

# Epoxidação de alcenos catalisada por uma manganês porfirina imobilizada em diferentes hidróxidos duplos lamelares

Karen M. Mantovani<sup>1</sup>(PG)<sup>#</sup>, Fernando Wypych<sup>1</sup>(PQ), Shirley Nakagaki<sup>1</sup>(PQ)\*

<sup>#</sup>karen.mary16@gmail.com, \*shirleynb17@gmail.com

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

Palavras Chave: manganês porfirina, HDL, catálise, oxidação.

## Introdução

Porfirinas e metaloporfirinas (MP) são eficientes catalisadores em reações de oxidação diversas<sup>1</sup> e, inspiradas no citocromo P-450, tem sido intensamente investigadas como modelo biomiméticos. A heterogenização das MP por meio da imobilização em diferentes suportes inorgânicos, como, por exemplo, os compostos lamelares naturais e sintéticos, apresenta-se como uma estratégia eficiente e muito simples para tornar estes catalisadores recuperáveis e reutilizáveis, podendo vislumbrar futuros usos tecnológicos destes compostos<sup>2</sup>. Neste trabalho é relatado o uso catalítico em reação de oxidação de sólidos preparados pela heterogenização da manganês porfirina, 5,10,15,20-tetrakis-2,6-difluor-3-sulfonato fenil porfirina manganês(III) (MP) em diferentes hidróxidos duplos lamelares (HDL) preparados a partir de sais de magnésio ou zinco (M<sup>2+</sup>) e alumínio (M<sup>3+</sup>) em diferentes proporções (4:1, 3:1, 2:1) visando estudar sistematicamente a influência do suporte no desempenho catalítico.

## Resultados e Discussão

Os suportes HDL foram preparados por coprecipitação em pH básico<sup>2</sup> utilizando sais de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ZnSO<sub>4</sub> ou Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, em diferentes relações estequiométricas. Foram obtidos os sólidos M2/M3-x:y denominados de Mg/Al 2:1, 3:1 e 4:1 e Zn/Al 2:1, 3:1 e 4:1 (onde x:y representa a relação em quantidade de matéria dos dois tipos de metal no sólido obtido) intercalados com íons carbonato. Os sólidos preparados foram caracterizados por difração de raios X de pó (DRX) (observação de picos correspondentes ao composto lamelar onde a distância basal com o íon carbonato intercalado é de 7,77Å) assim como por infravermelho (banda característica da presença de íons carbonato como intercalante). Inicialmente o composto Mg/Al 2:1 foi utilizado como suporte na imobilização da MP (reação realizada em metanol – MP = 3,50 x 10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup>, sob agitação magnética 18 h). O sólido resultante (MnP-HDL), após lavado e seco, foi caracterizado por DRX (picos semelhantes ao HDL puro indicando imobilização da MP na superfície e não intercalada) espectroscopia no UV-Vis (banda Soret a 460 nm), infravermelho e ressonância magnética eletrônica (EPR silencioso). A

concentração de MP no sólido foi determinada indiretamente pelo monitoramento quantitativo dos sobrenadantes de lavagem do sólido (loading = 5,70 x 10<sup>-6</sup> g mol<sup>-1</sup>). Observou-se que 100% da MP utilizada no processo foi imobilizada no HDL. Esse resultado era esperado visto que há uma forte atração eletrostática entre as cargas negativas da MP e a superfície do HDL carregada positivamente. A imobilização de MP nos outros sólidos de HDL estão em andamento. O sólido MP-HDL já preparado foi investigado como catalisador na reação de oxidação de cicloocteno ao epóxido por iodossilbenzeno (PhIO) (solvente diclorometano : acetonitrila 1:1, Temperatura ambiente, abrigo da luz e sob agitação magnética). Na reação utilizando a MP em solução (catálise homogênea) foi obtido 79% de rendimento. Resultado semelhante foi obtido utilizando como catalisador o sólido MP-HDL (76%) indicando que a imobilização da MP no HDL não impede o acesso dos reagentes ao centro catalítico da MP, sendo este complexo ativo na catálise mesmo imobilizado. No entanto, o tipo de suporte e sua composição (Mg/Al 2:1) não parece influenciar no desempenho catalítico visto que resultado semelhante foi obtido. Quando somente o HDL foi utilizado como catalisador apenas 22% de rendimento foi obtido confirmando o efeito catalítico do MP no suporte.

## Conclusões

A preparação de diferentes sólidos de HDL foi feita visando a imobilização de manganês porfirina. Preliminarmente o sólido MP-HDL preparado foi utilizado como catalisador na reação de oxidação de cicloocteno e a composição em metal e em quantidade de matéria do HDL não afetou o desempenho catalítico do complexo. O estudo da variação da composição em metal e em quantidade nos diferentes HDL, como suporte da MP e o desempenho catalítico esta em andamento.

## Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPR.

<sup>1</sup> J. R. Lindsay Smith, Y. Iamamoto, F.S. Vinhado, J. Mol. Catal. A: Chem. **2006**, 252, 23.

<sup>2</sup> Halma, M.; Drechsel, S. M.; Wypych, F.; Nakagaki, S, J. *Porp.Phthal*, **2002**, 6, 502.