

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXENO CATALISADAS PELO MnTPPCI / MCM-41, UTILIZANDO H₂O₂ e TBHP.

Andréia Alves Costa¹ (PG)*, Marcello Moreira Santos (PQ), Patricia Regina Sobral e Sobral (PG).
*andreaacosta@unb.br

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília.

Palavras Chave: Metaloporfirina, MCM-41, Reações de Oxidação.

Introdução

Metaloporfirinas são bem conhecidas por sua habilidade em promover a oxidação seletiva de compostos orgânicos, utilizando diversos agentes oxidantes (iodosobenzeno, peróxido de hidrogênio, terc-butil hidroperóxido, oxigênio molecular etc).

A nova tendência nas pesquisas catalíticas é o ancoramento de espécies ativas metaloporfirínicas em suportes sólidos, visando uma melhor recuperação e o reuso desses materiais. Além de prevenir a formação de dímeros inativos e a auto-oxidação, a imobilização em suportes inorgânicos pode aumentar a atividade catalítica, a regioseletividade, a quimiosseletividade e a estereosseletividade dessas reações.¹

A MCM-41 (Mobil Composition of Mater) é uma peneira molecular mesoporosa que surge como possibilidade de um novo suporte para a catálise heterogênea, com tamanho de poro uniforme, alta área superficial e elevada capacidade de adsorção.² Recentemente, a imobilização de complexos metaloporfirínicos nos canais da MCM-41 como catalisadores para a oxidação de alcenos têm sido amplamente estudada.³

Este trabalho tem o objetivo de comparar a eficiência dos agentes oxidantes peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e terc-butil hidroperóxido (TBHP) na reação de oxidação do cicloexeno catalisada pela meso-tetrafenilporfirina de manganês suportada na MCM-41 (Mn(TPP)Cl / MCM-41).

Resultados e Discussão

O catalisador Mn(TPP)Cl / MCM-41 foi sintetizado seguindo um método de impregnação, no qual o suporte é mergulhado em uma solução concentrada da metaloporfirina por 24h, sendo posteriormente lavado em extrator Soxhlet e seco à temperatura ambiente.

Dentre as análises realizadas para a caracterização do Mn(TPP)Cl / MCM-41 podemos citar: difração de raios X, IV, ICP / AES.

As reações de oxidação foram realizadas sob pressão atmosférica em condições de refluxo, adicionando 0,1g de catalisador, 10 mmol de cicloexeno, 12 mmol de agente oxidante em 3 mL de acetonitrila. O filtrado foi recolhido após 8h de reação para análise no CG-FID. Para verificar a

contribuição da metaloporfirina, foram realizadas reações nas mesmas condições, porém utilizando somente MCM-41 como catalisador.

A conversão de cicloexeno nas amostras está mostrada na figura 1.

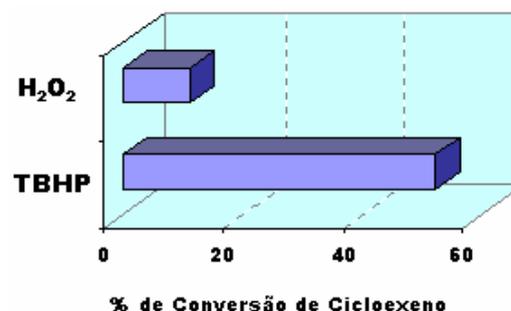


Figura 1 – Gráfico da conversão de cicloexeno nas reações de oxidação utilizando MnTPPCI / MCM-41.

Ao analisar o gráfico, podemos constatar que a conversão do cicloexeno foi maior quando o agente oxidante utilizado foi o TBHP, ate 55%. Entretanto, os resultados observados no CG-FID demonstraram que o catalisador é menos seletivo nesta reação. Apesar da porcentagem de conversão ter sido menor com o H₂O₂ (15%) a seletividade foi maior para formação de ol/ona.

Conclusões

O catalisador Mn(TPP)Cl / MCM-41 se mostrou eficiente para a reação de oxidação do cicloexeno.

Na comparação entre os dois agentes oxidantes, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) se mostrou mais seletivo do que o terc-butil hidroperóxido (TBHP), embora este tenha apresentado maior porcentagem de conversão de cicloexeno.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Catálise, especialmente ao mestre Valdeilson de Souza Braga .

¹ Servicka E.M.; Poltowicz J.; Bahranowski K.; Olejniczak Z.; Jones W. *Applied Catalysis A*: **2004**, 275, 9.

² Li Q.; Brown S.E.; Broadbelt L.J.; Zheng J.G.; Wu N.Q. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 59, 105.

³ Farzaneh F.; Taghavi J.; Makalooti R.; Ghandi M. *Journal of Molecular Catalysis A*. **2005**, 244, 252.