

CATALIZADOR HETEROGÉNEO METALOPORFIRÍNICO BASADO EN UNA RED SÓLIDA DE COORDINACIÓN DE Mn-TPPS

G. Barandika^a, A. Fidalgo-Marijuan^b, B. Bazán^{b,c}, M. K. Urriaga^b, M. I. Arriortua^{b,c}

^aDepartamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao

^bDepartamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao

^cBCMaterials Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160, Derio



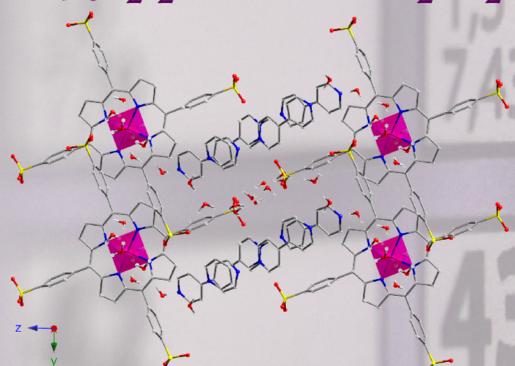
Introducción

Las entidades supramoleculares basadas en el auto-ensamblaje de metaloporfirinas son ejemplos paradigmáticos de la gran eficiencia de los nanodispositivos utilizados por los sistemas naturales en la fotosíntesis, transporte de oxígeno, la transferencia de electrones y catálisis.[1] Así, los catalizadores basados en metaloporfirinas son conocidos por ser altamente eficientes y, en este sentido, cabe mencionar ciertas estrategias consistentes en inmovilizar catalizadores en diferentes redes sólidas [2]. De forma alternativa, nuestro grupo de investigación viene explorando una opción innovadora: preparar redes sólidas de coordinación en las que las porfirinas juegan un doble rol, como componentes estructurales y catalíticos, simultáneamente [3].

Los resultados que aquí se presentan corresponden al compuesto iónico $(H(bipy)_2)_2[MnTPPS(H_2O)_2] \cdot 14(H_2O)$ (TPPS= *meso*-tetra(4-sulfonatofenil)-porfirina y bipy= 4,4'-bipiridina), obtenido mediante síntesis hidrotermal en microondas, del cual se ha analizado la estructura cristalina, la estabilidad térmica y su actividad como catalizador heterogéneo en la oxidación de diferentes alcoholes.

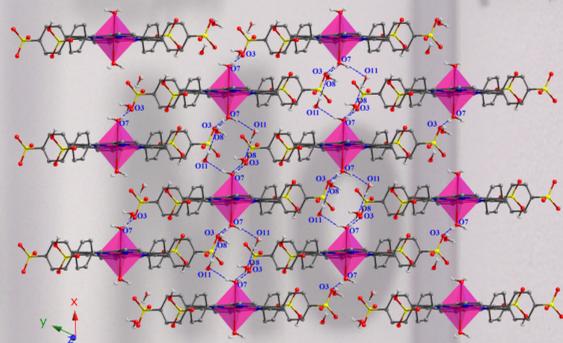
Estructura cristalina

$(H(bipy)_2)_2[MnTPPS(H_2O)_2] \cdot 14(H_2O)$



Fórmula empírica	$C_{42}H_{46}Mn_{0.50}N_6O_{14}S_2$
Peso molecular	950.44 g/mol
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones celda	$a=9.7187(4) \text{ \AA}$ $b=11.2496(5) \text{ \AA}$ $c=21.8708(7) \text{ \AA}$ $\alpha=88.401(3)^\circ$ $\beta=83.848(3)^\circ$ $\gamma=64.446(4)^\circ$
Volumen	$2144.39(2) \text{ \AA}^3$
Z, ρ_{calc} , ρ_{obs}	2, 1.472, 1.446(5) g/cm ³
F(000)	993
Nº reflexiones tot., ind.	17468, 8113 ($R_{int}=0.051$)
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0609$, $wR_2=0.1516$
Goodness of fit on F^2	1.012

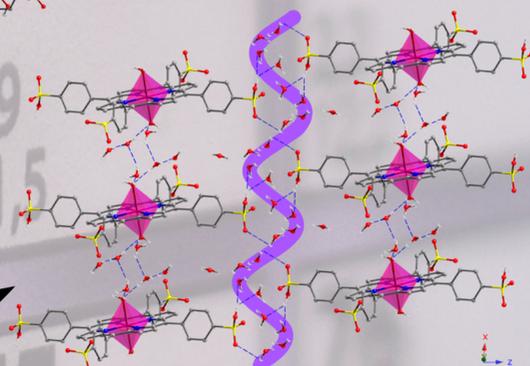
Aniones $[MnTPPS(H_2O)_2]^{2-}$, cationes $(H(bipy)_2)_2^{2+}$ y moléculas de H_2O en los huecos entre porfirinas.



Cadena helicoidal de H_2O de cristalización

La red cristalina está soportada por fuertes enlaces de hidrógeno interaniónicos dando lugar a capas.

