

Oxidação de cicloexano por $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ catalisada por $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T2PyP})\text{Cl}$ e $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T2PyP})$: influência dos aditivos água e imidazol

Guilherme Rabelo Querino (IC), Alexandre Moreira Meireles (PG), Adriano Silva Guimarães (PG), Ynara Marina Idemori (PQ), Gilson DeFreitas-Silva (PQ)
*guilhermerquerino@hotmail.com

Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química.

Palavras Chave: 2-piridilporfirina, β -bromação, oxidação de cicloexano, iodobenzeno diacetato.

Introdução

A oxidação seletiva de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos ainda é um desafio em indústrias químicas e no campo acadêmico. Diferentes tipos de metaloporfirinas são amplamente estudadas por sua capacidade em catalisar reações de oxidação de hidrocarbonetos¹. Uma das estratégias usadas para a geração de catalisadores metaloporfirínicos mais eficientes é adição de bromo nas posições β -pirrólicas².

Neste trabalho foi estudada a eficiência catalítica das porfirinas de manganês $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T2PyP})\text{Cl}$ e $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T2PyP})$ (Figura 1), na reação de oxidação de cicloexano por iodobenzeno diacetato $\text{PhI}(\text{OAc})_2$. Verificou-se ainda a influência da adição de água ou imidazol (Imi) ao sistema catalítico.

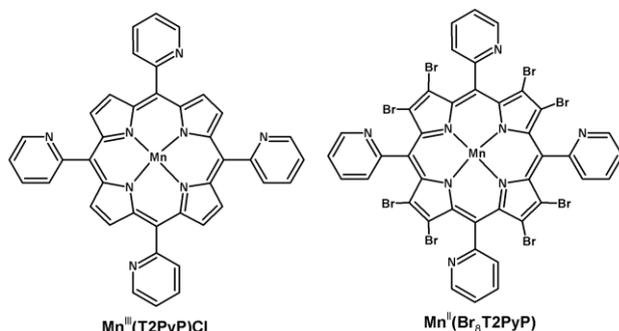


Figura 1. Estrutura das porfirinas de manganês utilizadas como catalisadores.

Resultados e Discussão

As porfirinas de manganês foram obtidas segundo o protocolo descrito por Silva et al³ e Rebouças et al⁴. As reações de oxidação foram realizadas em microescala, conforme descrito por Rebouças et al⁴ e usando-se CHCl_3 como solvente. Como padrão interno utilizou-se uma solução de bromobenzeno ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Os resultados das reações de oxidação do cicloexano são apresentados na Figura 2.

Os sistemas catalíticos contendo a $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T2PyP})$ levaram a maiores rendimentos (exceto quando se adiciona imidazol), e se mostraram discretamente mais seletivos para o C-ol em relação àqueles com a $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T2PyP})\text{Cl}$.

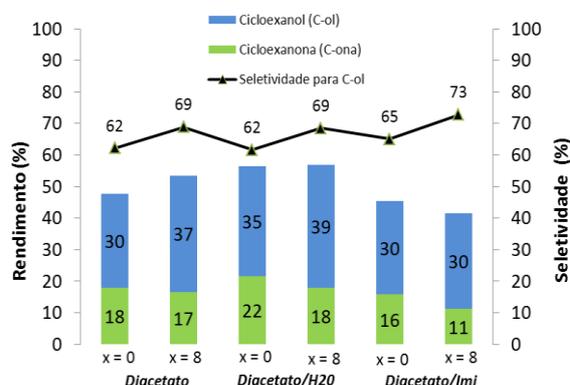


Figura 2. Rendimento dos produtos de oxidação do cicloexano. X indica o número de átomos de bromo. A seletividade foi calculada por meio da relação: $[(\% \text{ C-ol}) \times 100 / (\% \text{ C-ol} + \% \text{ C-ona})]$. O rendimento foi calculado a partir do oxidante de partida.

A adição de água aumenta discretamente o rendimento dos produtos, pois acredita-se que ela leva a formação do iodossilbenzeno (PhIO) *in situ* a partir da hidrólise⁵ do $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, facilitando assim a geração da espécie ativa. Por outro lado, a adição de imidazol, torna os sistemas discretamente mais seletivos, o que pode ser atribuído à formação de espécies pentacoordenadas, que facilitam a transferência do átomo de oxigênio⁶. A queda brusca nos rendimentos para a $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T2PyP})$ com adição de imidazol é atribuída à formação de espécies hexacoordenadas que são cataliticamente inativas⁶.

Conclusões

Foi observado que a per-bromação do macrociclo garantiu uma maior eficiência catalítica como geralmente é apresentado na literatura². O uso de aditivos como a água pode ser importante para a obtenção de sistemas catalíticos mais eficientes.

Agradecimentos

UFMG, CNPq, Fapemig.

¹ Costa, A. A. et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 282, 149.

² Silva, D.C.d. et al. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 1932.

³ Silva, G. F. et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 266, 274.

⁴ Rebouças, J. S.; Carvalho, M. E. M. D.; Idemori, Y. M. *J. Porphy. Phthalocya.* v.6, 50-57, 2002.

⁵ In, J.; Park, S.; Song, R.; Nam, W. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 334, 373.

⁶ Gunter, M. J.; Turner, P. J. *J. Mol. Cat.* 1991, 66, 121.