisubstituídos associando as mudanças e deslocamento de bandas em seus espectros eletrônicos com o número de átomos de halogênio introduzidos nas posições beta. Uma β -pirroisubstituição parcial pode ser homogênea ou não, ou seja, os substituintes podem estar igualmente distribuídos nos anéis pirrólicos ou não. Essa característica por si só já seria motivo para causar diferenças no comportamento nos orbitais HOMO e LUMO para uma mesma quantidade de átomos de halogênio introduzidos.

Pode-se prever que existam dois efeitos da substituição dos hidrogênios pirrólicos por átomos de cloro ou bromo. Um seria o efeito eletrônico do próprio substituinte e outro seria estrutural gerado pela distorção do anel porfirínico que pode deslocar o metal do centro do anel em maior ou menor grau alterando assim a estabilidade do HOMO/LUMO. Em uma substituição parcial, a distorção do anel pode ser diferente se os substituintes estiverem em posições equivalentes o que geraria efeitos diferentes nos HOMO/LUMO se comparados a substituições em posições não equivalentes.

5.3.2 Análise elementar CHN

Como complemento na caracterização dos complexos fez-se medidas da porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos usando-se a análise elementar. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores calculados e experimentais das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os complexos sintetizados.

| Complexo | Valor calculado/%* | | | Valor experimental/% | | |
|---|--------------------|-----|-----|----------------------|-----|-----|
| | C | H | N | C | H | N |
| Não poli-halogenados | | | | | | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinatorutenio(II) | 71,4 | 4,2 | 7,2 | 72,1 | 4,5 | 7,8 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinatorutenio(II) | 50,7 | 2,6 | 5,1 | 51,0 | 2,9 | 5,1 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinatorutenio(II) | 50,7 | 2,6 | 5,1 | 51,2 | 2,9 | 5,3 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)porfirinatorutenio(II) | 60,6 | 3,1 | 6,2 | 60,9 | 3,2 | 6,3 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinatorutenio(II) | 60,6 | 3,1 | 6,2 | 61,0 | 3,2 | 6,3 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinatorutenio(II) | 52,6 | 2,3 | 5,3 | 52,8 | 2,4 | 5,7 |
| Poli-halogenados com cloro | | | | | | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 52,6 | 2,3 | 5,3 | 52,9 | 2,5 | 5,5 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 40,5 | 1,5 | 4,1 | 40,8 | 1,8 | 4,5 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 40,5 | 1,5 | 4,1 | 40,9 | 1,8 | 4,4 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 46,5 | 1,7 | 4,7 | 46,8 | 1,8 | 4,8 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 46,5 | 1,7 | 4,7 | 46,9 | 1,9 | 4,9 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | 41,7 | 1,2 | 4,2 | 41,9 | 1,4 | 4,3 |
| Poli-halogenados com bromo | | | | | | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 39,3 | 1,7 | 4,0 | 39,7 | 1,8 | 4,1 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 32,1 | 1,1 | 3,3 | 32,4 | 1,3 | 3,3 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 32,1 | 1,1 | 3,3 | 32,5 | 1,2 | 3,4 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 35,8 | 1,3 | 3,6 | 36,1 | 1,4 | 3,8 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 35,8 | 1,3 | 3,6 | 36,0 | 1,4 | 3,7 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | 32,9 | 1,0 | 3,3 | 33,1 | 1,2 | 3,8 |

*valores obtidos considerando uma molécula de carbonil coordenada axialmente ao rutênio. Também se considerou uma molécula de metanol coordenada axialmente ou simplesmente presente na rede do sólido, como sugerido nas caracterizações por espectroscopia de absorção na região do infravermelho que são apresentadas na sessão seguinte. Todos os complexos foram purificados em colunas de óxido de alumínio neutro, secos e mantidos sob atmosfera de argônio antes das análises.

Os dados da Tabela 5.5 indicam principalmente a poli-halogenação dos complexos. Embora possa conter pequenas diferenças numéricas entre os valores calculados e os valores experimentais, essas podem ser explicadas pelos erros associados a esse método de análise bem como possível presença de moléculas de metanol (usado também como parte do eluente na purificação dos compostos).

5.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As Figuras 5.4 a 5.6 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinatorutenio(II) e seus análogos poli-clorado e poli-bromado. Esses espectros ilustram as principais diferenças observadas com essa técnica complementar de caracterização.

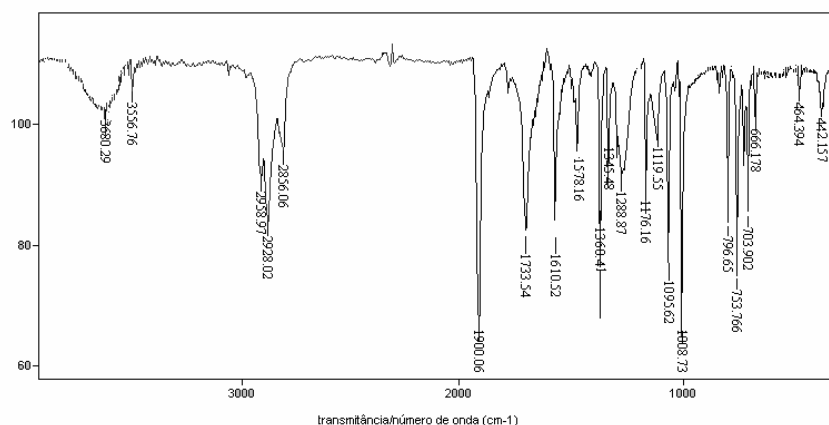


Figura 5.4: Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinatorutenio(II). Usou-se pastilha de iodeto de céσιο e proporção complexo:suporte da ordem de 1:100.

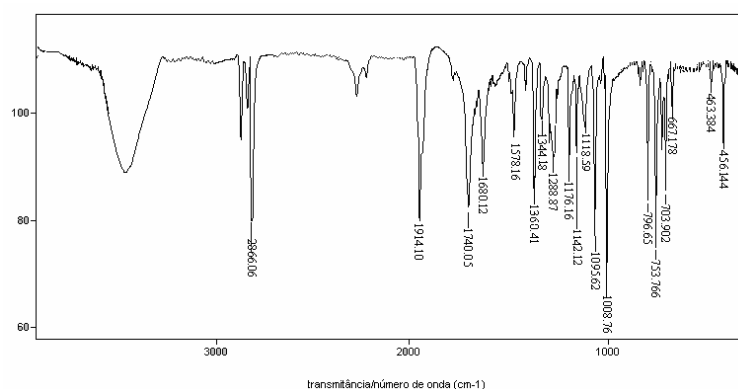


Figura 5.5: Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloroporfirinatorutenio(II). Usou-se pastilha de iodeto de céσιο e proporção complexo:suporte da ordem de 1:100.

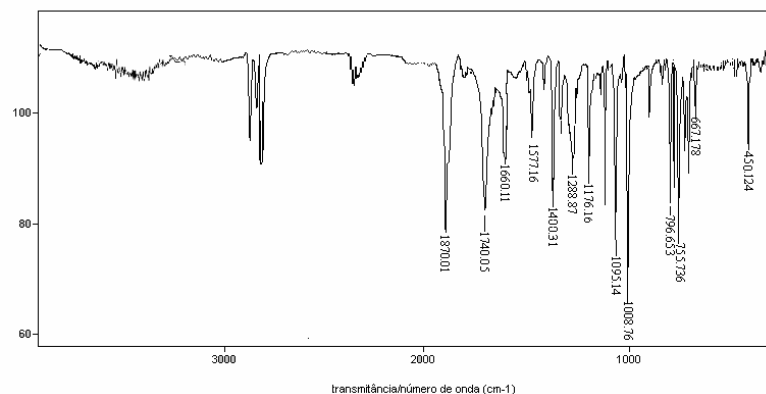


Figura 5.6: Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octabromoporfirinatorutenio(II). Usou-se pastilha de iodeto de césio e proporção complexo:suporte da ordem de 1:100.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados da caracterização dos complexos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Tabela 5.6: Principais absorções na região do infravermelho^{58-63, 68-71} para os complexos sintetizados. Usou-se pastilhas de iodeto de césio e proporção mássica entre composto e suporte de 1:100.

| Complexos | Atribuições tentativas | |
|---|---|------|
| <i>Não poli-halogenados</i> | | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1360 |
| | $\delta(-C-H)_{\text{pirrol}}$ | 1095 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1578 |
| | CO coordenado | 1900 |
| | $\nu\text{CH}_3\text{OH}_{\text{coordenado}}$ | 1610 |
| | $\nu\text{Ru-N}$ | 442 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1445 |
| | $\delta(-C-H)_{\text{pirrol}}$ | 1245 |
| | $\nu(C-Br)$ | 1110 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1562 |
| | $\nu\text{CO}_{\text{coordenado}}$ | 1936 |
| | $\nu\text{CH}_3\text{OH}_{\text{coordenado}}$ | 1690 |
| | $\nu\text{Ru-N}$ | 454 |

Tabela 5.6: continuação

| Complexos | Atribuições tentativas | |
|---|----------------------------------|------|
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1444 |
| | $\delta(-C-H)_{\text{pirrol}}$ | 1245 |
| | $\nu(C-Br)$ | 1109 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1560 |
| | $\nu CO_{\text{coordenado}}$ | 1934 |
| | $\nu CH_3OH_{\text{coordenado}}$ | 1690 |
| | $\nu Ru-N$ | 455 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)porfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1445 |
| | $\delta(-C-H)_{\text{pirrol}}$ | 1389 |
| | $\nu(C-Cl)$ | 1125 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1559 |
| | $\nu CO_{\text{coordenado}}$ | 1940 |
| | $\nu CH_3OH_{\text{coordenado}}$ | 1695 |
| | $\nu Ru-N$ | 462 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1445 |
| | $\delta(-C-H)_{\text{pirrol}}$ | 1389 |
| | $\nu(C-Cl)$ | 1125 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1555 |
| | $\nu CO_{\text{coordenado}}$ | 1940 |
| | $\nu CH_3OH_{\text{coordenado}}$ | 1694 |
| | $\nu Ru-N$ | 460 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1391 |
| | $\delta(-C-H)_{\text{pirrol}}$ | 1421 |
| | $\nu(C-Cl)$ | 1129 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1591 |
| | $\nu CO_{\text{coordenado}}$ | 1952 |
| | $\nu Ru-N$ | 467 |
| <i>Poli-halogenados com cloro</i> | | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1410 |
| | $\nu(C-Cl)_{\text{pirrol}}$ | 1142 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1578 |
| | $\nu CO_{\text{coordenado}}$ | 1924 |
| | $\nu CH_3OH_{\text{coordenado}}$ | 1680 |
| | $\nu Ru-N$ | 456 |

Tabela 5.6: continuação

| Complexos | Atribuições tentativas | |
|---|------------------------------|------|
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1450 |
| | $\nu(C-Br)_{\text{fenila}}$ | 1115 |
| | $\nu(C-Cl)_{\text{pirrol}}$ | 1133 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1568 |
| | CO coordenado | 1952 |
| | νCH_3OH coordenado | 1699 |
| | $\nu Ru-N$ | 473 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1449 |
| | $\nu(C-Br)_{\text{fenila}}$ | 1115 |
| | $\nu(C-Cl)_{\text{pirrol}}$ | 1133 |
| | νCH_3OH coordenado | 1697 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1567 |
| | νCO coordenado | 1950 |
| | $\nu Ru-N$ | 471 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1451 |
| | $\nu(C-Cl)_{\text{fenila}}$ | 1130 |
| | $\nu(C-Cl)_{\text{pirrol}}$ | 1135 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1563 |
| | νCO coordenado | 1958 |
| | νCH_3OH coordenado | 1715 |
| | $\nu Ru-N$ | 479 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1450 |
| | $\nu(C-Cl)_{\text{fenila}}$ | 1129 |
| | $\nu(C-Cl)_{\text{pirrol}}$ | 1136 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1563 |
| | νCO coordenado | 1958 |
| | νCH_3OH coordenado | 1714 |
| | $\nu Ru-N$ | 477 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octacloroporfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1390 |
| | $\nu(C-Cl)_{\text{fenila}}$ | 1135 |
| | $\nu(C-Cl)_{\text{pirrol}}$ | 1139 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1590 |
| | νCO coordenado | 1964 |
| | νCH_3OH coordenado | 1653 |
| | $\nu Ru-N$ | 483 |

Tabela 5.6: continuação

| Complexos | Atribuições tentativas | |
|---|------------------------------|------|
| <i>Poli-halogenados com bromo</i> | | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1400 |
| | $\nu(C-Br)_{\text{pirrol}}$ | 1100 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1577 |
| | νCO coordenado | 1918 |
| | νCH_3OH coordenado | 1660 |
| | $\nu Ru-N$ | 450 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1435 |
| | $\nu(C-Br)_{\text{fenila}}$ | 1113 |
| | $\nu(C-Br)_{\text{pirrol}}$ | 1121 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1565 |
| | νCO coordenado | 1945 |
| | νCH_3OH coordenado | 1689 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | $\nu(-C=N-)$ | 1435 |
| | $\nu(C-Br)_{\text{fenila}}$ | 1112 |
| | $\nu(C-Br)_{\text{pirrol}}$ | 1122 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1568 |
| | νCO coordenado | 1945 |
| | νCH_3OH coordenado | 1689 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | $\nu(C-Cl)_{\text{fenila}}$ | 1135 |
| | $\nu(C-Br)_{\text{pirrol}}$ | 1127 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1564 |
| | νCO coordenado | 1950 |
| | νCH_3OH coordenado | 1715 |
| | $\nu Ru-N$ | 481 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octabromoporfirinatorutenio(II) | $\nu(C-Cl)_{\text{fenila}}$ | 1135 |
| | $\nu(C-Br)_{\text{pirrol}}$ | 1127 |
| | $\nu(-C=C-)_{\text{fenila}}$ | 1564 |
| | νCO coordenado | 1952 |
| | νCH_3OH coordenado | 1715 |
| | $\nu Ru-N$ | 481 |

Tabela 5.6: continuação

| Complexos | Atribuições tentativas | |
|---|---|------|
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β - octabromoporfirinatorutenio(II) | $\nu(\text{C}=\text{N}-)$ | 1395 |
| | $\nu(\text{C}-\text{Cl})_{\text{fenila}}$ | 1137 |
| | $\nu(\text{C}-\text{Br})_{\text{pirrol}}$ | 1133 |
| | $\nu(\text{C}=\text{C}-)_{\text{fenila}}$ | 1590 |
| | $\nu\text{CO}_{\text{coordenado}}$ | 1968 |
| | $\nu\text{Ru}-\text{N}$ | 492 |

Analisando os dados da Tabela 5.6, pode-se observar as bandas características de metal-nitrogênio em aproximadamente 470 cm^{-1} . Essa banda ajuda a confirmar a metalação dos ligantes complementando os dados obtidos com a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e análise elementar. Também se observa banda específica da ligação $\text{C}_{\text{pirrólico}}-\text{Cl}$ ou $\text{C}_{\text{pirrólico}}-\text{Br}$ para os complexos poli-halogenados. Nesse caso, as bandas relativas à ligação $\text{C}_{\text{pirrólico}}-\text{H}$ não são observadas, o que indica a possível poli-halogenação dos complexos. Com relação aos valores de número de onda (energia) para a ligação $\text{C}_{\text{fenila}}-\text{X}$, onde $\text{X}=\text{halogênio}$, a tendência lógica $\text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br}$ é constatada, mesmo para os complexos poli-halogenados onde é possível distinguir entre os halogênios ligados ao anel fenila dos ligados ao carbono β -pirrólico, embora a diferença no valor de número de onda não seja tão significativa. Tal tendência já era esperada devido às diferenças na força da ligação carbono-halogênio. Para o cloro, menor e mais eletronegativo do que o bromo, se esperaria uma ligação mais difícil de sofrer alterações de momento dipolar, portanto mais energética. O fato das absorções $\text{C}_{\text{pirrol}}-\text{X}$ ocorrer em valores maiores que aquelas correspondentes a $\text{C}_{\text{fenil}}-\text{X}$ é devido a maior densidade eletrônica do anel porfirínico (22 elétrons π) que faz com que a ligação carbono-halogênio necessite menor energia para sofrer alterações dipolares.

Outra informação que pode ser obtida, a partir dos dados da Tabela 5.6, é a tendência, nos valores de número de onda atribuídos à carbonila, em sofrer um acréscimo em seu valor à medida que grupos halogênio são introduzidos nas posições *orto* ou *para* do anel porfirínico ou mesmo nas posições β -pirrólicas. Por exemplo, para o complexo (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinatorutenio(II), observa-se a ligação na carbonila em 1900cm^{-1} já para o complexo (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinatorutenio(II), esse valor é de 1936cm^{-1} e para o complexo (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloro

porfirinorutênio(II), esse valor é de 1924cm^{-1} que é maior do que para o complexo não-polihalogenado. Isso pode ser explicado no fato de que quando grupos retiradores de elétrons são introduzidos na porfirina, estes geram uma deficiência eletrônica induzida no centro metálico, que deve ser compensada pelo ligante carbonila. Isso implica que o número de onda atribuído à carbonila complexada ao átomo de rutênio II de rutenioporfirinas seja função direta do número de átomos de grupos retiradores de elétrons presentes na estrutura porfirínica e da força com que esses grupos retiram elétrons dessa estrutura.

5.3.4 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

A ressonância magnética nuclear de ^1H foi realizada por dois motivos. O primeiro foi para confirmar a metalação dos ligantes, pois para os complexos não metalados deveria ser observado sinal em torno de δ -2,76 (Figura 5.7), correspondente aos hidrogênios internos do anel porfirínico na base livre (Figura 5.8). O segundo motivo se baseia no fato de que para os complexos poli-halogenados, o sinal em torno de δ 8,60, (Figura 5.9) que aparece nos complexos de primeira e segunda gerações, não deveria ser observado uma vez que os hidrogênios pirrólicos deveriam ser substituídos por átomos de halogênio (Figura 5.10). Normalmente para um ligante são observados os seguintes sinais^{52, 72,73} no espectro de ^1H : $H_{\beta(\text{pirrol})} = 8.84$ (s), $H_{\text{ortofenila}}$ e $H_{\text{metafenila}} = 8.25$ (dm), $H_{\text{parafenila}} = 7.74$ (dd) e $H_{\text{H-N}} = -2.76$ (s) e para complexos rutenioporfirínicos, não poli-halogenados, têm-se: $H_{\beta} = 8.63$ (s), $H_{\text{ortofenila}} = 8.24$ (m), $H_{\text{metafenila}} = 8.12$ (m) e $H_{\text{parafenila}} = 7.78$ (m) e 7.66 (m) sendo s = singleto, dm = duplo multiplete e dd = duplo dubleto. Para complexos poli-halogenados, esperam-se não observar sinais relativos aos hidrogênios pirrólicos e valores menores para os demais sinais uma vez que, com a introdução de grupos retiradores de elétrons no anel porfirínico, a densidade eletrônica do anel diminui.

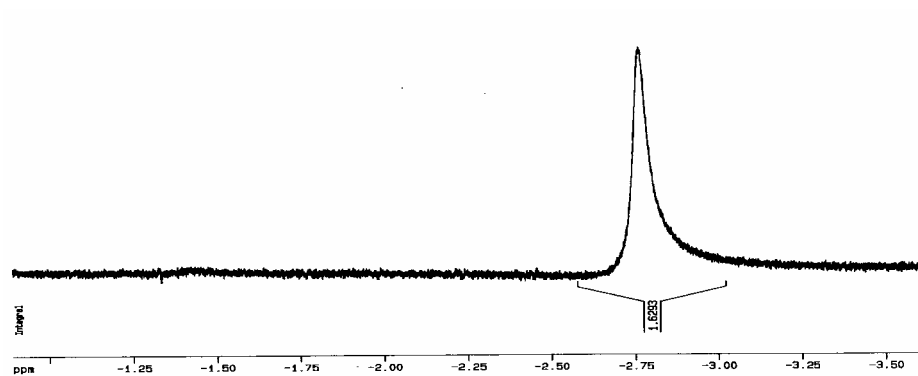


Figura 5.7 Sinal relativo aos hidrogênios ligados aos nitrogênios do anel de ligantes porfirínicos

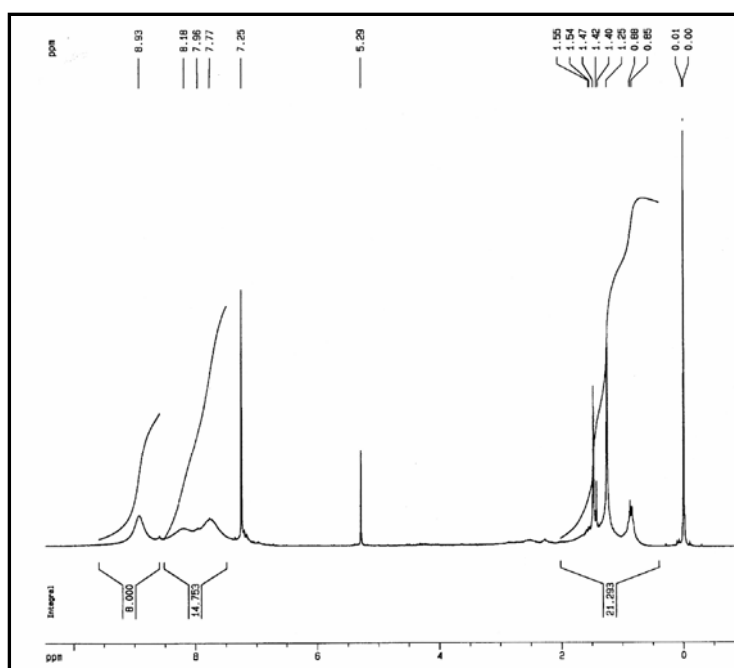


Figura 5.8: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H de ligantes porfirínicos: no caso o mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina.

