Uso do Processo Sol Gel para a imobilização de catalisadores ferroporfirínicos para reações de oxidação

Kelly A. Dias F. Castro (IC)¹, Heron Vrubel (PG)¹, Guilherme Sippel Machado (IC)¹, Matilte Halma (PG)¹, Katia Jorge Ciuffi (PQ)², Shirley Nakagaki (PQ)^{1*}

1-Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Departamento de Química, 2- Universidade de Franca, Franca-SP, kelly@quimica.ufpr.br, *shirley@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: sol-gel, ferroporfirina, catálise.

Introdução

A obtenção de matrizes inorgânicas através do processo sol-gel é um caminho bastante promissor para se chegar a suportes de grande pureza e homogeneidade adequados à imobilização de complexos com atividade catalítica, incluindo metaloporfirinas, sendo muito utilizado na preparação de novos materiais híbridos com dimensões nanométricas (matrizes inorgânicas-catalisador)¹⁻². A imobilização de catalisadores se justifica na possibilidade de aumento de resistência bem como reciclabilidade². Neste trabalho foram imobilizadas as ferroporfirinas (FePor) neutra ([Fe(TDFPP)]; tetra-difluor fenil porfirina ferro III) e carregada [Fe(TMPyP)]⁵⁺; tetra-metilpiridil porfirina ferro III) em sílica pelo processo sol-gel.

Resultados e Discussão

A reação de síntese da matriz de sílica pelo processo sol-gel ocorreu através da hidrólise em meio ácido do TEOS (Si(OC₂H₅)₄) na presença da FePor e THF por tempo e temperatura controlada¹⁻². Após reação, a solução obtida foi deixada em repouso e, após evaporação do solvente, houve a formação de um sólido vítreo marrom para ambas as FePor utilizadas. Os sólidos de ferroporfirina-sílica (FePor-Si) obtidos foram lavados em Soxhlet com metanol ou diclorometano por 6h e secos a 50°C. Não foi observada a lixiviação das FePor utilizadas. Este fato sugere que as FePor não estão fracamente aderidas ao sólido. A análise de RPE mostrou, para ambos os sólidos, sinais típicos de ferro III spin alto em simetria axial (g=6,0) e rômica (g=4,3) indicando a presença das FePor no suporte. A quantidade das FePor retidas nos materiais foi determinada por UV-Vis e foram da ordem de 9,0x10⁻⁶ mol/g. Análise dos sólidos por UV-Vis em CCl₄ confirma também a presença das FePor no suporte visto apresentarem a banda Soret característica na região de 400 nm. As análises de infravermelho apresentaram o estiramento intenso referente à ligação Si-O da sílica na região de 1100 cm⁻¹. As bandas características das FePor não foram observadas devido a intensidade das bandas do suporte. As análises de DR-X (pó) mostraram ser ambos os sólidos materiais amorfos.

A investigação preliminar da atividade catalítica dos sólidos em pó obtidos com ambas as ferroporfirinas

em reação de oxidação com iodossilbenzeno (PhIO) do cicloocteno ao epóxido (FeTMPyP-Si – 50,0% e FeTDFPP-Si-50,0%) e do cicloexano ao álcool (FeTMPyP-Si-7% e FeTDFPP-Si-1%) (condições: 1h, 25°C, relação molar=1:50:5000 de FePor:PhIO:substrato) mostraram que: a) usando a FeTMPyP, resultados semelhantes aos obtidos na catálise homogênea com ambos os substratos são obtidos sugerindo que a FePor deva estar imobilizada na estrutura do suporte mais superficialmente de tal forma que o comportamento do catalisador heterogêneo se assemelhe ao do homogêneo. A presença de cargas positivas neste complexo facilita sua imobilização; b) usando a FeTDFPP, a oxidação de cicloocteno apresentou resultados inferiores aos observados na catálise homogênea (65% de epóxido). Para o cicloexano – substrato mais inerte a oxidação – os resultados foram muito inferiores aos observados na catálise homogênea (55% de cicloexanol), sugerindo que diferenças estruturais do catalisador levaram a diferenças nos modos de imobilização. No caso desta FePor, embora de segunda geração, a imobilização pode ter dificultado o acesso dos substratos a espécie catalítica ativa por exemplo.

Conclusões

O processo sol-gel foi usado para obter matrizes adequadas para a imobilização de diferentes FePor. Resultados preliminares de catálise mostraram que dependendo da estrutura da FePor e da presença de cargas, diferentes formas de imobilização são possíveis resultando em catalisadores diferenciados. Não foi observada a remoção das FePor do suporte de sílica durante as reações de oxidação o que viabiliza a reutilização.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPR.

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

²Papacídero, 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**.