

Mn-porfirinas de baixa simetria de segunda e terceira gerações immobilizadas em sílica-gel funcionalizada para catálise biomimética.

Flávia Melo dos Santos¹ (IC), Vinícius S. da Silva¹ (PG), Victor H. A. Pinto^{2,3} (PQ), Júlio S. Rebouças³ (PQ), Ynara M. Idemori¹ (PQ), Gilson DeFreitas-Silva¹ (PQ), Dayse C. da Silva Martins^{1*} (PQ)

*daysecsm@yahoo.com.br

¹ Depto. de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais. ² Depto. de Química, Universidade Federal do Paraná. ³ Depto. de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba.

Palavras Chave: imobilização, sílica-gel, funcionalização, catálise heterogênea, porfirina, manganês.

Introdução

Dentre as principais aplicações das Mn-porfirinas sintéticas (MnPs) está o seu uso como catalisadores biomiméticos dos citocromos P450 em reações de oxidação de substratos orgânicos [1]. As fragilidades das MnPs em meio homogêneo, como a destruição oxidativa, a dificuldade de recuperação e reuso, têm motivado os estudos de imobilização das MnPs em suportes químicos, na tentativa de tornar os sistemas mais eficientes, seletivos, estáveis à destruição oxidativa e de fácil recuperação. Para superar essas limitações, o presente trabalho descreve a imobilização do cloreto de 5-aminofenil-10,15,20-trisfenilporfirinatomanganês(III) [Mn^{III}(APTPP)]Cl e de seu derivado bromado [Mn^{III}(Br₉APTPP)]Cl na sílica-gel cloropropila (Sil-Cl), os quais foram empregados como catalisadores nas reações de hidroxilação do cicloexano por iodossilbenzeno (PhIO) (Fig. 1). A presença de um único grupo 4-aminofenil nas MnPs permite um maior controle do *design* dos catalisadores devido a imobilização ocorrer por apenas um grupo, diferente das MnPs com mais grupos 4-aminofenil.

Resultados e Discussão

A sílica-gel funcionalizada com o grupo 3-cloropropiltrimetoxissilano (Sil-Cl) foi caracterizada por CHNCl, IV, BET, RMN de ¹³C e ²⁹Si [2]. As MnPs foram caracterizadas por IV, UV/VIS e MS-ESI [3]. As MnPs foram immobilizadas na Sil-Cl em CH₂Cl₂, sob refluxo e agitação magnética por 10 horas na presença de quantidade estequiométrica de Et₃N. Os materiais foram filtrados a vácuo e lavados com CH₂Cl₂, CHCl₃, EtOH e H₂O, até a ausência de MnP nos espectros UV/VIS dos filtrados. Os catalisadores suportados apresentaram *loadings* semelhantes (~2 × 10⁻⁶ mol/g) e coloração verde intenso para a Sil/[Mn^{III}(APTPP)]Cl e marrom para a Sil/[Mn^{III}(Br₉APTPP)]Cl. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia UV/VIS de reflectância difusa. A ligação covalente das MnPs ocorreu por meio da alquilação do grupo 4-aminofenil pela cadeia cloropropila do silano presente na superfície da Sil-Cl. Esta hipótese é fortalecida pela impossibilidade de ancoramento da [Mn^{III}(TPP)]Cl, metaloporfirina sem o grupo 4-aminofenil, em experimento controle. A adição de Et₃N foi necessária para neutralização do meio de

reação; na ausência de base, o HCl formado na reação de imobilização, além de protonar os grupos aminofenilas, impedindo o ancoramento e reduzindo o *loading*, é também responsável pela desativação do catalisador, pois pode desmetalar a MnP *in situ*, o que foi verificado pela presença de porfirina base livre no filtrado das lavagens, por meio de CCD-SiO₂ (CHCl₃). A Et₃N, por ser uma base impedida estereicamente, não compete com as MnPs para se ligar à Sil-Cl, como foi verificado em experimentos utilizando diclorometano amoniacal. Os estudos preliminares utilizando esses materiais em reações de hidroxilação do cicloexano por PhIO, resultaram em cicloexanol (C-ol) e cicloexanona (C-ona), com seletividade para o C-ol. O sistema com a Sil/[Mn^{III}(APTPP)]Cl foi mais eficiente (51% de C-ol) e ligeiramente mais seletivo (90%) do que o sistema com a Sil/[Mn^{III}(Br₉APTPP)]Cl (23% C-ol com seletividade de 80%). Nos dois sistemas não ocorreu a lixiviação das MnPs após o 1^o ciclo de reações.



Figura 1. Representação da imobilização das MnPs à sílica-gel funcionalizada (Sil-Cl).

Conclusões

A presença da Et₃N foi fundamental para imobilização das MnPs de baixa simetria na Sil-Cl sem desmetalização dos complexos. Os materiais se mostraram ativos para hidroxilação do cicloexano. A MnP de segunda geração suportada foi mais eficiente e seletiva do que a MnP de terceira geração. A natureza covalente da imobilização inibiu processos de lixiviação e possibilitou o reuso dos catalisadores.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, PIBIC/CNPq, Programa Institucional de Auxílio à Pesquisa de Doutores Recém-Contratados da PRPq/UFFMG.

¹ Costas, M. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2912. ² Arakaki, L. N. H.; et al. *Thermochim. Acta*, **2013**, 556, 34. ³ Silva, V. S. et al. *Appl. Catal., A* **2014**, 469, 124.