

## Atividade catalítica de um complexo salen encapsulado em matriz de alumina na oxidação do estireno

Marina R. Lelo<sup>1</sup> (IC)\*, Tatiana C. O. Mac Leod<sup>1</sup> (PG), Debora F. C. Guedes<sup>1</sup> (PG), Omar J. Lima<sup>2</sup> (PG), Bruno L. Caetano<sup>2</sup> (PG), Katia J. Ciuffi<sup>2</sup> (PQ), Marilda D. Assis<sup>1</sup> (PQ)

\*marina\_lelo@yahoo.com.br

1Dpto. De Química, Faculdade de Filosofia Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo – Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP.

2 Universidade de Franca, Franca - SP, Brasil.

Palavras Chave: Complexo salen, alumina, catálise.

### Introdução

Os complexos Mn(salen) têm sido utilizados como catalisadores eficientes para a epoxidação de uma grande variedade de olefinas. No entanto, a utilização destes complexos é limitada pela desativação através da formação de dímeros<sup>1</sup>. Uma das tentativas para evitar este problema se baseia na imobilização do catalisador, prevenindo a agregação, em suportes inorgânicos.

Neste trabalho investigou-se a atividade catalítica de um complexo salen, catalisador de Jacobsen, encapsulado em uma matriz de alumina obtido pela rota sol-gel não-hidrolítica, [Mn(salen)-NHG], na oxidação do estireno por diferentes oxidantes.

### Resultados e Discussão

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados catalíticos utilizando o catalisador de Jacobsen em meio homogêneo e em meio heterogêneo.

Observa-se que o Mn(salen)-NHG é um catalisador mais eficiente para a oxidação do estireno do que o complexo em meio homogêneo, para todos os oxidantes estudados (exceto o t-BOOH). A maior atividade do Mn(salen)-NHG é devido ao papel do suporte em orientar o substrato para o sítio catalítico, além de evitar a destruição do catalisador ou sua dimerização, que gera espécies inativas.

Verifica-se que o melhor oxidante é o m-CPBA, tanto para o complexo em solução quanto encapsulado. Observou-se a formação de estirenóxido como principal produto, indicando que a reação ocorre via formação da espécie Mn<sup>V</sup>(O)salen, originada da clivagem heterolítica do peróxido, a qual é favorecida pela presença de substituintes que retiram elétrons no grupo fenil do oxidante.

Nas reações utilizando o t-BOOH o benzaldeído é o único produto. A formação deste composto é atribuída à reações radiculares<sup>2</sup>.

Observa-se a formação de fenilacetaldeído nas reações utilizando PhIO e PhIAc<sub>2</sub>. Reações controle usando estirenóxido como substrato, mostraram que o fenilacetaldeído não é gerado a partir de rearranjos deste epóxido, indicando que são formados em 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

reações competitivas. A formação do fenilacetaldeído envolve rearranjo do intermediário reativo, favorecido pela menor velocidade de reação devido à baixa solubilidade do PhIO e PhIAc<sub>2</sub> no meio<sup>3</sup>.

**Tabela 1.** Resultados das reações de oxidação do estireno, usando os diferentes oxidantes, com o catalisador de Jacobsen encapsulado em matriz de alumina e em meio homogêneo

Oxidante	Catalisador	Epóxido (%)	Benzaldeído (%)	Fenilacetaldeído (%)
m-CPBA	Mn(salen)	12	-	-
m-CPBA	Mn(salen)-NHG	68	8	-
t-BOOH	Mn(salen)	-	10	-
t-BOOH	Mn(salen)-NHG	-	11	-
PhIO	Mn(salen)-NHG	17	-	16
PhIAc <sub>2</sub>	Mn(salen)-NHG	16	-	28

\* Condições: estireno (5,0 x 10<sup>-4</sup> mol); oxidante (2,5 x 10<sup>-3</sup> mol); catalisador de Jacobsen (2,5 x 10<sup>-8</sup> mol); Oxidante PhIO e PhIAc<sub>2</sub> não geraram produtos com Mn(salen) em solução.

### Conclusões

O Mn(salen)-NHG é mais eficiente para catalisar a reação de oxidação do estireno quando comparado com o sistema homogêneo. O suporte evita a destruição auto-oxidativa e/ou dimerização do catalisador, além de ter a vantagem de possibilitar a reciclagem do mesmo.

### Agradecimentos

CNPq, FAPESP, CAPES.

<sup>1</sup> Morris, G. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; J. Mol. Catal. A: Chem. 174, 15, 2001.

<sup>2</sup> Glimartin, C.; Smith, J. R. L.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 2221, 1998.

<sup>3</sup> Groves, J. T.; Myers, R. S.; Am. Chem. Soc. 105, 5791, 1983.