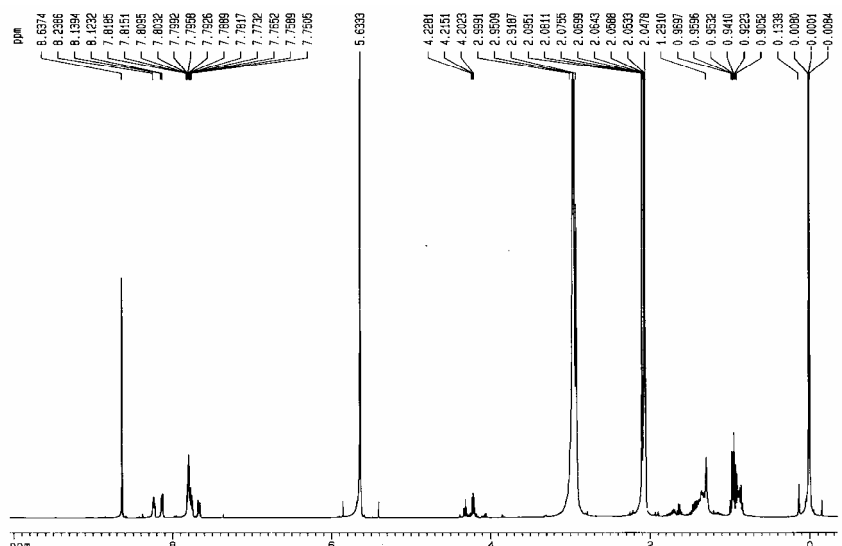


Figura 5.9: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H de complexos porfirínicos de primeira e segunda gerações. No caso, o complexo: (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II).

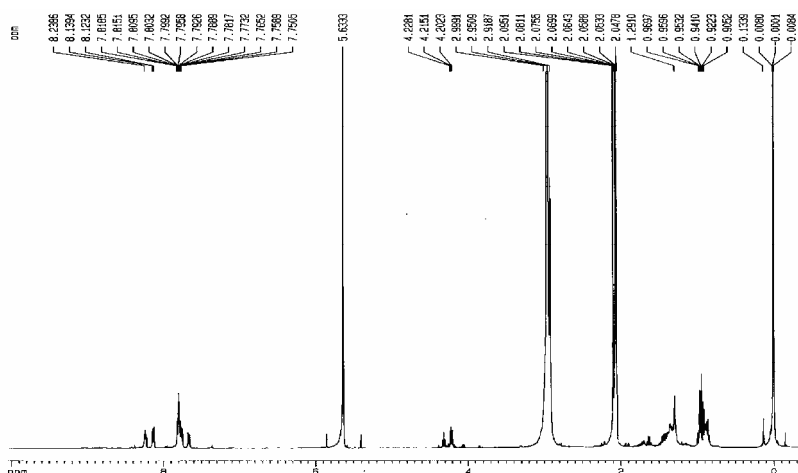


Figura 5.10: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H de complexos porfirínicos poli-halogenados, destacando a região do espectro correspondente aos hidrogênio β -pirrólicos. No caso, o complexo: (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II).

A Tabela 5.7 apresenta os resultados comparativos dos sinais relativos aos hidrogênios pirrólicos e internos do anel porfirínico comparando-se ligantes e complexos. Todas as determinações foram realizadas com soluções de concentração da ordem de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dos compostos em clorofórmio deuterado.

Tabela 5.7: deslocamentos químicos atribuídos aos hidrogênios internos do anel porfirínico e aos hidrogênios pirrólicos

| Compostos | Deslocamento químico | |
|---|--------------------------------|--|
| | δ hidrogênios internos* | δ hidrogênios β -pirrólicos** |
| mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina. | -2,78 | 8,66 |
| meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina | -2,81 | 8,67 |
| meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina | -2,81 | 8,67 |
| meso-tetraquis(2-clorofenil)-21H, 23H-porfirina. | -2,81 | 8,66 |
| meso-tetraquis(4-clorofenil)-21H, 23H-porfirina. | -2,81 | 8,66 |
| meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-21H, 23H-porfirina | -2,83 | 8,65 |
| Não poli-halogenados | | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II) | - | 8,54 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinorutenio(II) | - | 8,55 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinorutenio(II) | - | 8,55 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)porfirinorutenio(II) | - | 8,54 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinorutenio(II) | - | 8,54 |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinorutenio(II) | - | 8,56 |
| Poli-halogenados com cloro | | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloroporfirinorutenio(II) | - | - |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octacloroporfirinorutenio(II) | - | - |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octacloroporfirinorutenio(II) | - | - |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octacloroporfirinorutenio(II) | - | - |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octacloroporfirinorutenio(II) | - | - |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octacloroporfirinorutenio(II) | - | - |
| Poli-halogenados com bromo | | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octabromoporfirinorutenio(II) | - | - |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octabromoporfirinorutenio(II) | - | - |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octabromoporfirinorutenio(II) | - | - |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octabromoporfirinorutenio(II) | - | - |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octabromoporfirinorutenio(II) | - | - |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octabromoporfirinorutenio(II) | - | - |

*singleto relativo aos dois hidrogênios equivalentes ligados aos nitrogênios pirrólicos do anel porfirínico.

**singleto relativo aos oito hidrogênios equivalentes ligados aos carbonos beta pirrólicos do anel porfirínico.

Comparando-se os resultados entre ligantes e complexos apresentados na Tabela 5.7, observa-se o desaparecimento do sinal relativo aos hidrogênios internos para os complexos. Tal fato, associado às outras caracterizações realizadas confirmam a metalação dos ligantes.

Essa técnica complementar de caracterização pode ser alvo de um estudo futuro mais profundo. Associada às análises como Cosy, Noesy etc, pode gerar resultados interessantes e significativos envolvendo complexos rutenioporfíricos das três gerações. Resultados esses que são escassos na literatura consultada (portal de periódicos CAPES, acessado no período de janeiro a outubro de 2005 e pesquisado na base de dados nos anos de 1900 à 2005). Todas as aplicações envolvendo a ressonância magnética nuclear como ferramenta de estudo das propriedades químicas e físicas de rutenioporfirinas demandaria tempo e recursos consideráveis, que não se dispunham para a realização desse trabalho e, portanto a técnica não foi explorada com profundidade.

5.4 Aplicações de rutenioporfirinas como catalisadores de reações de oxidação

Todas as reações químicas catalisadas foram estudadas usando-se complexos rutenioporfirínicos de duas origens: recém-sintetizados e sintetizados e armazenados em dessecador por dois anos. O intuito do uso de complexos armazenados por dois anos foi verificar se após esse intervalo de tempo, esses catalisadores ainda continuavam eficientes cataliticamente. E a razão desse período é devido ao tempo que se dispunha para concluir os trabalhos práticos.

Para “complexos recém-sintetizados” cabe ressaltar que esse termo significa que o catalisador foi usado nas reações catalisadas em um prazo máximo de dois dias após sua purificação, sendo armazenado, nesse intervalo de tempo, em dessecador protegido da luz. Isso foi feito, pois as sínteses dos complexos puderam ser repetidas várias vezes. Daí a importância em ter-se conseguido obter uma metodologia de síntese relativamente rápida para os complexos poli-halogenados.

Como substratos foram usados ciclo-hexano, adamantano e (Z)-cicloocteno. A escolha desses substratos vem ao encontro do estudo da eficiência dos catalisadores em clivar ligações C-H de um ciclo-alcano simples, no caso do ciclo-hexano; em determinar a seletividade dos catalisares em relação a ligações saturadas C-H secundárias e terciárias, no caso do adamantano e em determinar a estabilidade relativa e eficiência dos complexos sintetizados como catalisadores, no caso do (Z)-cicloocteno.

Como doadores de oxigênio foram usados iodosilbenzeno, peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. A razão da escolha do iodosilbenzeno veio do fato desse doador de oxigênio ser amplamente usado em reações de oxidação catalisadas por complexos porfirínicos, o que possibilita a comparação de resultados obtidos. A escolha dos outros doadores de oxigênio foi feita levando-se em consideração o baixo custo e a grande disponibilidade desses compostos.

Todos os valores relativos às porcentagens de produtos foram obtidos de média aritmética de pelo menos três medidas experimentais da mesma reação química.

Para facilitar a apresentação das tabelas que seguem, utilizar-se-á a simplificação de nomenclaturas apresentadas na Tabela 5.8:

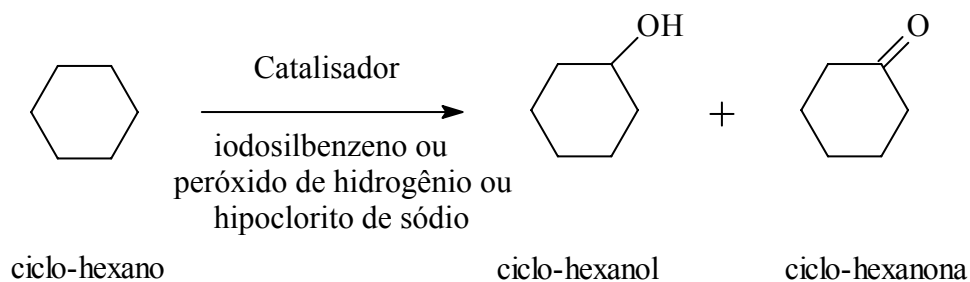
Tabela 5.8: abreviaturas da nomenclatura dos complexos

| <i>Nome do complexo</i> | <i>Abreviatura</i> |
|---|-------------------------------------|
| <i>Não poli-halogenados</i> | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II) | RuTPP |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinorutenio(II) | Ru2BrPP |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinorutenio(II) | Ru4BrPP |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)porfirinorutenio(II) | Ru2ClPP |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinorutenio(II) | Ru4ClPP |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinorutenio(II) | Ru2,6ClPP |
| <i>Poli-halogenados com cloro</i> | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloroporfirinorutenio(II) | RuTP β -Cl ₈ P |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octacloroporfirinorutenio(II) | Ru2BrP β -Cl ₈ P |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octacloroporfirinorutenio(II) | Ru4BrP β -Cl ₈ P |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octacloroporfirinorutenio(II) | Ru2ClP β -Cl ₈ P |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octacloroporfirinorutenio(II) | Ru4ClP β -Cl ₈ P |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octacloroporfirinorutenio(II) | Ru2,6ClP β -Cl ₈ P |
| <i>Poli-halogenados com bromo</i> | |
| (carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octabromoporfirinorutenio(II) | RuTP β -Br ₈ P |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octabromoporfirinorutenio(II) | Ru2BrP β -Br ₈ P |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octabromoporfirinorutenio(II) | Ru4BrP β -Br ₈ P |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octabromoporfirinorutenio(II) | Ru2ClP β -Br ₈ P |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)- β -octabromoporfirinorutenio(II) | Ru4ClP β -Br ₈ P |
| (carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)- β -octabromoporfirinorutenio(II) | Ru2,6ClP β -Br ₈ P |

Todas as reações catalisadas foram agitadas por 1 minuto por ultrassom e 30 minutos mecanicamente. Optou-se por esse tipo de mistura de agitações, pois foi a que levou a maior quantidade total de produtos formados.

Todos os cálculos para determinação da quantidade de produtos formados foram realizados com base na quantidade do doador de oxigênio usado.

5.4.1 Reações de oxidação do ciclo-hexano



Para esta reação, foi avaliada a formação preferencial de um dos produtos (ciclo-hexanol ou ciclo-hexanona). Isso mostraria a alta seletividade do catalisador utilizado. A Tabela 5.9 apresenta os resultados de quantidades percentuais de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona formados, quando se utiliza complexos recém preparados e complexos armazenados por 2 anos.

Tabela 5.9 Resultados obtidos com a oxidação do ciclo-hexano utilizando complexos recém preparados e complexos armazenados por 2 anos. O tempo de reação foi de 31 minutos.

| Complexo | Produtos (complexos recém preparados) | | | | | | Produtos (complexos preparados e armazenados por dois anos) | | | | | |
|-------------------------------------|--|----|----|------------------|----|----|---|----|----|------------------|----|----|
| | Ciclo-hexanol/% | | | Ciclo-hexanona/% | | | Ciclo-hexanol/% | | | Ciclo-hexanona/% | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| RuTPP | 32 | 30 | 29 | 29 | 28 | 26 | 20 | 20 | 17 | 18 | 18 | 18 |
| Ru2BrPP | 54 | 54 | 54 | 20 | 20 | 20 | 37 | 37 | 37 | 17 | 17 | 17 |
| Ru4BrPP | 58 | 57 | 57 | 24 | 24 | 24 | 38 | 38 | 38 | 16 | 16 | 16 |
| Ru2CIPP | 67 | 64 | 64 | 27 | 26 | 26 | 44 | 43 | 43 | 16 | 16 | 16 |
| Ru4CIPP | 68 | 68 | 68 | 29 | 28 | 28 | 45 | 45 | 45 | 16 | 16 | 16 |
| Ru2,6CIPP | 65 | 64 | 64 | 17 | 17 | 17 | 27 | 27 | 27 | 10 | 10 | 10 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 65 | 63 | 63 | 9 | 9 | 9 | 52 | 52 | 52 | 7 | 7 | 7 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 67 | 66 | 65 | 10 | 10 | 10 | 55 | 55 | 55 | 7 | 7 | 7 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 77 | 76 | 75 | 10 | 10 | 10 | 64 | 64 | 64 | 8 | 8 | 8 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 88 | 85 | 85 | 11 | 11 | 11 | 69 | 69 | 69 | 8 | 8 | 8 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 91 | 89 | 89 | 11 | 11 | 11 | 73 | 73 | 73 | 8 | 8 | 8 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 85 | 85 | 85 | 15 | 15 | 15 | 61 | 61 | 61 | 6 | 5 | 5 |
| RuTP β -Br ₈ P | 65 | 65 | 65 | 8 | 8 | 8 | 52 | 52 | 52 | 7 | 7 | 7 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 69 | 69 | 68 | 8 | 8 | 8 | 56 | 56 | 56 | 7 | 7 | 7 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 74 | 73 | 73 | 8 | 8 | 8 | 66 | 66 | 66 | 7 | 8 | 7 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 85 | 83 | 83 | 9 | 9 | 9 | 67 | 67 | 67 | 8 | 8 | 8 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 87 | 87 | 87 | 9 | 9 | 9 | 68 | 68 | 68 | 7 | 7 | 7 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 80 | 80 | 79 | 13 | 13 | 13 | 63 | 63 | 63 | 6 | 6 | 5 |

A = iodosilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: Utilizou-se a relação molar de 1:5 entre catalisador e doador de oxigênio. A concentração de complexo foi mantida constante da ordem de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica. A temperatura de reação foi a ambiente.

Os dados da Tabela 5.9 mostram que os complexos poli-halogenados, em geral são melhores catalisadores de que os não poli-halogenados. Também se pode observar que os poli-halogenados, mesmo depois de armazenados por dois anos continuam com maior atividade catalítica do que seus análogos não poli-halogenados armazenados pelo mesmo período. Isso pode ser reflexo da substituição dos hidrogênios pirrólicos por átomos de cloro e bromo que promovem maior proteção estérica e eletrônica ao centro metálico evitando a desativação do catalisador pela formação de espécies dioxorutênioporfirinas²⁹.

A análise dos dados da tabela 5.9 demonstra que à medida que o tempo de armazenagem do catalisador aumenta, sua atividade catalítica diminui. Isso ocorre, provavelmente, em presença de oxigênio, devido a formação da espécie *trans*-(dioxo)Ru(VI)porfirina que possui atividade catalítica menor do que a espécie (carbonil)(metanol)Ru(II)porfirina^{29,74}.

A Tabela 5.10 mostra a seletividade dos complexos utilizados e o total de produtos formados ao longo das reações catalisadas.

Tabela 5.10: Porcentagem total de produtos formados (ciclo-hexanol + ciclo-hexanona) e a relação porcentagem de ciclo-hexanol\porcentagem de ciclo-hexanona (o\lona) baseados nos resultados apresentados na Tabela 5.9.

| Complexo | Produtos (complexos recém preparados) | | | | | | Produtos (complexos preparados e armazenados por dois anos) | | | | | |
|-------------------------------------|--|-----|-----|----------------|-----|-----|--|----|----|----------------|------|------|
| | Porcentagem total de produtos/% | | | Relação o\lona | | | Porcentagem total de produtos/% | | | Relação o\lona | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| RuTPP | 61 | 58 | 55 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 38 | 38 | 35 | 1,1 | 1,1 | 0,9 |
| Ru2BrPP | 74 | 74 | 74 | 2,7 | 2,7 | 2,7 | 54 | 54 | 54 | 2,2 | 2,2 | 2,2 |
| Ru4BrPP | 82 | 81 | 81 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 54 | 54 | 54 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| Ru2CIPP | 94 | 90 | 90 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 60 | 59 | 59 | 2,8 | 2,7 | 2,7 |
| Ru4CIPP | 97 | 96 | 96 | 2,3 | 2,4 | 2,4 | 61 | 61 | 61 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| Ru2,6CIPP | 82 | 81 | 81 | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 37 | 37 | 37 | 2,7 | 2,7 | 2,7 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 74 | 72 | 72 | 7,2 | 7,0 | 7,0 | 59 | 59 | 59 | 7,2 | 7,4 | 7,4 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 77 | 76 | 75 | 6,7 | 6,6 | 6,5 | 62 | 62 | 62 | 7,4 | 8,3 | 8,5 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 87 | 86 | 85 | 7,7 | 7,6 | 7,5 | 72 | 72 | 72 | 8,3 | 8,4 | 8,5 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 99 | 96 | 96 | 8,0 | 7,7 | 7,7 | 77 | 77 | 77 | 8,8 | 9,0 | 9,2 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 102 | 100 | 100 | 8,3 | 8,1 | 8,1 | 81 | 81 | 81 | 8,8 | 9,1 | 9,7 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 100 | 100 | 100 | 5,7 | 5,7 | 5,7 | 67 | 66 | 66 | 11,1 | 11,5 | 12,2 |
| RuTP β -Br ₈ P | 73 | 73 | 73 | 8,1 | 8,1 | 8,1 | 59 | 59 | 59 | 7,4 | 7,4 | 7,4 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 77 | 77 | 76 | 8,6 | 8,6 | 8,5 | 63 | 63 | 63 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 82 | 81 | 81 | 9,3 | 9,1 | 9,1 | 73 | 74 | 73 | 9,4 | 8,3 | 9,4 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 94 | 92 | 92 | 9,4 | 9,2 | 9,2 | 75 | 75 | 75 | 8,4 | 8,4 | 8,4 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 96 | 96 | 96 | 9,7 | 9,7 | 9,7 | 75 | 75 | 75 | 9,7 | 9,7 | 9,7 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 93 | 93 | 92 | 6,2 | 6,2 | 6,1 | 69 | 69 | 68 | 10,2 | 10,2 | 11,7 |

A = iodossilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Pode-se observar que a seletividade para a formação do álcool é aumentada a medida que os grupos halogênio são introduzidos nas posições β -pirrólicas. Isso demonstra que a medida que grupos mais volumosos que o hidrogênio são introduzidos no anel porfirínico, a distorção, gerada por esses grupos, deixa o acesso ao centro metálico, no caso o rutênio(II), mais dificultado. Isso pode levar a proposição da reação catalisada envolver, pelo menos em parte,

um mecanismo radicalar^{64, 75}. Tal mecanismo envolveria provavelmente a formação de intermediários Ru^{IV} , como sugerido pela literatura⁷⁵⁻⁸⁵. A Figura 5.11 mostra uma proposta de mecanismo para explicar a preferencial formação de ciclo-hexanol quando se utiliza rutenioporfirinas como catalisadores.

