

Metaloporfirinas Imobilizadas em Sílica Hexagonal Mesoporosa.

Lucas B. Bolzon (PG), Heide R. Airoidi(PG)*, Edimar DeOliveira (PG), Juliana G. Granado (IC), Yassuko Iamamoto (PQ). heideairoidi@yahoo.com.br

Departamento de Química FFCLRP, USP, Av. Bandeirantes 3900, 14040-901, Ribeirão Preto–SP.

Palavras Chave: SHM, FeP-SHM, MnP-SHM, síntese, caracterização

Introdução

As sílicas hexagonais mesoporosas (SHM) provêm de um direcionamento entre micelas de surfactantes neutros (S^0) e matrizes inorgânicas neutras (I^0). São estruturas com mesoporos de grandes volumes e diâmetros, fazendo com que o material melhore o transporte de reagentes aos seus sítios reacionais além de grandes áreas superficiais¹. As metaloporfirinas (MeP) podem ser encapsuladas nestes sistemas. Essa imobilização permite: isolar o sítio de reação, prevenir a dimerização e/ou autodestruição oxidativa, além de permitir o reuso e a reciclagem em catálise biomimética.^{2,3} O objetivo deste trabalho é imobilizar e caracterizar o cloreto de tetra(penta-fluorofenil)porfirinato de Fe^{III} e de Mn^{III} em SHM (FeP-SHM e MnP-SHM) para aplicação em catálise oxidativa de hidrocarbonetos.

Resultados e Discussão

Os materiais foram produzidos pela co-condensação entre o monômero precursor (FeP ou MnP + 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), 1,0 e 4,0 mmols, respectivamente em 30 h refluxo de DMF) e tetraetilortossilicato (1 mol) e um template neutro (*n,n*-dodecilamina ou *n,n*-hexadecilamina, 0,25 mols). A formação da SHM depende da polaridade do meio, sendo então adotada a razão 3:1 (v:v) de água/etanol para formar a micela.^{1,4} Conforme a cadeia de surfactante (C_{12} ou C_{16}), foram obtidos três materiais: FeP-SHM C_{12} , FeP-SHM C_{16} e MnP-SHM C_{16} . Ao final de 30 h de reação as vibrações $\delta(-NH_2)$ nos espectros IV (Fig. 1a) desaparece no monômero precursor, devido à substituição nucleofílica do F dos grupos pentafluorofenis das FeP ou MnP pelo grupo amino do APTES, evidenciando a formação de amina secundária na $\delta(-NH)$ em 1570 cm^{-1} .⁵

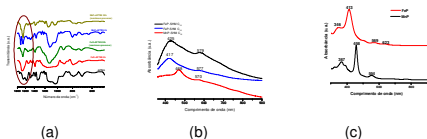


Fig. 1. (a) IV da reação de FeP ou MnP com APTES; (b) RD UV-Vis da FeP e MnP imobilizadas em SHM; (c) UV-Vis da FeP e MnP.

Pelas Figs. 1b e 1c, percebe-se que todas MePs imobilizadas apresentaram deslocamento da banda Soret para λ maiores, em relação às MeP não encapsuladas, (425 nm para a FeP-SHM C_{12} , 417 nm para a FeP-SHM C_{16} e 468 nm MnP-SHM C_{16}) devido à distorção do anel porfirínico favorecida pela interação com a matriz de sílica. Observou-se um

maior deslocamento da banda Soret para o material sintetizado com menor cadeia de surfactante (C_{12}), indicando maior distorção para este material comparado àquele obtido com a hexadecilamina (C_{16}).

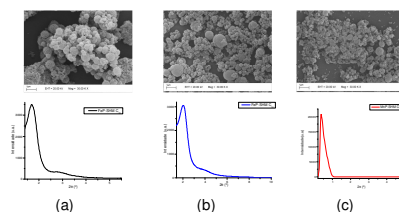


Fig.2. Análises de MEV e DR-X das metaloporfirinas: (a) FeP-SHM C_{12} ; (b) FeP-SHM C_{16} (c) MnP-SHM C_{16} .

Todos os materiais apresentam-se como nanopartículas esféricas de 50 a 100 nm que se aglomeram em esferas maiores de 0,5 a 1,0 μm aproximadamente, revelando uma estrutura organizada (Figs. 2a, 2b e 2c). Nos difratogramas dos materiais estão presentes fortes reflexões $hk0$, mostrando que os materiais possuem picos d_{100} bastante pro-nunciados ($2\theta = 1,69^\circ$ para FeP-SHM C_{12} , $2\theta = 2,02^\circ$ para o FeP-SHM C_{16} e $2\theta = 0,39^\circ$ para MnP-SHM C_{16}), indicando estrutura hexagonal.^{1,4}

Conclusões

Análises de IV, RD UV-Vis, MEV e DR-X confirmaram que as sínteses das SHM com FeP ou MnP imobilizados foram realizadas com sucesso. Testes preliminares indicaram que os catalisadores FeP-SHM C_{12} e FeP-SHM C_{16} tiveram altos rendimentos na epoxidação do (*Z*)-cicloocteno (90-100%), usando PhIO como doador de oxigênio, refletindo a potencialidade do uso destes como catalisadores biomiméticos.

Agradecimentos

Capes, CNPq e FAPESP

¹ Mercier, L.; Pinnavaia, T.J.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 188

² Mansuy, D.; *C. R. Chimie*, **2007**, *10*, 392.

³ Vinhad, F.S.; Martins, P.R.; Iamamoto, Y.; *Curr. Top. Catal.* **2002**, *3*, 199.

⁴ DeOliveira, E.; Neri, C.R.; Ribeiro, A.O.; Garcia, V.S.; Costa, L.L.; Moura, A.O.; Prado, A.G.S.; Serra, O.A.; Iamamoto, Y.; *J. Colloid. Interface. Sci.* **2008**, *323*, 98.

⁵ Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 7th ed., John Wiley & Sons: New York, 2005.