

Síntese e Estudo Catalítico de Porfirinas Manganês(III) Suportadas em Nanotubos de Carbono Multicamadas por Funcionalização Covalente

Autor: Henrique de Almeida Torres

Orientador: Prof. Dr. Claudio Luis Donnici

Introdução

Porfirinas são uma classe de compostos macrocíclicos amplamente utilizados pela natureza, na forma de complexos metálicos, em sítios ativos de enzimas responsáveis por oxidação biológica. Apesar de terem alta atividade catalítica, catalisadores metaloporfirínicos sintéticos são difíceis de separar do meio reativo e podem sofrer degradação oxidativa, gerando contaminação residual. Uma alternativa é a deposição da porfirina em suportes sólidos, formando catalisadores heterogêneos, possibilitando a sua reutilização. Assim sendo, surge o interesse em estudar a aplicação de nanotubos de carbono (NTC), materiais com diversas propriedades notáveis, para criar sistemas de catálise heterogênea com estas metaloporfirinas.

Objetivos

Síntese, caracterização e investigação da atividade catalítica da (4-carbometoxifenil) porfirinamanganês(III) [Mn(TCMPP)] suportada covalentemente em NTC.

Metodologia

Antes da reação com a Mn(TCMPP), os NTCM foram pré-funcionalizados com grupos COOH, através de uma mistura 3:1 de H₂SO₄(98%)/HNO₃(68%), formando nanotubos oxidados (NTC-Ox).

O NTC-Ox foi então funcionalizado com Tetraetilenopentamina (Tepa), em reação sob aquecimento por microondas, gerando o NTC-Tepa.

A Mn(TCMPP) foi suportada ao NTC-Tepa através de uma reação de amidação, entre os grupos amina do nanotubo e os grupos éster da porfirina. Esta reação foi realizada sob aquecimento por microondas e com ter-butóxido de potássio (KOtBu) como catalisador, gerando o NTC-Porf.

Resultados

A caracterização por termogravimetria, após cada etapa, indica que houve aumento no grau

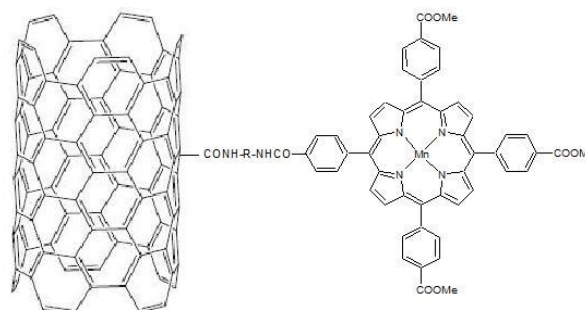


Fig. 1: Representação esquemática do material pretendido.

de funcionalização dos nanotubos.

O NTC-Ox apresentou 5,6% de funcionalização, enquanto que NTC-Tepa e NTC-Porf 8,08% e 8,46% respectivamente. Isso implica que o suporte de porfirina no nanotubo deve ser consideravelmente pequena. Essa inferência pôde ser corroborada pela espectrometria de absorção atômica, que quantificou o teor de Mn no material a 182 ppm, indicando que o NTC-Porf apresenta 3,3 μmol de porfirina por grama. O espectro UV-vis da NTC-Porf suspensa em CHCl₃ é um forte indício de que a porfirina está interagindo covalentemente com os nanotubos. Isso porque o solvente não apresenta coloração característica da porfirina, mas a suspensão apresenta absorção característica. A espectroscopia no IV também indicia de que ocorreu ligação covalente da porfirina ao nanotubo, ao se comparar os espectros da NTC-Tepa com os da NTC-Porf.

Com isso em mente, partiu-se para testes de catálise de cicloexano com NTC-Porf como catalisador e iodossilbenzeno como doador de oxigênio. Também foram feitos testes com o NTC-Ox e o NTC-Tepa, para comparação. Devido à escassez de NTC-Porf disponível, a massa de catalisador utilizado foi 30 mg. Apesar disso, a conversão para cicloexanol do NTC-Porf foi de 22%, resultado promissor. A recuperação e reutilização do catalisador ainda não foi testada.