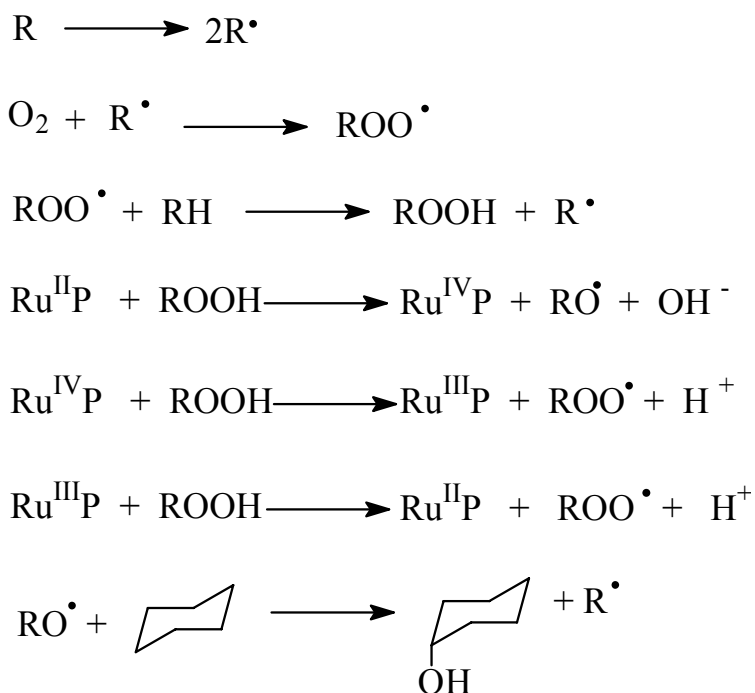


Figura 5.11: Proposta de mecanismo radicalar de formação de ciclo-hexanol onde RuP = rutenioporfirina

Usando-se tempos de reações diferentes, determinou-se a porcentagem de recuperação dos catalisadores recém-sintetizados. Os dados são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Recuperação dos catalisadores recém-sintetizados em diferentes tempos de reação de oxidação do ciclo-hexano.

| Catalisador | Recuperação dos catalisadores /% | | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|----|----|--------------------|----|----|--------------------|----|----|
| | 31 minutos de reação | | | 12 horas de reação | | | 37 horas de reação | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| RuTPP | 80 | 78 | 75 | 71 | 44 | 48 | 22 | 22 | 23 |
| Ru2BrPP | 86 | 83 | 80 | 72 | 45 | 50 | 25 | 24 | 21 |
| Ru4BrPP | 85 | 81 | 78 | 70 | 45 | 48 | 23 | 23 | 20 |
| Ru2CIPP | 82 | 80 | 77 | 68 | 47 | 51 | 19 | 19 | 17 |
| Ru4CIPP | 82 | 78 | 75 | 67 | 45 | 50 | 17 | 16 | 15 |
| Ru2,6CIPP | 85 | 81 | 79 | 67 | 50 | 58 | 19 | 19 | 16 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 93 | 88 | 90 | 85 | 78 | 78 | 42 | 42 | 38 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 95 | 89 | 91 | 88 | 77 | 83 | 48 | 48 | 45 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 93 | 89 | 89 | 87 | 76 | 79 | 47 | 46 | 44 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 95 | 89 | 91 | 89 | 76 | 76 | 49 | 49 | 44 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 94 | 89 | 93 | 89 | 76 | 76 | 48 | 48 | 42 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 93 | 90 | 91 | 88 | 79 | 79 | 49 | 49 | 46 |
| RuTP β -Br ₈ P | 93 | 86 | 92 | 81 | 77 | 77 | 40 | 40 | 37 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 95 | 89 | 89 | 85 | 76 | 76 | 48 | 48 | 44 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 93 | 89 | 89 | 85 | 76 | 76 | 46 | 44 | 42 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 95 | 89 | 89 | 85 | 77 | 77 | 47 | 47 | 41 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 94 | 89 | 89 | 85 | 77 | 76 | 46 | 46 | 45 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 93 | 88 | 88 | 86 | 79 | 79 | 48 | 46 | 45 |

A = iodosilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: Utilizou-se a relação molar de 1:5 entre catalisador e doador de oxigênio. A concentração de complexo foi mantida constante da ordem de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica. A temperatura de reação foi a ambiente.

Pode-se observar através dos dados da Tabela 5.11, que os catalisadores mais volumosos, como os de terceira geração, são mais resistentes com relação à degradação química ao longo do tempo de reação. Isso foi inferido com base nos valores de recuperação apresentados com 37 horas de reação onde se observa significativa diminuição na porcentagem de recuperação desses.

Cabe ressaltar que durante o período de análise, os frascos reacionais permaneceram em sala com ar-condicionado, fechados e lacrados com filme plástico. Em alguns casos, mais diclorometano desaerado foi adicionado para que o volume total da reação permanecesse constante. Comportamento e valores de recuperação similares foram observados para os catalisadores armazenados por 2 anos.

Para avaliar a influência que um excesso de doador de oxigênio causaria às reações, estas foram repetidas usando-se a relação inicial de catalisador:oxidante (1:5). Os rendimentos dos produtos, com 31 minutos de reação, foram similares aos apresentados na Tabela 5.9 mostrando a reprodutibilidade dos sistemas utilizados. Com 24 horas de reação, mais oxidante foi adicionado às reações catalisadas. Esse tempo de reação foi escolhido, pois estava entre uma perda moderada e uma significativa de porcentagem de recuperação, segundo os dados apresentados na Tabela 5.11. Essa quantidade adicional de oxidante elevou a relação catalisador: oxidante de 1:5 para 1:,8,5. Os resultados são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Rendimentos de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona na oxidação do ciclo-hexano determinados com 24 horas do início das reações catalisadas. A essas reações foram acrescentados mais doadores de oxigênio. (relação de catalisador:doador = 1:8,5).

| Catalisador | Produtos de oxidação do ciclo-hexano | | | | | | Porcentagem de recuperação dos catalisadores | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|----|----|------------------|----|----|--|----|----|
| | Ciclo-hexanol/% | | | Ciclo-hexanona/% | | | A | B | C |
| | A | B | C | A | B | C | | | |
| RuTPP | 19 | 19 | 19 | 17 | 17 | 17 | 60 | 38 | 38 |
| Ru2BrPP | 37 | 37 | 37 | 18 | 18 | 18 | 62 | 40 | 34 |
| Ru4BrPP | 39 | 39 | 39 | 20 | 19 | 19 | 61 | 35 | 35 |
| Ru2CIPP | 48 | 48 | 48 | 22 | 22 | 21 | 55 | 37 | 33 |
| Ru4CIPP | 49 | 49 | 49 | 23 | 22 | 22 | 50 | 35 | 34 |
| Ru2,6CIPP | 35 | 35 | 35 | 13 | 13 | 13 | 53 | 40 | 37 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 38 | 38 | 38 | 6 | 6 | 6 | 78 | 70 | 69 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 41 | 41 | 41 | 7 | 7 | 7 | 81 | 72 | 71 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 47 | 47 | 47 | 7 | 7 | 7 | 80 | 69 | 67 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 59 | 59 | 58 | 8 | 8 | 8 | 82 | 69 | 69 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 60 | 60 | 59 | 8 | 9 | 9 | 82 | 69 | 69 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 54 | 54 | 54 | 11 | 11 | 11 | 81 | 72 | 70 |
| RuTP β -Br ₈ P | 34 | 34 | 34 | 6 | 6 | 6 | 74 | 70 | 68 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 39 | 39 | 38 | 5 | 5 | 5 | 78 | 69 | 65 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 43 | 41 | 41 | 5 | 5 | 5 | 78 | 69 | 66 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 54 | 53 | 53 | 7 | 7 | 7 | 78 | 71 | 70 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 56 | 55 | 55 | 7 | 7 | 6 | 78 | 72 | 69 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 49 | 49 | 49 | 9 | 9 | 9 | 79 | 75 | 75 |

A = iodosilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: Até 24 de reação utilizou-se a relação molar de 1:5 entre catalisador e doador de oxigênio. A concentração de complexo foi mantida constante da ordem de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica. A temperatura de reação foi a ambiente. Com 24 horas de reação mais oxidante foi adicionado fazendo a relação catalisador:doador de oxigênio passar para 1:8,5.

Os resultados apresentados na Tabela 5.12 mostram que os produtos ainda são obtidos a medida que mais oxidante é adicionado. O decréscimo dos valores das porcentagens de produtos, se comparados aos resultados da Tabela 5.11 pode ser explicado pelo fato das quantidades de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona serem calculadas com base na massa de doador presente na reação. No caso do uso de iodosilbenzeno, o decréscimo na formação de produtos pode ser explicado pela formação de iodoxibenzeno quando o iodosilbenzeno é usado em excesso. A formação de iodoxibenzeno leva a redução do intermediário ativo cataliticamente, sem passar pela formação dos produtos de interesse⁸⁶. A proposta desse mecanismo é apresentada na Figura 5.12.

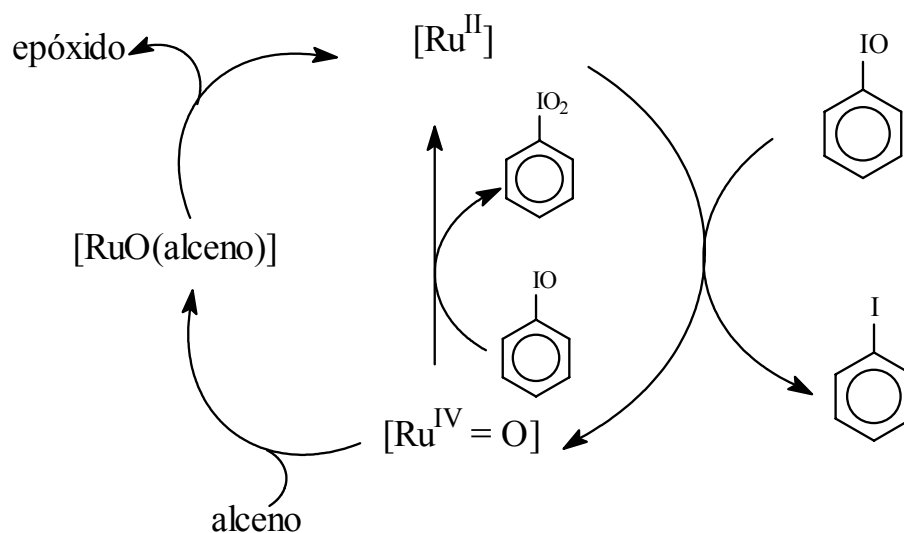


Figura 5.12: Mecanismos propostos para a catálise oxidativa usando rutenioporfirinas onde a espécie ativa é a oxorutênio (IV)⁸⁶. Em detalhe a formação de iodoxibenzeno pela presença de excesso de iodosilbenzeno levando a espécie $[O=Ru^{IV}P]$ a $[Ru^{II}P]$.

No caso do peróxido de hidrogênio devido à sua adição ter sido lenta, provavelmente não ocorreu o desproporcionamento desta molécula sugerindo um mecanismo de reação não-radicalar. Isso poderia ser provado com a adição de algum composto que “capturasse” o radical formado.

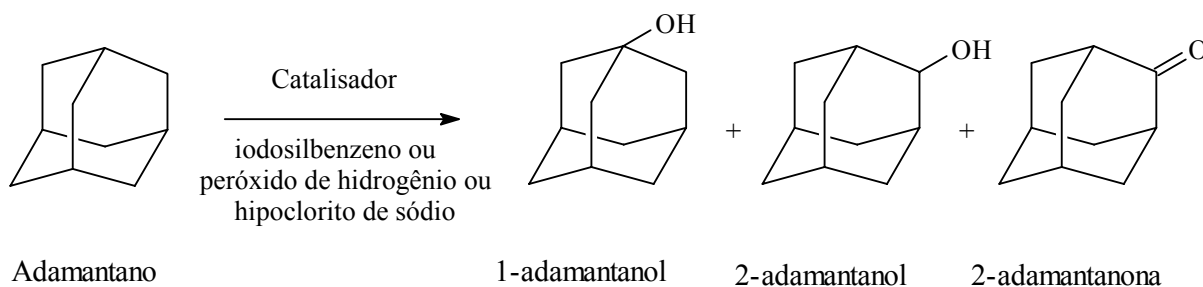
De maneira interessante, quando se compara as seletividades dos catalisadores observa-se que ao acrescentar-se mais doador, para um mesmo complexo, a seletividade entre os produtos de oxidação diminui.

Para o sistema rutenioporfirina/iodosilbenzeno foram realizados experimentos adicionais que constataram a possibilidade da oxidação direta dos substratos pelos oxidantes na ausência de catalisadores. Realizando-se essas reações nas mesmas condições de quando o catalisador estava presente, observou-se que muito pouco produto se formava sendo passível de detecção apenas com 19 horas de reação. Nesses casos formou-se apenas a ciclo-hexanona sugerindo que em contato com oxidante o álcool formado, de maior reatividade, atua como intermediário na formação da cetona. Quando se processa a mesma reação, agora na presença de catalisador (proporção de 1:5 complexo:oxidante), além da velocidade relativa de reação aumentar (31 minutos), as quantidades de produtos se distinguem. Tais observações poderiam explicar a perda de seletividade à medida que a quantidade disponível de catalisador diminui.

A adição de rutenioporfirina à mistura de substrato/oxidante leva ao mecanismo de oxidação onde a transferência do átomo de oxigênio do oxidante para o substrato é feita de maneira indireta através da interação com o catalisador.

5.4.2 Reações de oxidação do adamantano

A oxidação do adamantano, através de reações catalisadas por rutenioporfirinas foi realizada com o principal objetivo de determinar a seletividade dos catalisadores em relação a ligações saturadas, C-H, secundárias e terciárias. As mesmas condições usadas com o sistema envolvendo o ciclo-hexano foram também empregadas com o sistema adamantano.



A Tabela 5.13 apresenta os resultados de quantidades de produtos formados, quando complexos rutenioporfíricos recém-preparados foram utilizados na oxidação do adamantano.

Tabela 5.13: Quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do adamantano usando-se complexos recém preparados e iodosilbenzeno, peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio como doadores de oxigênio. O tempo de reação foi de 31 minutos.

| Catalisador | Produtos | | | | | | | | | Relação C ₂ :C ₃ | | |
|-----------------------------|-----------------------------------|----|----|-----------------------------------|----|----|------------------|---|---|--|----|----|
| | 1-adamantanol (C ₃)/% | | | 2-adamantanol (C ₂)/% | | | 2-adamantanona/% | | | | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| RuTPP | 41 | 40 | 40 | 3 | 3 | 3 | 1 | 0 | 0 | 14 | 13 | 13 |
| Ru2BrPP | 59 | 52 | 54 | 9 | 9 | 9 | 1 | 1 | 0 | 7 | 6 | 6 |
| Ru4BrPP | 62 | 60 | 60 | 15 | 14 | 15 | 1 | 0 | 0 | 4 | 4 | 4 |
| Ru2CIPP | 65 | 61 | 63 | 7 | 8 | 8 | 1 | 0 | 0 | 9 | 8 | 8 |
| Ru4CIPP | 68 | 64 | 65 | 7 | 7 | 8 | 1 | 2 | 1 | 10 | 9 | 8 |
| Ru2,6CIPP | 39 | 39 | 39 | 9 | 11 | 9 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 4 |
| RuTPβ-Cl ₈ P | 44 | 44 | 44 | 5 | 7 | 8 | 0 | 0 | 0 | 9 | 6 | 6 |
| Ru2BrPβ-Cl ₈ P | 25 | 24 | 24 | 5 | 5 | 6 | 0 | 2 | 0 | 5 | 5 | 4 |
| Ru4BrPβ-Cl ₈ P | 27 | 26 | 27 | 9 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru2CIPβ-Cl ₈ P | 30 | 29 | 30 | 5 | 5 | 6 | 1 | 0 | 0 | 6 | 6 | 5 |
| Ru4CIPβ-Cl ₈ P | 33 | 33 | 33 | 8 | 7 | 7 | 2 | 0 | 1 | 4 | 5 | 5 |
| Ru2,6CIPβ-Cl ₈ P | 41 | 38 | 38 | 13 | 12 | 14 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| RuTPβ-Br ₈ P | 40 | 39 | 40 | 5 | 7 | 8 | 1 | 0 | 0 | 8 | 6 | 5 |
| Ru2BrPβ-Br ₈ P | 25 | 25 | 25 | 10 | 9 | 9 | 0 | 1 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru4BrPβ-Br ₈ P | 26 | 26 | 26 | 10 | 10 | 9 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru2CIPβ-Br ₈ P | 30 | 30 | 30 | 9 | 6 | 6 | 1 | 0 | 1 | 3 | 5 | 5 |
| Ru4CIPβ-Br ₈ P | 32 | 30 | 32 | 10 | 9 | 9 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 4 |
| Ru2,6CIPβ-Br ₈ P | 40 | 40 | 40 | 10 | 9 | 10 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 4 |

A = iodosilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: Utilizou-se a relação molar de 1:5 entre catalisador e doador de oxigênio. A concentração de complexo foi mantida constante da ordem de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica. A temperatura de reação foi a ambiente.

As relações $C_2:C_3$ (carbono secundário:carbono terciário) para os catalisadores de terceira geração são menores do que as relações para os catalisadores de segunda geração, que por sua vez são menores dos que o de primeira. A baixa relação $C_2:C_3$ é um forte indício de que a transferência do átomo de oxigênio da espécie cataliticamente ativa para o substrato, ocorre através de um mecanismo radicalar, com abstração de átomos de hidrogênios do substrato⁸⁷. É fato que estas reações químicas apresentam regio-seletividade, e que em geral ligações C-H primárias, secundárias e terciárias apresentam diferentes reatividades. Dessa forma é estabelecido que em reações radicalares, a ordem de reatividade da ligação C-H é terciária>secundária>primária.

Dentre os catalisadores poli-halogenados observa-se que as relações $C_2:C_3$ para os 2-fenil-substituídos é maior do que para os 4-fenil-substituídos. Isso pode ser decorrência do impedimento estérico maior que os complexos 2-fenil-substituídos causam, favorecendo mecanismos radicalares de reação.

Com relação à redução da atividade catalítica para os catalisadores poli-halogenados, pode-se inferir que o grande volume desses complexos, associados ao do substrato, leva a uma significativa predominância do efeito estérico sobre o efeito eletrônico durante a catálise. Quando os substratos são menos volumosos, como no caso do ciclo-hexano, percebe-se a predominância do efeito eletrônico sobre os rendimentos de formação dos produtos.

Um fato bastante curioso, que pode ser observado através dos dados da Tabela 5.14, é que valores idênticos de porcentagem de produtos são obtidos mesmo com diferentes tipos de doadores de oxigênio. Isso não era esperado principalmente para esse sistema onde, possivelmente, doadores de oxigênio com menor volume molecular deveriam ter maior acesso ao catalisador ou substrato facilitando a oxidação. Isso pode ser um indício de que a maneira como os doadores de oxigênio são adicionados às reações e as próprias condições que estas são mantidas favorecem mecanismos similares.

A Tabela 5.14 apresenta os resultados de recuperação dos catalisadores recém preparados.

Tabela 5.14: Recuperação dos catalisadores recém-sintetizados com diferentes tempos de reação de oxidação do adamantano.

| Catalisador | Recuperação dos catalisadores /% | | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|----|----|--------------------|----|----|--------------------|----|----|
| | 32 minutos de reação | | | 12 horas de reação | | | 30 horas de reação | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| RuTPP | 85 | 80 | 78 | 71 | 68 | 67 | 36 | 31 | 31 |
| Ru2BrPP | 90 | 88 | 86 | 80 | 78 | 78 | 45 | 44 | 44 |
| Ru4BrPP | 86 | 84 | 83 | 73 | 73 | 71 | 38 | 38 | 37 |
| Ru2CIPP | 89 | 87 | 85 | 70 | 68 | 67 | 36 | 34 | 33 |
| Ru4CIPP | 85 | 82 | 78 | 69 | 66 | 66 | 35 | 31 | 31 |
| Ru2,6CIPP | 89 | 88 | 86 | 75 | 73 | 73 | 41 | 39 | 39 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 91 | 90 | 90 | 85 | 85 | 85 | 51 | 51 | 50 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 93 | 90 | 90 | 88 | 88 | 88 | 54 | 53 | 53 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 95 | 93 | 93 | 90 | 88 | 88 | 55 | 54 | 54 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 93 | 93 | 91 | 86 | 85 | 85 | 52 | 50 | 50 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 95 | 95 | 95 | 87 | 87 | 87 | 52 | 52 | 52 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 93 | 93 | 92 | 88 | 88 | 88 | 54 | 54 | 54 |
| RuTP β -Br ₈ P | 91 | 91 | 90 | 85 | 85 | 85 | 51 | 51 | 51 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 94 | 93 | 93 | 86 | 86 | 86 | 52 | 52 | 52 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 95 | 95 | 95 | 90 | 89 | 89 | 56 | 55 | 55 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 94 | 94 | 93 | 88 | 86 | 85 | 53 | 52 | 51 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 95 | 95 | 95 | 88 | 87 | 87 | 54 | 51 | 51 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 93 | 93 | 92 | 88 | 88 | 87 | 54 | 54 | 53 |

A = iodosilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: Utilizou-se a relação molar de 1:5 entre catalisador e doador de oxigênio. A concentração de complexo foi mantida constante da ordem de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. Foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica. A temperatura de reação foi a ambiente.

