Epoxidação de alcenos catalisada por uma ferroporfirina ancorada em magadeíta aminofuncionalizada

André L. Faria (PG)^a, Cláudio Airoidi (PQ)^b, Vinicius Palaretti (IC)^a, Giovanni C. Petrucelli (PG)^b, Marilda D. Assis* (PQ)^a – mddassis@usp.br

^a Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP – Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP.

^b Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas, SP.

Palavras Chave: metaloporfirinas, catálise heterogênea, matrizes aminofuncionalizadas

Introdução

Metaloporfirinas imobilizadas em diferentes suportes têm sido utilizadas como catalisadores eficientes na oxidação de alcanos e alcenos. Assim, a busca de novos suportes tem se tornado de grande relevância na catálise heterogênea [1].

Neste trabalho são apresentados os resultados da oxidação de alcenos catalisada pela FeTFPPCI ancorada por ligação covalente ao filossilicato lamelar magadeíta, previamente funcionalizado com o grupo aminopropiltrimetoxissilano.

Resultados e Discussão

A ancoragem foi feita pela reação da FeTFPPCI (4,5 μ mol) com a magadeíta (500 mg) em etilenoglicol a 100 °C. O catalisador sólido (**FeMAG**) foi caracterizado por UV/Vis (“loading” de 2 μ mol/g de suporte), TGA (suporte estável, com perda de material orgânico a partir de 400 °C) e isoterma BET (área superficial de 24 m²g⁻¹).

Tabela 1. Rendimento das reações de oxidação de alcenos pelo PhIO catalisado por FeTFPP

Substrato	Produto	Rendimento(%)*	
		FeTFPP	FeMAG
Cicloocteno	Ciclooctenóxido	95	80
Estireno	Estirenóxido	80	70
	Fenilacetaldéido	5	5
	Benzaldéido	18	4

* [FeTFPP]:[PhIO]:[Substrato]=1:100:2000; [FeTFPP]=10⁻⁷ mol, 24h FeTFPP: meio homogêneo; FeMAG: FeTFPP suportada em magadeíta

A Tabela 1 mostra os resultados das reações de oxidação.

Observa-se que:

- **FeMAG** mostrou ser bastante eficiente na epoxidação de alcenos, usando PhIO, comparado ao mesmo catalisador em solução e a outros sistemas

29^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

da literatura, levando em conta as limitações naturais de sistemas catalíticos heterogêneos [2]. Um fator que contribuiu para um pequeno decréscimo nos rendimentos com o sistema **FeMAG** é a presença de grupos NH₂ livres no suporte que leva à biscoordenação axial ao íon metálico, bloqueando o sítio catalítico;

- **FeMAG** foi mais seletivo na epoxidação do estireno, com a relação epóxido/benzaldéido 4 vezes maior comparado à FeTFPP em solução, propiciado pelas superfícies hidrofóbicas da magadeíta.

O catalisador sólido foi submetido à reciclagem, utilizando como substrato o cicloocteno. Após a primeira reação o sólido foi filtrado, lavado, seco e reutilizado em uma nova reação nas mesmas condições. O filtrado das lavagens do catalisador foi utilizado numa nova reação, não se observando produção de epóxido, comprovando que não houve lixiviação do catalisador da matriz. Nas reciclagens do catalisador o rendimento de epóxido diminuiu para 60 e 12 %. Esta diminuição pode ser atribuída à menor quantidade de catalisador na 2^a e 3^a reações, como resultado da quebra das partículas do sólido pela agitação magnética, que dificultou a filtração e a sua recuperação para a reação posterior.

Conclusões

Magadeíta aminofuncionalizada apresenta-se como excelente suporte para imobilização de catalisadores metaloporfirínicos. O sistema **FeMAG** apresenta vantagens sobre a catálise homogênea por ser de fácil separação do meio reacional, reutilizável e seletivo.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP

¹ Lindsay-Smith, J. R.; in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*, R.A Sheldon Ed. Marcel Dekker, New York, **1994** ch11

² Faria, A. L.; Airoidi, C.; Doro, F. G.; Fonseca, M. G.; Assis, M. D. *Appl. Catal. A*. **2004**, 268, 217.