

Eficiência catalítica da Mn-porfirina per-bromada, derivada da meso-tetraquis(3- piridil)porfirina (H₂T3PyP), na oxidação do ciclo-hexano tendo PhI(OAc)₂ como doador de oxigênio

Adriano Silva Guimarães* (IC)¹, Gilson de Freitas Silva (PG)¹, Dayse Carvalho da Silva (IC)¹, Maria Eliza Moreira Dai de Carvalho (PQ)¹, Ynara Marina Idemori** (PQ)¹

1 – Universidade Federal de Minas Gerais.

*asg_quim@yahoo.com.br,

**ymide@netuno.lcc.ufmg.br

Palavras Chave: manganês-porfirina, porfirina per-halogenada, iodosobenzeno diacetato.

Introdução

A oxidação de alcanos sob condições brandas é um desafio na química sintética [1]. Em vista disso, nosso objetivo é sintetizar metaloporfirinas β-octahalogenadas, que possam ser mais estáveis à degradação oxidativa, e utilizá-las como catalisadores em reações de oxidação de substratos orgânicos. Neste trabalho, relatamos a utilização das Mn-porfirinas cloreto de meso-tetraquis(3-piridil)porfirinamanganês(III) (MnT3PyP) e meso-tetraquis(3-piridil)-β-octabromoporfirinamanganês(II) (MnBr₈T3PyP), de 1^a e 3^a gerações respectivamente, como catalisadores em reações de hidroxilação do ciclo-hexano. O doador de oxigênio utilizado é o iodosobenzeno diacetato (PhI(OAc)₂), em substituição ao iodosobenzeno (PhIO). Aos sistemas estudados foi adicionado uma alíquota de água, uma vez que é conhecido na literatura que nos sistemas oxidativos utilizando PhI(OAc)₂ com adição de água as reações ocorrem com maior velocidade e levam a rendimentos semelhantes àqueles obtidos no sistema PhIO [2].

Resultados e Discussão

As reações de oxidação do ciclo-hexano foram realizadas obedecendo as seguintes condições: ciclo-hexano (1,5 x 10⁻¹ mol), diclorometano (6,0 x 10⁻³ mol), MnT3PyP ou MnBr₈T3PyP (5,0 x 10⁻⁴ mol), PhI(OAc)₂ (5,0 x 10⁻³ mol), H₂O (3,5 x 10⁻² mol), agitação por ultra-som, 90 minutos, 25°C. Os produtos foram analisados por cromatografia agás. Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que apenas o sistema MnBr₈T3PyP/H₂O levou a maiores rendimentos do álcool e maior seletividade, quando comparado àquele sem adição de água. Uma possível explicação para esse resultado estaria relacionada à possibilidade de coordenação axial da molécula de água à Mn-porfirina. Essa coordenação é favorecida no caso da MnBr₈T3PyP, em função da deficiência eletrônica do íon manganês, visto que os átomos de bromo (nas posições β-pirrólicas) diminuem a densidade eletrônica sobre o íon metálico e o macrociclo. A presença de água como ligante

axial deve favorecer a estabilização do intermediário ativo de

alta valência Mn^V(O)P, responsável pela hidroxilação de alcanos.

A destruição do catalisador octabromado é observada (Tabela 1). Isso é atribuído à menor estabilidade das Mn-porfirinas onde o íon metálico é encontrado em estado de oxidação (II), quando comparadas às Mn(III)-porfirinas [3]. A maior estabilidade dos complexos porfirínicos formados com Mn(III) deve-se às interações entre os orbitais do íon metálico e os orbitais da porfirina, o que não ocorre nos complexos com Mn(II).

Tabela 1. Rendimentos dos produtos de oxidação do ciclo-hexano em diclorometano por PhI(OAc)₂, catalisada pelas Mn-porfirinas.

Sistema	Rendimentos ¹ (%)		Sel. ² (%)	Rec. ³ (%)
	C-ol	C-ona		
MnT3PyP	40	10	80	40
MnT3PyP/H ₂ O	32	9	79	23
MnBr ₈ T3PyP	14	5	75	0
MnBr ₈ T3PyP/H ₂ O	31	6	84	0

(1) Rendimentos para ciclo-hexanol (C-ol) e ciclo-hexanona (C-ona) baseados no doador de oxigênio. (2) A seletividade é calculada determinando a relação [(álcool x 100) / (álcool + cetona)]. (3) A recuperação foi calculada a partir de espectros UV-vis após o término das reações.

Conclusões

Os resultados indicam que a per-bromação não garantiu a obtenção de um catalisador mais eficiente e mais estável para os sistemas estudados. No entanto, a utilização do PhI(OAc)₂ como doador de oxigênio melhorou a eficiência catalítica da metaloporfirina de 3^a geração em presença de água.

Agradecimentos

PIBIC/CNPq, PROBIC/Fapemig, CNPq e Fapemig.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

¹S. I. Murarashi; T. Naota; N. Komuja, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8059

²IN, Jh.; Park, Se.; Song, R.; Nam, W. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *343*, 373

³I. H. Batinic.; S. I. Liochiev.; I. Spasojevic.; I. Fridovich, *Archives of Biochem. And Biophysics*, **1997**, *343*, 225.