

IMOBILIZAÇÃO DE FERROPORFIRINAS NEUTRAS E CARREGADAS EM ESFERAS DE SÍLICA

Kelly A. Dias F. Castro (IC)¹, Matilte Halma (PG)¹, Ney Mattoso (PQ)², Rafael A. Rocha (PG)³, Eduardo J. Nassar (PQ)³, Katia Jorge Ciuffi (PQ)³, Shirley Nakagaki (PQ)^{1*}

1-Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Departamento de Química, 2- Departamento de Física - Setor de Ciências Exatas – UFPR, CP 19081 CEP 81531-990 Curitiba PR, 3- Universidade de Franca, Franca-SP, kelly@quimica.ufpr.br, matique@quimica.ufpr.br e *shirley@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: porfirina, sol-gel, catálise.

Introdução

O processo sol-gel tem sido muito utilizado na preparação de novos materiais híbridos com dimensões nanométricas (matriz inorgânica-catalisador). A principal vantagem deste método é a obtenção em geral de compostos puros e homogêneos¹⁻². Partindo-se dessas matrizes inorgânicas, diversas metaloporfirinas de interesse catalítico podem ser imobilizadas tornando-se mais resistentes à destruição oxidativa e à dimerização, fatores esses que muitas vezes diminuem a eficiência catalítica². Além disso, a imobilização pode viabilizar a reutilização do catalisador. Neste trabalho estudou-se a possibilidade de obtenção das ferroporfirinas (FePor) carregadas ([Fe(TDFSP)]⁴⁺]; tetra-difluorsulfonato fenil porfirina ferro III) e [Fe(TMPyP)]⁵⁺; tetra-metilpiridil porfirina ferro III) bem como a neutra (Fe(TPFPP)); tetra-pentafluor fenil porfirina ferro III) imobilizadas em sílica pelo processo sol-gel².

Resultados e Discussão

Os materiais ferroporfirina-sílica (FePor-Si) foram obtidos a partir da reação de TEOS (Si(OC₂H₅)₄), álcool etílico ou isopropílico e amônia aquosa na presença da FePor durante tempo e temperatura controlados (método sol-gel hidrolítico)²⁻³. Os sólidos obtidos foram deixados a temperatura de 50 °C por três semanas para envelhecimento e secagem, lavados com álcool (metanol e etanol), água e secos com diclorometano para remoção do excesso de complexos e resíduos de reagentes. Os sobrenadantes foram recolhidos e as FePor extraídas (quantificadas por espectroscopia UV-Vis). Os materiais obtidos apresentaram cor verde amarelada. A análise por RPE indicou apenas presença da Fe(TMPyP) no material obtido tanto em etanol quanto em álcool isopropílico. Nenhum sinal de ferro foi observado nos materiais obtidos com Fe(TDFSP) ou Fe(TPFPP) quando as reações ocorreram em etanol. As análises de RPE das amostras obtidas em álcool isopropílico estão em andamento. A quantidade de FePor retida no material foi determinada por UV-Vis e por absorção atômica e foram da ordem de 2x10⁻⁵ mol de complexo/g de material. Análise dos sólidos por UV-Vis em Nujol indica imobilização da FePor no suporte devido à presença da banda Soret

característica na região de 400 nm. Observa-se também um banda em 582 nm que caracteriza a ligação axial do Fe(III) com ligantes contendo oxigênio. Os sólidos também foram caracterizados por infravermelho. A análise de DR-X (pó) mostrou espectro característico de um material amorfo para todos os sólidos obtidos. As análises de microscopia eletrônica de transmissão mostraram a presença de esferas de diâmetros variados entre 100 a 500 nm para todos os sólidos obtidos na presença de FePor. No entanto, os materiais obtidos na ausência do complexo não apresentaram micrografias semelhantes.

A investigação preliminar da atividade catalítica, utilizando-se o sólido contendo a Fe(TMPyP), frente à reação de oxidação do cicloocteno e cicloexano por iodossilbenzeno, levaram a rendimentos da ordem de 25 e 5% para formação de ciclooctenóxido e cicloexanol respectivamente. Tais resultados preliminares de catálise heterogênea com esta ferroporfirina, inferiores aos obtidos em catálise homogênea sugerem que a matriz de sílica possa estar dificultando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico de oxidação ou que o catalisador encontra-se dimerizado na matriz. Investigação da atividade catalítica em diferentes condições para os diversos materiais obtidos estão em andamento assim como, a viabilidade de reciclagem.

Conclusões

Utilizando a metodologia Stöber foi possível obter ferroporfirinas imobilizadas em esferas de sílica. A presença do complexo bem como a morfologia das partículas foi caracterizada pelas análises de UV-Vis, RPE, IR, TEM e DR-X (pó). Resultados preliminares de catálise, mostraram que os materiais apresentam atividade catalítica. Novas condições de reação estão em investigação tanto na obtenção dos catalisadores quanto na catálise.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPR.

¹ Buckley, A. M.; Greenblatt, M, J. C. *J. Chem. Ed.* **1994**, 71, 599.

²Stober, W.; Fink, A. *J. Coll. Interf. Sci.* **1968**, 26, 62 .

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³Papacídero, A.T.; Rocha, L.A.; Caetano, B.L.; Molina, E.; Sacco, H.C.; Nassar, E.J.; Martinelli, Y.; Mello, C.; Nakagaki, S.; Ciuffi, K.J. *Coll.Surf.A:Phys.Eng.* **2006**, 275, 27.