



Desenvolvimento e Avaliação de novos (Foto)Catalisadores

DANIELA ALEXANDRA GONÇALVES DA FONTE

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria

Doutor João Paulo Costa Tomé

Júri:

Presidente:

Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais:

Doutor Flávio Alberto da Silva Figueira

Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria

Dezembro 2017

Desenvolvimento e Avaliação de novos (Foto)Catalisadores

DANIELA ALEXANDRA GONÇALVES DA FONTE
(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria
Doutor João Paulo Costa Tomé

Júri:

Presidente:

Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais:

Doutor Flávio Alberto da Silva Figueira

Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria

Agradecimentos

É como um enorme orgulho que vejo realizada esta nova etapa com muito esforço e dedicação. Aqui presto os meus mais sinceros agradecimentos às pessoas que me acompanharam e apoiaram.

Em primeiro lugar, aos meus pais e familiares que sempre me apoiaram, aconselharam e deram forças para lutar pelo meu sonho e superar todos os obstáculos. Sem eles, provavelmente não teria chegado tão longe.

Em segundo lugar, agradeço profundamente aos meus orientadores, Dr.^a Elisabete Alegria e Dr. João Tomé, pelo conhecimento e orientação em esclarecer todas as dúvidas e em proporcionar todas as ferramentas necessárias de modo a consolidar todo esse conhecimento. O vosso apoio e dedicação constantes foram fundamentais no enriquecimento das minhas competências técnicas e laboratoriais.

Agradeço a todos os colaboradores do grupo I do Centro de Química Estrutural por me terem recebido tão bem no grupo. Em especial, quero agradecer: ao Mohamed Soliman, que foi um colega de laboratório e amigo sempre pronto a ajudar e a dar apoio moral; à Dr.^a Ana Paula Ribeiro, pela sua incansável ajuda e por todo o conhecimento transmitido; à Inês Matias, ao Guilherme Dias, à Marta Almeida, ao Francesco Ferreti, ao Roberto Giacomantonio e à Marta Andrade pelo vosso apoio, amizade e simpatia que tornaram os dias no laboratório mais alegres e mais enriquecedores culturalmente; à Prof.^a Maria de Fátima Silva pela sua simpatia e preciosa ajuda. Finalmente, ao Prof. Armando Pombeiro por me ter acolhido de forma tão simpática no seu grupo.

Agradeço a todos os pós-doutorados do departamento de química orgânica da Universidade de Aveiro pelo convívio e conhecimentos partilhados que proporcionaram uma estadia enriquecedora e divertida. Especial destaque ao Dr. Flávio Figueira por me ter acompanhado todos os dias, pela sua dedicação e conhecimentos preciosos; ao Dr. Leandro Lourenço que também me acompanhou no laboratório e durante as horas de almoço e ao Dr. Artur Silva, representante catedrático, por me acolher no seu departamento.

Por fim, e não menos importante, agradeço aos meus amigos Daniela Martins, Tânia Chaves, Sara Freitas, Sara Pimenta, Diogo Dias, Bruno Tavares e Pedro Raimundo pela vossa amizade incondicional, por todos os momentos em que estiveram sempre por perto, vocês são uma parte essencial na minha vida! Especial agradecimento à Ana Filipa Rodrigues por ser o meu pilar e ao Luís Lopes pelo seu amor, paciência e apoio ao longo destes meses que foram tão importantes para mim e que espero retribuir de igual forma. A todos vocês, um Muito Obrigado.

Resumo

Neste projeto, pretendeu-se desenvolver novas macromoléculas (foto)ativas tendo por base compostos porfirínicos e metaloporfirínicos bem como avaliar a sua performance na promoção de reações de oxidação por irradiação da luz (idealmente solar) e por irradiação micro-ondas. Com estes novos (foto)catalisadores esperávamos desenvolver processos químicos mais eficientes e limpos.

A oxidação de álcoois e de hidrocarbonetos aromáticos sem adição de solvente com espécies doadoras de oxigénio como o oxigénio singlete e os peróxidos são um exemplo de um processo limpo e verde. Neste trabalho, foi estudada a oxidação de álcool benzílico, 1-feniletanol e tolueno na presença e na ausência de um agente oxidante (*tert*-butilhidroperóxido, 70% aq.), utilizando como (foto)catalisadores as metaloporfirinas e Por-PCs contendo metais de transição Cu(II) e Zn(II). Foi também avaliada a influência de diferentes parâmetros, tais como a temperatura, o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a adição de aditivos.

Nas reações de foto-oxidação dos álcoois com as porfirinas base livre e as metaloporfirinas de Zn(II), obtiveram-se baixas taxas de conversão, *ca.* 2.5%, utilizando uma lâmpada LED 5.5 W, oxigénio atmosférico e sem adição de solventes.

Nas reações de oxidação por irradiação micro-ondas sem adição de solvente do 1-feniletanol e do tolueno com um agente oxidante (TBHP), obtiveram-se rendimentos máximos de 96% para o 1-feniletanol com o catalisador [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}] e um rendimento total máximo de 14% para o tolueno com o catalisador **CuTPyP**.

Palavras-chave: porfirinas, metaloporfirinas, Por-PCs, (foto)catálise, micro-ondas, álcoois, hidrocarbonetos aromáticos

Abstract

In this project, we intended to develop new (photo)active macromolecules based on porphyrin and metalloporphyrin compounds and to evaluate their performance in the promotion of oxidation reactions by light irradiation (ideally solar) and by microwave irradiation. With these new (photo)catalyst we pretended to develop more efficient and cleaner chemical processes.

Solvent free oxidation of alcohols and aromatic hydrocarbons with oxygen donors such as single oxygen and peroxides, are an example of a cleaner and greener process. In this work, the oxidation of benzyl alcohol, 1-phenylethanol and toluene with or without the oxidizing agent (tert-butylhydroperoxide, 70% aq.) was studied using metalloporphyrins and Por-PCs containing Cu(II) and Zn(II) as (photo)catalysts. In order to optimize the results, the influence of different parameters, such as temperature, reaction time, amount of catalyst and additives were investigated.

In the (photo)oxidation reactions of the alcohols with base porphyrins and Zn (II) metalloporphyrins, a conversion rate of about 2.5% was obtained using LED lamp 5.5 W and atmospheric oxygen without addition of solvents.

In the solvent free microwave assisted peroxidative oxidation of 1-phenylethanol and toluene, were obtained the maximum yields of 96% for the 1-phenylethanol with the $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ catalyst and a maximum total yield of 14% for the toluene with the **CuTPyP** catalyst.

Keywords: porphyrins, metalloporphyrins, Por-PCs, (photo)catalysis, microwave assisted, alcohols, aromatic hydrocarbons.

Índice

Lista de Acrónimos e Abreviações	iii
Capítulo I – Introdução.....	1
1.1 Porfirinas.....	1
1.1.1. Nomenclatura	1
1.1.2. Síntese	2
1.1.3. Metaloporfirinas.....	6
1.1.4. Propriedades físicas e químicas de porfirinas e metaloporfirinas	7
1.2 Polímeros de coordenação e redes metalo-orgânicas	10
1.2.1 Terminologia e Topologia.....	11
1.2.2 Propriedades dos PCs e MOFs.....	12
1.2.3 Síntese.....	13
1.2.4 Metaloporfirinas como ligandos orgânicos de PCs e/ou MOFs.....	16
1.3 Porfirinas e Por-PC/MOF como catalisadores e (foto)catalisadores.....	17
Capítulo II – Síntese de (foto)catalisadores.....	21
2.1 Introdução	21
2.2 Síntese	22
2.2.1 Síntese de <i>meso</i> -tetrapiridilporfirinato de cobre(II) (CuTPyP)	22
2.2.2 Síntese de <i>meso</i> -tetrakis[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(4-piridilsulfanil)fenil]porfirina [H ₂ TPPF ₁₆ (SPy) ₄].....	24
2.2.3 Sínteses de <i>meso</i> -tetrakis[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(4-piridilsulfanil)fenil]porfirinato de cobre(II) [CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄] e de zinco(II) [ZnTPPF ₁₆ (SPy) ₄].....	25
2.2.4 Síntese de [Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}].....	29
2.2.5 Sínteses de [Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}] e de [Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP) _{1/2}].....	32
2.2.6 Sínteses de [Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄) _{1/2}] e de [Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPPF ₁₆ (SPy) ₄) _{1/2}].....	37
2.3 Voltametria cíclica das porfirinas e metaloporfirinas	38
2.4 Procedimento Experimental	42
2.4.1 Reagentes e equipamento.....	42
2.4.2 Síntese de <i>meso</i> -tetrapiridilporfirinato de cobre(II) (CuTPyP)	43
2.4.3 Síntese de <i>meso</i> -tetrakis[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(4-piridilsulfanil)fenil]porfirina [H ₂ TPPF ₁₆ (SPy) ₄].....	44

2.4.4	Sínteses de <i>meso</i> -tetrakis[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(4-piridilsulfanil)fenil]porfirinato de cobre(II) [CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄] e de zinco(II) [ZnTPPF ₁₆ (SPy) ₄].....	45
2.4.5	Síntese de [Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}].....	46
2.4.6	Sínteses de [Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}] e de [Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP) _{1/2}].....	46
2.4.7	Sínteses de [Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄) _{1/2}] e de [Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPPF ₁₆ (SPy) ₄) _{1/2}].....	48
Capítulo III – Oxidação de álcoois secundários e hidrocarbonetos aromáticos.....		49
3.1	Introdução.....	49
3.2	Oxidação (foto)catalítica de álcoois.....	51
3.3	Oxidação peroxidativa de 1-feniletanol assistida por micro-ondas.....	56
3.3.1	Estudo da influência de diferentes parâmetros.....	57
3.4	Oxidação peroxidativa do Tolueno assistida por micro-ondas.....	70
3.4.1	Estudo da influência de diferentes parâmetros.....	73
3.5	Procedimento Experimental.....	84
3.5.1	Reagentes e equipamento.....	84
3.5.2	Oxidação (foto)catalítica de álcool benzílico.....	84
3.5.3	Oxidação (foto)catalítica de 1-feniletanol.....	86
3.5.4	Oxidação por radiação micro-ondas.....	88
3.5.5	Análise de Produtos.....	89
Conclusão.....		93
Perspetivas Futuras.....		97
Comunicações.....		99
Referências Bibliográficas.....		101
Anexos.....		107

Lista de Acrónimos e Abreviações

$^1\text{O}_2$ – Oxigénio Singleteo

ATR-FTIR – Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) acoplada a um acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR)

CG – Cromatografia Gasosa

CG-EM – Cromatografia gasosa com deteção de massa

$\text{Cu}(\text{AcO})_2$ – Acetato de cobre(II)

DCM – Diclorometano

DDQ – 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona

DMF – *N,N'*-Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DPiBF – 1,3-difenilisobenzofurano

ESC – Eléctrodo Saturado de Calomelanos

H_2TPP – 5,10,15,20-tetrafenilporfirina ou *meso*-tetrafenilporfirina

$\text{H}_2\text{TPPF}_{20}$ – 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina ou *meso*-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina

HOMO – Orbital molecular ocupada de maior energia

Hpca – Ácido 2-pirazinocarboxílico

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

IUCr – International Union of Crystallography

LUMO – Orbital molecular não ocupada de menor energia

MOF – Rede Metalo-Orgânica

PC – Polímero de Coordenação

PET – Transferência de eletrões (foto)induzida

Por-PCs/MOFs – Metaloporfirinas como ligandos orgânicos de polímeros de coordenação/ redes metalo-orgânicas

p.p.m. – partes por milhão

PTN – Pressão e temperatura normais (1 atm e 25 °C)

RC – Redes de Coordenação

RMN – Ressonância magnética nuclear

RMN ^1H – Ressonância magnética nuclear de próton
RMN ^{13}C – Ressonância magnética nuclear de carbono
RPE – Ressonância paramagnética eletrónica
SEM – Microscopia eletrónica de varrimento
TBHP – *tert*-butilhidroperóxido ou *t*-ButOOH
TEM – Microscopia eletrónica de transmissão
TEMPO – 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo
THF – Tetrahidrofurano
TLC – Cromatografia em camada fina
TOF – Turnover Frequency
TON – Turnover number
UV-Vis – Espectroscopia ultravioleta/visível
VC – Voltametria cíclica
 $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ – Acetato de zinco(II)

Capítulo I – Introdução

1.1 Porfirinas

As porfirinas são compostos aromáticos pertencentes à classe de compostos macrocíclicos de ocorrência natural (pigmentos), com uma estrutura planar. Existem sob a forma reduzida, oxidada e metalada. Nos organismos vivos, as metaloporfirinas tem uma participação crucial nos seus metabolismos, como por exemplo, na fotossíntese, no processo de respiração, na atividade catalítica de várias enzimas, etc. O conhecimento e entendimento destes macrociclos levaram à descoberta das suas funções como catalisadores, células fotovoltaicas, sensores químicos e na área da medicina em terapia fotodinâmica.^[1-3]

1.1.1. Nomenclatura

Hans Fischer, entre os anos 20 e 30, realizou vários estudos sobre a estrutura e a síntese dos pigmentos pirrólicos. Ele propôs uma nomenclatura para os macrociclos tetrapirrólicos em que os quatro anéis pirrólicos são designados pelas letras A, B, C e D com os seus carbonos externos, numerados de 1 a 8. Estes anéis, por sua vez, são ligados por pontes metínicas designadas pelas letras gregas α , β , γ e δ (**Figura 1a**). Apesar da sua nomenclatura simples, esta era incompleta havendo a necessidade de usar nomes triviais para designar todos os compostos. No sentido de reduzir a enorme quantidade de nomes triviais dados às porfirinas e seus derivados, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) propôs uma nova nomenclatura, numerando carbonos e nitrogénios de 1 a 24 (**Figura 1b**), sendo os carbonos 5, 10, 15 e 20 designados por posições *meso* e os carbonos 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 designados por posições β . No entanto, a nomenclatura de Fischer continua presente na literatura com a utilização de nomes triviais, como por exemplo, o anel tetrapirrólico tem como nome trivial porfina.^[4,5]

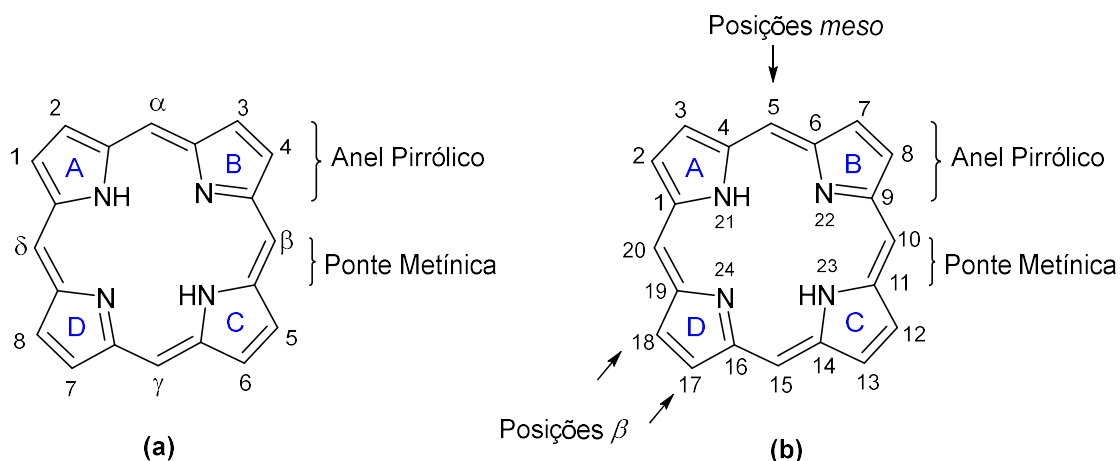


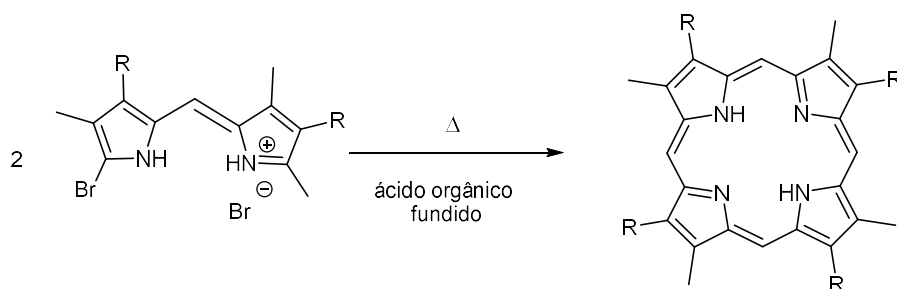
Figura 1 – Nomenclatura proposta por: (a) Hans Fischer e (b) IUPAC

As porfirinas exibem tautomerismo em relação à localização dos dois átomos de hidrogénio ligados aos átomos de nitrogénio no centro. Para fins de nomenclatura, esta implica que os átomos de hidrogénio estejam nas posições 21 e 23, exceto se for especificado de outra forma.^[4,5]

1.1.2. Síntese

O estudo sintético das porfirinas teve início no século passado, por volta dos anos 20, desde então, muitos foram os procedimentos descritos. Estes vão desde a utilização de pirróis e derivados, à modificação de pigmentos naturais ou à introdução de outros grupos funcionais em porfirinas já sintetizadas.^[6,7]

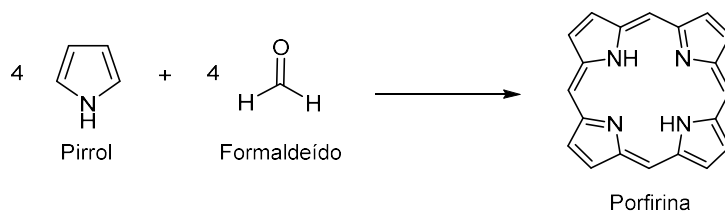
O primeiro método de obtenção da porfirina por via sintética, foi descrito por Hans Fischer durante os anos 20. Numa altura em que não havia nem métodos cromatográficos para purificação nem técnicas de análise espectroscópicas disponíveis, a escola de Fischer em Munique desenvolveu vários trabalhos sobre porfirinas naturais (e a sua síntese) e pirróis que conduziram à atribuição do prémio Nobel da Química em 1930. O método sintético consistia numa ciclização de pirrometenos em condições drásticas com ácido orgânico fundido acima de 200 °C (**Esquema 1**). Apenas pequenas quantidades de porfirina foram obtidas sendo o rendimento muito baixo ou residual.^[3]



Esquema 1 – Síntese da porfirina proposta por Hans Fischer ^[3]

Anos mais tarde, MacDonald usou pirrometanos na presença de um catalisador ácido e de oxigénio na síntese de porfirinas tendo obtido rendimentos próximos dos 20%. Contudo, tal como nas experiências de Fischer, havia restrições de simetria que impossibilitavam a formação de compostos por não sobreviverem às condições de ciclização. Woodward reviu os trabalhos de Fischer e MacDonald concluindo que poderia eliminar essas restrições pela formação de tetrapirróis inicialmente abertos sob condições controladas, finalizando com a ciclização dos mesmos. Outros trabalhos foram realizados usando substituições nas posições *meso* e β , após a descoberta da porfirina sintética.^[3]

Em 1935, Paul Rothmund comunicou a primeira via sintética da porfirina a partir de pirrol e formaldeído num único passo, sob atmosfera inerte e temperaturas elevadas (**Esquema 2**). Em 1936, reportou a reação de condensação entre o pirrol e o benzaldeído (**Esquema 3**) sintetizando assim a primeira geração de porfirinas. Rothmund utilizou mais de 25 aldeídos diferentes os quais resultaram em porfirinas *meso*-tetrassubstituídas bem como algumas metaloporfirinas. Porém, os rendimentos obtidos eram inferiores a 5% e contaminados com isómeros da porfirina.^[2,7-9]



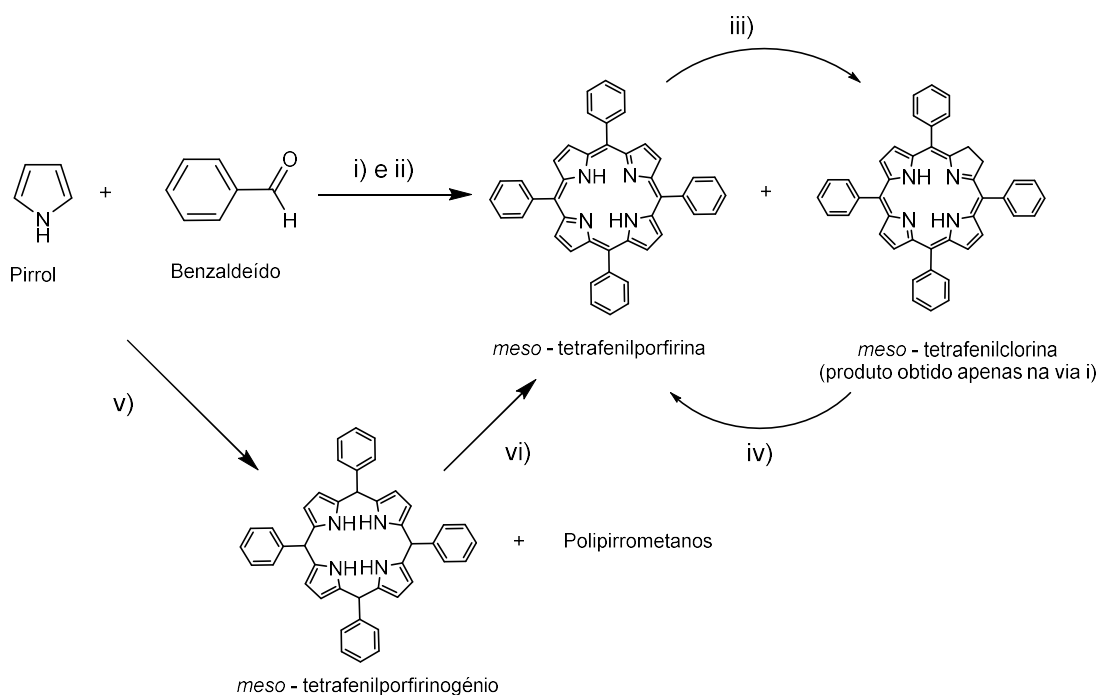
Esquema 2 – Síntese da porfirina proposta por Paul Rothmund^[8]

Em 1949, Ball, Dorough e Calvin, demonstraram que o contaminante na reação de Rothemund, não era um isómero da porfirina como ele pensava, mas sim a clorina (*meso*-tetrafenilclorina). Eles provaram que oxidando a clorina obter-se-ia a porfirina *meso*-tetrafenilporfirina (H₂TPP) e que reduzindo esta última, obter-se-ia a clorina novamente. **(Esquema 3)**.^[7]

Nos anos 60, Alan Adler e Frederick Longo, desenvolveram uma alternativa à síntese de Rothemund com catálise ácida e na presença de oxigénio **(Esquema 3)**. Eles conseguiram obter a 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H₂TPP) sob a forma cristalina diretamente do meio reacional e com uma reduzida quantidade de clorina. O método de Adler-Longo, tornou-se o mais utilizado na produção de porfirinas *meso*-tetrassubstituídas com aldeídos simples.^[7,10,11]

Após a publicação do método de Adler-Longo, vários investigadores, como Datta-Gupta e Bardos,^[12] Longo, Finarelli e Kim,^[13] iniciaram a substituição das posições *para* e *orto* do grupo fenil da porfirina H₂TPP com vários grupos funcionais e/ou halogéneos. Esta nova classe de porfirinas foi classificada de segunda geração.^[7]

Durante os anos 80, Jonathan Lindsey, A. Gonsalves, entre outros, estudaram uma nova síntese para a H₂TPP em dois passos, à temperatura ambiente, com o intuito de usar condições mais suaves na reação de condensação **(Esquema 3)**. O primeiro passo da reação manteve-se à temperatura ambiente tendo-se obtido um intermediário, o porfirinogénio. O segundo passo foi a oxidação do intermediário com 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona (DDQ) ou *p*-cloranil, tendo-se obtido o H₂TPP com um rendimento entre 45 e 50%.^[14,15]



- | |
|--|
| <p> i) Rothemund: Piridina, N₂, 220 °C, 48 h, 5%
 ii) Alder e Longo: Ácido acético ou ácido propiônico, oxigênio, refluxo, 30 min a 1 h, 20%
 iii) Ball, Dorough e Calvin: Redução com dioxano e paládio em sulfato de bário
 iv) Ball, Dorough e Calvin: Oxidação com ácido acético glacial e oxigênio
 v) Gonsalves: Tetracloreto de carbono, N₂, TFA, 60 °C, 16 h - Condensação
 Lindsey: Diclorometano, TEOA, 25 °C, 1 h - Condensação
 vi) Gonsalves: Clorofórmio, 60 °C, DDQ ou <i>p</i>-cloranil, 30 min, 17% - Oxidação
 Lindsey: Diclorometano ou cloroformio, BF₃ ou TFA, 39 °C, DDQ ou <i>p</i>-cloranil, 1 h, 50% - Oxidação </p> |
|--|

Esquema 3 – Vias sintéticas de obtenção de meso-tetrafenilporfirina

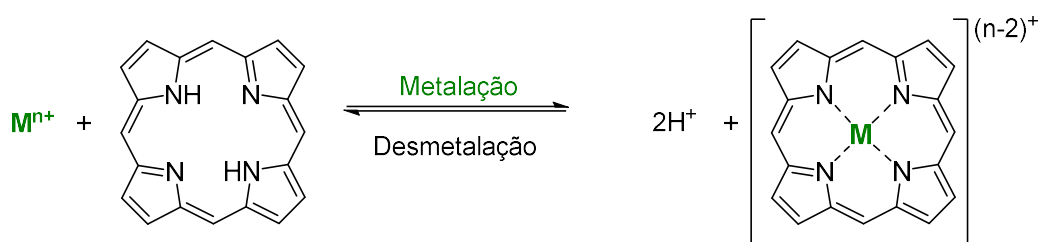
Em 1991, Rocha Gonsalves e os seus colaboradores provaram ser possível preparar *meso*-tetra-arylporfirinas e *meso*-tetra-alkylporfirinas num único passo e com bons rendimentos, misturando o ácido acético com 30% de nitrobenzeno, refluxando a mistura reacional durante 1 hora. As porfirinas resultantes da reação eram obtidas sob a forma cristalina, sem contaminantes e facilmente separáveis do meio reacional. Em trabalhos anteriores, Rothemund apenas conseguiu obter um rendimento muito baixo ou residual para este tipo de reações, o que fez desta uma descoberta importante.^[16]

Recentemente, foram publicados trabalhos de síntese de porfirinas sob irradiação de micro-ondas. No primeiro trabalho, realizado por Petit em 1992, o benzaldeído e o pirrol foram adsorvidos num suporte sólido (sílica gel, talco, argilas, etc) e de seguida submetidos a irradiação micro-ondas por 10 minutos. A H₂TPP foi facilmente obtida em sílica gel e em talco, contudo os rendimentos foram muito inferiores ao esperado. Em 2001, investigadores indianos, reportaram a síntese de porfirinas *meso*-substituídas com rendimentos superiores a 40% em apenas 5 minutos sob irradiação micro-ondas e pequenas

quantidades de ácido propiônico. Entre 2007 e 2008, foram publicados trabalhos sobre a metalação de porfirinas *meso*-substituídas bem como o estudo cinético das mesmas sobre efeito de radiação micro-ondas.^[17-20]

1.1.3. Metaloporfirinas

Quando um ião metálico se coordena a uma porfirina, esta adquire a designação de metaloporfirina. O mecanismo desta coordenação é designado por metalação (**Esquema 4**). O nome IUPAC da porfirina passa a ter a terminação *-ato*, ou seja, fica porfirinato. O estado de oxidação do ião metálico também é indicado na nomenclatura (entre parêntesis depois do nome do metal).^[4,5,21] A maior parte dos metais da tabela periódica formam complexos com porfirinas na proporção 1:1 à exceção dos metais alcalinos Na, K e Li em que a proporção é de 2:1.^[2,21,22]



Esquema 4 – Mecanismo genérico da metalação das porfirinas, M representa o ião metálico^[21]

Na literatura, encontram-se vários procedimentos de metalação de porfirinas desde o início do século passado, em catálise ácida ou básica com sais metálicos ou catálise neutra com organometálicos específicos. Qualquer um dos métodos apresenta desvantagens, quer seja o uso excessivo de sais metálicos (de modo a forçar a reação) ou a competição do solvente como agente de complexação ou a preparação *a priori* do organometálico. Adler e Longo, testaram uma variedade de solventes para o qual tanto a porfirina como o sal metálico fossem solúveis. Os solventes mais adequados são o MeOH, o etanol, o propanol, o butanol, o fenol, a morfolina, o tetrahydrofurano (THF), o dimetilsulfoxido (DMSO) e a *N,N'*-dimetilformamida (DMF). Com este último, observaram-se melhores resultados quando sob refluxo com rendimentos de 90%, após purificação.^[23]

No que respeita à reação de desmetalção, a estabilidade das metaloporfirinas varia com o estado de oxidação do metal e a acidez do meio reacional. Existem cinco classes de metaloporfirinas definidas em função da resistência aos ácidos. As resistentes a 100% são da classe I e as que sofrem desmetalção em meio neutro são de classe V. O conhecimento da estabilidade destes compostos em meio ácido é útil de modo a conhecer a quantidade de ácido necessário para que o estado de oxidação do ião metálico não se reduza (e, conseqüentemente, aumentar de tamanho) ao ponto de desestabilizar o complexo e iniciar a desmetalção. No caso de algumas metaloporfirinas, estas podem até sofrer degradação fotolítica (degradação por absorção de luz).^[21]

As metaloporfirinas são aplicadas em várias áreas de interesse biológico e químico.^[24-35] Como catalisadores, são usadas, principalmente, em reações de oxidação de substratos orgânicos (epoxidação, hidroxilação, carbonilação, sulfoxidação, etc) e na produção de princípios ativos para a indústria farmacêutica.^[1]

1.1.4. Propriedades físicas e químicas de porfirinas e metaloporfirinas

A estrutura planar das porfirinas não é uma estrutura completamente rígida podendo, a sua geometria ser influenciada por interações intramoleculares.^[36] No caso particular das metaloporfirinas, quando o ião metálico é maior que a cavidade do núcleo da porfirina, este assenta no topo da molécula deformando-a ligeiramente (**Figura 2**). Esta deformação favorece o ataque na posição oposta, por outros metais ou ligandos, pois os N vão estar mais acessíveis para a coordenação devido ao aumento da hibridação sp^3 .^[22,37]

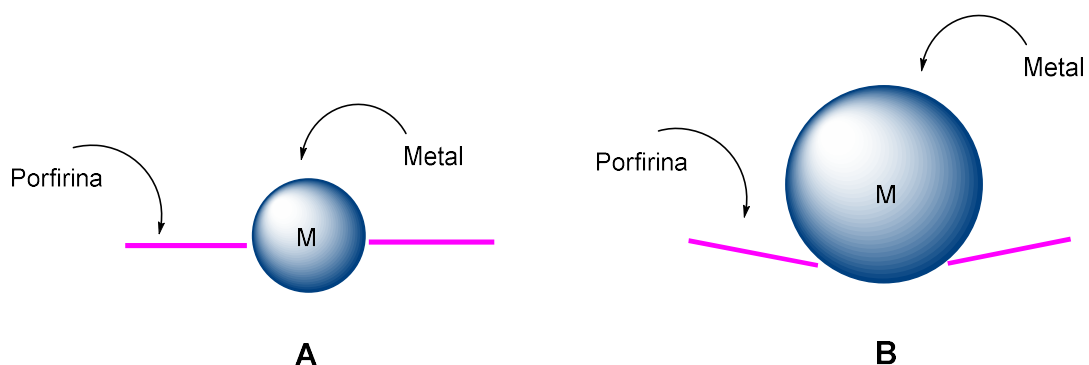


Figura 2 – Estrutura da porfirina com: a) metal do tamanho da cavidade b) metal maior do que a cavidade^[2]

Alguns complexos metálicos permitem a coordenação de um ou mais ligandos em posição axial em ambas as configurações (**Figura 3**). Estes ligandos (X e Y) tanto podem ser os mesmos compostos, outros metais, outras porfirinas/metaloporfirinas, compostos orgânicos, moléculas ou átomos.^[38] Os ligandos em posição axial podem alterar a espectroscopia, a eletroquímica, a estrutura e as propriedades fotofísicas e químicas dos macrociclos. Em termos de nomenclatura, os ligandos axiais que se encontrem abaixo da estrutura planar são designados com a letra α e os que se encontram acima são designados com a letra β , isto para distinguir a estereoquímica da estrutura. O nome dos ligandos é colocado por ordem alfabética antes do nome do metal.^[5,21]

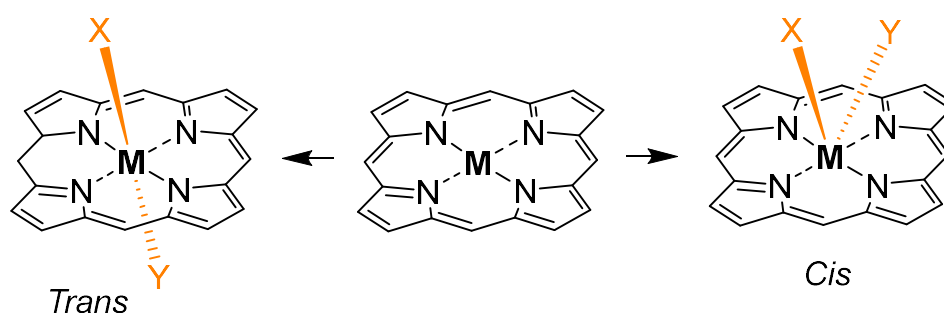


Figura 3 – Coordenação equatorial e axial ao centro metálico (M) com ligandos (X e Y) axiais^[21]

As porfirinas e os seus derivados são moléculas de cor intensa em tons de vermelho e roxo devido ao seu sistema de 22 eletrões π , dos quais 18 são conjugados.^[1,2,39] A aromaticidade e estrutura destes, pode ser observada por ressonância magnética nuclear (RMN) e por ressonância paramagnética eletrónica (RPE) quando os metais de transição têm um par de eletrões não partilhado. No espetro de RMN de protão (RMN ^1H) observam-se três picos, dois deles a campo mais baixo correspondentes aos protões na periferia do tetrapirrol na posição *meso* ($\delta = 10$ a 11 p.p.m.) e na posição β ($\delta = 8$ a 9 p.p.m.). O outro pico, mais afastado destes, encontra-se num campo mais alto e corresponde aos protões no interior do tetrapirrol ($\delta = -3$ a -4 p.p.m.). Este afastamento entre os protões no espetro, é atribuído ao deslocamento dos eletrões que criam uma forte blindagem no núcleo e uma forte desblindagem na periferia. No caso de a porfirina sofrer uma redução no sistema π - π eletrões devido à distorção planar, a blindagem do núcleo diminui e altera o valor do pico N-H correspondente em $+1.5$ p.p.m. ($\delta = -2$ a -3 p.p.m.). O espetro de RMN de carbono (RMN ^{13}C) não é tão elucidativo e encontra-se dividido em 4 regiões: carbonos alifáticos ($\delta = 10 - 70$ p.p.m.), carbonos na posição *meso* ($\delta = 90 - 100$ p.p.m), carbonos aromáticos e olefínicos ($\delta = 130 - 170$ p.p.m) e a região carbonilo ($\delta = 170 - 190$ p.p.m).^[40]

Outras técnicas de grande relevância na caracterização estrutural e eletrônica das porfirinas são: a espectroscopia UV/Visível (UV-Vis), espectrofluorimetria, espectrometria de massa, análise elementar e cristalografia de raios X.

O espectro de absorção UV-Vis típico das porfirinas de base livre permite entender como estão organizadas as suas orbitais de valência (**Figura 4**). Em 1960, Martin Gouterman propôs um modelo chamado “four-orbital”, onde explicava que as porfirinas continham duas orbitais π de maior energia (HOMO) ocupadas e duas orbitais π^* de menor energia (LUMO) desocupadas e a transição entre estas quatro orbitais originava o espectro de absorção com duas regiões distintas. A região mais perto do ultravioleta (350 - 500 nm) corresponde à transição do estado fundamental para o segundo estado excitado (Bx e By) criando uma forte oscilação. A banda que se observa nesta região tem o nome de banda *Soret*. A segunda região está localizada na região do visível entre 500 – 700 nm e corresponde à transição do estado fundamental até ao primeiro estado excitado (Qx e Qy) criando bandas de menor intensidade, chamadas bandas Q (**Figura 5**).^{2,39,41}

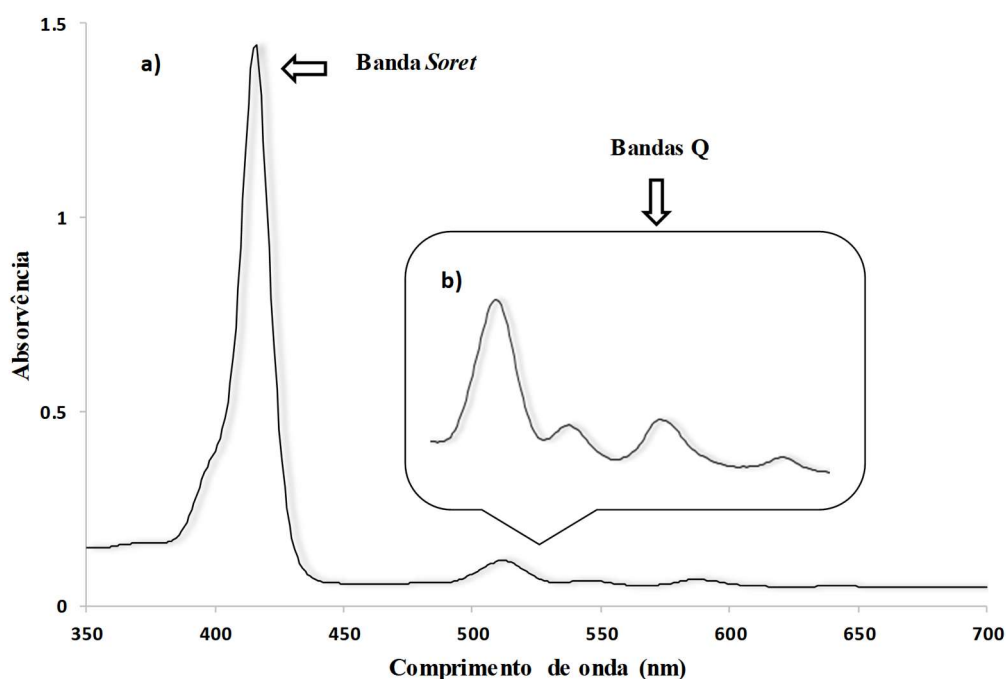


Figura 4 – (a) Espectro de absorção UV-Vis típico de uma porfirina meso-tetrassubstituída de base livre; (b) Ampliação 10 x das bandas Q

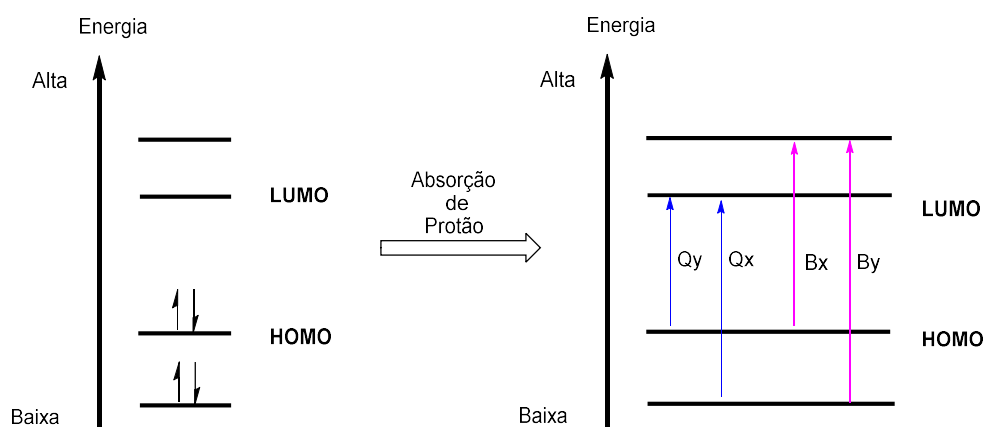


Figura 5 – Modelo “four-orbital” proposto por Martin Gouterman

Os substituintes *meso* ou β -pirrol nas porfirinas causam pequenas variações de intensidade e comprimento de onda das bandas Q no espectro de absorção UV-Vis, já no caso das metaloporfirinas, as variações são significativas.^[2] A banda *Soret* das metaloporfirinas sofre um desvio batocrômico – desvio para a zona do infravermelho – ou um desvio hipsocrômico – desvio para a zona do ultravioleta – (dependendo do tipo de metal) em relação às porfirinas de base livre e o número das bandas Q reduz de 4 para 1 ou 2. A intensidade das duas bandas Q poderá estar relacionada com a estabilidade do complexo, ou seja, quando o metal está no plano com a porfirina, a banda a ≈ 500 nm é maior que a banda a ≈ 600 nm, quando o metal está deslocado do plano, a banda a ≈ 600 nm é maior que a banda a ≈ 500 nm.^[38,39]

1.2 Polímeros de coordenação e redes metalo-orgânicas

O mundo da química supramolecular, conhecida como “química além da molécula”, tem vindo a crescer exponencialmente nas últimas décadas tornando-se uma área bastante apelativa para diversas disciplinas como a química, física, biologia e diversas áreas tecnológicas. É baseada nas ligações intermoleculares não covalentes entre moléculas e/ou iões que formam materiais com propriedades e estruturas únicas de grande interesse científico e industrial. As suas aplicações vão desde a bioquímica de complexos aos dispositivos moleculares e nanotecnologia.^[38,42,43]

Os polímeros de coordenação (PCs) são sistemas supramoleculares com alto peso molecular formados por ligações de coordenação (ou outras ligações fracas) de unidades principais de ligandos orgânicos com unidades secundárias compostas por iões metálicos

que, graças aos processos de automontagem, os PCs vão crescendo tendo como base essas interações fracas (**Figura 6**). A arquitetura final vai depender do tipo de estruturas que são utilizadas na sua síntese, ou seja, a estrutura e a dimensão dos ligandos orgânicos, dos centros metálicos, dos seus contra-íões e das moléculas de solvente bem como as compatibilidades entre eles. Os PCs também são designados por redes de coordenação (RCs) ou redes metalo-orgânicas (MOFs) no caso de estruturas ordenadas.^[44]

As redes metalo-orgânicas – do inglês Metal-Organic Frameworks (MOFs) – são supramoléculas híbridas com uma parte inorgânica (metais) e uma parte orgânica (moléculas) construídas em 2D ou 3D (**Figura 6**).^[45,46] Nas últimas décadas, os MOFs têm atraído atenção devido às suas propriedades únicas de microporosidade permanentemente, à sua atividade catalítica em processos químicos e biológicos, à sua capacidade de captura e armazenagem de gases e compostos tóxicos, à sua eletroquímica, entre outros.^[47,48]

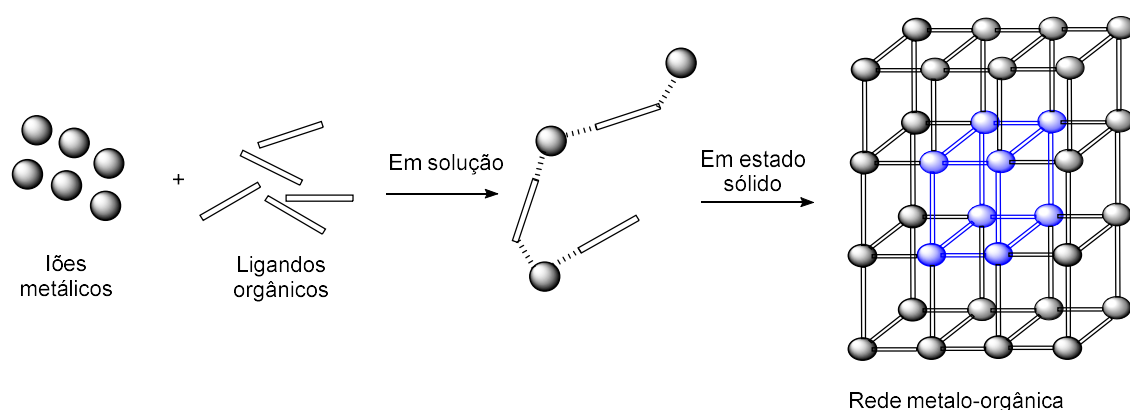


Figura 6 – Representação generalizada da síntese de um PC e/ou MOF (Célula azul = Célula unitária)^[44]

1.2.1 Terminologia e Topologia

A ambiguidade na terminologia e nomenclatura dos MOFs e dos PCs, foi objeto de estudo durante vários anos até que o departamento de Química Inorgânica da IUPAC iniciou um projeto em 2009 chamado “*Coordination polymers and metal organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines*” com o objetivo de produzir um conjunto de diretrizes aceites por uma grande parte dos investigadores líderes no campo e implementadas na literatura. Em 2013, o projeto finalizou e foram publicadas recomendações da IUPAC sobre a terminologia e a topologia dos MOFs e PCs.^[46,49-51]

O termo PC, criado nos anos 50, é definido simplesmente como a conexão entre metais e unidades orgânicas através de ligações de coordenação em, pelo menos, uma dimensão, não tendo em consideração a estrutura final ou a sua morfologia. Este termo foi aprovado pela IUPAC como “um composto com entidades de coordenação repetidas que se estendem em 1D, 2D e 3D”.^[46,50,52]

O termo MOF, introduzido nos anos 90, é definido como um sólido altamente cristalino e poroso, contém uma ligação metal-ligando mais resistente que lhe confere uma estrutura robusta em 2D e/ou 3D. A IUPAC, por sua vez, define o termo como “uma rede de coordenação com ligandos orgânicos contendo potenciais espaços vazios”. Esta definição aplica-se a sistemas dinâmicos que comportam mudanças de estrutura dependendo da temperatura, pressão e/ou outros estímulos externos. Por essa razão, a IUPAC recomenda que a estrutura dos MOFs não tem necessariamente de ser cristalina.^[46,50,52]

Acerca da topologia e o uso de parâmetros topológicos para aprimorar a descrição de MOFs e PCs cristalinos em 3D, a IUPAC está de acordo com o seu uso embora não existam recomendações estabelecidas nem pela IUPAC nem pela IUCr (*International Union of Crystallography*). Uma vez que o uso da topologia se manifesta uma ferramenta bastante eficiente para comparar estruturas 3D em diferentes publicações, que possam ter a mesma topologia e no entanto, não implica que estes sejam isomorfos ou isoestruturais.^[52]

