

Preparação de um novo sólido catalítico para reações de oxidação através da imobilização de duas metaloporfirinas em uma mesma argila.

Guilherme Sippel Machado^{1,2} (PG), Geani Maria Ucoski¹ (PG), Fernando Wypych² (PQ), Shirley Nakagaki^{1*} (PQ).

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, ²Laboratório de Química do Estado Sólido. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990 Curitiba, Paraná, Brasil; *shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: porfirinas, imobilização, Haloisita, oxidação.

Introdução

Metaloporfirinas (MPor) sintéticas são estudadas como catalisadores eficientes e seletivos para diversas reações de oxidação^{1,2}. Muitos sistemas homogêneos já são conhecidos para hidroxilação de alcanos e epoxidação de alcenos, entretanto, problemas como a degradação oxidativa do catalisador, bem como a impossibilidade de reutilização do sólido, são desafios que precisam ser superados. A imobilização das MPor em diferentes suportes¹ é uma alternativa para superar tais dificuldades. Todavia, sistemas onde duas MPor são efetivamente imobilizadas em um mesmo suporte são praticamente inexistentes na literatura. Neste trabalho, duas MPor, uma aniônica e outra catiônica, foram imobilizadas em uma mesma Haloisita, um argilomineral tubular da família da caulinita^{2,3}. Os materiais obtidos foram utilizados em reações de oxidação de substratos orgânicos.

Resultados e Discussão

A Haloisita, uma argila natural de morfologia tubular, foi previamente caracterizada por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Dependendo do pH do meio de reação, ela pode apresentar tanto cargas positivas como negativas nas bordas dos nanotubos², facilitando processos de interação com complexos contendo diferentes cargas. Para a imobilização na Haloisita foram escolhidas a ferroporfirina aniônica [Fe(TDFSP)] (FePor) e a manganês porfirina catiônica [Mn(TMPyP)] (MnPor). Para a imobilização², uma solução etanólica de FePor ($3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e 100 mg de Haloisita (seca sob vácuo) foram acondicionadas em um tubo de vidro que foi selado e transferido para um frasco de Teflon[®], inserido em um reator de aço inoxidável. O sistema foi mantido na temperatura de 120 °C por 48 h. O sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e centrifugado, sendo o sobrenadante analisado por espectroscopia de UV-Vis. O sólido foi seco em estufa a 50 °C e obteve-se o material contendo a primeira metaloporfirina imobilizada (S1). Este mesmo sólido foi novamente colocado para reagir com uma solução de MnPor ($3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$),

segundo-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. No final desta etapa foi obtido o material contendo as duas MPor imobilizadas na Haloisita (FePor + MnPor = $3,55 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$) (S2). Os materiais foram caracterizados por DRX e IV, e não foram observadas modificações se comparada às análises com a Haloisita natural. A presença da FePor (em S1) e das duas MPor no material final obtido (S2) foi confirmada por espectroscopia de UV-Vis. Para o sólido S1 contendo apenas a FePor, foi observada a banda Soret típica da MPor em 414 nm. No sólido que contém as duas MPor imobilizadas (S2) observa-se a presença das bandas Soret dos dois complexos, mostrando que ambos encontram-se imobilizados na superfície dos cristais tubulares da Haloisita (informações prévias² mostram que em sólidos contendo apenas a MnPor a banda Soret ocorre em 475 nm). O sólido S2 apresenta a vantagem de, além de conter efetivamente os dois complexos imobilizados, em uma mesma reação catalítica, contar com a eficiência das duas MPor ao mesmo tempo, fato não atingido por outros sólidos utilizados em catálise heterogênea. A eficiência catalítica de S2 foi avaliada na oxidação do cicloocteno (95 % de rendimento na produção do ciclooctenóxido) e do *n*-heptano (6 % de 2-heptanol e 10 % 3-heptanol), sendo os rendimentos obtidos superiores aos das respectivas catálises homogêneas (MPor em solução) e ao dos sólidos contendo apenas cada uma das MPor.

Conclusões

A Haloisita natural possui resíduos de cargas positivas e negativas em seus nanotubos que permitem que no mesmo suporte duas diferentes MPor sejam imobilizadas, gerando catalisadores que podem unir a eficiência catalítica de dois complexos distintos.

Agradecimentos

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

¹ Bedioui, F., *Coord. Chem Rev.* **1995**, 144, 39.

² Machado, G. S., Castro, K. A. D. F., Wypych, F., Nakagaki, S., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2008**, 283, 99.

³ Tari, G.; Bobos, J.; Gomes, C.S.F.; Ferreira, J.M.F., *J. Coll. Inter. Sci.* **1999**, 360.