

Obtenção de sílica pelo processo Sol-Gel para a imobilização de catalisadores ferroporfirínicos para reações de oxidação

Kelly A. Dias F. Castro (PG)^{1*}, Matilde Halma (PG)¹, Kamila Seki Kioshima (IC)¹, Guilherme Sippel Machado (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: imobilização, ferroporfirina, oxidação.

Introdução

Metaloporfirinas são importantes exemplos de complexos macrocíclicos e têm atraído muita atenção pelo seu papel catalítico em diversas reações de oxidação¹. Embora sejam catalisadores eficientes em sistemas homogêneos na oxidação de hidrocarbonetos, a possível degradação oxidativa do catalisador e a dificuldade de reutilização têm levado a busca de processos de heterogenização destes compostos, para minimizar esses problemas bem como aumentar a eficiência catalítica e a seletividade das reações. Neste trabalho foram imobilizadas as ferroporfirinas (FePor) neutras ([Fe(TDFPP)]; tetra-difluor fenil porfirina ferro III), ([Fe(TDCPP)]; tetra-dicloro fenil porfirina ferro III) e a carregada [Fe(TMPyP)]⁵⁺; tetra-metilpiridil porfirina ferro III) em sílica pelo processo sol-gel e a atividade catalítica foi explorada em reações de oxidação visando observar a influencia do suporte no desempenho catalítico desses compostos.

Resultados e Discussão

A sílica foi obtida pelo processo sol-gel através da hidrólise em meio ácido ou básico do TEOS (Si(OC₂H₅)₄) na presença da FePor e solvente apropriado por tempo e temperatura controlada¹⁻³. Os sobrenadantes obtidos nos processos de lavagem, dos sólidos de sílica obtidos, foram analisados por espectroscopia UV-Vis para a quantificação das FePor imobilizadas (da ordem de 1,0x10⁻⁵ mol/g). A análise de RPE mostrou, para todos os sólidos e diferentes FePor, sinais típicos de Fe III porfirina spin alto em simetria axial (g=6,0) e rômica (g=4,3). Nos espectros de FTIR dos sólidos (3420 cm⁻¹, deformação axial dos grupos Si-OH, 1656 cm⁻¹, água adsorvidas/absorvidas na sílica e 1100 cm⁻¹, estiramento do Si-O-Si) apenas as vibrações características da sílica são observadas sendo que, a presença das FePor no suporte foi confirmada pelos espectros de UV-Vis em Nujol (banda Soret, 400 nm). As análises de DR-X (pó) mostraram serem os sólidos materiais amorfos. Os sólidos obtidos foram nomeados (SG-FePor- e A ou B, meio Ácido ou Básico) e a atividade catalítica na oxidação de diferentes substratos (cicloocteno ou, cicloexeno ou ciclohexano) foi estudada (tempos de 1h e 24h, iodosilbenzeno como oxidante (PhIO), na proporção de 1:50:5000-catalisador:PhIO:substrato,

atmosfera inerte) (Tabela). Todos os sólidos apresentaram atividade catalítica, na formação dos produtos. A oxidação de ciclohexeno foi seletiva ao ciclohexenóxido. No entanto, pode-se observar diferentes resultados de rendimento dependendo da FePor e do modo de obtenção da matriz de sílica (ácido ou básico) sugerindo modos diferentes de imobilização. A FeTMPyP, como esperado, em geral apresentou os resultados catalíticos mais modestos. A FeTDFPP apresentou os melhores resultados tanto em catalise homogênea quanto

Catalisador				
FeTMPyP	60	36	6,0	1,0
FeTMPyP-SG-A	42	16	7,0	-
FeTMPyP-SG-B	27	26	2,0	1,0
FeTDFPP	65	13	55	1,0
FeTDFPP-SG-A	86	34	3,0	-
FeTDFPP-SG-B	60	57	3,2	14
FeTDCPP	68	35	10	37
FeTDCPP-SG-A	52	21	2,0	21
FeTDCPP-SG-B	65	72	7,0	9,0

heterogênea. O método ácido de obtenção do sólido também levou a catalisadores mais eficientes excetuando-se para a FeTDCPP. O estudo da reutilização destes catalisadores está em andamento e todos os sólidos catalíticos apresentam capacidade de reutilização o que torna o processo sol-gel uma interessante e prática ferramenta de heterogenização de catalisadores porfirínicos.

Conclusões

Foi possível obter matrizes de sílica adequadas para a imobilização de diferentes FePor através do processo sol-gel. Resultados preliminares de catálise mostraram que os sólidos apresentaram atividade catalítica e são reutilizáveis.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPR, Fundação Araucária

¹Papacidero, 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**.²Buckley, A. M.; Greenblatt, M, J. *C. J. Chem. Ed.* **1994**, 71, 599. ³Stober,W.; Fink,A. *J. Coll. Inter. Sci.* **1968**, 26, 62 .