1.2.2 Propriedades dos PCs e MOFs

Os PCs têm, na maioria das vezes, uma estrutura cristalina pouco definida que lhes é conferida pela fraca ligação entre os íons metálicos e os ligandos orgânicos que facilmente quebrável em oligómeros ou monómeros por solvatação.^[50] No caso dos MOFs, a sua estrutura cristalina comporta ligações fortes capazes resistir aos processos de solvatação, sendo por isso, associados mais a estruturas 3D do que 2D. Estes compostos são, usualmente, comparados a outros materiais microporosos como os zeólitos e o carvão ativado, pelas suas semelhanças na porosidade permanente, na robustez e na atividade catalítica.^[48,50, 53-55]

A propriedade mais importante dos PCs e dos MOFs é, sem dúvida, a porosidade. O tamanho, a forma e a funcionalidade dos poros é conseguida através da estrutura e funcionalidade dos ligandos orgânicos e dos iões metálicos. Estudos demonstram que a sua microporosidade permanente é capaz de realizar seletividade de forma na separação de compostos, catálise heterogênea e de se tornar um sensor quando as propriedades eletrónicas, magnéticas e óticas são alteradas pela interação com os substratos/produzidos.^[46,48,56]

1.2.3 Síntese

Na preparação dos materiais híbridos, há que ter em consideração muitos fatores na construção e síntese de novos materiais, como por exemplo, design da estrutura e/ou dos poros, condições reacionais, métodos de síntese, técnicas de separação, etc. Estes fatores afetam (se não forem controlados) a cristalinidade e a estrutura tridimensional dos compostos sendo o ponto de distinção entre os PCs (pouco cristalinos e estruturas com uma ou mais dimensões) e os MOFs (altamente cristalinos e estruturas 2D e/ou 3D).^[44,46]

Inicialmente, o processo de produção começa com uma escolha criteriosa dos centros metálicos e dos ligandos orgânicos por forma a atingir as funcionalidades e arquiteturas desejáveis. Este constitui o maior desafio neste processo pois aqui reside o maior interesse nestes compostos. A grande maioria dos elementos metálicos da tabela periódica, nomeadamente, alcalino-terrosos, metais de transição e lantanídeos são os mais frequentes na literatura. A escolha do metal influencia a estrutura final dos PCs e/ou MOFs pela sua geometria de coordenação (linear, triangular, tetraédrica, octaédrica, quadrangular-planar, em forma de T, piramidal, bipirâmide triangular ou bipirâmide pentagonal) e dimensão (**Figura 7**).^[44,48,57]

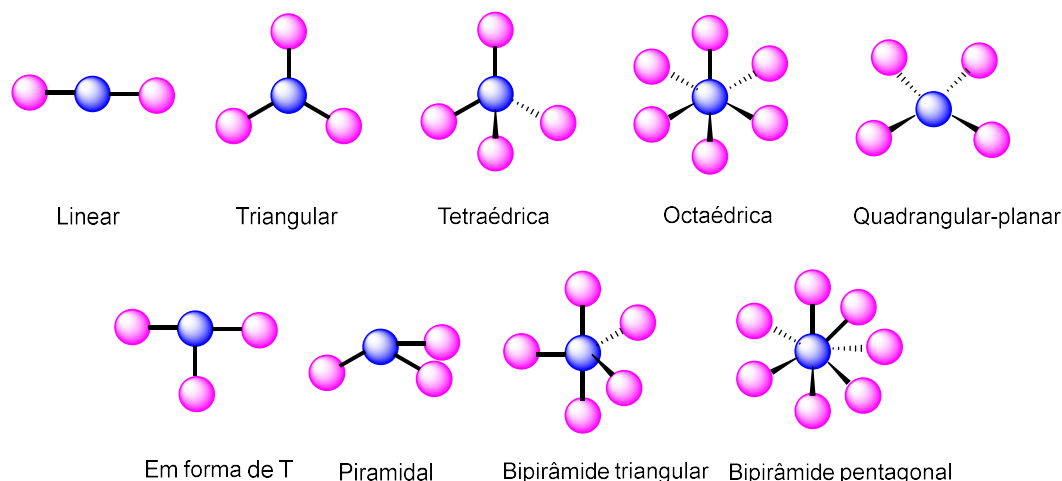


Figura 7 – Geometria de coordenação dos PCs e/ou MOFs

Em relação aos ligandos, estes têm de ser multidentados e apresentar pelo menos dois átomos doadores O ou N que são responsáveis pela rigidez/flexibilidade e funcionalidade das supramoleculas. Podem ser alifáticos ou aromáticos, (as)simétricos ou (a)quirais podendo ter mais do que um grupo funcional, tais como: ácidos mono ou policarboxílicos, ácidos mono ou polifosfónicos, piridinas, imidazóis, cianetos, pirazóis, triazóis e tetrazóis (**Figura 8**).^[44,48,57]

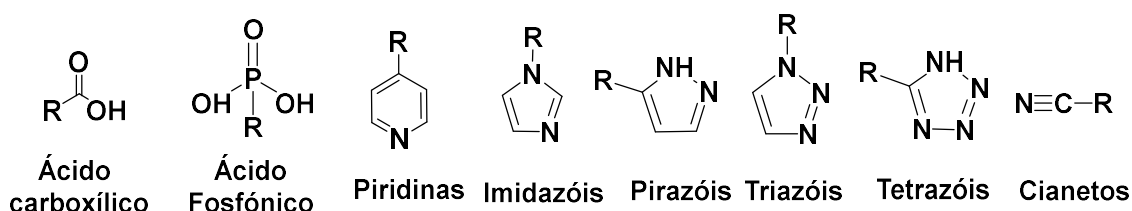


Figura 8 – Possíveis grupos funcionais presentes em ligandos orgânicos para a construção de PCs e/ou MOFs

Na síntese dos PCs/MOFs, como em qualquer outra síntese, é necessário ter em conta alguns parâmetros como a pressão, temperatura, solvente, pH, razão molar de reagentes e tempo de reação, dependendo do tipo de produto final desejado. O solvente tanto pode ser puro como uma mistura de solventes (água, DMF, DMSO, MeOH, DCM, etanol, piridina, etc). A temperatura, normalmente abaixo dos 100 °C, pode ir desde a temperatura ambiente até 200 °C. A pressão é controlada de acordo com o método de síntese e o tempo de reação varia entre horas a dias também de acordo com o método de síntese utilizado.^[44,48,57]

A escolha do método sintético prende-se com o tipo de morfologia, tamanho e propriedades que se pretende no final. Existem métodos mais rápidos e atrativos para a indústria e outros mais lentos, nos quais se obtém cristais maiores e bem definidos. Os métodos mais populares são o método de difusão, o método hidro(solvo)térmico, o método de micro-ondas e o método *one-pot*. Existem outros métodos menos frequentemente utilizados tais como, os métodos ultrassónicos, os métodos eletroquímicos e os métodos químico-mecânicos.^[42,48,57-59]

O método de difusão é dos mais eficientes na formação de pequenas quantidades de cristal único de grandes dimensões. A difusão é feita por evaporação lenta de uma solução saturada de reagentes (sal metálico e o ligando orgânico) e solvente orgânico (puro ou mistura de solventes) à pressão e temperatura ambiente exposto ao ar atmosférico. Sendo uma evaporação lenta, a formação do cristal pode levar dias ou semanas.

O método hidro(solvo)térmico, foi desenvolvido originalmente para a síntese de zeólitos. A reação ocorre num espaço fechado entre 120-260 °C e pressão autógena (forno ou autoclave). Nestas condições, o processo de difusão entre as partes orgânicas e inorgânicas na água é mais favorável. A formação de cristais estáveis é influenciada pela rápida refrigeração no final do processo.

O método de micro-ondas é mais rápido na formação dos cristais (em minutos) e com a possibilidade de controlar a morfologia e a distribuição dos cristais. Contudo, a formação de cristais de grandes dimensões é mais difícil, obtendo-se baixas densidades. As ondas eletromagnéticas fazem com que os ligandos polares colidam uns com os outros alinhando-se no mesmo sentido.

O método *one-pot* é dos mais simples para a formação dos PCs e/ou MOFs. Consiste em reações que mesmo tendo diversas etapas, todas se passam dentro do mesmo meio reacional. Os cristais resultantes por este método são de tamanho na ordem de 10^{-6} ou 10^{-9} m.

Por fim, os cristais obtidos são separados das águas mãe por operações unitárias adequadas (centrifugação, filtração, etc) e lavados com vários solventes para remover impurezas ou reagentes em excesso. Os MOFs são compostos insolúveis na maior parte dos solventes orgânicos e por essa razão são fáceis de isolar. A caracterização destes

compostos é efetuada por difração de RX de pós, UV-Vis, ATR-FTIR, RMN, RPE, cristalografia, análise elementar, etc.^[44,46,48,57-59]

1.2.4 Metaloporfirinas como ligandos orgânicos de PCs e/ou MOFs

Numa tentativa de obter materiais que combinassem as características microporosas dos zeólitos com a reatividade dos metais de transição, começaram a ser desenvolvidos PCs/MOFs cujos ligandos orgânicos são porfirinas ou metaloporfirinas. A robustez, a grande estabilidade térmica e química, a capacidade de se coordenar com a maior parte dos metais, a funcionalidade cromófora e a sua participação em processos biológicos tornaram os PCs/MOFs baseados em metaloporfirinas (Por-PCs/MOFs) um tema de crescente interesse desde os anos 90.^[60,61]

O primeiro Por-PC/MOF foi sintetizado em 1991 por Brendan Abrahams, Bernard Hoskins e Richard Robson, composto por unidades de metaloporfirina [tetrakis(*p*-piridil)porfirinato]Pd(II) com centros metálicos de Cd(II). O método sintético utilizado (método por difusão lenta) levou à formação de uma estrutura tridimensional estendida, mas parte dessa estrutura degradou-se em oligómeros após a remoção do solvente. Esta síntese descreve também o primeiro PC/MOF heterometálico cristalino – o metal coordenado com a porfirina é diferente do metal do centro metálico.^[62]

Mais tarde, em 1999, Kuan-Jiuh Lin e colaboradores, solucionaram os problemas da fragilidade dos Por-PCs/MOFs relacionados com a remoção de solvente, com a síntese de [tetrakis(4-piridil)porfirina] com dois metais de transição Co(II) e Mn(II) pelo método hidro(solvo)térmico. O Por-MOF resultante era uma estrutura tridimensional cristalina com cavidades largas e capazes de se manter estável após a remoção do solvente e insolúvel em água. Foi com esta descoberta que aumentou o interesse por estes materiais pois neste método, as principais variáveis de controlo na construção da rede supramolecular são a gama de temperatura e o tempo de reação.^[60,63]

A metalação das porfirinas é uma forma de controlar as propriedades químicas, óticas e catalíticas dos Por-PCs/MOFs. Estes podem ser metalados *in situ* ou pré-metalados antes da síntese do PC/MOF, isto é, no primeiro caso, as porfirinas de base livre são metaladas durante a construção do PC/MOF e no segundo caso, as porfirinas livres sofrem metalação antes da construção do PC/MOF.^[64] Nos últimos anos, têm sido aplicados outros métodos de modificação de Por-PCs/MOFs com metaloporfirinas específicas que de outro

modo não seria possível preparar pela síntese *de novo* (síntese de moléculas complexas a partir de pequenas moléculas precursoras após degradação parcial – síntese frequentemente usada na biologia). Os métodos de modificação são a troca de ligandos assistida com solvente e a transmetalção. Estes novos métodos ainda estão em fase de estudos.^[64-66]

1.3 Porfirinas e Por-PC/MOF como catalisadores e (foto)catalisadores

As metaloporfirinas e os Por-PCs/MOFs têm sido bastante aplicados em reações de catálise e (foto)catálise como catalisadores, quer em catálise homogénea quer em catálise heterogénea, sendo esta última mais no caso dos híbridos Por-PCs/MOFs.

As metaloporfirinas são muito eficientes como catalisadores homogéneos em reações de oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos e na oxidação de hidrocarbonetos embora existam algumas limitações. A recuperação e a reutilização destes materiais é difícil ou mesmo impossível, maioritariamente pela possibilidade de ocorrer reações secundárias capazes de desativar o catalisador e diminuir a sua eficiência catalítica. Para algumas porfirinas e metaloporfirinas, estas reações secundárias podem levar à destruição irreversível da estrutura. A fim de minimizar estes efeitos, tem-se desenvolvido estruturas porfirínicas mais robustas e mais resistentes à degradação, como por exemplo, a 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina (H₂TPPF₂₀) e seus derivados ou então, imobilizá-las com compostos inorgânicos tornando a catálise heterogénea.^[1,32,33,35] Na literatura tem-se utilizado como materiais inorgânicos a sílica-gel^[67-71], os zeólitos^[72-74], os peneiros moleculares^[74,75], montmorillonite (mineral composto por silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado)^[76-78], elétrodos de ouro^[79], clusters de rénio^[80] e redes de fosfonato.^[81,82]

Os Por-PCs/MOFs têm grande potencial como catalisadores heterogéneos em reações de epoxidação de alcenos cíclicos, hidroxilação de alcanos lineares e cíclicos e de oxidação de álcoois devido à sua capacidade seletiva na forma e tamanho dos compostos.^[60,83] Por vezes, os rendimentos não são elevados devido à dificuldade dos substratos se difundirem nos poros cristalinos dos Por-PCs/MOFs. O primeiro estudo catalítico foi realizado em 2004 por Suslick utilizando a supramolécula [5,10,15,20-tetrakis(*p*-carboxifenil)porfirinato]Mn(III) ligado a um *cluster* de Mn(II) trinuclear, designada como PIZA-3 (*porphyrinic Illinois zeolite analogue-3*). Este demonstrou ser um catalisador robusto na hidroxilação de alcanos cíclicos e lineares bem como na epoxidação

de alcenos cíclicos com rendimentos similares ao das metaloporfirinas de manganês em sistemas homogêneos e heterogêneos (imobilizados com suportes inorgânicos).^[83,84]

A imobilização não só aumenta a atividade catalítica como também apresenta várias vantagens: resistência à degradação em reações de oxidação; poros largos capazes de difundir moléculas de pequenas e médias dimensões com facilidade; capacidade de interação dos metais com os substratos tanto à superfície como no interior dos poros e controlar/ajustar a atividade catalítica dos Por-PCs/MOFs modificando os seus centros metálicos com diferentes metais de coordenação.^[83]

Tal como referido anteriormente, as porfirinas e as metaloporfirinas são compostos cromóforos (capazes de absorver luz na zona do visível). Esta propriedade, juntamente com a atividade catalítica, possibilita a sua utilização como (foto)catalisadores – catalisadores que aumentam a velocidade da reação quando expostos à luz. Ambos os macrociclos desempenham um papel muito importante nos processos de transferência de energia (como fotossensibilizadores) e de eletrões (catálise (foto)redox), como por exemplo, na fotossíntese, no transporte e armazenamento de gases (O_2 , CO_2), nas reações de rearranjo, etc. Possuem um notável rendimento quântico (número de moléculas produzidas por fotões absorvidos) na passagem do estado excitado para o estado tripleto (sendo esta passagem proibida), mantendo-se neste estado durante bastante tempo.^[85]

Associando as propriedades dos PCs e/ou MOFs com as propriedades (foto)catalíticas das porfirinas/metaloporfirinas como ligandos orgânicos é possível obter materiais capazes de promover reações (foto)catalíticas mais eficientes. Estudos realizados recentemente, demonstraram a sua capacidade de originar oxigénio singleto e promover reações de oxidação de forma limpa e renovável.^[86,87]

Quando um (foto)catalisador é exposto à luz solar ou uma fonte de luz que emita na zona do visível, este absorve fotões causando uma transição de um par de eletrões de valência do estado fundamental, S_0 , para o primeiro estado excitado, S_1^* que apenas dura alguns picosegundos. De seguida, dá-se o relaxamento vibracional para o nível mais baixo do estado excitado, S_1^* e retorna ao estado fundamental, S_0 , por três processos: ou por fluorescência ou por conversão interna ou, numa pequena possibilidade (finita), por cruzamento intersistema promovendo o (foto)catalisador a um estado tripleto excitado, T_1^* em que o par de eletrões têm o mesmo spin. A transição $S_1^* \rightarrow T_1^*$ e $T_1^* \rightarrow S_0$ é proibida e o longo tempo de duração deste estado (nano ou microssegundos) possibilita o

(foto)catalisador de reagir com outros compostos, por dois mecanismos: por tipo I que envolve a transferência de elétrons ou por tipo II que envolve a transferência de energia (Figura 9). [1, 85,88-90].

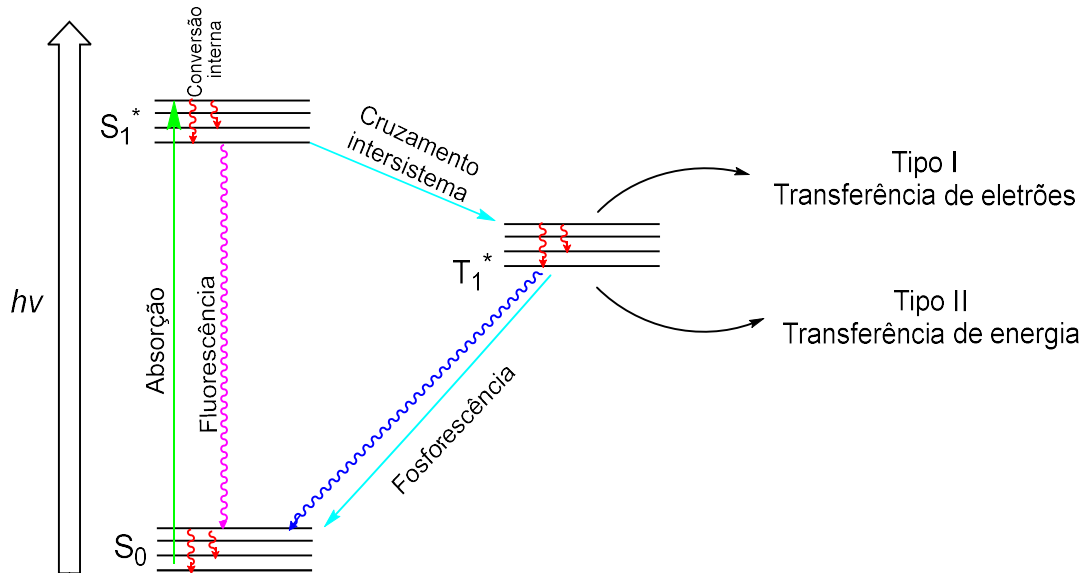


Figura 9 – Diagrama de Jablonski simplificado^[1,39,89]

O mecanismo do tipo I envolve o processo de transferência de elétron (foto)induzido (PET – photoinduced electron-transfer), que consiste em excitar e transferir elétrons do estado tripleto excitado do (foto)catalisador para o estado fundamental do substrato.^[90] A catálise (foto)redox é baseada no processo PET, consoante o tipo de (foto)catalisador, acontece um de dois mecanismos: o ciclo oxidativo ou o ciclo redutivo de desativação do (foto)catalisador. No primeiro ciclo o estado excitado do (foto)catalisador é desativado (volta ao estado fundamental) ao doar um elétron ao substrato ou oxidante e no segundo ciclo, o estado excitado do (foto)catalisador é desativado ao aceitar um elétron do substrato ou redutor (Figura 10).^[88,90,91]

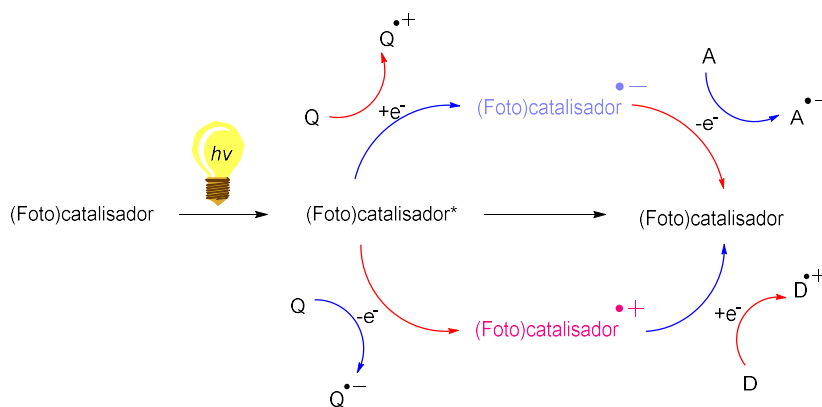


Figura 10 – Mecanismos de catálise (foto)redox. Setas vermelhas são passos de oxidação; setas azuis são passos de redução. Q – quencher (desativador); A – aceitador de e⁻; D – doador de e⁻; *estado excitado [85,88]

O mecanismo do tipo II diz respeito à geração de espécies reativas de oxigénio (ROS), nomeadamente, o oxigénio singlete ($^1\text{O}_2$), o anião superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), o radical hidroperóxido (HO_2^{\bullet}), o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), o radical hidroxilo (HO^{\bullet}), o alcóxido (RO^{\bullet}), o peróxido (ROO^{\bullet}) e hidroperóxidos orgânicos (ROOH), através de transferência de energia entre colisões do (foto)catalisador para a molécula de oxigénio.^[92] A molécula de oxigénio tem um estado tripleto de menor energia ($^3\Sigma_g^-$) e acima deste tem dois estados singlete excitados $^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$. A transição entre o estado singlete $^1\Delta_g$ para o estado tripleto $^3\Sigma_g^-$ é proibida e por isso o tempo de vida do oxigénio singlete é relativamente grande. Quando o (foto)catalisador no estado tripleto colide com o oxigénio no estado tripleto ($^3\text{O}_2$) forma-se o $^1\text{O}_2$ (**Figura 11**). A capacidade do (foto)catalisador produzir $^1\text{O}_2$ é medida pelo rendimento quântico. Cada (foto)catalisador é capaz de produzir entre 10^3 e 10^5 moléculas de $^1\text{O}_2$ antes que o mesmo seja desativado.^[89,93-95]

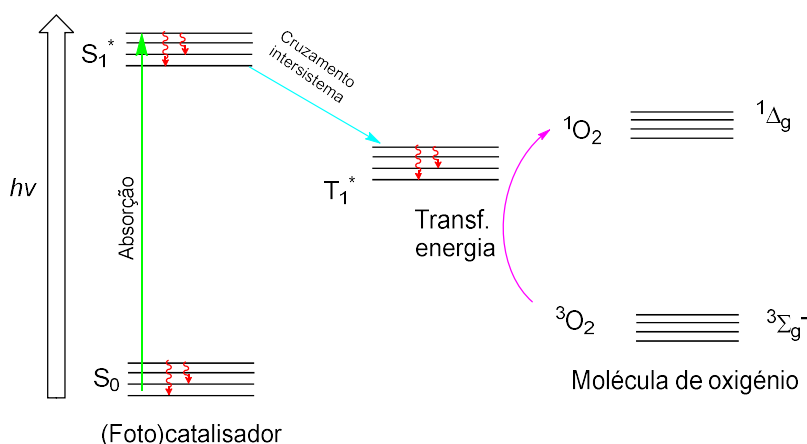


Figura 11 – Mecanismo de geração de oxigénio singlete^[11,39,89]

Capítulo II – Síntese de (foto)catalisadores

2.1 Introdução

Complexos contendo metais de transição são muito utilizados como catalisadores em diversas reações químicas e na atividade de muitos processos biológicos. Por exemplo, o cobre é um elemento com propriedades biológicas importante para a medicina no tratamento de células cancerígenas, por ser um elemento menos tóxico para as células saudáveis.^[33,96] No caso das metaloporfirinas de cobre, os iões de cobre(II) coordenam-se com os 4 nitrogénios da porfirina sendo por isso relativamente estáveis à desmetalização com ácidos.^[97] Recentemente, estudaram-se os efeitos catalíticos destes compostos na reação de oxidação do catecol, demonstrando-se eficientes (elevada conversão), resistentes à auto-oxidação e na oxidação de outros álcoois utilizando O₂ como oxidante obtendo-se uma elevada taxa de conversão.^[33,96,98] Como (foto)catalisadores, as metaloporfirinas de cobre não são tão eficientes quanto as porfirinas de base livre, embora muitos artigos têm referenciado estes compostos acoplados a TiO₂ e demonstrado serem bastante eficientes na degradação de poluentes aquáticos.^[99,100]

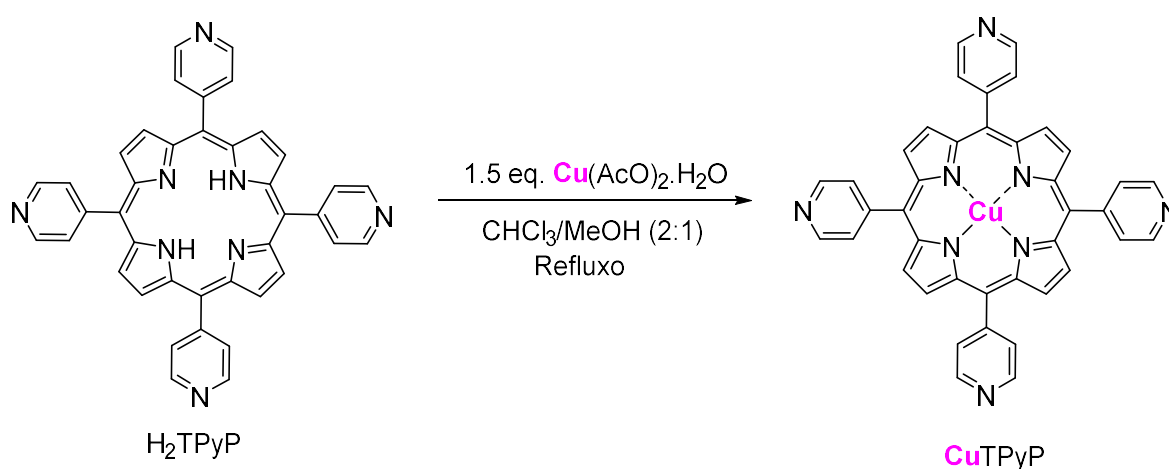
O zinco é considerado um metal de transição, presente no metabolismo de várias proteínas e interveniente na síntese do ADN. Na interação com macrociclos porfirínicos os iões de zinco coordenam com os azotos internos, formando assim complexos de coordenação planares e/ou com ligações axiais. Este último é mais abundante porque o zinco coordena facilmente com ligandos neutros (N, S, O e P) em posição axial.^[21] As metaloporfirinas de zinco são bastante aplicadas em terapia fotodinâmica como fotossensibilizadores, uma vez que são mais eficientes na produção de oxigénio singleto.^[101]

Aliar as propriedades catalíticas do cobre com as propriedades (foto)catalíticas do zinco foi o objetivo proposto para a construção de estruturas tridimensionais (Por-MOFs) de modo a estudar os seus efeitos em conjunto numa única estrutura. O método utilizado na síntese dos ligandos orgânicos e dos Por-MOFs foi o mesmo, ambos foram sintetizados pelo método *one-pot*, usando condições reacionais adequadas.

2.2 Síntese

2.2.1 Síntese de *meso*-tetrapiridilporfirinato de cobre(II) (CuTPyP)

A síntese de **CuTPyP**, bem como a sua caracterização, encontram-se descritos na literatura.^[102] A metaloporfirina de cobre foi obtida a partir de uma solução de *meso*-tetrapiridilporfirina (**H₂TPyP**) e acetato de cobre monohidratado [**Cu(AcO)₂·H₂O**] em excesso em CHCl₃/MeOH, sob agitação em banho de óleo durante, aproximadamente, 18 h (**Esquema 5**). O sólido resultante foi filtrado a pressão reduzida e lavado com água e éter de petróleo.



Esquema 5 – Síntese de CuTPyP

O **CuTPyP** foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis e por espectroscopia ATR-FTIR. O espectro UV-Vis foi realizado em DCM/MeOH (85:15), a banda *Soret* surge a 414 nm e as duas bandas Q são observadas a 511 e 539 nm, notando-se um desvio batocrómico em relação às bandas Q da porfirina de base livre, **H₂TPyP** (**Figura 12**).

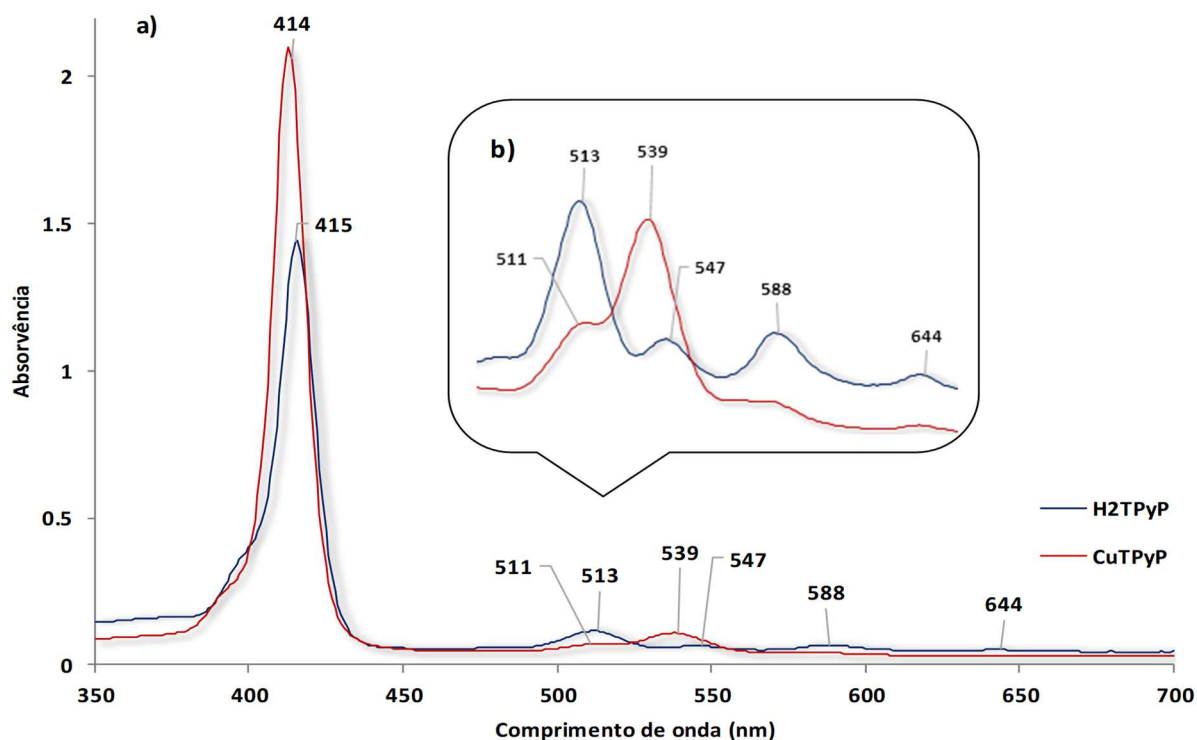


Figura 12 – (a)Espetros UV-Vis de H₂TPyP(-) e de CuTPyP(-); (b)Ampliação 10x das bandas Q

O espectro ATR-FTIR da porfirina de base livre, **H₂TPyP**, contém bandas na região entre 3300-3000 cm⁻¹ que correspondem a uma distensão de N-H e C-H de anéis aromáticos, bem como bandas na região entre 1530-1570 cm⁻¹ que indicam flexão de N-H, bandas na região entre 970-710 cm⁻¹ correspondentes a δC-H (no plano), δC-H (fora do plano) e N-H (fora do plano). No caso da metaloporfirina **CuTPyP**, o espectro exibe semelhanças com a porfirina de base livre à exceção das bandas entre 3300-3000 cm⁻¹, indicando a coordenação do metal no centro da porfirina de base livre (**Figura 13**).

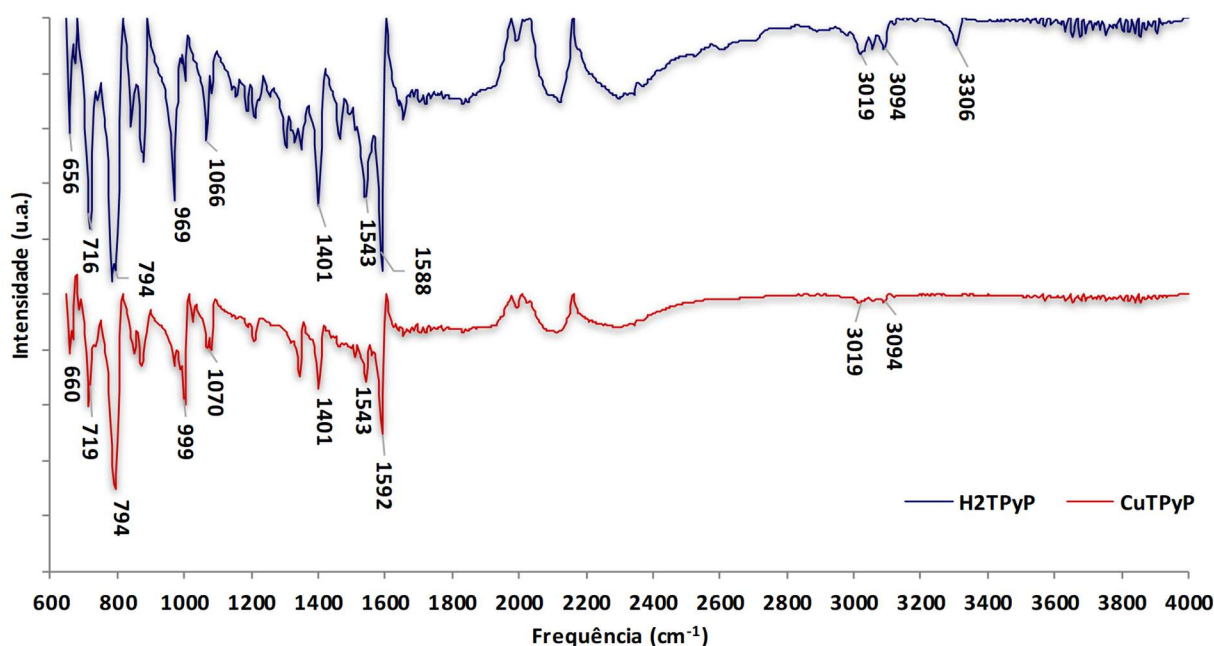
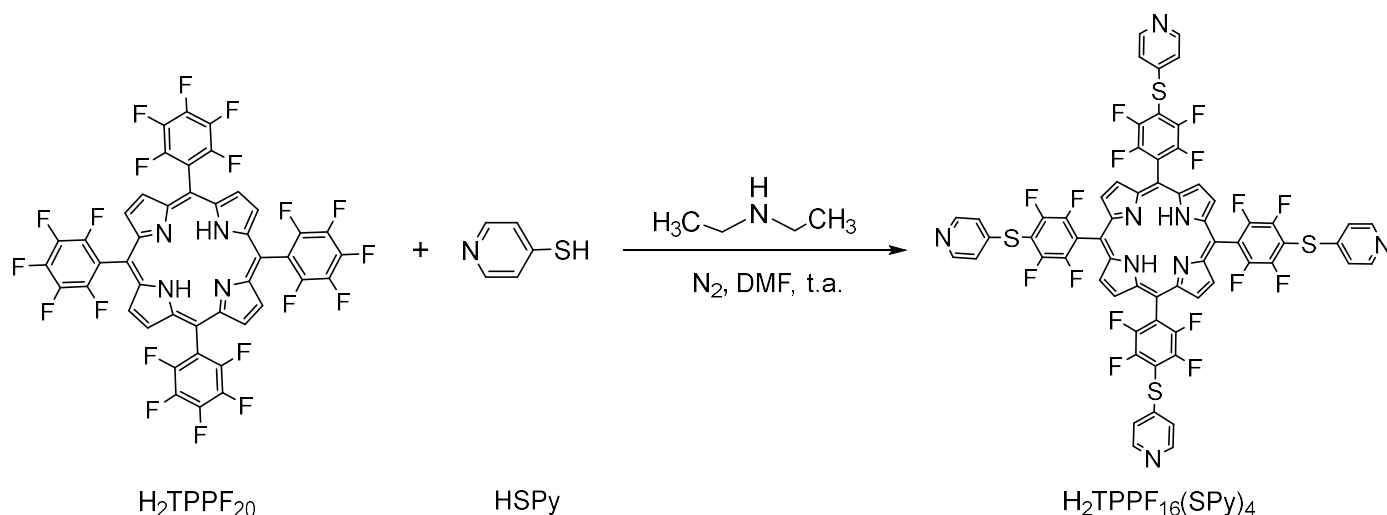


Figura 13 – Espectros ATR-FTIR de H₂TPyP(-) e de CuTPyP(-)

2.2.2 Síntese de *meso*-tetrakis[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(4-piridilsulfanil)fenil]porfirina [H₂TPPF₁₆(SPy)₄]

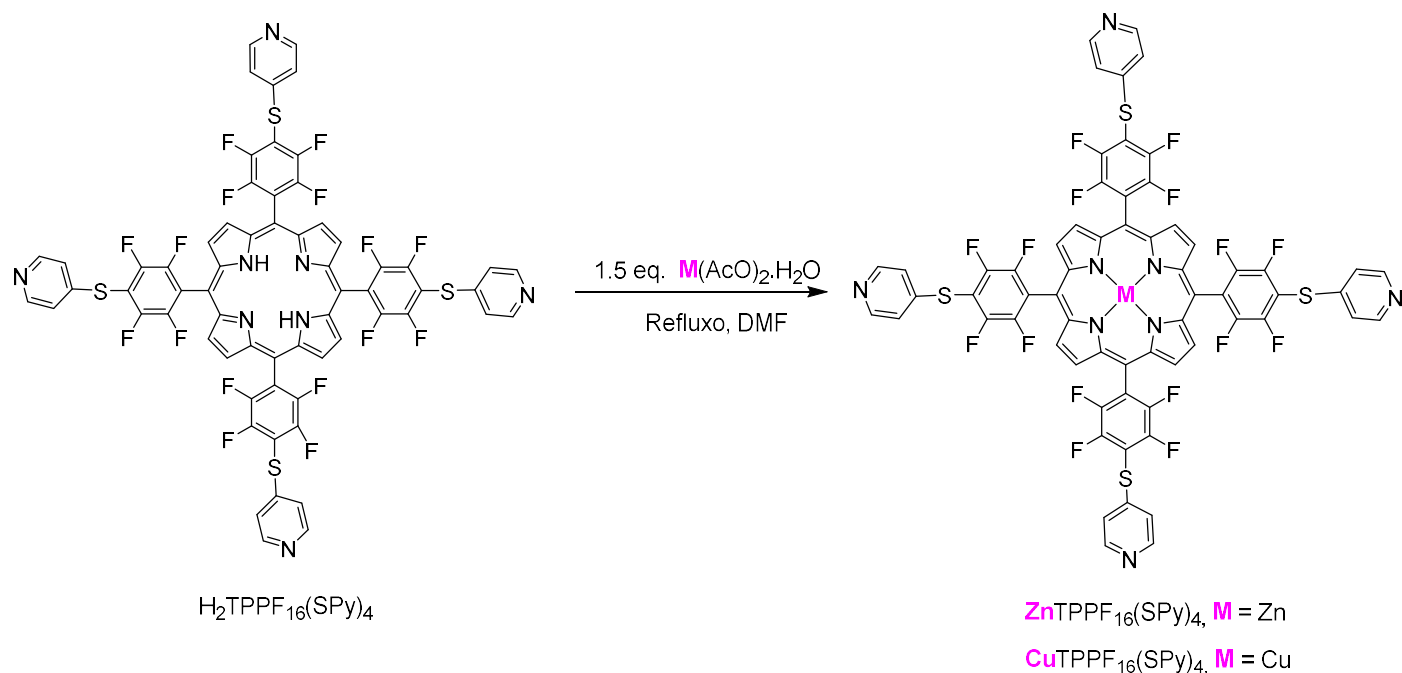
A síntese de H₂TPPF₁₆(SPy)₄, bem como a sua caracterização, encontram-se descritos na literatura.^[103] A porfirina foi obtida a partir de uma solução de *meso*-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina (H₂TPPF₂₀), 4-mercaptopiridina (HSPy) com 4.1 eq. em relação à porfirina e dietilamina com DMF. A mistura reacional foi deixada em atmosfera de N₂, sob agitação, à temperatura ambiente, durante aproximadamente 1 hora. (Esquema 6). O sólido resultante foi filtrado, lavado com água e THF e purificado numa coluna de cromatografia usando como eluente DCM/MeOH. No fim o produto foi filtrado a pressão reduzida e lavado com MeOH.



Esquema 6 – Síntese de $\text{H}_2\text{TPPF}_{16}(\text{SPy})_4$

2.2.3 Sínteses de *meso*-tetrakis[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(4-piridilsulfanil)fenil]porfirinato de cobre(II) [$\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$] e de zinco(II) [$\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$]

As sínteses de $\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$ e $\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$, bem como as suas caracterizações, encontram-se descritas na literatura.^[102,104] As metaloporfirinas de Cu(II) e Zn(II) foram preparadas a partir de uma solução com a porfirina de base livre sintetizada anteriormente [$\text{H}_2\text{TPPF}_{16}(\text{SPy})_4$] e com um excesso de acetato de cobre monohidratado [$\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] e acetato de zinco monohidratado [$\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], respetivamente, em DMF. As misturas reacionais permaneceram, sob agitação, à temperatura de 120 °C (banho de óleo) durante, aproximadamente, 20 h (**Esquema 7**). Os sólidos resultantes foram filtrados a pressão reduzida e lavados com THF e MeOH.



Esquema 7 – Síntese de $\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$ e de $\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$

A caracterização dos compostos foi feita por espectroscopia UV-Vis e por espectroscopia ATR-FTIR. O espectro UV-Vis foi realizado em DCM/MeOH (85:15), a banda *Soret* da metaloporfirina $\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$ surge a 412 nm e as duas bandas Q observam-se a 536 e 570 nm, notando-se um desvio batocrómico em relação às bandas Q da porfirina de base livre (**Figura 14**). A banda *Soret* da metaloporfirina $\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$ encontra-se a 423 nm e as bandas Q encontram-se a 554 e 586 nm, notando-se um desvio batocrómico em relação à porfirina de base livre (**Figura 15**).

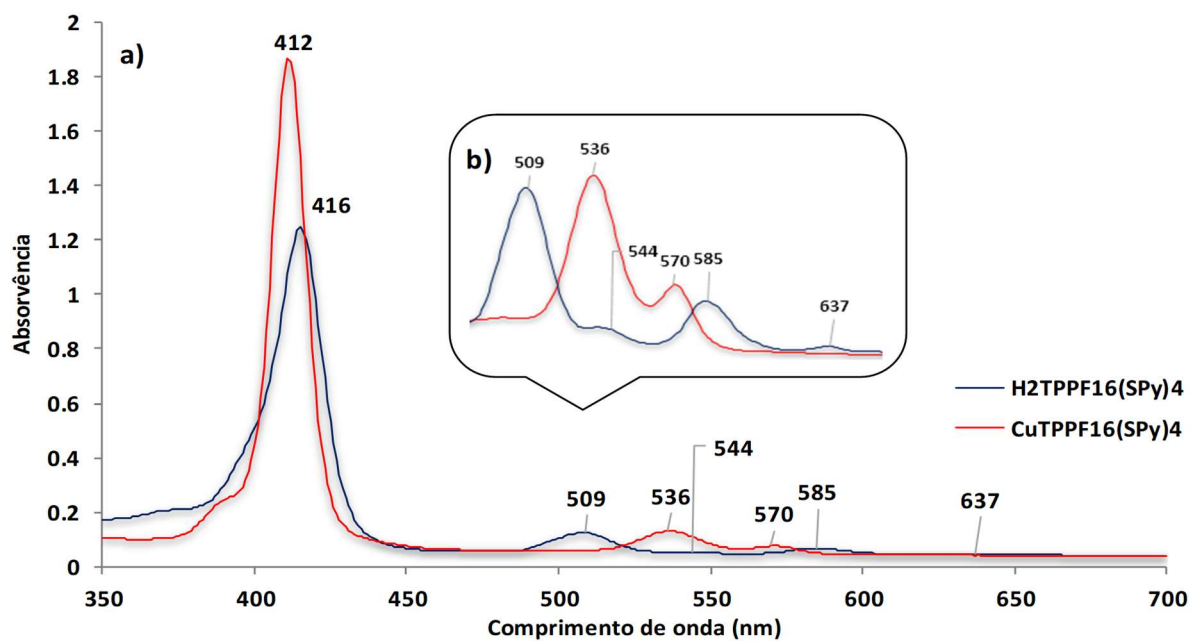


Figura 14 – (a)Espectros UV-Vis de CuTPPF₁₆(SPy)₄(-) e de H₂TPPF₁₆(SPy)₄(-); (b)Ampliação 10x das bandas Q

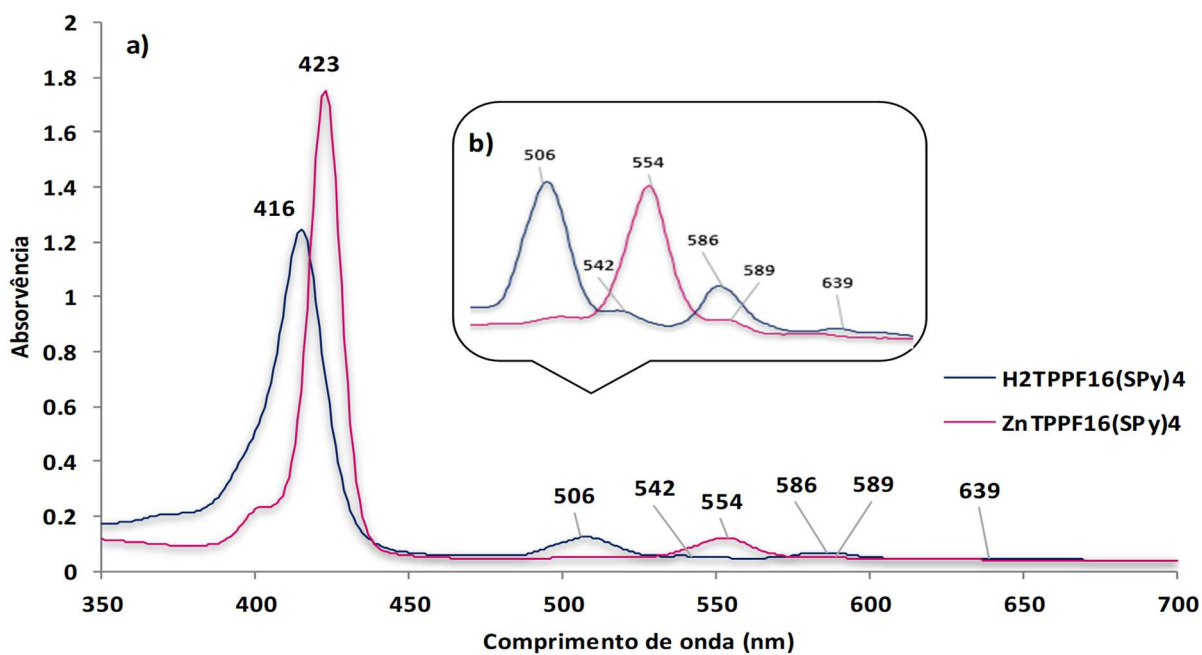


Figura 15 – (a)Espectros UV-Vis de ZnTPPF₁₆(SPy)₄(-) e de H₂TPPF₁₆(SPy)₄(-); (b)Ampliação 10x das bandas Q

O espectro de ATR-FTIR da porfírina **H₂TPPF₁₆(SPy)₄** contém uma banda na região 3300 cm⁻¹ que correspondem a uma distensão de N-H, bem como uma banda na região 1570 cm⁻¹ que indicam flexão de N-H e bandas na região entre 970-710 cm⁻¹ correspondentes a δC-H (no plano), δC-H (fora do plano) e N-H (fora do plano). As bandas correspondentes à ligação C-H do grupo fenilo não aparecem, pois este grupo está ligado apenas a átomos de flúor. No caso das metaloporfirinas **CuTPPF₁₆(SPy)₄** e **ZnTPPF₁₆(SPy)₄**, os espectros exibem semelhanças com a porfírina livre à exceção da banda a 3300 cm⁻¹, indicando que o metal se coordenou ao centro da porfírina de base livre (Figura 16 e 17).

