Catalisadores Picolinato de Ferro(III) e Ferro(III)-porfirina Funcionalizados em Caulinita e sua Performance em Reações de Oxidação.

Emerson H. de Faria (IC)¹, Natalia Bizaia (IC)^{1*}, Gustavo P. Ricci (PG)¹, Eduardo J. Nassar (PQ)¹, Katia J. Ciuffi (PQ)¹, Raquel Trujillano (PQ)², Miguel A. Vicente (PQ)², Sophia A. Korili(PQ)³, Antonio Gil(PQ)³, Paulo S. Calefi (PQ)¹. e-mail: eh.defaria@gmail.com ou nataliabizaia@bol.com.br

1 - Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201 Franca-SP, CEP 14404-600.

2 - Departamento de Química Inorgânica – Universidade de Salamanca, Salamanca – Espanha.

3 - Universidad Publica de Navarra, Campus de Arrosadia, E-31006 Pamplona, Espanha

Palavras Chave: Caulinita, Catálise heterogênea, Picolinato de Ferro (III) e Ferro(III)-porfirina.

Introdução

A imobilização de complexos em suportes inorgânicos como os argilominerais tem sido efetuada com sucesso, na obtenção de catalisadores eficientes e seletivos na oxidação de substratos orgânicos¹. A utilização de argilas funcionalizadas como catalisadores heterogêneos se apresenta como uma tecnologia promissora, devido às vantagens que estes apresentam em relação aos catalisadores homogêneos¹. No presente estudo avaliou-se a atividade catalítica do picolinato de ferro (pa-Fe) e da ferro(III)-porfirina (FePor), FeTFPP⁺ funcionalizados em caulinita frente a reação de oxidação do cis-cicloocteno.

Resultados e Discussão

Para obtenção do material pa-Fe funcionalizado em caulinita, aqueceu-se a misturara de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido (Ka-DMSO) e ácido picolínico, em proporção molar (1:5); até a fusão do ácido (150°C) sob refluxo do ácido em atmosfera de ar por 40h. O material resultante foi lavado em etanol e seco em estufa à 80°C por 3 dias. Uma amostra de Ka-pa foi suspensa em uma solução 0,1 mol/L de Fe³⁺ em proporção íon/ligante de 1:3. Lavou-se o sólido resultante com etanol e secou-se em estufa à 80°C por 3 dias. Para imobilização da FePor em caulinita, funcionalizou-se previamente a caulinita com etanolamina². O sólido resultante foi colocado em uma suspensão de FePor em DMF sob atmosfera de argônio por 48h. Caracterizaram-se os materiais resultantes de ambas as sínteses por espectroscopia UV/Vis, IV e difração de raios X. Para a amostra Kapa-Fe o espectro UV/Vis apresenta bandas em 196, 220 e 267 nm características do pa-Fe. O espectro de absorção IV evidencia a coordenação do Fe³⁺ ao N do ácido picolínico, a banda característica da absorção C=N é deslocada de 1615 para 1605 cm⁻¹. No caso da argila funcionalizada com a FePor observa-se no espectro de absorção IV que a banda característica de grupamentos amina situada em 3481 cm⁻¹ foi deslocada para 3425 cm⁻¹, este deslocamento é resultado da interação dos grupos -NH₂ da caulinita funcionalizada com etanolamina com a FePor. O

espectro de UV-Vis do sólido resultante Ka-FePor apresentou a banda Soret a 420 nm deslocada em relação a FeTFPP em solução (412 nm), devido a bis-coordenação dos grupos NH₂ na FePor, ou, ainda, que a FePor encontra-se num ambiente fortemente confinado. Testou-se a atividade catalítica dos materiais em reação de epoxidação do cis-cicloocteno, empregando-se o iodosilbenzeno como oxidante. Testaram-se a reciclagem dos catalisadores, a atividade catalítica da Ka-FePor manteve-se constante por três reciclagens.

Tabela 1. Reação de epoxidação do cis-cicloocteno utilizando como catalisadores os sólidos: Ka-paFe e Ka-FePor suportados em caulinita.

Catalisador	2h (%)	4h (%)	24h (%)	48h (%)
Ka-paFe	65	73	86	90
Ka-FePor	100	100	100	100

Condições: cat./subst./oxi = 10mg/150µL/5mg como solvente utilizou-se uma mistura de acetonitrila/dicloroetano, ACN-DCE (1:1, v/v). Todas as reações foram conduzidas a 25 °C.

Os catalisadores se mostraram eficazes. Para compreensão dos mecanismos envolvidos na oxidação do substrato as reações foram conduzidas na presença do trap de radical (hidroquinona). No caso do material Ka-FePor, realizou-se também um estudo das espécies intermediárias envolvidas à baixa temperatura, comprovando que oxidação do substrato envolve a formação de uma espécie intermediária ativa metal-oxo, ferril radical.

Conclusões

A caulinita apresentou-se como um suporte bastante viável para a imobilização do pa-Fe e da FePor. Os resultados evidenciam a eficiência de ambos catalisadores suportados em caulinita para a reação de epoxidação do cis-cicloocteno, deve-se ressaltar a heterogeneidade propiciada pelo suporte inorgânico e o baixo custo na obtenção de ambos catalisadores.

Agradecimentos

FAPESP, MEC (PHB2005-0077), CNPq, CAPES, Ramón-y-Cajal program.

¹Centi, G.; Peranthoner, S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, 107, 3.

²Tunney, J. J.; Detellier, C.; *Can. J. Chem.*, **1997**, 1766, 75.