

Mn-porfirinas catiônicas suportadas em sílica-gel não funcionalizada: Uma alternativa para catalisadores de oxidação eficientes e reutilizáveis

Nathália K.S.M. Falcão¹ (PG), Victor H.A. Pinto^{1,2} (PQ), Ilda A.S. Toscano¹ (PQ), Júlio S. Rebouças^{1*} (PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil, 58051-970. ²Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 81531-970. *jsreboucas@quimica.ufpb.br

Palavras Chave: porfirina, imobilização, sílica-gel, epoxidação, hidroxilação.

Introdução

Mn-porfirinas (MnPs) têm se destacado como catalisadores biomiméticos em reações seletivas de oxidação de hidrocarbonetos em condições brandas.¹ A heterogeneização dos sistemas homogêneos facilita a reciclabilidade e previne a destruição oxidativa dos catalisadores, mas a eficiência e seletividade dos sistemas depende da escolha do suporte. A imobilização covalente das MnPs é frequentemente efetuada em sílica-gel previamente funcionalizada com grupos sililantes coordenantes (p. ex., imidazolpropila, IPG) ou não coordenantes (p. ex., cloropropila, Sil-Cl). As Mn(III) *N*-piridilporfirinas, MnT-X-PyPCL (X = 2, 3, 4) foram imobilizadas na sílica-gel funcionalizada Sil-Cl resultando nos materiais Sil-Cl/MnT-X-PyPCL (Fig. 1).² Apesar destes materiais serem eficientes, seletivos e recicláveis para ativação das ligações inertes C-H de alcanos,² o suporte correspondeu a ~99,5% da massa do catalisador, o que implicou a funcionalização de grandes quantidades de sílica-gel. Nesse contexto, reporta-se a utilização da sílica-gel comercial amorfa, sem qualquer funcionalização, para imobilização eletrostática^{3,4} de Mn(III) *N*-metilpiridilporfirinas como alternativa para preparação de catalisadores eficientes e seletivos de hidroxilação e epoxidação.

Resultados e Discussão

Os isômeros *orto*, *meta* e *para* das MnPs catiônicas MnTM-X-PyPCL₅ (X = 2, 3, 4) foram imobilizados quantitativa e eletrostaticamente em sílica-gel (SiO₂, 60 Å, 70-230 mesh), resultando nos materiais SiO₂/MnTM-X-PyPCL₅ (Fig. 1) com *loadings* de ~5 μmol/g. Os materiais em sílica-gel funcionalizada, Sil-Cl/MnT-X-PyPCL,² foram preparados para efeito de comparação. As imobilizações foram confirmadas por espectroscopia de reflectância difusa. As reações de hidroxilação do cicloexano por PhIO catalisadas pelos materiais SiO₂/MnTM-X-PyPCL₅ (X = 2, 3, 4) levaram à formação de cicloexanol (Cy-ol) e cicloexanona (Cy-ona) com rendimento total de ~90%. Estes resultados são comparáveis com aqueles obtidos nos sistemas funcionalizados Sil-Cl/MnT-X-PyPCL. A seletividade para formação de Cy-ol nas reações catalisadas por SiO₂/MnTM-X-PyPCL₅ variaram de 49 a 56% (dependente do isômero), enquanto os materiais Sil-Cl/MnT-X-PyPCL levaram à seletividades de ~65%. A

maior seletividade para o sistema funcionalizado é atribuída ao efeito lipofílico associado às cadeias cloropropilas do agente sililante, que, ao reduzir o acesso do álcool à MnP, inibe a oxidação do Cy-ol à Cy-ona, em concordância com reações controle utilizando Cy-ol como substrato. Tal efeito é ausente nos sistemas não funcionalizados SiO₂/MnTM-X-PyPCL₅, o que resulta em oxidação sequencial de Cy-ol à Cy-ona e conseqüente queda de seletividade. A recuperação dos catalisadores SiO₂/MnTM-X-PyPCL₅ foi monitorada por espectroscopia UV-Vis, não sendo observada lixiviação das MnPs durante as lavagens do catalisador. O reúso desses materiais em um segundo ciclo de hidroxilação não alterou significativamente a eficiência e a seletividade da oxidação, demonstrando o efeito do suporte na proteção das MnPs da superfície contra destruição oxidativa e a reciclabilidade dos materiais. Reações de epoxidação do cicloocteno levaram à formação efetiva do epóxido correspondente e contribuíram para ampliar o escopo de reações de oxidação catalisadas por esses materiais.

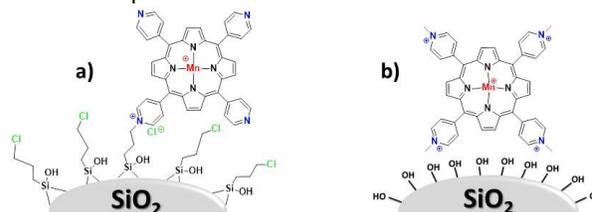


Figura 1. Representação dos isômeros *para* de MnPs ancorados nos sistemas a) Sil-Cl/MnT-4-PyPCL, e b) SiO₂/MnTM-4-PyPCL₅.

Conclusões

A imobilização de MnPs catiônicas em sílica-gel não funcionalizada revelou-se uma estratégia eficaz para preparação de catalisadores de oxidação eficientes e recicláveis, minimizando a quantidade de insumos normalmente utilizados nos sistemas correspondente à base de sílica-gel funcionalizada.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, UFPB.

¹Mansuy, D., *C. R. Chim.*, **2007**, 10, 392-413. ²Pinto, V. H. A. *et al.* em Anais da 37^a RASBQ, Natal, **2014**. ³Iamamoto, Y., Idemori, Y. M., Nakagaki, S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**, 99, 187-193. ⁴Ucoski, G. M. *et al. Appl. Catal. A: Gen.*, **2013**, 459, 121-130.