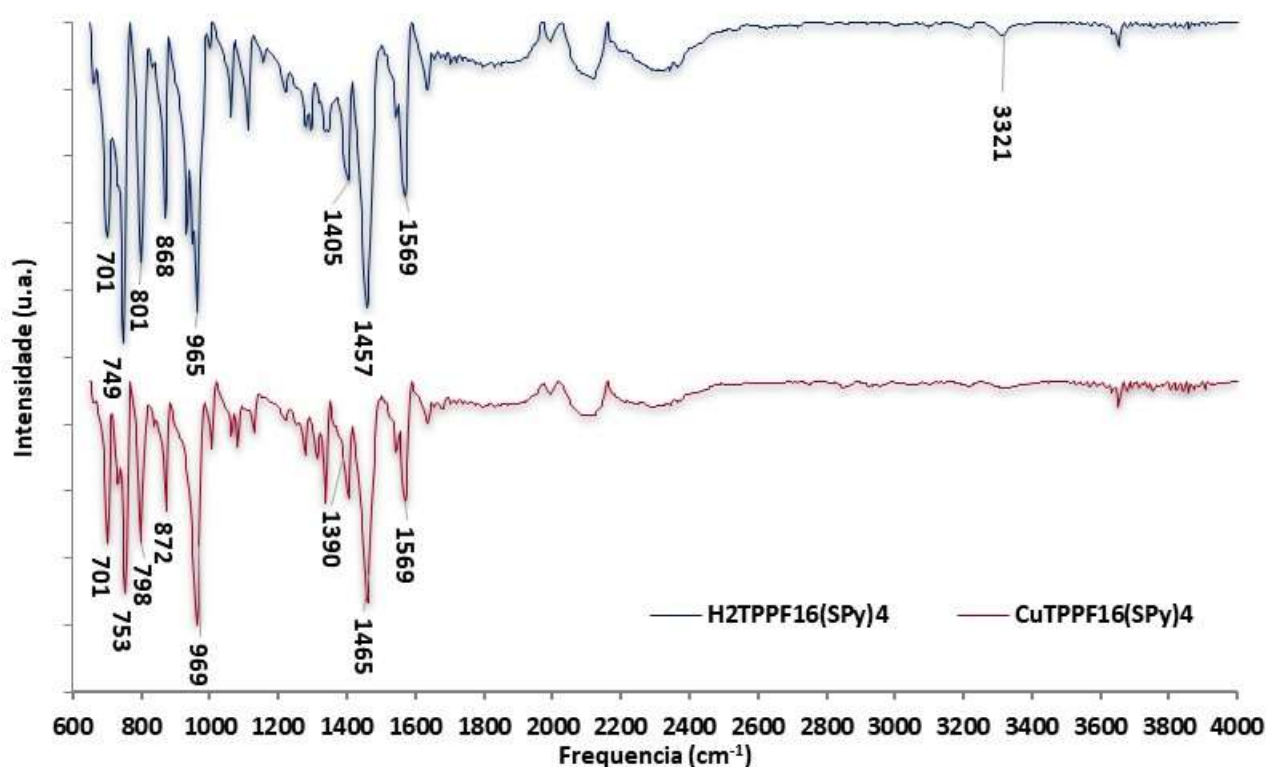


Figura 16 – Espectros ATR-FTIR de H₂TPPF₁₆(SPy)₄(-) e de CuTPPF₁₆(SPy)₄(-)

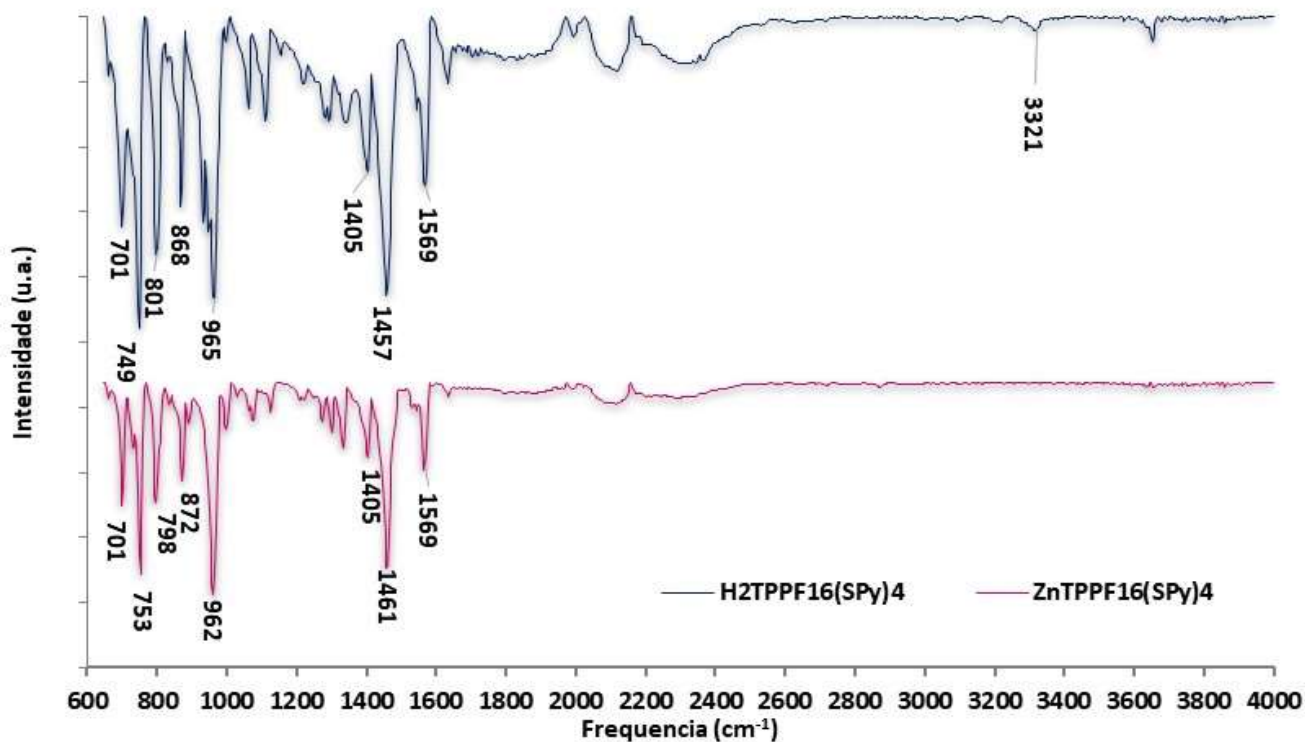
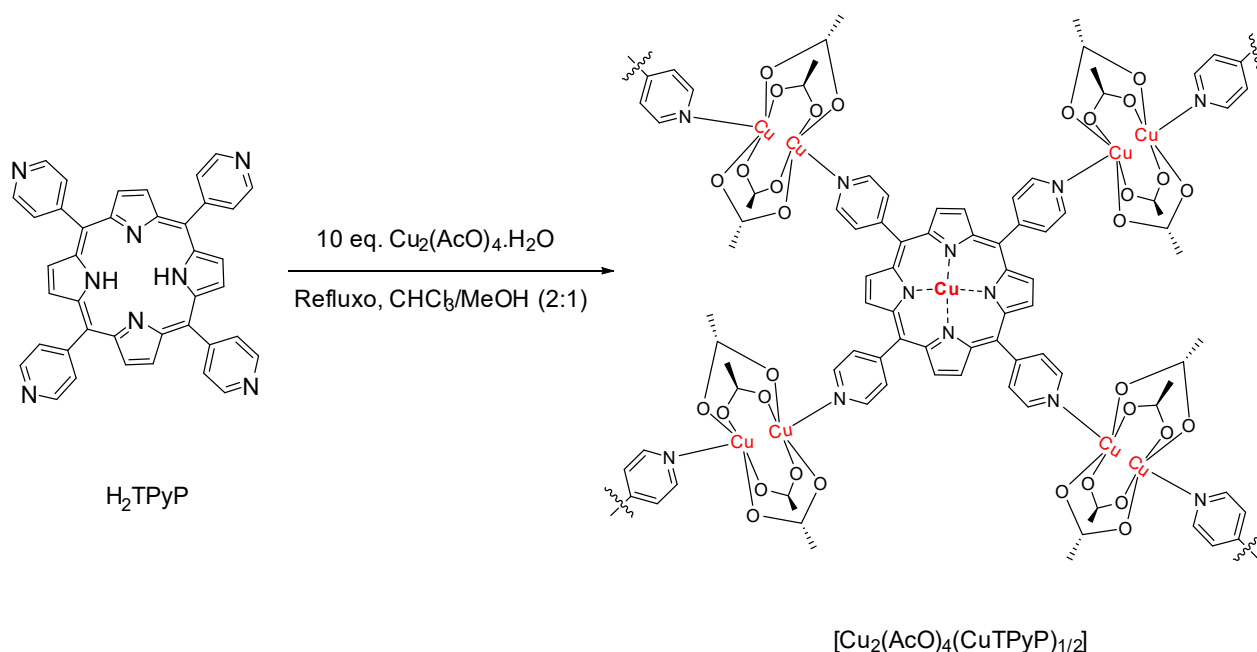


Figura 17 – Espectros ATR-FTIR de H₂TPPF₁₆(SPy)₄(-) e de ZnTPPF₁₆(SPy)₄(-)

2.2.4 Síntese de [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]

A síntese de [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}], bem como a sua caracterização, encontra-se descrito na literatura.^[102,105] Escolheu-se fazer a metalação da porfirina H₂TPyP durante a síntese do PC. Preparou-se uma solução de H₂TPyP com 10 eq. molares de Cu₂(AcO)₄.H₂O em CHCl₃/MeOH. A mistura reacional permaneceu em refluxo (banho de óleo) sob agitação durante, aproximadamente, 20 h (**Esquema 8**). O sólido resultante foi filtrado a pressão reduzida e lavado no fim, com água, MeOH e hexano.



Esquema 8 – Síntese de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$

A caracterização do $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ foi realizada por espectroscopia UV-Vis, espectroscopia ATR-FTIR e por difração RX de pós. Os espectros UV-Vis dos compostos CuTPyP e $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ foram realizados em DCM/MeOH (85:15), verificou-se dissolução parcial do composto $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ durante a realização da técnica, podendo ser material de partida que não foi removido nas lavagens (Figura 18).

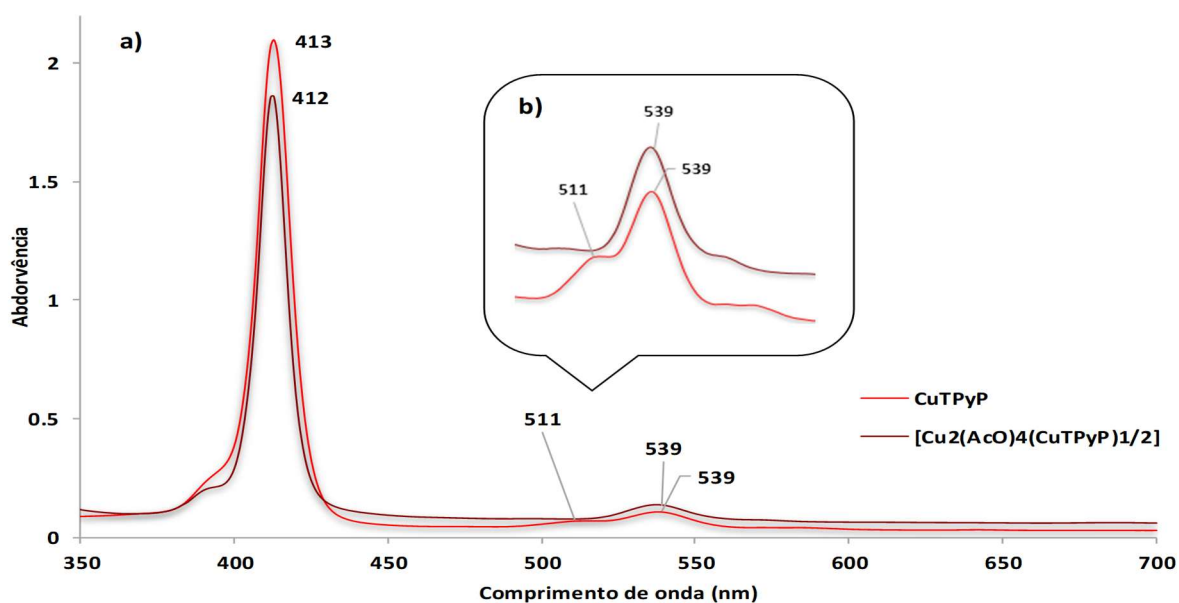


Figura 18 – (a) Espectros UV-Vis de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ (-) e de CuTPyP (-); (b) Ampliação 10 x das bandas Q

Os espectros ATR-FTIR dos compostos **CuTPyP** e **[Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]** são semelhantes à exceção das bandas a 1592 cm⁻¹ e a 1401 cm⁻¹ que correspondem a uma vibração $\nu(\text{COO})$ assimétrica e a uma vibração $\nu(\text{COO})$ simétrica ($\Delta\nu=191$ cm⁻¹), respetivamente, representativa dos acetatos dos *clusters* (**Figura 19**).

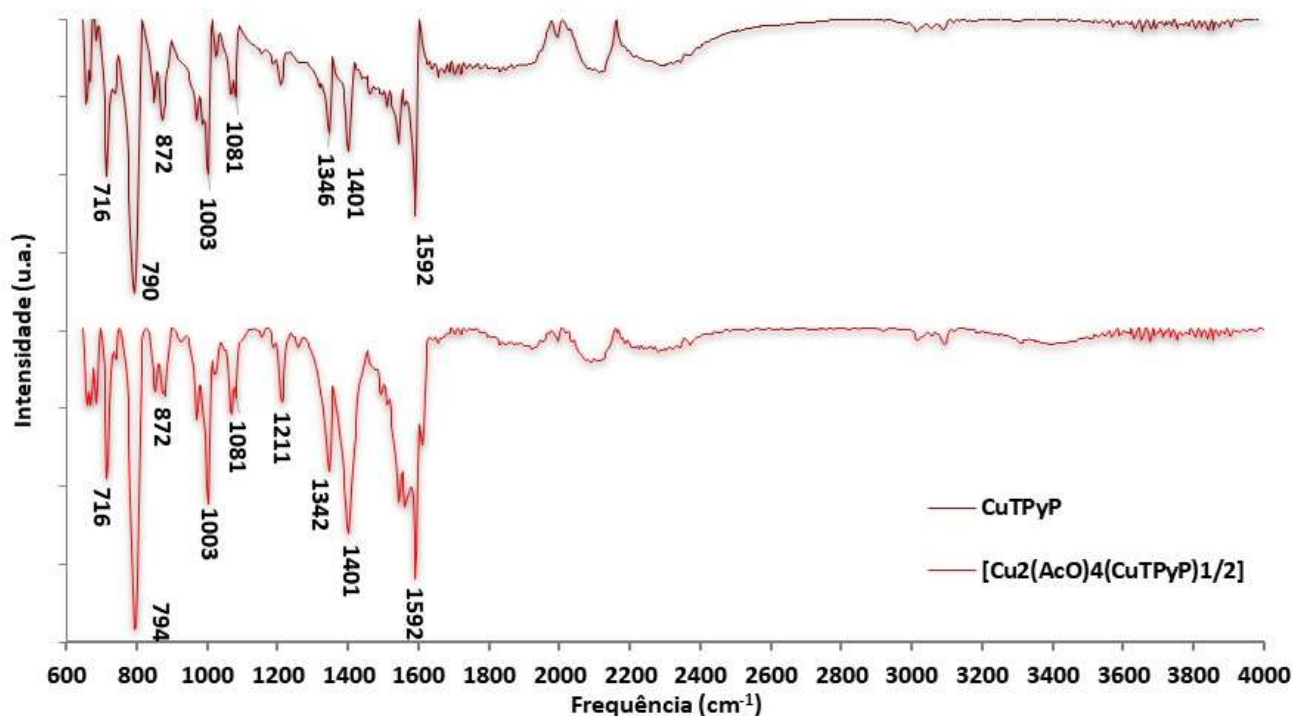


Figura 19 – Espectros ATR-FTIR de CuTPyP(-) e de [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}](-)

O RX de pós, segundo o artigo com a caracterização deste composto, apresenta picos correspondentes ao **Cu₂(AcO)₄** entre os 12.5 e os 17.5. Denota-se que, no intervalo entre 12.5 e 17.5, o **[Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]** tem mais intensidade em comparação com o **CuTPyP** (**Figura 20**).

As imagens SEM (microscopia eletrónica de varrimento) apresentam estruturas bem definidas e uniformes dos compostos, com um tamanho na ordem dos μm e a superfície não apresenta cavidades (**Figura 20**). Nas imagens TEM (microscopia eletrónica de transmissão) os compostos apresentam elevada densidade contrastes escuro/claros que poderão indicar uma organização estrutural dos ligandos, com espaços (**Anexo I e III**). Por análise EDS confirma-se a presença do metal Cu(II) no interior da porfirina e no *cluster* de acetato de cobre.

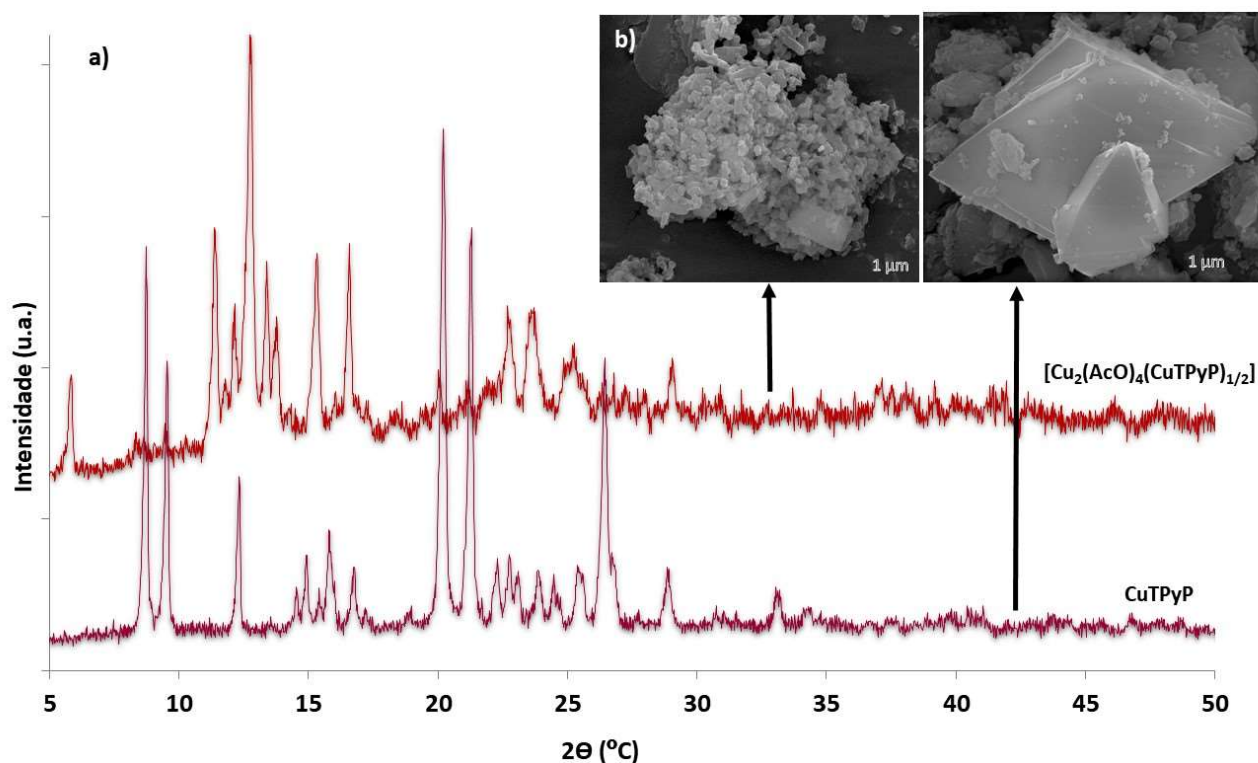
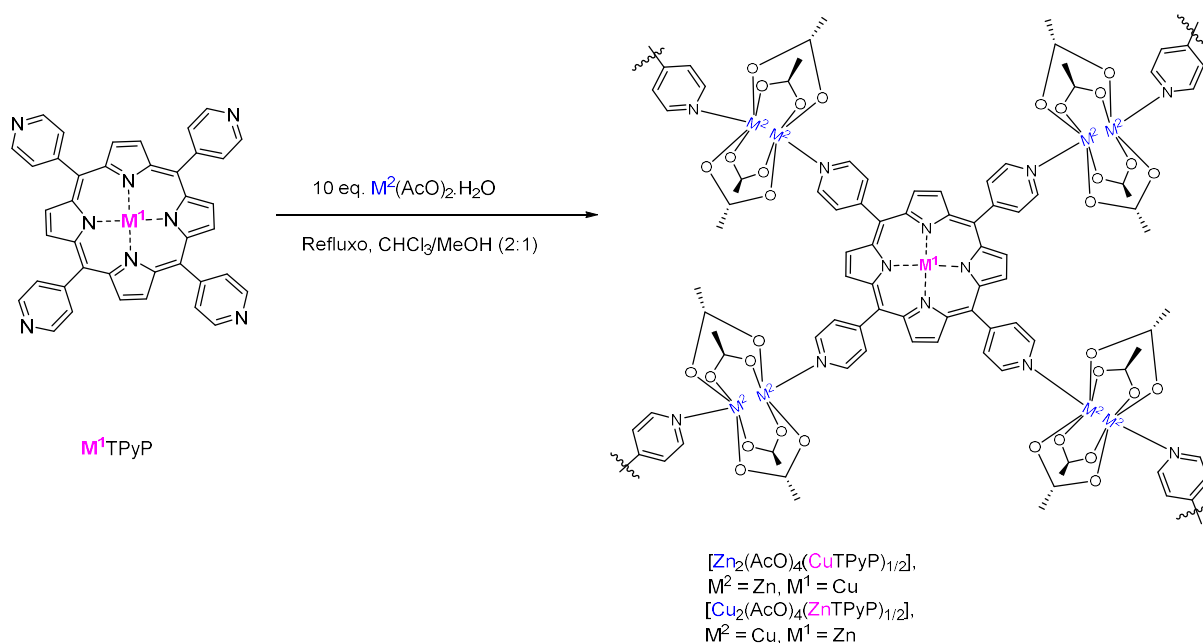


Figura 20 – (a)RX de pós e (b)imagens SEM de CuTPyP(-) e de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ (-)

2.2.5 Sínteses de $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ e de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$

A síntese destes novos materiais segue o mesmo método de síntese que no ponto anterior com a exceção de que as porfirinas que lhes dão origem foram previamente metaladas. Assim, foram preparadas duas soluções de CuTPyP e ZnTPyP com $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respetivamente, em $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$. As misturas reacionais permaneceram em refluxo (banho de óleo) sob agitação durante, aproximadamente, 24 h (Esquema 9). Os sólidos resultantes foram filtrados a pressão reduzida e lavados com água, MeOH, DMF, THF e hexano.



Esquema 9 – Síntese de $[Zn_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ e de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$

A caracterização destes Por-PCs foi realizada por espectroscopia UV-Vis, espectroscopia ATR-FTIR e difração RX de pós. Os espectros UV-Vis dos compostos foram realizados em DCM/MeOH (85:15). Verificou-se que o sólido se dispersava na solução dando a ideia de estar dissolvido. Os espectros dos compostos $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ e $[Zn_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ apresentam um desvio batocrómico em relação aos seus materiais de partida (Figura 21 e 22). A banda *Soret* e a banda *Q* dos Por-PCs são relativamente mais largas devido à presença de pequenos oligómeros, ou seja, pequenos aglomerados de Por-PC.

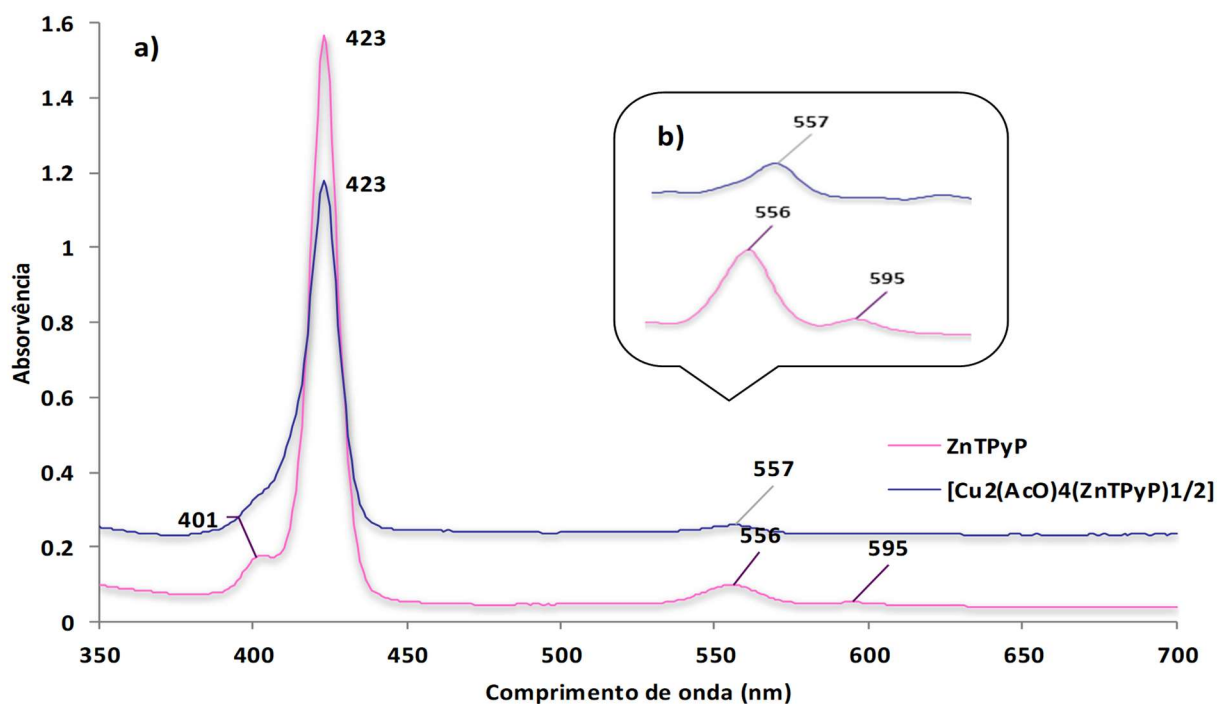


Figura 21 – (a) Espectros UV-Vis de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ (-) e de ZnTPyP (-); (b) Ampliação 10x das bandas Q

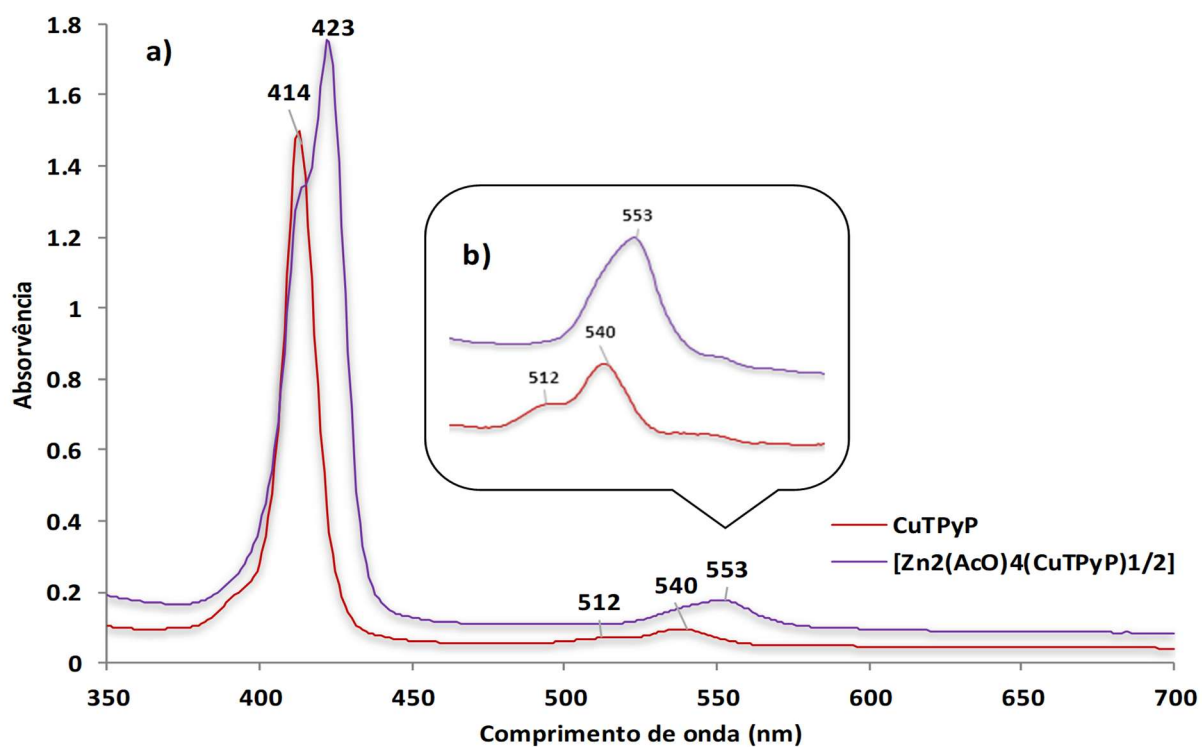


Figura 22 – (a) Espectros UV-Vis de $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ (-) e de CuTPyP (-); (b) Ampliação 10x das bandas Q

Os espectros ATR-FTIR dos Por-PCs $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ e $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ têm bandas semelhantes às das porfirinas de base livre que lhes deram origem. É possível verificar para o $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ as bandas 1614 e 1405 cm^{-1} que correspondem a uma vibração $\nu(\text{COO})$ assimétrica e a uma vibração $\nu(\text{COO})$ simétrica ($\Delta\nu=209 \text{ cm}^{-1}$), respetivamente, e para o $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ verifica-se as bandas 1610 e 1420 cm^{-1} que correspondem a uma vibração $\nu(\text{COO})$ assimétrica e a uma vibração $\nu(\text{COO})$ simétrica ($\Delta\nu=190 \text{ cm}^{-1}$), respetivamente, representativa dos acetatos dos *clusters* (Figura 23 e 24).

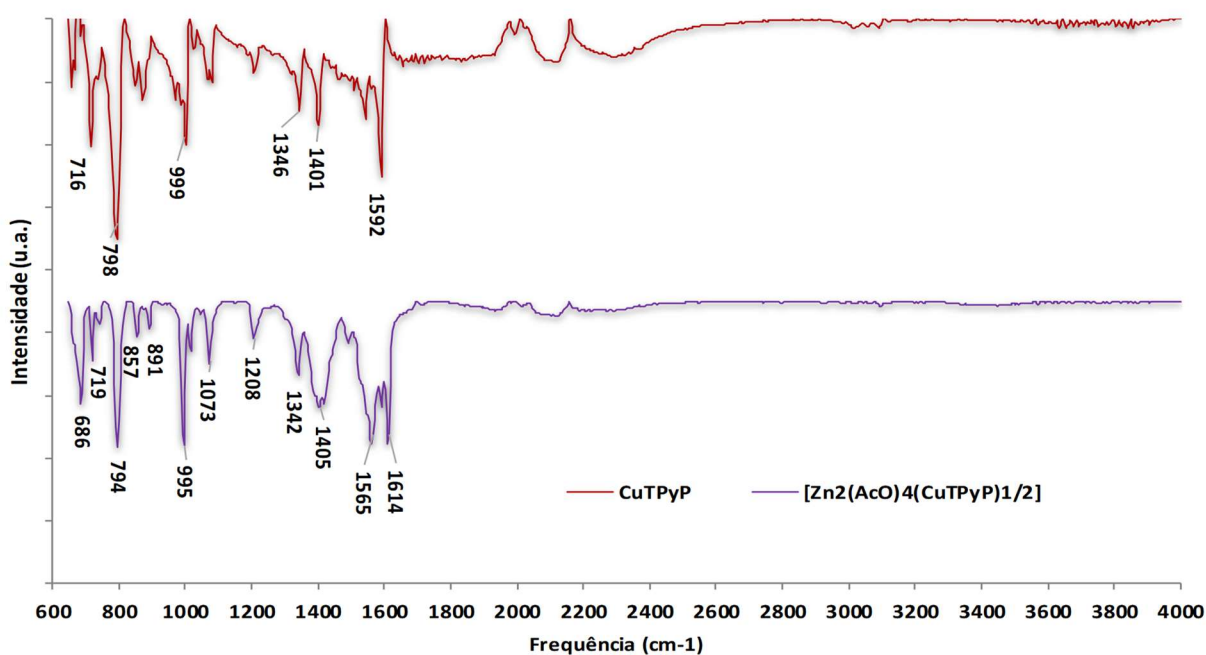


Figura 23 – Espectros ATR-FTIR de $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ (-) e de CuTPyP(-)

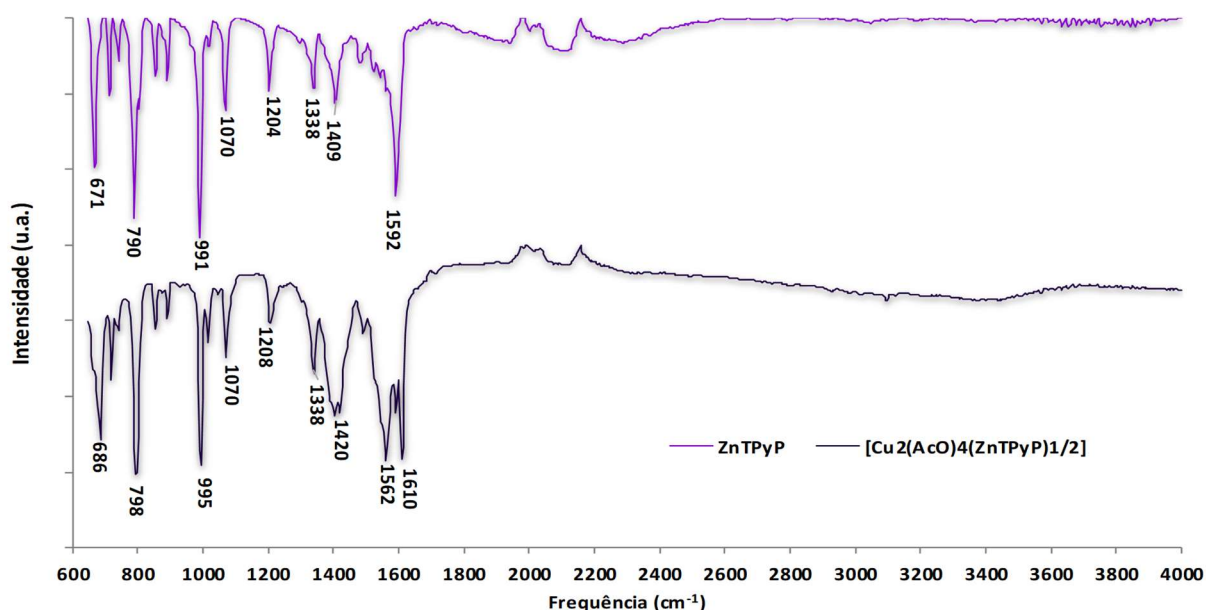


Figura 24 – Espectros ATR-FTIR de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}](-)$ e de $\text{ZnTPyP}(-)$

Os RX de pós dos Por-PCs não é muito definido, mas é possível perceber o intervalo onde se encontra o $\text{Cu}(\text{AcO})_2$, entre 15-20 (Figura 25).

As imagens SEM apresentam estruturas bem definidas e uniformes dos compostos, com um tamanho na ordem dos μm e a superfície não apresenta cavidades (Figura 25). Nas imagens TEM os compostos apresentam elevada densidade de contrastes escuro/claros que poderão indicar uma organização estrutural dos ligandos, com espaços (Anexo IV e V). Por análise EDS confirma-se para a estrutura $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ a existência de acetato de zinco e pequenas quantidades de cobre na porfirina contrastando com grandes quantidades de zinco(II) na porfirina.

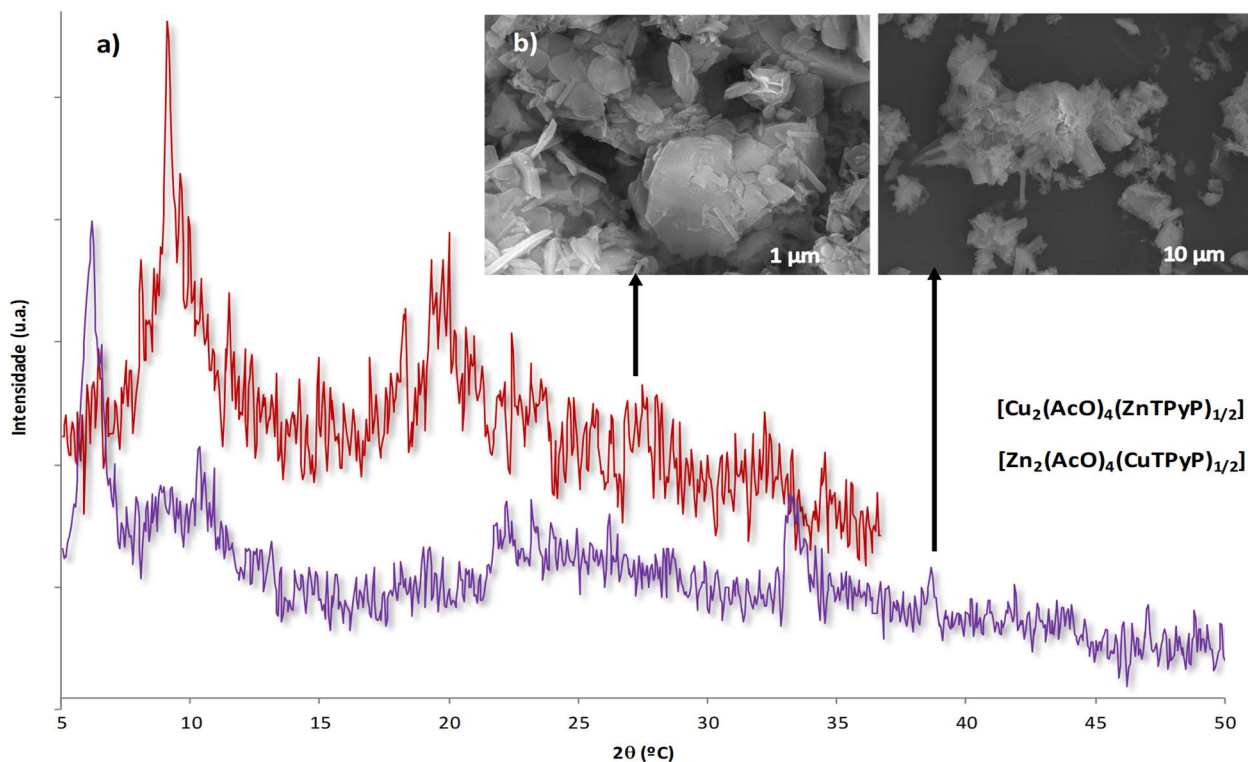
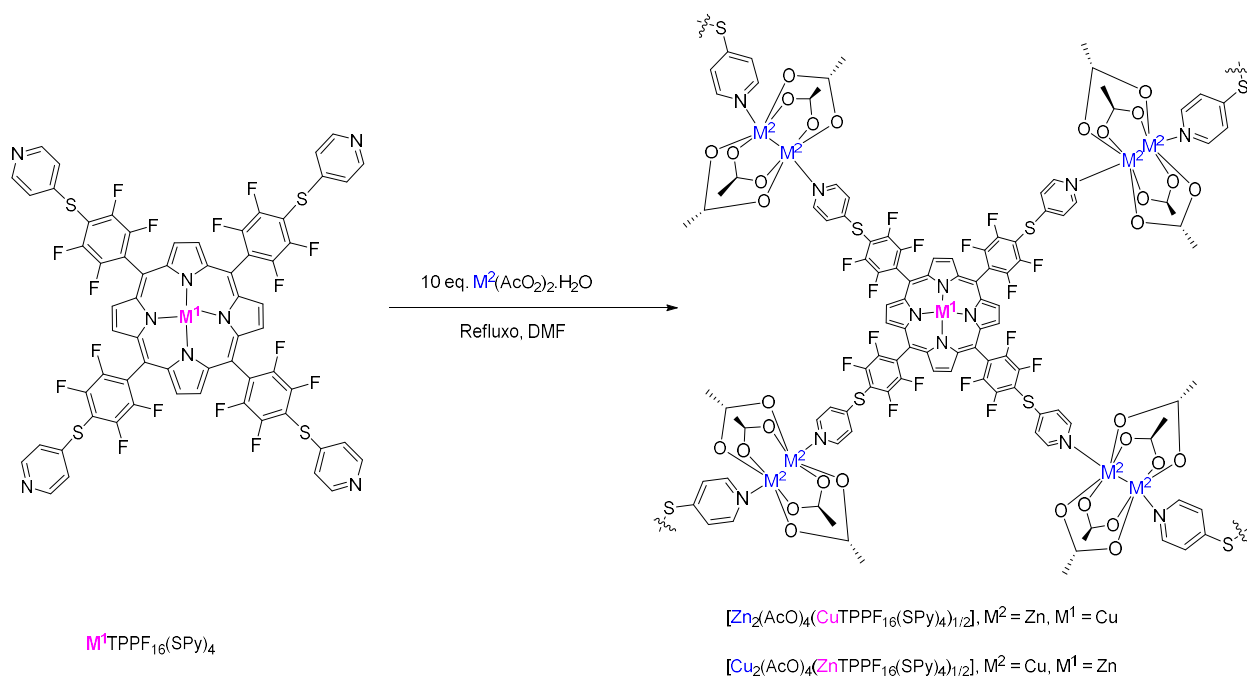


Figura 25 – (a) Rx de pós e (b) imagens SEM de $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ (-) e $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ (-)

2.2.6 Sínteses de $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$ e de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$

A síntese destes novos materiais segue o mesmo método sintético que no ponto anterior. Assim, foram preparadas duas soluções de $\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$ e $\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$ com $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respetivamente, em DMF. As misturas reacionais permaneceram em agitação magnética e banho de óleo à temperatura de 120 °C durante, aproximadamente, 48 h (Esquema 10). Os sólidos resultantes foram lavados com água, MeOH, DMF, THF e hexano sendo filtrados a pressão reduzida.



Esquema 10 – Síntese de $[Zn_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$ e de $[Cu_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$

2.3 Voltametria cíclica das porfirinas e metaloporfirinas

O desempenho das porfirinas e metaloporfirinas na catálise de vários substratos tem sido bastante documentado na literatura. As suas propriedades de oxidação e redução de espécies redutivas e oxidativas são bem conhecidas e podem ser quantificadas em termos de potencial usando a voltametria cíclica (VC).^[106]

A VC é uma técnica eletroquímica versátil e eficiente no estudo de espécies eletroativas obtendo resultados de fácil interpretação quantitativa (potencial redox e transferência de carga). A técnica consiste em mergulhar um elétrodo numa solução em repouso fazendo o varrimento de potencial do elétrodo e medindo a corrente que é gerada. Este elétrodo é chamado de elétrodo de trabalho e o seu potencial é medido em relação a um elétrodo de referência (geralmente utiliza-se o elétrodo saturado de calomelanos (ESC) ou o elétrodo de Ag/AgCl). O potencial que é aplicado entre os dois eléttodos é considerado um sinal de excitação e a corrente que se gera é considerada como um sinal de resposta. O sinal de excitação percorre linearmente no sentido positivo desde o valor inicial (E_i) até um valor considerado como potencial de retorno ($E_{\lambda 1}$). Neste ponto, o potencial inverte o sentido passando a percorrer linearmente no sentido negativo até um valor final (E_f) que pode coincidir ou não com o valor inicial. Este ciclo pode ser repetido usando o E_i como sendo o E_f e percorrendo linearmente, primeiro, no sentido negativo

até a um segundo ponto de retorno ($E_{\lambda 2}$) onde inverte o sentido novamente (**Figura 26**). A velocidade de varrimento do potencial é uma das variáveis mais importante na VC refletindo-se na duração do ciclo. A transferência de massa em VC é dado apenas por difusão, os outros fenómenos (convecção e migração) eliminam-se deixando a solução que contem as espécies eletroativas em repouso (convecção) e utilizando um eletrólito como uma concentração muito mais elevada que a da espécie em estudo de modo a evitar a migração da espécie e assegurar a condutividade da solução.^[107]

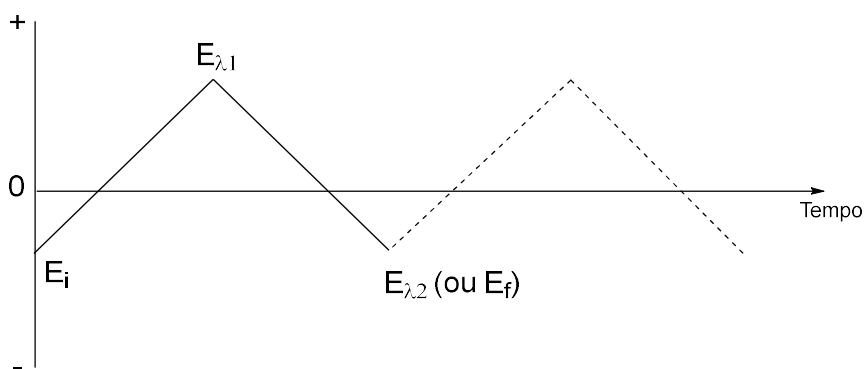


Figura 26 – Programação de potencial (sinal de excitação) em voltametria cíclica^[107]

Realizou-se um estudo da VC das porfirinas H_2TPyP e $H_2TPPF_{16}(SPy)_4$ e das metaloporfirinas de cobre(II) e zinco(II) correspondentes. A célula possui três elétrodos, sendo o contra-elétrodo constituído por um fio de platina que comunica por um capilar de Luggin, o elétrodo de pseudoreferência formado por um fio de prata, encontrando-se em compartimento distinto, estando a ponta deste colocada o mais próximo possível do elétrodo de trabalho. Este último, é constituído por um disco de platina ($d = 1 \text{ mm}$) (**Figura 27**).

