

Investigação da atividade catalítica da manganês porfirina [Mn(TDMI_mP)] em meio homogêneo e heterogêneo

Fernando H. C. de Lima^{1#}(IC), Kelly A. D. F. Castro¹(PG), Sônia M. G. Pires²(PG), Mário M. Q. Simões²(PQ), Maria da Graça P. M. S. Neves²(PQ), Omar J. Lima³(PQ), Kátia J. Ciuffi³(PQ), José A. S. Cavaleiro²(PQ), Shirley Nakagaki^{1*}(PQ)

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná. ²QOPNA, Universidade de Aveiro - Aveiro (Portugal), ³Universidade de Franca, Franca, São Paulo. #fernando.coffacci@gmail.com *shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: Porfirina, Catálise, Manganês, Imobilização.

Introdução

Um dos grandes desafios na pesquisa de utilização de metaloporfirinas como catalisadores em reações de oxidação é a sua recuperação e reutilização de forma eficiente e seletiva (1,2). Para isso, processos de heterogenização aparecem como uma alternativa além de, em muitos casos, causar uma maior proteção do catalisador a processos oxidativos destrutivos. Um exemplo de sólido para a heterogenização de metaloporfirinas é a sílica obtida pelo processo sol-gel (3,4). Neste trabalho reportamos a imobilização de uma porfirina de manganês (Fig 1) [Mn(TDMI_mP)] (MnP) em sílica obtida a partir do processo sol-gel hidrolítico – SGB (MnP-SGB) e o estudo da atividade catalítica em meio homogêneo e heterogêneo.

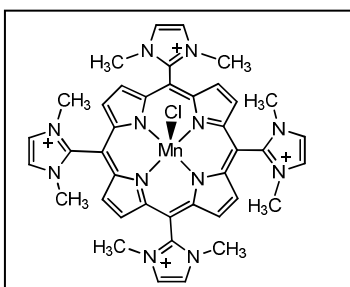


Tabela 1. Resultados obtidos na oxidação do cicloocteno (produto epóxido) e cicloexano (produtos álcool e cetona).

Catalisador	Reação	% Epóxido	% Álcool	% Cetona
MnP	1	82 ^a	0 ^a	0 ^a
	2	60 ^b	7 ^b	0,8 ^b
MnP-SGB	3	65 ^a	15 ^a	0 ^a
	4	76 ^b	7 ^b	0,8 ^b
	5	87 ^c	-	-
SGB + PhIO	6	12 ^{a,b}	-	-

^aCondições de reação: relação em quantidade de matéria 1:10:1000 ou ^b1:50:5000 (catalisador:oxidante:substrato), temperatura ambiente, tempo de reação = 1 h. Os rendimentos foram calculados com base na quantidade de oxidante. ^c24 h de reação. Os resultados representam reações efetuadas em no mínimo duplicatas.

Na oxidação do cicloocteno a epóxido em meio homogêneo observa-se um melhor rendimento para a proporção de 1:10:1000 (reação 1). Para a catálise heterogênea observa-se um maior rendimento para a proporção de 1:50:5000 (reação 4), mostrando dificuldade de acesso dos reagentes a MnP no sistema imobilizado. O aumento do tempo de reação também reflete este fato (reação 5). Os catalisadores também foram ativos na oxidação do alcano (seletivo ao álcool). Para este substrato observou-se comportamento semelhante ao observado para o cicloocteno (reações 3 e 4).

Resultados e Discussão

A MnP [Mn(TDMI_mP)] foi imobilizada em sílica preparada utilizando-se a metodologia de Stöber (4), através da hidrólise do TEOS (Si(OC₂H₅)₄) em meio básico na presença da MnP (sólido MnP-SGB). A quantidade de MnP presente no sólido foi determinada por espectroscopia de UV-Vis (1,0 x 10⁻⁵ mol/g). O sólido foi caracterizado por difração de raios X (pó) (materiais amorfos); microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (partículas esféricas); EPR (não apresenta sinais, caracterizando a presença de espécies de Mn (III), que são EPR silenciosas na análise convencional de EPR dos sólidos MnP e MnP-SGB) e FTIR (bandas características esperadas para sílica no sólido MnP-SGB). A presença da MnP no suporte foi confirmada por UV-Vis em emulsão em óleo Nujol (banda Soret a 440 nm). A atividade catalítica dos compostos foi investigada em condições pré-estabelecidas (3).

Conclusões

Neste trabalho foi apresentada a obtenção e caracterização de uma MnP e sua imobilização em sílica obtida pelo processo sol-gel. Embora de estrutura simples a MnP mostrou atividade catalítica e resistência após imobilizada em sílica. Não foi observada desativação (destruição oxidativa) ou desancoragem da MnP. Estudos de recuperação e reuso do catalisador estão em andamento.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, UFPR, Fundação Araucária.

I.D. Mansuy, *C. R. Chimie* **2007**, 10,392. 2.D. Dolphin, T. G. Traylor, L. Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 251. 3.K.A.D.F. Castro, M. Halma, G.S. Machado, G. P. Ricci, G. M. Ucoski, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 1329. 4.W. Stöber, A. Fink, *J. Coll. Interf. Sci.* **1968**, 26, 62.