

Metaloporfirinas de Mn(III) e de Fe(III) Imobilizadas Sobre Superfície de Sílica Modificada com Nb₂O₅

Elvio A. de Campos¹(PQ), Yassuko Iamamoto²(PQ), Lucas B. Bolzon²(PG) e Luciana P. B. Lôvo²(PG)

elvioantonio@uol.com.br

1 – Centro de Eng. E Ciências Exatas- Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste – Toledo/PR

2 – Departamento de Química – FFCLRP- USP – Ribeirão Preto/SP.

Palavras Chave: metaloporfirinas, sílica modificada, pentóxido de nióbio

Introdução

A imobilização de metaloporfirinas em superfícies de sólidos proporciona aplicações em diversos campos, destacando-se as aplicações catalíticas^{1,2}. Estas imobilizações, geralmente são feitas através de ligações iônicas ou covalentes, entre grupamentos específicos tanto da posição mesoaril das porfirinas, quanto da superfície dos suportes³. Outra possibilidade é a imobilização por ligações entre grupos doadores de elétrons e o metal do centro porfirínico. Neste trabalho, apresentamos a imobilização de metaloporfirinas de Mn(III) e de Fe(III) através da ligação entre grupos carboxila e/ou carboxilatos da porfirina com os sítios ácidos da superfície de sílica modificada com Nb₂O₅.

Resultados e Discussão

Sílica gel com área superficial específica de 322 m²g⁻¹, com diâmetro médio de poros de 6 nm foi modificada com Nb₂O₅ através da reação com NbCl₅, ⁽⁴⁾, obtendo-se a sílica/nióbia com teor de Nb de 8,7 mmol.g⁻¹, determinado por fluorescência de raio-X. Com o intuito de formar adutos entre as metaloporfirinas e os sítios ácidos de Lewis da sílica modificada com Nb₂O₅, promoveu-se a reação de substituição dos átomos de flúor da posição *para*, do grupo pentafluorofenil do cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorofenil)porfirinato de Fe(III) e de Mn(III) e ácidos carboxílicos aminados, de acordo com a reação:

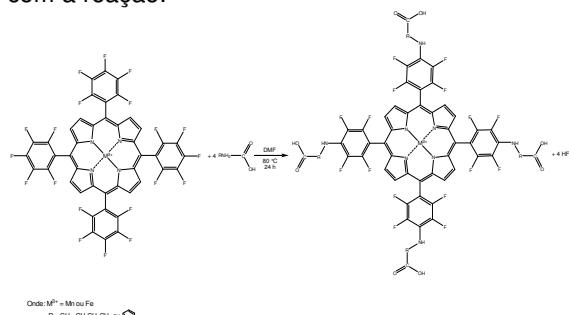


Fig. 1. Reação entre Metaloporfirinas e Ácidos Carboxílicos Aminados

Estas reações foram monitoradas por cromatografia de camada delgada, e não provocam alterações significativas nos espectros eletrônicos das

32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

metaloporfirinas, como mostrado na Figura 2, uma vez que são semelhantes aos espectros eletrônicos das metaloporfirinas puras.

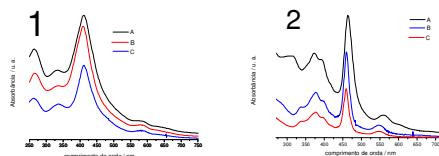


Fig. 2. Espectros uv-vis do produto da reação de Fe^{III}(TPFPP)Cl (1) e da Mn^{III}(TPFPP)Cl (2) com glicina (A), ác. 4-aminobutírico (B) e ác. p-aminobenzoíco (C).

As reações de formação dos adutos Metaloporfirina:Sílica/nióbia foram feitas pelo contato de massas da SiO₂/Nb₂O₅ com soluções metanólicas das metaloporfirinas, sendo obtidos os teores indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Teores de Metaloporfirina ligada à SiO₂/Nb₂O₅.

Metaloporfirina	Quant. adsorvida / mol.g ⁻¹
Fe ^{III} (TPFPP)Cl – GLY	0,44 x 10 ⁻⁷
Fe ^{III} (TPFPP)Cl - ABT	1,97 x 10 ⁻⁷
Fe ^{III} (TPFPP)Cl - ABZ	2,47 x 10 ⁻⁷
Mn ^{III} (TPFPP)Cl - GLY	4,12 x 10 ⁻⁷
Mn ^{III} (TPFPP)Cl - ABT	4,41 x 10 ⁻⁷
Mn ^{III} (TPFPP)Cl - ABZ	2,33 x 10 ⁻⁷

*GLY=glicina, ABT=ác.4-aminobutírico, ABZ=ác. p-aminobenzoíco

Conclusões

Obtiveram-se adutos SiO₂/Nb₂O₅:Metaloporfirinas de Fe(III) e de Mn(III) sendo estes e caracterizados por espectroscopia uv-vis, e determinação do teor de metaloporfirina imobilizada na superfície do suporte.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-doutoramento Sênior do CNPq

¹ Martinez-Lorente, M.A., Battioni, P., Kleemis, W., Bartoli, J.F., Mansuy, D., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 113, 343.

² Vidotto, E.A., Moreira, M.S.M., Vinhado, F.S., Ciuffi, K.J., Nascimento, O. R., Iamamoto, Y., *J. Non-Crist. Slid.*, **2002**, 304, 151.

³ Moreira, M.S.M., Martins, P. R., Curi, R. B., Nascimento, O.R., Iamamoto, Y., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 233, 73.

⁴ Denofre, S., Gushikem, Y., *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 1057.