

Complexos macrocíclicos tetraiminodifenólicos de ferro(III) como catalisadores para reações de oxidação.

Guilherme Sippel Machado^{1*} (PG), Angela Cristina Raimondi¹ (PG), Kelly Aparecida Dias de Freitas Castro¹ (PG), Fabio Souza Nunes¹ (PQ), Shirley Nakagaki¹ (PQ).

¹Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Departamento de Química, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR. *guilherme@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: complexos ferro-macrocíclicos, catálise homogênea, catalisadores não-heme, oxidação.

Introdução

A investigação da ativação de dioxigênio e oxidação de hidrocarbonetos no meio biológico, por enzimas cujos sítios ativos contêm agregados de ferro não-heme, tem levado ao desenvolvimento e ensaios catalíticos de complexos-modelo contendo ferro(II/III)¹. A busca de informações conclusivas sobre as espécies ativas na oxidação e o mecanismo do processo de transferência de oxigênio para os substratos orgânicos são objetos de extensa pesquisa e discussão. Este trabalho aborda

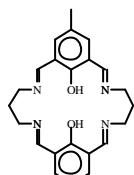


Figura 1. H₂-tidf. a utilização de complexos mono e binucleares de ferro(III) com o ligante macrocíclico binucleante tetraiminodifenólico (tidf, **Figura 1**) em ensaios catalíticos para a oxidação de substratos orgânicos.

Resultados e Discussão

Os complexos [Fe^{III}(tidf-H₂)(CH₃OH)₂](ClO₄)₃ (**Fe-tidf**) e [Fe^{III}₂(tidf)(CH₃OH)₄](ClO₄)₄ (**Fe₂-tidf**) foram preparados a partir de reações de transmetalation do complexo de partida [Pb(tidf-H₂)][NO₃]₂·3H₂O com o sal férrico [Fe(H₂O)₆](ClO₄)₃, em metanol. As reações foram conduzidas à temperatura ambiente para o complexo mononuclear, e sob refluxo para o binuclear. Ambos os produtos são marrons avermelhados e foram caracterizados por análise elementar, espectroscopias de UV-Vis (três bandas intensas ($\varepsilon \approx 10^4$ Lmol⁻¹cm⁻¹) na região de 215-390 nm e bandas entre 400-530 nm ($\varepsilon \approx 10^3$ Lmol⁻¹cm⁻¹)), de infravermelho (bandas em 1650 (**Fe-tidf**) e 1628 cm⁻¹ (**Fe₂-tidf**), atribuídas a $\nu(C=N)$, e em 1555 cm⁻¹, relativas a $\nu(C=C)_{\text{fenila}}$), de Mössbauer (i.s. = 0,46 (**Fe-tidf**) e 0,47 mms⁻¹ (**Fe₂-tidf**) e q.s. = 0,58 mm s⁻¹, indicativos de ferro(III) spin alto em ambientes químicos idênticos²) e de ressonância paramagnética eletrônica (presença de ferro(III) spin alto em ambiente rômbico ($g = 2,0$ e 4,3)).

As reações de catálise homogênea de oxidação dos substratos ciclo-octeno, cicloexeno e cicloexano, aos respectivos epóxidos, álcoois e cetonas, empregando iodosilbenzeno (PhIO) e *t*-butilhidroperoxído (TBHP) como oxidantes, utilizando **Fe-tidf** e **Fe₂-tidf** como catalisadores, foram realizadas em duplicata.

Condições: relação molar catalisador:oxidante:substrato de 1:10:1000 e 1:50:5000; temperatura ambiente (para PhIO e TBHP) e 75 °C (apenas para o TBHP) e tempos de reação de 1h, 3h e 24h. Para todos os substratos os melhores resultados foram obtidos para a relação molar de 1:10:1000, ocorrendo perda de rendimento na relação 1:50:5000. O aumento de temperatura para a catálise, utilizando-se TBHP, resultou em perda de rendimento de reação (possivelmente os catalisadores são inativados em temperaturas mais elevadas). O aumento do tempo de reação para ambos os oxidantes resultou em um ligeiro aumento nos rendimentos. Para os três substratos, os melhores resultados foram obtidos com o catalisador binuclear **Fe₂-tidf**, utilizando-se PhIO como oxidante, no tempo de 24h. A oxidação dos alcenos obteve valores de 57% de ciclooctenóido e 18% de cicloexenóido (com baixa formação de produtos alílicos). No caso do cicloexano, um substrato mais resistente à oxidação, obteve-se um rendimento máximo seletivo para álcool de 8%. Os resultados obtidos para a oxidação de alcenos foram comparáveis a resultados já publicados em literatura para complexos não-heme². O melhor desempenho do catalisador binuclear pode ser atribuído à sua geometria mais planar, se comparado ao complexo **Fe-tidf**, o que deixa o centro metálico mais exposto, facilitando a formação de uma possível espécie catalítica e interação com o substrato.

Conclusões

Os complexos não-heme apresentaram resultados expressivos como catalisadores para a oxidação de substratos orgânicos. A oxidação seletiva de cicloexano a cicloexanol é um resultado promissor para esta classe de compostos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fundação Araucária, FUNPAR e UFPR.

¹ Nam, W.; et. al. *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, 100, 627.

² Raimondi, A.C.; Nunes, F. S., et al. *Spectroch.. Acta Part A*. **2005**, 61, 1929.

³ Piovezan, C.; Castro, K.A.D.F., et al., *App. Cat. A: Gen.* **2005**, 28, 293.