

Estudo da influência da composição do HDL nos processos de imobilização e na atividade catalítica de uma manganês(III) porfirina.

Karen M. Mantovani¹(PG)[#], Fernando Wypych¹(PQ), Shirley Nakagaki¹(PQ)*

***karen.mary@ufpr.br, *shirleyn@ufpr.br**

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Centro Politécnico, CP 19081, Jardim das Américas, CEP 81531-980.

Palavras Chave: porfirina, HDL, catálise, oxidação.

Introdução

Metaloporfirinas têm sido exploradas em diversos estudos com a finalidade de se preparar catalisadores para reações de oxidação^{1,2}. A imobilização desses complexos em suportes inorgânicos, tais como os HDL (hidróxidos duplos lamelares), têm levado a catalisadores eficientes na oxidação de hidrocarbonetos^{1,2} além de passíveis de recuperação e re-uso. Neste trabalho é relatado o estudo sistemático da heterogenização de uma manganês(III) porfirina (MnP) (5,10,15,20-tetrakis-2,6-difluor-3-sulfonato fenil porfirina manganês(III)) em diferentes suportes baseados em HDL, preparados a partir de sais de magnésio ou zinco (M^{2+}) e alumínio (M^{3+}) em diferentes proporções em quantidade de matéria (4:1, 3:1, 2:1) e diferentes íons intercalantes (CO_3^{2-} e NO_3^{-}), com a finalidade de se estudar a influência do suporte no desempenho catalítico do complexo.

Resultados e Discussão

Os HDL foram preparados a partir da metodologia de co-precipitação em pH crescente³ utilizando sais de $Al(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$ ou $Mg(NO_3)_2$, em diferentes proporções dos metais ($M^{2+}:M^{3+}$) (2:1, 3:1 e 4:1) e diferentes íons intercalantes (CO_3^{2-} e NO_3^{-}). A imobilização da MnP nos HDL foi realizada em metanol sob agitação magnética por 2,5 h (concentração da MnP $\sim 3,50 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}). Por meio da análise de difração de raios X comparativa dos suportes HDL e dos sólidos resultantes da imobilização não foi observada mudanças nos perfis referentes aos planos de difração, sugerindo que não houve intercalação da MnP no espaço interlamelar do HDL, sendo o complexo imobilizado provavelmente na superfície das lamelas. Os espectros de infravermelho dos HDL apresentaram as bandas vibracionais características dessa família de materiais. O mesmo perfil foi observado para os sólidos resultantes da imobilização. Isto pode ser atribuído à baixa concentração deste complexo nos suportes preparados (*loadings* $\sim 4,0 \times 10^{-6}$ mol g^{-1}) ou ainda devido à alta intensidade das bandas típicas do sólido se comparado com as da porfirina. A análise de UVVIS indicou a presença da banda Soret em 459 nm típica desta MnP, evidenciando a sua imobilização nos diferentes HDL preparados. Os

sólidos resultantes da imobilização foram investigados como catalisadores na reação de oxidação de cicloocteno ao epóxido por iodossilbenzeno (solvente diclorometano:acetonitrila 1:1, a temperatura ambiente e agitação magnética).

Tabela 1. Reações de epoxidação.

Sólido	$M^{2+}:M^{3+}$	M^{2+}/M^{3+} -ânion	Epóxido(%)
MnP ^a			76,3
MnP-HDL1	2:1	Mg/Al- CO_3	51,3
MnP-HDL2	3:1	Mg/Al- CO_3	71,2
MnP-HDL3	4:1	Mg/Al- CO_3	49,9
MnP-HDL4	2:1	Zn/Al- CO_3	68,2
MnP-HDL5	3:1	Zn/Al- CO_3	77,1
MnP-HDL6	2:1	Mg/Al- NO_3	61,2
MnP-HDL7	3:1	Mg/Al- NO_3	57,6
MnP-HDL8	4:1	Mg/Al- NO_3	50,2
MnP-HDL9	2:1	Zn/Al- NO_3	71,7
MnP-HDL10	3:1	Zn/Al- NO_3	75,0
MnP-HDL11	4:1	Zn/Al- NO_3	73,1

Na reação utilizando a MnP em solução (^acatálise homogênea) foi obtido 76% de rendimento. Quando utilizado como catalisador os sólidos resultantes da imobilização (MnP-HDL1-11), apresentaram resultados na faixa de 50 à 77% de rendimento (Tabela 1), sugerindo a dependência do rendimento catalítico e a composição do HDL mas não impedindo a catálise. Além disso, observou-se melhores rendimentos quando a MnP foi imobilizada em HDL contendo Zn^{2+} .

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que, dependendo da composição química do suporte utilizado, na imobilização de metaloporfirinas, resultados catalíticos diferenciados podem ser atingidos. O estudo da imobilização de diferentes MnP e o uso de outros substratos para as reações de oxidação estão em andamento.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPR.

¹Halma, M.; Wypych, F.; Drechsel, S. M.; Nakagaki, S. *J. Porp. Phthal.* **2002**, *6*, 502.

²Wypych, F.; Bubniack, G. A.; Halma, M.; Nakagaki, S. *J. Coll. Int. Sci.* **2003**, *264*, 203.

³Roy, A.; Forano, C.; E. L. Malki, K.; Besse, J. P. Expanded clays and others microporous solids. Ed. Ocell, **1992**.