

Desempenho catalítico da rede metalorgânica MIL-53(Al) na oxidação seletiva de olefinas

Gabriela Tuono Martins Xavier¹; Gustavo Felix Bitencourt¹; Wagner Alves Carvalho¹; Dalmo Mandelli¹.

¹Centro de Ciências Naturais e Humanas - Universidade Federal do ABC. Av dos Estados, 5001, Bangú – Santo André -SP, Brasil. Email: gabriela.xavier@ufabc.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Uma estratégia fundamental para a obtenção de epóxidos e transformação eficiente de terpenos, produtos essenciais para a indústria de química fina, é a oxidação catalítica seletiva. Neste trabalho, a rede metalorgânica (MOF) MIL-53(Al) foi sintetizada por via solvotérmica e caracterizada por DRX, FRX, CNHS e isoterma de N₂. A MIL-53(Al) foi aplicada como catalisador na epoxidação de olefinas, utilizando H₂O₂ 60% como oxidante verde e 1-metilimidazol como co-catalisador. O *cis*-cicloocteno foi usado como substrato modelo, atingindo 71% de conversão e 83% de seletividade. O catalisador demonstrou boa estabilidade em ciclos consecutivos e natureza heterogênea, confirmada por filtração a quente. A MIL-53(Al) também apresentou atividade na oxidação de cicloexeno (86%), 1-deceno (26%), limoneno (88%) e β -pineno (66%), evidenciando seu potencial como catalisador eficiente e sustentável em reações de oxidação seletiva.

Palavras-chave: MOFs, epoxidação, *cis*-cicloocteno, química fina.

ABSTRACT – A fundamental strategy for obtaining epoxidation and efficiently transforming terpenes, key compounds in the fine chemistry industry, is selective catalytic oxidation. In this work, the metalorganic framework (MOF) MIL-53(Al) was synthesized via a solvothermal route and characterized by XRD, XRF, CNHS, and N₂ isotherm. MIL-53(Al) was applied as a catalyst in the epoxidation of olefins, using H₂O₂ 60% as a green oxidant and 1-methylimidazole as a co-catalyst. *Cis*-Cyclooctene was used as a model substrate, achieving 71% conversion and 83% selectivity. The catalyst demonstrated good stability over consecutive reaction cycles and exhibited a heterogeneous nature, as confirmed by the hot filtration test. MIL-53(Al) also demonstrated activity in the oxidation of cyclohexene (86%), 1-decene (26%), limonene (88%), and β -pinene (66%), highlighting its potential as an efficient and sustainable catalyst for selective oxidation reactions.

Keywords: MOFS, epoxidation, *cis*-cyclooctene, fine chemistry.

Introdução

A oxidação catalítica é uma ferramenta fundamental na formação epóxidos e na transformação seletiva de terpenos, contribuindo para a síntese de compostos com potencial aplicação na indústria de química fina (1). Nesse cenário, o desenvolvimento de rotas de obtenção mais eficientes e ambientalmente amigáveis, com menor geração de resíduos e custo reduzido, tem emergido como uma alternativa necessária para a implementação de processos mais eficazes e sustentáveis. Entre os catalisadores, as redes metalorgânicas (MOFs) têm se destacado devido às suas propriedades intrínsecas e à possibilidade de serem obtidas por meio de síntese e design inteligentes, de acordo com as características desejadas (2). As MOFs apresentam elevada área superficial específica, alta porosidade, cristalinidade, flexibilidade, além de estabilidade química e térmica, que tornam esses materiais catalisadores promissores para diversas aplicações (3). Nesse contexto, este trabalho investigou a síntese, caracterização e aplicação da MOF MIL-53 como catalisador na oxidação seletiva de diferentes olefinas, utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

Experimental

1. Síntese da rede metalorgânica MIL-53(Al).

A MOF MIL-53(Al) foi preparada por meio da síntese solvotérmica com pequenas modificações à reportada na literatura (4,5). Em um procedimento típico, 10 mmol de Al(NO₃)₃·9H₂O foram adicionados a um frasco Schott e solubilizados em 25 mL de DMF. Paralelamente, 10 mmol de ácido tereftálico foram solubilizados em 25 mL de DMF. A solução do ligante foi transferida para o frasco Schott e mantida sob agitação constante. Então, 8 mL de NaOH 1 M foram adicionados lentamente à solução, que foi agitada por 40 min. Após esse tempo, o frasco foi levado à estufa à 100 °C por 12 h. O sólido formado foi centrifugado e lavado três vezes com DMF, etanol e água. O material obtido foi seco na estufa à 110 °C overnight.

2. Caracterização MIL-53(Al).

A MOF MIL-53(Al) foi caracterizada por meio de diferentes técnicas, como difração de raios-X (DRX), adsorção/dessorção de N₂, análise elementar (CNHS) e fluorescência de raios-X (FRX), visando a elucidação de suas propriedades físico-químicas e morfológicas.

