

Atividade catalítica de metaloporfirinas catiônicas immobilizadas em partículas de Fe₃O₄ recoberta com sílica em reações de oxidação de substratos orgânicos

Geani Maria Ucoski (PG)*, Fábio Souza. Nunes (PQ) e Shirley Nakagaki (PQ)

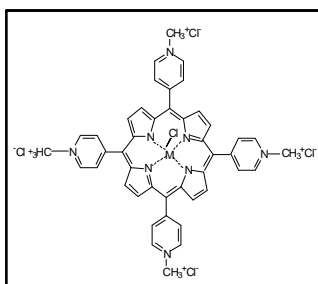
Grupo de Bioinorgânica e Catálise. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990 Curitiba, Paraná, Brasil. *geanigm@gmail.com e shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: porfirina, sílica, catálise heterogênea, oxidação, magnetita

Introdução

A heterogenização de metaloporfirinas (MP) tem sido extensivamente pesquisada visando a rápida recuperação e reutilização destes sólidos em sistemas heterogêneos de catálise¹. A utilização do processo sol-gel tem se mostrado bastante promissor para obter sólidos de grande pureza e homogeneidade, adequados à imobilização de

complexos com atividade catalítica, incluindo MP. Neste trabalho as MP catiônicas ([Fe(TMPyP)]⁵⁺ – 5,10,15,20-tetra-metil-4-piridilporfirina ferro (III) e [Mn(TMPyP)]⁵⁺ – 5,10,15,20-tetra-metil-4-piridilporfirina manganês (III)) foram imobilizadas em partículas de magnetita (Fe₃O₄) recobertas com sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico.



preliminar da atividade catalítica dos sólidos frente à reação de oxidação de cicloocteno ao epóxido mostrou resultados semelhantes à catálise homogênea utilizando as MP em solução. Apesar dos resultados semelhantes entre catálise homogênea e heterogênea, a não observação da lixiviação da MP do sólido propicia a sua recuperação e reutilização. Foi observada a fácil separação dos sólidos MP-Mag-Si do meio de reação apenas pela utilização de um campo magnético (ímã), enquanto para a recuperação de sólidos não magnetizados seriam necessários exaustivos processos de centrifugação para recuperação do sólido catalítico, o que tornaria o processo mais demorado, além de levar a perda parcial do material catalítico. A capacidade de reciclagem e reuso dos sólidos está sob investigação.

Tabela 1. Resultados da catálise de oxidação do cicloocteno para 1 hora de reação

| Catalisador | FeP-Mag-Si | MnP-Mag-Si | Mag-Si | Mag |
|-------------|------------|------------|--------|-----|
| Epóxido (%) | 52 | 57 | 14 | 15 |

*Condições de reação: relação molar 1:50:5000 (catalisador:PhIO:Substrato), T.A.. Rendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de oxidante.

Resultados e Discussão

A suspensão de partículas de magnetita foi preparada conforme descrito na literatura a partir dos sais de FeCl₃ e FeCl₂ em meio básico obtendo-se um sólido magnético de cor preta (Mag)^{2,3}. As partículas foram recobertas com sílica (Mag-Si) através do processo sol-gel hidrolítico em meio básico utilizando o tetraetilortosilicato (TEOS). As MP foram adicionadas ao meio de reação através da modificação do procedimento descrito por Shelnut³, obtendo-se um sólido marrom para a FeP-Mag-Si e um sólido marrom alaranjado para MnP-Mag-Si, os quais foram magneticamente separados do meio de reação e lavados exaustivamente (H₂O, CH₃OH, CH₃CN e CH₂Cl₂) e seco a 70°C. Através da análise quantitativa de UV-Vis dos extratos de lavagem determinou-se a taxa de imobilização das MP no suporte (6,8x10⁻⁶ mol de FeP/g sólido em FeP-Mag-Si) e (1,7x10⁻⁵ mol de MnP/g sólido em MnP-Mag-Si). Os espectros de UV-Vis dos sólidos (MP-Mag-Si) mostram a presença das MPs nos materiais preparados (banda Soret característica das MPs). A investigação

Conclusões

Os sólidos MnP-Mag-Si e FeP-Mag-Si obtidos através da imobilização das MP correspondentes em magnetita recoberta com sílica, apresentaram atividade catalítica comparável a da catálise homogênea na oxidação de substratos orgânicos, no entanto os sólidos heterogêneos mostraram-se facilmente recuperáveis favorecendo a reutilização do catalisador.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPR.

¹Machado, G.S., Castro, K.A.D.F., et al, *J.Mol.Catal.A:Chem.*, **2008**, 283, 99.

²Philipse, A.P., Bruggen, M.P.B.V., Et. al, *Langmuir*. **1994**, 10, 92.

³Wang, H.; Song, Y.; Wang, Z., et. al, *Chem.Mater.* **2008**, 20, 7434.

⁴Rossi, L.M., Vono, et. al., *Appl.Catal.A:Gen.* **2007**, 330, 139.