

# Atividade Catalítica de Complexos de Ferro(III) na Halogenação do Cicloexano

Clícia Azeredo Gomes<sup>1</sup> (PG)\*, Leonardo Munaldi Lube<sup>2</sup> (PQ), Christiane Fernandes<sup>1</sup> (PQ), Adolfo Horn Jr<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, campus Campos – Centro

\*cliciaagomes@gmail.com

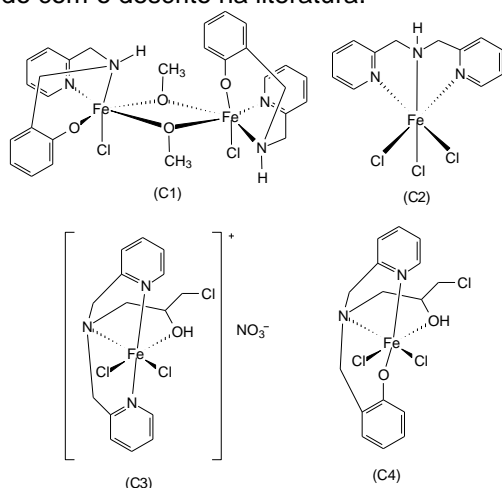
Palavras Chave: Halogenação do Cicloexano, Complexos de Ferro(III), Halogenases

## Introdução

Novas metodologias têm sido desenvolvidas a fim de tornar mais eficiente e seletivo o processo de funcionalização de alcanos, para a obtenção de produtos mais valorizados pelo mercado, como os halogenados<sup>1</sup>. Na natureza, as halogenases, como a SyrB2 (que possui ferro em seu sítio ativo) apresentam a capacidade de halogenar alcanos<sup>2</sup>. Assim, na busca por compostos que apresentem tal atividade, esse trabalho relata um estudo inicial da atividade catalítica de quatro complexos de ferro(III) na halogenação do cicloexano, utilizando como agente oxidante, o ácido tricloroisocianúrico (TCCA), um composto vendido comercialmente e utilizado como desinfetante e agente de clareamento em atividades domésticas e industriais<sup>3</sup>.

## Resultados e Discussão

Os complexos foram sintetizados a partir da reação dos ligantes com sais de ferro(III), dando origem aos complexos C1<sup>4</sup>, C2<sup>5</sup>, C3<sup>6</sup> e C4<sup>7</sup>, (Figura 1) cujas análises de infravermelho e de CHN estão de acordo com o descrito na literatura.



**Figura 1.** Complexos de ferro utilizados como catalisadores.

Nos testes de avaliação catalítica, o TCCA foi utilizado nas condições de 100 ( $7 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>) e 1000 ( $7 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>) equivalentes em relação ao catalisador ( $7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>). O substrato foi utilizado na concentração de  $7 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>. Os testes foram realizados em triplicata em um período de 24h, 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

utilizando acetonitrila como solvente. O produto foi quantificado por análise em CG-FID. A Tabela 1 apresenta os resultados.

**Tabela 1.** Produto de oxidação do cicloexano na presença dos compostos C1, C2, C3 e C4 nas condições de 1000:1000:1 e 1000:100:1 equivalentes (sub.:oxi.:cat.) após 24 h de reação.

Catalisador	Eq. do oxidante	Conversão (%) do clorocicloexano	<sup>a</sup> TOF (h <sup>-1</sup> )
C1	100	0,40 ± 0,11	1,67x10 <sup>-2</sup>
	1000	7,68 ± 1,13	3,20
C2	100	0,45 ± 0,11	1,88x10 <sup>-2</sup>
	1000	6,69 ± 1,78	2,79
C3	100	0,47 ± 0,12	1,96 x10 <sup>-2</sup>
	1000	24,95 ± 1,12	10,40
C4	100	0,52 ± 0,10	2,17 x10 <sup>-2</sup>
	1000	13,37 ± 0,93	5,57
Sem cat.	100	0,64 ± 0,24	2,67 x10 <sup>-2</sup>
	1000	14,26 ± 3,84	5,94

<sup>a</sup> Frequência de turnover = TON (baseado no oxidante)/ Tempo

## Conclusões

A condição contendo 1000 equivalentes de oxidante mostrou-se muito mais eficiente do que a de 100 equivalentes. A reação realizada na ausência do catalisador apresentou uma conversão de 14%, sendo maior do que a dos compostos C1, C2, e C4. Isso indica que tais compostos podem estar promovendo a degradação do agente halogenante. Por outro lado, o composto C3 se mostrou ativo na catálise da reação de halogenação, exibindo um rendimento superior ao da reação não catalisada.

## Agradecimentos

UENF, CAPES, CNPQ, FAPERJ.

<sup>1</sup> Comba, P.; Wunderlich, S. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7293 – 7299.

<sup>2</sup> Smith, D. RM.; Grischow, S.; Goss, R. JM. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2013**, *17*, 276-283.

<sup>3</sup> Tilstam, U.; Weinmann, H. *Org. Process. Res. & Dev.* **2002**, *6*, 384-393.

<sup>4</sup> Lube, L. M. *Tese de doutorado*, **2011**.

<sup>5</sup> Carvalho, N. M. F. *et. al. Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 90-98;

<sup>6</sup> Horn Jr., A. *et. al. Inorg. Chem.* **2008**, *49*, 1274-1276.

<sup>7</sup> Silva, G. C. *et. al. Catal. Today.* **2008**, *133-135*, 684-688.