



Planejamento fatorial: efeitos dos parâmetros reacionais na oxidação do etilbenzeno com terc-butil hidroperóxido (TBHP) catalisada por porfirinas de manganês(III)

Lucas I. Passos (G)¹, Eduardo S. Neves (PG)², Dayse C. da S. Martins (PQ)^{*}

¹lucasismaelpassos@ufmg.br, ²eduardosneves@ufmg.br, *daysequimica@ufmg.br

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

RESUMO

A ativação de ligações C-H é uma área de pesquisa crucial na indústria, pois possibilita a síntese de compostos estruturalmente mais complexos e materiais mais funcionais a partir de precursores comerciais ou de baixo valor agregado. Nesse contexto, o etilbenzeno tem sido matéria-prima para produtos que apresentam diversas aplicações e que são, sumariamente, obtidos por processos oxidativos. Assim, o presente trabalho consistiu no estudo prévio da influência de alguns parâmetros (temperatura, tempo, proporção de oxidante (terc-butil hidroperóxido, TBHP) e tipo de catalisador) na conversão do etilbenzeno, em sistemas de catálise homogênea baseados no uso das metaloporfirinas (cloreto-5,10,15,20-tetraquis(3-carbometoxifenil)porfirinatomanganês(III), [Mn(T3CMPP)Cl] (**MnP1**) e cloreto-5,10,15,20-tetraquis(3-carboxifenil)porfirinatomanganês(III), [Mn(T3CPP)Cl] (**MnP2**)) como catalisadores. A metodologia foi baseada no planejamento de experimentos para avaliar os efeitos das variáveis, entre os quais a temperatura destacou-se pela forte influência nos resultados.

Palavras-chave: etilbenzeno, catálise, oxidação, metaloporfirina.

Introdução

Estudos sobre a oxidação do etilbenzeno apontam a formação de diversos produtos, como 1-feniletanol, acetofenona, ácido benzóico e benzaldeído (1); havendo, portanto, dificuldades associadas à seletividade oxidativa. Nesse contexto, os complexos de metais de transição têm demonstrado resultados relevantes em relação à seletividade dos produtos e conversão do substrato (2). Contudo, as condições de reação demonstram-se pouco brandas (3). Conhecidas por mimetizar o comportamento enzimático dos citocromos P450, as porfirinas sintéticas associadas a íons metálicos adequam-se às exigências para serem aplicadas como catalisadores na oxidação do etilbenzeno. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo estudar o potencial catalítico de porfirinas de manganês(III) em condições multivariáveis na conversão do etilbenzeno em seus produtos oxidativos.

Experimental

Síntese da 5,10,15,20-tetraquis(3-carboxifenil)porfirina, H₂T3CMPP: A porfirina H₂T3CMPP foi sintetizada como precursora da porfirina **MnP1**. O método descrito por Rebouças et al. (4) foi utilizado e usou-se o metil 3-formilbenzoato como o aldeído.

Síntese da cloreto-5,10,15,20-tetraquis(3-carbometoxifenil)porfirinatomanganês(III), [Mn(T3CMPP)Cl] (MnP1**):** A porfirina H₂T3CMPP foi solubilizada com clorofórmio e adicionou-se uma solução saturada de cloreto de manganês hexahidratado em metanol. A mistura foi mantida sob refluxo e monitorada por meio de cromatografia em camada delgada (CCD) e

espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

Síntese da cloreto-5,10,15,20-tetraquis(3-carboxifenil)porfirinatomanganês(III), [Mn(T3CPP)Cl] (MnP2**):** O processo de hidrólise foi realizado com a porfirina [Mn(T3CMPP)Cl] (**MnP1**) em mistura de solução aquosa de NaOH e tetrahidrofurano. Adicionou-se cloreto de tetrabutylamônio como catalisador. A solução foi deixada sob agitação a 25 °C até a completa migração da porfirina para a fase aquosa, pela hidrólise da **MnP1**.

Sistema catalítico da oxidação do etilbenzeno: As condições da reação seguiram um planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ com resolução 4, em duplicata. Os níveis (Quadro 1) dos quatro parâmetros usados foram determinados conforme a literatura (2). A proporção molar catalisador:substrato foi igual a 1:5000. A quantidade de catalisador utilizada nas reações foi 1,64×10⁻⁷ mol. As reações foram realizadas sem solvente e monitoradas por cromatografia a gás com detector de ionização por chama (CG-FID, Shimadzu 17A) e quantificada por curva analítica pelo método de padrão interno (decano).

Quadro 1. Condições de reação do planejamento fatorial fracionário.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Oxidante: razão moloxidante/molsubstrato	Catalisador (sem ou com MnP1/MnP2)
1	45	2	1	Sem
2	90	2	1	MnP1/MnP2
3	45	6	1	MnP1/MnP2
4	90	6	1	Sem
5	45	2	5	MnP1/MnP2
6	90	2	5	Sem
7	45	6	5	Sem
8	90	6	5	MnP1/MnP2