Esta célula foi concebida de forma a poder trabalhar sob atmosfera de gás inerte (N_2), possuindo uma placa porosa à entrada do fluxo gasoso na zona inferior da célula, a fim de permitir um bom desarejamento da solução e simultaneamente a homogeneização da solução após o traçado de cada voltamograma cíclico. O desarejamento da célula faz-se por introdução de azoto através de um tubo de vidro que é ligado à célula. A homogeneização da solução é feita por agitação mecânica usando uma barra magnética e/ou através do borbulhar do gás inerte.

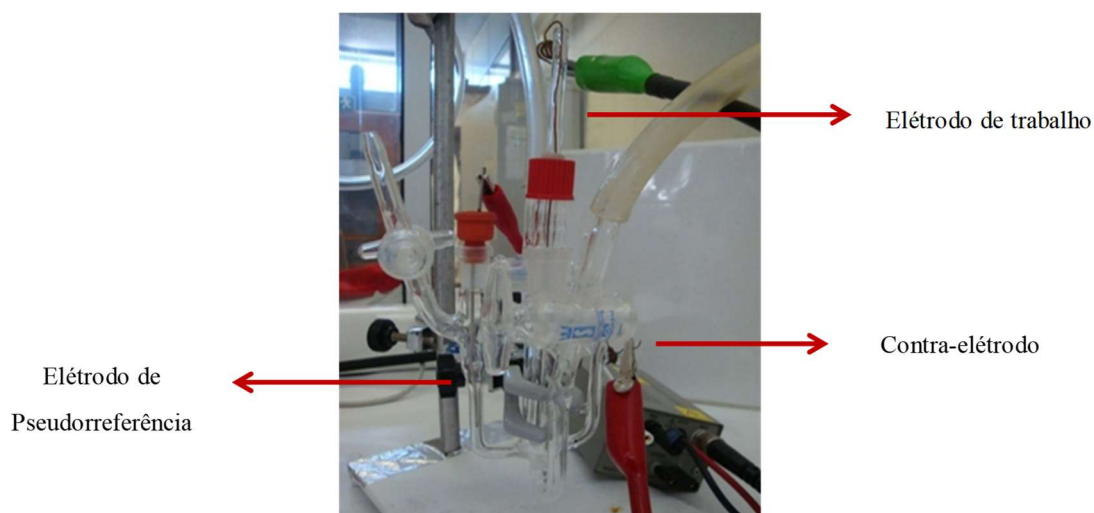


Figura 27 – Célula de Voltametria Cíclica

Todos os estudos eletroquímicos foram produzidos em DCM utilizando uma solução 0.2 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ como suporte. Os valores dos potenciais redox foram obtidos por VC à velocidade de varrimento de 400 mV/s, adicionando, à solução em estudo, ferroceno como padrão interno. O valor de $E_{1/2}$ do par ferroceno/ferrocínio ($[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^{0/+}$), medido em relação ao ESC (Eléttrodo Saturado de Calomelanos) em DCM, é 0.525 V vs ESC.

Os voltamogramas de todos os compostos exibem apenas um processo catódico reversível que poderá corresponder à redução da porfirina (**Tabela 1**). As metaloporfirinas apresentam uma onda de redução deslocada para valores de potencial mais catódico quando comparadas com as porfirinas de base livres, **H₂TPyP** e **H₂TPPF₁₆(SPy)₄**, devido à desestabilização das orbitais $\pi\text{-}\pi^*$ da porfirina pelos metais. O complexo **ZnTPPF₁₆(SPy)₄** apresenta uma onda de oxidação a valores de potencial $E_p^{\text{ox}} = 1.1 \text{ V vs. ESC}$.

Tabela 1 – Potenciais de redução das porfirinas e metaloporfirinas

Composto	$(^1E_{1/2}^{red})(I^{red})$
<i>H₂TPyP</i>	-0.92
<i>CuTPyP</i>	-1.07
<i>ZnTPyP</i>	-1.01
<i>H₂TPPF₁₆(SPy)₄</i>	-0.66
<i>CuTPPF₁₆(SPy)₄</i>	-0.79
<i>ZnTPPF₁₆(SPy)₄</i>	-0.90

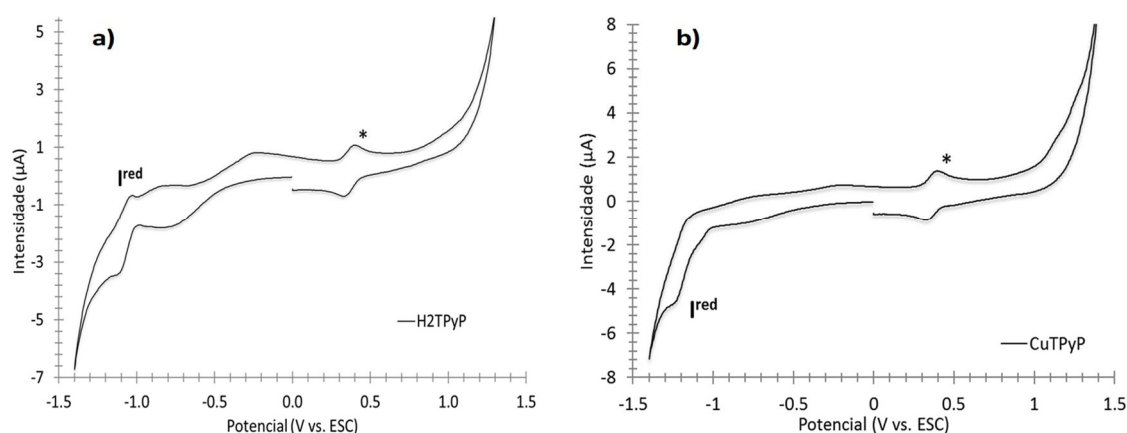


Figura 28 – Voltamogramas cíclicos de (a)H₂TPyP e (b)CuTPyP numa solução de 0.2 M [Bu₄N][BF₄], com elétrodo de trabalho de disco de platina (d = 1 mm), a uma velocidade de varrimento de 400 mV/s. *Potencial redox de ([Fe(η⁵-C₅H₅)₂]^{0/+})

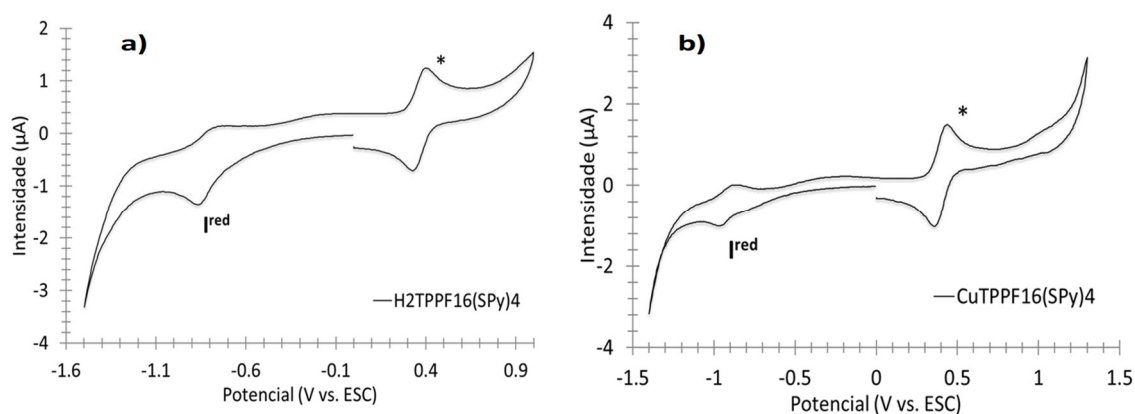


Figura 29 – Voltamogramas cíclicos de (a)H₂TPPF₁₆(SPy)₄ e (b)CuTPPF₁₆(SPy)₄ numa solução de 0.2 M [Bu₄N][BF₄], com elétrodo de trabalho de disco de platina (d = 1 mm), a uma velocidade de varrimento de 400 mV/s. *Potencial redox de ([Fe(η⁵-C₅H₅)₂]^{0/+})

O processo catódico é influenciado pela estrutura dos ligandos, visto que exibem um aumento significativo no potencial de redução de acordo com a capacidade de doador de elétrons. A porfirina **H₂TPyP** apresenta maior caráter doador do que a **H₂TPPF₁₆(SPy)₄** e por essa razão reduz-se a valores mais baixos de potencial (**Figura 30**).

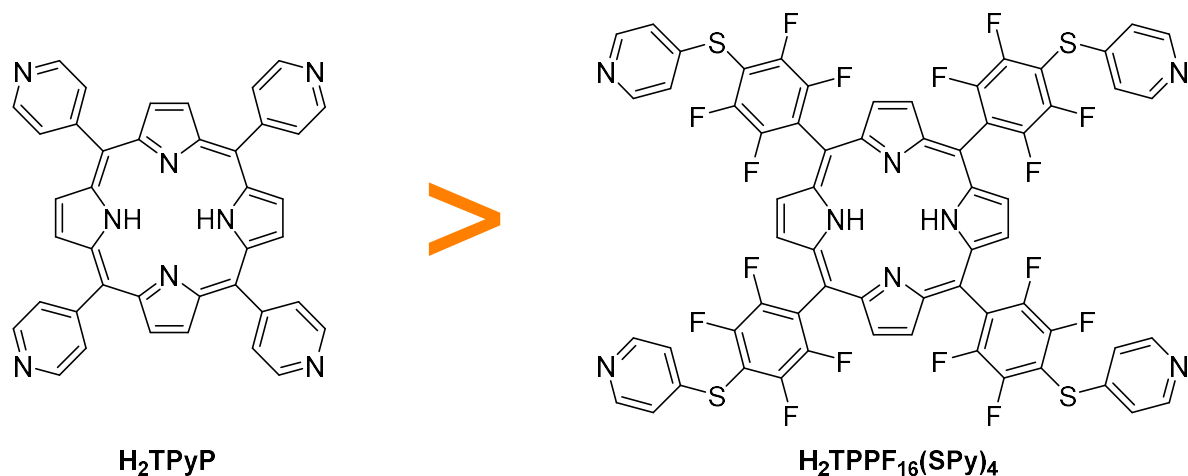


Figura 30 – Caráter eletrodoador das porfirinas **H₂TPyP** e **H₂TPPF₁₆(SPy)₄**

2.4 Procedimento Experimental

2.4.1 Reagentes e equipamento

Os reagentes e solventes utilizados não sofreram qualquer processo de purificação *a priori*, tendo-se obtido comercialmente. Os espectros de UV-Vis foram realizados num espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35 com um intervalo de comprimento de onda entre 190-1100 nm. O espectro ATR-FTIR foi registado num Agilent Cary 630 FTIR com um intervalo de frequência entre 4000-650 cm⁻¹. A voltametria cíclica e a eletrólise de potencial controlado foram executadas usando EG&G PAR 273A potentiostat/galvanostat. Os solventes foram evaporados num rotavapor Heidolph Hei-VAP Advantage. As imagens SEM foram realizadas usando um microscópio eletrónico de varrimento JEOL 7001F com um detetor EDX Oxford e um detetor EBSD. As imagens TEM foram realizadas usando um microscópio eletrónico de transmissão Hitachi 8100 com um detetor EDX ThermoNoran. Os (foto)catalisadores foram caracterizados por difração de RX de pós num D8 Advance Bruker AXS (Bragg Brentano geometria) com difractorómetro θ -2 θ .

2.4.2 Síntese de *meso*-tetrapiridilporfirinato de cobre(II) (CuTPyP)

Preparou-se uma solução de *meso*-tetrapiridilporfirina (H_2TPyP) (60.8 mg, 0.1 mmol) em $CHCl_3/MeOH$ (2:1) (16 mL) e acetato de cobre monohidratado [$Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$] (22.4 mg, 1.4 eq.). A mistura reacional permaneceu sob refluxo e agitação magnética em banho de óleo durante *ca.* 18 h. Durante esse tempo, analisou-se a mistura reacional por cromatografia em camada fina (TLC) e por espectroscopia UV-Vis usando como eluente a mistura DCM/MeOH (85:15) comparando-se com a porfirina de base livre. Após a conversão de toda a porfirina de base livre, extraiu-se o produto com água numa extração líquido-líquido. A fase que continha o produto foi seca com sulfato de sódio anidro de modo a remover a água da solução. O solvente foi removido a pressão reduzida e o sólido resultante foi lavado com MeOH, aplicando ultrassons para soltar o sólido das paredes do balão. Filtrou-se a pressão reduzida e lavou-se o filtrado com éter de petróleo. O sólido ficou a secar numa estufa a 50 °C por 1 hora. Obteve-se um sólido rosa escuro com rendimento de 86% (56.5 mg, 0.08 mmol) (**Figura 31**).



Figura 31 – Diferentes etapas de preparação de CuTPyP

2.4.3 Síntese de *meso*-tetrakis[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(4-piridilsulfanil)fenil]porfirina [$H_2TPPF_{16}(SPy)_4$]

Preparou-se uma solução de 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirina (H_2TPPF_{20}) (2.0 g, 2.05 mmol) e 4-mercaptopiridina ($HSPy$) (960 mg, 4.2 eq) em DMF (100 mL). O processo de preparação da solução foi sempre desarejado com N_2 de modo a que a $HSPy$ não reagisse com ela própria da presença de oxigénio atmosférico. Por fim, adicionou-se dietilamina (20 mL) para dar início à reação. A mistura reacional foi deixada em atmosfera de N_2 , sob agitação, à temperatura ambiente durante, aproximadamente, 1h. Analisou-se a mistura por TLC usando como eluente DCM/MeOH (95:5) e comparou-se com a porfirina de base livre, a porfirina tetrassubstituída e a porfirina trissubstituída. Não havendo presença de porfirina de base livre, parou-se a reação e juntou-se ácido cítrico para neutralizar o pH da solução básica. Extraíu-se o produto com água numa extração líquido-líquido ao qual se formou, entre as duas fases, uma emulsão que se desfez com MeOH. A fase que continha os produtos da reação foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente. Lavou-se o sólido resultante com MeOH e filtrou-se à pressão reduzida. O filtrado foi dissolvido em THF para remover vestígios de DMF e adicionou-se sílica gel com tamanho de poro 60 Å. Evaporou-se o THF até formar um depósito sólido. Preparou-se uma coluna cromatográfica com sílica gel (60 Å), usando como eluente DCM/MeOH (98:2), para separar os vários produtos da reação. O $H_2TPPF_{16}(SPy)_4$ sendo o mais polar, foi o último composto a ser separado. Por fim, confirmou-se o produto por TLC, evaporou-se o solvente e sólido resultante foi lavado com MeOH. Filtrou-se à pressão reduzida, obtendo-se um sólido roxo escuro com um rendimento de 44% (1170.3 mg, 0.87 mmol) (**Figura 32**).

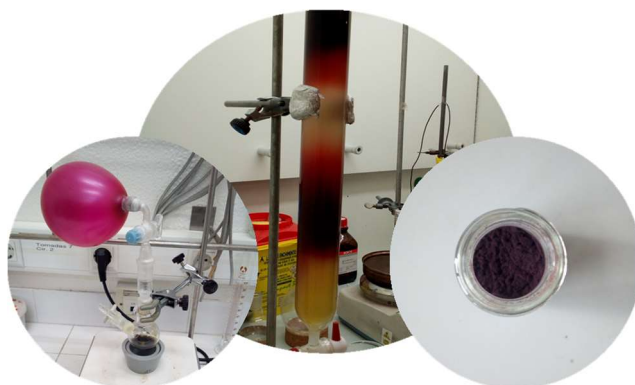


Figura 32 – Diferentes etapas da síntese de $H_2TPPF_{16}(SPy)_4$

2.4.4 Sínteses de *meso*-tetrakis[2,3,5,6-tetrafluoro-4-(4-piridilsulfanil)fenil]porfirinato de cobre(II) [CuTPPF₁₆(SPy)₄] e de zinco(II) [ZnTPPF₁₆(SPy)₄]

Prepararam-se duas soluções, uma contendo **H₂TPPF₁₆(SPy)₄** (470 mg, 0.35 mmol) e acetato de cobre monohidratado [**Cu(AcO)₂.H₂O**] (107 mg, 1.5 eq.) com DMF (10 mL) e outra com **H₂TPPF₁₆(SPy)₄** (700 mg, 0.35 mmol) e acetato de zinco monohidratado [**Zn(AcO)₂.H₂O**] (100 mg, 1.5 eq.) com DMF (10 mL). As misturas reacionais permaneceram a 120 °C em banho de óleo sob agitação durante, aproximadamente, 20 h. Analisou-se cada reação por TLC e por espectroscopia UV-Vis, usando como eluente DCM/MeOH (95:5) comparando-as com a porfirina de base livre. Após concluir a conversão das porfirinas de partida, neutralizou-se o pH ácido das soluções com uma solução de K₂CO₃ e extraíram-se os produtos com água numa extração líquido-líquido. As fases que continham o produto dissolvido, foram secas com sulfato de sódio anidro e o solvente removido à pressão reduzida. Aos sólidos resultantes adicionou-se THF, aplicou-se ultrassons e adicionou-se MeOH deixando-as precipitar durante a noite. Após esse tempo, filtrou-se as misturas sob vácuo e lavou-se os filtrados com hexano. Obteve-se um sólido vermelho [CuTPPF₁₆(SPy)₄], com rendimento de 52% (257 mg, 0.18 mmol) e um sólido cor de rosa [ZnTPPF₁₆(SPy)₄], com rendimento de 84% (613 mg, 0.43 mmol) (**Figura 33**).

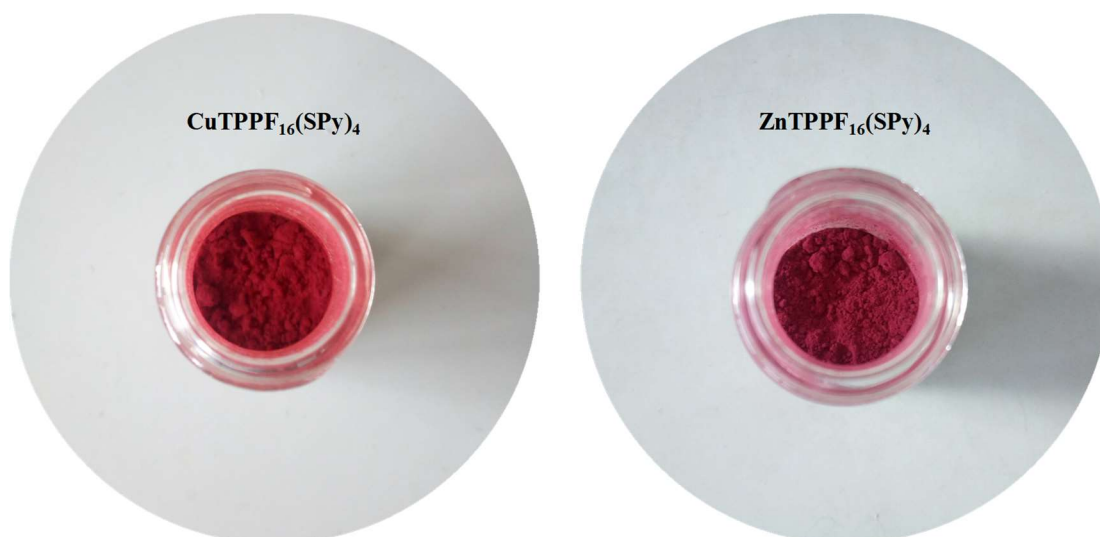


Figura 33 – Aspeto das metaloporfirinas de CuTPPF₁₆(SPy)₄ e ZnTPPF₁₆(SPy)₄

2.4.5 Síntese de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$

Preparou-se uma solução de H_2TPyP (50.5 mg, 0.08 mmol) com acetato de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (168.5 mg, 10 e.q.) em $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) (20 mL). A mistura reacional permaneceu sob refluxo e agitação em banho de óleo durante, aproximadamente, 20 h. Após 3 h de reação observou-se mudança de cor para castanho avermelhado, indicado que o Por-PC estava a ser formado. Decorridas 20 h, analisou-se a mistura por TLC em DCM/MeOH (85:15) de modo a verificar se a reação estava completa. Observou-se que o MOF estava formado. Retirou-se a reação do banho e após alguns minutos observou-se o sólido depositado no fundo do balão. Filtrou-se a solução a pressão reduzida lavando, de seguida, com água, MeOH e hexano. O sólido vermelho arroxeadado foi seco numa estufa durante a noite a 40 °C, tendo-se obtido um rendimento em massa de 43% (95 mg, 0.134 mmol) (**Figura 34**).



Figura 34 – Diferentes etapas da síntese de $\text{H}_2\text{TPPF}_{16}(\text{SPy})_4$

2.4.6 Sínteses de $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ e de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$

Prepararam-se duas soluções, uma contendo CuTPyP (50.4 mg, 0.08 mmol) com acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (179 mg, 10 e.q.) em $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) (25 mL) e outra contendo ZnTPyP (50.6 mg, 0.07 mmol) com acetato de cobre monohidratado ($\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (150 mg, 10 e.q.), ambas em $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (2:1) (25 mL). As misturas reacionais permaneceram sob refluxo e agitação em banho de óleo durante, aproximadamente, 24 h. Durante a reação, realizaram-se vários TLC em DCM/MeOH (85:15) para acompanhar a evolução da formação dos Por-PCs. Após 24 h o $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ precipitou completamente, no entanto, o outro Por-PC ainda

continha material de partida permanecendo mais 24 h em refluxo. O $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ foi filtrado a pressão reduzida e lavado com água, MeOH, DMF, THF e hexano. Após 48h, o TLC do composto $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$, demonstrou que o composto não tinha ainda precipitado, permanecendo mais 24 h em refluxo. Após 72 h, o TLC demonstrou que grande parte do material de partida tinha precipitado, por isso parou-se a reação. Filtrou-se o sólido a pressão reduzida e de seguida, lavado com água, MeOH, DMF, THF e hexano. O sólido de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ apresentam cor vermelho arroxeadado com um rendimento de 13% (80 mg, 0.10 mmol) enquanto o $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ apresentam uma cor castanho avermelhado com um rendimento de 24% (140 mg, 0.19 mmol) (Figura 35).

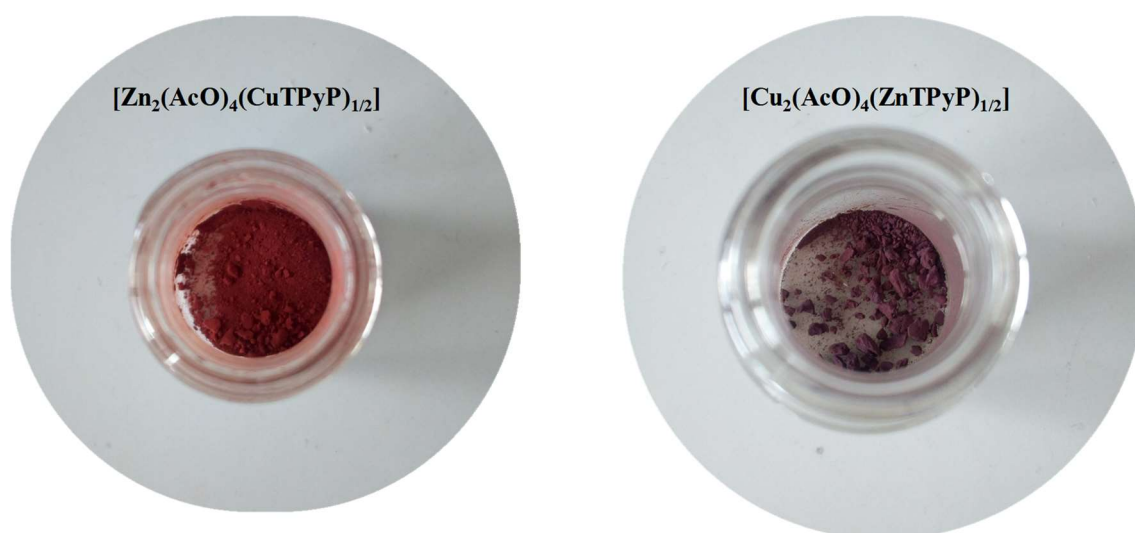


Figura 35 – Aspeto de $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ e $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$

2.4.7 Sínteses de $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$ e de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$

Prepararam-se duas soluções, uma contendo $\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$ (40 mg, 0.285 mmol) e acetato de zinco monohidratado $[\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (62.7 mg, 10 e.q.) em DMF (0.5 mL) e outra contendo $\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$ (302 mg, 0.2 mmol) e acetato de cobre monohidratado $[\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (429 mg, 10 e.q.) em DMF (6 mL). As misturas reacionais permaneceram em banho de óleo à temperatura de 120 °C com agitação magnética. Durante a reação, realizou-se vários TLC em DCM/MeOH (85:15) para acompanhar a evolução da formação dos compostos. Ao fim de 48 h, os Por-PCs precipitaram sendo filtrados a pressão reduzida e lavados com água, DMF, THF, MeOH e DCM. No fim, secaram-se os sólidos sob vácuo durante 12 h. O $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$ obteve um rendimento de 31% (224 mg, 0.2 mmol) enquanto que o $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$ obteve um rendimento de 31% (32 mg, 0.03 mmol).

Capítulo III – Oxidação de álcoois secundários e hidrocarbonetos aromáticos

3.1 Introdução

A química verde é um dos temas que mais impacto tem tido na indústria nos últimos anos. A preocupação pela quantidade de poluição que é gerada e resíduos produzidos, muitos deles difíceis ou mesmo impossíveis de tratar, tem levado muitos cientistas a aprimorar metodologias de síntese “verde” capazes de diminuir estes problemas. A oxidação de álcoois é uma das mais importantes reações da indústria química sendo que estes são compostos versáteis capazes de originar, praticamente, todos os compostos alifáticos e facilmente obtidos em grandes quantidades a partir do petróleo, gás natural, carvão e biomassa. Por ser uma transformação essencial, a sua modificação por processos que cumprem os princípios da química verde tem sido objeto de desenvolvimento nos últimos anos.^[108,109] Os hidrocarbonetos aromáticos, que se encontram frequentemente como contaminantes aquáticos e atmosféricos, tem sido alvo de investigação no sentido de oxidar estes compostos por meios “verdes” como a fotocatalise.^[110-112]

A (foto)catalise tem sido reconhecida nos últimos anos como um processo de química verde desde a descoberta de Fujishima e Honda que conseguiram decompor a água em hidrogénio e oxigénio por fotólise com um eléctrodo de TiO_2 .^[113] Para um processo de (foto)catalise é necessário uma fonte de luz (solar ou artificial), um (foto)catalisador capaz de absorver radiação no comprimento de onda da fonte de luz e a presença de oxigénio molecular.^[114] O processo de (foto)catalise dá-se quando uma reação química ocorre por adsorção de fótões de luz ultravioleta, visível ou infravermelha, pelo catalisador com capacidade para produzir radicais livres e formar pares eletrão/cavidade. As inúmeras vantagens deste processo tornam esta tecnologia um processo limpo e renovável, sendo realizada nas condições PTN com conversões completas utilizando oxigénio atmosférico.^[115] A (foto)catalise tem aplicação na resolução de problemas ambientais, como por exemplo, na degradação de poluentes orgânicos aquáticos, na redução de metais pesados, entre outros.^[86]

O processo de (foto)catálise divide-se em dois outros processos, consoante o tipo de catalisador aplicado: (foto)catálise homogénea ou (foto)catálise heterogénea.

Na (foto)catálise homogénea, o catalisador encontra-se dissolvido na solução contendo o substrato e, possivelmente, o oxidante formando uma única fase. O catalisador, por sua vez, ao ser ativado pela luz, pode reagir com o substrato por dois mecanismos, referidos anteriormente como mecanismo: tipo I ou tipo II. Na presença de água ou de oxigénio ele pode agir pelos dois mecanismos, sendo que o mais favorável é o do tipo II, ao qual ocorre na presença de oxigénio molecular promovendo a produção de espécies reativas de oxigénio que irão reagir com o substrato.^[116]

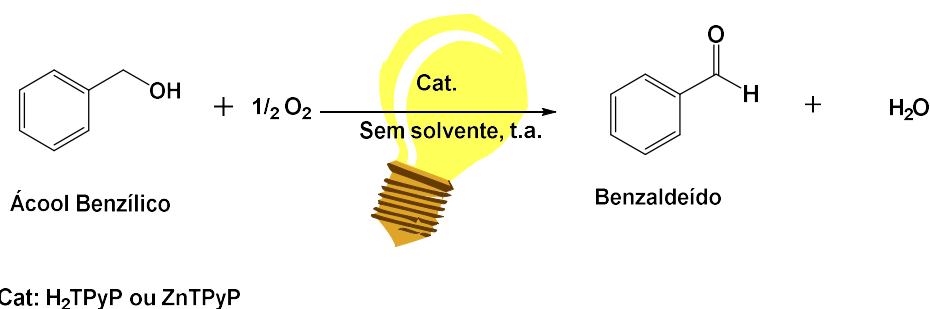
Na (foto)catálise heterogénea, o catalisador encontra-se disperso na solução, no estado sólido havendo formação de duas fases distintas. A reação ocorre maioritariamente à superfície do catalisador podendo, no entanto, ocorrer no seu interior quando as moléculas do substrato são menores que as suas cavidades. O mecanismo da reação é o mesmo da (foto)catálise homogénea.^[114]

3.2 Oxidação (foto)catalítica de álcoois

Álcool Benzílico

O objetivo principal deste estudo é a obtenção de um processo de oxidação de álcoois limpo e verde, sem adição de solventes orgânicos ou de um agente oxidante externo, utilizando como alternativa o oxigénio atmosférico e uma fonte de luz renovável, ou seja, o sol.

Numa primeira fase a lâmpada LED 5.5 W foi testada de acordo com procedimento experimental reportado,^[117] no qual a oxidação do álcool benzílico é catalisada por metaloporfirinas de zinco(II), sem adição de solvente e utilizando oxigénio atmosférico como oxidante (**Esquema 11**). No fim, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (CG).



Esquema 11 – Reação de foto-oxidação do álcool benzílico

Concluiu-se que ao fim de 3 h de reação o rendimento é baixo (**Tabela 2**). Para efeitos de controlo, a mesma reação foi repetida no escuro durante 3 h, não tendo sido observado a formação de qualquer produto.

Tabela 2 –Foto-oxidação do álcool benzílico ao fim de 3 h^[a]

<i>Entrada</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>TON</i>	<i>TOF</i>
1	H₂TPyP	2.1	0.7	0.2
2	ZnTPyP	2.4	0.8	0.3

[a] Condições reacionais: álcool benzílico (150 µL, 1.4 mmol) e H₂TPyP e ZnTPyP (1 mol% vs. substrato) durante 3 h, à temperatura ambiente, lâmpada LED 5.5 W.

De seguida, realizou-se novos ensaios na presença da porfirina de base livre, **H₂TPyP**, utilizando maior quantidade de substrato, mais tempo de reação e solvente. Ao fim de 20 h sob influência da luz LED 5.5 W não se obteve qualquer conversão do álcool benzílico.

A reação foi repetida na presença de **ZnTPyP** (por possuir maior atividade (foto)catalítica que a porfirina de base livre), fazendo borbulhar ar comprimido na reação, durante 6 h. O rendimento obtido nesta reação foi de 3%.

Após análise de resultados colocou-se a hipótese de a lâmpada não estar a emitir no comprimento de onda adequado tendo-se obtido o respetivo espectro de emissão. De facto, verificou-se que a lâmpada utilizada emitia na região entre 500–700 nm (**Figura 36**) enquanto que as porfirinas apresentam uma absorção máxima no intervalo 400–500 nm.

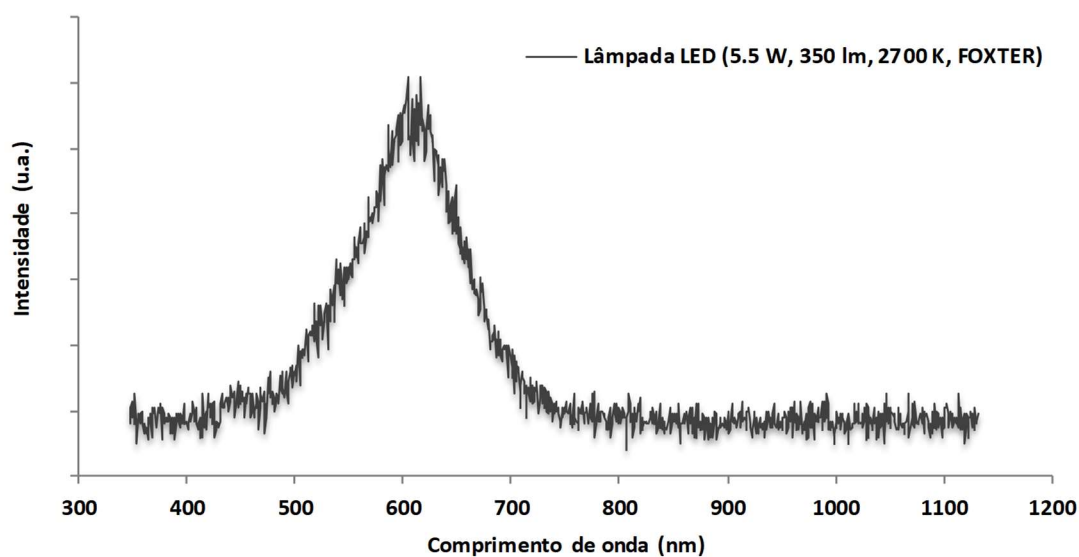
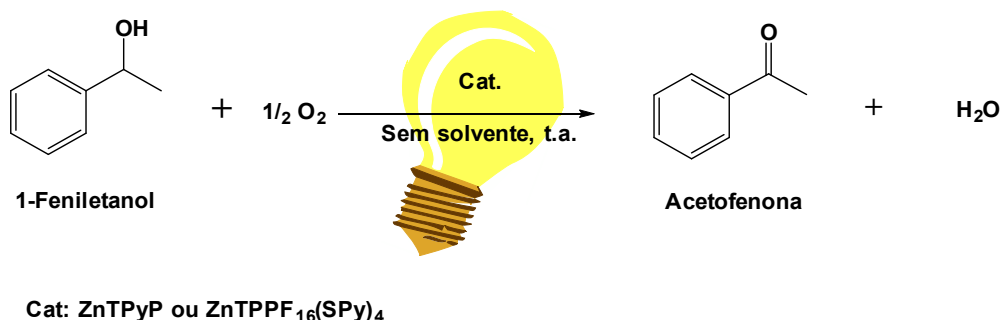


Figura 36 – Espectro de emissão da lâmpada LED (5.5 W, 350 lm, 2700 K, FOXTER)

1-Feniletanol

Numa segunda fase utilizou-se uma nova lâmpada de halogénio 75 W e as metaloporfirinas **ZnTPyP** e **ZnTPPF₁₆(SPy)₄** como (foto)catalisadores (**Esquema 12**). Utilizou-se como substrato o álcool 1-feniletanol uma vez que se obtiveram bons resultados com este substrato em reações assistidas por micro-ondas (subcapítulo 3.3).

Assim, pareceu-nos promissor utilizá-lo também no estudo de (foto)catalise com os derivados de zinco.



Esquema 12 – Reação de foto-oxidação do 1-feniletanol

Contudo, não se verificou qualquer formação de produto para cada um dos (foto)catalisadores. Verificou-se o espectro de emissão da lâmpada utilizada neste ensaio e constatou-se que esta emitia na região entre 400–1000 nm (**Figura 37**). Além disso, a lâmpada apresenta pouca intensidade no intervalo 400–500 nm, no qual os compostos porfirínicos absorvem a maior parte da radiação.

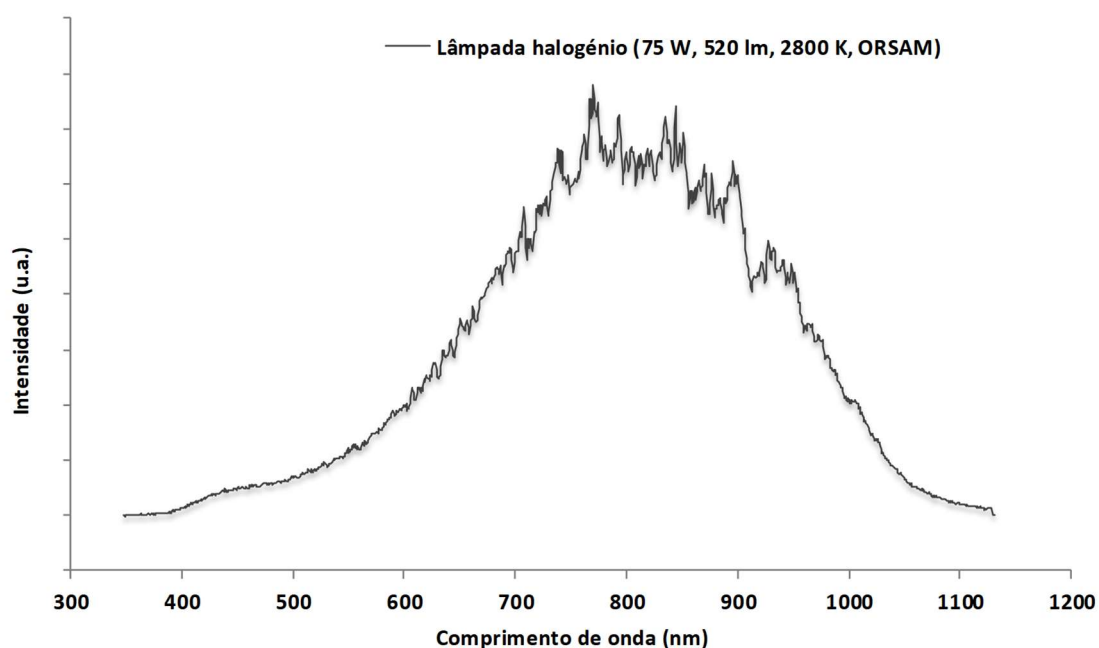
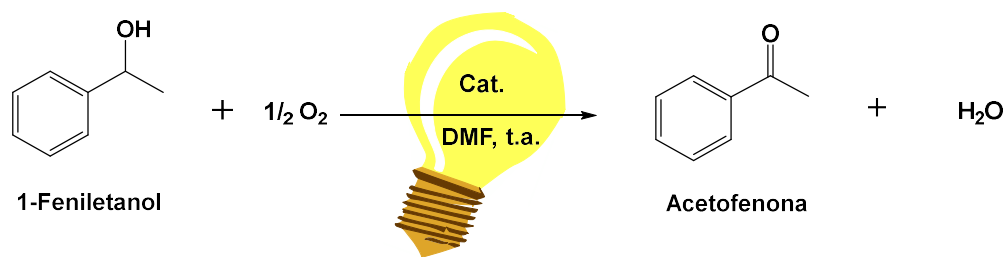


Figura 37 – Lâmpada de halogénio (75 W, 520 lm, 2800 K, ORSAM)

De seguida, realizou-se a (foto)catalise com uma nova lâmpada de halogénio 100 W utilizando como substrato o 1-feniletanol e as porfirinas ZnTPyP e H₂TPyP como (foto)catalisadores em DMF (**Esquema 13**).

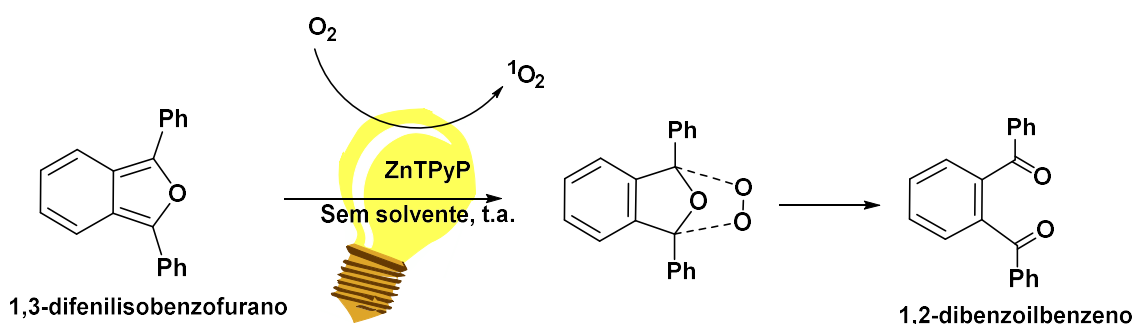


Cat: ZnTPyP ou H₂TPyP

Esquema 13 – Reação de foto-oxidação do 1-feniletanol com DMF

Os rendimentos obtidos para qualquer um dos compostos foi residual ou nulo, mesmo após exposição solar durante 1 ou 2 h, o que poderá dever-se ao facto de os (foto)catalisadores não estarem a produzir espécies ativas, como o oxigénio singleto, ¹O₂, por não haver arejamento suficiente da solução com o ar atmosférico (Tabela 3).

Nesse sentido, realizou-se um ensaio na presença de ZnTPyP e de 1,3-difenilisobenzofurano (DPiBF) com a lâmpada de halogénio 100 W, de modo a verificar a produção de ¹O₂, ao longo do tempo (Esquema 14).



Esquema 14 – Reação de foto-oxidação do DPiBF

Analisou-se a absorvência do DPiBF num espectrofotómetro UV-Vis e observou-se a diminuição da sua intensidade por reação de oxidação com o ¹O₂ gerado pelo (foto)catalisador. A percentagem de redução da absorvência do DPiBF é proporcional à geração de ¹O₂, pois quanto mais oxigénio gera mais substrato é oxidado. Concluiu-se que a porfirina ZnTPyP gerou ¹O₂ suficiente para foto-oxidar completamente o DPiBF em 20 minutos (Figura 38).

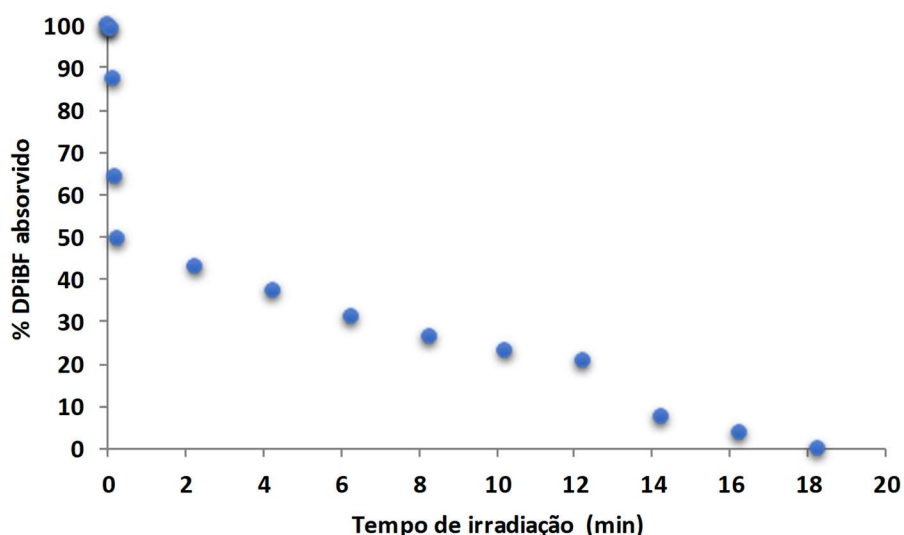


Figura 38 - Percentagem do DPiBF absorvido na reação de foto-oxidação

Após realizar o ensaio da foto-oxidação do DPiBF, realizou-se um estudo da foto-oxidação do 1-feniletanol com **ZnTPyP** sem adição de solvente com a lâmpada de halogénio 100 W. As soluções foram analisadas por UV-Vis de modo a observar possíveis alterações na estrutura do (foto)catalisador durante a reação, não se tendo detetado modificações significativas e por CG durante intervalos de tempo: 3, 6, 15, 60, 45 e 120 minutos. Os rendimentos obtidos encontram-se listados na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Foto-oxidação do 1-feniletanol com ZnTPyP^[a]

Entrada	Tempo (h)	Rendimento (%)	TON	TOF
1	0.05	0.02	2	37
2	0.1	0.03	2	21
3	0.25	0.07	6	22
4	0.5	0.11	9	19
5	0.75	0.02	2	3
6	1	0.03	2	2
7	2	0.02	2	1

[a] Condições reacionais: 1-feniletanol (15mL, 124 mmol) e ZnTPyP (2 mg, 3 μ mol) durante 20 min e a lâmpada de halogénio 100 W

3.3 Oxidação peroxidativa de 1-feniletanol assistida por micro-ondas

Nos últimos anos, a técnica de micro-ondas tem recebido bastante destaque na área da catálise pela sua simplicidade e eficiência energética quando comparada com os métodos convencionais no que respeita ao tempo de reação, aos agentes oxidantes, às reações secundárias, à seletividade, etc. A oxidação de álcoois secundários sem adição de solvente por irradiação micro-ondas já foi estudada com vários complexos metálicos porém, até ao momento, não foram publicados quaisquer exemplos utilizando catalisadores porfirínicos na literatura.^[118-121] Desta forma, foram realizados estudos catalíticos com as metaloporfirinas de cobre e os diferentes PCs preparados e descritos anteriormente (capítulo 2).

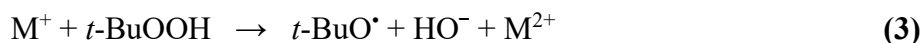
A oxidação peroxidativa do 1-feniletanol sem adição de solvente assistida por micro-ondas foi realizada utilizando os catalisadores **CuTPyP**, **CuTPPF₁₆(SPy)₄**, **[Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]**, **[Zn₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]** ou **[Cu₂(AcO)₄(ZnTPyP)_{1/2}]** utilizando o *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) como agente oxidante (**Esquema 15**).