Pode-se observar através dos dados da Tabela 5.15 que os catalisadores mais volumosos, como os de terceira geração, são mais resistentes com relação à degradação química ao longo do tempo de reação. Mesmo com intervalo de tempo reacional de 12 horas, parte desses catalisadores ainda está ativa e sua recuperação é possível indicando que o oxidante pode ter sido totalmente consumido. Cabe ressaltar que durante o período de análise, os frascos reacionais permaneceram em sala com temperatura controlada, fechados e lacrados

com filme plástico. Em alguns casos, mais diclorometano desaerado foi adicionado para que o volume total da reação permanecesse constante.

A Tabela 5.15 apresenta os resultados da porcentagem de produtos formados na oxidação do adamantano, usando-se complexos recém-sintetizados e com adição de mais oxidantes. A relação inicial entre catalisador;oxidante que era de 1:5 passou para 1:8,5.

Tabela 5.15: Resultados de quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do adamantano, com 24 horas de reação e acréscimo de mais doadores de oxigênio. (relação catalisador:doador = 1:8,5)

| Catalisador | Produtos | | | | | | | | | Relação C ₂ :C ₃ | | |
|-----------------------------|-----------------|----|----|-----------------|---|----|------------------|---|---|--|---|---|
| | 1-adamantanol/% | | | 2-adamantanol/% | | | 2-adamantanona/% | | | | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| RuTPP | 13 | 12 | 13 | 3 | 3 | 4 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 3 |
| Ru2BrPP | 27 | 27 | 27 | 5 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 |
| Ru4BrPP | 28 | 27 | 27 | 7 | 8 | 7 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 4 |
| Ru2CIPP | 30 | 28 | 28 | 8 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 4 |
| Ru4CIPP | 31 | 31 | 31 | 9 | 8 | 10 | 0 | 0 | 0 | 3 | 4 | 3 |
| Ru2,6CIPP | 22 | 24 | 21 | 5 | 6 | 6 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 3 |
| RuTPβ-Cl ₈ P | 27 | 27 | 26 | 5 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 6 | 5 | 6 |
| Ru2BrPβ-Cl ₈ P | 12 | 14 | 12 | 4 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru4BrPβ-Cl ₈ P | 14 | 14 | 14 | 5 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru2CIPβ-Cl ₈ P | 17 | 17 | 17 | 6 | 6 | 6 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru4CIPβ-Cl ₈ P | 18 | 18 | 18 | 6 | 7 | 7 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru2,6CIPβ-Cl ₈ P | 9 | 11 | 10 | 4 | 5 | 4 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 3 |
| RuTPβ-Br ₈ P | 25 | 25 | 25 | 5 | 6 | 6 | 0 | 0 | 0 | 6 | 4 | 4 |
| Ru2BrPβ-Br ₈ P | 14 | 14 | 13 | 6 | 7 | 6 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| Ru4BrPβ-Br ₈ P | 15 | 15 | 15 | 8 | 8 | 7 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| Ru2CIPβ-Br ₈ P | 17 | 17 | 17 | 6 | 7 | 7 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru4CIPβ-Br ₈ P | 19 | 18 | 18 | 8 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| Ru2,6CIPβ-Br ₈ P | 7 | 9 | 8 | 2 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |

A = iodosilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: A relação molar de 1:5 entre catalisador e doador de oxigênio foi mantida até 24 horas de reação. Após esse tempo foi adicionado mais oxidante e a relação passou para 1:8,5. A concentração de complexo foi mantida constante (10^{-4} mol L⁻¹) para todas as reações sendo que foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica.

Os dados da Tabela 5.16 mostram que mesmo após a adição de mais oxidante (relação final de catalisador:doador = 1:8,5) os complexos ainda catalisam as reações. Adicionou-se mais oxidante de maneira que a relação entre este e o catalisador passasse para 15:1. Os resultados são mostrados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Resultados de quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do adamantano com acréscimo mais de doadores de oxigênio (relação catalisador:doador = 1:15)

| Catalisador | Produtos | | | | | | | | | Recuperação dos catalisadores/% | | |
|-------------------------------------|-----------------|----|----|-----------------|---|---|------------------|---|---|---------------------------------|----|----|
| | 1-adamantanol/% | | | 2-adamantanol/% | | | 2-adamantanona/% | | | A | B | C |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | | | |
| RuTPP | 6 | 6 | 6 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 |
| Ru2BrPP | 12 | 12 | 12 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 6 | 6 | 6 |
| Ru4BrPP | 13 | 12 | 12 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 6 | 6 | 6 |
| Ru2CIPP | 13 | 13 | 13 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 6 | 6 | 6 |
| Ru4CIPP | 14 | 14 | 14 | 4 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 |
| Ru2,6CIPP | 10 | 11 | 9 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 15 | 15 | 15 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 21 | 21 | 21 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 7 | 8 | 7 | 2 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 23 | 23 | 23 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 8 | 8 | 8 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 24 | 24 | 24 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 10 | 10 | 10 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 25 | 25 | 25 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 10 | 10 | 10 | 3 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 25 | 25 | 25 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 5 | 6 | 6 | 2 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 23 | 23 | 23 |
| RuTP β -Br ₈ P | 15 | 15 | 15 | 3 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 25 | 25 | 25 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 8 | 8 | 8 | 3 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 26 | 26 | 23 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 9 | 9 | 9 | 4 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 26 | 25 | 24 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 10 | 10 | 10 | 3 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 26 | 25 | 25 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 11 | 10 | 10 | 5 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 27 | 27 | 26 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 4 | 5 | 5 | 1 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 23 | 23 | 23 |

A = iodossilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: A relação molar de 1:5 entre catalisador e doador de oxigênio foi mantida até 24 horas de reação. Após esse tempo foi adicionado mais oxidante e a relação passou para 1:15. A concentração de complexo foi mantida constante (10^{-4} mol L⁻¹) para todas as reações sendo que foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica.

Os dados apresentados nas Tabelas 5.14 a 5.16 comprovam que a adição de mais oxidante leva à destruição do catalisador. Isso ficou mais evidenciado para os não-poli-halogenados. Isso pode ser explicado pela alta proteção estérica causada pelos grupos halogênios presentes nos compostos poli-halogenados, se comparados a seus análogos β -hidrogeno-substituídos. Quanto mais robusto for o complexo, menor sua destruição por processos de oxidação.

A Tabela 5.17 apresenta os resultados de quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do adamantano quando se utilizou complexos preparados e armazenados por dois anos.

Tabela 5.17: Quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do adamantano usando-se complexos armazenados por dois anos. O tempo de reação foi de 31 minutos

| Catalisador | Produtos | | | | | | | | | Relação C ₂ :C ₃ | | |
|-----------------------------|-----------------|----|----|-----------------|----|----|------------------|---|---|--|---|---|
| | 1-adamantanol/% | | | 2-adamantanol/% | | | 2-adamantanona/% | | | | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | | | |
| RuTPP | 18 | 17 | 18 | 4 | 4 | 5 | 1 | 0 | 0 | 5 | 4 | 4 |
| Ru2BrPP | 38 | 37 | 37 | 7 | 7 | 7 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 |
| Ru4BrPP | 39 | 38 | 38 | 9 | 10 | 9 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 4 |
| Ru2CIPP | 41 | 39 | 39 | 11 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 4 |
| Ru4CIPP | 43 | 43 | 43 | 12 | 11 | 9 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 5 |
| Ru2,6CIPP | 30 | 33 | 29 | 7 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 4 |
| RuTPβ-Cl ₈ P | 37 | 37 | 36 | 6 | 7 | 6 | 0 | 0 | 0 | 6 | 5 | 6 |
| Ru2BrPβ-Cl ₈ P | 17 | 19 | 17 | 5 | 7 | 6 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru4BrPβ-Cl ₈ P | 19 | 19 | 19 | 6 | 6 | 6 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru2CIPβ-Cl ₈ P | 23 | 23 | 23 | 8 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru4CIPβ-Cl ₈ P | 25 | 25 | 25 | 8 | 9 | 9 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru2,6CIPβ-Cl ₈ P | 13 | 15 | 14 | 5 | 6 | 5 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| RuTPβ-Br ₈ P | 35 | 35 | 35 | 6 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 6 | 4 | 4 |
| Ru2BrPβ-Br ₈ P | 19 | 19 | 18 | 8 | 9 | 8 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| Ru4BrPβ-Br ₈ P | 21 | 21 | 21 | 10 | 10 | 9 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| Ru2CIPβ-Br ₈ P | 24 | 24 | 24 | 8 | 9 | 9 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| Ru4CIPβ-Br ₈ P | 27 | 25 | 25 | 11 | 11 | 11 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| Ru2,6CIPβ-Br ₈ P | 10 | 12 | 11 | 3 | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |

A = iodossilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: relação molar de 1:5 entre catalisador e doador de oxigênio. A concentração de complexo foi mantida constante (10^{-4} mol L⁻¹) para todas as reações sendo que foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica.

Como esperado^{29,74}, os complexos envelhecidos apresentaram menor atividade como catalisadores, porém os poli-halogenados foram os que menos perderam atividade se comparados com os catalisadores de primeira geração e todos os recém-sintetizados. Isso ocorre, principalmente, devido ao grande impedimento estérico associado com a elevada deficiência eletrônica do rutênio causado pelos átomos retiradores de elétrons das posições beta-pirrólicas.

Na Tabela 5.18 estão apresentados os resultados de recuperação desses catalisadores armazenados por dois anos quando utilizados na oxidação do adamantano.

Tabela 5.18: Recuperação dos catalisadores armazenados por dois anos em diferentes tempos de reação de oxidação do adamantano.

| Catalisador | Recuperação dos catalisadores /% | | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|----|----|--------------------|----|----|--------------------|----|----|
| | 32 minutos de reação | | | 12 horas de reação | | | 24 horas de reação | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| RuTPP | 85 | 80 | 78 | 71 | 68 | 67 | 70 | 65 | 65 |
| Ru2BrPP | 90 | 88 | 86 | 80 | 78 | 78 | 79 | 78 | 78 |
| Ru4BrPP | 86 | 84 | 83 | 73 | 73 | 71 | 72 | 72 | 71 |
| Ru2CIPP | 89 | 87 | 85 | 70 | 68 | 67 | 70 | 68 | 67 |
| Ru4CIPP | 85 | 82 | 78 | 69 | 66 | 66 | 69 | 65 | 65 |
| Ru2,6CIPP | 89 | 88 | 86 | 75 | 73 | 73 | 75 | 73 | 73 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 91 | 90 | 90 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 84 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 93 | 90 | 90 | 88 | 88 | 88 | 88 | 87 | 87 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 95 | 93 | 93 | 90 | 88 | 88 | 89 | 88 | 88 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 93 | 93 | 91 | 86 | 85 | 85 | 86 | 84 | 84 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 95 | 95 | 95 | 87 | 87 | 87 | 86 | 86 | 86 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 93 | 93 | 92 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 | 88 |
| RuTP β -Br ₈ P | 91 | 91 | 90 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 94 | 93 | 93 | 86 | 86 | 86 | 86 | 86 | 86 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 95 | 95 | 95 | 90 | 89 | 89 | 90 | 89 | 89 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 94 | 94 | 93 | 88 | 86 | 85 | 87 | 86 | 85 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 95 | 95 | 95 | 88 | 87 | 87 | 88 | 85 | 85 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 93 | 93 | 92 | 88 | 88 | 87 | 88 | 88 | 87 |

A = iodossilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Os resultados de recuperação dos complexos armazenados por dois anos, em diferentes tempos de reação, indicam tendência semelhante, no que diz respeito à atividade catalítica, a que foi observada para os complexos recém-sintetizados.

5.4.3 Reações de oxidação do (Z)-cicloocteno

(Z)-cicloocteno foi escolhido como substrato pois é bastante reativo e em geral fornece somente o epóxido como produto de oxidação. Ele é um substrato muito usado em estudos de oxidação envolvendo metaloporfirinas como catalisadores³⁰.

A Tabela 5.19 mostra o percentual de formação dos produtos de reação de oxidação do (Z)-cicloocteno usando-se complexos recém-sintetizados como catalisadores.

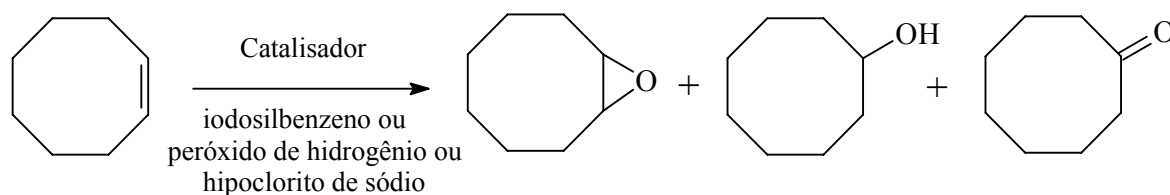


Tabela 5.19: Quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do (Z)-cicloocteno usando-se complexos recém-sintetizados.

| Catalisador | Produtos | | | | | | | | | Recuperação dos catalisadores/% | | |
|-------------------------------------|-----------------------|----|----|--------------------|---|---|---------------------|---|---|---------------------------------|----|----|
| | (Z)-ciclooctenóxido/% | | | (Z)-ciclooctenol/% | | | (Z)-ciclooctenona/% | | | A | B | C |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | | | |
| RuTPP | 92 | 94 | 95 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 89 | 87 | 87 |
| Ru2BrPP | 88 | 87 | 88 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 95 | 95 | 95 |
| Ru4BrPP | 86 | 85 | 85 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 95 | 95 | 95 |
| Ru2CIPP | 90 | 90 | 88 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 93 | 93 | 93 |
| Ru4CIPP | 89 | 88 | 88 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 93 | 93 | 93 |
| Ru2,6CIPP | 91 | 90 | 91 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 95 | 95 | 95 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 78 | 78 | 78 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 96 | 96 | 96 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 71 | 70 | 70 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 98 | 98 | 98 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 70 | 78 | 79 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 98 | 98 | 98 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 78 | 77 | 78 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 97 | 97 | 97 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 75 | 75 | 75 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 98 | 98 | 98 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 78 | 77 | 78 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 95 | 95 | 95 |
| RuTP β -Br ₈ P | 73 | 73 | 73 | 3 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 96 | 96 | 96 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 70 | 70 | 70 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 98 | 98 | 98 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 78 | 78 | 78 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 98 | 98 | 98 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 75 | 75 | 75 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 97 | 97 | 97 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 73 | 73 | 74 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 97 | 97 | 97 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 75 | 75 | 75 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 96 | 96 | 96 |

A = iodossilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: Utilizou-se a relação molar de 1:5 entre catalisador e doador de oxigênio. A concentração de complexo foi mantida constante (10^{-4} mol L⁻¹) para todas as reações sendo que foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica. A recuperação dos catalisadores foi realizada com 34 minutos de reação.

Como pode ser observado na Tabela 5.19, as rutenioporfirinas estudadas são catalisadores eficientes e principalmente seletivos para a oxidação do (Z)-cicloocteno pois, o epóxido é formado em grande quantidade se comparado aos demais produtos. Observa-se que as rutenioporfirinas não poli-halogenadas apresentam os melhores resultados de porcentagem de epóxido. Isso pode ser explicado pelo grande impedimento estérico causado por halogênios na posição beta-pirrólica frente ao grande volume do substrato.

Na presença de mais oxidante, o mesmo comportamento foi observado envolvendo os sistemas ciclo-hexano e o adamantano foi constatado. Observa-se que quanto mais oxidante, menor é a recuperação dos complexos. A Tabela 5.20

apresenta os resultados de oxidação do (Z)-cicloocteno quando mais oxidante foi adicionado.

Tabela 5.20: Resultados de oxidação do (Z)-cicloocteno frente a adição de mais doadores de oxigênio.

| Catalisador | (Z)-ciclooctenóxido/% | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|----|----|-------------------------------------|----|----|-------------------------------------|----|----|
| | Relação catalisador:oxidante = 1:8,5 | | | Relação catalisador:oxidante = 1:15 | | | Relação catalisador:oxidante = 1:23 | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| RuTPP | 87 | 89 | 90 | 72 | 71 | 72 | 40 | 35 | 38 |
| Ru2BrPP | 83 | 82 | 83 | 68 | 64 | 65 | 41 | 38 | 35 |
| Ru4BrPP | 81 | 80 | 80 | 66 | 62 | 62 | 40 | 36 | 37 |
| Ru2CIPP | 85 | 85 | 83 | 70 | 67 | 65 | 42 | 40 | 40 |
| Ru4CIPP | 84 | 82 | 83 | 69 | 65 | 65 | 41 | 41 | 41 |
| Ru2,6CIPP | 86 | 85 | 87 | 71 | 67 | 68 | 42 | 42 | 42 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 73 | 73 | 73 | 68 | 65 | 65 | 45 | 45 | 45 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 66 | 62 | 65 | 61 | 57 | 57 | 41 | 41 | 41 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 65 | 73 | 74 | 60 | 65 | 66 | 40 | 45 | 45 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 73 | 72 | 73 | 68 | 65 | 65 | 45 | 44 | 45 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 74 | 70 | 70 | 65 | 62 | 62 | 44 | 43 | 43 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 73 | 72 | 73 | 68 | 64 | 65 | 45 | 44 | 45 |
| RuTP β -Br ₈ P | 68 | 68 | 68 | 63 | 60 | 60 | 42 | 42 | 42 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 65 | 65 | 65 | 60 | 57 | 57 | 40 | 41 | 41 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 73 | 73 | 73 | 68 | 65 | 65 | 45 | 45 | 45 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 70 | 75 | 73 | 65 | 62 | 62 | 43 | 43 | 44 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 68 | 68 | 69 | 63 | 60 | 61 | 42 | 42 | 43 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 70 | 71 | 70 | 65 | 62 | 62 | 43 | 43 | 43 |

A = iodosilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: A concentração de complexo foi mantida constante (10^{-4} mol L⁻¹) para todas as reações sendo que foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica.

Comparando-se os resultados da Tabela 5.20 com os da Tabela 5.19 observa-se que a adição de mais oxidante leva a diminuição do rendimento. Isso ocorre possivelmente ao ataque do oxidante ao catalisador e a provável destruição

dos catalisadores. A Tabela 5.21 apresenta os resultados de recuperação desses complexos.

Tabela 5.21: Recuperação dos catalisadores frente adição de mais oxidante durante a oxidação do (Z)-cicloocteno.

| Catalisador | Recuperação dos catalisadores/% | | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|----|----|-------------------------------------|----|----|-------------------------------------|----|----|
| | Relação catalisador:oxidante = 1:8,5 | | | Relação catalisador:oxidante = 1:15 | | | Relação catalisador:oxidante = 1:23 | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| RuTPP | 43 | 42 | 42 | 20 | 20 | 20 | 2 | 2 | 2 |
| Ru2BrPP | 46 | 46 | 46 | 20 | 21 | 21 | 4 | 3 | 3 |
| Ru4BrPP | 46 | 46 | 46 | 21 | 19 | 20 | 3 | 3 | 3 |
| Ru2CIPP | 45 | 45 | 45 | 21 | 20 | 21 | 4 | 4 | 4 |
| Ru4CIPP | 45 | 45 | 45 | 22 | 21 | 20 | 3 | 4 | 3 |
| Ru2,6CIPP | 46 | 46 | 46 | 21 | 21 | 21 | 4 | 4 | 4 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 61 | 61 | 61 | 52 | 50 | 50 | 22 | 22 | 22 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 62 | 62 | 62 | 52 | 51 | 51 | 15 | 15 | 15 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 64 | 64 | 63 | 53 | 52 | 52 | 19 | 19 | 19 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 61 | 61 | 60 | 52 | 52 | 52 | 14 | 13 | 11 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 62 | 62 | 62 | 53 | 53 | 52 | 18 | 18 | 17 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 60 | 60 | 60 | 51 | 51 | 51 | 15 | 15 | 15 |
| RuTP β -Br ₈ P | 66 | 65 | 65 | 51 | 51 | 51 | 22 | 23 | 23 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 64 | 64 | 63 | 54 | 54 | 54 | 15 | 15 | 15 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 65 | 65 | 65 | 56 | 56 | 56 | 19 | 19 | 19 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 62 | 62 | 62 | 53 | 53 | 53 | 14 | 13 | 11 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 64 | 64 | 64 | 56 | 56 | 56 | 19 | 19 | 19 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 63 | 63 | 63 | 52 | 51 | 51 | 15 | 15 | 15 |

A = iodosilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: A concentração de complexo foi mantida constante (10^{-4} mol L⁻¹) para todas as reações sendo que foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica.