Resultados e Discussão

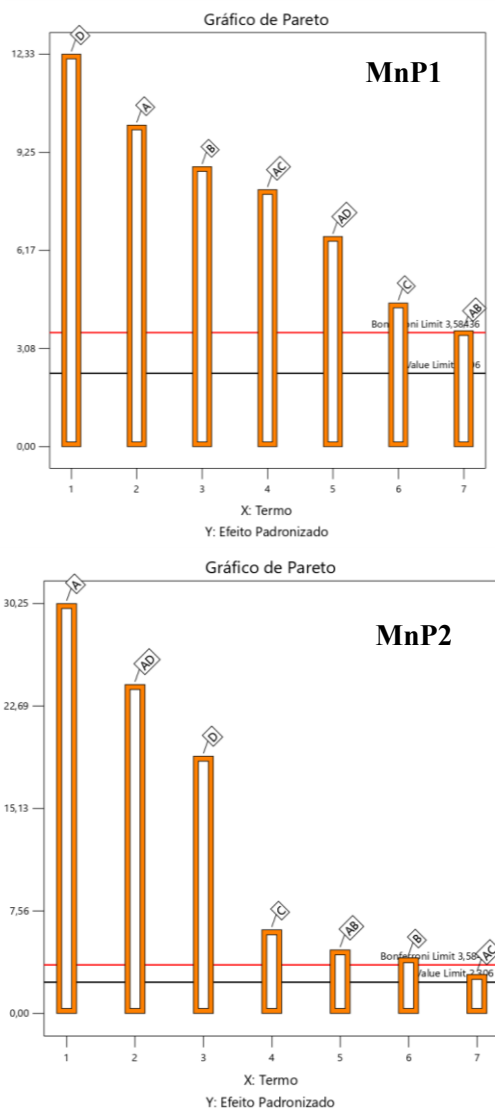
Obtenção de $H_2T3CMPP$, $[Mn(T3CMPP)Cl]$ e $[Mn(T3CPP)Cl]$

As porfirinas foram caracterizadas por RMN 1H (base livre apenas), espectrometria de massas (MALDI-TOF), espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e espectroscopia UV-Vis. A banda sores das porfirinas (base livre, **MnP1** e **MnP2**) foi observada, respectivamente em: 419, 466 e 478 nm. Por meio da técnica de IR-ATR, foram observados os sinais de deformação de vibração N-H em 3320 e 1700 cm^{-1} para a porfirina base livre; estiramento C-O nas regiões próximas de 1200 e 1100 cm^{-1} e estiramento Mn-N próximo de 680-690 cm^{-1} nas porfirinas **MnP1** e **MnP2**; e estiramento C=O em 1700 cm^{-1} em todas as porfirinas. Todas as técnicas corroboram a obtenção dos compostos descritos.

Oxidação do etilbenzeno

Em todas as condições testadas foi detectada uma redução da razão de área de etilbenzeno/padrão interno e determinaram-se os valores de conversão de etilbenzeno (%). A partir dessas informações aplicou-se a análise do gráfico normal e do gráfico de Pareto com o intuito de avaliar a tendência e significância dos valores dos efeitos dos parâmetros. Além disso, aplicou-se a análise de variância (ANOVA) para verificar a significância da regressão linear e falta de ajuste para o modelo matemático construído considerando apenas os efeitos significativos. Os dados estão apresentados na Figura 1.

Figura 1. Análise da significância dos efeitos das variáveis, A = temperatura; B = tempo; C = oxidante e D = catalisador.



Os sinais dos produtos derivados da oxidação do etilbenzeno, observáveis na análise por cromatografia a gás (CG-FID) foram parcialmente identificados utilizando-se análise por GC-MS como sendo benzaldeído e acetofenona.

Conclusões

Considerando o planejamento fatorial fracionário, as variáveis de primeira ordem (A, B, C e D) foram confundidas com a terceira ordem (BCD, ACD, ABD e ABC) e as variáveis de segunda ordem foram confundidas entre si (AB e CD, AC e BD, AD e BC). Dessa forma, considera-se que os efeitos de terceira ordem possuem menor contribuição.

Com base na interpretação dos efeitos de primeira e segunda ordem, observou-se que todas as variáveis causaram um efeito positivo para os sistemas catalíticos. A diferença entre os valores máximos e mínimos de conversão dos sistemas foi pouco discrepante. A variação de temperatura e proporção de oxidante provocaram aumento na conversão do etilbenzeno considerável em ambos os sistemas, para $[Mn(T3CMPP)Cl]$ e $[Mn(T3CPP)Cl]$. Notou-se que há maior efeito sobre a **MnP2**, porém a diferença de conversão entre o nível alto e baixo da temperatura foi pequena. A mudança de tempo foi a variável menos influente no sistema da porfirina **MnP2**.

Portanto, a porfirina **MnP2** foi aquela que levou ao sistema mais estável se comparada com a **MnP1**, de acordo com os níveis das variáveis estudadas. Conclui-se que novos planejamentos de experimentos deverão ser feitos a fim de se otimizar o sistema, maximizando a conversão do etilbenzeno e os demais produtos de interesse, e detalhando a superfície de resposta da catálise oxidativa do etilbenzeno com o uso de porfirinas de manganês.

Agradecimentos

FAPEMIG, CAPES, CNPq, FINEP, INCT-CiMOL, NEPS/UFGM, Laremar/UFGM, PRPq/UFGM.

Referências

1. S. U. Nandanwar; S. Rathod; V. Bansal; V. V. Bokade. *Catal. Lett.* **2021**, v. 151, n. 7, 2116–2131.
2. M. O. Azeez; S. A. Nafiu; T. A. Olarewaju; A. B. Olabintan; A. Tanimu; Y. Gambo; A. Aitani. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, v. 62, n. 33, 12795–12828.
3. M. Ghiaci; F. Molaie; M. E. Sedaghat; N. Dorostkar. *Catal. Commun.* **2010**, v. 11, n. 8, 694–699.
4. R., Zohreh; R., Fatemeh; S., Somaye. *Inorg. Chem. Commun.* **2024**, 161, 112078.