

Oxidação do estireno catalisada por um complexo manganês salen imobilizado em zeolita NaX.

Thiago A. Silva* (IC)^a, André L. Faria (PG)^a, Vinicius Palaretti (IC)^a, Ieda L. Viana Rosa(PQ)^b, Marilda D. Assis (PQ)^a thiagoas@aluno.ffclrp.usp.br

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

^b Depto. de Química, Universidade Federal de São Carlos, Via Washington Luiz, Km 235, 13565-905, São Carlos, SP.

Palavras Chave: Zeolita, Complexo Salen, Catalisadores Suportados.

Introdução

A oxidação de olefinas catalisada por complexos metálicos, dentre eles metaloporfirinas, ftalocianinas e complexos salen, é uma área de grande interesse, principalmente na química fina e indústria farmacêutica [1]. A imobilização de catalisadores resulta em um aumento de sua estabilidade, possibilitando sua reutilização e, portanto, minimizando o seu custo.

Neste trabalho são apresentados os resultados da oxidação do estireno utilizando um complexo Mn-Salen, cloreto de [bis(salicilideno)-1,2-ciclohexanodiamina] de manganês III, encapsulado em zeolita NaX, e iodosilbenzeno (PhIO), como oxidante.

Resultados e Discussão

A imobilização do complexo salen em zeolita foi realizada como descrito na literatura [2]. A quantidade de catalisador encapsulado, "loading", foi de 25 $\mu\text{mol/g}$ de suporte. O material foi caracterizado por difração de raio-X, o qual mostrou boa cristalinidade mas nenhuma diferença significativa em relação à NaX; espectroscopia UV-Vis do sólido (em suspensão aquosa), mostrou uma banda de absorção no mesmo λ_{max} do complexo em solução (236 nm).

A atividade catalítica do material foi investigada na oxidação do estireno por PhIO e os produtos reacionais foram analisados por CG. Os resultados são mostrados na Figura 1.

Desses resultados conclui-se que:

- O Mn-Salen encapsulado em zeolita mostrou-se eficiente na oxidação do estireno, sendo mais seletivo na produção de benzaldeído, principalmente quando se usa imidazol como co-catalisador;
- A não formação de epóxido quando o catalisador está ocluído na zeolita indica que a espécie Mn(V) não é formada neste sistema, provavelmente devido à dificuldade de interação do PhIO, pouco solúvel em ACN, com o catalisador no interior da zeolita.

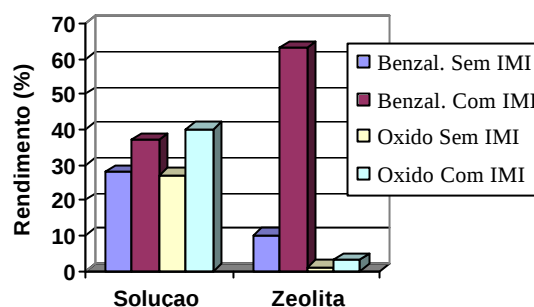


Figura 1: Rendimento das reações de oxidação do estireno pelo PhIO catalisado por Mn-Salen em solução (A) e imobilizado na zeolita (B). [Mn-Salen]:[PhIO]:[Substrato]=1:100:2000; [Mn-Salen]= 10^{-7} mol/L, 20 h, em ACN e temperatura ambiente.

- A grande quantidade de benzaldeído formado indica mecanismo radicalar com participação do oxigênio molecular. O imidazol favoreceu este mecanismo, conforme mostra a Fig. 1.
- O catalisador sólido foi submetido a reciclagem obtendo-se rendimentos satisfatórios, em torno de 60%, ocorrendo queda para 40% a partir da 5ª reciclagem.

Conclusões

Os resultados mostraram que este catalisador encapsulado é promissor na oxidação de olefinas. Sua síntese é barata e fácil. Modificações na estrutura do complexo poderão levar ao aumento de rendimento e seletividade.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES

¹ Baleizão, C.; Garcia, H.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3987.

² Balkus Jr., K.J.; Gabrielov, A.G.; Bell, S.L.; Bedioui, F.; Roué, L.; Devynck, J.; *Inorg. Chem.*, **1994**, 34, 67.