

Catalisadores para reações de oxidação obtidos pela imobilização de ferroporfirina aniônica em diferentes suportes inorgânicos.

Shirley Nakagaki (PQ)^{1*}, Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro (PG)¹, Guilherme Sippel Machado (PG)¹, Matilte Halma (PG)¹, Fernando Wypych (PQ)¹

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Departamento de Química - Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR. *shirley@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: ferroporfirina, catálise, materiais lamelares, suportes inorgânicos.

Introdução

Nos últimos 30 anos, extensa literatura¹ tem mostrado que metaloporfirinas sintéticas são catalisadores eficientes e seletivos para uma vasta quantidade de reações de oxidação em condições experimentais (como por exemplo, de temperatura e pressão) muitas vezes mais brandas e favoráveis (para se pensar em futuras aplicações tecnológicas) que outros compostos baseados em metais de transição, capazes de desempenhar atividade catalítica semelhante^{1,2}. A imobilização das metaloporfirinas em suportes inorgânicos tem se mostrado a rota mais promissora na direção de tornar tais compostos reutilizáveis e portanto mais eficientes³. Neste contexto, este trabalho aborda o estudo comparativo da imobilização da ferroporfirina aniônica [Fe(TDFSPP)], em diferentes compostos lamelares sintéticos (HDLs - hidróxidos duplos lamelares e HSLs - hidroxissais lamelares), bem como sua utilização na oxidação do substrato cicloexano, com o objetivo de melhor entender a influência do suporte na eficiência e seletividades deste tipo de catalisador.

Resultados e Discussão

A [Fe(TDFSPP)] (FePor) foi imobilizada em três diferentes suportes: HDL de íons Zn/Al (HDL 1), de íons Mg/Al e funcionalizado posteriormente com ânions glicinato (HDL 2) e em um hidroxissal, o hidroxinitrato de zinco (HNZ). A FePor foi imobilizada no HDL 1 pela intercalação direta na fase lamelar pelo método de precipitação à pH constante (concentração de $1,1 \times 10^{-3}$ mol de catalisador FePor por grama de suporte - Fe-HDL 1). No HDL 2, a imobilização ocorreu por agitação magnética do suporte (obtido através de precipitação a pH constante, esfoliação e intercalação do ânion glicinato) na presença de uma solução aquosa da ferroporfirina em temperatura ambiente (concentração de $7,4 \times 10^{-5}$ mol de FePor por grama de suporte - Fe-HDL 2). A imobilização em HNZ ocorreu por agitação magnética do suporte com uma solução etanólica da ferroporfirina ($1,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) em temperatura ambiente (concentração de $1,4 \times 10^{-5}$ mol de FePor por grama de suporte (Fe-HNZ)). Todos os sólidos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X de pó, espectroscopias de infravermelho e UV-Vis de sólido e ressonância paramagnética

eletrônica. Os estudos da catálise de oxidação do substrato cicloexano e o oxidante iodosilbenzeno foram realizados em 1 hora de reação a temperatura ambiente. Todos os sólidos mostraram-se catalisadores heterogêneos eficientes e seletivos para a reação de oxidação do cicloexano ao cicloexanol e/ou cicloexanona. No entanto, diferentes seletividades foram observadas para os diferentes sólidos. O catalisador Fe-HDL 1 foi amplamente seletivo ao álcool (21% de álcool e <1% de cetona), em geral, este é o comportamento observado quando ferroporfirinas em solução ou imobilizadas são utilizadas como catalisadores na oxidação deste substrato³. Os compostos Fe-HDL 2 e Fe-HNZ, no entanto, apresentaram seletividade incomum para o produto cetona (0% álcool e 14% cetona e 0 % álcool e 35 % cetona respectivamente). As possíveis explicações para esta seletividade à cetona, podem ser atribuídas ao aprisionamento do álcool inicialmente formado na vizinhança do catalisador e sua re-oxidação a cetona ou ainda, a diferentes mecanismo de reação desencadeados pela estrutura do suporte ou ao conjunto suporte-catalisador.

Conclusões

A ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] foi imobilizada em três suportes inorgânicos diferentes visando estudar a influência destes na eficiência e seletividade do conjunto catalisador-suporte obtido visto que este complexo apresenta resultados excelentes em catálise homogênea. Todos os sólidos obtidos mostraram-se catalisadores eficientes na oxidação do cicloexano, mas com seletividades diferentes, sugerindo que a estratégia de imobilização pode gerar novos catalisadores com propriedades distintas e interessantes.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR, UFPR e Centro de Microscopia Eletrônica.

¹ Mansuy, D.; C. R. Chimie. **2007**, 10, 1.

² Halma, M., Wypych, F., Dreschel, S. M., Nakagaki, S., J. Porph. Phthal., **2002**, 6, 502.

³ Machado, G. S., Castro, K. A. D. F., Wypych, F., Nakagaki, S., J. Mol. Catal. A: Chem., **2008**, 283, 99.