# Preparação de catalisador para oxidação de catecol e cicloocteno envolvendo complexo macrocíclico binuclear de cobre(II)

Talita Malewschik* (IC), Kelly A.D.F. Castro (PG), Julio C. Rocha (PG), Rafael B. Samulewski (PQ), Geani M. Ucoski (PG), Fábio S. Nunes (PQ), Shirley Nakagaki (PQ)[1]

[1]*Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Departamento de Química – Centro Politécnico – Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR *talitamwk@gmail.com*

*Palavras chave: Catálise heterogênea, Oxidação, Cobre*

## Abstract

**Catalytic activity of a copper(II) macrocycle for oxidation of catechol and cyclooctene in homogeneous and heterogeneous systems.**
A novel binuclear copper(II) complex was used both in solution and immobilized on silica obtained *via* a sol-gel process for the oxidation of catechol and cyclooctene with good efficiency.

## Introdução

Um vasto número de enzimas possuem íons cobre em seu sítio ativo e catalisam uma grande variedade de reações[1]. Compostos macrocíclicos sintéticos são usados na modelagem dos sistemas biológicos com reconhecida atividade catalítica de oxidação. Nesse sentido, um grande número de compostos binucleares de cobre têm sido investigados como modelos biomiméticos da enzima catecol oxidase, na oxidação do catecol e da enzima oxidase, na oxidação do cicloocteno[2]. A heterogenização de catalisadores em suportes inorgânicos oferece vantagens para a catálise, pois além de possibilitar a preparação de catalisadores eficientes e seletivos pode ser recuperado e reutilizado. Nesse trabalho reportamos a preparação e caracterização de um novo material resultante da heterogenização de um complexo de cobre **$Cu_2C$** [$Cu_2(tidf)(ClO_4)_2(H_2O)_2$] (Fig. 1) em sílica obtida pelo processo sol-gel. O complexo heterogenizado e em solução foi investigado como catalisador de oxidação do catecol e do cicloocteno em sistemas de catálise heterogênea e homogênea, respectivamente.

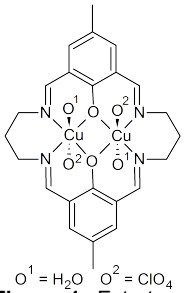


**Figura 1:** Estrutura representativa do complexo de cobre.

## Resultados e Discussão

O complexo binuclear $Cu_2C$ foi sintetizado de acordo com a literatura e caracterizado (RPE, espectroscopia de infravermelho e UVVIS), mostrando características típicas de um complexo binuclear de cobre(II)[3]. O complexo foi imobilizado em sílica ($Cu_2C$-Si) preparada pelo processo sol-gel hidrolítico ácido (*loading* mol complexo/g sílica = 4,5 x$10^{-5}$). Para tanto, o complexo foi adicionado ao meio de reação durante a preparação da sílica. Após purificado por lavagem o sólido foi caracterizado (UVVIS, FTIR, RPE). A atividade catalítica em meio homogêneo ($Cu_2C$, complexo em solução) e em meio heterogêneo ($Cu_2C$-Si) foi investigada na oxidação do catecol ($H_2O_2$, 1 h, 24 ˚C, ausência de luz, em tampão fosfato e na presença e ausência de base trietilamina). A conversão de catecol a quinona foi identificada utilizando o método de Arnow[4]. O complexo puro ($Cu_2C$) e imobilizado ($Cu_2C$-Si) se mostraram eficientes para a conversão do catecol à quinona. Os resultados catalíticos mostraram uma melhora significativa quando se utiliza base (trietilamina) e uma alta concentração de oxidante, com uma conversão de 100% para catálise homogênea e uma conversão de 76% para catálise heterogênea na melhor condição. A oxidação do cicloocteno a ciclooctenóxido foi feita usando iodosilbenzeno, por 1h e 24 h, temperatura controlada de 24 ˚C e na ausência de luz. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa. O complexo puro ($Cu_2C$) e imobilizado ($Cu_2C$-Si) se mostraram eficientes para a oxidação de cicloocteno ao epóxido. Os resultados catalíticos mostraram uma melhora significativa quando se aumenta o tempo de reação, com 12% de rendimento em 1 h e 40% em 24 h, tanto para catálise homogênea quanto heterogênea.

## Conclusões

O complexo binuclear de cobre(II) foi previamente sintetizado e imobilizado em sílica amorfa. O sólido foi caracterizado por RPE, espectroscopia de infravermelho e de UVVIS. O complexo puro ($Cu_2C$) e o imobilizado ($Cu_2C$-Si) foram investigados como catalisadores na oxidação do catecol e do cicloocteno. Os sólidos se mostraram eficientes como catalisadores tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo.

## Agradecimentos

CNPq e UFPR pela ajuda financeira.

[1] Koval, I.A.; Gamez, P.; Belle, C.; Selmeczi, K.; Reedkik, J. *Chem. Soc. Rev.* **2006,** *35,* 814. [2] Louloudi, M.; Mitopoulou. K; Evaggelou, El.; Deligiannakis, Y.; Hadjiliadis, N.; *J. Mol. Catal A: Chem.* **2003**, *198*, 231.[3] Samulewski, R.B.; Rocha, J.C.; Stieler, R.; Lang, E.S.; Evans, D.J.; Poneti, G.; Nascimento, O.R.; Ribeiro, R.R.; Nunes, F.S., *Polyhedron,* **2011**, *30*, 1997. [4] Waite J.H.; Tanzer, M.L. *Anal.Biochem.* **1981**,*111*, 131.