

# Estudo de porfirinas base livre e seus derivados de manganês por eletroquímica e espectroeletroquímica de RPE e UV-Vis.

Geraldo R. Friedermann<sup>1</sup> (PG)\*, Matilte Halma<sup>1</sup> (PG), Kelly A. D. F. Castro<sup>1</sup> (IC), Alesandro Bail<sup>1</sup> (IC), Guilherme S. Machado<sup>1</sup> (IC), Antonio Mangrich<sup>1</sup> (PQ), Sueli M. Drechsel<sup>1</sup> (PQ), Marilda D. Assis<sup>2</sup> (PQ), Shirley Nakagaki<sup>1</sup> (PQ)\*. [grf@quimica.ufpr.br](mailto:grf@quimica.ufpr.br) e [shirley@quimica.ufpr.br](mailto:shirley@quimica.ufpr.br)

<sup>1</sup>Departamento. de Química, UFPR, Centro Politécnico, C.P. 19084, CEP 81531-990, Curitiba, PR.

<sup>2</sup>Departamento. de Química, USP, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, CEP 14040-901, SP.

Palavras Chave: Espectroeletroquímica de RPE, Porfirinas de manganês, catálise .

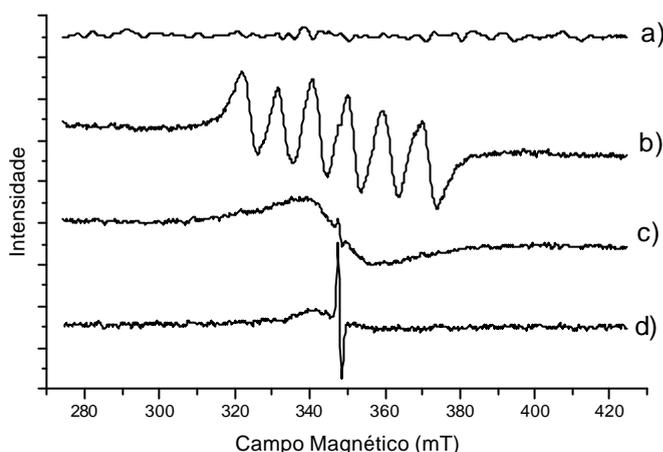
## Introdução

Porfirinas, tetraazaanulenos e ftalocianinas de manganês apresentam capacidade de mimetizar o comportamento catalítico de diferentes sistemas biológicos tanto na catálise homogênea quanto heterogênea<sup>1</sup>. A investigação das espécies intermediárias observadas durante os processos catalíticos tem levado ao entendimento e modelagem de novos catalisadores mais eficientes<sup>2</sup>. Neste trabalho as espécies intermediárias formadas durante os processos de oxidação química e oxiredução eletroquímica de seis diferentes Mn(III)porfirinas de primeira, segunda e terceira geração [Mn(TPP), Mn(TDCPP), Mn(TDFPP), Mn(TCFPP), Mn(TPFPP) e Mn(PFPTDCPCl<sub>8</sub>P)] e suas respectivas bases livres foram estudadas pelas técnicas de UV-Vis e RPE.

## Resultados e Discussão

A espectroeletroquímica de RPE indicou que as manganês porfirinas apresentam uma espécie Mn(IV) na oxidação a potenciais iguais ou superiores a +1,7 V vs. EPH. O complexo mais facilmente oxidável foi o de primeira geração, Mn(TPP), indicando uma clara relação da presença de halogênios na periferia do anel e maior potencial de oxidação. A oxidação de substratos orgânicos na presença de metaloporfirinas e oxidantes químicos, como iodosilbenzeno, é atribuída a uma espécie catalítica ativa Metal(IV)-porfirina- $\pi$ -cátion<sup>2</sup>. No monitoramento por UV-Vis da reação de oxidação química, observou-se uma espécie com banda Soret na região de 420 nm com todos os complexos de primeira e segunda geração estudados, e em 454 nm para o de terceira geração. Tal característica é atribuída a espécie catalítica ativa. No entanto, nas mesmas condições, não foram observados os sinais de RPE característicos de Mn(IV) ou outra espécie paramagnética intermediária. Diferentemente da oxidação química, na oxidação eletroquímica a +1,7 V observou-se uma espécie com a banda Soret a 470 nm podendo indicar apenas uma oxidação centrada no metal como observado anteriormente na voltametria cíclica destes compostos. Na redução a -0,5 V observou-se uma espécie com a Soret a 436 nm. A redução a -1,7 V mostrou uma espécie com a Soret a 444 nm.

Apenas os complexos Mn(TDCPP) e Mn(TDFPP) apresentaram espectro característico de espécie Mn(II) na espectroeletroquímica de RPE, quando um potencial de -0,5 V foi aplicado por 5 minutos. Na Figura 1 são mostrados os espectros de RPE das espécies observadas durante os estudos de espectroeletroquímica de RPE da porfirina



Mn(TDCPP).

**Figura 1.** Espectros de RPE da Mn(TDCPP), a) espécie inicial Mn(III); b) espécie oxidada a +1,7 V, Mn(IV); c) espécie reduzida a -0,5 V, Mn(II); d) espécie reduzida a -1,8 V Mn(II)Por.

## Conclusões

As porfirinas com maiores potenciais de oxidação foram as que apresentaram maior resistência à destruição durante os experimentos de catálise com oxidação química de cicloalcanos. As técnicas acopladas de eletroquímica, UV-Vis e RPE indicam a presença de pelo menos quatro espécies intermediárias nos processos de oxiredução de Mn(III)porfirinas estudadas. As espécies intermediárias, obtidas quimicamente mostraram características espectrais semelhantes as reportadas na literatura<sup>3</sup>.

## Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, UFPR.

<sup>1</sup> Dolphin, D., Traylor, T., Xie, L.; *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 251.

<sup>2</sup> Groves, J.; Stern, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3812.

<sup>3</sup> Nam, W.; Kim, I.; Lim, M.; Choi, H.; Lee, J.; Jang, H., *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 2067.