

Estudo da Ação Catalítica de Compostos Binucleares de Manganês frente à Oxidação de Alcenos

Silvana Castaman* (PG), Sueli M. Drechsel (PQ), Shirley Nakagaki (PQ).

sueli@quimica.ufpr.br, silter@quimica.ufpr.br

Departamento de Química, UFPR, Centro Politécnico, C.P 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná.

Palavras Chave: Compostos de Manganês, Oxidação, Alcenos.

Introdução

A oxigenação catalítica de alcenos, arenos e alcanos é extensamente utilizada por sistemas vivos. Oxidação de ligações C-H são catalisadas por diferentes classes de enzimas (desidrogenases, peroxidases, dioxigenases e monoxigenases) em sistemas biológicos¹. Dentre estes sistemas destaca-se o citocromo P-450. Embora consideráveis esforços tenham sido feitos para mimetizar o citocromo P-450, o qual tem um centro metaloporfirínico como sítio ativo, alguns catalisadores têm sido relatados usando complexos não-porfirínicos. Complexos de manganês com vários ligantes como triazaciclono-nano, bases de Schiff, também têm sido desenvolvidos para catalisar epoxidação de olefinas². Neste trabalho, apresentamos a atividade catalítica, frente à oxidação de substratos orgânicos, de três complexos binucleares de manganês: $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{bbppnol})]$ (1), $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2(\text{bbppnol})]\text{PF}_6$ (2), $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{bbppnol})]\text{PF}_6$ (3) [$\text{H}_3\text{bbppnol} = \text{N,N}'\text{-bis}(2\text{-hidroxibenzil})\text{-N,N}'\text{-bis}(2\text{-metilpiridil})\text{-1,3-propano-diamina-2-ol}$].

Resultados e Discussão

A atividade catalítica dos complexos binucleares de manganês sintetizados foi investigada na catálise de epoxidação de substratos orgânicos. Foram estudadas a epoxidação do cicloocteno e a do cicloexeno. Nas reações iodossilbenzeno (PhIO), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e terc-butilidro-peróxido (TBHP) foram usados como doadores de oxigênio. As reações foram realizadas em meio homogêneo e analisadas por cromatografia gasosa. A epoxidação do cicloocteno foi estudada para investigar a eficiência catalítica e a estabilidade dos complexos de manganês como catalisadores para a oxidação de alcenos e também para ter uma idéia da acessibilidade do substrato e do oxidante (PhIO, H_2O_2 e TBHP) aos sítios de manganês. Os três compostos binucleares apresentaram atividade catalítica tanto na oxidação do cicloocteno como na do cicloexeno, uma vez que as reações de controle (sem a presença de catalisador) apresentaram uma atividade muito inferior. Para o cicloocteno, os rendimentos foram altos na presença do PhIO mas apresentaram-se baixos na presença do H_2O_2 e TBHP. O estudo da

epoxidação do cicloexeno foi realizado em diferentes condições de reação,

formando preferencialmente o cicloexenóxido. Os melhores rendimentos foram na proporção catalisador: PhIO: substrato 1:10:1000 e com 6 horas de reação (Tabela 1).

Tabela 1. Epoxidação de alcenos com PhIO, na presença dos compostos (1), (2) e (3)^a.

Substrato	Rendimento			
	(1)	(2)	(3)	Branco
cicloocteno	73,8	74,3	70,0	15,8
cicloexeno	32,6	42,4	34,7	2,8

^a condições: relação catalisador:oxidante/substrato – 1:10:1000, rendimento de epóxido baseado no oxidante, tempo de reação – 6 h, temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio.

Fez-se também o estudo da oxidação do cicloexeno utilizando o TBHP e H_2O_2 como oxidante e observou-se que os rendimentos apresentaram-se muito baixos como já observado para o cicloocteno. Alguns autores³ justificam o baixo rendimento na epoxidação devido à reação competitiva de decomposição do H_2O_2 que alguns complexos apresentam (modo de ação das catalases). Esta decomposição pode explicar os baixos rendimentos dos três complexos binucleares de manganês frente à epoxidação na presença de TBHP e H_2O_2 como oxidantes visto que eles apresentam uma ótima reatividade frente à decomposição do H_2O_2 e que durante as reações de epoxidação na presença do H_2O_2 , observou-se a evolução de dioxigênio⁴.

Conclusões

As reações de catálise mostraram uma boa atividade catalítica dos compostos, além de uma boa seletividade. Usando PhIO como oxidante observou-se a conversão dos substratos aos epóxidos correspondentes, com grande seletividade. O baixo efeito catalítico com oxidantes peróxidos pode ser explicado pela alta reatividade destes complexos como modelos para catalase (decomposição de oxidante).⁴

Agradecimentos

¹ Mansuy, D.; *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 125, 129

² Chen, J.; Woo, L. K.; *J. Organometallic Chem.* , **2000**, 601, 57.

³ Krishnan R.; Vancheesan S.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, 157, 14.

⁴ Castaman, S.; Drechsel S.M., Nakagaki, S. XIII BMIC, 2006.