Preparação, caracterização e atividade do catalisador de Jacobsen imobilizado em quitosana na oxidação de alcenos

Vinicius Palaretti (IC), Marina R. Lelo (IC), André L. Faria (PG), Thiago A. Silva (IC), Valéria P. Barros (PG), Marilda das Dores Assis (PQ) – vpalaretti@hotmail.com

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

Palavras Chave: *quitosana, catalisador de Jacobsen, catalisadores suportados,*

Introdução

A quitosana é um polímero *N*-deacetilado derivado da quitina, conforme mostra a Figura 1. Esta apresenta grupos amino responsáveis pelas suas principais características tais como: (a) comportamento catiônico em solução ácida e (b) afinidade por íons metálicos [1].

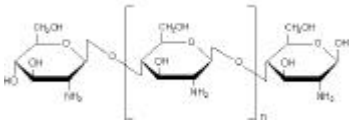

Figura 1. Quitosana

Neste trabalho o catalisador de Jacobsen, um complexo manganês salen, foi imobilizado por coordenação do centro metálico aos grupos NH_2 da quitosana e o material foi caracterizado por UV/Vis e infravermelho (IV) e sua atividade catalítica foi investigada na oxidação do cicloocteno e estireno por ácido *m*-cloroperbenzóico (mCPBA).

Resultados e Discussão

A imobilização do complexo foi feita com base no método descrito por Guo et al [2].

O "loading" do catalisador foi calculado indiretamente por UV/Vis da solução de lavagem do sólido ($1{,}74 \times 10^{-5}$ mol/g de suporte).

O espectro UV/Vis de uma suspensão do sólido em diclorometano mostrou bandas em 230 e 326 nm, comprovando a presença do complexo na matriz. A banda em 230 nm está deslocada para o azul comparada às absorções do complexo em diclorometano (246 nm e 326 nm). Este deslocamento deve-se à interação do grupo amino do suporte com o metal do catalisador.

Tabela 1. Atribuições das bandas do espectro de IV da quitosana com o catalisador de Jacobsen imobilizado (em KBr)

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuição
3448	estiramento axial do grupo OH
1654	deformação axial de C=O de amida
1630	Vibrações C=N do catalisador de Jacobsen
1560	Deformação angular de N-H
1380	Deformação angular simétrica de CH_3
1420	Deformação axial de C-N de amida
1322	Deformação axial de C-N de grupos amino
890-1154	bandas de estruturas sacarídicas

Todas as bandas observadas no IV concordam com Brugnerotto et al [3]. A existência das bandas de absorção da ligação C=N comprova a fixação do catalisador à matriz polimérica [4].

As reações de oxidação foram realizadas em acetonitrila utilizando catalisador:oxidante:substrato na proporção 1:200:500 ($3{,}12 \times 10^{-7}$ mol de catalisador).

Tabela 2. Rendimento das reações de oxidação por mCPBA catalisado pelo Jacobsen suportado

Substrato	Produto	Rendimento (%)
Cicloocteno	Cicloctenóxido	90
Estireno	Estirenóxido	40
	Fenilacetaldeído	2
	Benzaldeído	0

O sistema Jacobsen-quitosana foi eficiente na oxidação dos substratos, sendo altamente seletivo na epoxidação do estireno (razão estirenóxido/fenil igual a 20). O material é facilmente separável do meio reacional podendo ser reutilizado.

Conclusões

Tanto o UV/Vis quanto o IV confirmam a imobilização do catalisador de Jacobsen na quitosana. Este apresentou excelentes resultados catalíticos, sendo de fácil separação do meio reacional e altamente seletivo.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES

[1] Guibal, E. *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, *30*, 71-109.

[2] Guo, C. G. Huang, X. Zhang, D.C. Guo, *Appl. Catal. A Gener.*, **2003**, *247*, 261.

[3] Brugnerotto, J,, Lizardi, J., Goycoolea, W., Argüeles, W., Desbrières, J., *Journal of Polymer*, **2001**, *42(8*), 3569
[4] dos Santos, José E., Dockal, Edward R., Cavalheiro, Éder, T. G.; *Carbohydrate Polymers*, **2005**, *60*, 277-282