Cat: CuTPyP; CuTPPF₁₆(SPy)₄; [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]; [Zn₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]; [Cu₂(AcO)₄(ZnTPyP)_{1/2}]

Esquema 15 – Reação de oxidação do 1-feniletanol

O TBHP é muito utilizado como agente oxidante na indústria por ser barato, termicamente mais estável e por não prejudicar o meio ambiente.^[122] Estima-se que na presença de catalisadores metálicos (M), o oxidante TBHP atua como um radical livre na oxidação do 1-feniletanol.^[123]



Durante o processo de preparação das reações verificou-se, para a maioria das reações com as metaloporfirinas, que estas não foram completamente dissolvidas no substrato, estas apresentaram uma solução saturada. No caso dos Por-PCs, verificou-se, para a maioria das reações, que a adição do oxidante dissolvia parcialmente o catalisador, no entanto considerou-se uma reação maioritariamente heterogénea pois o catalisador era visível em suspensão de partículas mais pequenas.

Estudou-se a oxidação peroxidativa de 1-feniletanol assistida por micro-ondas com os diferentes catalisadores, fazendo variar diversos parâmetros como a temperatura (80 e 120 °C), o tempo de reação (30, 60 e 180 min), quantidade de catalisador (5, 10, 20 µmol), aditivo (TEMPO, Hpca e HNO₃) e quantidade de aditivo (12.5, 25 e 50 µmol).

3.3.1 Estudo da influência de diferentes parâmetros

Efeito da Temperatura

Para este estudo, utilizou-se temperaturas de 80 °C ou 120 °C (**Tabela 4**). Verificou-se nas reações realizadas a 80 °C, que os catalisadores não alteraram de forma significativa a sua cor. Nas reações que decorreram a 120 °C, os catalisadores apresentaram alterações relativamente à cor inicial para tons mais escuros, ou seja, as temperaturas altas podem ter alterado a estrutura do catalisador. Análises por UV-Vis demonstram, no entanto, que não houve alterações nos valores de absorção caraterísticos.

Tabela 4 – Influência da temperatura na oxidação peroxidativa do 1-feniletanol^[a]

Entrada	Catalisador	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	TON	TOF
1	CuTPyP	80	8	41	41
2		120	26	131	131
3	CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄	80	9	45	45
4		120	62	308	308
5	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	80	31	156	156
6		120	72	362	362
7	[Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	80	5	23	23
8		120	72	358	358
9	[Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP) _{1/2}]	80	59	297	297
10		120	80	399	399

[a] Condições reacionais: 1-feniletanol (600 µL, 5 mmol), solução aq. 70% TBHP (692 µL, 1 eq.) e catalisador (10 µmol, 0.2 mol% vs. substrato) durante 1 hora.

Pela alteração da cor da solução, entende-se que a temperatura de reação mais favorável para o catalisador seria a 80 °C. No entanto, em termos de performance catalítica esta é bastante favorecida com a utilização de temperaturas mais elevadas, nomeadamente a 120 °C. Por exemplo, observou-se um aumento de rendimento de 9% para 62% na presença de **CuTPPF₁₆(SPy)₄** quando a temperatura foi alterada de 80 °C para 120 °C, respetivamente (entradas 3 e 4 da Tabela 4, respetivamente). Um melhoramento significativo foi também observado para os Por-PCs nas mesmas condições. Assim sendo, a temperatura tem um efeito promotor significativo no processo de oxidação no sentido da formação dos produtos.

Notou-se ainda um aumento significativo no rendimento das reações catalisadas por Por-PCs relativamente às metaloporfirinas, o que se poderá dever ao facto de os primeiros terem uma estrutura organizada com mais centros metálicos e cavidades, conferindo uma maior interação entre o metal e o oxidante (maior produção de radicais livres) capaz de promover a conversão do substrato.

Verificou-se ainda que a catálise é favorecida pela utilização de metaloporfirinas mais robustas, podendo os grupos halogenados torna-las mais resistente à degradação oxidativa aumentando assim a sua eficiência catalítica. Quanto aos Por-PCs, o **[Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]** e o **[Zn₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]** exibem um comportamento catalítico similar, sugerindo que o Zn(II) quando coordenado na periferia do **CuTPyP**

não altera a atividade catalítica, contrariamente ao que se observa quando o Zn(II) se encontra coordenado no centro da porfirina e o Cu(II) na periferia em que a atividade catalítica é relativamente mais elevada.

Efeito do tempo de reação

Para este estudo, variou-se o tempo de reação de 30, 60 e 180 minutos. Observou-se que as soluções contendo metaloporfirinas, inicialmente, de um vermelho vivo, ao longo do tempo de reação tornavam-se vermelhas escuras ou castanhas amareladas. Os Por-PCs de Cu(II) no centro porfirínico também apresentavam uma alteração de cor semelhante à das metaloporfirinas e o Por-PC de Zn(II) no centro porfirínico, inicialmente tinha uma coloração roxa e foi adquirindo ao longo do tempo de reação a tonalidade rosa característica no Zn(II) que poderá indicar que este se tenha dissociado parcialmente da rede tridimensional. Os rendimentos obtidos encontram-se na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Influência do tempo de reação no rendimento da oxidação peroxidativa do 1-feniletanol^[a]

<i>Entrada</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>TON</i>	<i>TOF</i>
1	CuTPyP	30	21	51	103
2		60	26	131	131
3		180	48	239	80
4	CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄	30	25	127	254
5		60	62	308	308
6		180	62	309	103
7	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	30	63	314	628
8		60	72	362	362
9		180	65	324	108
10	[Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	30	57	287	575
11		60	72	358	358
12		180	66	328	109
13	[Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP) _{1/2}]	30	84	421	842
14		60	80	399	399
15		180	61	305	102

[a] Condições reacionais: 1-feniletanol (600 µL, 5 mmol), solução aq. 70% TBHP (692 µL, 1 eq.) e catalisador (10 µmol, 0.2 mol% vs. substrato) a uma temperatura de 120 °C.

Nos primeiros 30 minutos de reação os Por-PCs atingem rapidamente rendimentos superiores a 50%, o que os torna bastante promissores como catalisadores na oxidação peroxidativa de álcoois, particularmente o $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$, que apresenta um rendimento de 84% ao fim desse período (entrada 13 da Tabela 5). Prolongando o tempo de reação para 1 h, observa-se um ligeiro aumento do rendimento, contudo, este começa a decair para tempos de reação mais longos (3 horas) (**Figura 39**).

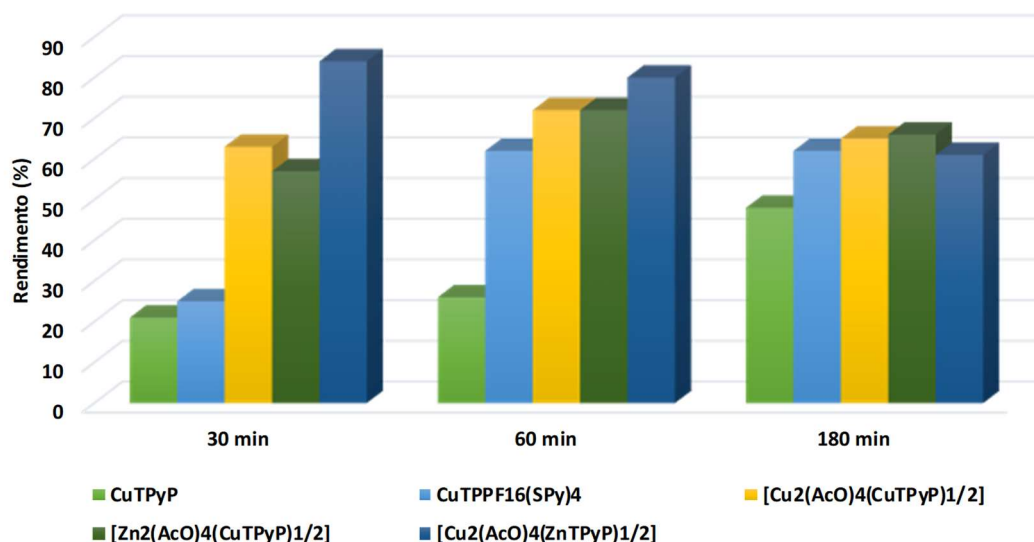


Figura 39 – Influência do tempo de reação no rendimento da oxidação peroxidativa do 1-feniletanol

Ao fim de um longo período de tempo existe a possibilidade de o catalisador se degradar por reação prolongada com o oxidante. As misturas reacionais foram analisadas por UV-Vis e foi possível observar que, para a mesma concentração, a absorvência vai diminuindo (**Figura 40**). Nas metaloporfirinas, o aumento do tempo de reação favorece o rendimento. Observa-se, igualmente, uma maior eficiência catalítica para as metaloporfirinas mais robustas atingindo rendimentos acima dos 60% ao fim de 1 h.

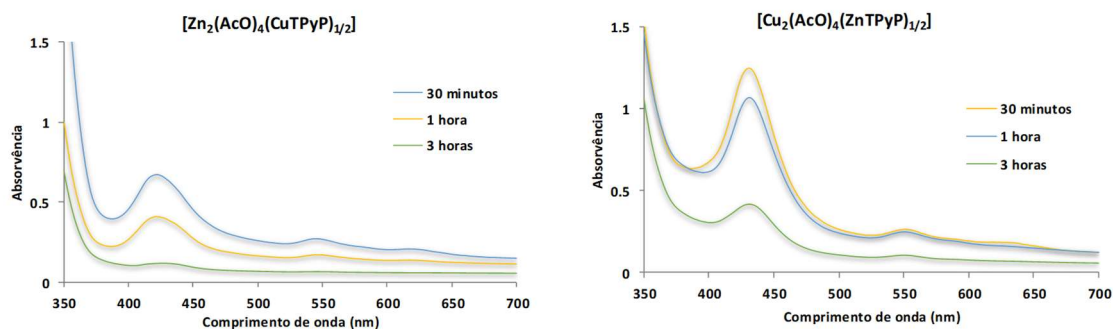


Figura 40 - Espectro UV-Vis dos Por-PCs ao longo do tempo de reação

Efeito da quantidade de catalisador

Para este estudo, alterou-se as quantidades de catalisador de 5, 10 e 20 μmol utilizadas. Observou-se que ao adicionar menor quantidade de metaloporfirinas na solução, a dissolução era completa na mistura reacional. A cor das soluções passou de vermelho vivo a vermelho mais claro (menor quantidade de catalisador) ou a vermelho mais escuro (maior quantidade de catalisador). Observou-se para os Por-PCs de Cu(II) no centro porfirínico uma alteração de cor no final das reações de vermelho para castanho amarelado e para os Por-PCs de Zn(II) no centro porfirínico, de roxo para roxo/rosa escuro. Os rendimentos obtidos encontram-se na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Influência da quantidade de catalisador no rendimento da oxidação peroxidativa do 1-feniletanol^[a]

<i>Entrada</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Catalisador</i> (μmol)	<i>Rendimento</i> (%)	<i>TON</i>	<i>TOF</i>
1	CuTPyP	5	23	255	255
2		10	26	227	227
3		20	36	31	31
4	CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄	5	27	265	265
5		10	62	308	308
6		20	41	102	102
7	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	5	70	700	700
8		10	72	362	362
9		20	67	168	168
10	[Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	5	65	646	646
11		10	72	358	358
12		20	71	177	177
13	[Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP) _{1/2}]	5	70	696	696
14		10	80	399	399
15		20	60	149	149

[a] Condições reacionais: 1-feniletanol (600 μL , 5 mmol) solução aq. 70% TBHP (692 μL , 1 eq.) e catalisador (10 μmol , 0.2 mol% vs. substrato) a uma temperatura de 120 °C durante 1 hora.

Este estudo demonstra que o aumento da quantidade de catalisador de 5 para 10 μmol (**Figura 41**) resulta num aumento de conversão. No entanto, para os ensaios realizados utilizando 20 μmol , não foram observados aumentos significativos, havendo inclusive casos em que o rendimento diminuiu. Apesar de se verificar, na maioria dos casos, que os rendimentos aumentam com a quantidade de catalisador, observa-se que os valores de TON são, como seria de esperar, mais elevados quando se utiliza menor quantidade de catalisador.

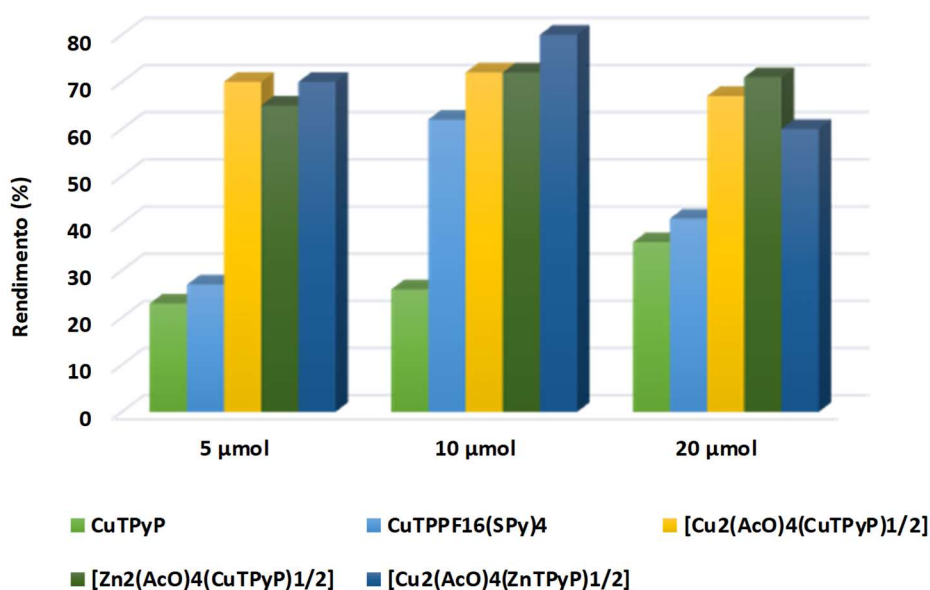


Figura 41 - Influência da quantidade de catalisador no rendimento da reação de oxidação do 1-feniletanol

Efeito da adição de aditivos

Para este estudo, a reação de oxidação do 1-feniletanol foi realizada na presença de diferentes aditivos (co-catalisadores), nomeadamente, o 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo (TEMPO), bem conhecido como formador de radicais, o ácido 2-pirazinocarboxílico (Hpca) ou o ácido nítrico (HNO₃).^[118-121] O Hpca e o HNO₃ são compostos ácidos capazes de dissociar as metaloporfirinas e os Por-PCs, no entanto, decidiu-se estudar o efeito destes para ter uma noção da resistência dos catalisadores.

Para além da adição dos aditivos, estudou-se o efeito da temperatura (80 °C e 120 °C) e a quantidade de aditivo (5, 25 e 50 μmol). Observaram-se alterações nas cores iniciais das soluções, nos casos em que as reações decorreram na presença dos aditivos TEMPO e HNO₃. Algumas reações realizadas na presença de TEMPO adquiriram a cor castanho alaranjada ou mesmo laranja no final da reação e as reações com HNO₃ tornaram-se verdes ou castanho esverdeado no início e no final das reações. Uma análise por UV-Vis das misturas reacionais revelaram a presença de catalisador no primeiro caso e a decomposição no último em algumas reações. Nas reações catalisadas por Hpca observaram-se poucas alterações na cor, à exceção das reações em que se utilizou uma maior concentração de ácido. Os rendimentos obtidos encontram-se listados na **Tabela 7**.

Tabela 7 – Influência dos aditivos no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol^[a]

Entrada	Catalisador	Aditivo	Aditivo (μmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	TON	TOF	
1	CuTPyP	TEMPO	25	80	2	12	12	
2			25	120	51	254	254	
3		Hpca	25	80	3	13	13	
4			5	120	17	86	86	
5			25		25	123	123	
6			50		10	52	52	
7		HNO ₃	25	80	5	23	23	
8			5	120	50	126	126	
9			25		69	344	344	
10			50		5	95	25	
11	CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄	TEMPO	25	80	5	25	25	
12			5	120	55	275	275	
13			25		57	286	286	
14			50		51	254	254	
15		Hpca	25	80	1	6	6	
16			5	120	21	107	107	
17			25		30	151	151	
18			50		15	77	77	
19			HNO ₃		25	80	6	32
20				5	120	46	229	229
21	25	40		198		198		
22	50	19		94		94		
23	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	TEMPO	25	80	58	292	292	
24			5	120	70	349	349	
25			25		74	371	371	
26			50		69	344	344	
27		Hpca	25	80	5	26	26	
28			5	120	70	349	349	
29			25		77	383	383	
30			50		30	151	151	

Tabela 7 (continuação) - Influência dos aditivos no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol^[a]

Entrada	Catalisador	Aditivo	Aditivo (μmol)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	TON	TOF
31	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP)1/2]	HNO ₃	25	80	22	109	109
32			5		92	460	460
33			25	120	96	480	480
34			50		85	427	427
35	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP)1/2]	TEMPO	25	80	1	5	5
36			5		26	131	131
37			25	120	31	182	182
38			50		39	197	197
39	[Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP)1/2]	Hpca	25	80	11	54	54
40			5		6	28	28
41			25	120	2	10	10
42			50		7	37	37
43	[Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP)1/2]	HNO ₃	25	80	4	18	18
44			5		67	335	335
45			25	120	75	377	377
46			50		65	326	326
47	[Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP)1/2]	TEMPO	25	80	69	345	345
48			5		69	345	345
49			25	120	75	377	377
50			50		68	339	339
51	[Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP)1/2]	Hpca	25	80	30	150	150
52			5		23	114	114
53			25	120	77	384	384
54			50		65	323	323
55	[Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP)1/2]	HNO ₃	25	80	4	21	21
56			5		46	231	231
57			25	120	65	323	323
58			50		57	287	287

[a] Condições reacionais: 1-feniletanol (600 μL, 5 mmol), solução aq. 70% TBHP (692 μL, 1 eq.) e catalisador (10 μmol, 0.2 mol% vs. substrato) durante 1 hora.

Tal como já havia sido observado anteriormente, também na presença de aditivos, a temperatura tem um efeito promotor no rendimento da reação. Analisando os resultados obtidos na presença e na ausência do TEMPO, verifica-se que para as metaloporfirinas os rendimentos são mais elevados na ausência de aditivo (**Figura 42**). No caso dos Por-PCs, o aditivo melhora o rendimento significativamente para os catalisadores testados $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ (de 31% para 58%, entrada 5 da Tabela 4 e entrada 28 da Tabela 7, respetivamente) e $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ (de 59% para 69%, entradas 9 da Tabela 4 e entrada 47 da Tabela 7, respetivamente). Para uma temperatura mais elevada, o TEMPO apresenta um efeito inibidor na reação. Este aditivo funciona como uma *trap* de radicais o que corrobora a ideia de que o mecanismo do TBHP seja radicalar, ou seja, os radicais do oxidante em vez de captar o hidrogénio do substrato, capta o hidrogénio do catalisador impedindo que ocorra a oxidação do substrato.

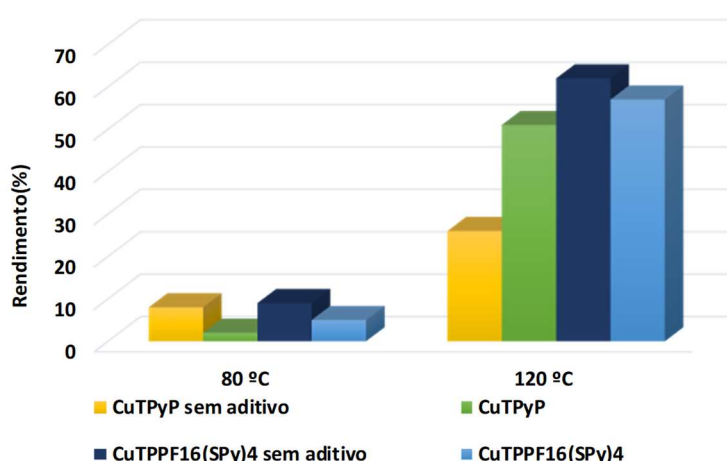


Figura 42 - Efeito da temperatura com o TEMPO no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol catalisada por metaloporfirinas

Para a maioria dos catalisadores o aumento da quantidade de TEMPO e de H₂pc de 5 para 25 μmol resulta num aumento ligeiro do rendimento, diminuindo ligeiramente quando de utilizam 50 μmol (**Figura 43 e 44**). Este facto poderá dever-se à existência de um maior número de *traps* de radicais que captam os radicais necessários à oxidação. O catalisador $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ foi o menos eficaz.

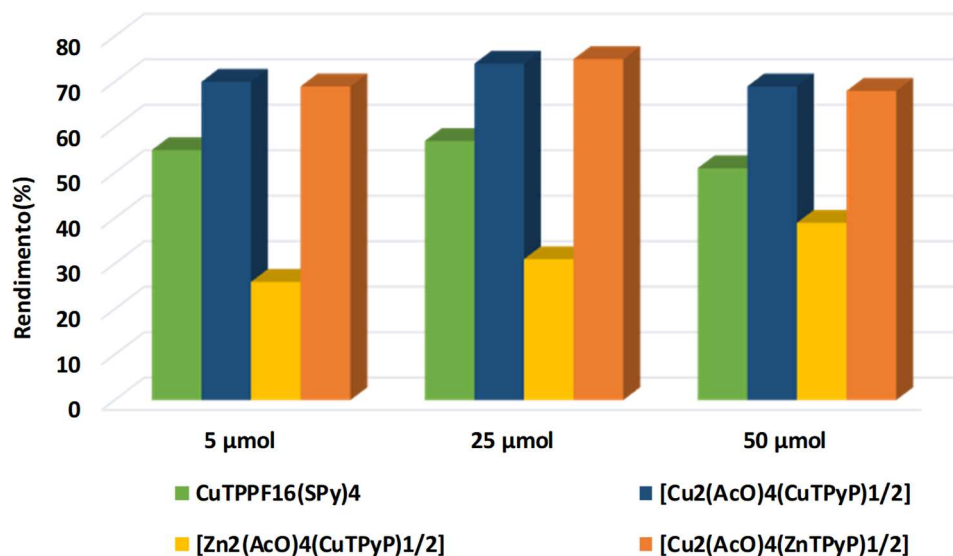


Figura 43 - Efeito da quantidade de TEMPO no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol

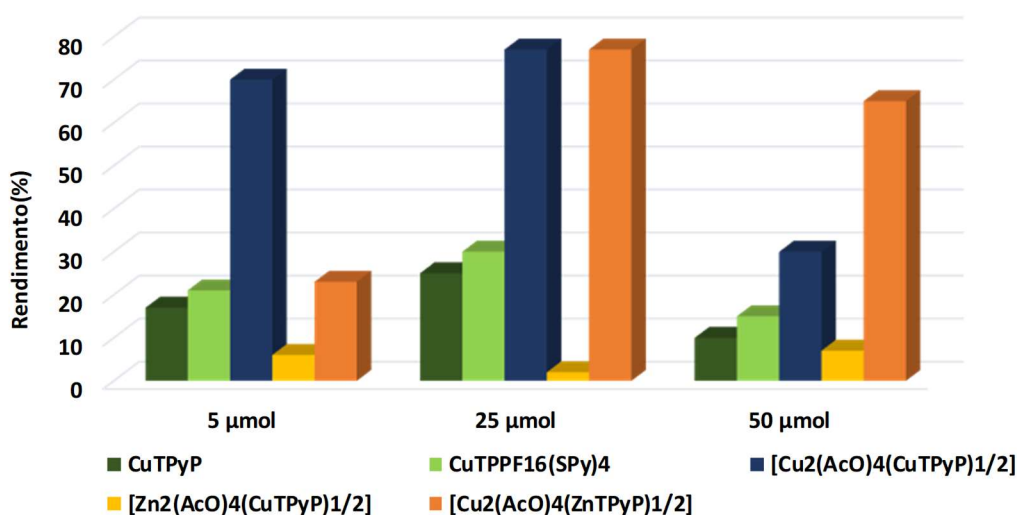


Figura 44 - Efeito da quantidade de Hpca no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol

Na presença de Hpca é igualmente possível observar um efeito positivo da temperatura no rendimento da reação, com exceção para o catalisador $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$, na presença do qual o Hpca apresenta um efeito inibidor a 120 °C. Analisando os resultados obtidos na presença e na ausência de Hpca, verifica-se que para as metaloporfirinas e para os Por-PCs os rendimentos são melhores na ausência deste aditivo (Figura 45).

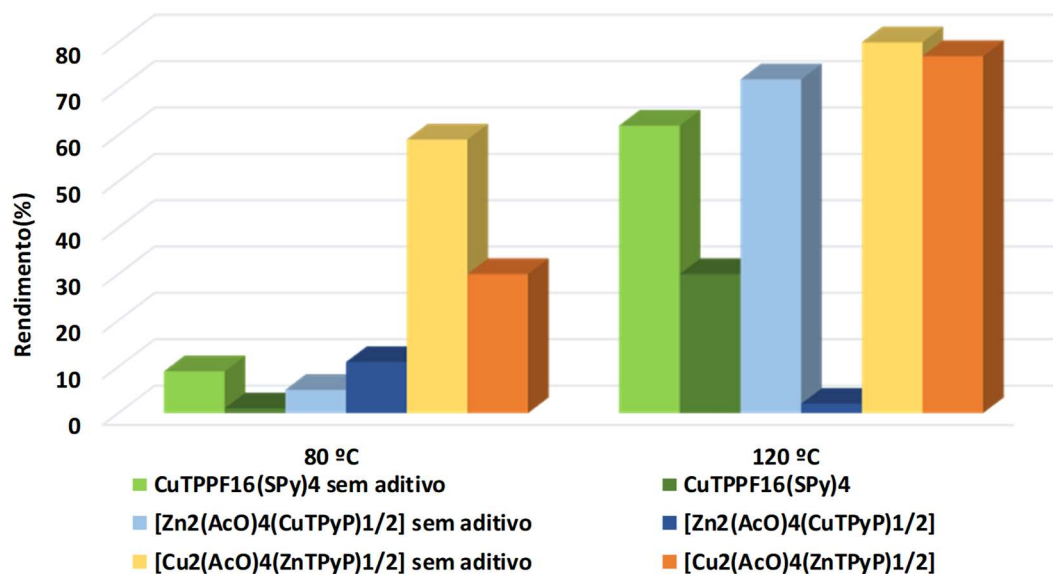


Figura 45 - Efeito da temperatura com o aditivo Hpca no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol

O efeito da temperatura na presença de HNO₃, é exponencialmente favorecida a 120 °C, conseguindo uma conversão quase completa do 1-feniletanol com o catalisador [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}] (entrada 33 da tabela 7). Verifica-se que a 80 °C os resultados são melhores na ausência de aditivo, contrariamente ao que acontece a 120 °C (Figura 46). No caso das metaloporfirinas, o CuTPyP apresenta maior resistência ao ácido a temperaturas mais elevadas. O mesmo comportamento também é observado para o [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]. Seria de esperar que o catalisador [Zn₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}] fosse o menos resistente devido à instabilidade dos centros de Zn(II) à presença de ácido, contudo, verifica-se um ligeiro aumento de rendimento. Comparando-o com o [Cu₂(AcO)₄(ZnTPyP)_{1/2}], que apresenta diminuição de rendimento, talvez o Zn(II) no núcleo da porfirina seja mais vulnerável ao ácido do que o Zn(II) ligado ao acetato.

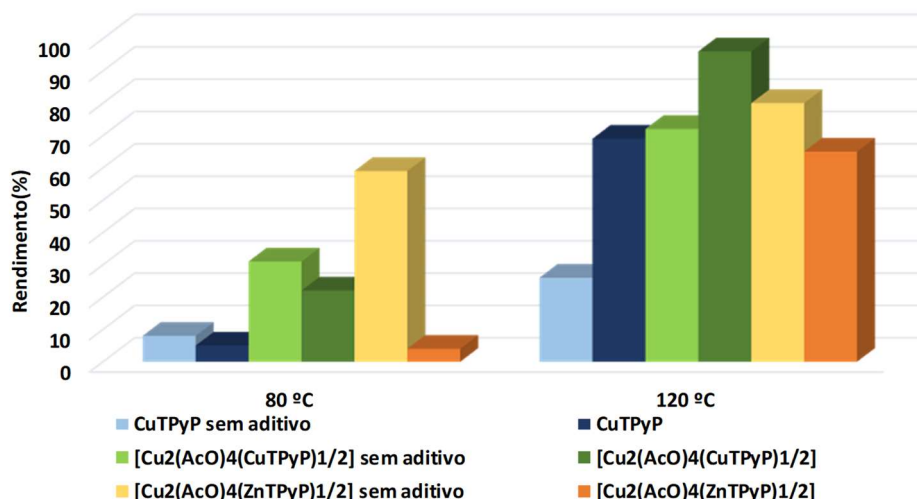


Figura 46 - Efeito da temperatura com o aditivo HNO₃ no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol

A adição deste HNO₃ à mistura reacional resultou em rendimentos mais elevados (Figura 47). Julgava-se que a adição de um ácido forte resultasse na dissociação dos catalisadores, o que foi confirmado pela observação dos espectros UV-Vis nos quais se confirmou a quase inexistência do catalisador. Contudo, quantidades elevadas de HNO₃ não são favoráveis, principalmente para as metaloporfirinas havendo uma diminuição drástica do rendimento.

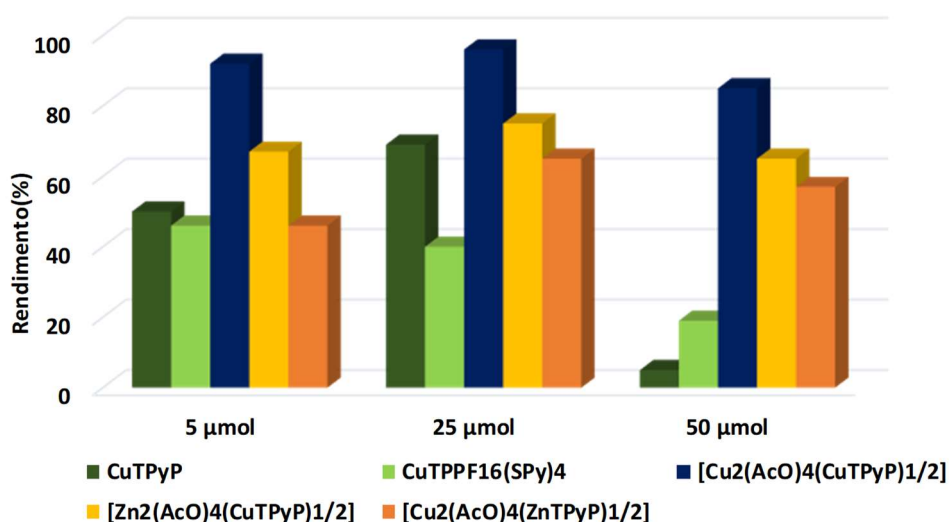
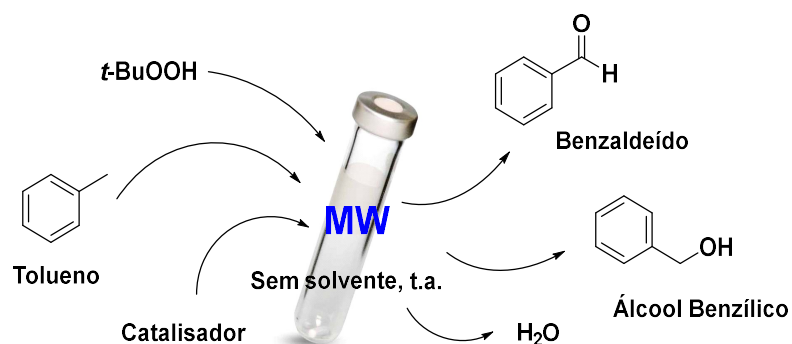


Figura 47 - Efeito da quantidade de aditivo HNO₃ no rendimento da reação de oxidação do 1-feniletanol

3.4 Oxidação peroxidativa do Tolueno assistida por micro-ondas

A oxidação do tolueno sem adição de solvente por irradiação micro-ondas é ainda recente. A oxidação parcial do tolueno origina vários produtos, como por exemplo, benzaldeído (produto maioritário), álcool benzílico (segundo produto maioritário), ácido benzóico (produto minoritário), acetato de benzilo (produto minoritário) e cresóis (produto minoritário).^[121]

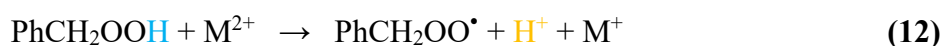
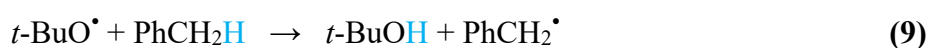
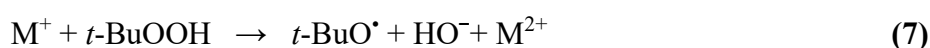
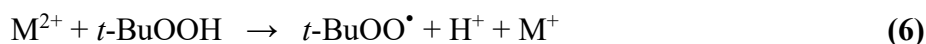
A reação de oxidação peroxidativa do tolueno, na ausência de solvente, assistida por micro-ondas foi realizada utilizando os catalisadores **CuTPyP**, **CuTPPF₁₆(SPy)₄**, **[Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]**, **[Zn₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]** ou **[Cu₂(AcO)₄(ZnTPyP)_{1/2}]** e um agente de oxidação, o *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) (**Esquema 16**).

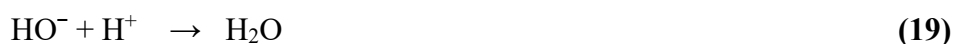
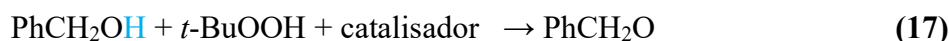
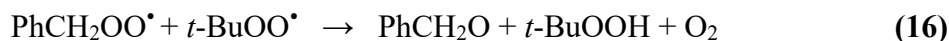
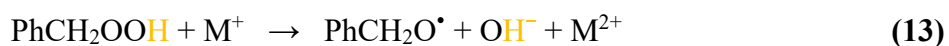


Cat: CuTPyP; CuTPPF₁₆(SPy)₄; [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]; [Zn₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]; [Cu₂(AcO)₄(ZnTPyP)_{1/2}]

Esquema 16 - Reação de oxidação peroxidativa do tolueno

Estima-se que o mecanismo de ação do TBHP na reação de oxidação do tolueno, na presença de centros metálicos de Cu(II) ou Zn(II) ocorra da seguinte forma:^[121,124, 125]





A reação é bastante seletiva sendo o benzaldeído o produto maioritário através das equações 15, 16 e 17.

Durante o processo de preparação das reações verificou-se que a maioria das metaloporfirinas não se encontra completamente dissolvidas no início da reação. No caso dos Por-PCs, verificou-se que a adição do oxidante dissolvia parcialmente o catalisador, no entanto era possível observar partículas de catalisador em suspensão.

Neste estudo foram avaliados diferentes parâmetros, tais como o tipo e a quantidade de catalisador, a temperatura (80 °C e 120 °C), o tempo de reação (30, 60 e 180 min), quantidade de catalisador (5, 10, 20 μmol), aditivo (TEMPO, Hpca e HNO₃) e quantidade de aditivo (5, 25 e 50 μmol).



Figura 48 - Aspeto das soluções após a reação de oxidação do tolueno

Analisaram-se algumas reações por cromatografia gasosa com detecção de massa (CG-EM), de modo a explicar a coloração amarelo transparente sem a presença do catalisador no final da reação, tendo-se degradado completamente durante a reação (Figura 48), verificando-se a presença de pequenas quantidades de ácido benzóico (Figura 49).

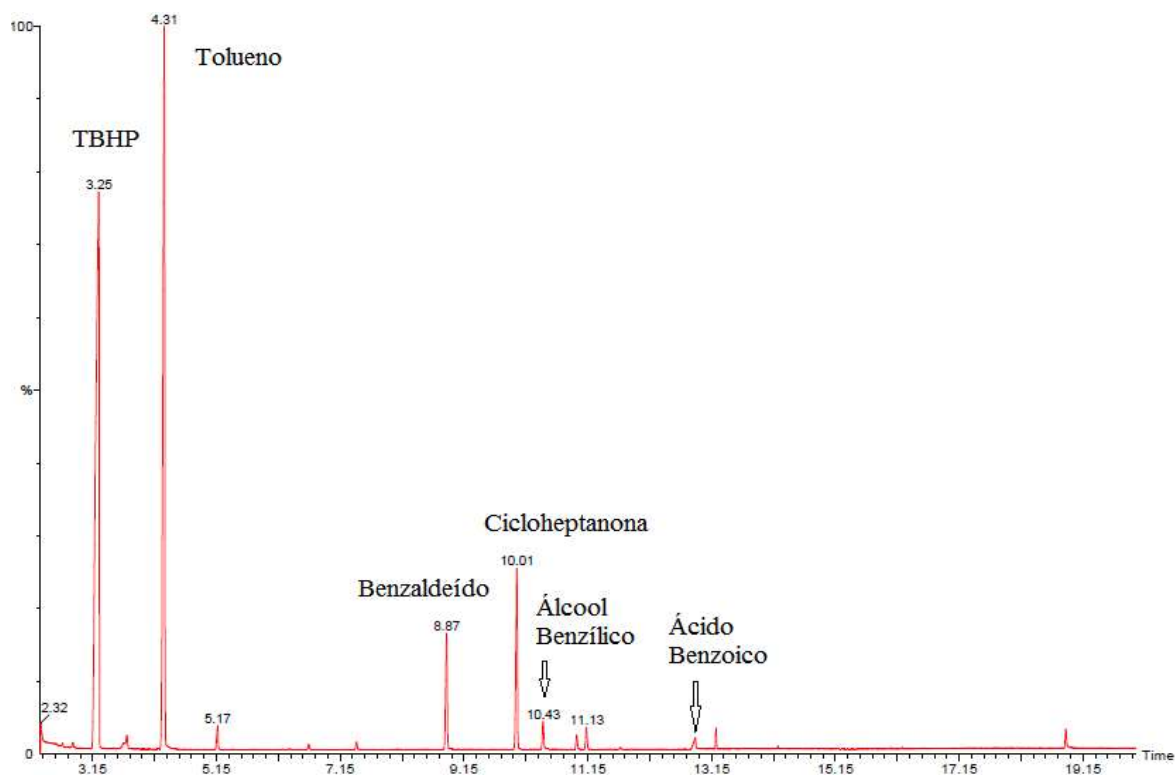


Figura 49 - Espectro de massa da reação de oxidação peroxidativa do tolueno

Numa pesquisa pela literatura, percebeu-se que um dos problemas da utilização de catalisadores metaloporfirínicos nas reações de oxidação de hidrocarbonetos é a autodestruição do próprio catalisador devido à oxidação do TBHP, uma vez que a oxidação de hidrocarbonetos é mais difícil devido à energia de ligação C-H de 400 kJ mol^{-1} . Uma das estratégias que apresentavam para contornar a autodestruição seria imobilizar o catalisador com polímeros orgânicos ou inorgânicos. [35,124] Ao utilizar Por-PCs como catalisadores na reação de oxidação peroxidativa do tolueno, compostos mais resistentes à autodestruição em condições moderadas, verificou-se que a mesma também acontecia em determinadas condições (com ou sem aditivo, temperatura) dependendo do catalisador.

3.4.1 Estudo da influência de diferentes parâmetros

Efeito da Temperatura

Para este estudo, avaliou-se o efeito da temperatura a 80 °C e a 120 °C (Tabela 8). Verificou-se que na maior parte das reações realizadas a 80 °C, o catalisador permaneceu precipitado na reação, com ligeiras alterações de cor para rosa, castanho ou laranja sendo que, inicialmente, eram vermelhas ou roxas.

Tabela 8 – Influência da temperatura no rendimento da reação de oxidação do tolueno^[a]

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	Rendimento (%)			Seletividade		
			B. ^[b]	A.B. ^[c]	Total	benzaldeído (%)	TON	TOF
1	CuTPyP	50	0.9	0	1	100	4	4
2		80	8.8	0	9	100	44	44
3		120	5.2	0.9	6	85	31	31
4	CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄	80	0	0	0	0	0	0
5		120	0	0	0	0	0	0
6	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	80	2.5	1.1	4	70	18	18
7		120	3	0.4	3	89	17	17
8	[Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	80	0.3	0	0	100	3	3
9		120	2	0	2	100	21	21
10	[Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP) _{1/2}]	80	1.6	0.6	2	74	22	22
11		120	1.5	0	2	100	15	15

[a] Condições reacionais: tolueno (605 µL, 5 mmol), solução aq. 70% TBHP (692 µL, 1 eq.) e catalisador (10 µmol, 0.2 mol% vs. substrato) durante 1 hora. [b] Benzaldeído [c] Álcool benzílico

Não se observou oxidação do tolueno na presença da metaloporfirina CuTPPF₁₆(SPy)₄, podendo esta ter sido degradada pelo TBHP ou devido às temperaturas elevadas. Os rendimentos obtidos são muitos baixos, com um valor máximo de ca. 9% com o CuTPyP a 80°C (entrada 2 da Tabela 8). Para os Por-PCs, verifica-se que o aumento da temperatura torna a reação mais seletiva para o benzaldeído, com o rendimento total máximo de ca. 4% com o [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}] a 80 °C (entrada 7 da Tabela 8).

Realizou-se um ensaio a 50 °C, nas mesmas condições reacionais na presença de CuTPyP (entrada 1 da tabela 8), de modo a verificar se a diminuição da temperatura teria

influência no rendimento. No entanto, não se verificou alteração significativa na conversão (entrada 3 da Tabela 8).

Efeito do tempo de reação

Para este estudo, variou-se o tempo de reação de 30, 60 e 180 minutos (Tabela 9). Tanto as metaloporfirinas como os Por-PCs, apresentaram alteração de cor de vermelho/roxo para vermelho escuro/amarelo ao fim de 30 minutos de reação. Para tempos superiores a estes, as reações apresentavam uma coloração amarela sem a presença do catalisador.

Tabela 9 – Influência do tempo de reação no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno^[a]

Entrada	Catalisador	Temp. (min)	Rendimento (%)			Seletividade benzaldeído (%)	TON	TOF
			B. ^[b]	A.B. ^[c]	Total			
1	CuTPyP	30	0	0	0	0	0	0
2		60	5.2	0.9	6	85	31	31
3		180	13.6	0	14	100	68	23
4	CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄	30	1.9	2.2	4	46	21	41
5		60	0	0	0	0	0	0
6		180	0	0	0	0	0	0
7	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	30	0.8	0	1	100	4	8
8		60	3	0.4	3	89	17	17
9		180	3.6	0.9	5	79	23	8
10	[Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	30	1	0	1	100	10	21
11		60	2	0	2	100	21	21
12		180	6.4	0.1	7	99	33	11
13	[Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP) _{1/2}]	30	0.9	0	1	100	9	19
14		60	1.5	0	2	100	15	15
15		180	3.9	1	5	80	24	8

[a] Condições reacionais: tolueno (605 µL, 5 mmol) solução aq. 70% TBHP (692 µL, 1 eq.) e catalisador (10 µmol, 0.2 mol% vs. substrato) a uma temperatura de 120 °C. [b] Benzaldeído [c] Álcool benzílico

Nos primeiros 30 minutos, a reação catalisada por **CuTPPF₁₆(SPy)₄** obteve um rendimento total de 4%, sendo bastante seletiva para o álcool benzílico (entrada 4 da Tabela 9). No geral, o efeito do tempo de reação aumenta o rendimento total da reação (Figura 50), em particular, para a reação catalisada por **CuTPyP** que apresenta um rendimento total de 14% ao fim de 3h (entrada 3 da Tabela 9).

Verifica-se que a seletividade do benzaldeído diminui com o tempo de reação dando lugar à formação de álcool benzílico, o que poderá estar relacionado com uma possível dissociação dos metais de Cu(II) e Zn(II) do catalisador que ao interagir com os radicais possam produzir mais álcool benzílico (equações 12 e 15).

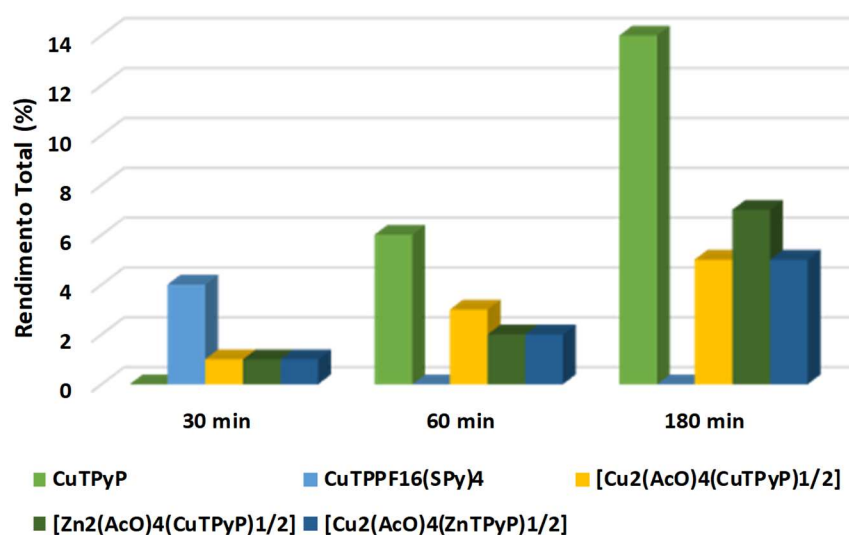


Figura 50 – Influência do tempo de reação no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno

Efeito da Quantidade de catalisador

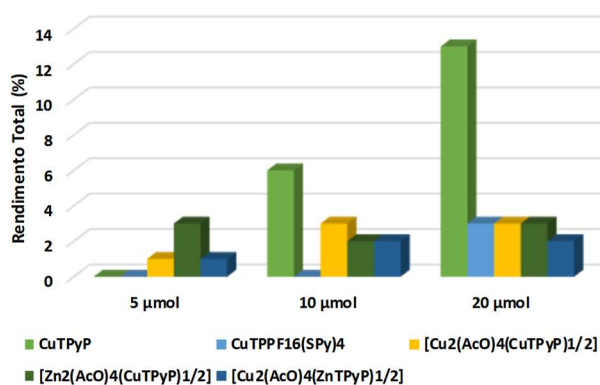
Para este estudo, alterou-se as quantidades de catalisador para 5, 10, 20 μmol (Tabela 10). Observou-se que ao adicionar menos quantidade de catalisador, este mantinha-se em solução no final da reação.

