

# Oxidação de cicloexano por $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ catalisada por porfirinas de manganês derivadas da 4-piridilporfirina ( $\text{H}_2\text{T4PyP}$ )

Adriano Silva Guimarães (PG), Alexandre Moreira Meireles\* (PG), Guilherme Rabelo Querino (IC), Ynara Marina Idemori (PQ), Gilson DeFreitas-Silva (PQ)  
\*alemoreira13@gmail.com

Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Palavras Chave: Oxidação de cicloexano, 4-piridilporfirina, Iodobenzeno diacetato

## Introdução

Uma das áreas que mais atrai o interesse da comunidade científica envolve a utilização de porfirinas de manganês como catalisadores na oxidação de substratos orgânicos por diferentes oxidantes, tais como iodossilbenzo ( $\text{PhIO}$ ), peróxidos<sup>1,2</sup> e o iodobenzeno diacetato ( $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ ), que apresenta como vantagem, o fato de ser bastante estável, solúvel em meio orgânico e estar disponível comercialmente<sup>2</sup>.

Neste trabalho as porfirinas de manganês ( $\text{MnP}$ ) de 2ª e 3ª gerações,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  (Figura 01) respectivamente, foram utilizadas como catalisadores na reação de oxidação de cicloexano por iodobenzeno diacetato,  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , usando água e imidazol ( $\text{Imi}$ ) como aditivos.

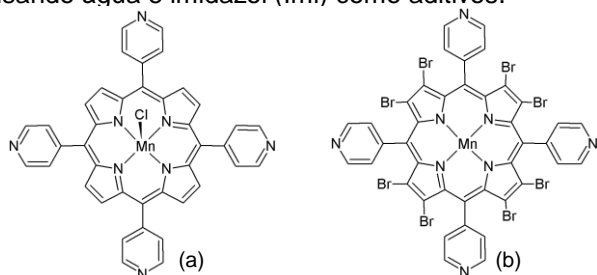


Figura 01. Estrutura das porfirinas de manganês utilizadas: (a)  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  e (b)  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$ .

## Resultados e Discussão

As porfirinas de manganês foram obtidas segundo o protocolo descrito por Silva et al.<sup>3</sup>. As reações de oxidação foram realizadas em microescala, conforme descrito por Silva et al.<sup>3</sup>. Como padrão interno utilizou-se uma solução de bromobenzeno ( $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). A  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  é um composto inédito e a caracterização da mesma é condizente com a dos outros isômeros, já relatados na literatura<sup>3,4</sup>. Os resultados das reações de oxidação do cicloexano são apresentados na Tabela 1.

De acordo com os resultados obtidos, a  $\beta$ -bromação do macrociclo porfirínico não levou a melhores rendimentos para o cicloexanol (C-ol), porém os sistemas se tornam mais seletivos. O baixo rendimento pode ser atribuído à indisponibilidade do catalisador no meio de reação, devido à formação de microfilmes/agregados no meio<sup>5</sup>.

Tabela 1. Rendimentos dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , catalisada por  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  (Cat-A) e  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Br}_8\text{T4PyP})$  (Cat-B) em  $\text{CHCl}_3$ , na presença de oxigênio.

Sistema	Rendimento <sup>1</sup> (%)		Seletividade <sup>2</sup> (%)
	C-ol	C-ona	
Cat-A	21	11	66
Cat-A/Imidazol	29	14	67
Cat-A/ $\text{H}_2\text{O}$	25	14	63
Cat-B	10	3	76
Cat-B/Imidazol	13	4	79
Cat-B/ $\text{H}_2\text{O}$	15	4	76

Condições de reação: Relação em quantidade de matéria  $\text{MnP}:\text{PhI}(\text{OAc})_2:\text{cicloexano} = 1:10:4650$ . Agitação magnética, 90 minutos;  $25^\circ\text{C}$ . <sup>1</sup>Os rendimentos foram calculados com base no doador de partida. <sup>2</sup>A seletividade é calculada pela seguinte relação:  $[(\% \text{C-ol}) \times 100 / (\% \text{C-ol} + \% \text{C-ona})]$ .

A adição de água ou imidazol às reações levou a discretos aumentos nos rendimentos, dos produtos, porém a seletividade nesses sistemas se manteve praticamente inalterada. O aumento no rendimento das reações que fazem o uso de imidazol pode estar associado à desestabilização da espécie ativa de alta valência, em função da ligação axial Mn-Imidazol, tornando a espécie ativa mais reativa e facilitando a formação dos produtos<sup>6</sup>. A utilização de água nas reações pode facilitar a hidrólise do  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , gerando o  $\text{PhIO}$  *in situ* e consequente formação da espécie ativa<sup>3</sup>. Além disso pode ser que a água atue como um ligante axial<sup>7</sup>.

## Conclusões

Os resultados demonstraram que os sistemas contendo a  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4PyP})\text{Cl}$  levam a maiores rendimentos para o C-ol, entretanto com menor seletividade. Além disso, verificou-se que a bromação do macrociclo não foi um meio eficaz para a obtenção de um catalisador mais eficiente.

## Agradecimentos

UFMG, CNPq, Fapemig.

<sup>1</sup> Silva, D.C.d. et al. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1932.

<sup>2</sup> In, J.; Park, S.; Song, R.; Nam, W. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *334*, 373.

<sup>3</sup> Silva, G. F. et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *266*, 274.

<sup>4</sup> Rebouças, J. S.; Carvalho, M. E. M. D.; Idemori, Y. M. *J. Porphyr. Phthalocya.* **2002**, *6*, 50.

<sup>5</sup> Trapani, M. et al. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5136.

<sup>6</sup> Gunter, M. J.; Turner, P. J. *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 121.

<sup>7</sup> Silva, V. S. et al. *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *469*, 124.