

Investigação catalítica de uma manganês(III) porfirina imobilizada em sílica mesoporosa HMS em reações de epoxidação.

Charles Carvalho¹ (PG), Kelly A. D. F. Castro¹ (PQ), Sônia M. G. Pires² (PG), Mário M. Q. Simões² (PQ), M. Graça P. M. S. Neves² (PG), José A. S. Cavaleiro² (PG), Shirley Nakagaki^{1*} (PQ)

¹Grupo de Bioinorgânica e Catálise, Depto de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
²Universidade de Aveiro – Aveiro, Portugal

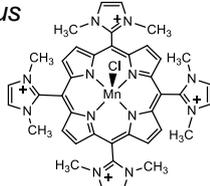
*shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: porfirina, sílica mesoporosa HMS, catálise heterogênea, oxidação.

Introdução

Metaloporfirinas sintéticas são catalisadores eficientes e seletivos para uma grande variedade de reações químicas e substratos¹. A imobilização destes catalisadores em diferentes suportes inorgânicos tem sido investigada para promover a sua reutilização. Materiais baseados em sílica são vantajosos quando utilizados como suporte inorgânico. Além de oferecerem propriedades texturais interessantes, melhoram a estabilidade e em alguns casos a seletividade do catalisador, e ainda como bônus, tornam possível a sua recuperação para futuro reuso^{1,2}. Neste trabalho apresentamos alguns resultados obtidos na catálise heterogênea de epoxidação de alcenos empregando iodossilbenzeno (PhIO) como oxidante, por meio da imobilização de uma manganês(III) porfirina tetracatiônica (MnP)(Figura 1) em sílica mesoporosa HMS (*Hexagonal Mesoporous Sílica*).

Figura 1: Representação da MnP utilizada neste trabalho [Mn(TDMImP)Cl]₄.



Resultados e Discussão

A MnP³ e a sílica HMS² foram preparadas e caracterizadas conforme descrito na literatura. A imobilização da MnP na sílica foi feita por meio da agitação magnética da solução aquosa da MnP em uma suspensão do suporte a temperatura ambiente. Espera-se que a MnP mantenha-se presa à matriz de sílica pelas interações eletrostáticas entre os grupos catiônicos da MnP e alguma carga residual de grupos Si-OH na superfície da sílica. A análise de difração de raios X em baixo ângulo da HMS mostrou a presença de um acentuado pico de difração em 1,63° em valores de 2θ referente ao pico de difração (100), caracterizando a estrutura ordenada dos poros deste material². A imobilização da MnP na sílica foi confirmada pela técnica de UV-VIS de sólido. O sólido resultante da imobilização da MnP na sílica (MnP-HMS) foi investigado preliminarmente em condições previamente utilizadas em nosso grupo de pesquisa na oxidação

do cicloocteno (1 h de reação, CH₂Cl₂/CH₃CN-1:1(v/v), 25 °C, agitação magnética, concentração em quantidade de matéria catalisador /PhIO /cicloocteno = 1:50:5000). Quando a MnP é utilizada em catálise homogênea observa-se resultados de epoxidação de cicloocteno a ciclooctenóxido de 82%⁴. Quando imobilizada em sílica HMS, a MnP apresentou rendimentos de reação (baseado na quantidade de PhIO utilizada) inferiores (63%), como esperado na catálise heterogênea. No entanto, não foi observado qualquer lixívia do catalisador do suporte, sugerindo uma forte interação entre o catalisador e o sólido. Dessa forma, o catalisador poderá ser recuperado facilmente por filtração, podendo ser re-utilizado². Quando somente a sílica foi utilizada como catalisador, rendimentos da ordem de 16% foram observados comprovando a ação catalítica da MnP no sólido MnP-HMS.

Conclusões

A MnP manteve sua atividade catalítica após imobilização em sílica HMS apresentando um rendimento de reação de epoxidação na ordem de 63%. A imobilização foi eficiente, e não se observou lixiviação da MnP no meio de reação, favorecendo a total recuperação do catalisador para uma reutilização futura. Dessa forma demonstrou-se que a imobilização desta MnP em suportes inorgânicos é um ótimo caminho para o desenvolvimento de um catalisador robusto para processos de oxidação. Estudos de reciclagem e re-uso do catalisador estão em andamento.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, UFPR;

¹S. Nakagaki, G. K. B. Ferreira, A. L. Marçal, K. J. Ciuffi, *Curr. Org. Synth.* 11 (2014) 67.

²P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865-867

³R. Paula, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 345 (2011) 1-11

⁴R. D. Paula, M. M. Q. Simões, M.G. Neves, J. A. S. Cavaleiro. *Catalyst Communications* 10 (2008) 57-60.