Tabela 10 – Influência da quantidade de catalisador no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno^[a]

Entrada	Catalisador	Cat. (μmol)	Rendimento (%)			Seletividade benzaldeído (%)	TON	TOF
			B. ^[b]	A.B. ^[c]	Total			
1		5	0	0	0	0	0	0
2	CuTPyP	10	5.2	0.9	6	85	31	31
3		20	11.9	1.9	13	86	35	35
4			5	0	0	0	0	0
5	CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄	10	0	0	0	0	0	0
6		20	3.35	0	3	100	17	17
7			5	0.5	0	1	100	5
8	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	10	3	0.4	3	89	17	17
9		20	3.2	0	3	100	8	8
10			5	3.1	0.1	3	98	64
11	[Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	10	2	0	2	100	21	21
12		20	2.9	0.1	3	98	15	15
13			5	1.1	0.3	1	77	29
14	[Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP) _{1/2}]	10	1.5	0	2	100	15	15
15		20	1.5	0.5	2	76	10	10

[a] Condições reacionais: tolueno (605 μL , 5 mmol) solução aq. 70% TBHP (692 μL , 1 eq.) e catalisador (10 μmol , 0.2 mol% vs. substrato) a uma temperatura de 120 °C, durante 1 hora. [b] Benzaldeído [c] Álcool benzílico

Este estudo demonstra que o rendimento total aumenta com a quantidade de catalisador. O sistema catalisado por **CuTPyP** apresenta, mais uma vez, os melhores resultados com um rendimento total de 13% (entrada 3 da Tabela 10) em comparação com os Por-PCs (**Figura 51**). No entanto, os Por-PCs são mais seletivos para o benzaldeído.


Figura 51 – Influência da quantidade de catalisador no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno

Efeito da adição de aditivos

Neste sistema catalítico foram testados diferentes aditivos (co-catalisadores) nomeadamente o TEMPO, o Hpca e o HNO₃. Neste estudo foi ainda avaliado o efeito da temperatura (80 °C e 120 °C) e da quantidade de aditivo (5, 25 e 50 μmol) (**Tabela 11**). Observaram-se alterações nas cores das soluções iniciais, na presença dos aditivos TEMPO e HNO₃, principalmente. Algumas reações realizadas com TEMPO, no final da reação, ficaram amarelas com degradação completa do catalisador, laranjas ou castanhas com o catalisador disperso a solução e as reações realizadas com HNO₃, estas tornaram-se verdes (quer no início quer no final da reação), laranjas ou amarelas com degradação completa do catalisador. As misturas reacionais que continham pequenas quantidades de aditivo HNO₃, foi possível observar o catalisador na solução. Nas reações catalisadas por Hpca observou-se pouca alteração na cor, à exceção daquelas em que foi aplicada uma maior quantidade de ácido.



Figura 52 – Aspeto das reações de oxidação peroxidativa do tolueno com A – [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}], TEMPO (5 μmol), 120 °C; B – CuTPyP, Hpca (5 μmol), 120 °C; C – [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}], HNO₃ (25 μmol), 80 °C

Tabela 11 – Influência dos aditivos no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno^[a]

Entrada	Catalisador	Aditivo	Aditivo (μmol)	Temp. (°C)	Rendimento (%)			Seletividade benzaldeído (%)	TON	TOF
					Benzaldeído	Álcool Benzílico	Total			
1	CuTPyP	TEMPO	25	80	4.7	0	5	100	24	24
2			5	80	3.4	0	3	100	17	17
3			25	120	4.4	0.4	5	92	24	24
4			50	120	0.3	0.2	1	65	2	2
5		Hpca	25	80	2.3	1.7	4	58	20	20
6			5	80	1.8	0.4	2	83	11	11
7			25	120	0	0	0	0	0	0
8			50	120	0	0	0	0	0	0
9		HNO ₃	25	80	0	0	0	0	0	0
10			5	80	2.4	1.4	4	64	19	19
11			25	120	0	0	0	0	0	0
12			50	120	0	0	0	0	0	0
13	CuTPPF ₁₆ (SPy) ₄	TEMPO	25	80	0	0	0	0	0	0
14			5	80	0.4	0	0.4	100	2	2
15			25	120	1.5	0	2	100	8	8
16			50	120	2.5	0	3	100	13	13
17		Hpca	25	80	0	0	0	0	0	0
18			5	80	0	0	0	0	0	0
19			25	120	0.9	0	1	100	4	4
20			50	120	2	0.8	3	71	14	14
21		HNO ₃	25	80	2.2	0.2	2	91	12	12
22			5	80	2.8	0.4	3	88	16	16
23			25	120	3.3	0.7	4	83	20	20
24			50	120	0	0	0	0	0	0
25	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	TEMPO	25	80	1.2	0	1	100	12	12
26			5	80	1.3	0	1	100	13	13
27			25	120	1.5	0	5	100	15	15
28			50	120	0.7	0	1	100	7	7

Tabela 11 (continuação) – Influência dos aditivos no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno^[a]

Entrada	Catalisador	Aditivo	Aditivo (μmol)	Temp. (°C)	Rendimento (%)			Seletividade benzaldeído (%)	TON	TOF	
					Benzaldeído	Álcool Benzílico	Total				
29	[Cu ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	Hpca	25	80	0.2	0	0.2	100	2	2	
30			5		2.7	0	3	100	27	27	
31			25	120	0.9	0	1	100	9	9	
32			50		1.4	0	1	100	14	14	
33		HNO ₃	25	80	1	0	1	100	10	10	
34			5		1.6	0	2	100	16	16	
35			25	120	2	0	2	100	20	20	
36			50		0.7	0	1	100	7	7	
37		TEMPO	25	80	0.2	0	0.2	100	2	2	
38			5		3.2	0	3	100	32	32	
39			25	120	6.7	0.1	7	99	67	67	
40			50		3.8	0.1	4	99	39	39	
41		[Zn ₂ (AcO) ₄ (CuTPyP) _{1/2}]	Hpca	25	80	2.3	0	2	100	24	24
42				5		1.4	0.4	2	79	17	17
43				25	120	1.4	0	1	100	14	14
44				50		8.5	1.6	10	84	102	102
45	HNO ₃		25	80	0.6	0	1	100	6	6	
46			5		2.3	0.1	2	98	23	23	
47			25	120	0.8	0	1	100	8	8	
48			50		0.6	0	1	100	6	6	
49	[Cu ₂ (AcO) ₄ (ZnTPyP) _{1/2}]	TEMPO	25	120	1.2	0	1	100	12	12	
50			50		1.1	0	1	100	11	11	
51		Hpca	25	120	0.9	0	1	100	9	9	
52			50		0.7	0	1	100	7	7	
53		HNO ₃	25	120	0.3	0	0.3	100	3	3	
54			50		2.7	0	3	100	27	27	

[a] Condições reacionais: tolueno (605 μL, 5 mmol) solução aq. 70% TBHP (692 μL, 1 eq.) e catalisador (10 μmol, 0.2 mol% vs. substrato) a uma temperatura de 120 °C durante 1 hora.

Não se estudou o efeito da temperatura e da quantidade de aditivo para o $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$, porque a quantidade de catalisador que disponha não foi suficiente para efetuar todos os ensaios.

Observa-se que, na presença de TEMPO, o rendimento total aumenta com o aumento da temperatura. Analisando o efeito deste aditivo para todos os catalisadores, verifica-se que de uma forma geral, este tem um efeito promotor nas reações (**Figura 53**). Para a reação catalisado por **CuTPyP** o rendimento total é mais elevado na ausência de aditivo e para o catalisador **CuTPPF₁₆(SPy)₄** os melhores resultados são obtidos na presença de TEMPO e uma temperatura de 120 °C. Os catalisadores Por-PCs, apresentam melhores resultados com a adição de TEMPO e a 120 °C, por exemplo no do catalisador $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ o rendimento total aumenta de 0% para 7%, quando se aumenta a temperatura de 80 °C para 120 °C, respetivamente (entrada 37 e 39 da Tabela 11).

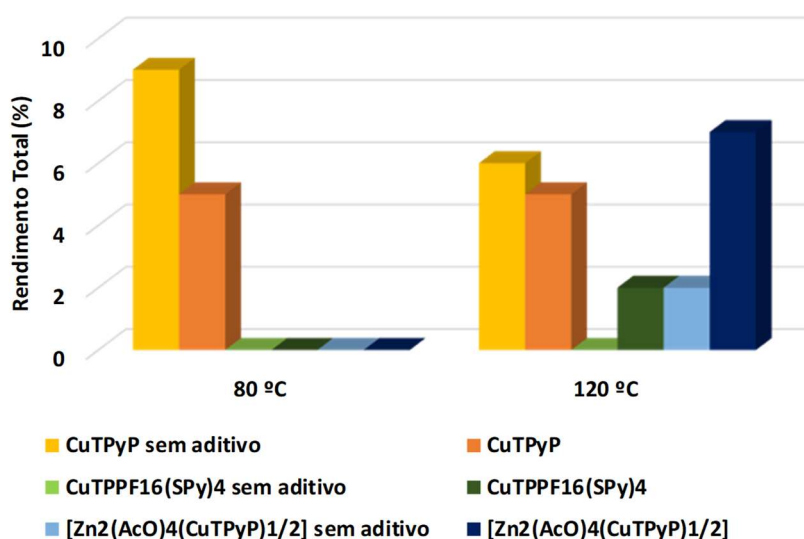


Figura 53 – Efeito da temperatura com o aditivo TEMPO no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno

Observa-se que ao aumentar a quantidade de TEMPO de 5 para 25 o rendimento total aumenta significativamente, notando-se que para quantidades maiores de aditivo o rendimento total diminui (**Figura 54**). Possivelmente, maiores quantidades de co-catalisador promovem mais rapidamente a oxidação do catalisador em vez da oxidação do substrato. Contudo, com a adição de TEMPO, observa-se um rendimento total máximo de 7% na presença de 25 μmol de $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ a 120 °C (entrada 39 da Tabela 11).

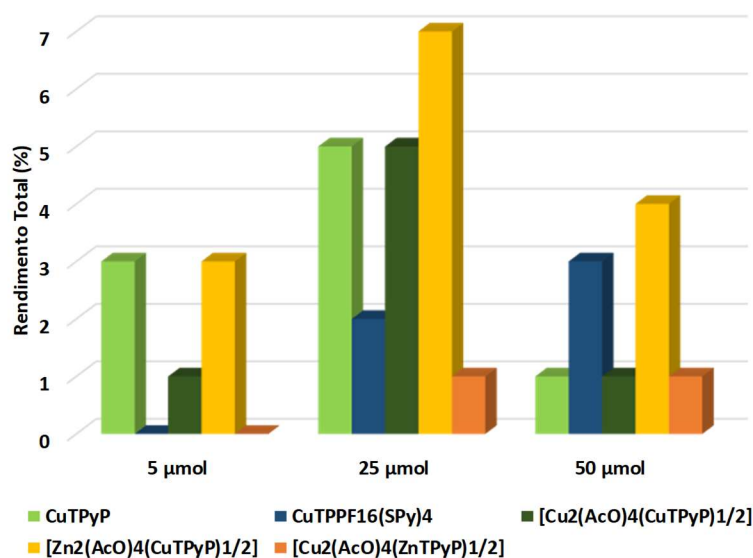


Figura 54 – Efeito da quantidade de aditivo TEMPO no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno

Verifica-se que, na presença de H₂pca, o rendimento total das reações aumenta quando se aumenta a temperatura de 80 °C para 120 °C, no entanto, esse efeito não é tão significativo como no caso do TEMPO. Para o catalisador **CuTPyP**, o aumento da temperatura tem um efeito inibidor. No caso dos catalisadores **CuTPPF16(SPy)₄** e **[Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}]** a reação apenas ocorre a 120 °C. De uma forma geral poderá dizer-se que a presença de ácido H₂pca tem um efeito inibidor nas reações de oxidação peroxidativa do tolueno (Figura 55).

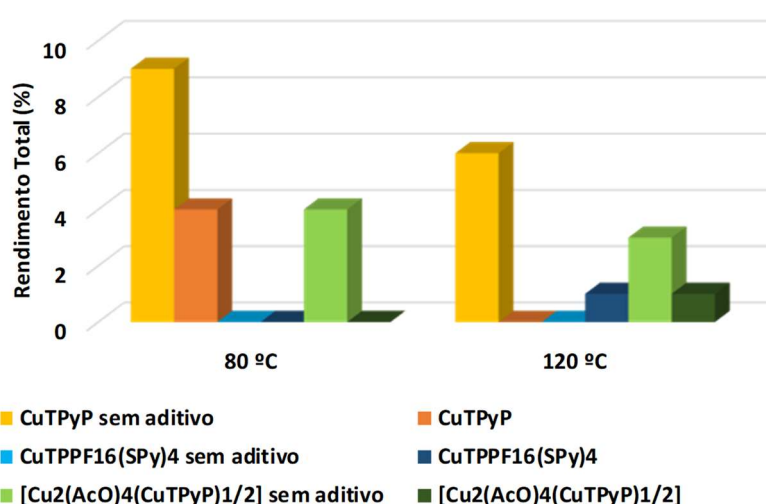


Figura 55 – Efeito da temperatura com o aditivo H₂pca no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno

O efeito da quantidade de Hpca nas reações, comparativamente com os outros aditivos, é pouco significativo, excetuado a reação catalisada por $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ ao qual foi possível obter-se aumento significativo no rendimento total com a adição de 50 μmol de ácido Hpca (**Figura 56**). Tal como se verificou com a adição de TEMPO, o rendimento total do catalisador $\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$ também aumenta com o aumento da adição de Hpca.

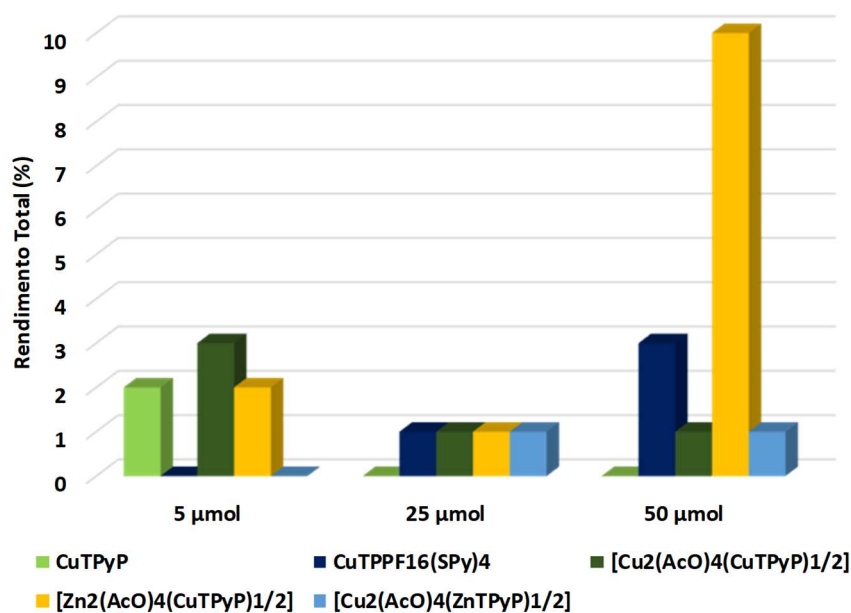


Figura 56 – Efeito da quantidade de aditivo Hpca no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno

Observa-se que, o efeito do HNO_3 aumenta ligeiramente os rendimentos totais com exceção da reação catalisada por CuTPyP que não apresenta qualquer rendimento com o aumento da temperatura. Comparando os catalisadores com e sem aditivo, de uma forma geral, obtêm-se melhores rendimentos sem a adição de HNO_3 (**Figura 57**).

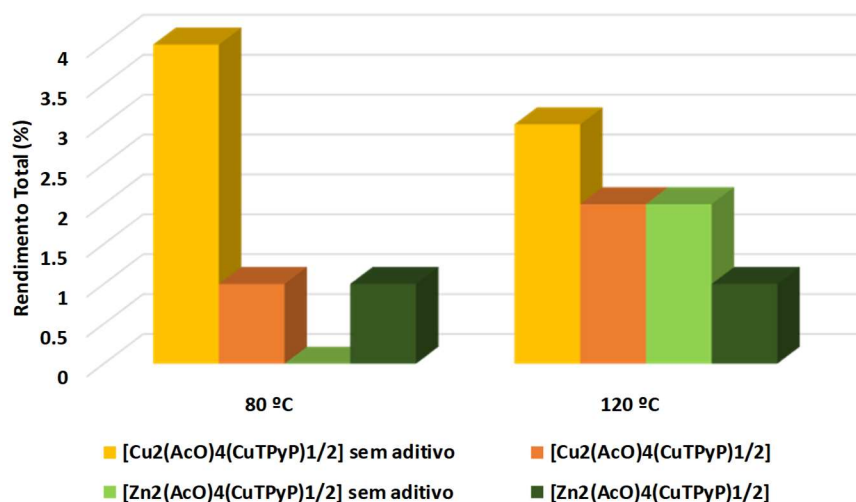


Figura 57 - Efeito da temperatura com o aditivo HNO₃ no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno

Observa-se que, para quantidades menores deste aditivo as conversões das reações catalisadas por CuTPyP, [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}] e [Zn₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}] são maiores. Para o catalisador [Cu₂(AcO)₄(ZnTPyP)_{1/2}] verifica-se um comportamento oposto: maiores quantidades de HNO₃ aumentam o rendimento total desta reação (Figura 58).

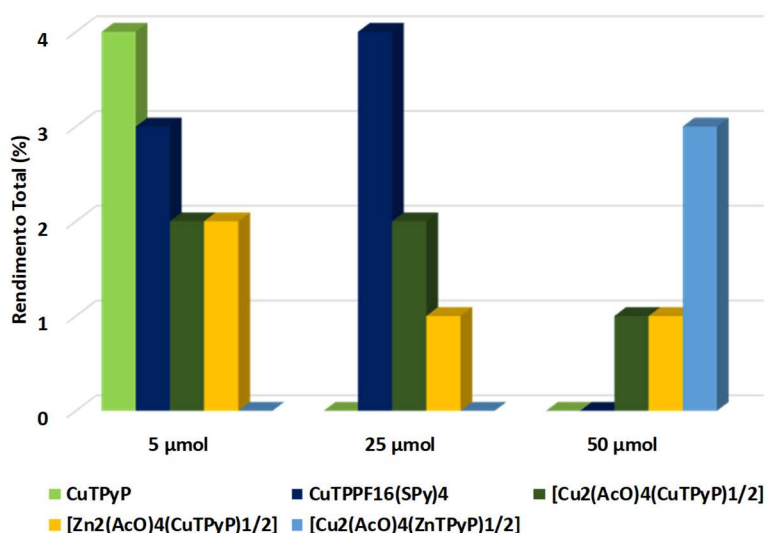


Figura 58 - Efeito da quantidade de aditivo HNO₃ no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do tolueno

3.5 Procedimento Experimental

3.5.1 Reagentes e equipamento

Os reagentes e solventes utilizados não sofreram qualquer processo de purificação *a priori*, tendo-se obtido comercialmente. Para a análise das amostras, utilizou-se uma coluna de cromatografia gasosa da GC Fisons MFC 8000 acoplada a um detetor FID Fisons EL 980 e coluna capilar e uma outra coluna de cromatografia gasosa PerkinElmer Clarus 500 utilizando hélio como gás de arraste. Os espectros UV-Vis foram obtidos num espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35 com um intervalo de comprimento de onda entre 190-1100 nm. Nas reações de (foto)catalise foram testados três tipos de lâmpadas: LED (5.5 W, 350 lm, 2700 K, FOXTER), halogénio (75 W, 520 lm, 2800 K, ORSAM) e halogénio (100 W, 12V, 2700-3500 K, Xenophot, ORSAM). Os testes catalíticos assistidos por micro-ondas foram realizados num reator MW Anton Paar Monowave 300 com um sistema rotacional e um detetor de temperatura infravermelha (IV), utilizando um tubo pirex com capacidade de 10 mL e um diâmetro interno de 13 cm.

3.5.2 Oxidação (foto)catalítica de álcool benzílico

Ensaio com H_2TPyP e $ZnTPyP$ durante 3 horas

Prepararam-se duas soluções de álcool benzílico (150 μ L, 1.4 mmol) contendo os catalisadores **H_2TPyP** (9 mg, 1% molar) e **$ZnTPyP$** (10 mg, 1% molar), respetivamente. Colocaram-se sob efeito da lâmpada LED 5.5 W (a uma distância de 24 cm das soluções), sob agitação magnética e à temperatura ambiente, durante 3 h (**Figura 59**). Observou-se, após centrifugação, que o catalisador se depositou no fundo deixando uma solução límpida e com tonalidade da metaloporfirina.



Figura 59 – Reação de foto-oxidação de álcool benzílico com H_2TPyP e $ZnTPyP$

Ensaio com H_2TPyP e solvente durante 20 horas

Prepararam-se duas soluções de álcool benzílico (1038 μL , 10 mmol), uma contendo H_2TPyP (9 mg, 1.4 mmol) e outra contendo acetonitrilo (3 mL) e H_2TPyP (9 mg, 1.4 mmol). Colocaram-se sob efeito da lâmpada LED 5.5 W (a uma distância de 24 cm das soluções), sob agitação magnética, durante 20 h, à temperatura ambiente. Na adição do solvente de extração adicionou-se 5 mL à reação sem adição de solvente e 2 mL à reação que continha, inicialmente, solvente.

Ensaio com $ZnTPyP$ e ar comprimido durante 6 horas

Preparou-se uma solução de álcool benzílico (1038 μL , 10 mmol) contendo $ZnTPyP$ (0.6 mg, 1 μmol) e fez-se borbulhar ar comprimido na solução. Colocou-se sob lâmpada LED 5.5 W (a uma distância de 10 cm da solução), sob agitação magnética, durante 20 h, à temperatura ambiente (**Figura 60**).

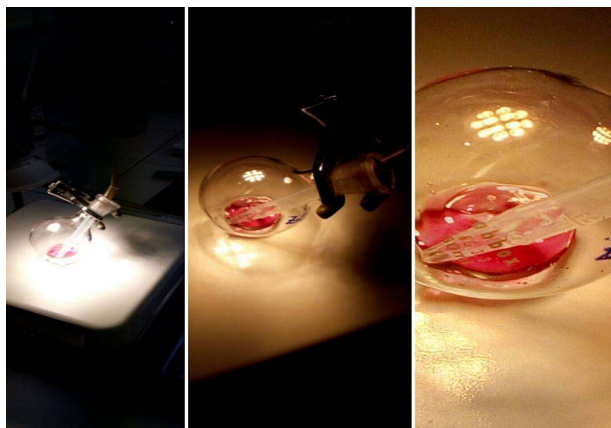


Figura 60 – Etapas da foto-oxidação do álcool benzílico com ZnTPyP borbulhando ar comprimido

3.5.3 Oxidação (foto)catalítica de 1-feniletanol

Ensaio com ZnTPyP e ZnTPPF₁₆(SPy)₄ durante 3 horas

Prepararam-se duas soluções de 1-feniletanol (1050 μ L, 8.7 mmol), uma contendo ZnTPyP (3.4 mg, 5 μ mol) e outra contendo ZnTPPF₁₆(SPy)₄ (7.1 mg, 5 μ mol), respetivamente. As soluções foram mantidas à temperatura ambiente, sob agitação magnética e a 26 cm de distância da lâmpada de halogénio 75 W, durante 3 horas (**Figura 61**). Observou-se que a lâmpada começou rapidamente a aquecer e mediu-se a temperatura entre as reações com um termómetro, verificando-se uma temperatura de 32 °C.



Figura 61 - Reação de oxidação de 1-feniletanol com os catalisadores ZnTPPF₁₆(SPy)₄ (esquerda) e ZnTPyP (direita)

Ensaio com ZnTPyP e H₂TPyP durante 20 minutos

Prepararam-se duas soluções com 1-feniletanol (1.2 mL, 10 mmol) contendo **ZnTPyP** (3.4 mg, 5 μ mol) e **H₂TPyP** (3 mg, 5 μ mol), respetivamente. De modo a dissolver o catalisador na solução, adicionou-se DMF (1 mL). Colocaram-se as duas soluções a 50 cm de distância da lâmpada de halogénio 100 W, pois esta lâmpada emitia uma luz muito forte e aquecia bastante (**Figura 62a**). As soluções ficaram sob agitação e a 30 °C (calor emitido pela lâmpada, medido com um termómetro), durante, aproximadamente, 20 minutos, tendo-se observado um aquecimento excessivo, pelo que se parou a reação. No entanto, havendo luz solar nesse dia, aproveitou-se para colocar as reações sob a luz solar durante, aproximadamente, 2 h (tempo disponível de luz solar) (**Figura 62b**).

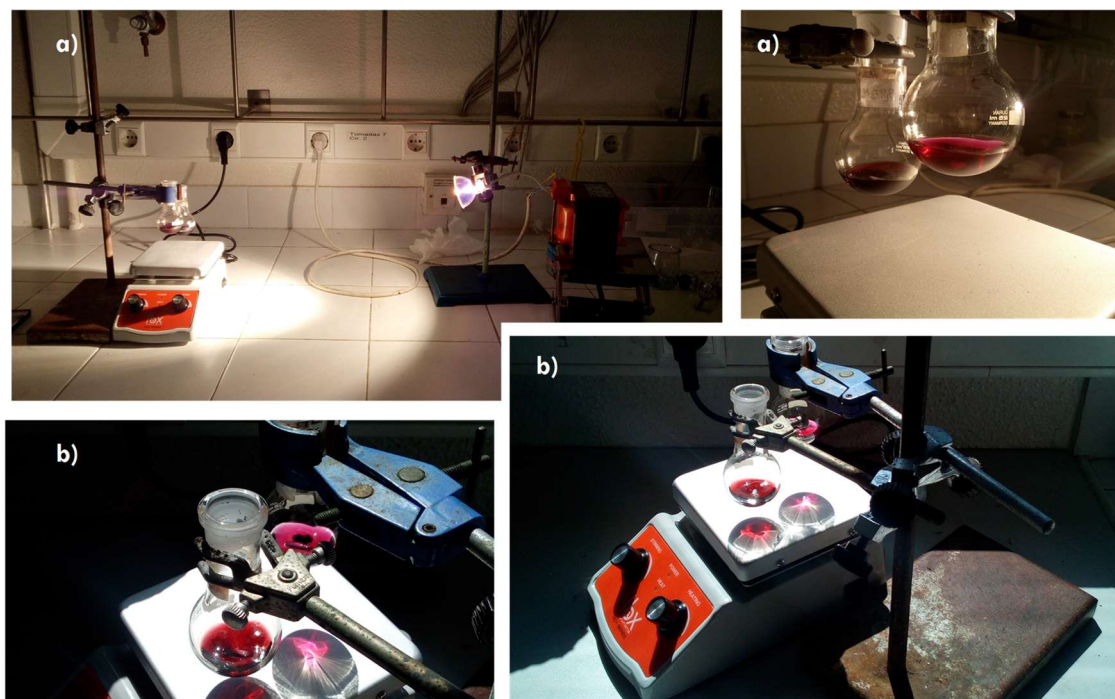


Figura 62 – Reação de oxidação de 1-feniletanol com ZnTPyP e H₂TPyP; a) com exposição à lâmpada de halogénio 100 W; b) com exposição à luz solar

Ensaio com DPiBF

Prepararam-se duas soluções de DCM/MeOH (85:15, 50 mL) contendo **ZnTPyP** (0.5 μ mol/dm³) e **DPiBF** (50 μ mol/dm³), respetivamente. Retirou-se 1.75 mL da solução de DPiBF e 1.25 mL da solução da porfirina para uma célula de vidro de 1 cm³. A célula de vidro foi irradiada pela lâmpada de halogénio 100 W utilizando um filtro de vidro para

cortar os comprimentos de onda <540 nm, à temperatura ambiente e com agitação magnética. Durante os primeiros 15 segundos a solução foi analisada de 3 em 3 segundos, no espectrofotómetro de UV-Vis no comprimento de onda 440 nm, passando a analisar-se de 2 em 2 minutos até ao desaparecimento da banda característica do DPiBF.

Ensaio com ZnTPyP

Preparou-se uma solução saturada de metaloporfirina ZnTPyP (1.9 mM) em 1-feniletanol (15 mL, 124 mmol) com ZnTPyP (2 mg, 3 µmol). Dissolveu-se previamente a metaloporfirina no substrato em banho de ultrassons a 80 °C durante 10 minutos até a solução apresentar-se límpida e sem depósito sólido. Permaneceu em repouso durante a noite e não havendo depósito de catalisador no fundo, retirou-se 2 mL da solução para uma célula de vidro, diluído-se a amostra com 1 mL de 1-feniletanol. Irradiou-se a célula com a lâmpada de halogénio 100 W a uma distância de aproximadamente 70 cm, sob agitação e à temperatura ambiente. Durante a reação, foram retiradas alíquotas (ca. 100 µL) de solução para um *eppendorf* nos intervalos de tempo: 3, 6, 15, 30, 45, 60 e 120 minutos e analisadas no final por CG.

3.5.4 Oxidação por radiação micro-ondas

Oxidação peroxidativa do 1-feniletanol

A reação foi realizada num tubo pirex com capacidade de 10 mL e 13 cm de diâmetro interno onde se preparou uma solução de 1-feniletanol (600 µL, 5 mmol) com TBHP, aq. 70% (692 µL, 5 mmol) e o catalisador (CuTPyP, CuTPPF₁₆(SPy)₄, [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}], [Zn₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}] ou [Cu₂(AcO)₄(ZnTPyP)_{1/2}]) (10 µmol, 0.2 mol-% vs. substrato). Colocou-se o tubo no reator micro-ondas sob agitação magnética constante (600 r.p.m.) e uma potência de 20 W, aproximadamente. Estudou-se a influência de vários parâmetros como a temperatura (80 °C e 120 °C), o tempo de reação (30, 60 e 180 min), quantidade de catalisador (5, 10, 20 µmol), aditivo (TEMPO, Hpca e HNO₃) e quantidade de aditivo (5, 25 e 50 µmol). Em todas as reações, com a adição do solvente, o catalisador precipitou no fundo do tubo reacional. Verificou-se o pH das soluções antes e após a reação, não havendo alterações (pH entre 5 e 6) a não ser quando a adição de HNO₃ em que o pH passou para 3.

Oxidação peroxidativa do tolueno

A reação foi realizada num tubo pirex com capacidade de 10 mL e 13 cm de diâmetro interno onde se preparou uma solução de tolueno (605 μ L, 5 mmol) com TBHP, aq. 70% (692 μ L, 5 mmol) e o catalisador (CuTPyP, CuTPPF₁₆(SPy)₄, [Cu₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}], [Zn₂(AcO)₄(CuTPyP)_{1/2}] ou [Cu₂(AcO)₄(ZnTPyP)_{1/2}]) (10 μ mol, 0.2 mol-% vs. substrato). Colocou-se o tubo no reator micro-ondas sob agitação magnética constante (600 r.p.m.) e uma potência de 20 W, aproximadamente. Estudou-se a influência de vários parâmetros tais como temperatura (80°C e 120 °C), tempo de reação (30, 60 e 180 min), quantidade de catalisador (5, 10, 20 μ mol), aditivo (TEMPO, Hpca e HNO₃) e quantidade de aditivo (12.5, 25 e 50 μ mol). Em todas as reações, com a adição do solvente, o catalisador precipitou nas paredes do tubo reacional. A maior parte das soluções finais apresentavam uma coloração amarela transparente tendo o catalisador degradado completamente, quer na presença de metaloporfirinas quer na presença de Por-PCs. Nas reações em que se utilizou o catalisador contendo Zn(II) metaloporfirínico, no final, as reações apresentavam coloração roxa ou cor de rosa escuro. Verificou-se o pH das soluções antes e após a reação, não havendo alterações (pH = 5) a não ser quando a adição de HNO₃ em que o pH passou para 3.

3.5.5 Análise de Produtos

Os ensaios resultantes das reações de oxidação estudadas foram analisados por cromatografia gasosa. Após a obtenção dos cromatogramas procedeu-se a uma análise quantitativa dos ensaios através do método da curva de calibração. Este método consiste em preparar soluções padrão com quantidades conhecidas de produto, substrato, padrão interno e solvente. A partir dos cromatogramas dessas soluções, calcula-se a razão das áreas dos picos do produto e do substrato relativamente à área do padrão interno. Traçam-se duas retas de calibração, uma para o produto e outra para o substrato. Ambas têm como base os valores das concentrações conhecidas do produto ou do substrato (valores colocados em abcissas) e a razão entre as áreas do produto ou substrato com o padrão interno (valores colocados em ordenadas). Através das retas de calibração calcula-se o declive cujo valor irá ser utilizado para os cálculos de rendimento (mol de produto/mol de substrato), do TON (número de mol do produto/ número de mol de catalisador) e do TOF (TON/tempo de reação).

$$TON = \frac{n^{\circ} \text{ mol produto}}{n^{\circ} \text{ mol catalisador}} \quad (20)$$

$$TOF = \frac{TON}{\text{Tempo de reação (h)}} \quad (21)$$

Para a análise dos produtos adiciona-se à mistura reacional o solvente de extração (acetonitrilo ou éter dietílico) e o padrão interno (acetofenona ou benzaldeído ou cicloheptanona). Para as reações de foto-oxidação do álcool benzílico, adicionou-se 5 mL de acetonitrilo e 75 µL de acetofenona, para as reações de oxidação 1-feniletanol adicionou-se 5 mL de acetofenona e 300 µL de benzaldeído e para as reações de oxidação do tolueno adicionou-se 10 mL de éter dietílico e 90 µL de cicloheptanona. Após a adição agita-se por 5 minutos. Desta solução é retirada uma pequena amostra (*ca.* 1 mL) para ser analisada por cromatografia gasosa (CG). Injeta-se, para análise, *ca.* 0.4 µL dessa solução na CG. O programa de temperaturas utilizado nos testes de CG está representado na **Figura 63**.

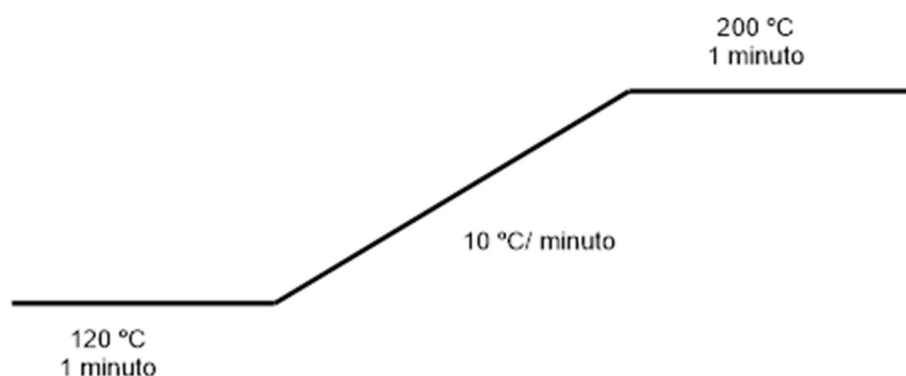


Figura 63 – Programa de temperaturas utilizado nos ensaios de CG, Temperatura inicial = 120 °C, intervalo de tempo inicial = 1 min (isotérmica), rampa de aquecimento = 10 °C/min, Temperatura final = 200 °C, intervalo de tempo final = 1 min (isotérmica).

A temperatura do detetor é de 250 °C e a do injetor de 240 °C (divisor de fluxo 1:50), em todos os ensaios. O gás de arraste utilizado é sempre hélio ($P = 140$ kPa) e a mistura de gases no detetor de ionização de chama é hidrogénio e ar comprimido ($P = 75$ e 85 kPa, respetivamente).

Na análise das reações de foto-oxidação do álcool benzílico, observou-se o tempo de retenção do benzaldeído (produto) a 5.1 minutos, o do álcool benzílico (substrato) a 8.7 minutos e o da acetofenona (padrão interno) a 6.4 minutos (valores aproximados). As

retas de calibração obtidas para o produto e para o substrato foram de $y = 3.447x$ e de $y = 4.722x$, respetivamente ($y =$ razão de áreas dos picos do produto ou do substrato/padrão interno, $x =$ concentração molar do produto ou do substrato).

Na análise das reações de oxidação do 1-feniletanol, observou-se o tempo de retenção do benzaldeído (padrão interno) a 4.9 minutos, da acetofenona (produto) a 6.1 minutos e do 1-feniletanol (substrato) a 7.7 minutos (valores aproximados). As retas de calibração obtida para o produto e o substrato foram de $y = 3.1007x$ e de $y = 3.2437x$, respetivamente ($y =$ razão de áreas dos picos do produto ou do substrato/padrão interno; $x =$ concentração molar do produto ou do substrato).

Na análise das reações de oxidação do tolueno, observou-se o tempo de retenção do benzaldeído (produto) a 5.1 minutos, do álcool benzílico (produto) a 8.7 minutos, da cicloheptanona (padrão interno) a 3.9 minutos e do tolueno (substrato) a 2.4 minutos (valores aproximados). A reta de calibração obtida para o benzaldeído, o álcool benzílico e o tolueno foram de $y = 11.699x$, $y = 10.847x$ e de $y = 20.823x$, respetivamente ($y =$ razão de áreas dos picos dos produtos ou do substrato/padrão interno; $x =$ concentração molar dos produtos ou substrato).

Conclusão

Durante este trabalho foram sintetizados 4 novos materiais: $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$, $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$, $[\text{Cu}_2(\text{AcO}_2)_4(\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$ e $[\text{Zn}_2(\text{AcO}_2)_4(\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$. Para além dos novos materiais, foram sintetizados outros já presentes na literatura: CuTPyP , $\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$, $\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$ e $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$.

Todos os catalisadores sintetizados, com exceção de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$ e $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4)_{1/2}]$, foram caracterizados pelas técnicas de espectrofotometria de UV-Vis, espectrometria ATR-FTIR, difração de RX de pós, SEM e TEM.

Os compostos CuTPyP , $\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$, $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$, $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ e $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$, foram testados como catalisadores nas reações de oxidação de 1-feniletanol e tolueno assistidas por radiação micro-ondas (20 W, aproximadamente) utilizando TBHP (sol. aq. 70%), como agente oxidante. Foi estudado o efeito de vários parâmetros reacionais tais como a temperatura, o tempo de reação, a quantidade de catalisador, a adição de aditivo variando também a temperatura e a quantidade de aditivo.

Na reação de oxidação do 1-feniletanol, comparando os rendimentos obtidos pelas metaloporfirinas, concluiu-se que a catálise é favorecida com a presença de metaloporfirinas mais robustas sendo estas mais resistentes à degradação oxidativa. Comparando os rendimentos obtidos pelas supermoléculas, Por-PCs, concluiu-se que o $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ e o $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ exibem um comportamento catalítico similar, sugerindo que o Zn(II) quando coordenado na periferia do CuTPyP não afeta a atividade catalítica, contrariamente ao que se observa com o catalisador $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ em que a atividade catalítica é relativamente mais elevada, sugerindo que o Cu(II) coordenado na periferia da metaloporfirina, está mais desimpedido para catalisar a reação. Ao comparar a atividade catalítica entre as metaloporfirinas e os Por-PCs, concluiu-se que estes últimos são mais ativos o que poderá ser explicado pelo maior número de centros metálicos presentes capazes de interagir com o oxidante. Em termos de condições favoráveis à reação, concluiu-se que, apesar de se obter rendimentos mais baixos, a reação deverá ocorrer a 80 °C de modo a não degradar o catalisador permitindo a sua reutilização. Em relação ao tempo de reação, os Por-PCs conseguem rendimentos elevados (acima dos 50%) em 30 minutos de reação, o que os torna ideais

Conclusão

não só pela energia que é consumida por hora como também pela quantidade de produto que é produzido por hora (em termos industriais). A quantidade de catalisador é um parâmetro importante, no sentido de diminuir os custos com a matéria-prima pelo que o ideal seria utilizar a menor quantidade possível. Neste sentido, verifica-se que quantidades pequenas de catalisador originam bons rendimentos. Por fim, conclui-se que a adição de TEMPO (5 a 25 μmol) promove, por um lado, as reações catalisadas por Por-PCs a 80°C, mas por outro, inibe as reações catalisadas pelas metaloporfirinas. A adição de HNO_3 promove exponencialmente as reações a 120 °C em quantidades controladas (5 a 25 μmol).

Na reação de oxidação do tolueno, obteve-se um rendimento total máximo de 14%, sendo as reações bastante seletivas para o benzaldeído. Comparando os rendimentos obtidos pelas metaloporfirinas, concluiu-se que a catálise é favorecida pela presença de metaloporfirinas menos substituídas não sendo, no entanto, tão seletivas quanto as metaloporfirinas mais substituídas. Comparando os rendimentos obtidos pelos Por-PCs, concluiu-se que o $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ é mais ativo em contraste com $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$ e $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$ (rendimentos totais máximos de 4%), sugerindo que o Zn(II) coordenado na periferia do **CuTPyP** aumenta a atividade. Entre as metaloporfirinas e os Por-PCs, concluiu-se que ambos não apresentam diferenças catalíticas significativas. Conclui-se que a temperatura não influencia muito os rendimentos das reações, tendo em conta que, em algumas reações em ambas as temperaturas (80 °C e 120 °C), o catalisador se degradou completamente. O efeito do tempo de reação aumenta o rendimento total, em particular na presença de **CuTPyP** que apresenta um rendimento total de 14% ao fim de 3h, porém a seletividade do benzaldeído é afetada pela formação do segundo produto maioritário, o álcool benzílico, ou seja, maior tempo de reação resulta numa maior degradação dos catalisadores por reação prolongada. Verificou-se que, quantidades maiores de catalisador beneficiam a catálise, principalmente na presença de **CuTPyP**, bem como a formação de álcool benzílico. Por fim, concluiu-se que a adição de um aditivo conduz a reação de oxidação do tolueno no sentido da formação do benzaldeído obtendo-se seletividades de 100% com todos os catalisadores. A adição de TEMPO (5 a 25 μmol) aumenta a atividade dos catalisadores, em particular para os Por-PCs a 120 °C e a adição de HNO_3 beneficia as reações da mesma forma que o aditivo TEMPO, as reações a 120 °C em quantidades controladas (5 μmol).

A adição de Hpca, demonstrou ter um efeito pouco significativo tanto na reação de oxidação do 1-feniletanol como na reação de oxidação do tolueno.

Conclusão

Perspetivas Futuras

Este trabalho de investigação encontra-se ainda numa fase inicial, no que diz respeito à (foto)catálise. Futuramente, pretende-se dar continuidade aos estudos (foto)catalíticos utilizando uma lâmpada mais adequada e estudar a influência de vários parâmetros como o tipo de oxidante, a temperatura da reação, o tempo de reação e, se tal se justifique, a adição de aditivos. Após otimização das condições reacionais, pretende-se estudar a reprodutibilidade e a reciclagem dos materiais.

No que diz respeito aos estudos peroxidativos em micro-ondas, futuramente, pretende-se otimizar os resultados obtidos e realizar novos ensaios explorando outros oxidantes verdes como por exemplo, o peróxido de hidrogénio e a catálise básica. Após reunir as condições ótimas, pretende-se estudar a reprodutibilidade dos (foto)catalisadores bem como a sua reciclagem.

Caso se verifique a obtenção de rendimentos elevados, pretende-se aplicá-los na indústria como catalisadores em processos de oxidação limpos e verdes.

Comunicações

Durante a realização do trabalho experimental, divulgou-se através de comunicações por painel em Encontros Científicos e publicados em livros de resumos. Encontra-se também em fase de preparação de 2 artigos científicos.

COMUNICAÇÕES POR PAINEL

Alegria, E.C.B.A, Fonte, D., Figueira, F., Pombeiro, A.J.L., Tomé, J.P.C, *Electrochemical behaviour of known Cu(II) and Zn(II) metalloporphyrins*, 22º Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, Universidade dos Açores, 19-22 Junho, **2017**, Ponta Delgada, Açores, Portugal.

Fonte, D., Figueira, F., Pombeiro, A.J.L., Tomé, J.P.C, Alegria, E.C.B.A, *Copper metalloporphyrins as catalysts for microwave-assisted oxidation of secondary alcohols*, 25º Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, 16-19 Julho, **2017**, Lisboa, Portugal.

Fonte, D., Figueira, F., Pombeiro, A.J.L., Guedes da Silva, M.F.C., Tomé, J.P.C, Alegria, E.C.B.A, *The influence of different additives on the catalytic activity of copper metalloporphyrins towards 1-phenylethanol oxidation*, 1º Encontro do Colégio de Química, Reitoria da Universidade de Lisboa, 20-21 Julho, **2017**, Lisboa, Portugal.

Fonte, D., Figueira, F., Pombeiro, A.J.L., Guedes da Silva, M.F.C., Tomé, J.P.C, Alegria, E.C.B.A, *Microwave-assisted peroxidative oxidation of toluene catalysed by copper metalloporphyrins*, International Symposium on Synthesis and Catalysis, Universidade de Évora, 5-9 Setembro, 2017, Évora, Portugal

Referências Bibliográficas

- [1] Barona-Castaño, J.C., Carmona-Vargas, C.C., Brocksom, T.J., Oliveira, K.T., *Molecules* **21**, 2016, 310.
- [2] Uddin, J., *Macro To Nano Spectroscopy*, Capítulo 6, InTech, 2012.
- [3] Cavaleiro, J.A.S., Smith, K.M., *Rev. Port. Quím.*, **31**, 1989, 29.
- [4] Moss, G.P., *Pure Appl. Chem.*, **59**(6), 1987, 779.
- [5] McCleverty, J.A., Connelly, N.G., *Nomenclature of Inorganic Chemistry II: Recommendations 2000*, Royal Society of Chemistry, 2010, 36.
- [6] Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R., *The Porphyrin Handbook: Synthesis and organic chemistry*, Volume 1, Academic Press, 2000.
- [7] Dolphin, D., *The Porphyrins: Structure and Synthesis Parte A*, Volume 1, Academic Press, 1978.
- [8] Rothmund, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1936, 625.
- [9] Rothmund, P., Menotti, A.R., *ibid*, **63**, 1941, 267
- [10] Adler, A.; Longo, F. R.; Shergalis, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1964, 3145
- [11] Adler, A. D., Longo, F. R., Finarelli, J. D., Goldmacher, J., Assour, J.; Korsakoff, L. *J. Org. Chem.*, **32**, 1967, 476.
- [12] Datta-Gupta, N., Bardos, T.J., *J. Heterocycl. Chem.*, **3**, 1966, 495.
- [13] Longo, F.R., Finarelli, M.G., Kim, J.B., *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 1969, 927.
- [14] Gonsalves, A., Pereira, M. M., *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 1985, 931.
- [15] Lindsey, J.S., Schreiman, I.C., Hsu, C., Kearney, P.C., Marguerettaz, A.M., *J. Org. Chem.*, **52**, 1987, 827.
- [16] Gonsalves, M. D. R., Varejão, J.M.T.B., Pereira, M.M., *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 1991, 635.
- [17] Petit, A., Loupy, A., Mairlard, P., Momenteau, M., *Synthetic Comm.*, **22**, 1992, 1137.
- [18] Chauhan, S.M.S., Sahoo, B.B., Srinivas, K.A., *Synthetic Comm.*, **31**(1), 2001, 33.
- [19] Nascimento, B.F.O., Pineiro, M., Gonçalves, A.M.A.R, Silva, M.R., Beja, A.M., Paixão, J.A., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **11**, 2007, 77.
- [20] De Paula, R., Faustino, M.A.F., Pinto, D.C.G.A., Neves, M.G. P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., *J. Heterocycl. Chem.*, **45**, 2008, 453.
- [21] Kadish, K.M., Smith, K.M., Guillard, R., *The Porphyrin Handbook: Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry*, Volume 3, Academic Press, 2000.
- [22] Biesaga, M., Pyrzyńska, K., Trojanowicz, M., *Talanta*, **51**, 2000, 209.
- [23] Adler, A., Longo, F.R., Kampas, F., Kim, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1970, 2443.

