

Imobilização da porfirina mesotetrakis (2,6 dicloro-3-aminofenil) porfirina ferro (III) em matriz de alumina obtidas via sol-gel não hidrolítico, aplicada em catálise.

Michelle Saltarelli (PG)*, Liziane Marçal (PG), Emerson H. de Faria (PQ), Lucas A. Rocha (PQ), Paulo S. Calefi (PQ), Katia J. Ciuffi (PQ) e Eduardo J. Nassar (PQ). *mi_saltarelli@yahoo.com.br

Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201 Pq. Universitário, CEP 14.404-600, Franca, SP.

Palavras Chave: catálise heterogênea, reações de oxidação, sol-gel não-hidrolítico

Introdução

Existe um grande interesse em desenvolver catalisadores eficientes e seletivos, inspirados em enzimas biológicas como, por exemplo, os citocromos P450. Como exemplo mais clássico encontram-se as metaloporfirinas sintéticas, no entanto, muitas vezes o custo associado à obtenção destes compostos inviabiliza sua aplicação em escala industrial. Este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar um material híbrido orgânico-inorgânico que consiste em uma ferroporfirina (mesotetrakis (2,6-dicloro-3-aminofenil) porfirina ferro (III) - FeTDCNH₂) suportada em uma matriz de alumina, por meio do processo sol gel rota não-hidrolítica para aplicação em reações de oxidação do ciclohexano.

Resultados e Discussão

As matrizes foram obtidas por meio da condensação do cloreto de alumínio (AlCl₃) em álcool etílico, na presença ou ausência (branco) da porfirina FeTDCNH₂⁺. Pelas análises térmicas observa-se uma primeira perda de massa de 25 a 110 °C, atribuída à moléculas residuais de solvente, água e subprodutos das reações presentes no material, uma segunda perda de massa de 200 a 700 °C, corresponde à pirólise e eliminação de grupos residuais de haleto acompanhada pela decomposição da FeTDCNH₂. Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram bandas em 3412, 2456, 3412, 1636, 1390, 1022 e 578 cm⁻¹. A banda larga e intensa centrada em 3412 cm⁻¹ é característica de estiramento de grupos OH. A banda em 1022 cm⁻¹ no espectro da alumina-branco sofre um deslocamento para 1108 cm⁻¹ no espectro da alumina-porfirina referente à possível interação por ligação de hidrogênio entre os grupos -OH do aluminol e a ferroporfirina; este é um indicio da incorporação da FeTDCNH₂ na matriz de alumina. A Figura 1 apresenta o espectro de absorção da amostra alumina-porfirina e observa-se a presença da banda Soret, característica da ferroporfirina em 420 nm, o que comprova a imobilização da FeTDCNH₂⁺ na matriz. Realizaram-se testes catalíticos preliminares utilizando-se a alumina-porfirina como catalisador em reações de oxidação do ciclohexano, empregando o iodossilbenzeno como oxidante.

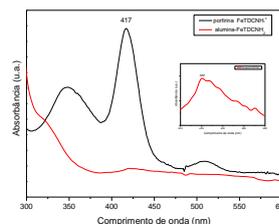


Figura 1: Espectro de absorção na região do UV-Vis da porfirina FeTDCNH₂⁺ e da matriz alumina-porfirina, em DCM.

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que o catalisador preparado apresenta alta seletividade para a formação de ciclohexanona com rendimentos em torno de 20% em 4h de reação, além de não ser observada nenhuma lixiviação do catalisador do suporte.

Tabela 1: Produtos da oxidação do ciclohexano utilizando-se iodosilbenzeno como doador de oxigênio. (onde ciclohexanol=ol e ciclohexanona=ona)

Catalisador	Rendimento (%)						total
	4h		24h		48h		
alumina-FeTDCNH ₂	ol	ona	ol	ona	ol	ona	
	0	19	0	20	0	20	20

*condições: temperatura de reação 25°C, agitação magnética, solvente DCE, 10 mg PhIO, 150uL de ciclohexano.

Outras condições de reação estão em investigação como temperatura, doador de oxigênio e oxidante na tentativa de otimizar os resultados obtidos.

Conclusões

O processo sol-gel não hidrolítico mostrou-se uma rota eficiente para a preparação do catalisador alumina-porfirina, visto que, como observado pelas técnicas de caracterização, a FeTDCNH₂⁺ se encontra incorporada à matriz de alumina. Testes catalíticos preliminares empregando o ciclohexano como substrato evidenciaram que esses materiais são promissores para diversas aplicações catalíticas.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP, CNPq e UNIFRAN