Manganês(III) porfirina imobilizada em óxido de zinco como catalisador para reações de oxidação de substratos orgânicos.

Guilherme Sippel Machado¹⁻³ (PQ), Katia Cristina Molgero Westrup¹ (PQ), Gabriel Kaetan Baio Ferreira¹ (PG), Fernando Wypych² (PQ), Shirley Nakagaki^{1#} (PQ).

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, ²Laboratório de Química do Estado Sólido. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990 Curitiba, Paraná, Brasil. ³Centro de Estudos do Mar, Pontal do Paraná - PR, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil. *katiamolgero@gmail.com; #shirleyn@ufpr.br.

Palavras Chave: Manganês porfirina, óxido de zinco, hidroxissais lamelares, catálise de oxidação.

Abstract

Manganese(III) porphyrin immobilized on zinc oxide as catalyst for organic substrates oxidation reactions: a new catalyst for cyclooctene and cyclohexane oxidation was obtained by a manganese porphyrin immobilized on ZnO.

Introdução

Metaloporfirinas sintéticas são utilizadas como catalisadores eficientes para uma vasta quantidade de reações de oxidação¹, principalmente epoxidação de alcenos e hidroxilação de alcanos, tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo². A catálise homogênea apresenta algumas desvantagens, como a impossibilidade da reutilização do catalisador³ e a possível inativação por meio de reações indesejáveis em solução². Tais problemas podem ser superados com a imobilização da espécie catalítica em diferentes suportes orgânicos e inorgânicos^{2,3}. Nesse trabalho foi investigada a imobilização de uma manganês(III) porfirina [Mn(TDFSPP)] (MnP) em óxido de zinco (ZnO) obtido pela decomposição térmica em solução do hidroxinitrato de zinco (HNZ), um hidroxissal lamelar^{2,3}. O sólido obtido foi investigado como catalisador nas reações de epoxidação do cicloocteno e de oxidação do cicloexano.

Resultados e Discussão

O sólido HNZ³ foi preparado por meio da adição lenta e controlada de uma solução aquosa de amônia em uma solução aquosa de nitrato de zinco (0,33 mol L⁻¹). O HNZ preparado foi caracterizado² e uma quantidade conhecida (500 mg) foi adicionada a uma solução aquosa de MnP (0,20 mol L⁻¹) e deixado em agitação e refluxo por aproximadamente 5 horas. Nessas condições, o HNZ se decompõe gerando apenas ZnO^{2,3}; nesse processo, resíduos de cargas positivas são criados na superfície do óxido, facilitando a interação entre a MnP aniônica e o suporte. Ao final da reação foi obtida a MnP imobilizada no ZnO (MnP-ZnO), com uma taxa de imobilização de 40 % e concentração de catalisador por grama de suporte de $1,5 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹. O sólido ZnO puro também foi preparado pelo mesmo processo, mas sem a presença da MnP, para ser posteriormente utilizado em reações controle. Os

sólidos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X (picos característicos na região de 30 valores de 2 θ de ZnO, confirmando a total transformação do HNZ em ZnO) e espectroscopia de infravermelho (duas bandas intensas na região de 570-400 cm⁻¹, características do ZnO²). A presença da MnP foi confirmada pela análise de UVVIS no estado sólido, onde o sólido MnP-ZnO apresentou a banda Soret característica dessa MnP em 463 nm, banda ausente na análise do sólido ZnO puro.

O sólido MnP-ZnO foi empregado na reação de epoxidação do cicloocteno e o resultado obtido para 1 hora de reação foi de 83% para a formação de ciclooctenóxido. Esse valor é superior ao observado na catálise homogênea com a mesma MnP (76% para o ciclooctenóxido) indicando que a imobilização da espécie catalítica aumentou a atividade do catalisador. Nas reações controle, utilizando apenas o oxidante (iodosilbenzeno) e a mistura ZnO/oxidante, foram obtidos 10% e 16% de ciclooctenóxido, respectivamente. Esses resultados comprovam que os valores obtidos com o sólido MnDF-ZnO são derivados da presença da MnP. Os resultados preliminares das reações de oxidação do cicloexano indicam que o sólido MnP-ZnO é ativo na catálise de oxidação de alcanos com seletividade na formação de álcool frente à cetona.

Conclusões

Uma manganês(III)porfirina aniônica foi imobilizada em óxido de zinco obtido pela decomposição térmica em solução do hidroxinitrato de zinco. O sólido preparado apresentou boa atividade catalítica para a epoxidação do cicloocteno. A investigação da capacidade de oxidação do cicloexano, bem como a reciclagem do sólido está em andamento, mas os resultados preliminares foram satisfatórios.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR e UFPR.

¹ Mansuy, D., *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 392.

² Machado, G. S.; Wypych, F.; Nakagaki, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *377*, 379-386

³ Machado, G. S.; Arizaga, G. G. C.; Wypych, F.; Nakagaki, S. *J. Catal.* **2010**, *274*, 130.