À medida que mais oxidante é adicionado, maior a destruição dos catalisadores. Esse fato é mais evidente para os complexos não poli-halogenados pois a proteção estérica desses é menor.

A Tabela 5.22 apresenta os resultados de oxidação do (Z)-cicloocteno usando-se catalisadores armazenados por 2 anos.

Tabela 5.22: Resultados de quantidades percentuais de produtos formados na oxidação do (Z)-cicloocteno usando-se complexos armazenados por 2 anos.

| Catalisador | Produtos | | | | | | | | | Recuperação dos catalisadores/% | | |
|-------------------------------------|-----------------------|----|----|--------------------|---|---|---------------------|---|---|---------------------------------|----|----|
| | (Z)-ciclooctenóxido/% | | | (Z)-ciclooctenol/% | | | (Z)-ciclooctenona/% | | | A | B | C |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | | | |
| RuTPP | 52 | 50 | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 75 | 73 | 73 |
| Ru2BrPP | 57 | 56 | 54 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 81 | 81 | 81 |
| Ru4BrPP | 55 | 55 | 53 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 81 | 81 | 81 |
| Ru2CIPP | 58 | 56 | 56 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 79 | 79 | 79 |
| Ru4CIPP | 56 | 55 | 53 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 79 | 79 | 79 |
| Ru2,6CIPP | 58 | 58 | 58 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 81 | 81 | 81 |
| RuTP β -Cl ₈ P | 66 | 66 | 64 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 82 | 82 | 82 |
| Ru2BrP β -Cl ₈ P | 65 | 65 | 63 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84 | 84 | 84 |
| Ru4BrP β -Cl ₈ P | 64 | 63 | 63 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84 | 84 | 84 |
| Ru2CIP β -Cl ₈ P | 69 | 69 | 69 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 83 | 83 | 83 |
| Ru4CIP β -Cl ₈ P | 68 | 68 | 68 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84 | 84 | 84 |
| Ru2,6CIP β -Cl ₈ P | 60 | 60 | 60 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 81 | 81 | 81 |
| RuTP β -Br ₈ P | 67 | 66 | 66 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 82 | 82 | 82 |
| Ru2BrP β -Br ₈ P | 65 | 65 | 65 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84 | 84 | 84 |
| Ru4BrP β -Br ₈ P | 69 | 69 | 69 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84 | 84 | 84 |
| Ru2CIP β -Br ₈ P | 69 | 68 | 69 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 83 | 83 | 83 |
| Ru4CIP β -Br ₈ P | 69 | 69 | 68 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 83 | 83 | 83 |
| Ru2,6CIP β -Br ₈ P | 65 | 65 | 65 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 82 | 82 | 82 |

A = iodosilbenzeno; B = hipoclorito de sódio C = peróxido de hidrogênio;

Condições das reações: Utilizou-se a relação molar de 1:5 entre catalisador e doador de oxigênio. A concentração de complexo foi mantida constante (10^{-4} mol L⁻¹) para todas as reações sendo que foram utilizados 1,5 mL de diclorometano + 1,4 mL de substrato. A agitação da reação foi por 1 min. de ultra-som + 30 min mecânica. A recuperação dos catalisadores foi realizada com 34 minutos de reação.

Os dados apresentados na Tabela 5.22 comprovam que o efeito do envelhecimento é muito significativo para os complexos não poli-halogenados. Com dois anos de armazenamento, estes são os que mais perdem capacidade de atuarem como catalisadores de reações de oxidação. A recuperação desses catalisadores se mostra significativa mesmo após esse período de armazenamento. Isso indica que a destruição dos complexos durante esse processo, não ocorre, ou ocorre com pouca intensidade.

Observando os resultados da quantidade de produtos formados na oxidação do (Z)-cicloocteno para os diferentes doadores usados, pode-se inferir que em todos os casos, para um mesmo complexo, o uso de iodosilbenzeno, peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio não exerce influência sobre o percentual de produtos formados. Tal observação pode ser feita também para os sistemas de oxidação do ciclo-hexano e do adamantano com os complexos recém-sintetizados ou envelhecidos. Essa não preferência para um ou outro oxidante se dá provavelmente nas condições de reação utilizadas. Se as condições forem alteradas, como por exemplo, o tempo de agitação ou temperatura do sistema, os resultados das quantidades de produtos podem se alterar. Nessas novas condições podem ocorrer, por exemplo, preferências por mecanismos de reação puramente radicalares o que levariam a maior ou menor seletividade.

6. Conclusões

As sínteses e purificações dos ligantes e complexos rutenioporfirínicos, apesar das dificuldades experimentais, forneceram compostos bastante puros. Os rendimentos das sínteses podem ser considerados bons se comparados com os apresentados pela literatura para complexos similares.

No caso dos complexos poli-halogenados, a metodologia de síntese desenvolvida se mostrou eficaz, pois os complexos puderam ser obtidos. Embora com rendimentos menores, se comparados à síntese de complexos similares relatados pela literatura, o processo de obtenção das rutenioporfirinas poli-halogenadas envolveu tempo menor, menos purificações e gastos financeiros também menores.

Foi possível sintetizar complexos poli-halogenados de rutênio pela reação direta dos complexos rutenioporfirínicos de primeira e segunda geração com N-bromossuccinamida e/ou N-clorossuccinamida. A metodologia desenvolvida mostrou-se eficaz. Apesar do menor rendimento percentual comparado ao método clássico relatado em literatura, a metodologia desenvolvida levou a um menor número de etapas sintéticas e menores quantidades de reagentes, solventes e materiais para purificação foram utilizados. Isso possibilitou a realização de um maior número, ou repetições de sínteses de complexos.

Através do conjunto de dados obtidos com a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio e espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, foi possível caracterizar razoavelmente todos os compostos sintetizados. Salienta-se que a partir dos resultados conseguidos, surgiram novas perspectivas de estudos mais detalhados dos complexos rutenioporfirínicos, através dessas técnicas de análise.

A eficiência como catalisadores dos complexos rutenioporfirínicos recém preparados foi demonstrada através de reações de oxidação de três substratos com três oxidantes diferentes. Esses estudos demonstraram que no caso do ciclo-hexano, a formação de ciclo-hexanol é preferencial e que os complexos poli-halogenados se mostraram mais seletivos dos que seus análogos não poli-halogenados. Para a oxidação do adamantano foi observado a preferência de oxidação do carbono terciário. Essas observações confirmaram a grande

importância do efeito estérico dos catalisadores. Quanto mais robusto e substituído com grupos eletrofílicos for o catalisador, maior a dificuldade de interação com o substrato e conseqüentemente mais seletivo. No caso do sistema envolvendo (Z)-cicloocteno, observou-se que as rutenioporfirinas são catalisadores eficientes porque epóxido foi formado em grande quantidade.

Resultados semelhantes^{29, 74, 88} foram obtidos para os complexos armazenados por dois anos, embora sua eficiência como catalisador fora menor devido a prováveis interações com oxigênio do ar formando complexos dioxorutênioIV. A principal observação realizada para os complexos envelhecidos foi o fato de que os poli-halogenados foram os que menos perderam atividade catalítica durante o processo de armazenamento. Complexos poli-halogenados apresentaram uma maior resistência à degradação química do que os não-poli-halogenados, mesmo quando armazenados por longo período de tempo.

Seja qual for a idade dos complexos, em geral, constatou-se que as rutenioporfirinas poli-halogenadas foram as que tiveram maior resistência a destruição oxidativa durante as reações catalisadas. Isso somado a eficiência desses catalisadores comprova a importância de seu uso em meios considerados muito oxidantes.

Para os três doadores de oxigênio utilizados observou-se que não ocorreram diferenças significativas nos resultados de formação dos produtos. Certamente, tomando-se alguns cuidados especiais na utilização do peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, descritos nos procedimentos, esses dois podem ser utilizados em maior frequência em reações similares às estudadas.

Devido à variedade de complexos rutenioporfirínicos sintetizados e utilizados como catalisadores, pôde-se estabelecer meios para futuros trabalhos e comparações entre rutenioporfirinas de várias gerações.

7. Referências Bibliográficas

1. MILGROM, L. R. The colours of life: an introduction to chemistry of porphyrins and related compounds. Oxford University Press; New York. 1997. p. 1-40.
2. PARTINGTON, J. R. A Short History of Chemistry, Dover Publications Inc., New York, NY, 1989. p. 122-152.
3. OKA, Y. M.; AKITA, M. Bio-inorganic approach to hydrocarbon oxidation. *Cat. Today*. **41**, 327. 1998.
4. HILL, C. L.; Activation and Functionalization of Alkanes. John Wiley. New York. 1989. p. 1-17
5. ESQUIVEL J. M. D.; El Amanecer de la Catálisis en Iberoamérica, IMP, México. 2004. p. 45-61,
6. Sociedade Brasileira de Catálise, SBCAT, <<<http://www.sbcats.org/historiaacademia.htm>>> acesso em 30 de junho de 2005
7. SCHWEDERSKI, K. W.; Bioinorganic chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life an Introduction Guide. John Wiley & Sons Ltd; West Sussex; England; 1994. cap 2
8. Cytochrome P450 Homepage <<<http://drnelson.utmem.edu/CytochromeP450.html>>> acesso em 01 de março de 2006.
9. MEUNIER, B.; VISSER, S. I. P.; SHAIK, S.; Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes. *Chem. Rev.*, **104**, 3947. 2004.
10. SHELDON, R. A., Oxidation catalysis by metalloporphyrins. in Sheldon, R. A; Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations. Marcel Dekker, New York, 1994
11. MONTANARI, F.; BANFI, S.; POZZI, G.; QUICI, S.; Oxygenation reactions under two-phase conditions. In Montanari F.; Casella L.; Metalloporphyrins catalyzed oxidations. Kluwer Academic Publishers. 1994. p.149-173.
12. DAWSON, J. H.; SONO, M.; Cytochrome P-450 and chloroperoxidase - thiolate-ligated heme enzymes spectroscopic determination of their active-site structures and mechanistic implications of thiolate ligation; *Chem. Rev.* **87**; 1255. 1987.
13. GROVES, J. T.; NEMO, T. E.; MYERS, R. S.; Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes oxygen-transfer from iodosylbenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **101**. 1032. 1979.

14. XIE, L.Y.; DOLPHIN, D.; Biological oxidations with heme proteins. In: Montanari F. and Casella L. Metalloporphyrins catalyzed oxidations. Kluwer Academic Publishers. 1994. p. 269-306
15. SUSANA L.H.; REBELO, M.; SIMÕES, M.Q.; GRACA P. M. S.; NEVES, A.; SILVA M. S.; TAGLIATESTA, P.; CAVALEIRO J. A. S.; Oxidation of bicyclic arenes with hydrogen peroxide catalysed by Mn(III) porphyrins. J. Mol. Cat A: Chemical **232**. 135. 2005.
16. WONWOO, N.; SO-YOUNG, O.; YING JI SUN, JINHEUNG, K.; WON-KI, K.; SEUNG, K. W.; WOONSUP, S.; Factors Affecting the Catalytic Epoxidation of Olefins by Iron Porphyrin Complexes and H₂O₂ in Protic Solvents J. Org. Chem. **68**, 7903. 2003.
17. DONATO M.; ALESSANDRA P. A.; GIOVANNA M.; STEFANO B., PIETRO T.; Structural effects on the NaOCl epoxidation of styrene in micellar media catalysed by amphiphilised Mn(III)metalloporphyrins. J. Mol. Cat. A: Chemical **179**. 125. 2002.
18. JIAN-YU L.; XIAO-F. LI; YUAN-ZONG LI; WEN-BAO C.; AI-JIN H. Oxidation of styrene by various oxidants with different kinds of metalloporphyrins. J. Mol. Cat A: Chemical. **187**. 163. 2002.
19. WIJESEKERA, T. P.; DOLPHIN, D.; Metalloporphyrins in catalytic oxidations; In: Sheldon, R.A. Marcel Dekker. New York. 1994. p.193-231
20. TRAYLOR, T. G.; TSUCHIYA, S.; Perhalogenated tetraphenylhemins - Stable catalysts of high turnover catalytic hydroxylations. Inorg. Chem. **26**. 1338. 1987.
21. BOSCHI, T.; D'ARCANGELO, G.; TAGLIATESTA, P.; Fast-atom-bombardment mass-spectral observations on beta-pyrrole-substituted tetraphenylporphyrins. J. Chem. Research (S), 326. 1995.
22. GONSALVES, A.M.D.R.; PEREIRA, M.M.; SERRA, A.C.; JOHNSTONE, R.A.W.; NUNES, M.L.P.G.; 5, 10, 15, 20-tetrakisaryl and 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octahalogeno-5, 10, 15, 20-tetrakisarylporphyrins and their metal-complexes as catalysts in hypochlorite epoxidations. J. Chem. Soc., Perkin Trans.I, **15**, 2053. 1994.
23. HAYRETTIN T.; TURGAY T.; HUSEYIN B.; Structural stabilities of sulfonated manganese tetramesitylporphyrin and its b-brominated analogue toward NaOCl, H₂O₂ and (CH₃)₃ COOH. J. Mol. Cat. A: Chemical. **160**. 323. 2000.

24. REMY K.; MEGHAN M. F.; ALVIN L. C.; MANISHA P.; BRIAN J. D.; Synthesis and in vitro antioxidant properties of manganese(III) β -octabromo-meso-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin. *J. Inorg. Biochem.* **95**. 240. 2003.
25. NASCIMENTO, E.; SILVA, G.F.; CAETANO, F.A.; FERNANDES, M. A. M.; SILVA, D. C.; CARVALHO, M. E. M. D.; PERNAUT, J. M.; REBOUCAS, J.S.; IDEMORI, Y.M.; Partially and fully β -brominated Mn-porphyrins in P450 biomimetic systems: Effects of the degree of bromination on electrochemical and catalytic properties. *J. Inorg. Biochem.* **99**. 1193. 2005.
26. BHYRAPPA, P.; KRISHNAN, V.; Octabromotetraphenylporphyrin and Its Metal Derivatives: Electronic Structure and Electrochemical. *Inorg. Chem.* **30**. 239. 1991.
27. AZENHA, G.; SERRA, A. C.; PINEIRO, M.; PEREIRA, M.M.; MELO, J. S.; ARNAUTA, L. G.; FORMOSINHO S. J.; GONSALVES A. M. R.; Heavy-atom effects on metalloporphyrins and polyhalogenated porphyrins. *Chemical Physics* **280**. 177. 2002.
28. BIRNBAUM, E. R.; WILLIAM, P. S.; LABINGER, J. A.; BERCAW J. E.; GRAY, H. B. Electronic Structures of Halogenated Ruthenium Porphyrins. Crystal Structure of RuTFPPCl₈(CO)H₂₀ (TFPPC₁₈ = Octa-P-chlorotetrakis(pentafluorophenyl) porphyrin). *Inorg. Chem.* **34**. 1751. 1995.
29. GUIMARÃES, C.A. MORAES, M.; Effects of aging of rutheniumporphyrins on their catalytic activity. *Appl. Catal A: General* **258**, 73. 2004.
30. BARTOLI, L. F.; BRIGAUD, O.; BATTIONI, P.; MANSUY, D.; Hydroxylation of linear alkanes catalyzed by iron porphyrins: particular efficacy and regioselectivity of perhalogenated porphyrins. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 440, 1991.
31. DOLPHIN, D.; TRAYLOR, T.G.; XIE, L.Y., Polyhaloporphyrins: Unusual ligands for metals and metal-catalyzed oxidations. *Acc. Chem. Res.*, **30**. 251. 1997.
32. ZHANG, J.L.; CHAN, P.W.H; CHE, C.H.; Ruthenium(II) porphyrin catalyzed cyclopropanation of alkenes with tosylhydrazones. *Tetrahedron Letters.* **44**. 8733. 2003.
33. LI, G. Y.; CHE, C. M.; Highly selective intra- and intermolecular coupling reactions of diazo compounds to form cis-alkenes using a ruthenium porphyrin catalyst. *Org. Lett.*, **6**, 10, 2004.

34. ZHOU, C.Y.; YU, W.Y.; CHAN, P.W.H.; CHE, C.M.; Ruthenium porphyrin catalyzed tandem sulfonium/ammonium ylide formation and [2,3]-sigmatropic rearrangement. A concise synthesis of (+/-)-platynecine. *J. Org. Chem.*, **69**, 7072. 2004.
35. FANTAUZZI, S.; GALLO, E.; CASELLI, A.; RAGAINI, F.; MACCHI, P.; CASATI, N.; CENINI, S.; Origin of the deactivation in styrene aziridination by aryl azides, catalyzed by ruthenium porphyrin complexes. Structural characterization of a Δ_2 -1,2,3-Triazoline RuII(TPP)CO complex. *Organometallics*, **24**, 4710. 2005.
36. FERRAND, Y.; MAUX, P.L.; SIMONNEAUX, G.; Highly enantioselective synthesis of cyclopropylphosphonates catalyzed by chiral ruthenium porphyrins. *Org. Lett.*, **6**, 18. 2004.
37. Xu, H.W.; Li, G.Y.; Wong, M.K.; Che, C.M.; Asymmetric synthesis of multifunctionalized pyrrolines by a ruthenium porphyrin-catalyzed three-component coupling reaction. *Org. Lett.*, **7**, 24. 2005.
38. COLLMAN, J.P.; BARNES, C.E.; BROTHERS, P.J.; COLLINS, T.J.; OZAWA, T.; GALLUCCI, J.C.; IBERS; Oxidation of ruthenium(II) and ruthenium(III) porphyrins - crystal-structures of μ -oxo-bis[(para-methylphenoxo)(meso-tetraphenylporphyrinato)-ruthenium(IV)] and ethoxo(meso-tetraphenylporphyrinato)-(ethanol)ruthenium(III)-bisethanol. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5151. 1984.
39. LEUNG, T.; JAMES, B. R.; DOLPHIN, D.; Catalytic-oxidation of hydrocarbons using iodosylbenzene in the presence of a ruthenium(III) porphyrin complex. *Inorg. Chim. Acta*, **180**. 1983
40. GROVES, J. T. ; QUINN, R., Models of oxidized heme proteins. Preparation and characterization of a trans-dioxoruthenium(VI) porphyrin complex. *Inorg. Chem.*, **23**, 3844, 1984.
41. SCHARBERT, B; ZEISBERG, E.; PAULUS, E.; ORGANOMET, J.; Aerobic epoxidation with a ruthenium-porphyrin catalyst - formation of none inactive carbonyl complex. *Chem.* **493**, 143. 1995
42. RAJAPAKSE, N.; JAMES, B.R.; DOLPHIN, D.; CAN, J. CHEM.; Alkyne and alkene complexes of (tetramesitylporphyrinato)ruthenium(II); *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **68**, 2274. 1990
43. James, B.R.; 6th Int. Symp. Activation of dioxygen and homogeneous catalytic oxidation, Noordwijkerhout, Netherlands, 14-19 april 1996.

44. CIOLA, R.; Fundamentos da cromatografia a gás. Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo; 1985; cap. 8.
45. COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. E BONATO, P. S.; Introdução a Métodos Cromatográficos. Ed. Unicamp, Campinas; 1990; p. 141
46. SHAREFKIN, J. G.; SALTZMAN, H.; Characterization of iodobenzene and its homologs by formation of polyvalente ionide derivates with peracetic acid; Organic Syntesis, **35**, 1428. 1963.
47. LUCAS, H. J.; KENEDY, E. R.; FORNO, M. W.; Iodosobenzene in Organic Synthesis Coll. Org. Synthesis, **3**. 1963. p. 483.
48. VOGEL, Textbook of quantitative inorganic analysis. 4th ed, revised by, J. Basset, R. C. Denney, G. H. Jeffrey; J. Mendhan, London, 1978.
49. GIROLAMI, G.S.; RAUCHFUSS, T. B.; ANGELICE, R. J.; Syntesis and technique in inorganic chemistry. Third edition, University Science Books; 1999, p.233-244.
50. COLLMAN, J.P.; BARNES, C.E.; SWEPSTON, P.N.; IBERS, J.A.; Synthesis, proton NMR spectroscopy and structural characterization of binuclear ruthenium porphyrin dimmers. J. Am. Chem. Soc., **106**. 3500. 1984.
51. ADLER, A. D.; LONGO, F.R.; On the preparation of metalloporphyrins. Inorg. Nucl Chem. **32**. 2443. 1970.
52. BONNET, J.J.; EATON S.S.; EATON, G.R.; HOLM, R.H.; IBERS J.A. Spectroscopic and structural characterization of ruthenium(II) carbonyl-porphine complexes. J. Am. Chem. Soc. **4**. 2141. 1973.
53. VITOLS, S. E.; ROMAN, J. S.; RYAN, D. E.; BLACKWOOD JR, M. E. ; SPIRO, T. G., Synthesis and excited state raman spectroscopy of sterically crowded ruthenium(II)octaethyltetraphenylporphyrin. Inorg. Chem., **36**. 764. 1997.
54. SPYROULIAS, G. A.; DESPOTOPOULOS, A. P.; RAPTOPOULOU, C. P.; TERZIS, A.; MONTAUZON, D.; POILBLANC, R. ; COUTSOLELOS A. G.; Comparative study of structure-properties relationship for novel β -halogenated lanthanide porphyrins and their nickel and free bases precursors, as a function of number and nature of halogens atoms. Inorg. Chem. **41**. 2648. 2002.
55. WIJESEKERA, T.; MATSUMOTO, A.; DOLPHYN, D.; LIVA, D.; Perchloronated and highly chlorinated meso-tetraphenylporphyrins. Angew. Chem. Int. Ed. Engl, **9**, 1028. 1990.

