

## Uso de uma nova manganês porfirina como catalisador homogêneo e heterogêneo para reações de oxidação.

André Fritzsche<sup>1</sup> (IC), Jacqueline Marques<sup>2</sup> (PQ), Guilherme Sippel Machado<sup>1</sup> (IC), Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro<sup>1</sup> (IC), Flavio Luiz Benedito (PG)<sup>3</sup> e Shirley Nakagaki<sup>1\*</sup> (PQ).

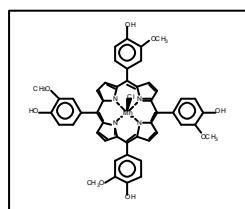
<sup>1</sup>Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, DQ - UFPR, Curitiba, PR; <sup>2</sup>DQ-UEPG, Ponta Grossa, PR; <sup>3</sup>Max Planck Für Bioanorganische Chemie, Mülheim Germany. \*shirley@quimica.ufpr.br.

Palavras Chave: *porfirinas, oxidação, catálise.*

### Introdução

Metaloporfirinas sintéticas são catalisadores eficientes para uma vasta quantidade de reações de oxidação. Apesar de vários sistemas homogêneos já serem conhecidos, a heterogenização de complexos porfirínicos tem sido extensivamente explorada visando obter catalisadores recicláveis. A obtenção de sólidos auto-organizados a partir de estruturas porfirínicas ou a imobilização em suportes inorgânicos são as duas principais estratégias utilizadas na obtenção de catalisadores heterogêneos<sup>1</sup>. Neste trabalho foi investigada a imobilização de uma nova Mnporfirina na haloisita natural, um argilomineral tubular da família da caulinita<sup>2</sup> e seu desempenho catalítico foi estudado comparativamente ao sólido metalado homogêneo (composto **1**) e heterogêneo (composto **2**)<sup>3</sup>.

### Resultados e Discussão



A porfirina base-livre foi sintetizada, purificada e caracterizada de acordo com o método descrito por Lindsay<sup>4</sup> e anteriormente comunicado<sup>3</sup> e foi metalada com cloreto de manganês em

DMF originando um sólido verde (Composto **1**,  $\epsilon = 5,31 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) que após purificado foi caracterizado por infravermelho, RPE, Análise química elementar de CHN, espectroscopia de massa e por UV-Vis mostrando as características típicas de Mnporfirina. A metalação da porfirina base-livre em condições solvotérmicas<sup>3</sup> resultou em um sólido marrom (composto **2**) que foi caracterizado mostrando propriedades de solubilidade diferentes do composto **1** (como já comunicado anteriormente<sup>2</sup>). Finalmente, o composto **1** foi imobilizado em argila Haloisita em refluxo de metanol por 25 h. O sólido verde obtido foi lavado exaustivamente em extrator Sohxlet. A quantidade de Mnporfirina retida no sólido foi determinada por análise quantitativa dos extratos de lavagem ( $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  de suporte). O sólido foi analisado por RPE, infravermelho e UV-Vis indicando a presença da manganês(III)porfirina. O potencial catalítico dos compostos **1**, **2** e **3** foi estudado

30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

comparativamente em reações de oxidação dos substratos cicloocteno (A) a epóxido, cicloexano (B) a álcool e cetona e cicloexeno (C) a epóxido e produtos alílicos. Foi utilizado iodosilbenzeno como oxidante com tempo de reação de 1h a 25°C (relação em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:substrato = 1:10:1000). A Tabela mostra os resultados obtidos.

Cat	A	B	C		
	epóxido	Álcool	cetona	epóxido	Alílicos
<b>1</b>	72 %	8%	<2%	12%	<5%
<b>2</b>	62%	8%	<2%	35%	>50%
<b>3</b>	66%	38%	<3%	36%	<22%

Todos os compostos apresentaram atividade catalítica frente aos substratos. Em geral a seletividade foi comparável a outras Mnporfirinas já investigadas: para epóxidos quando alcenos são utilizados e para álcool quando alcanos são utilizados. A possibilidade de reutilização dos compostos **2** e **3** está sob investigação visto que para ambos os catalisadores heterogêneos não foi observado a presença de Mnporfirina em solução após a primeira utilização do catalisador.

### Conclusões

Uma nova porfirina base-livre foi sintetizada e metalada com íons manganês. A reação da base-livre com o sal de manganês no processo solvotérmico produziu um sólido com diferentes características do que o sólido obtido pelo processo clássico. Os compostos **2** e **3** (catalisadores heterogêneos) apresentaram atividade catalítica semelhante ou superior ao catalisador homogêneo (composto **1**). A possibilidade de reciclagem dos catalisadores está sendo investigada.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR

<sup>1</sup>Suslick,K.S.;

*J.Am.Chem.Soc.* 1997, **119**,8492.

Bhyrappa,P.,Wilson,S.R.

<sup>2</sup> Gardolinski,J.E.,

Wypych,F.,*Química Nova* 2003,26,30. <sup>3</sup>Fritzsche,A., Nakagaki,S., Marques,J., Machado,G.S., Castro, K.A.D.F., Mattoso,N., Livro de Resumos, *XIII BIMIC* 2006, Fortaleza, CE BMIC225. <sup>4</sup>Lindsay, S; *J.Org.Chem.*, 1987,54,827.