

# Obtenção de novas porfirinas de manganês para emprego como catalisadores da oxidação de cicloexano por PhIO e PhI(OAc)<sub>2</sub>.

Warleson Candido dos Santos Vieira (IC)\*, Vinícius Santos da Silva (PG), Ynara Marina Idemori (PQ), Gilson DeFreitas-Silva (PQ)

\*warleson-vieira@ufmg.br

Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais

Palavras Chave: Porfirinas de manganês, β-bromação, oxidação de cicloexano, iodobenzeno diacetato.

## Introdução

O estudo de complexos porfirínicos é interessante já que as metaloporfirinas de manganês (MnP) tem-se apresentado como versáteis catalisadores em sistemas biomiméticos para oxidação de substratos orgânicos<sup>1</sup>. Uma estratégia usada para a obtenção de catalisadores mais robustos é por meio da bromação do macrociclo porfirínico.

Este trabalho reporta a síntese e caracterização de duas MnP (Figura 1) e a aplicação destas como catalisadores da reação de oxidação de cicloexano por PhIO e PhI(OAc)<sub>2</sub>. A [Mn<sup>III</sup>Br<sub>12</sub>T4MPP]Cl trata-se de um composto inédito.

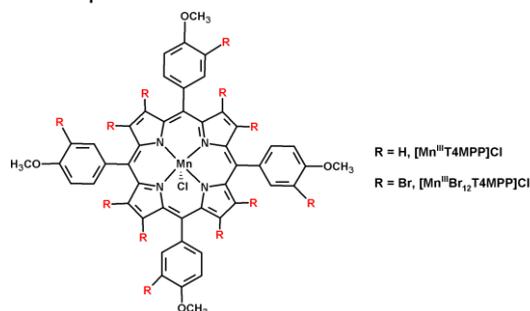


Figura 1. Representação das estruturas das MnP sintetizadas e usadas como catalisadores.

## Resultados e Discussão

A [Mn<sup>III</sup>T4MPP]Cl foi obtida pelo método clorofórmio/metanol<sup>2</sup>. A partir desta MnP, usando uma adaptação do método proposto por Richards et al<sup>3</sup>, sintetizou-se a derivada bromada, [Mn<sup>III</sup>Br<sub>12</sub>T4MPP]Cl. Os complexos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis), infravermelho (IV) e por espectrometria de massas. Os resultados alcançados na caracterização dos compostos pelos métodos citados apontam a obtenção dos complexos porfirínicos.

As reações catalíticas foram realizadas em microescala como descrito por Silva et al<sup>4</sup>. Os produtos principais da oxidação do cicloexano são o cicloexanol (C-ol) e a cicloexanona (C-ona). A Tabela 1 contém os rendimentos e a seletividade para o produto principal (C-ol).

O PhI(OAc)<sub>2</sub> levou a um maior rendimento para os produtos, provavelmente em função da geração lenta e *in situ* do PhIO<sup>5</sup>, o que consequentemente

diminuiria a ocorrência dos processos auto-oxidativos.

Tabela 1. Rendimento dos produtos da oxidação do cicloexano por PhIO e PhI(OAc)<sub>2</sub>, catalisada por MnP, em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e na presença de oxigênio.

Catalisador	Oxidante	Rendimento (%)		Sel. <sup>a</sup>
		C-ol	C-ona	
[Mn <sup>III</sup> T4MPP]Cl	PhIO	9	3	75
	PhI(OAc) <sub>2</sub>	14	5	74
[Mn <sup>III</sup> Br <sub>12</sub> T4MPP]Cl	PhIO	13	4	76
	PhI(OAc) <sub>2</sub>	27	8	77

Condições de reação: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:cicloexano (2:1, v/v); relação em quantidade de matéria MnP:oxidante:cicloexano = 1:10:4650; 25°C; agitação magnética por 90 minutos. Rendimentos com base no oxidante de partida. a. Seletividade [= 100 x C-ol / (C-ol + C-ona)].

A MnP de 3ª geração, [Mn<sup>III</sup>Br<sub>12</sub>T4MPP]Cl, levou a sistemas com maiores rendimentos, uma vez que os átomos de bromo nas posições β-pirrólicas favorecem a geração de uma espécie ativa mais reativa<sup>6</sup>. A seletividade para o produto principal (C-ol) foi independente do catalisador e do oxidante utilizados.

## Conclusões

As metaloporfirinas de manganês, [Mn<sup>III</sup>T4MPP]Cl e [Mn<sup>III</sup>Br<sub>12</sub>T4MPP]Cl, foram obtidas e caracterizadas. O PhI(OAc)<sub>2</sub> pode ser usado em substituição ao PhIO, o qual é um oxidante polimérico e explosivo. A per-bromação do macrociclo gerou um catalisador mais eficiente para a oxidação do cicloexano.

## Agradecimentos

UFMG, FAPEMIG e CNPq

<sup>1</sup> Costas, M. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2912.

<sup>2</sup> Wijesekera, T. P.; Dolphin, D. Synthetic Aspects of porphyrin and metalloporphyrin chemistry. In: R. A. Sheldon, Ed. *Metalloporphyrin in Catalytic Oxidation*, New York, **1994**, 193-239.

<sup>3</sup> Richards, R. A.; Hammons, K.; Joe, M.; Miskelly, G. M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1940.

<sup>4</sup> Silva, V. S.; Teixeira, L. I.; Nascimento, E.; Idemori, Y. M.; DeFreitas-Silva, G. *Appl. Catal., A.* **2014**, 469, 124.

<sup>5</sup> In, J.-H.; Park, S.-E.; Song, R.; Nam, W. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 343, 373.

<sup>6</sup> Ellis Jr., P. E.; Lyons, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 181.