56. SACCO, H.C.; Atividade Catalítica de Manganoporfirinas em Sistemas Homogêneos e Heterogêneos; Tese de Doutorado; Universidade Estadual Paulista, "Júlio de Mesquita Filho"; Instituto de Química de Araraquara, 1999.
57. Meunier, B.; in 6th International symposium on the activation of dioxygen and homogeneous catalytic oxidation, Holanda. 14-19 de abril, 1996
58. NAKAMOTO, K.; Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds. 4ed. John Willey & Sons, 1986, 1-48.
59. MORGAN, R. P.; DERRICK, P. J.; Direct raman evidence for resonance interactions between the porphyrin ring system and ring-conjugated substituents in porphyrins, porphyrin dications, and metalloporphyrins J. Am. Chem. Soc. **99**. 12. 1977.
60. GOUTERMAN, M.; Spectra of Porphyrins. J. Mol. Spec., **6**, 138, 1961
61. WILLIS, H.A., VAN DER MAAS, J.H., MILLER, R.G.J.; Laboratory methods in vibrational spectroscopy. 3ed. John Willey & Sons, 1972, 1-35.
62. COLTHUP, N.B., DALY L.H., WIBERLEY, S. E.; Introduction of infrared and Raman spectroscopy. 3ed, Academic Press, 1990, 7-10.
63. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. E MORRILL, T.C.; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Tradução de Ricardo B. de Alencastro. 5 ed. Guanabara Koogan. 1983, 85-152
64. SPIRO, T.G. & HU, S. The origin of infrared marker bands to porphyrin π -cation radicals: Infrared assignments for cations of copper(II) complexes of octaethylporphine and tetraphenylporphine. J. Am. Chem. Soc., **115**, 1029. 1993
65. a) CALLOT, H.J.; Effets de B-substitutions sur la complexation axiale de Ni^{II}TPP par des bases de Lewis. Electrochimica Acta, **26**, 12. 1839. 1991. B) Callot, H.J. Bull. Soc. Chim. **8**, 1492, 1974
66. CALLOT, H.J.; Bromuration de la meso tetraphenylporphine: structure et reactivite des produits. Tett. Lett. **14**, 4987. 1973.
67. VIDOTO E. A.; MOREIRA, M. S.G.; VINHADO, F.S.V.; CIUFFI, K.J.; NASCIMENTO, O.R.; IAMAMOTO, Y.; Immobilization of β halogenated ironporphyrin in the silica matrix by the sol-gel process. Journal of Non-Crystalline Solids. **304**. 151. 2002.
68. GOUTERMAN, M.; Effects of substitution on the absorption spectra of porphyrin; J. Chem. Phys.; **30**. 1139. 1959.

69. KRIM L.; SORGUES, S.; SOEP, B.; SHAFIZADEH, N.; . Infrared spectra of RuTPP, RuCOTPP, and Ru(CO)₂TPP Isolated in Solid Argon. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 8268, 2005.
70. SHIN, K.; KIM, J-H. Syntheses and spectroscopic characterization of Octabromotetrakis(2,6-difluorophenyl)-21-thiaporphyrin and Tetrabromotetrakis(2,6 -difluorophenyl)-21,23-dithiaporphyrin. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **16**, 792, 1995.
71. TAKEUCHI, T.; GRAY, H.B.; GODDART III, W.A. Electronic structures of halogenated porphyrins: spectroscopic properties of ZnTFPPXg (TFPPX₈ = Octa-halotetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin; X = Cl, Br). *J. Am. Chem Soc.*, **116**, 9730. 1994.
72. BECKER, E.D.; BRADLEY, R.B.; WATSON, C.J.; Proton Magnetic Resonance Studies of Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 3743. 1961.
73. COLLMAN, J.P.; BARNES, C.E.; SWEPSTON, P.N.; IBERS, J.A.; - Synthesis, proton NMR Spectroscopy and Structural Characterization of Binuclear Ruthenium Porphyrin Dimers. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3500, 1984.
74. GUIMARÃES, C.A.; Estudos do efeito das condições de armazenamento de rutenioporfirinas e suas atividades catalíticas. 2002. 129 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, SP.
75. CIUFFI, K. J.; Estudo de ferroporfirinas fluorossustituídas como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos: espécies intermediárias e atividade catalítica. 1997; Tese de Doutorado; Universidade Estadual Paulista, “Júlio de Mesquita Filho”; Instituto de Química de Araraquara.
76. GONSALVES, A.M.R.; PEREIRA, M.M., State of the art in the development of biomimetic oxidation catalysts. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **113**, 209, 1996.
77. MEUNIER, B., General overview on oxidations catalyzed by metalloporphyrins” in – Metalloporphyrins Catalyzed Oxidations – Montanari, F.; Casella, L. (ed), Kluwer Academic Publishers, 1994, ch 01
78. IAMAMOTO, I; ASSIS, M.D.; CIUFFI, K.J.; PRADO, C.M.C.; PRELLWITZ, B.Z.; MORAES, M.; NASCIMENTO, O.R.; SACCO, H.C., Manganese(III) porphyrins: catalytic activity and intermediate studies in homogeneous systems”, *J.Mol.Catal.*, **116**, 365, 1997.

79. J. T. GROVES AND Z. GROSS, On the Mechanism of Epoxidation and Hydroxylation catalyzed by Iron porphyrins. Evidence for non-Intersecting reaction pathways in bioinorganic chemistry: An inorganic perspective of life, NATO ASI Series, Vol 459, D. P. Kessissoglou, Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht., 1995, pp 39-47.
80. TRAYLOR, P.S.; DOLPHIN, D. AND TRAYLOR; T.G., Sterically protected hemins with electronegative substituents – Efficient catalysts for hidroxylation and epoxidation, J.Chem.Soc.Chem.Comm.; 279. 1984.
81. MEUNIER, B., General overview on oxidations catalyzed by metalloporphyrins” in Montanari, F.; Casella, L. Metalloporphyrins catalyzed oxidations. Kluwer Academic Publishers, 351. 1994
82. GROVES, J. T., BONCHIO M.; CAROFIGLIO, T.; Rapid catalytic oxygenation of hydrocarbons by ruthenium porphyrin complexes, J. Am. Chem. Soc., **118**, 8961, 1996.
83. GROVES, J. T.; SHALYAEV, K. V.; BONCHIO, M.; CAROFIGLIO, T.; Rapid catalytic oxygenation of hydrocarbons with perhalogenated ruthenium porphyrin complexes, in Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 110; Proceedings of the Third World Congress on Oxidation Catalysis, R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gafney, J. E. Lyons, Eds. Elsevier, 1997, 865-872.
84. GROVES, J. T.; Reactivity and Mechanisms of oxometalloporphyrin-catalyzed oxidations. J. Porphyrins and Phthalocyanines **4**, 350, 2000.
85. MLODNICKA, T.; JAMES, B.R. Oxidations catalyzed by ruthenium porphyrins. In: MONTANARI F. CASELLA L. (Ed.) Metalloporphyrins catalyzed oxidations. New York: Kluwer Academic Publishers.1994. 121
86. BRESSAN, M.; MORVILLO, A.; Alkene epoxidation by ruthenium(II) phosphine complexes: A kinetic investigation. Inorg. Chem. **28**: 950, 1989
87. BACIOCCHI, E.; BOSCHI, T.; CASSIOLI, L.; GALLI, C.; LAPI, A.; TAGLIATESTA, P., - Epoxidation and hidroxylation reactions catalysed by β -Tetrahalogeno and β -Octahalogeno Manganese Porphyrins, Tetrahedron Lett., **38**, 7283, 1997.
88. GUIMARÃES, C.A.; MORAES, M.; Efeito do tipo e tempo de agitação na atividade catalítica de rutenioporfirina. Eclética Química, Araraquara - SP, **27**, 367, 2002.

8. Demonstrativo financeiro

Março de 2002 a fevereiro de 2006

O quadro a seguir, apresenta o fluxo financeiro dos trabalhos de laboratório. Salienta-se que todos os custos com reagentes foram baseados no catálogo ALDRICH 2005 e os preços em dólar foram convertidos para real usando-se o fator de 1 dólar = 2,40 real. Não se incluiu gastos com recebimento de bolsa de estudo ou instalações. Esse quadro foi feito a fim de ilustrar os gastos de produção dessa tese.

FLUXO FINANCEIRO

| RECEITAS: | |
|--|----------------|
| Recuperação de solventes e reagentes para re-uso | R\$ 2584,56 |
| GASTOS: | |
| Reagentes e solventes para as sínteses dos ligantes | (R\$ 5125,21) |
| Reagentes e solventes para as sínteses dos complexos de primeira e segunda gerações | (R\$ 10364,21) |
| Reagentes e solventes para determinação de condições de sínteses dos complexos de terceira geração | (R\$ 1087,82) |
| Reagentes e solventes para as sínteses dos complexos de terceira geração | (R\$ 3854,23) |
| Material para purificação dos complexos | (R\$ 4480,34) |
| Gastos com aquisição de vidrarias | (R\$ 1035,00) |
| Material para tratamento de solventes e reagentes para re-uso | (R\$ 348,15) |
| Material para tratamento de solventes e reagentes para descarte seguro | (R\$ 127,98) |
| Gastos com análises cromatográficas (gases, padrões etc.) | (R\$ 7690,00) |
| Gastos com material para caracterização de todos os ligantes e complexos | (R\$ 1025,49) |

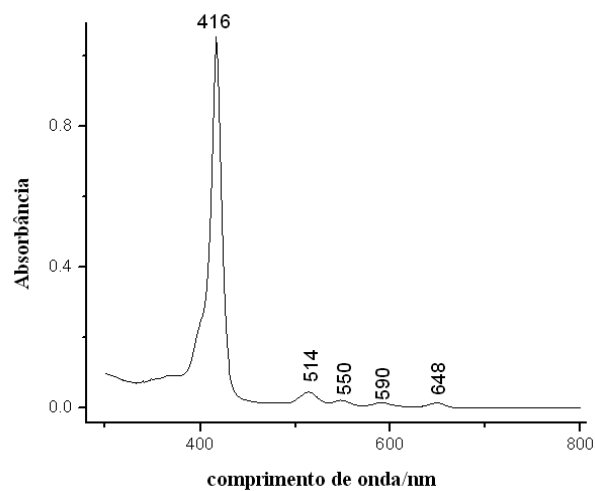
| | |
|--|------------------------|
| Depreciação de equipamentos (cromatógrafo à gás) | (R\$ 8900,00) |
| Saldo total (receitas– gastos) | (R\$ 44.038,43) |

Anexo I

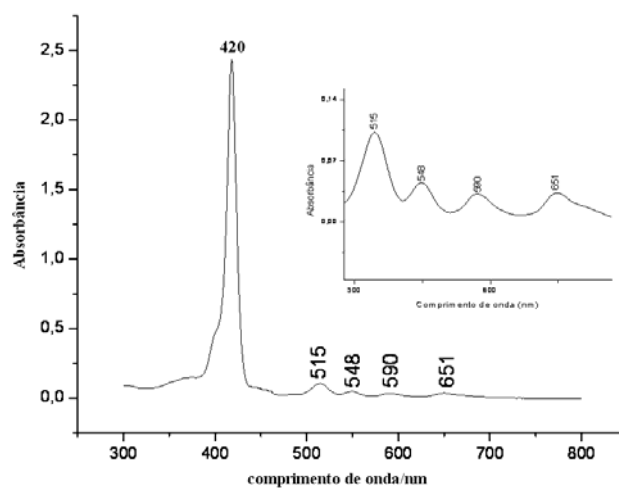
Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível e infravermelho dos ligantes e complexos

Espectros na região do ultravioleta-visível

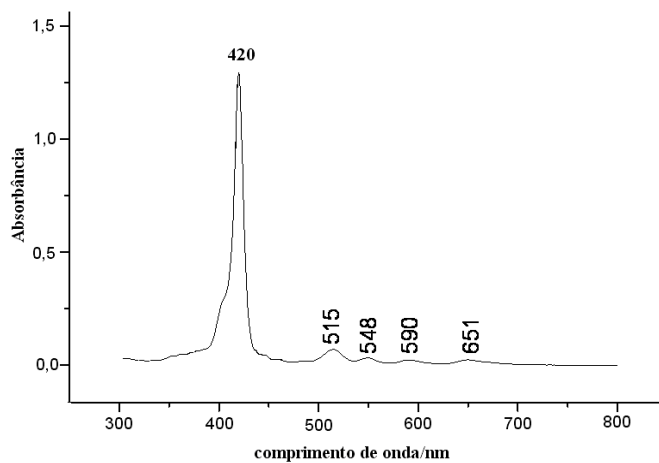
Ligantes



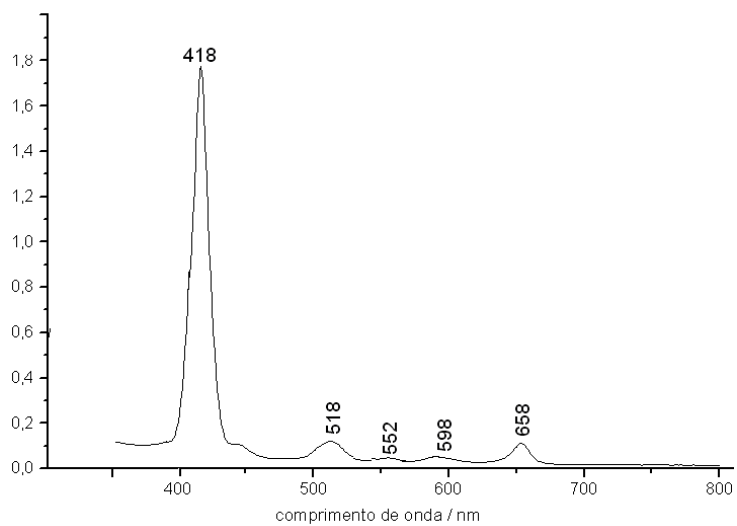
mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina



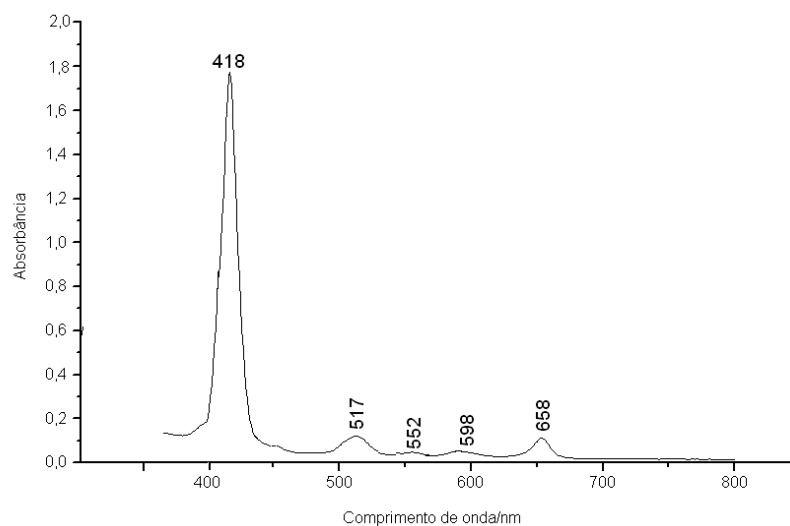
meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina



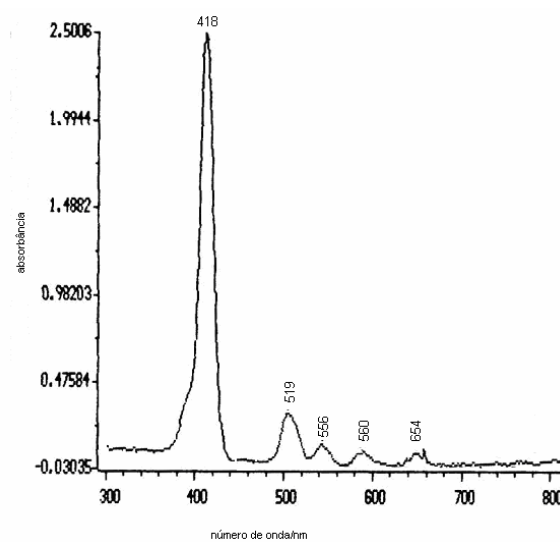
meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina



meso-tetraquis(2-clorofenil)-21H, 23H-porfirina

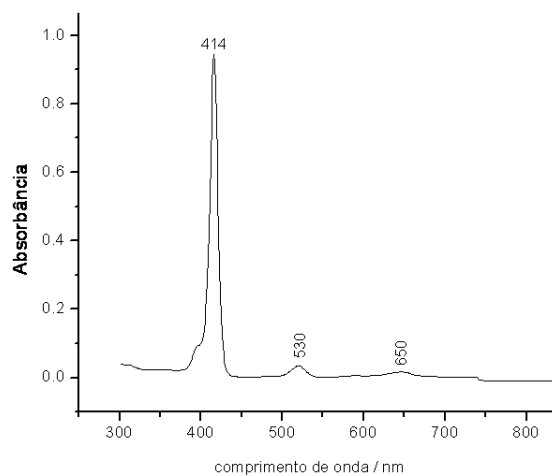


meso-tetraquis(4-clorofenil)-21H, 23H-porfirina

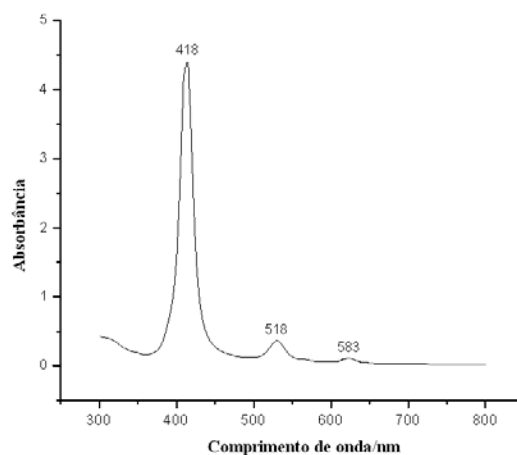


meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-21H, 23H-porfirina

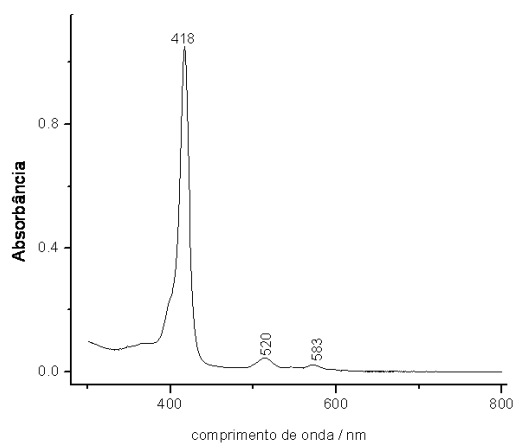
Espectros na região do ultravioleta-visível
Complexos rutenioporfirínicos



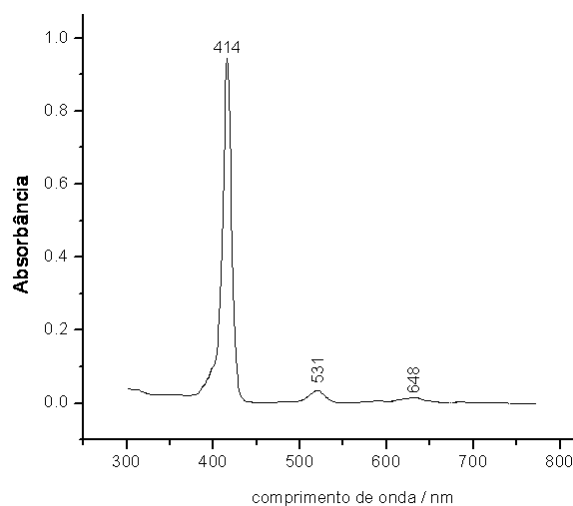
(carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinorutenio(II)



