

## Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de um novo complexo de cobre (II) na cloração do cicloexano

Paula M. A. Machado<sup>1,2</sup> (PG)\*, Wagner da S. Terra<sup>1,3</sup> (PG), Clícia A. Gomes<sup>3</sup> (PG), Adailton J. Bortoluzzi<sup>4</sup> (PQ), Christiane Fernandes<sup>3</sup> (PQ), Adolfo Horn Jr.<sup>3</sup> (PQ) \*pmachado@gmail.com

<sup>1</sup>IFF, Campus Cabo Frio, RJ; <sup>2</sup>IQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ; <sup>3</sup>LCQUI - Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ; <sup>4</sup>DQ - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

Palavras Chave: Cobre, ligante BCEN, cloração e cicloexano.

### Introdução

O clorocicloexano é um composto que apresenta interesse devido à sua utilização em esferas importantes para a sociedade, como na produção do cloridrato triexifenidil, fármaco utilizado no tratamento da doença de Parkinson<sup>1</sup>. Uma das formas de se obter tal composto é através da reação do cicloexano com agentes de cloração, entretanto tais agentes podem apresentar características corrosivas e tóxicas<sup>1</sup>. Assim, alguns trabalhos tem sido desenvolvidos com o intuito de tornar esse processo seletivo e menos poluente<sup>1,2</sup>. Desta forma, este trabalho apresenta a reação de cloração do cicloexano, utilizando como agente de cloração o ácido tricloroisocianúrico<sup>3</sup> e como catalisador um novo complexo de cobre com ligantes *N,O*-doador e perclorato.

### Resultados e Discussão

O ligante *N,N'*-bis(2-carbamóiletil)etilenodiamina (BCEN) (Figura 1) foi obtido a partir da reação de condensação entre a acrilamida (0,10 mol) e a etilenodiamina (0,05 mol), em metanol, levando a um rendimento de 33,0 %.

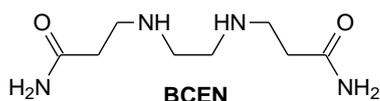


Figura 1. Ligante *N,O*-doador utilizado.

O complexo de cobre utilizado como catalisador na cloração do cicloexano foi obtido por meio de quantidades equimolares do ligante BCEN com  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com um rendimento de 91,0 %. Os resultados de CHN e IV do complexo condizem com a fórmula proposta em estado sólido. A análise cristalográfica de monocristal, obtida à temperatura de 200 K, levou a identificação de um complexo com sistema espacial triclinico, grupo espacial P-1,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1,870 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $a = 8,245 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,857 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,652 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 75,659^\circ$ ,  $\beta = 72,033^\circ$  e  $\gamma = 72,302^\circ$ . A mesma análise confirmou a coordenação pelos oxigênios das amidas e os nitrogênios das aminas, levando a uma estrutura mononuclear, hexacoordenada com a presença de dois ligantes percloratos em posições axiais, sendo obtido um octaedro levemente distorcido, como apresentado na Figura 2.

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

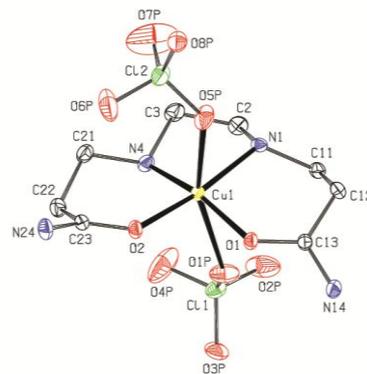


Figura 2. Estrutura dos complexo de Cobre.

O complexo obtido foi testado como catalisador na reação de cloração do cicloexano, utilizando como agente oxidante o ácido tricloroisocianúrico. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Atividade catalítica para a reação de cloração do cicloexano.

| Proporção molar de catalisador: substrato: agente oxidante | Rendimento** (%) |
|--|------------------|
| 1-1000-1000  | 19 ± 3           |
| 1-1000-100   | < 2              |

Resultados sob as condições reacionais: 12 h de reação, temperatura de 25 °C, em acetonitrila.

\*\* Cálculo baseado na conversão de substrato.

### Conclusões

O complexo sintetizado neste trabalho apresentou atividade para reação de cloração de cicloexano, sob condições reacionais brandas, na presença do agente oxidante ácido tricloroisocianúrico, com rendimento de 19 %, na proporção de catalisador: substrato: agente oxidante de 1:1000:1000.

### Agradecimentos

IFF, CNPq, CAPES, FAPERJ

<sup>1</sup> Wu, W. *et al. Appl Catal A: Gen.* **2014**, 469, 483-489.

<sup>2</sup> Khusnutdinov, R. I. *et al. Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 1557-1566.

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