Referências Bibliográficas

- [24] Gomes, M., Woranovicz-Barreira, S., Faustino, M., Fernandes, R., Neves, M., Tomé, A., Gomes, N., Almeida, A., Cavaleiro, J., Cunha, A., Tomé, J., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **10**, 2011, 1735.
- [25] Zoltan, T., Vargas, F., López, V., Chávez, V., Rivas, C., Ramírez, A., *Spectrochim. Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **135**, 2015, 747.
- [26] Megnin, F., Faustino, P.J., C. Lyon, R.C., Lelkes, P.I., Cohen, J.S., *Biochim. Biophys. Acta*, **929**, 1987, 173.
- [27] Ricchelli, F., *J. Photochem. Photobiol. B*, **29**, 1995, 109.
- [28] Alves, E., Faustino, M.A.F., Neves, M.G.P.M.S., Cunha, A., Nadais, H., Almeida, A. *J. Photochem. Photobiol. C*, **22**, 2015, 34.
- [29] Meunier, B., *Chem. Rev.*, **92**(6), 1992, 1411.
- [30] Natale, C.D., Macagnano, A., Repole, G., Saggio, G., D'Amico, A., R. Paolesse, R., Boschi, T., *Mater. Sci. Eng. C*, **5**, 1998, 209.
- [31] Groves, J.T., Viskif, P., *J. Org. Chem*, **55**, 1990, 3628.
- [32] Castro, K.A.D.F., Silva, S., Pereira, P.M.R., Simões, M.Q., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Wypych, F., Tomé, J.P.C., Nakagaki, S., *Inorg. Chem.*, **54**, 2015, 4382.
- [33] Castro, K.A.D.F., Rodrigues, J.M., Mendes, R.F., Neves, M.G.P.M.S., Simões, M.M.Q., Cavaleiro, J.A.S., Paz, F.A.A., Tomé, J.P.C., Nakagaki, S., *J. Catal.*, **344**, 2016, 303.
- [34] Rybicka-Jasińska, K., Łukasz W. Ciszewska, L.W., Gryko, D.T., Gryko, D., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **20**, 2016, 76.
- [35] Simonneaux, G., Maux, P.L., Ferrand, Y., Rault-Berthelot, J., *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 2006, 2212.
- [36] Fleischer, E.B., *Acc. Chem. Res.*, **3**(3), 1970, 105.
- [37] Gottfried, J.M., *Surf. Sci. Rep.*, **70**, 2015, 259.
- [38] Beletskaya, I., Tyurin, V.S., Tsivadze, A.Y., Guillard, R., Stern, C., *Chem. Rev.* **109**, 2009, 1659–1713
- [39] Zheng, W., Shan, N., Yu, L., Wang, X., *Dyes Pigm.*, **77**, 2008, 153.
- [40] Smith, K., *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Capítulo 10, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1975.
- [41] Gouterman, M., *J. Chem. Phys.*, **30**, 1959, 1139.
- [42] Dodziuk, H. *Introduction to Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [43] Zhou, C., Gan, L., Zhang, Y., Zhang, F., Wang, G., Jin, L., Geng, R., *Sci China Ser B-Chem*, **52**(4), 2009, 415.
- [44] Robin, A.Y; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev*, **250**, 2006, 2127.
- [45] Zang, T., Lin, W., *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 2014, 5982.
- [46] Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M., *Microporous Mesoporous Mater.*, **73**, 2004, 3.

- [47] Shultz, A.M., Farha, O.K., Hupp, J.T., Nguyen, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2009, 4204.
- [48] Silva, P., Vilela, S.M.F., Tomé, J.P.C., Filipe, A., Paz, A., *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 2015, 6774.
- [49] Batten, S.R., Champness, N.R., Chen, X.M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M.P., Reedijk, J., *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 2012, 3001.
- [50] Biradha, K., Ramanan, A., Vittal, J.J., *Cryst. Growth Des.*, **9**(7), 2009, 2969.
- [51] IUPAC, Project nº 2009-02-2-200, consultada em 17 agosto de 2017: https://iupac.org/projects/project-details/?project_nr=2009-012-2-200
- [52] Batten, S.R., Champness, N.R., Chen, X.M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M.P., Reedijk, J., *Pure Appl. Chem.*, **85**(8), 2013, 1715.
- [53] Lee, J.Y., Farha, O.K., Roberts, J., Scheidt, K.A., Nguyen, S.B.T., Hupp, J., *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2009, 1450.
- [54] MacGillivray, L.R., *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*, Capítulo 2, John Wiley & Sons, 2010.
- [55] Braga, A.A.C., Morgon, N.H., *Quim. Nova*, **30**(1), 2007, 178.
- [56] James, S.L., *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 2003, 276.
- [57] Férey, G. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 2008, 191.
- [58] Choi, J.Y., Kim, J., Jhung, S.H., Kim, H.K., Chang, J.S., Chae, H.K., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27**(10), 2006, 1523.
- [59] Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D., Yan, Y., *Microporous Mesoporous Mater.*, **58**, 2003, 105.
- [60] Zou, C.; Wu, C.D., *Dalton Trans.*, **41**, 2012, 3879.
- [61] Hagrman, D., Hagrman, P.J., Zubieta, J., *Angew. Chem. Int.*, **38**(21), 1999, 3165.
- [62] Abrahams, B.F., Hoskins, B.F., Robson, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1991, 3606.
- [63] Lin, K.J., *Angew. Chem. Int.*, **38**(18), 1999, 2730.
- [64] Johnson, J.A., Zhang, X., Reeson, T.C., Chen, Y.S., Zhang, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(45), 2014, 15881.
- [65] Takaishi, S., DeMarco, E. J., Pellin, M. J., Farha, O. K., Hupp, J.T., *Chem. Sci.*, **4**, 2013, 1509.
- [66] Wang, X.S., Chrzanowski, M., Wojtas, L., Yu-Sheng Chen, Y.S., Ma, S., *Chem. Eur. J.*, **19**, 2013, 3297.
- [67] Leal, O., Anderson, D.L., Bowman, R.G., Basolo, F., Burwell Jr., R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1975, 5125.
- [68] Battioni, P., Lallier, J.P., Barloy, L., Mansuy, D., *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 1989, 1149.
- [69] Cooke, P.R., Lindsay Smith, J.R., *J. Chem. Soc, Perkin Trans.*, **1**, 1994, 1913.
- [70] Evans, S.V., Lindsay Smith, J.R. *J. Chem. Soc, Perkin Trans.*, **2**, 2001, 174.

Referências Bibliográficas

- [71] Schiavon, M.A., Yamamoto, Y., Nascimento, O.R., Assis, M.D., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **174**, 2001, 213.
- [72] Nakamura, M., Tatsumi, T., Tominaga, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1990, 3334.
- [73] Battioni, P., Iwaneiko, R., Mansuy, D., Mlodnicka, T., Polowicz, J., Sanchez, J., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **109**, 1996, 91.
- [74] Li, Z., Xia, C.G., Zhang, X.M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **185**, 2002, 47.
- [75] Liu, C.J., Li, S.G., Pang, W.Q., Che, C.M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 65.
- [76] Cady, S.S., Pinnavaia, T.J., *Inorg. Chem.*, **17**, 1978, 1501.
- [77] Barloy, L., Battioni, P., Mansuy, D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1365.
- [78] Martinez-Lorente, M.A., Battioni, P., Kleemiss, W., Bartoli, J.F., Mansuy, D., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **113**, 1996, 343.
- [79] Collman, J.P., Ennis, M.S., Offord, D.A., Chang, L.L., Griffin, J.H., Griffin, *Inorg. Chem.*, **35**, 1996, 1751.
- [80] Kim, Y.H., Choi, S.K., Park, S.M., Nam, W., Kim, S.J., *Inorg. Chem. Commun.*, **5**, 2002, 612.
- [81] Deniaud, D., Schöllorn, B., Mansuy, D., Rouxel, J., Battioni, P., Bujoli, B. *Chem. Mater.*, **7**, 1995, 995.
- [82] Deniaud, D., Spyroulias, G.A., Bartoli, J.F., Mansuy, D., Pinel, C., Odobel, F., Bujoli, B. *N. J. Chem.*, 1998, 901.
- [83] Pereira, C.F., Simões, M.M., Tomé, J.P.C., Almeida Paz, F.A., *Molecules*, **21**, 2016, 1348.
- [84] Suslick, K.S., Bhyrappa, P., Chou, J.-H., Kosal, M.E. Nakagaki, S., Smithenry, D.W., Wilson, S., *Acc. Chem. Res.* **38**, 2005, 283.
- [85] Rybicka-Jasińska, K., Shan, W., Zawada, K., Kadish, K., Gryko, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **138**(47), 2016, 15451.
- [86] Johnson, J.A., Luo, J., Zhang, X., Chen, Y.S., Morton, M., Echeverría, E., Torres, F.E., Zhang, J., *ACS Catal.*, **5**(9), 2015, 5283.
- [87] Liu, Y., Howarth, A.J., Hupp, J.T., Farha, O.K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 2015, 9001.
- [88] Zeitler, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2009, 9785.
- [89] Fernandez, L., Esteves, V.I., Cunha, A., Schneider, R.J., Tomé, J.P.C., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **20**, 2016, 2.
- [90] Romero, N., Nicewicz, D., *Chem. Rev.*, **116**(17), 2016, 10075.
- [91] Xi, Y., Yia, H., Lei, A., *Chem. Org. Biomol. Chem.*, **11**, 2013, 2387.
- [92] Carloni, P., Damiani, E., Greci, L. Stipa, P., *Res. Chwm. Intermed.*, **19**(5), 1993, 395.
- [93] DeRosa, M.C., Crutchley, R.J., *Coord. Chem. Rev.*, **233**, 2002, 351.
- [94] Fückel, B., Roberts, D.A., Cheng, Y.Y., Clady, R.G.C.R., Piper, R.B., Ekins-Daukes, N.J., Crossley, M.J., Schmidt, T.W., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2011, 966.

- [95] Kirakawa, K., Umemoto, H., Kikuchi, R., Yamaguchi, H., Nishimura, Y., Arai, T., Okazaki, S., Segawa, H., *Chem. Res. Toxicol.*, **28**, 2015, 262.
- [96] Santini, C., Pellei, M., Gandin, V., Porchia, M., Tisato, F., Marzano, C., *Chem. Rev.*, **114**(1), 2014, 815.
- [97] Wang, H., Zhou, D., Shen, S., Wan, J., Zheng, X., Yub, L., Phillips, D.L., *RSC Adv.*, **4**, 2014, 28978.
- [98] Rahimi, R., Gholamrezapor, E., Naimi-jamal, M., *Inorg. Chem. Commun.*, **14**, 2011, 1561.
- [99] Yao, G., Luo, Y., Sun, W., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **361**, 2012, 29.
- [100] Gokakar, S.D., Salker, A.V., *Ind. J. Chem. Tech.*, **16**, 2009, 492.
- [101] Huang, Q., Pan, Z., Wang, P., Chen, Z., Zhang, X., Xu, H., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **16**, 2006, 3030.
- [102] Castro, K.A.D.F., Figueira, F., Mendes, R., Cavaleiro, J.A.S., Neves, M.G.P.M.S., Simões, M., Paz, F.A.A.F., Tomé, J.P.C., Nakagaki, S., *ChemCatChem*, **9**(15), 2017, 2939.
- [103] Gomes, M.C., Woranovicz-Barreira, S.M., Faustino, M.A.F., Fernandes, R., Neves, M.G.P.M.S., Tomé, A.C., Gomes, N.C.M., Almeida, A., Cavaleiro, J.A.S., Cunha, A., Tomé, J.P.C., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **10**(11), 2011, 1735.
- [104] Lourenço, L.M.O., Iglesias, B.A., Pereira, P.M.R., Girão, H., Fernandes, R., Neves, M.G.P.M.S., Cavaleiro, J.A.S., Tomé, J.P.C., *Dalton Trans.*, **44**, 2015, 530.
- [105] Ohmura, T., Usuki, A., Fukumori, K., Ohta, T., Ito, M., Tatsumi, K., *Inorg. Chem.*, **45**, 2006, 7988.
- [106] Wolberg, A., Manassen, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**(10), 1970, 2982.
- [107] Guedes da Silva, M.F.C., *Química*, **70**, 1998, 20.
- [108] Pérez, P.J., *Advances in Organometallic Chemistry*, Volume 63, Academic Press, 2015, 91.
- [109] Morrison, R.T., Boyd, R.N., “Química Orgânica”, 16ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2011.
- [110] Lovley, D.R., Lonergan, D.J., *Applied Environmental Microbiology*, **56**(6), 1990, 1858.
- [111] Luo, Y., Ollis, D.F., *J. Catal.*, **163**, 1996, 1.
- [112] Tidahy, H.L., Siffert, S., Wyrwalski, F., Lamonier, J.-F., Aboukaïs, A., *Catal Today*, **119**, 2007, 317.
- [113] Fujishima, A., Honda, K., *Nature*, **238**, 1972, 37.
- [114] Yu, C., Zhou, W., Liu, H., Liu, Y., Dionysiou, D., *Chem. Eng. J.*, **287**, 2016, 117.
- [115] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., *Catal. Today*, **147**, 2009, 1.
- [116] Figueiredo, J.L., Pereira, M.M., Faria, J., *Catalysis from Theory to Application – An Integrated Course*, Capítulo 2, Imprensa de Universidade de Coimbra, 2008.

Referências Bibliográficas

- [117] Mehrabi-Kalajahi, S.S., Hajimohammadi, M., Safari, N., *J. Iran Chem. Soc.*, **13**, 2016, 1069.
- [118] Alexandru, M., Cazacu, M., Arvinte, A., Shova, S., Turta, C., Simionescu, B., Dobrov, A., Alegria, E.C.B.A., Martins, L.M.D.R.S., Pombeiro, A.J.L., Arion, V.B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1**, 2014, 120.
- [119] Sutradhar, M., Alegria, E.C.B.A., Mahmudov, K. T., Guedes da Silva, M.F.C., Pombeiro, A.J.L., *RSC Adv.*, **6**, 2016, 8079.
- [120] Zaltariov, M.-F., Alexandru, M., Cazacu, M., Shova, S., Novitchi, G., Train, C., Dobrov, A., Kirillova, M.V., Alegria, E.C.B.A., Pombeiro, A.J.L., Arion, V.B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1**, 2014, 4946.
- [121] Sutradhar, M., Alegria, E.C.B.A., Barman, T., Scorcelletti, F, Guedes da Silva, M.F.C., Pombeiro, A.J.L., *J. Mol. Catal.*, **439**, 2017, 224.
- [122] He, Hao, Pei, B.-J., Lee, A.W.M., *Green Chem.*, **11**, 2009, 1857.
- [123] Martins, N.M.R., Martins, L.M.D.R.S., Amorin, C.O., Amaral, V.S., Pombeiro, A.J.L., *Catalysts*, **7**, 2017, 222.
- [124] Saha, M., Vyas, K.M., Martins, L.M.D.R.S., Martins, N.M.R., Pombeiro, A.J.L., Mobin, S.M., Bhattacharjee, D., Bhaba, K.P., Mukhopadhyay, S., *Polyhedron*, **132**, 2017, 53.
- [125] Leod, T.C. O.M., Kirilova, M.V., Pombeiro, A.J.L., Schiavon, M.A., Assis, M., *Applied Cat. A: General*, **372**, 2010, 191.

Anexos

Anexo I – Imagens SEM e TEM de CuTPyP

Imagens SEM

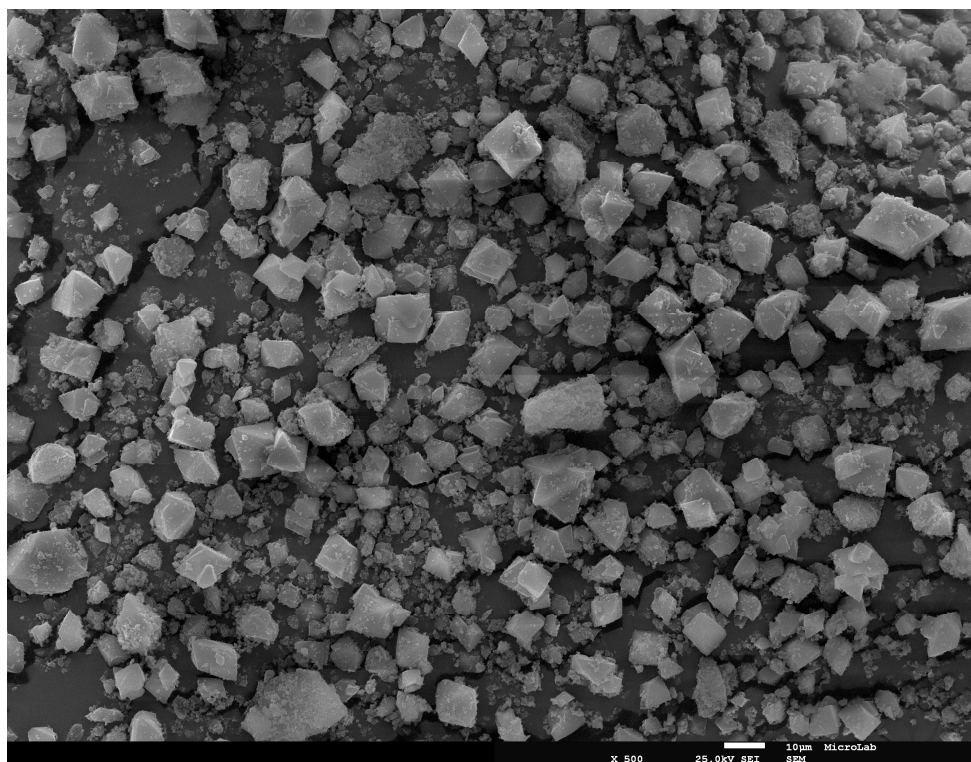


Figura 64 – Ampliação 500 x

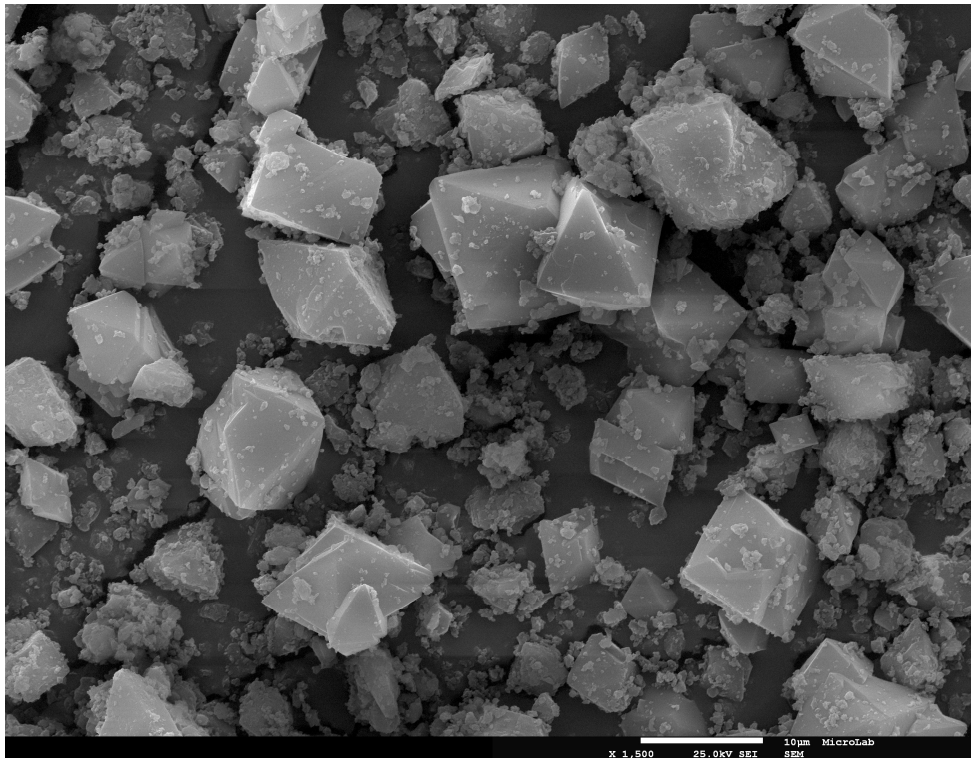


Figura 65 – Ampliação 1500 x

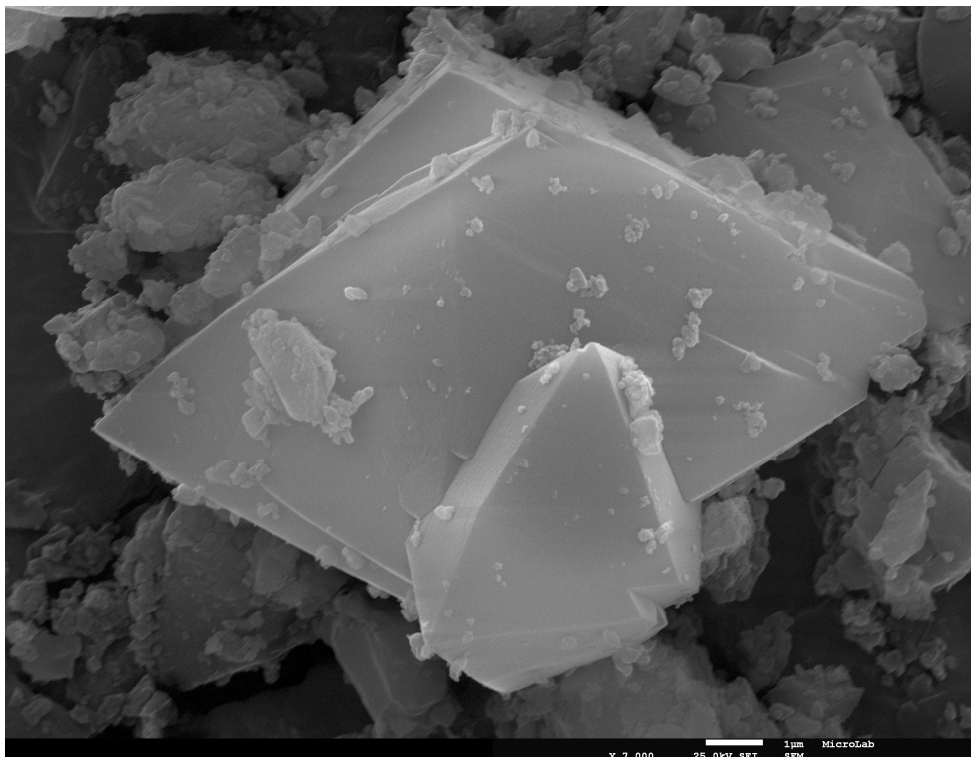
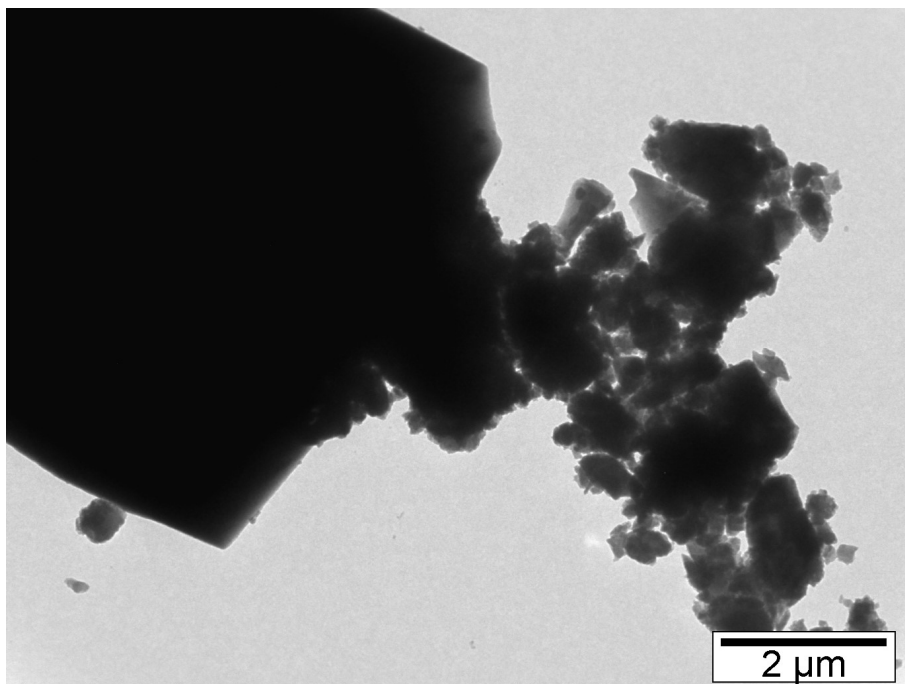
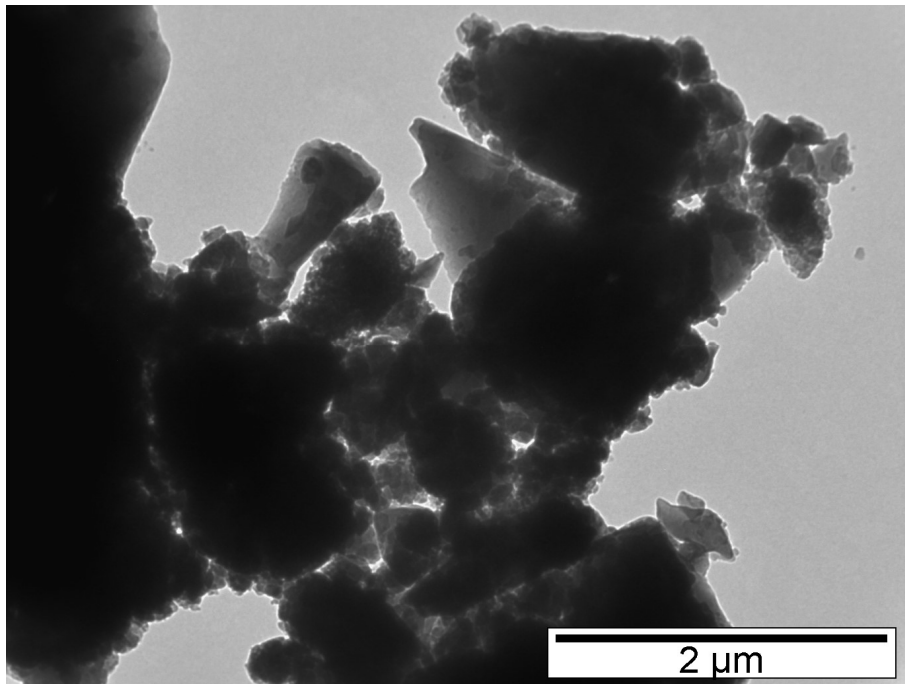
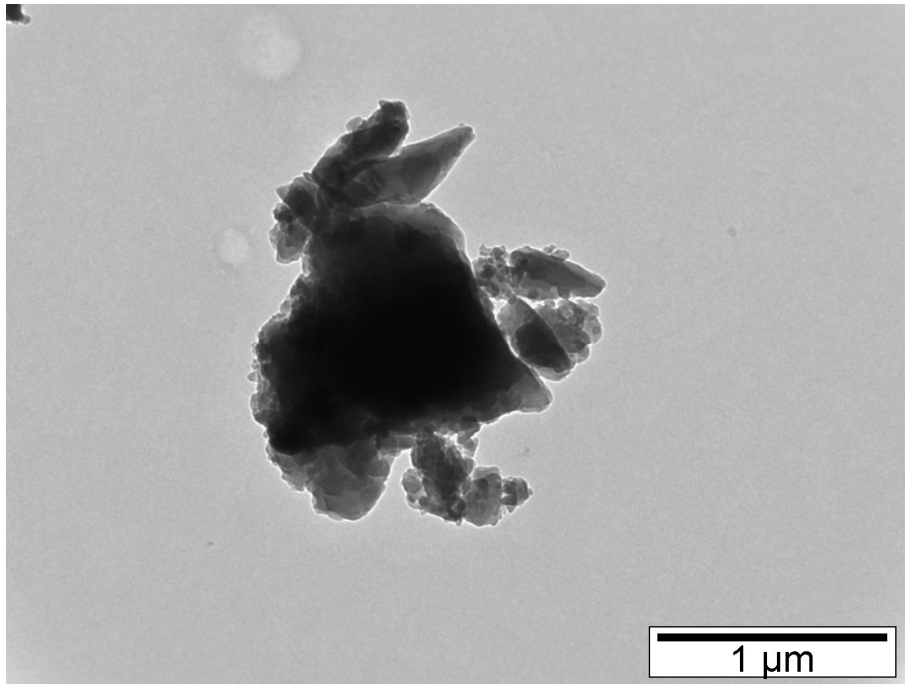


Figura 66 - Ampliação 7000 x

Imagens TEM





Anexo II – Imagens SEM e TEM de ZnTPyP

Imagens SEM

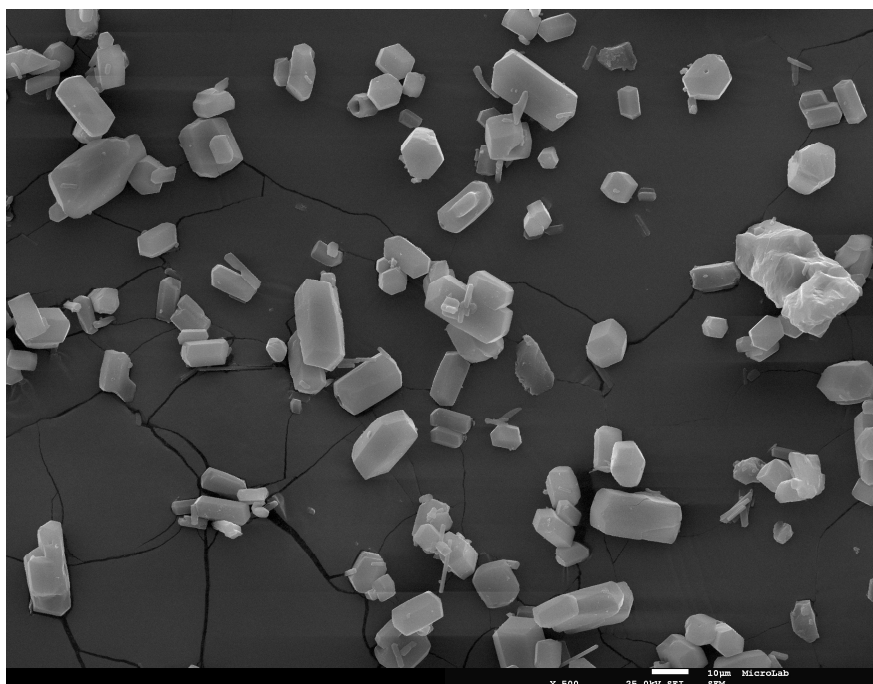


Figura 67 – Ampliação 500 x

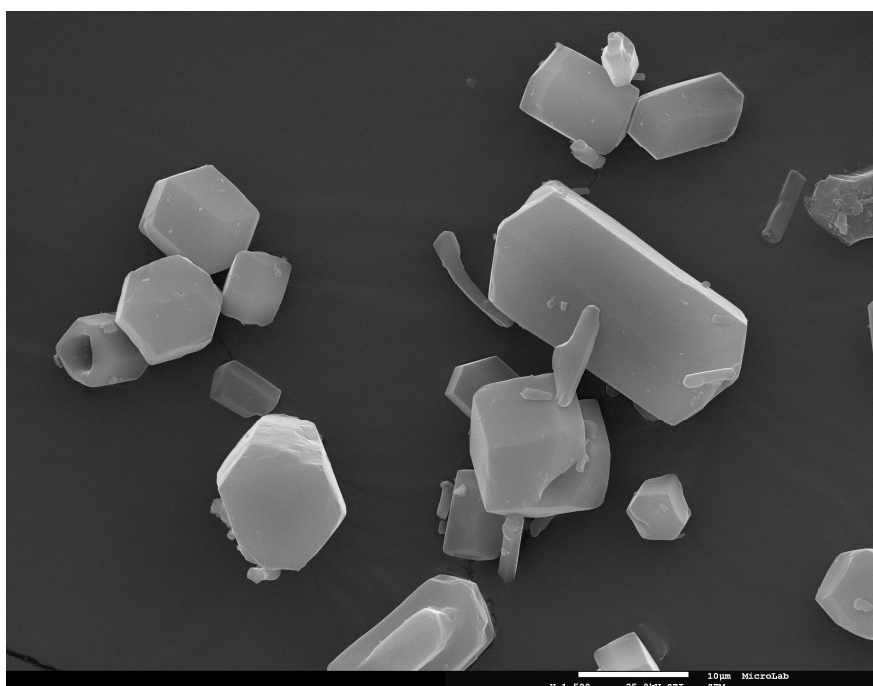


Figura 68 – Ampliação 1500 x

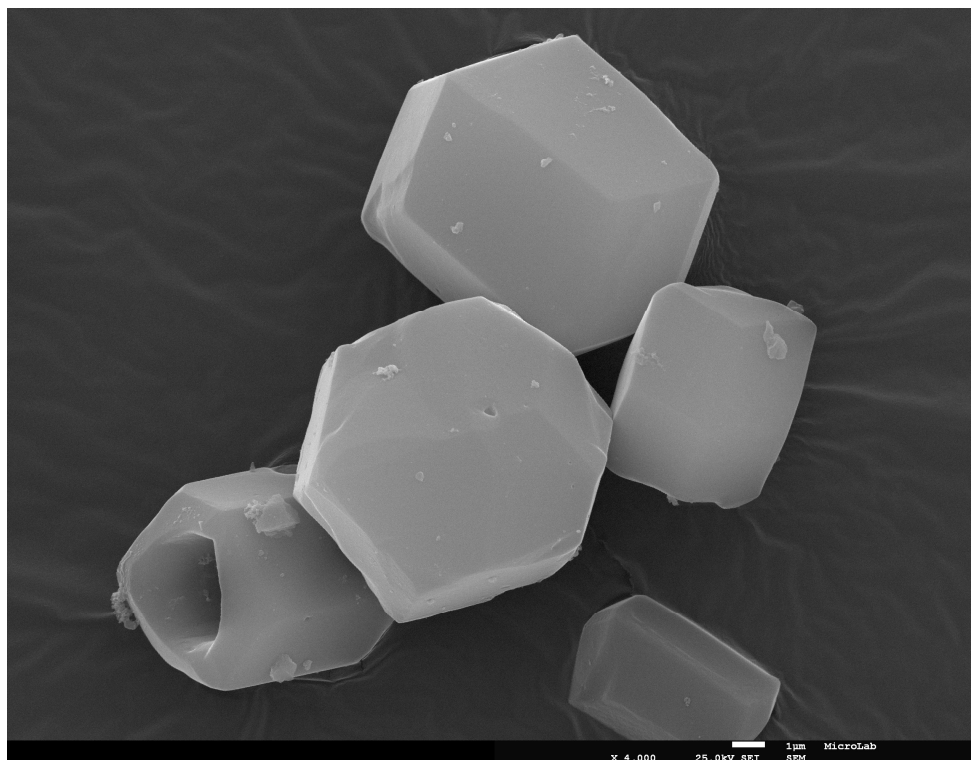


Figura 69 – Ampliação 4000 x

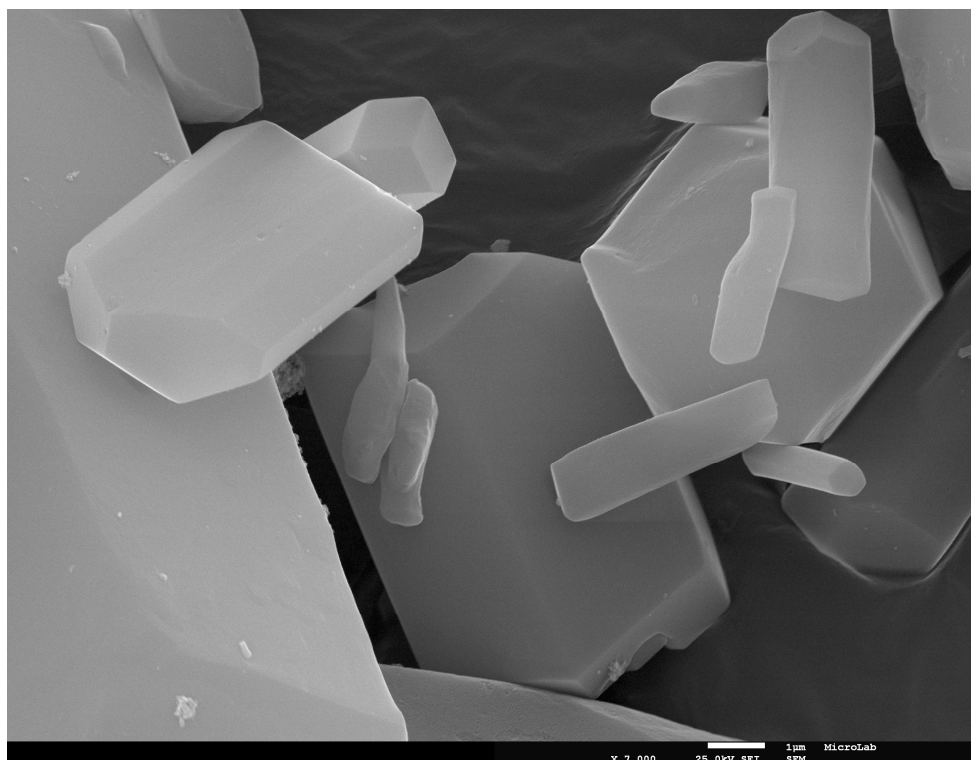
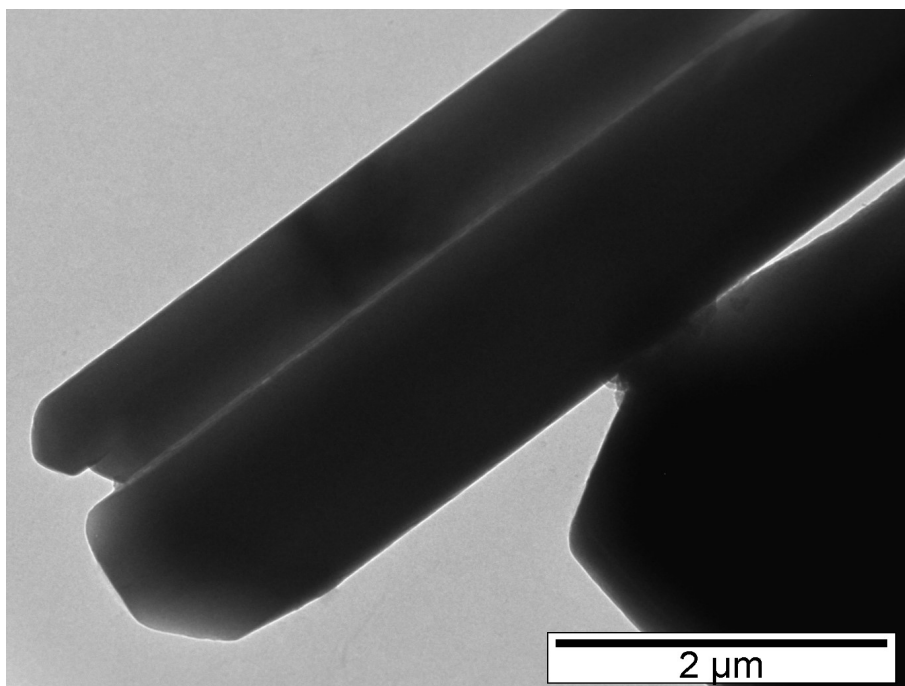
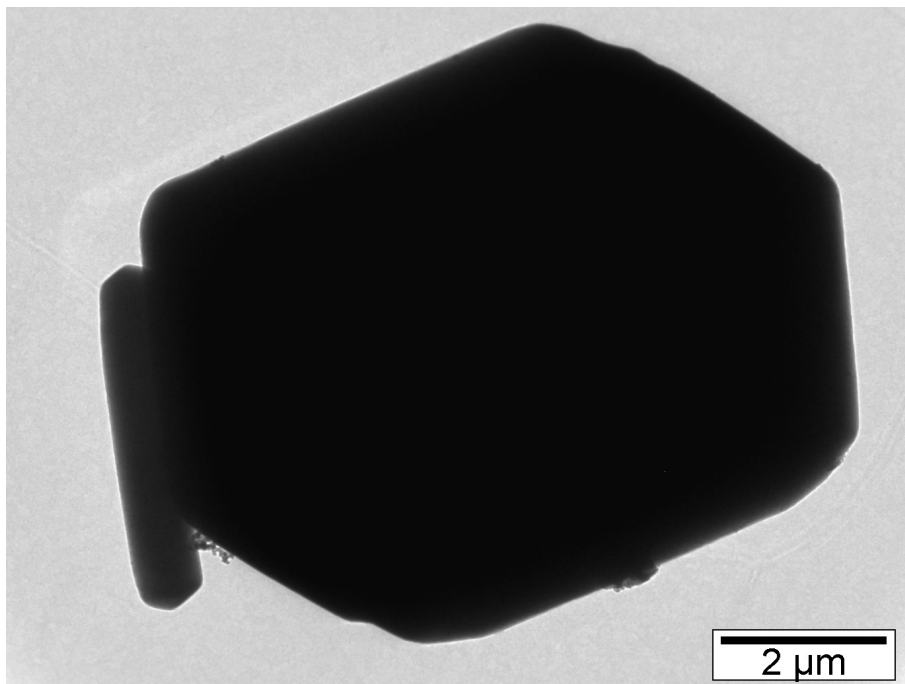


Figura 70 – Ampliação 7000 x

Imagens TEM



Anexo III – Imagens SEM e TEM de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$