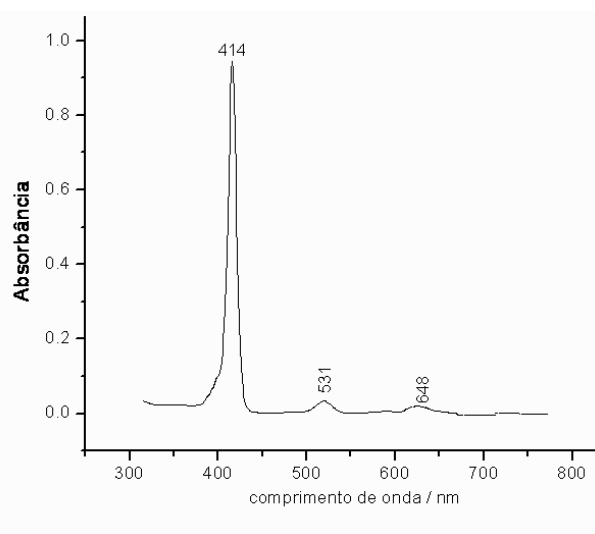
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinorutenio(II)



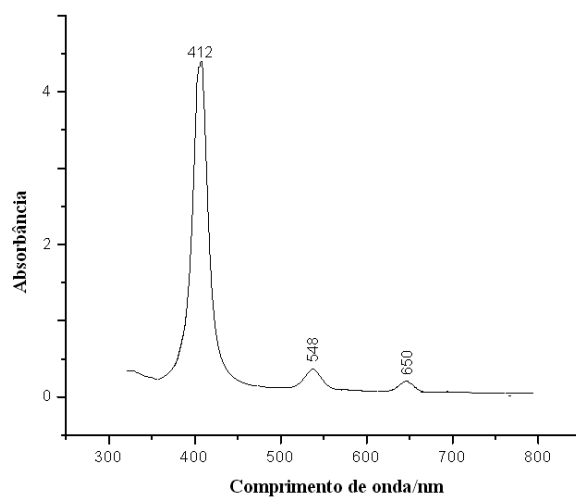
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinorutenio(II)



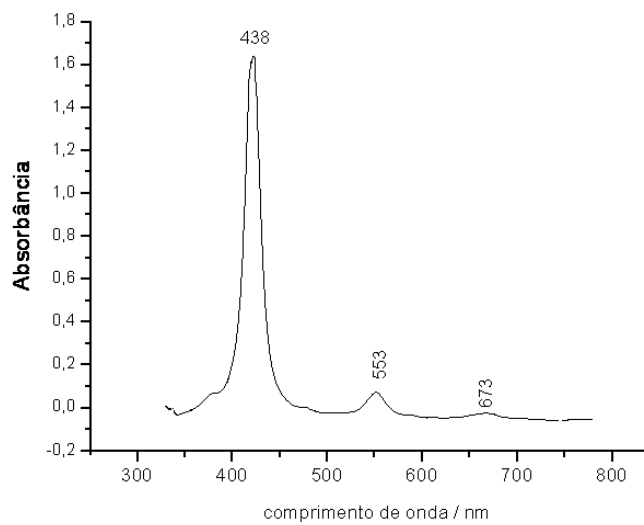
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)porfirinorutenio(II)



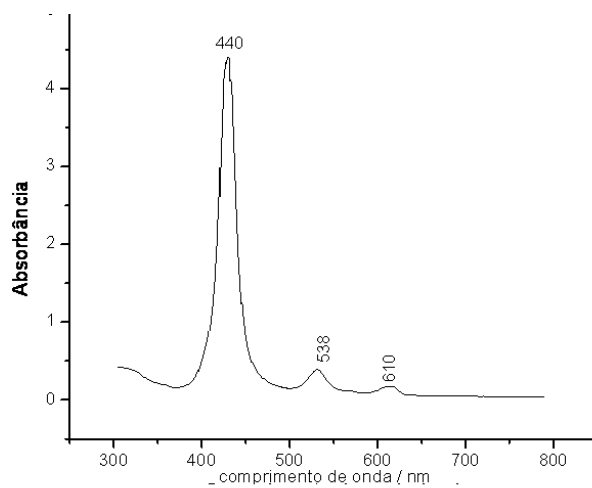
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinatorutenio(II)



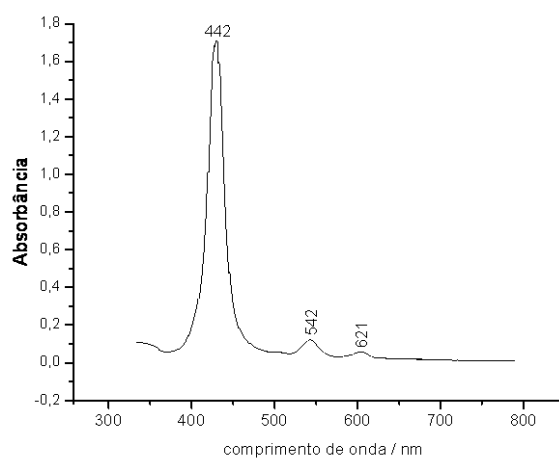
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinatorutenio(II)



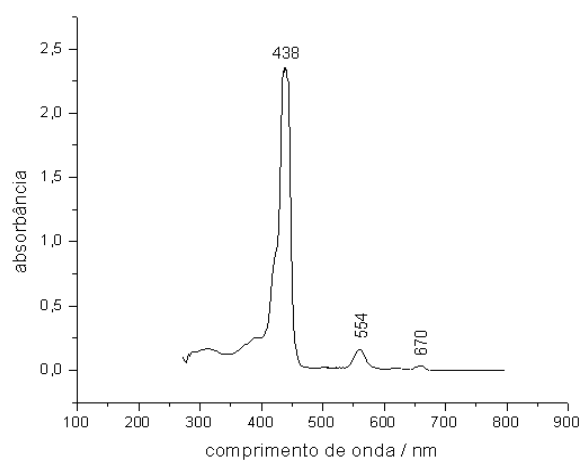
(carbonil)(metanol)mesotetrafenil- β -octacloroporfirinatorutenio(II)



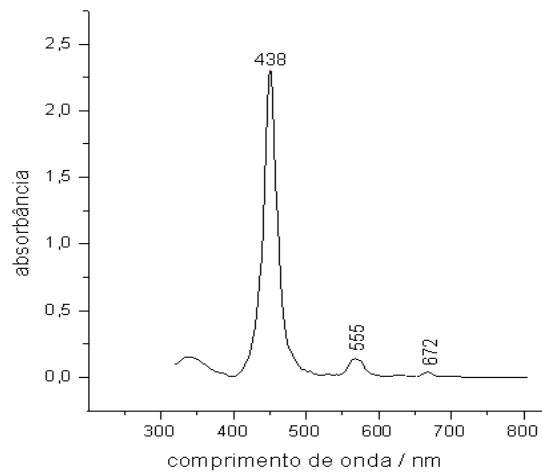
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)- β -octacloropfirinatorutenio(II)



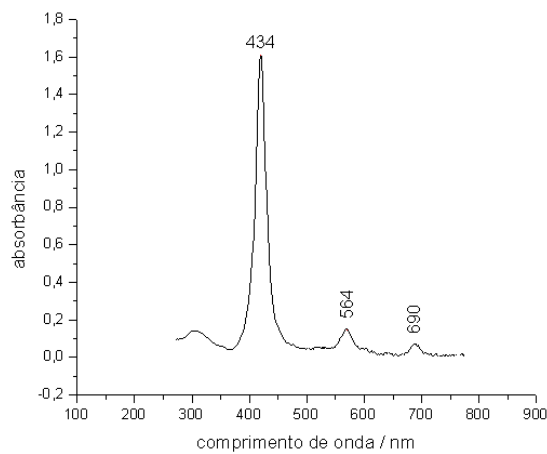
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)- β -octacloropfirinatorutenio(II)



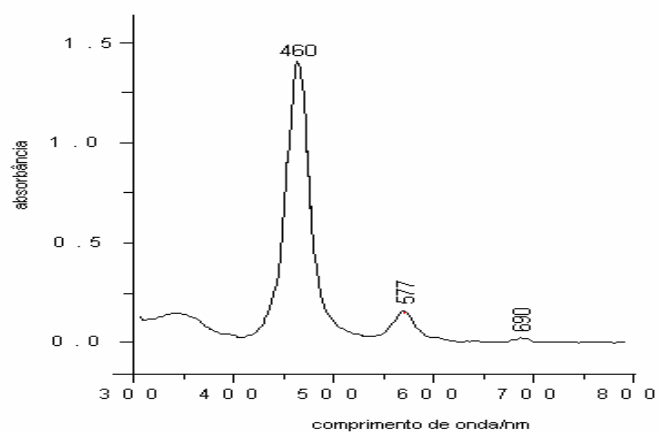
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)- β -octacloropfirinatorutenio(II)



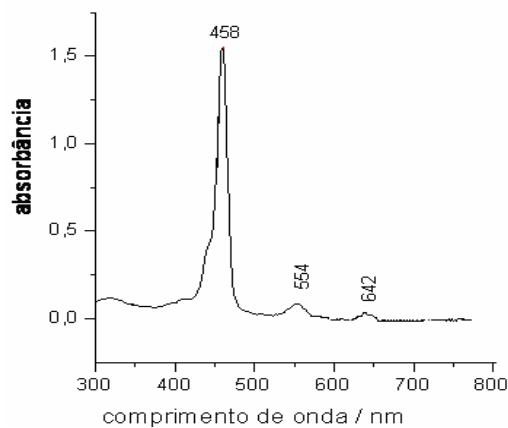
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)-β-octacloroporfirinatorutenio(II)



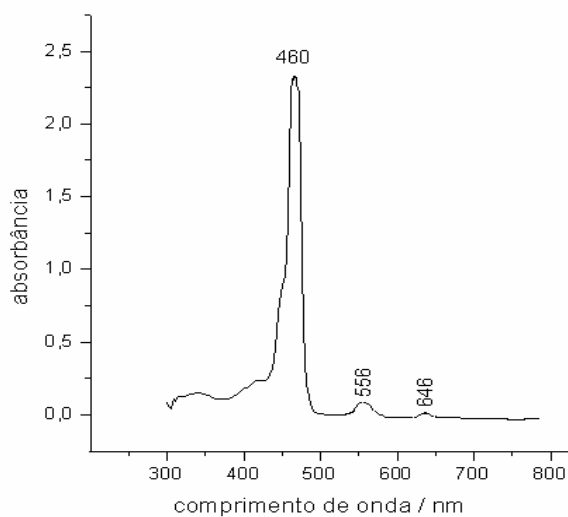
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-β-octacloroporfirinatorutenio(II)



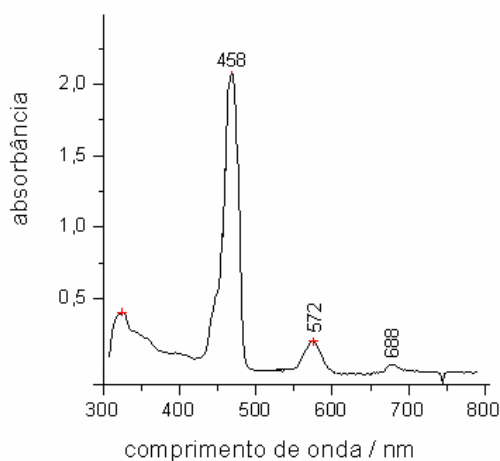
(carbonil)(metanol)mesotetrafenil-β-octabromoporfirinatorutenio(II)



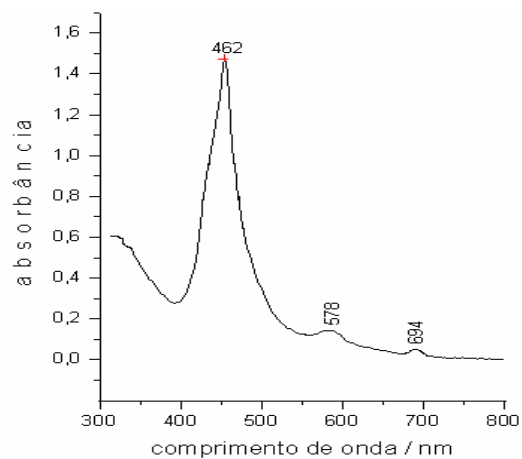
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)-β-octabromoporfirinatorutenio(II)



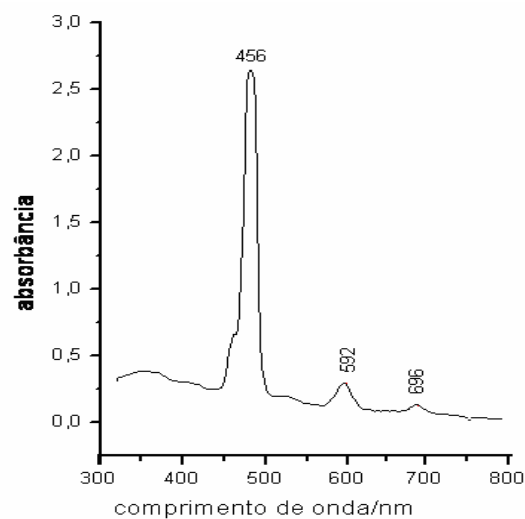
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)-β-octabromoporfirinatorutenio(II)



(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)-β-octabromoporfirinatorutenio(II)



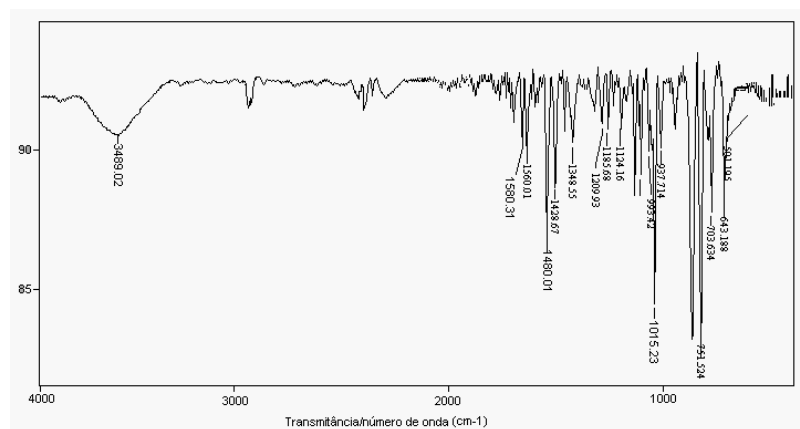
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)-β-octabromoporfirinatorutenio(II)



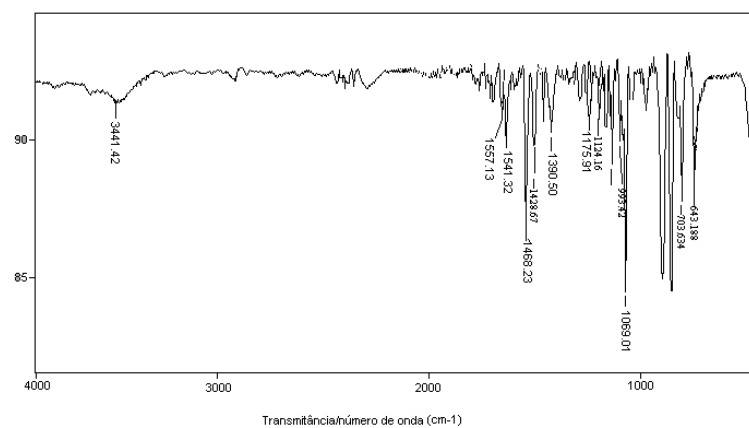
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-β-octabromoporfirinatorutenio(II)

Espectros na região do infravermelho

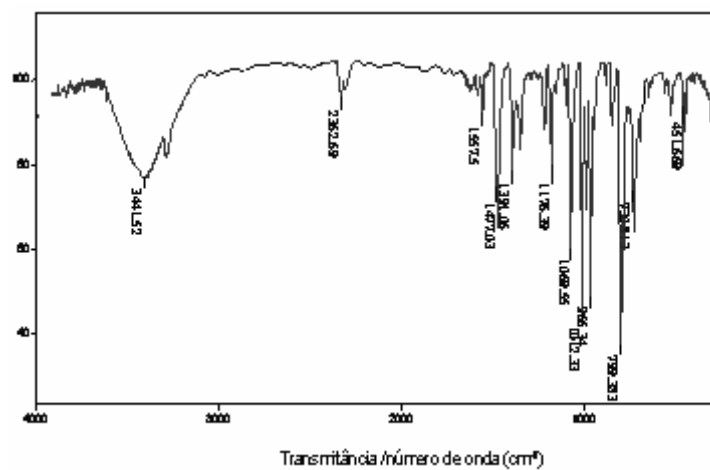
Ligantes



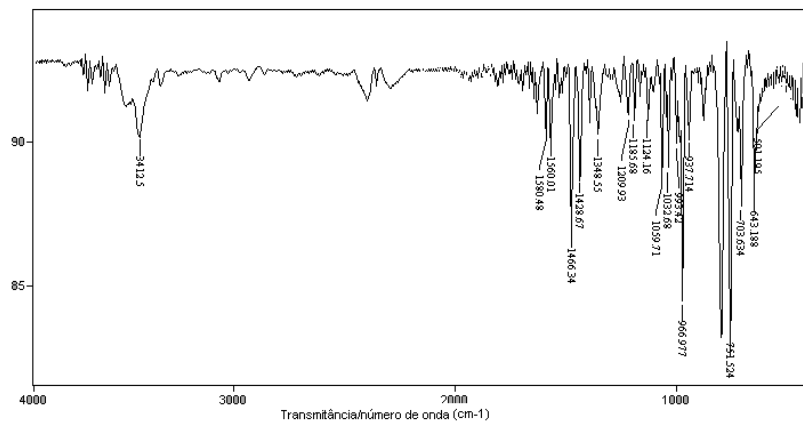
mesotetrafenil-21H, 23H-porfirina



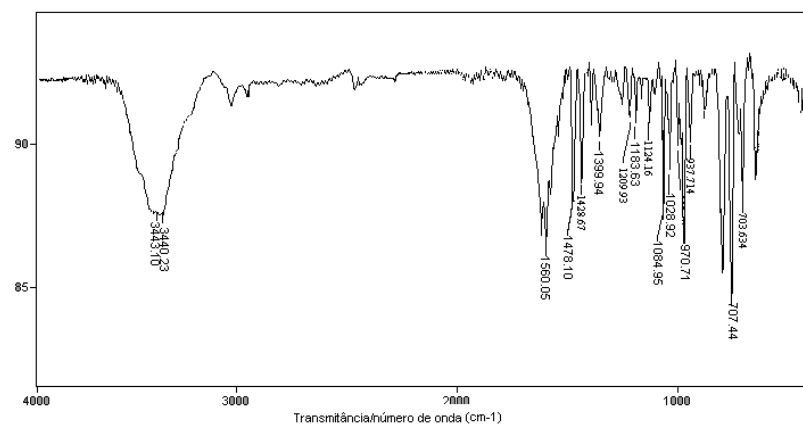
meso-tetraquis(2-bromofenil)-21H, 23H-porfirina



