

Síntese, caracterização e estudo da ação catalítica frente à oxidação de alcenos de um complexo de Mn^{III} com o ligante H₂bbpeten

Camila A. Wegermann (IC), Silvana T. Castaman (PG), Stela Maris M. Romanowski (PQ), Shirley Nakagaki (PQ) e Sueli M. Drechsel (PQ)

sueli@quimica.ufpr.br

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

Palavras Chave: complexos de manganês, ligantes N,O doadores, epoxidação, reações de oxidação, catálise.

Introdução

Complexos de metais de transição que visam mimetizar os sítios ativos de enzimas vem sendo amplamente estudados. Com esta finalidade, ligantes N,O doadores com diferentes estruturas são utilizados pelo fato de se coordenarem de diversas maneiras aos metais de transição, formando estruturas variadas que podem reproduzir os sítios ativos de enzimas.¹ Uma grande parte de enzimas presentes em sistemas biológicos possuem manganês em seu sítio ativo. Sua atividade está relacionada à variabilidade de estados de oxidação do metal permitindo sua participação em processos de transferência de elétrons.² A síntese e completa caracterização de complexos-modelo de enzimas visa tanto auxiliar na elucidação de seus sítios ativos, assim como na compreensão de seus mecanismos de atuação através do estudo de reatividade dos compostos. Os compostos estudados também podem ser usados como catalisadores para processos industriais. Têm sido largamente estudados complexos como catalisadores nos processos de oxidação de inúmeros substratos, sendo que destacam-se compostos de manganês e ferro nesses estudos.² O ligante H₂bbpeten¹ [N-(2-hidroxibenzil)-N,N'-bis(2-metilpiridil)-N'-hidroxietil-etilenodiamino] atua como ligante N,O doador.¹ Será apresentado nesse trabalho o complexo de Mn^{III} com o ligante H₂bbpeten, bem como a sua caracterização e sua reatividade.

Resultados e Discussão

A síntese do complexo foi feita a partir da reação de 3 mmol do ligante H₂bbpeten com 3 mmol do sal do metal Mn(Ac)₂.4H₂O, em solução de metanol. Posteriormente foram adicionados 3 mmol do sal NH₄PF₆, sendo obtido um sólido de coloração marrom escuro. A reação foi feita sob agitação magnética a 60°C por 1,5 h. O espectro de IV do sólido obtido apresenta bandas em: 3070 cm⁻¹ atribuída ao ν_{O=H} do álcool primário; 1450 cm⁻¹ e 1604 cm⁻¹ atribuídas a ν_{C=C} e ν_{C=N} dos anéis dos grupos fenol e piridina do ligante; 1234 cm⁻¹ característica do ν_{C-O}; 756 cm⁻¹ característica da δ_{C-H}

e 859 cm⁻¹ típica do estiramento das ligações P-F do contra-íon PF₆⁻³. O espectro eletrônico do complexo apresenta absorção larga em 300-400 nm com ε > 2000 mol⁻¹.L.cm⁻¹ atribuída a transições TCLM fenóxido → metal. Em solução de acetonitrila (1.10⁻³ mol.L⁻¹) a condutividade do complexo medida foi de Λ_m = 162 S⁻¹.mol⁻¹.cm⁻², o que indica, segundo Geary⁴, uma solução eletrolítica de 2:1. Os resultados obtidos até esta etapa indicam a formação da estrutura [Mn(Hbbpeten)S](PF₆)₂, onde S indica molécula de água ou metanol. A atividade catalítica do complexo foi investigada na catálise de epoxidação de substratos orgânicos (ciclo-octeno e cicloexeno) em meio homogêneo por 6h e com o PhIO como oxidante na proporção **catalisador: PhIO:substrato de 1:10:1000**. Foram efetuadas três baterias de reações (1, 2 e 3) em duplicata (A e B). Conforme mostra a tabela 1, as reações foram bastante seletivas na formação de epóxidos.

Tabela 1. Rendimentos obtidos na epoxidação de alcenos com PhIO*

Rendimento (% epóxido)	Reação 1		Reação 2		Reação 3	
	A	B	A	B	A	B
Ciclo-octeno	30	33	42	50	37	36
Cicloexeno	22	24	27	28	-	-

*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.

Conclusões

Foi sintetizado e caracterizado o composto mononuclear de Mn^{III} com o ligante H₂bbpeten que apresentou atividade catalítica frente à oxidação de alcenos em meio homogêneo. As reações formaram preferencialmente epóxidos.

Agradecimentos

CNPq, Capes, Fundação Araucária, DQUI, UFPR.

¹Romanowski, S.M.M. Tese de Doutorado, UFSC, 1999.

²Castaman, S. Tese de Doutorado, UFPR, 2009.

³Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., 1977.

⁴Geary, W. J.; *Coord. Chem. Rev.* 1971,7,81