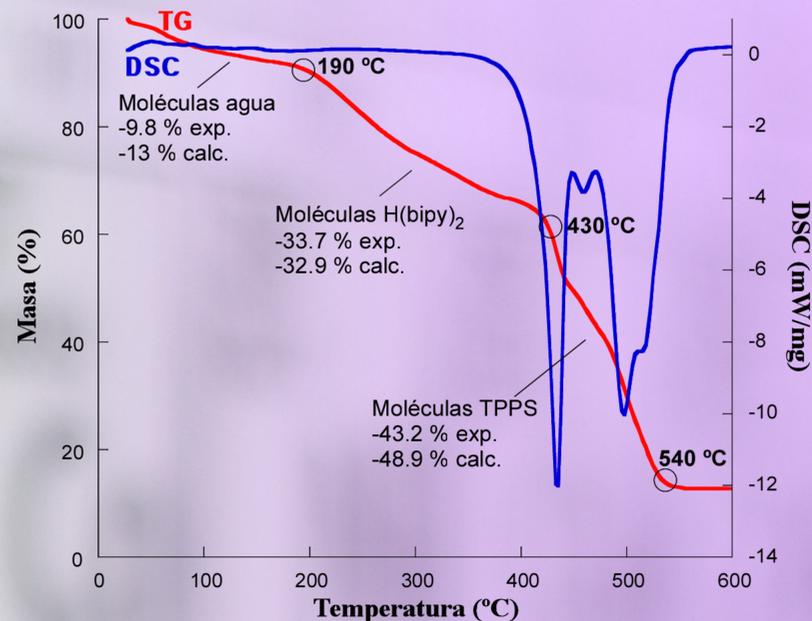
Conexión de capas mediante enlaces de hidrógeno entre grupos sulfonato y la cadena de H_2O helicoidal.



Bibliografía

- [1] W. Auwaerter, D. Ecija, F. Klappenberger, J.V. Barth, *Nat. Chem.*, 2015, 7, 105-120.
- [2] X-L. Yang, M-H Xie, C. Zou, Y. He, B. Chen, M. O'Keeffe, C-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 10638-10645.
- [3] A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazán, M.K. Urriaga, E.S. Larrea, M. Iglesias, L. Lezama, M.I. Arriortua, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 213-222.

Análisis térmico

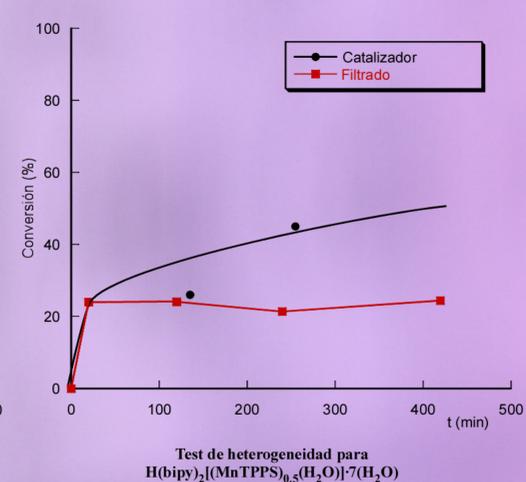
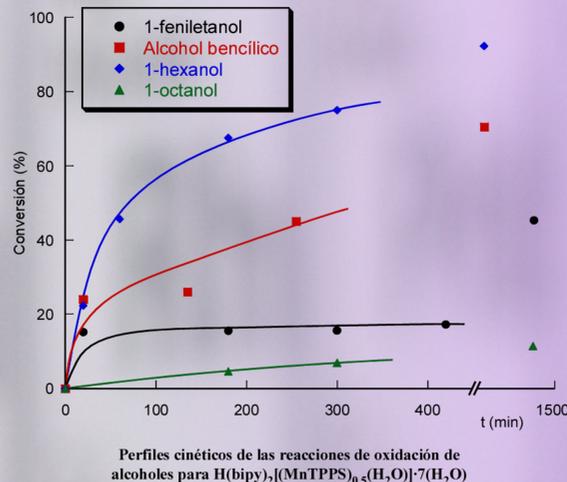


Actividad catalítica



Sustrato	Oxidante	Producto	TOF (h ⁻¹)	TON (h ⁻¹)	C _T (%)
	TBHP		72	14	70
	TBHP		46	8.8	44
	TBHP		66	18.5	92
	TBHP		3	2.4	12

TBHP: *tert*-butyl hidroperóxido
TOF: Turnover frequency: mol subst.conv./mol cat. h
TON: Turnover number: mol subs.conv./mol cat.
C_T: Conversión total



Conclusiones

-El compuesto presentado es la primera red sólida, hasta donde nosotros conocemos, basada en Mn-TPPS.

-Como se deseaba, las unidades estructurales metaloporfirínicas actúan como catalizadores heterogéneos mostrando un excelente comportamiento hacia la oxidación de diferentes alcoholes.

Agradecimientos

Los autores agradecen al "Ministerio de Economía y Competitividad" (MAT2013-42092-R), al "Gobierno Vasco" (Grupos de Investigación del Sistema Universitario Vasco, IT-630-13) y a la UPV/EHU (UFI 11/15) por financiar este trabajo. Los autores agradecen el apoyo técnico y humano de los Servicios Generales de Investigación SGIker (UPV/EHU).