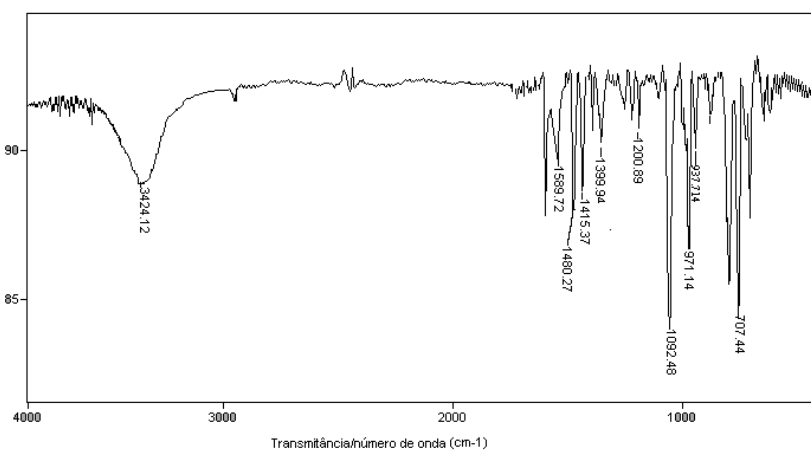
meso-tetraquis(4-bromofenil)-21H, 23H-porfirina



meso-tetraquis(2-clorofenil)-21H, 23H-porfirina

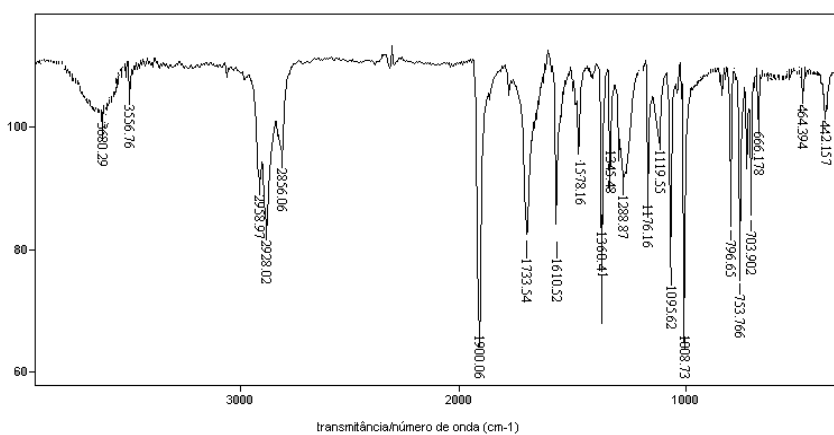


meso-tetraquis(4-clorofenil)-21H, 23H-porfirina

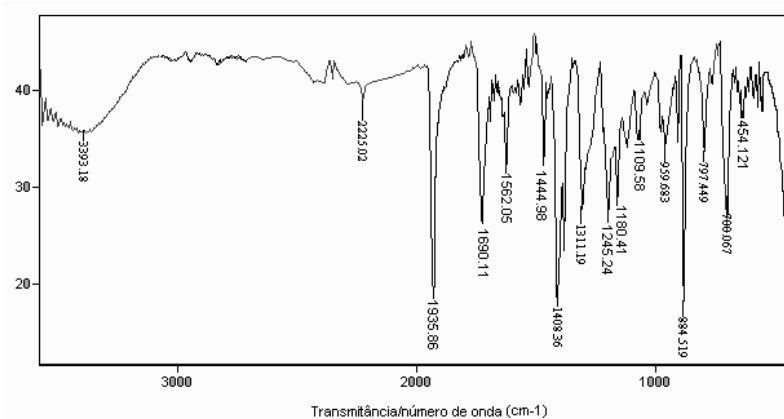


meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-21H, 23H-porfirina

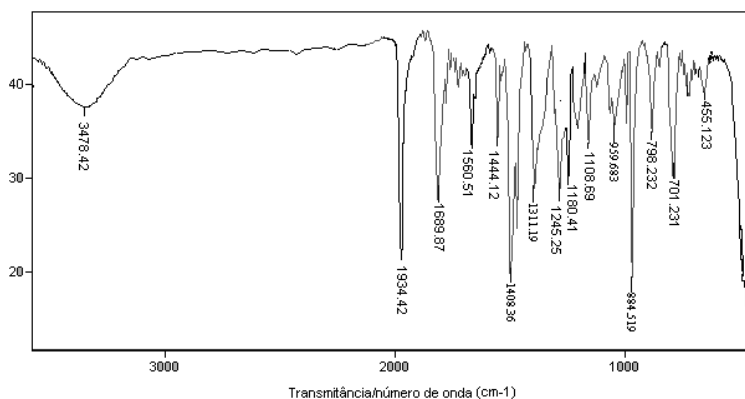
Espectros na região do infravermelho Complexos



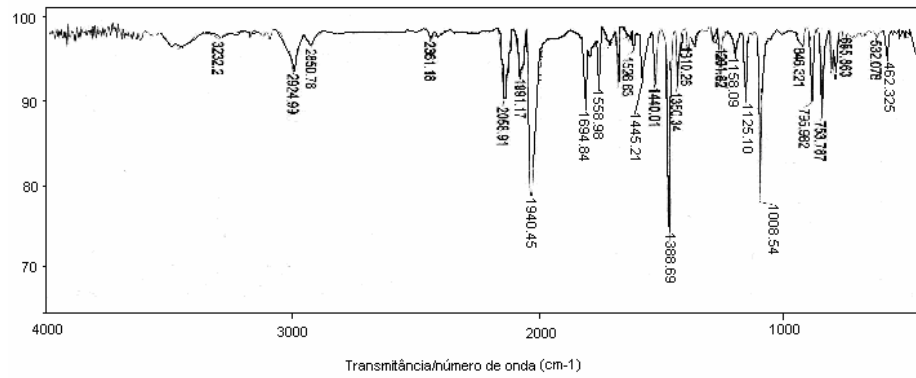
(carbonil)(metanol)mesotetrafenilporfirinatorutenio(II)



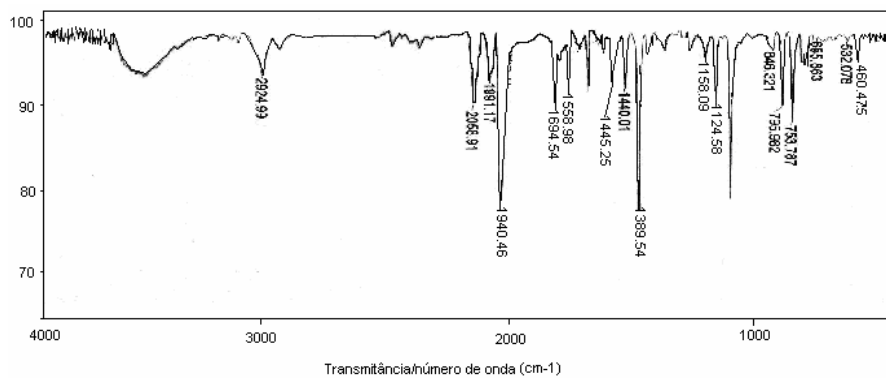
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)porfirinatorutenio(II)



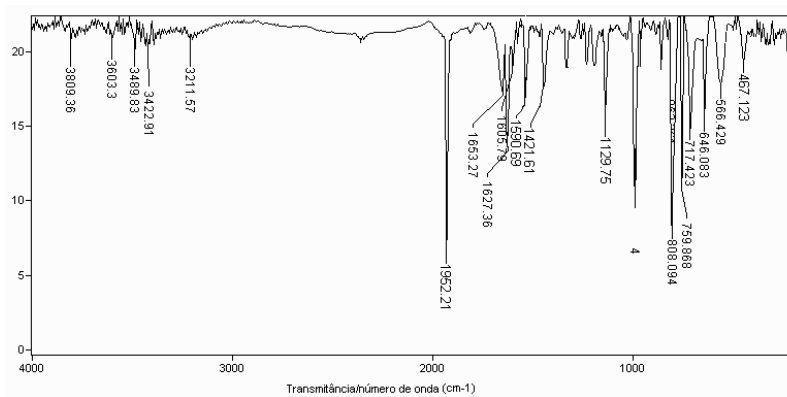
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)porfirinatorutenio(II)



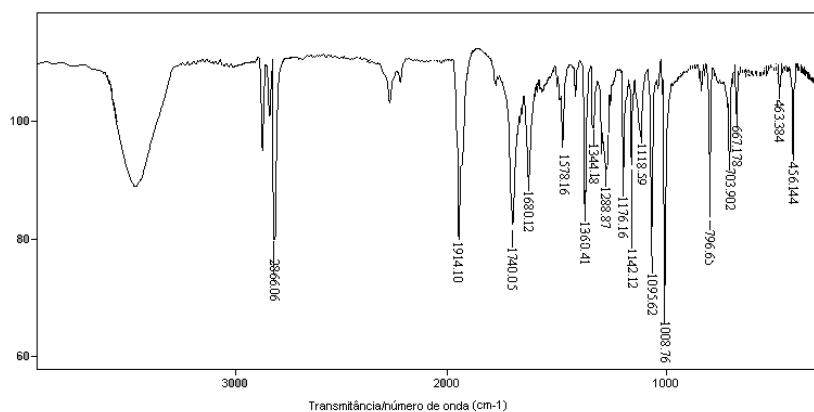
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)porfirinorutenio(II)



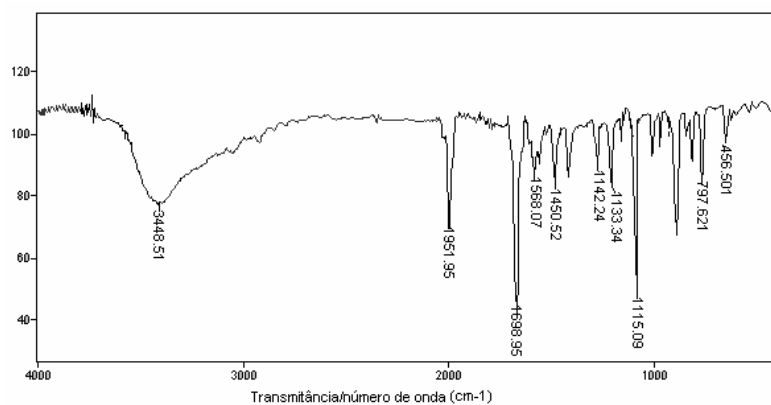
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)porfirinorutenio(II)



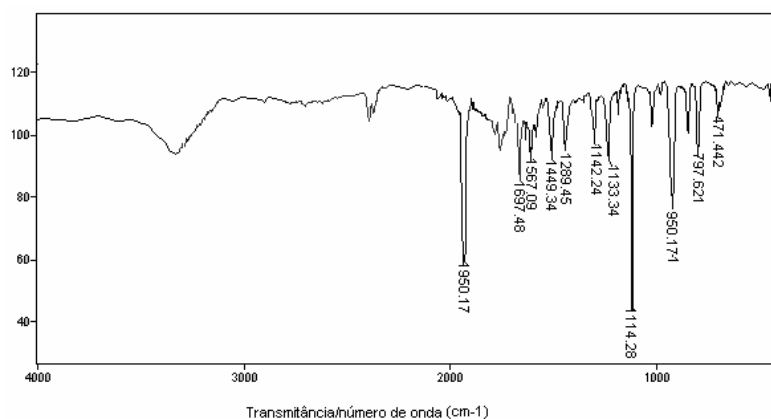
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirinorutenio(II)



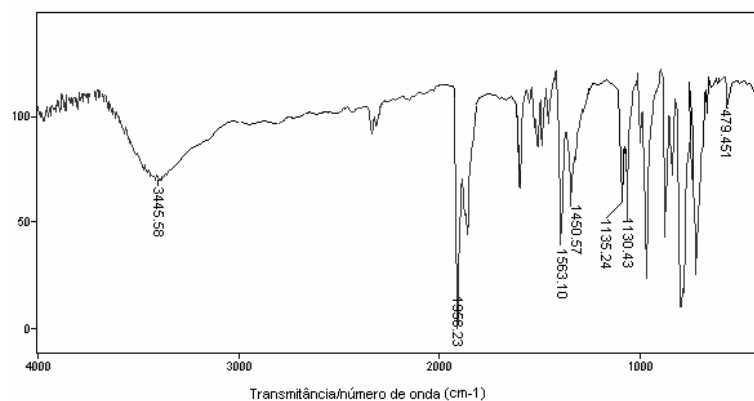
(carbonil)(metanol)mesotetrafenil-β-octacloropfirinotorutenio(II)



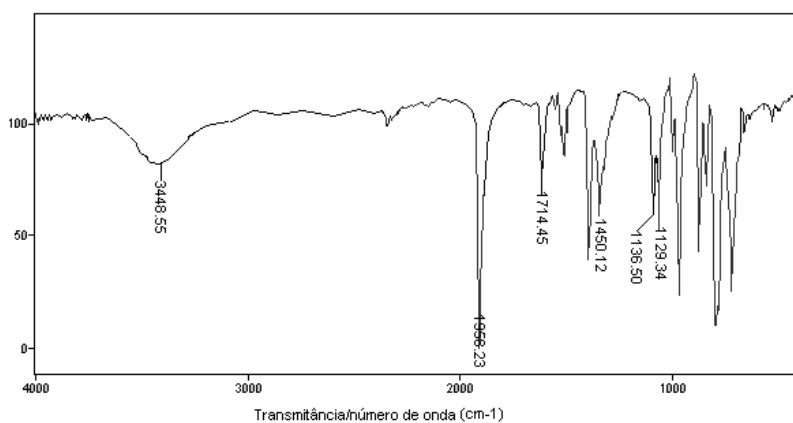
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)-β-octacloropfirinotorutenio(II)



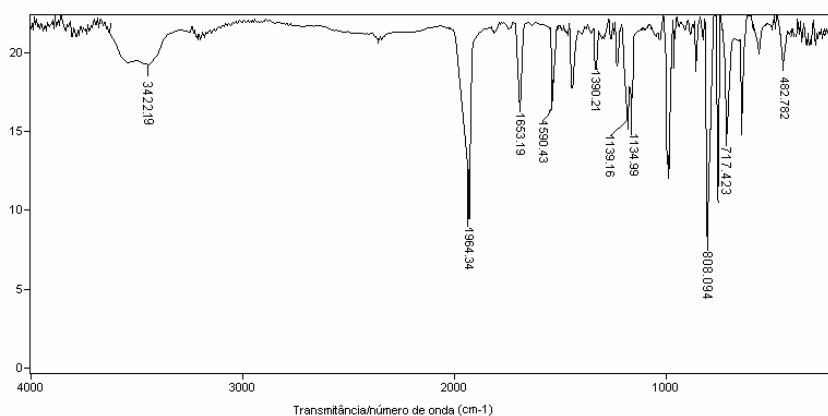
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)-β-octacloropfirinotorutenio(II)



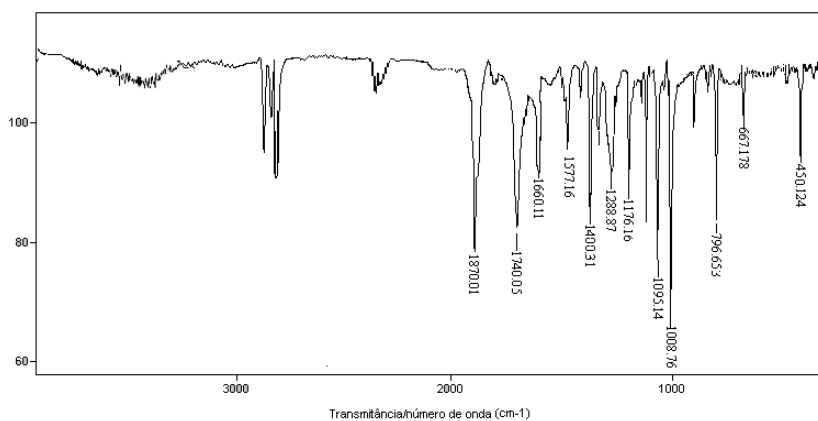
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)-β-octacloroporfirinatorutenio(II)



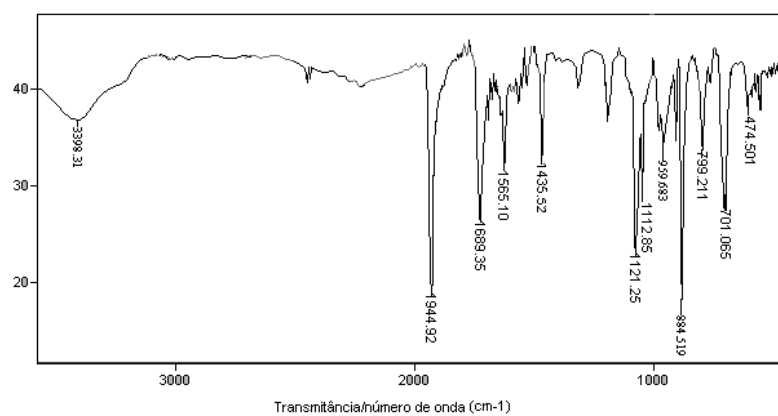
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)-β-octacloroporfirinatorutenio(II)



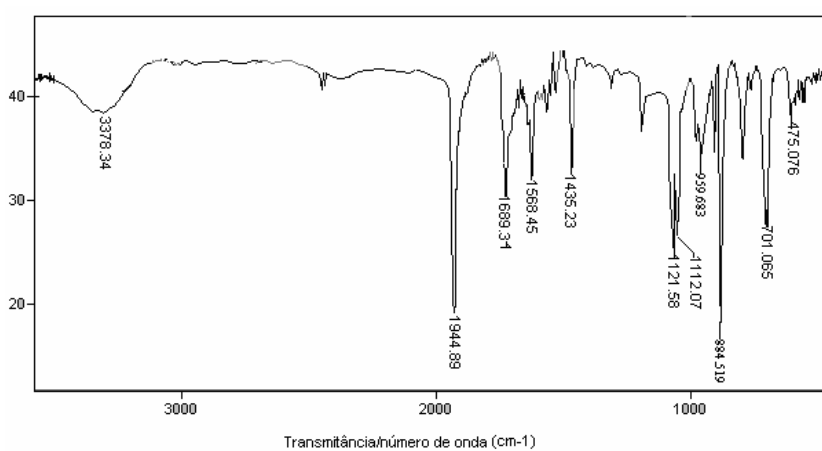
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-β-octacloroporfirinatorutenio(II)



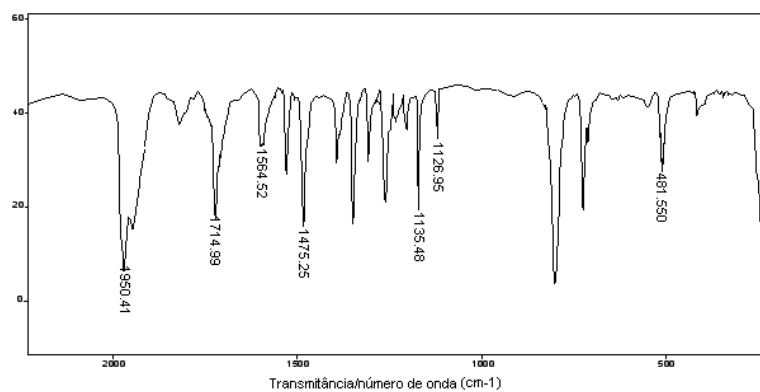
(carbonil)(metanol)mesotetrafenil-β-octabromoporfirinatorutenio(II)



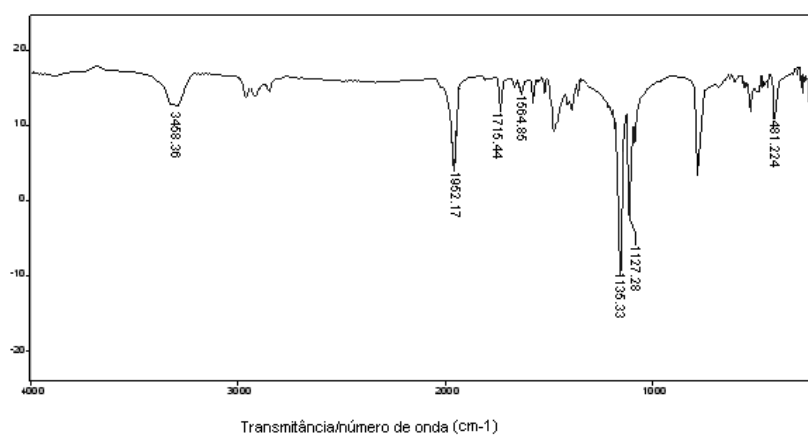
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-bromofenil)-β-octabromoporfirinatorutenio(II)



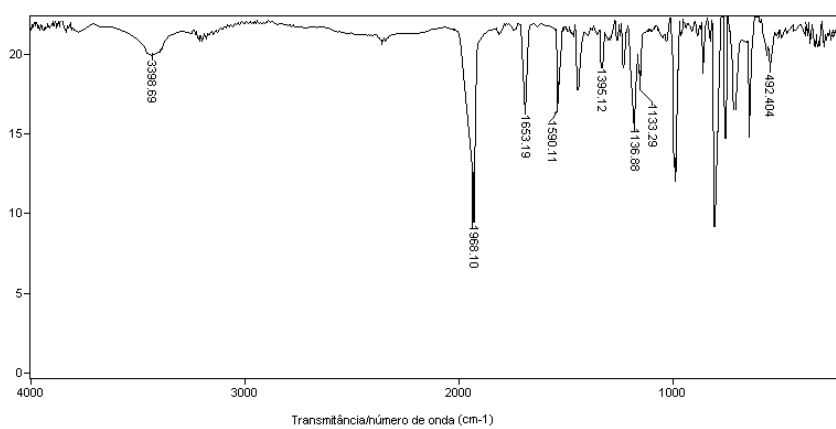
(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-bromofenil)-β-octabromoporfirinatorutenio(II)



(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2-clorofenil)-β-octabromoporfirinatorutenio(II)



(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(4-clorofenil)-β-octabromoporfirinatorutenio(II)



(carbonil)(metanol)meso-tetraquis(2,6-diclorofenil)-β-octabromoporfirinatorutenio(II)