3. Oxidação de olefinas.

A atividade catalítica da MOF MIL-53(Al) foi avaliada na oxidação de diferentes olefinas, incluindo o *cis*-cicloocteno, cicloexeno, 1-deceno, limoneno e β -pineno. Em uma reação típica, 3,3 mmol do substrato de interesse foram adicionados à 3,2 g de acetato de etila, 6,6 mmol de nitrometano (padrão interno), 6,6 mmol de peróxido de hidrogênio 60%, 66 mg do catalisador e 0,9 mmol de 1-metilimidazol (co-catalisador). A reação foi mantida sob agitação constante, à 80 °C por 24 h.

A heterogeneidade do catalisador foi estudada por meio do teste de Sheldon (6). Para isso, a MOF foi retirada do meio reacional após 4 h por meio de uma filtração à quente, com a reação sendo mantida sob agitação por mais 20 h. A reciclagem do catalisador também foi avaliada em ciclos consecutivos de reação. Além disso, o sistema foi estudado em reações sem a presença do catalisador e do co-catalisador.

Resultados e Discussão

1. Caracterização MIL-53(Al).

A obtenção da MOF MIL-53(Al) foi comprovada por meio das técnicas de caracterização. No DRX foi possível observar os principais picos de difração, em 8,6°; 9,2°; 9,8°; 12,2 e 17,6, que corroboram com a MIL-53(Al) reportada na literatura (CCDC704888) (7). A composição elementar do material, determinada por meio da análise de CNHS e FRX, indicaram que a MOF MIL-53(Al) é composta por C (45%), H (3,6%), N (2,4%) e Al (48%).

Além disso, MIL-53(Al) apresentou uma área superficial específica (S_{BET}) de 763,5 m²/g, com volume total de poros de 1,0 cm³/g. Tal resultado está de acordo com o esperado para as MOFs, já que esses materiais possuem alta área superficial.

2. Oxidação de olefinas.

Neste trabalho, o *cis*-cicloocteno foi empregado como substrato modelo para a determinação dos parâmetros reacionais. A Tabela 1 apresenta os valores de conversão e seletividade obtidos nas diferentes condições avaliadas com esse substrato.

Tabela 1. Conversão e seletividade na epoxidação do *cis*-cicloocteno utilizando a MOF MIL-53(Al).

Reação	Conversão (%)	Seletividade (%)
Branco	13	73
Co-catalisador	16	> 99
MIL-53(Al)	47	85
MIL-53(Al) + co-catal.	71	83
MIL-53(Al) + co-catal. 1° reuso	60	97

Observa-se que a presença do catalisador no meio reacional favorece o aumento da conversão, sendo que conversões ainda maiores foram alcançados com a

abordagem de cooperação entre catalisador e co-catalisador (1-metilimidazol).

O catalisador também demonstrou atividade em ciclos reacionais consecutivos, apresentando uma perda de conversão de apenas ~15%. Além disso, conforme observado na Figura 1, foi possível confirmar a natureza heterogênea da MIL-53(Al). Após a filtração a quente, observou-se um leve aumento na formação do epóxido quando comparado à reação original, provavelmente relacionado à presença residual do co-catalisador e do peróxido de hidrogênio no meio reacional.

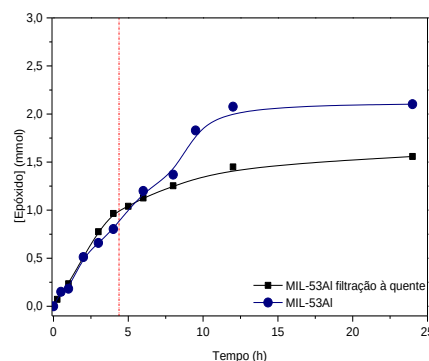


Figura 1. Atividade catalítica x tempo (azul) e filtração à quente após 4 h (preta) da reação de epoxidação do *cis*-cicloocteno.

A atividade catalítica da MIL-53(Al) também foi comprovada na oxidação de diferentes olefinas, com conversão de 86% para o cicloexeno, 26% para o 1-deceno, 88% para o limoneno e 66% para o β -pineno.

Conclusões

Os resultados demonstram que a MOF MIL-53(Al) é um catalisador promissor, seletivo e estável na oxidação de olefinas.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES, CEM-UFABC.

Referências

- (1) F. Schmidt, M. Cokoja, *Green Chem.* 2021, 23, 708–722.
- (2) M. Ding, X. Cai, H.L. Jiang, *Chem. Sci.* 2019, 10, 10209–10230.
- (3) L.S. Andrade, et. al., *Coord. Chem. Rev.* 2023, 481, 215042.
- (4) H. Reinsch, D. De Vos, *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, 200, 311–316.
- (5) F.X. Coudert, et.al., *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 5397–5405.
- (6) H.E.B. Lempers, R.A. Sheldon, *J. Catal.* 1998, 175, 62–69.
- (7) C. Volkringer, et.al., *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2009, 53, 2241–2249.