Uso de caulinita de São Simão (SP) funcionalizada com grupamentos amina como suporte de catalisadores ferroporfirínicos de oxidação.

Natalia Bizaia* (IC)¹, Emerson H. de Faria (IC)¹, Paulo Sérgio Calefi (PQ)¹, Eduardo José Nassar (PQ)¹, Katia Jorge Ciuffi*(PQ)¹, Shirley Nakagaki (PQ)², Raquel Trujillano(PQ)³, Miguel A. Vicente (PQ)³, Antonio Gil (PQ)⁴, Sophia A. Korili (PQ)⁴. e-mail: nataliabizaia@bol.com.br

¹Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201, Franca-SP, CEP: 14404-600, ²DQ/Universidade Federal do Paraná, ³ Departamento de Química Inorgânica, Universidad de Salamanca, E-37008-Salamanca, Spain

⁴ Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, E-31006-Pamplona, Spain

Palavras Chave: caulinita, porfirina, catálise heterogênea.

Introdução

A versatilidade do citocromo P-450, capaz de atuar como catalisador seletivo em várias classes de reações, tem inspirado a pesquisa de diferentes sistemas heme e não-heme que apresentam atividade catalítica de oxidação. Como exemplo acadêmico mais clássico encontra-se as metaloporfirinas sintéticas, no entanto, muitas vezes o custo associado à obtenção destes compostos inviabiliza sua aplicação em escala industrial em catálise homogênea. Fatores como dificuldade de recuperação e re-utilização do catalisador bem como destruição auto-oxidativa, dependendo das condições de reação, têm impulsionado a pesquisa da utilização destes compostos em catálise heterogênea. A heterogeneização destes compostos além de levar a um catalisador reutilizável, pode, ainda, levar a seletividades interessantes através da presença de sítios isolados. Nesse trabalho relatamos a funcionalização de uma caulinita proveniente do depósito da cidade de São Simão-SP, e seu uso como matriz para a heterogeneização da ferroporfirina (FePor) de segunda geração tetrapentafluorfenilporfirina ferro III Fe(TFPP). O interesse em tal suporte inorgânico para a imobilização de catalisadores se dá pela sua ampla disponibilidade e alta qualidade e pureza na composição química.

Resultados e Discussão

A caulinita foi purificada por dispersão-decantação em água seguido da intercalação de DMSO caracterizada pela difração de raios-X do sólido resultante (mudança da distância basal de 7,14 Å para d=11,2 Å). Posterior tratamento do sólido com etanolamina (**Cau-et**) levou a intercalação da amina (d=10,5 Å) que foi caracterizado por infravermelho (3354 e 3311 cm⁻¹ N-H). A possibilidade da amina estar ligada covalentemente à argila pelos grupos Al-OH através do processo de enxertia (grafting) é sugerida pelo deslocamento da banda característica dos grupos Al-OH intramelares (de 3618 cm⁻¹ para 3627 cm⁻¹). Além disso, o desaparecimento das bandas em 3645 e 3663 cm⁻¹, características de vibrações Al-OH

interlamelares, também sugerem a funcionalização da caulinita em seu espaço basal. O sólido de caulinita funcionalizada **Cau-et** foi colocado em suspensão com uma solução de FePor e deixado em refluxo de DMF sob argônio. Espera-se que ocorra a interação entre a FePor e o sólido **Cau-et** visto ser bem conhecido que o nucleófilo NH₂ da amina pode substituir seletivamente os átomos de flúor, localizados na posição *pára* do grupamento meso aril desta FePor. A observação da banda em 3500 cm⁻¹ confirmou a formação de uma amina secundária e consequente interação da FePor e o suporte **Cau-et** (FePor/Cau-et = 0,25 mg/g). O espectro de UV-Vis do sólido resultante **FePor-Cau-et** apresentou a banda Soret a 420 nm deslocada em relação a FeTFPP em solução (410 nm) sugerindo que ou um processo redutivo de Fe(III) para o Fe(II), devido a bicoordenação dos grupos NH₂ na FePor, ocorreu, ou ainda que a FePor encontra-se num ambiente fortemente confinado a exemplo da intercalação de metaloporfirinas em zeólitas ou vidros. Análise preliminar de RPE (g=6, típico de Fe(III) spin alto) não foi conclusiva para indicar se parte dos sítios de Fe(III) foram reduzidos a Fe(II). Análise de difração de raios-X do sólido **FePor-Cau-et** indica uma forte desorganização da estrutura da caulinita, d= 10,73 Å. Os termogramas dos sólidos **Cau-et** e **FePor-Cau-et** mostram perdas de massa características de argilas: centrada em 165°C atribuída a perda de água gerada dos grupamentos hidroxila e a 165 até 450°C relativa a perda de grupamentos orgânicos. O teor de sítios ácidos de Brønsted, determinado pelo método de dessorção da ciclohexilamina foi de 0,31 mmol/g para **Cau-et** e de 1,0 mmol/g para a **FePor-Cau-et**. Testes catalíticos preliminares com **FePor-cau-et** como catalisador em reações de oxidação de (Z) cicloocteno pelo iodossilbenzeno levaram a rendimento de 100% de epóxido em 2h de reação além de não ser observada nenhuma lixiviação do catalisador do sólido suporte.

Conclusões

A caulinita funcionalizada com grupamentos etanolamina mostrou-se uma suporte bastante viável

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

para a imobilização efetiva de FePor e posterior aplicações catalíticas.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES, *Ramón-y-Cajal* program.