

Obtenção de ferroporfirinas intercaladas entre as lamelas de hidróxidos duplos lamelares: caracterização e estudo da atividade catalítica

Matilte Halma (PG)^{1,2}, Kelly A. Dias. F. Castro (IC)¹, Claude Forano (PQ)², Fernando Wypych (PQ)¹, Shirley Nakagaki (PQ)^{1*}

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise - Dpto de Química – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

²Laboratoire de Matériaux Inorganiques, CNRS, Université Blaise Pascal, Aubière, France. shirley@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: ferroporfirinas, HDL, intercalação, catálise, oxidação

Introdução

Metaloporfirinas são importantes exemplos de complexos macrocíclicos com aplicação em catálise de oxidação sob condições brandas¹. Podem ser utilizadas em solução (catálise homogênea) ou imobilizadas (catálise heterogênea) em diferentes suportes como por exemplo, HDL (hidróxidos duplos lamelares). Os HDL são compostos lamelares carregados positivamente, que possuem grande área superficial, alta capacidade de troca², alta inércia e resistência às condições drásticas de oxidação. A imobilização pode propiciar ao catalisador aumento da vida útil e reciclabilidade. Neste trabalho o processo de imobilização de ferroporfirinas (FePor) em HDL obtidos pelo método de precipitação à pH constante é descrito⁴.

Resultados e Discussão

A intercalação de ânions FePor de primeira geração: [5,10,15,20-tetrakis(3-sulfonatofenil) porfirinato] ferro (III), Fe(TSPP) e de segunda geração: [5,10,15,20 – tetrakis (2,6-difluor-(3-sulfonatofenil) porfirinato] ferro(III), Fe(TDFSPP), e [5,10,15,20-tetrakis (2,6-dicloro-3-sulfonatofenil) porfirinato]ferro (III), Fe(TDCSPP) na fase HDL (Zn/Al), foi realizada pelo método de precipitação à pH constante onde é possível controlar a velocidade de adição dos reagentes e o pH, obtendo-se sólidos mais cristalinos e principalmente, controlar a formação de ânions carbonato que impedem a intercalação das FePor. Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios X de pó (DRX), Infravermelho, UV-Vis (sólido) e RPE. Análise de DRX mostrou distâncias interlamelares em torno de 22 Å característica da intercalação dos ânions FePor entre as lamelas do HDL. No infravermelho foram observadas bandas de vibração características da FePor (1600-1380 cm⁻¹ ? $\nu_{C=C}$ fenil e $\nu_{C=N}$; 1200-1020 cm⁻¹ ? ν_{S-O} e ν_{S-O} ; 800-700 cm⁻¹ ? ν_{C-H} fora do plano; 630-570 cm⁻¹ ? $\nu_{valência}$ S-O). Os espectros de RPE indicaram a presença das FePor (sinais em g = 6,0; 1000–1200G, Fe(III) em simetria axial e g = 4,3; 1500G, simetria rômica), típicos de Fe(III)Por³. A presença das FePor foi também confirmada por UV-Vis onde observou-se

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

a presença da banda Soret característica de cada FePor, mostrando que não ocorre demetalção durante o processo de imobilização^{5,6}. Os sólidos foram utilizados como catalisadores de oxidação do cicloocteno e cicloexano utilizando iodosilbenzeno (PhIO) como oxidante. Os resultados preliminares mostraram que todos os catalisadores heterogêneos apresentaram maior rendimento para os produtos álcool (oxidação de alcanos) e epóxido (oxidação de alcenos) que os obtidos com as FePor em solução (catálise homogênea). No entanto, os resultados mostraram-se inferiores quando comparados aos obtidos para as mesmas FePor imobilizadas na superfície do HDL³ sugerindo que o fato de se encontrarem inseridas entre as lamelas do suporte pode estar dificultando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico. Tal observação sugere que estes catalisadores, embora menos eficientes para os substratos aqui relatados, podem apresentar comportamento catalítico diferenciado (eficiência e seletividade) frente a outros substratos tais como na oxidação de alcanos lineares. Finalmente, não foi observada a lixiviação do catalisador do sólido imobilizante durante as reações de catálise o que possibilitará a investigação da reciclabilidade dos catalisadores.

Conclusões

A partir da precipitação a pH contante foi possível intercalar diferentes FePor no HDL. As técnicas de análise utilizadas permitiram identificar os catalisadores intercalados no suporte. Os catalisadores apresentam atividade catalítica frente a oxidação de alcanos e alcenos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, Fundação Araucária e CNRS.

¹ Mansuy,D.; C.R.Chimie. **2007**,10,1. ²Gates,B.C., Catalytic Chemistry, Ed. J.Wiley Sons Inc.,NY,**1992**. ³Halma,M., Wypych,F., Dreschel,S.M., Nakagaki,S., J.Porph.Phthal.,**2002**,6,502. ⁴Chang,Z., Evans,D.G., Duan, X., Vial,E., Gambaja,J., Prevot,V., Forano,C., J.Sol.State Chem., **2005**, 178, 2706. ⁵Parimala, S., Kandaswamy, M., Inorg. Chem.

Comm.,**2003**,6,1252. ⁶Chibwe,M., Ukrainczyk,L., Boyd,S.A.,
Pinnavaia,T.J., J.Mol.Catal.A:Chem. **1996**,113,249.