

# IMOBILIZAÇÃO DE UMA MANGANÊS(III) PORFIRINA CATIÔNICA EM ÓXIDO DE MANGANÊS LAMELAR

Ronaldo G. Oliveira<sup>1</sup> (IC), Karen M. Mantovani<sup>1</sup> (PG), Kelly A. D. F. Castro<sup>1,2</sup> (PQ), Sônia M. G. Pires<sup>2</sup> (PQ), Mário M. Q. Simões<sup>2</sup> (PQ), M. Graça P. M. S. Neves<sup>2</sup> (PQ), José A. S. Cavaleiro<sup>2</sup> (PQ), Fernando Wypych<sup>1</sup> (PQ), Shirley Nakagaki<sup>1\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Departamento de Química, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR, Brasil,, <sup>2</sup> Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, \*shirleyn@ufpr.br

Palavras Chave: porfirina, oxidação, manganês, catálise heterogênea, citocromo P-450

## Introdução

Com base na eficiência e seletividade das reações catalisadas pelo citocromo P-450, nos últimos 40 anos, diferentes metaloporfirinas (MP) tem sido sintetizadas e investigadas principalmente como catalisadores de reações de oxidação em sistemas modelo desta enzima<sup>1,2</sup>. Embora sejam compostos com reconhecida atividade catalítica em sistemas homogêneos, na oxidação de hidrocarbonetos, a dificuldade de reutilização tem levado a busca de processos de heterogenização destes compostos em suportes inorgânicos visando aumentar a eficiência catalítica e proporcionar sua reciclagem<sup>3</sup>. Os suportes inorgânicos rígidos e inertes como sílica gel, argilas trocadoras catiônicas, zeólitas, vidros porosos e uma gama de compostos lamelares têm sido amplamente utilizados na imobilização de MP. Neste trabalho é relatado a imobilização de uma manganês(III) porfirina catiônica [Mn(TDMLmP)Cl]<sup>4+</sup> (MnP) (Fig. 1) em um novo suporte inorgânico, composto de óxido de manganês lamelar (MnOL) visto ser os compostos lamelares reconhecidos e úteis suportes para catalisadores, podendo sua morfologia desempenhar papel sinérgico na seletividade catalítica.

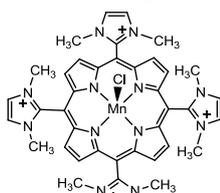


Fig. 1: [Mn(TDMLmP)Cl]<sup>4+</sup>

## Resultados e Discussão

O sólido MnOL<sup>4</sup> e a MnP<sup>5</sup> foram preparados e caracterizados por meio da adaptação de métodos reportados na literatura<sup>4,5</sup>. A imobilização da MnP no suporte MnOL foi realizada inicialmente por meio da agitação magnética da suspensão do suporte em uma solução aquosa da MnP à temperatura e tempo controlados. A quantidade de metaloporfirina retida no suporte foi da ordem de 100% sendo monitorada por espectroscopia no UVVIS (*loading* determinado igual a  $9,0 \times 10^{-6}$  mol g<sup>-1</sup>). A análise de difração de raios X de pó (DRX) mostrou as características lamelares do material (Fig.2), porém, após imobilização da MnP não houve mudança no espaçamento basal (0,724 nm) indicando que o

complexo não imobilizou entre as lamelas do óxido, mas sim na superfície. Na análise por FTIR, apenas as vibrações características do suporte foram observadas devido a baixa concentração de MnP e alta intensidade das bandas que o

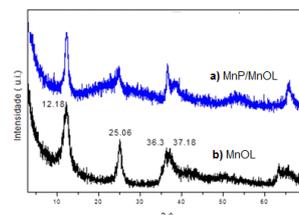


Fig.2: análise de DRX.

suporte apresenta ( $\nu$  3340 cm<sup>-1</sup>) e ( $\nu$  1620 cm<sup>-1</sup>) referentes as ligações O-H e ( $\nu$  500 cm<sup>-1</sup>) relacionado as ligações Mn-O). A espectroscopia na região do UVVIS por reflectância difusa, do suporte contendo a MnP mostra a banda Soret característica na região de 440 a 460 nm. A MnP em solução apresentou atividade catalítica na oxidação de cicloocteno por iodosilbenzeno (PhIO) {84% de rendimento de epóxido – condições: (relação catalisador:oxidante:substrato - 1:50:5000 em quantidade de matéria), solvente CH<sub>3</sub>CN, 1 hora, temperatura ambiente e atmosfera inerte}. Nestas mesmas condições o suporte MnOL apresentou apenas 4,8% mostrando sua inércia catalítica nas condições adotadas na reação.

## Conclusões

A atividade catalítica de MnP/MnOL nas mesmas condições adotadas na catálise homogênea está sendo estudada, para se observar se a imobilização provoca algum efeito desativante ou sinérgico no catalisador MnP aqui estudado. Além disso, as fortes interações eletrostáticas tornaram o sólido resistente e nenhuma desancoragem foi observada.

## Agradecimentos

UFPR, CAPES, CNPq, Fundação Araucária

<sup>1</sup> J.T. Groves, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 434.. <sup>2</sup>D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 251. <sup>3</sup> M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Porp. Phthal.* **2002**, 6, 502. <sup>4</sup> Q. Feng, E.H. Sun, K. Yanagisawa, N. Yamasaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1997**, 105, 7, 564. <sup>5</sup> R. Paula, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 345, 1.