Imagens SEM

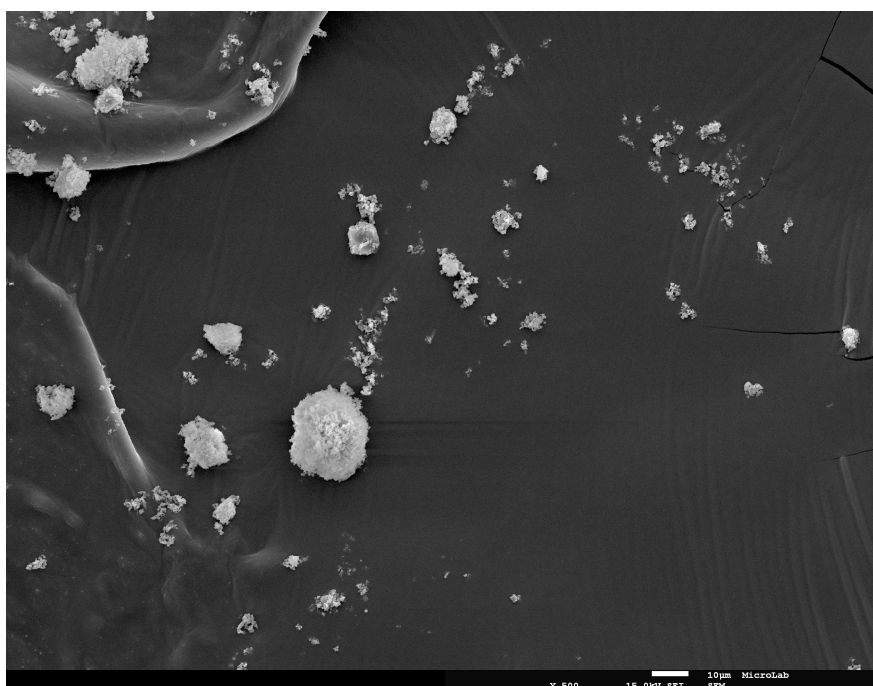


Figura 71 – Ampliação 500 x

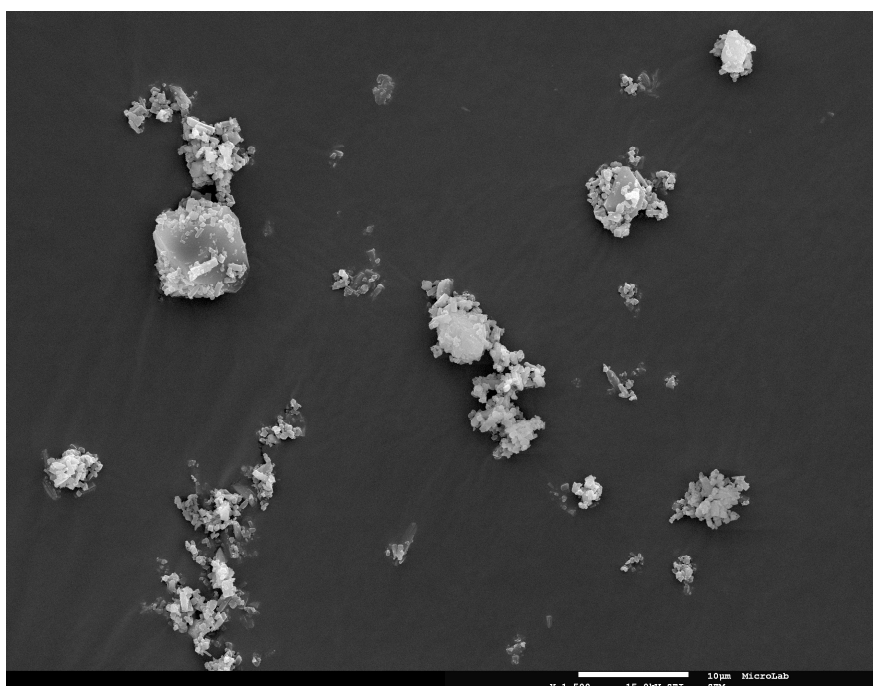


Figura 72 – Ampliação 1500 x

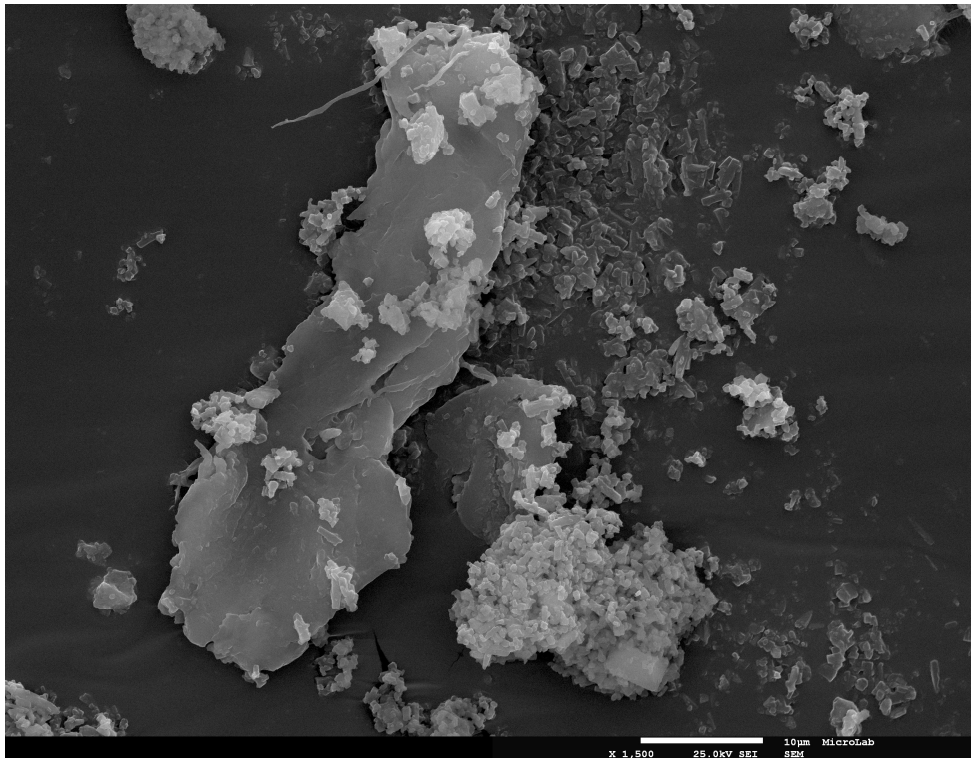


Figura 73 – Ampliação 1500 x

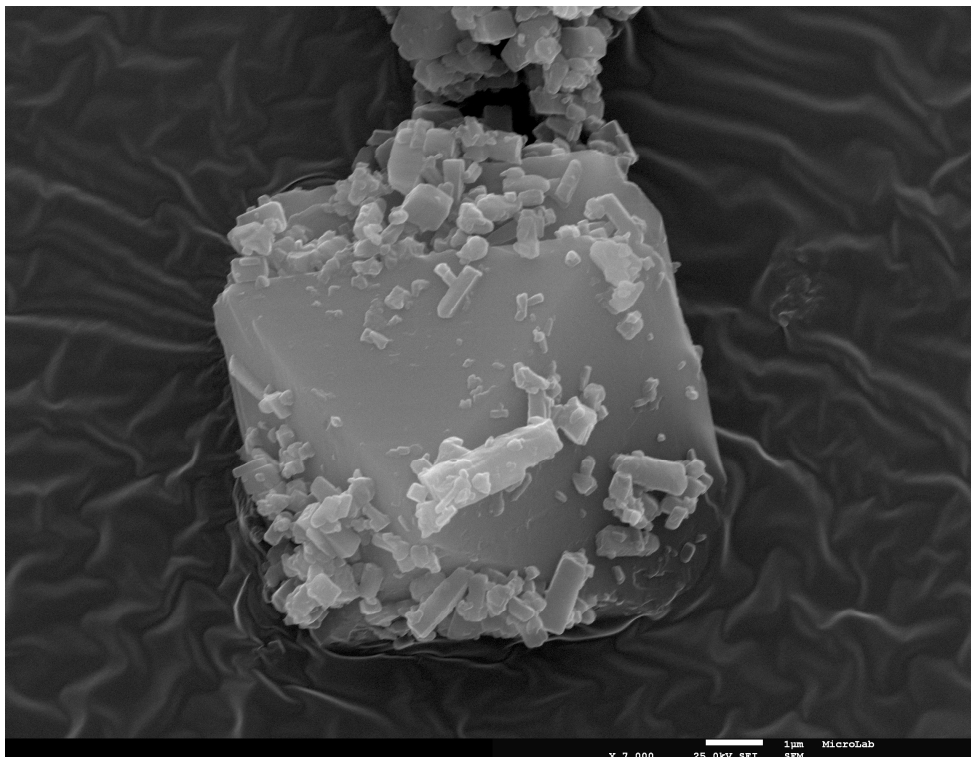
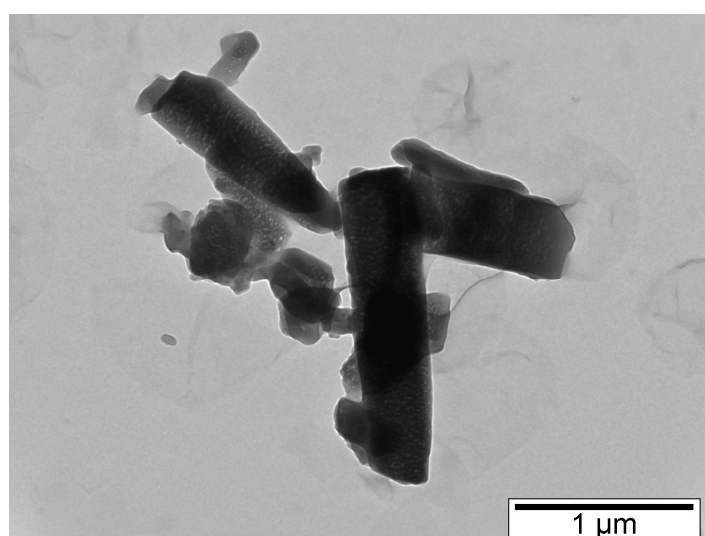
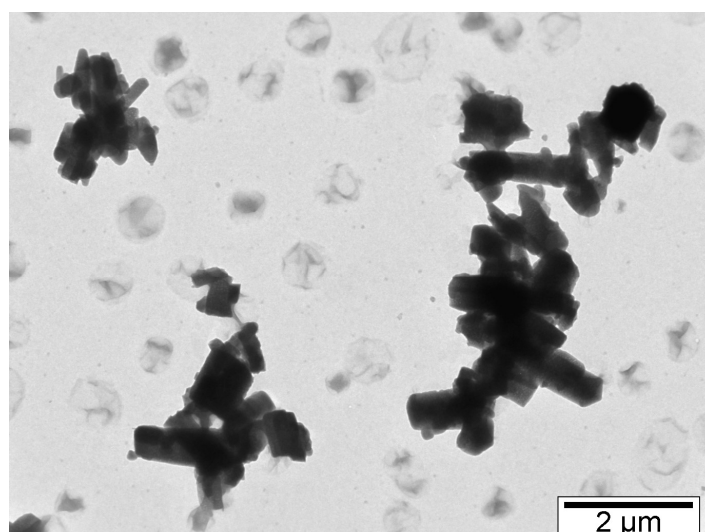
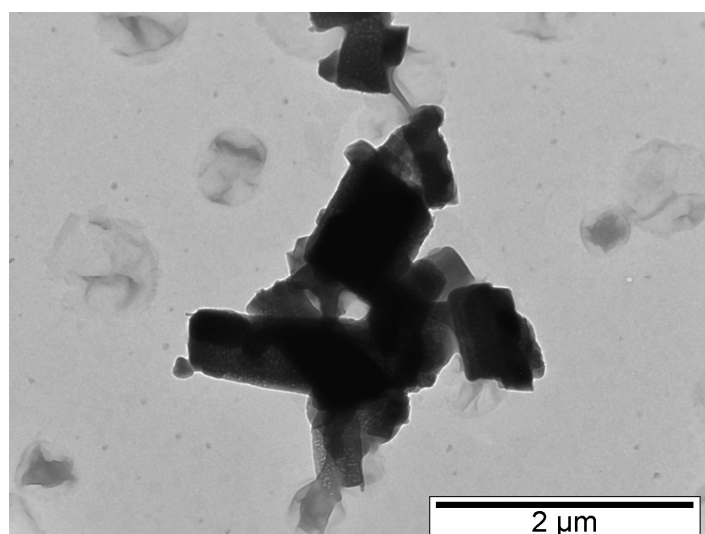


Figura 74 – Ampliação 7000 x

Imagens TEM



Anexo IV – Imagens SEM e TEM de $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{ZnTPyP})_{1/2}]$

Imagem SEM

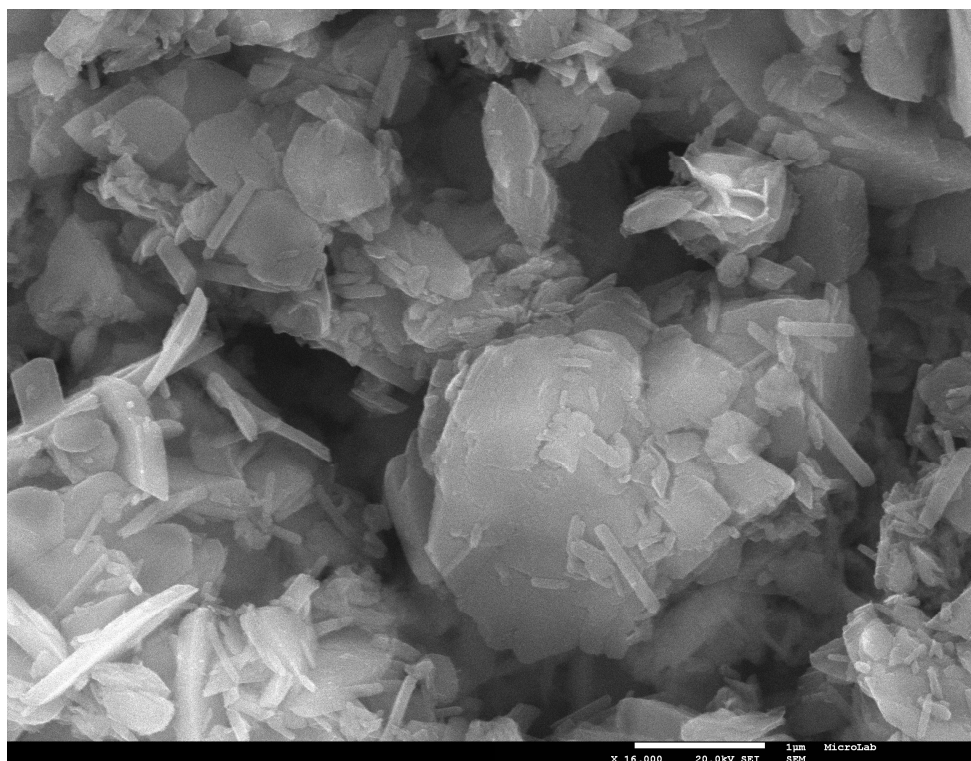
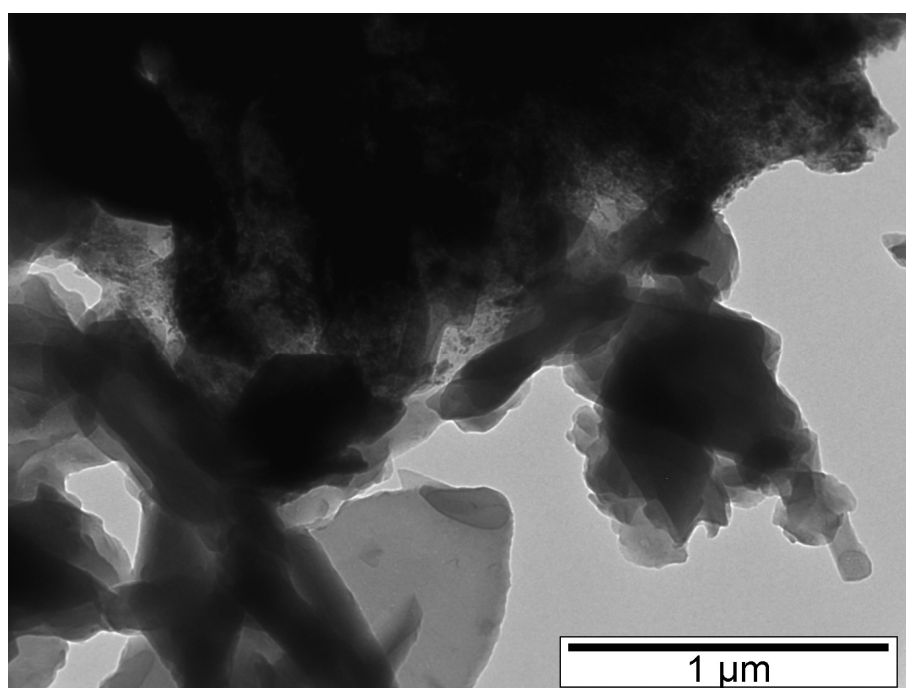
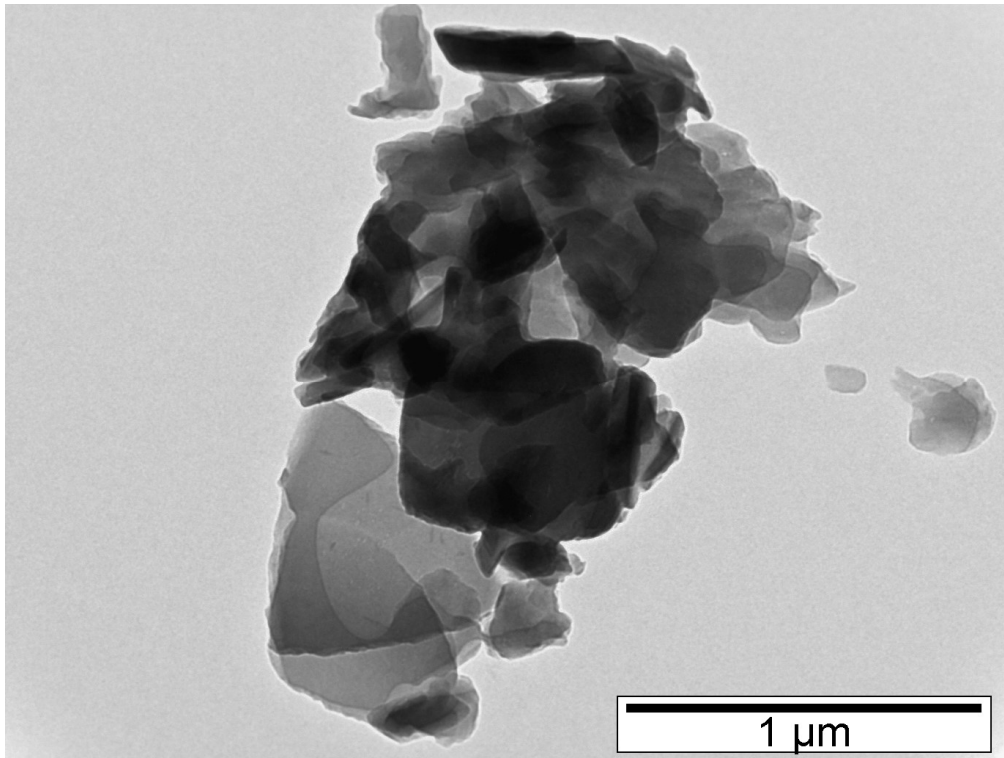


Figura 75 – Ampliação 16000 x

Imagem TEM





Anexo V – Imagens SEM e TEM de $[\text{Zn}_2(\text{AcO})_4(\text{CuTPyP})_{1/2}]$

Imagem SEM

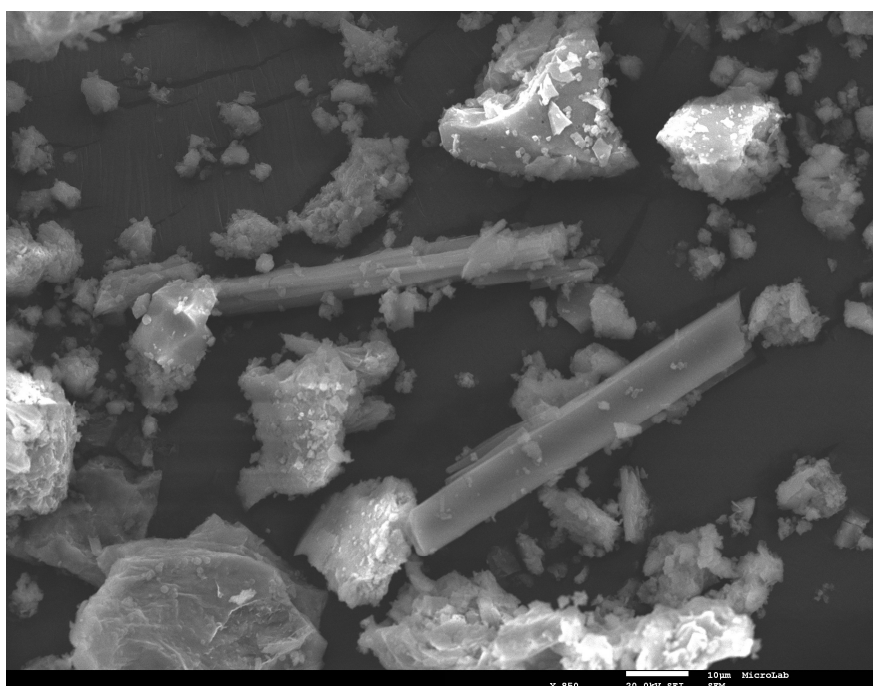


Figura 76 – Ampliação 850 x

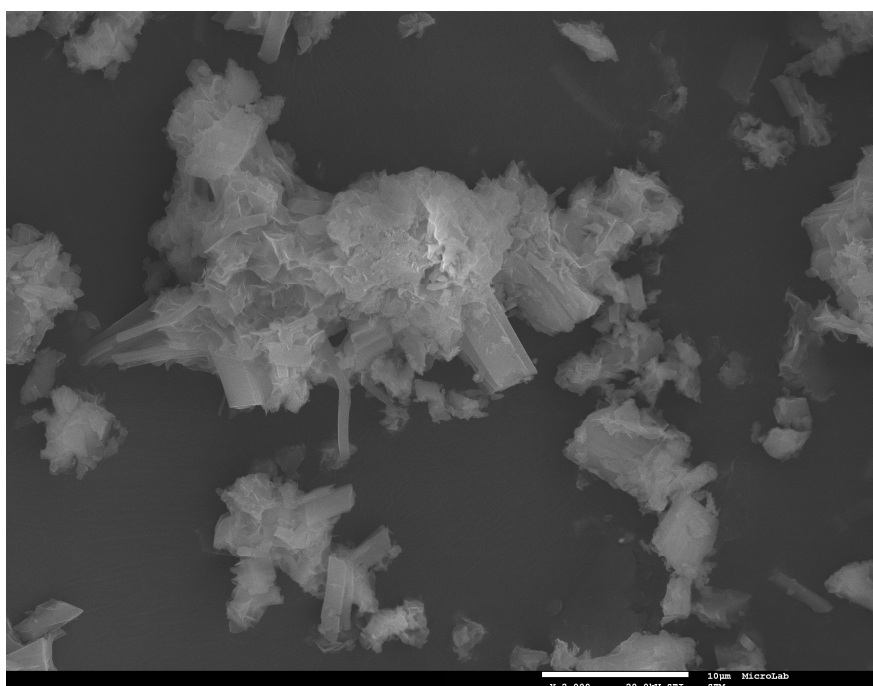
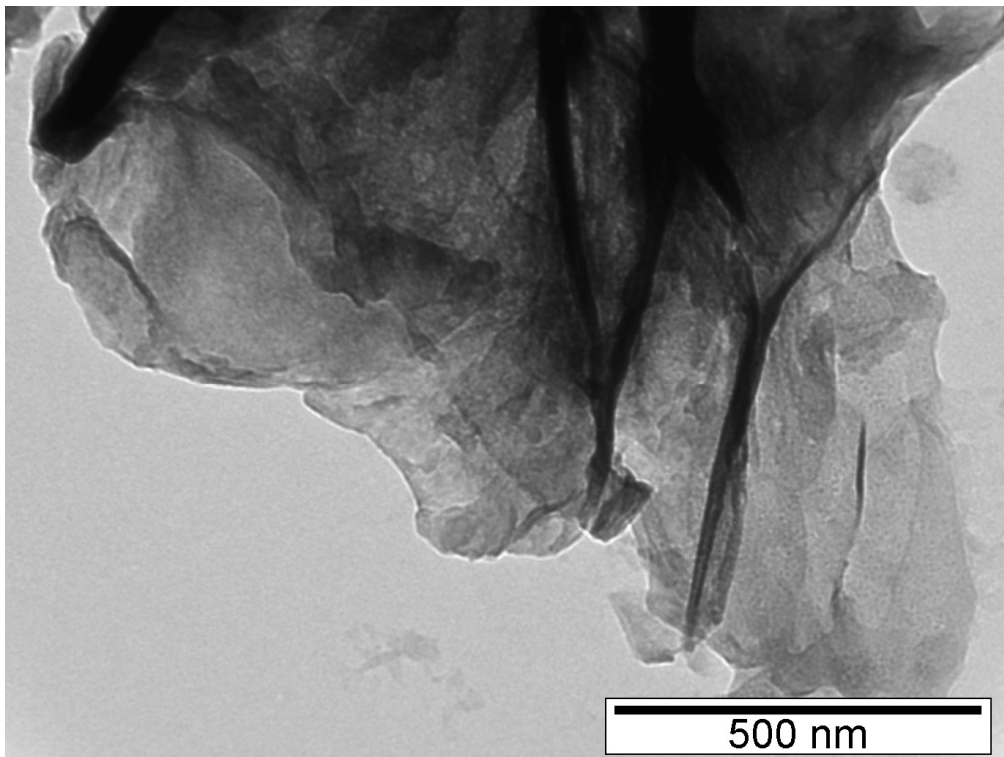
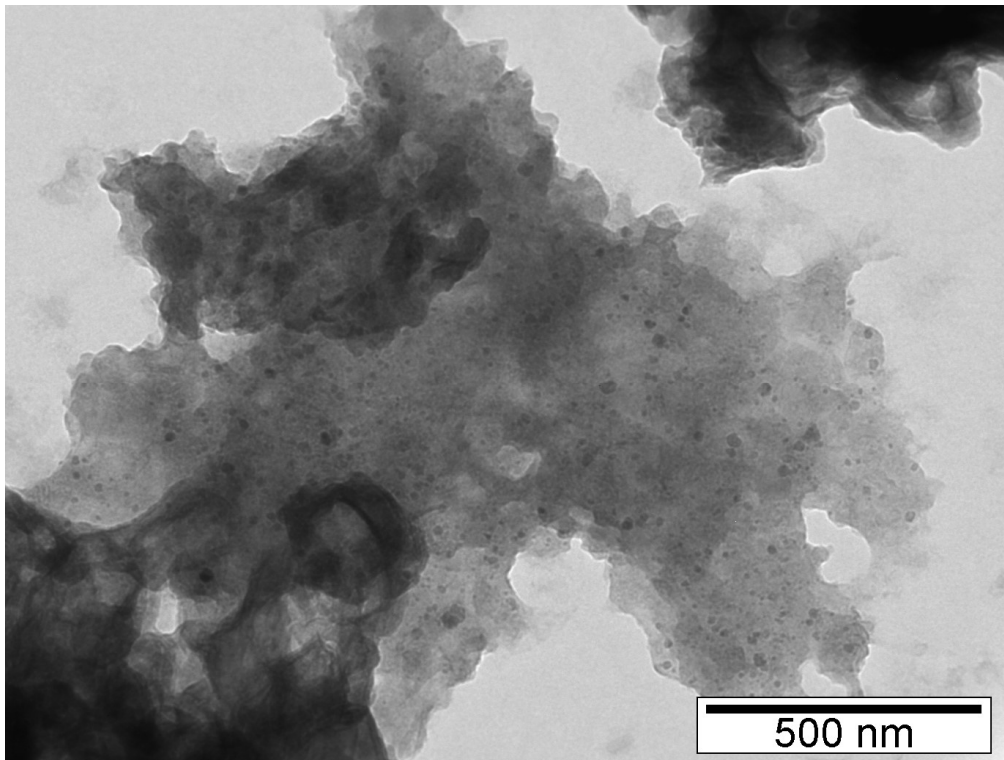


Figura 77 – Ampliação 2000 x

Imagens TEM



Anexo VI – Imagens SEM e TEM de $\text{CuTPPF}_{16}(\text{SPy})_4$

Imagens SEM

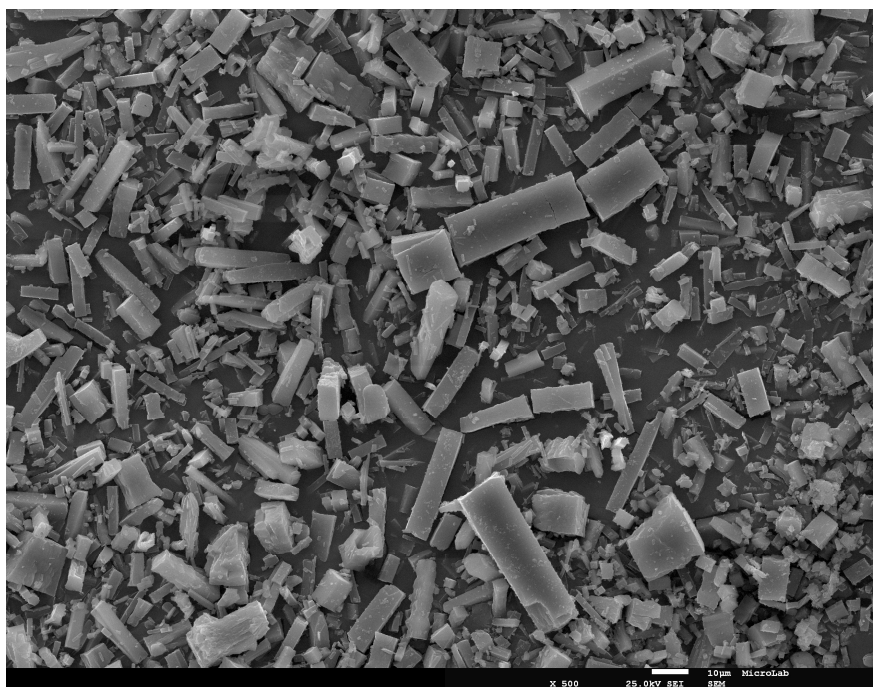


Figura 78 – Ampliação 500 x

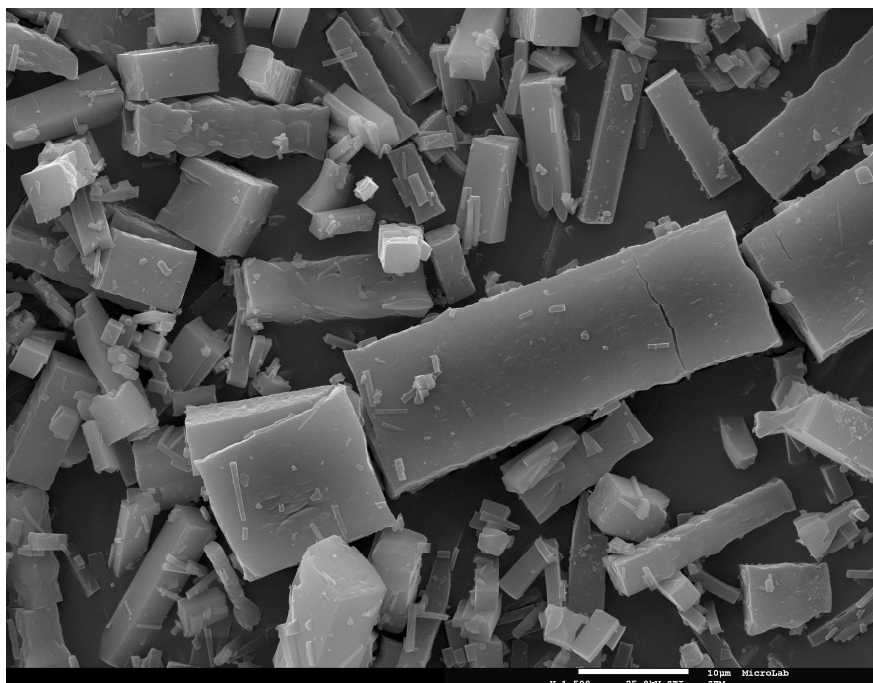


Figura 79 – Ampliação 1500 x

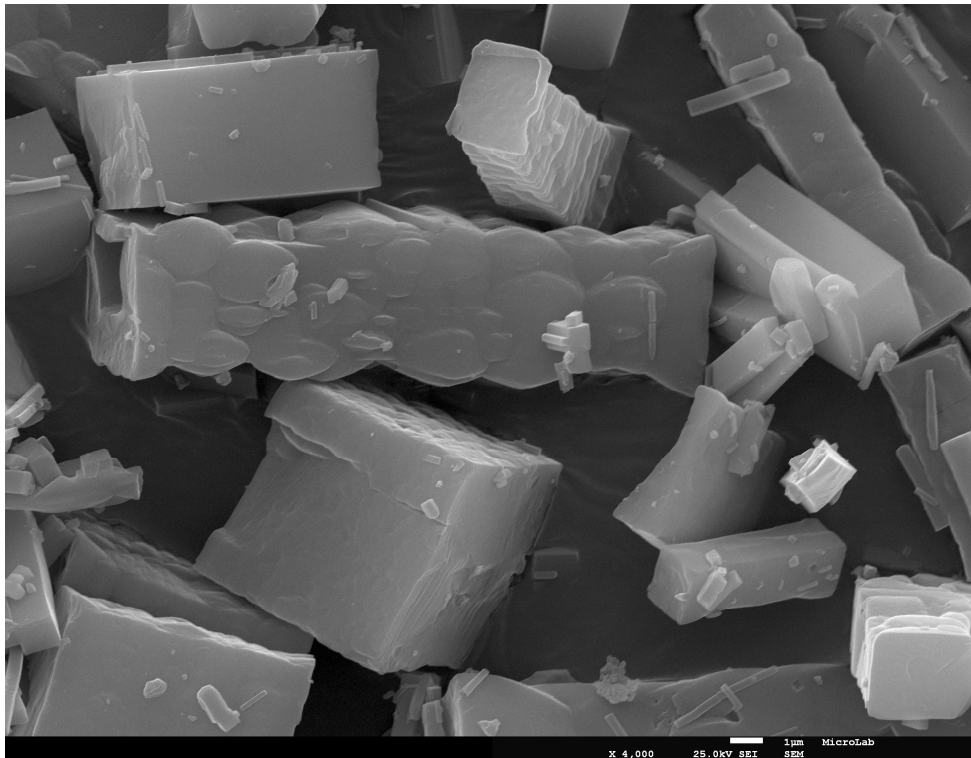


Figura 80 – Ampliação 4000 x

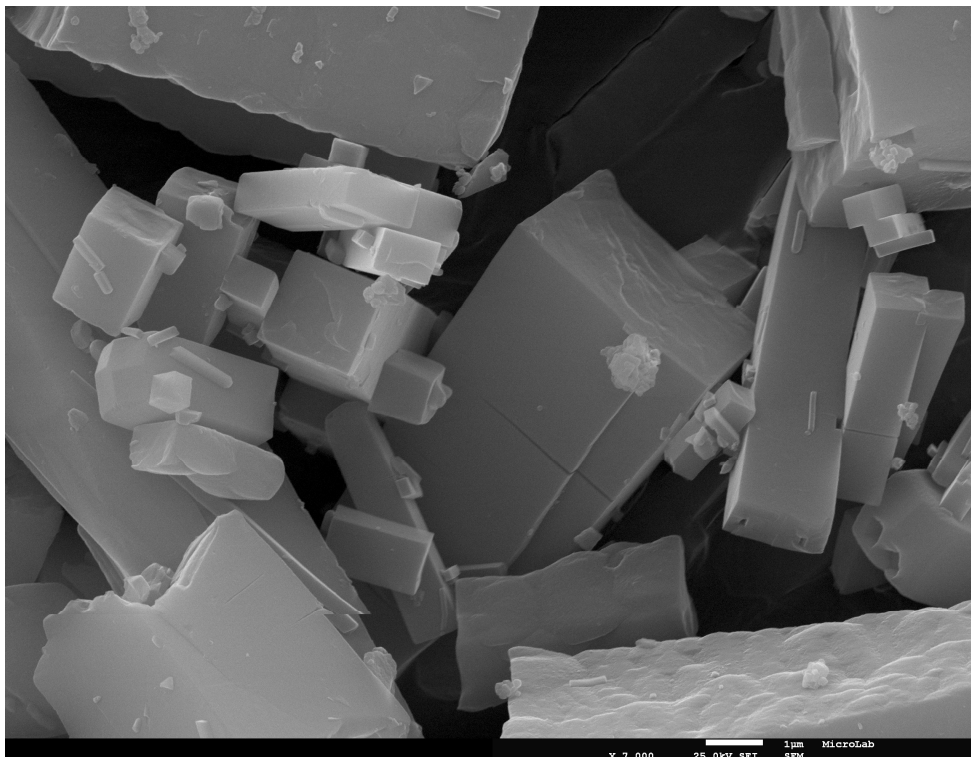
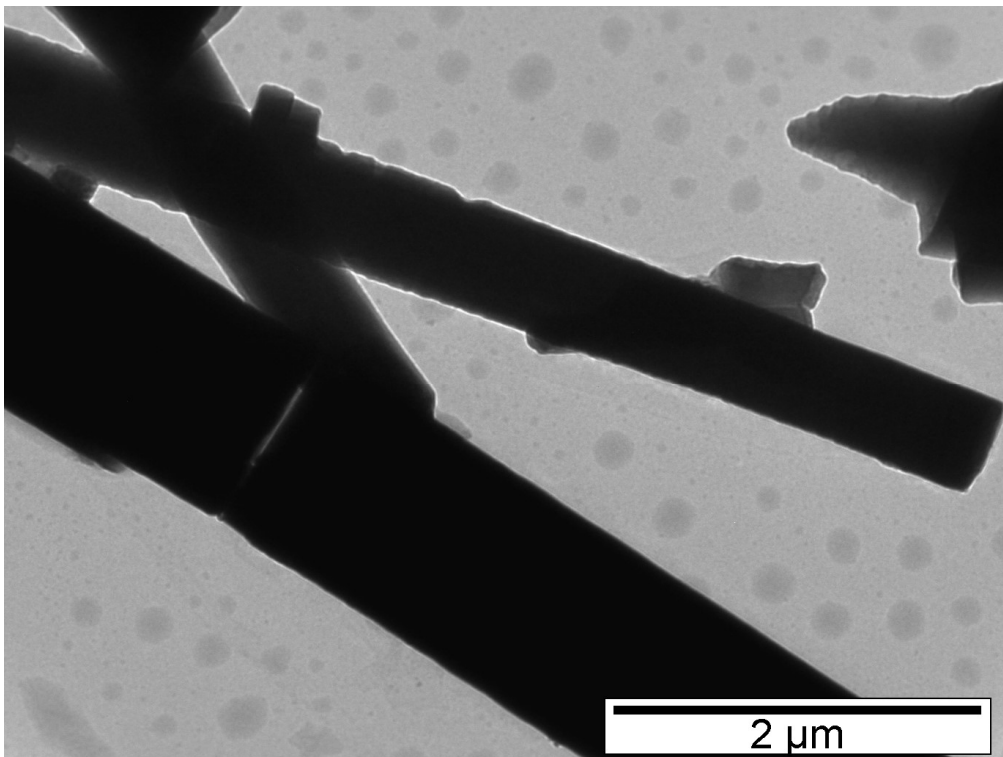
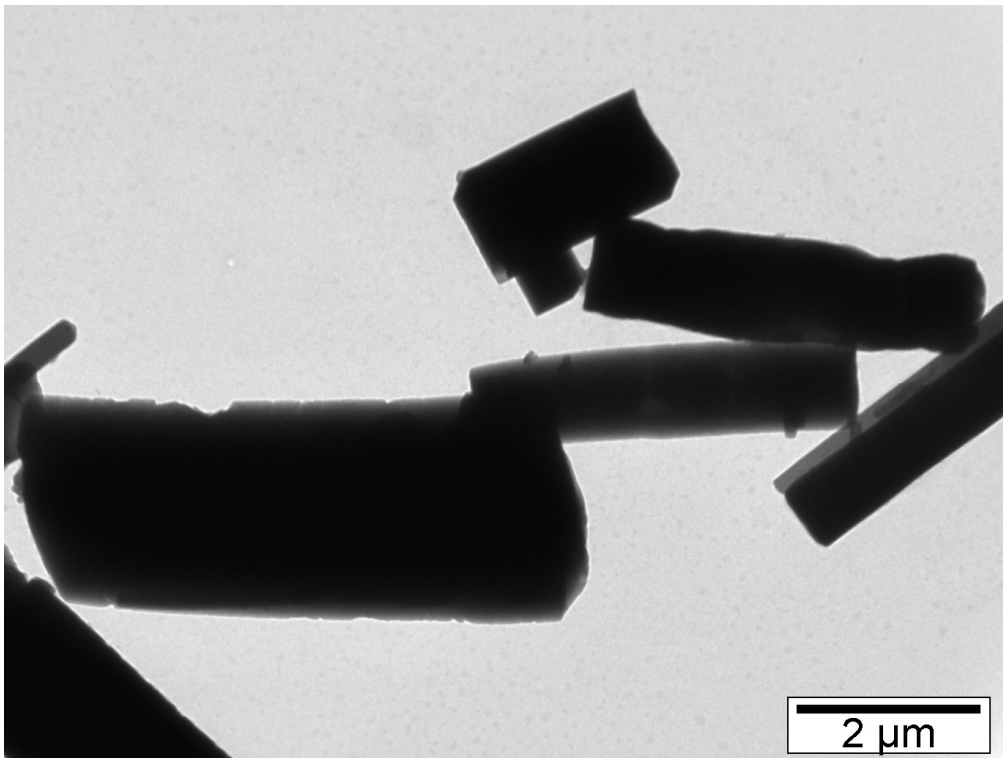


Figura 81 – Ampliação 7000 x

Imagens TEM



Anexo VII – Imagens SEM e TEM de ZnTPPF₁₆(SPy)₄

Imagens SEM

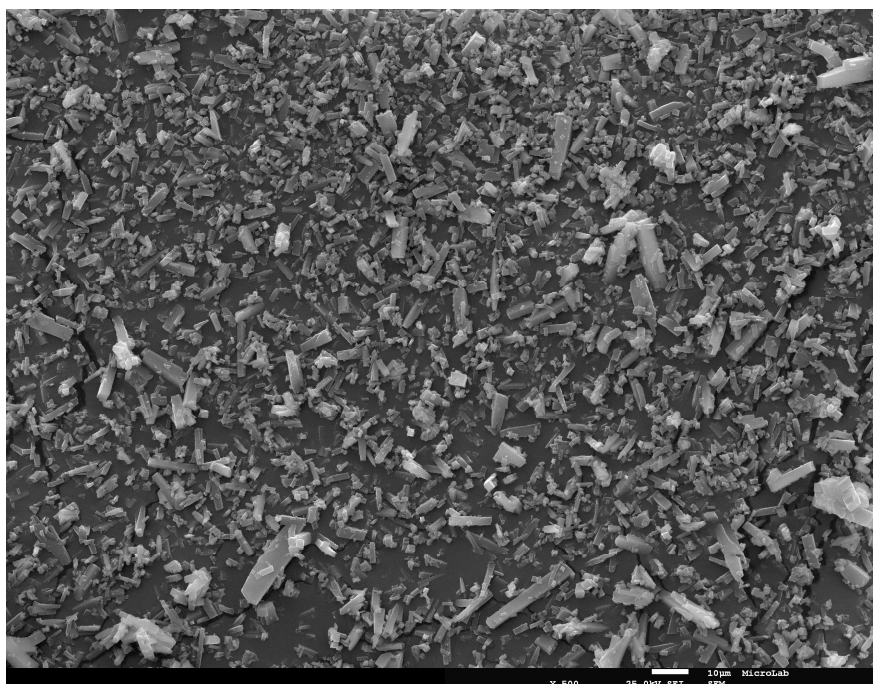


Figura 82 – Ampliação 500 x

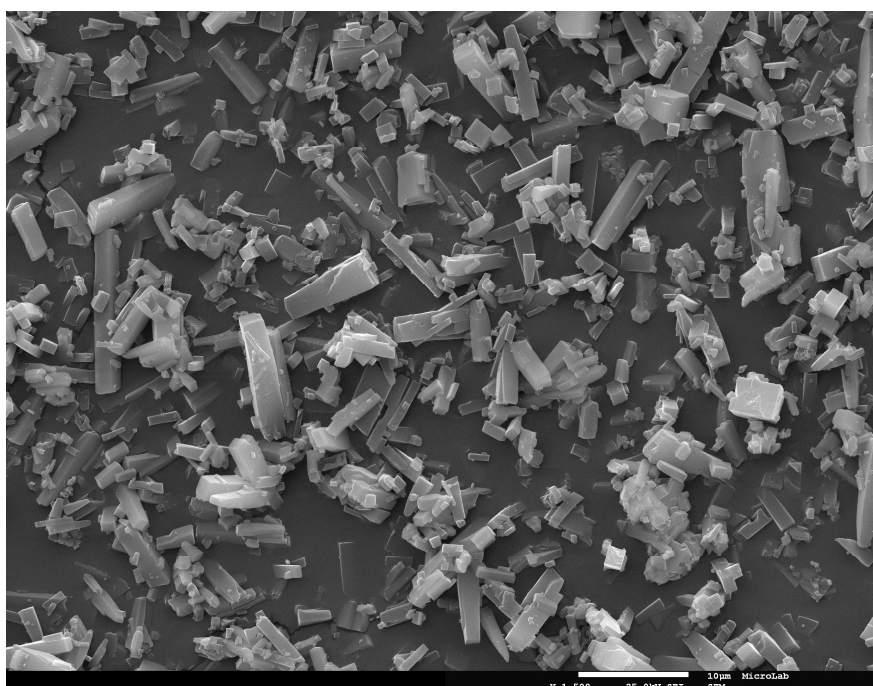


Figura 83 – Ampliação 1000 x

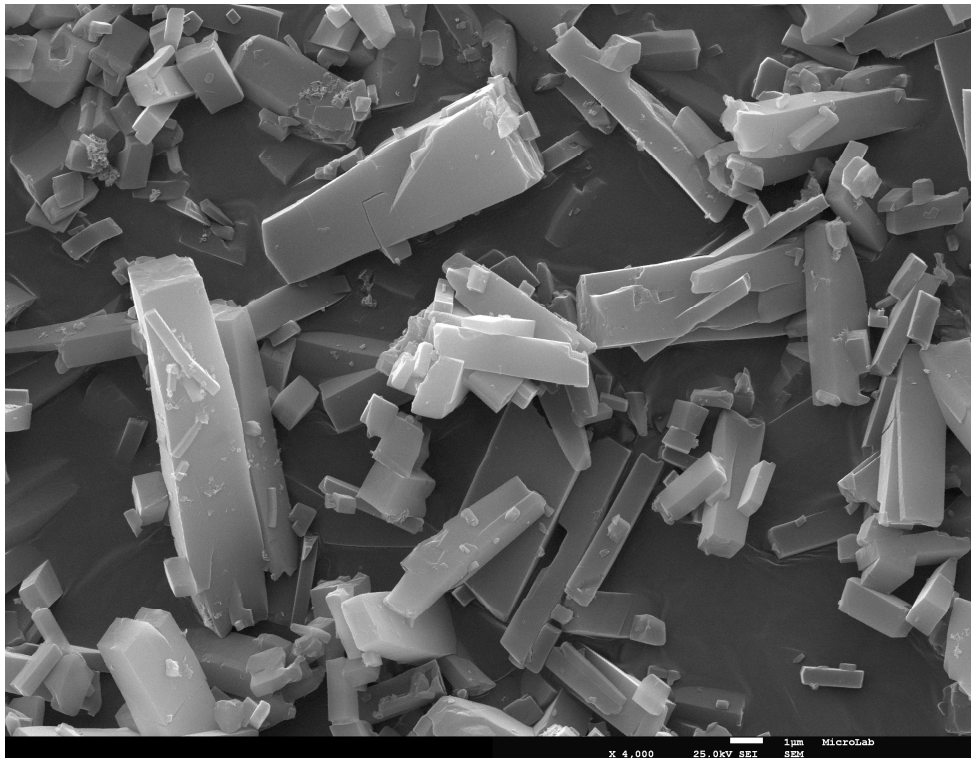


Figura 84 – Ampliação 4000 x

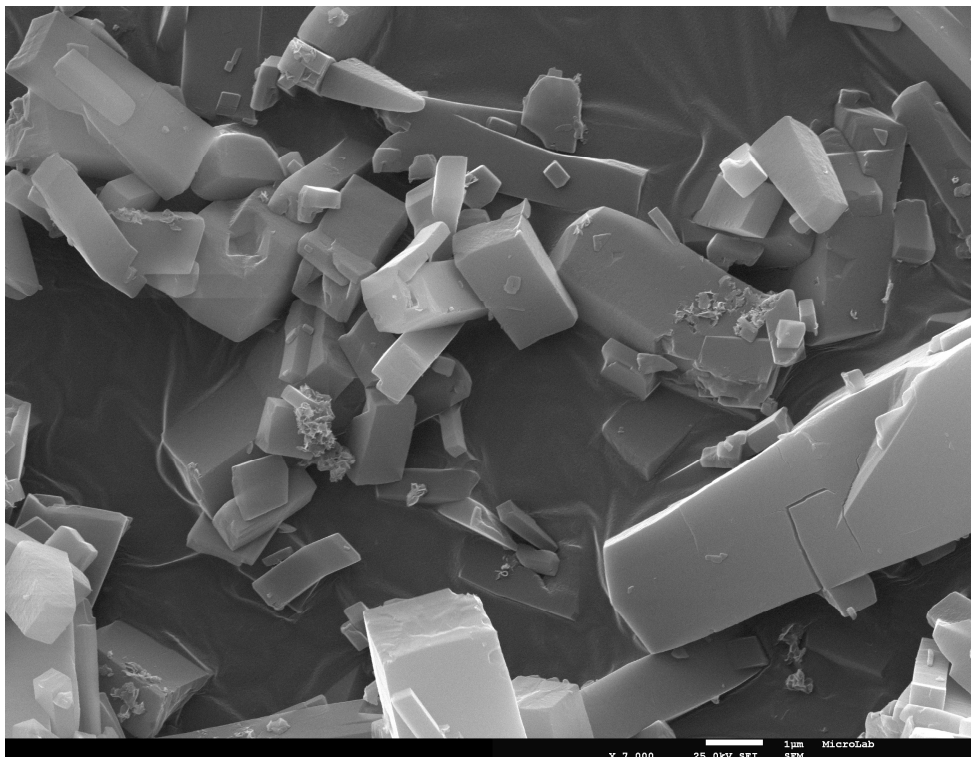


Figura 85 – Ampliação 7000 x

Imagens TEM

