

Catalisadores à base de Mn(III)-porfirinas imobilizadas em vermiculita e sílica gel funcionalizada para oxidação biomimética de alcanos

Victor H. A. Pinto¹ (PQ)*, Natália A. G. Zumba¹ (IC), Maria Gardênia da Fonseca¹ (PQ), Ynara Marina Idemori² (PQ) e Júlio S. Rebouças¹ (PQ). *victorhugopinto@hotmail.com

¹ Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB 58051-900. ² Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 31270-901

Palavras Chave: porfirina, vermiculita, sílica gel funcionalizada, catálise biomimética, oxidação

Introdução

Mn-porfirinas (MnPs) têm sido imobilizadas em suportes químicos para utilização como catalisadores biomiméticos dos citocromos P450 objetivando a ativação eficiente e seletiva de ligações C–H inertes de alcanos e a obtenção de materiais mais estáveis à destruição oxidativa e de fácil recuperação.¹ Neste contexto, três isômeros neutros *N*-piridilporfirínicos de Mn(III), (MnT-X-PyPCL, X= 2, 3, 4), foram imobilizados covalentemente na sílica cloropropil (Sil-Cl) e três isômeros catiônicos *N*-metilpiridinioporfirínicos de Mn(III), (MnTM-X-PyPCL₅, X= 2, 3, 4), foram imobilizados por interações eletrostática na vermiculita (verm), um argilomineral de fácil obtenção e purificação. Estes materiais foram empregados como catalisadores para hidroxilação do cicloexano e adamantano por iodossilbenzeno (PhIO). As reações foram realizadas em atmosfera de ar (ambiente) e de N₂, utilizando-se CHCl₃:MeCN (1:1, v/v) como solvente e uma relação molar catalisador/PhIO/substrato de 1:10:5000. A estabilidade oxidativa desses materiais também foi estudada pelo aumento da relação molar PhIO/MnP de 10 para 100. Reações controle com as MnPs em meio homogêneo foram realizadas em todas as condições. Para os sistemas verm/MnP verificou-se ainda a influência da granulometria na catálise.

Resultados e Discussão

As MnPs foram preparadas conforme rota previamente descrita.² A Sil-Cl foi caracterizada por CHNCl, IV e RMN de C¹³ e Si²⁹ e a vermiculita, por CHNCl, IV e DRX. Os catalisadores heterogeneizados, Sil-Cl/MnT-X-PyPCL e verm/MnTM-X-PyPCL₅ (X= 2, 3, 4) (*loadings* = 3-12 μmol/g) foram caracterizados por espectroscopia UV-vis de reflectância difusa. O rendimento de imobilização das MnPs neutras na Sil-Cl foi de 87 %, 93 % e 98 % para os isômeros *orto*, *meta* e *para*, respectivamente, seguindo a demanda estérea. Já a imobilização das MnPs catiônicas na vermiculita foi quantitativa. Na hidroxilação do cicloexano, os catalisadores heterogeneizados foram seletivos para formação do cicloexanol (C-ol) em detrimento à cicloexanona (C-ona). Na hidroxilação do adamantano, o 1-adamantanol (1-ol) foi o produto majoritário em ambos sistemas (heterogeneizado ou

homogêneo), indicando que os suportes não alteram a oxidação seletividade do carbono terciário. Em todos os casos, os catalisadores heterogeneizados foram mais eficientes e seletivos do que as MnPs em meio homogêneo. O aumento da relação molar PhIO/MnP de 10 para 100 revelou que os catalisadores heterogeneizados são mais estáveis oxidativamente que em meio homogêneo. As reações em atmosfera de ar indicaram uma provável participação do O₂ em relação às reações em N₂. A pulverização dos catalisadores suportados em vermiculita promoveu um aumento na eficiência, mas não modificou a seletividade dos catalisadores. Todo os materiais foram recuperados e reutilizados por três ciclos de reações sem prejuízo na eficiência e seletividade. Não se verificou lixiviação apreciável em qualquer dos sistemas. Os materiais Sil-Cl/MnP e verm/MnP foram igualmente eficientes para a hidroxilação do cicloexano (tipicamente ~50 % de C-ol e ~65 % de seletividade). Para hidroxilação do adamantano, os sistemas Sil-Cl/MnP (~50 % de 1-ol) foram mais eficientes que os verm/MnP (~40 % de 1-ol), ambos com seletividade de ~93 %.

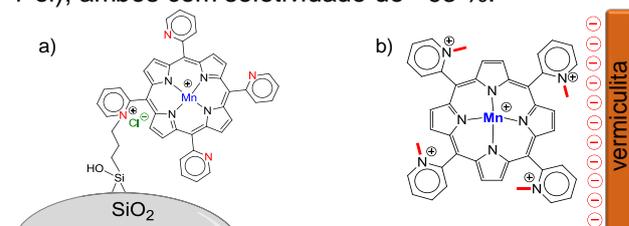


Figura 1. Representação da imobilização dos isômeros *orto*: a) MnT-2-PyP⁺ ancorada na Sil-Cl e b) MnTM-2-PyP⁵⁺ na vermiculita.

Conclusões

Catalisadores de oxidação com baixos teores de MnP, eficientes e recicláveis foram preparados explorando duas estratégias simples de imobilização em superfícies inorgânicas abundantes: 1) o ancoramento de MnPs simples de primeira geração em sílica gel pré-funcionalizada ou 2) a imobilização eletrostática de MnPs catiônicas em vermiculita.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, UFPB, UFMG, FAPEMIG

¹ Ferreira, G. K. B.; et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, 378, 263-272.

² Pinto, V. H. A.; et al. em *Anais da 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, **2013**.