

# Oxidação de *n*-hexano por iodossilbenzeno catalisada por metaloporfirinas de segunda e terceira gerações

Vinícius Santos da Silva<sup>1</sup> (PG), Ynara Marina Idemori<sup>1</sup> (PQ), Gilson DeFreitas-Silva<sup>1\*</sup> (PQ)

\*gilson.freitas@gmail.com

<sup>1</sup> Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais

Palavras Chave: Porfirinas de Manganês, Oxidação *n*-hexano, Iodossilbenzeno,  $\beta$ -Bromação.

## Introdução

Porfirinas de manganês (MnP) sintéticas são extensivamente estudadas como modelos biomiméticos dos Citocromos P450, atuando como catalisadores em reações de oxidação de substratos orgânicos<sup>1</sup>. Entretanto, a oxidação do *n*-hexano catalisada por MnP é pouco explorada devido a sua baixa reatividade<sup>2</sup>. Diante disso, decidiu-se avaliar a eficiência dos catalisadores metaloporfirínicos com grupo metóxi (-OCH<sub>3</sub>) nas posições *-para* ou *-meta* dos substituintes arila nas posições meso do macrociclo porfirínico e seus derivados bromados (Figura 1), na oxidação do *n*-hexano, utilizando o iodossilbenzeno (PhIO) como oxidante.

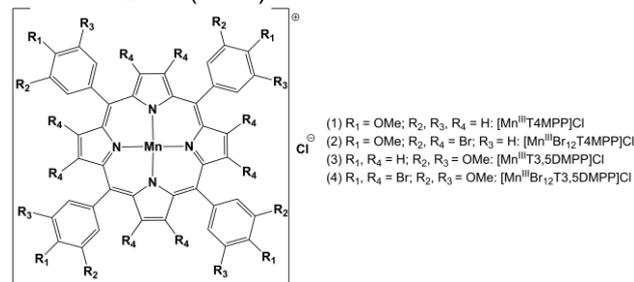


Figura 1. Estrutura das porfirinas de manganês.

## Resultados e Discussão

Os catalisadores (1), (2) (3) e (4) foram sintetizados de acordo com o protocolo descrito por Silva et al.<sup>3</sup>. A caracterização desses compostos foi realizada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis), infravermelho (IV), espectrometria de massas. Os resultados dessas técnicas de caracterização indicam a obtenção dos compostos representados na Figura 1. As reações catalíticas foram realizadas em microescala, utilizando o método do padrão interno conforme descrito por Silva<sup>3</sup>.

Ao avaliar os resultados (Figura 2) nota-se a não formação do 1-hexanol, haja visto, o maior valor de dissociação da ligação C-H, para o carbono primário. Além disso, constata-se que as MnP de 3<sup>a</sup> geração, (2) e (4), apresentaram-se mais eficientes e mais seletivas para os produtos alcoólicos que as MnP de 2<sup>a</sup> geração, (1) e (3). Este resultado pode ser justificado pela introdução de átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas do macrociclo, que retiram de densidade eletrônica do macrociclo e do íon metálico, tornando os catalisadores metaloporfirínicos mais reativos por desestabilizar a espécie ativa de alta valência, Mn<sup>V</sup>(O)P, facilitando a

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

transferência do átomo de oxigênio para o substrato e, conseqüentemente, aumentando o rendimento dos produtos das reações de oxidação<sup>4</sup>.

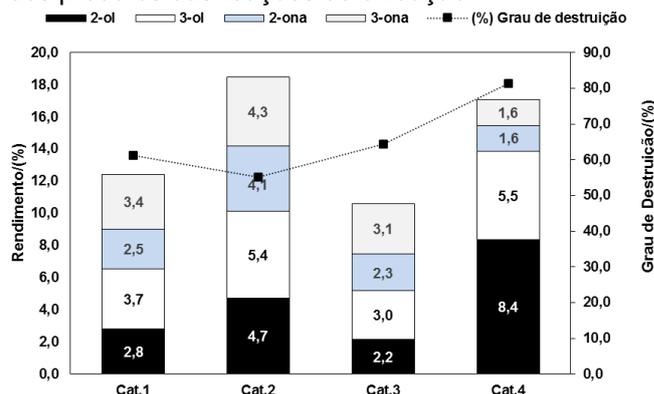


Figura 2. Rendimento dos produtos de oxidação do *n*-hexano por PhIO, catalisada por MnP, em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em sistema aeróbio. O grau de destruição dos catalisadores foi calculado a partir dos espectros de absorção na região do UV-vis obtidos após o término da reação.

Deve-se destacar o menor grau de destruição para o catalisador de 3<sup>a</sup> geração (2) em relação ao catalisador de 2<sup>a</sup> geração (1), isso pode ser justificado pela mudança de conformação do macrociclo, que passa de uma conformação plana, para uma conformação em forma de sela, devido a introdução dos átomos de bromo nas posições  $\beta$ -pirrólicas<sup>5</sup>. Já o aumento no grau de destruição de (4) em relação a (3) pode ser entendido pelos diferentes estados de oxidação do íon metálico.

## Conclusões

Nas reações de oxidação do *n*-hexano, os catalisadores de 3<sup>a</sup> geração, (2) e (4) propiciaram maior rendimento e seletividade para os produtos alcoólicos, sendo o (4) o mais seletivo, contudo o mesmo não apresentou melhora no grau de destruição.

## Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG e UFMG.

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

<sup>2</sup>Thomas, J. M. et al. *Nature*, **1999**, 398, 227.

<sup>3</sup>Silva, V. S., Teixeira, L. I., Nascimento, E., Idemori, Y. M., DeFreitas-Silva, G. *Appl. Catal., A.* **2014**, 469, 124.

<sup>4</sup>Latifi, R. et al. *Arch. Biochem. Biophys.* **2011**, 507, 4.

<sup>5</sup>Valicsek, Z. et al. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2011**, 218, 143.