

Oxidação de cicloexano por PhIO catalisada por novas metaloporfirinas de segunda e terceira gerações.

Vinícius Santos da Silva¹ (PG)*, Ynara Marina Idemori¹ (PQ), Gilson de Freitas Silva¹ (PQ)

¹ Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais

vinicius.sdasilva@yahoo.com.br

Palavras Chave: Porfirinas de manganês, β -Bromação, Oxidação de cicloexano, iodosilbenzeno.

Introdução

A oxidação do cicloexano à cicloexanol e cicloexanona é um dos mais importantes processos químicos industriais, já que seus produtos são utilizados como matéria prima para a produção do nylon-6 e nylon-66. Não obstante, é um dos processos industriais menos eficientes¹. Um dos principais desafios nesta área está na busca por catalisadores mais eficientes e, que ao final do processo catalítico sejam recuperados. Nesse contexto, nosso grupo busca por novos catalisadores capazes de potencializar a eficiência desse processo. Uma estratégia interessante é a utilização de metaloporfirinas protegidas estereamente. Assim, este trabalho descreve o uso de três metaloporfirinas (Mn^{III}TPPCI, Mn^{III}TDMPPCI e Mn^{III}Br₁₂TDMPPCI), das quais a última é inédita, (Figura 1) na oxidação de cicloexano utilizando PhIO como oxidante.

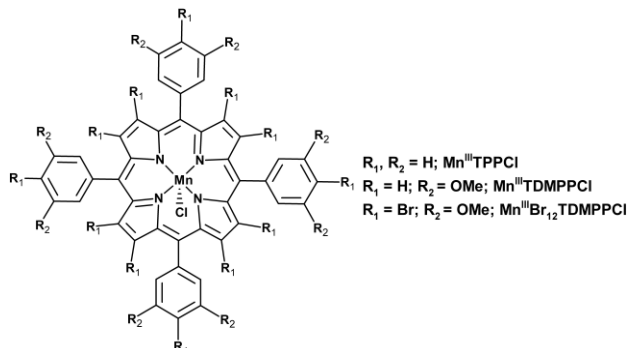


Figura 1. Estrutura das porfirinas de manganês.

Resultados e Discussão

A metaloporfirina Mn^{III}TDMPPCI foi sintetizada, a partir da H₂TDMPP, de acordo o método CHCl₃:CH₃OH². A partir da Mn^{III}TDMPPCI, pelo método proposto por Richards et al³, foi obtida a análoga bromada, Mn^{III}Br₁₂TDMPPCI. A caracterização desses compostos foi realizada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis) e infravermelho (IV) e espectrometria de massas. Os resultados dessas técnicas de caracterização indicam a obtenção dos compostos representados na Figura 1. As reações catalíticas foram realizadas em microescala conforme descrito por Silva et al⁴.

As reações de oxidação do cicloexano ocorreram com a formação de cicloexanol (C-ol) e cicloexanona (C-ona) como produtos majoritários.

37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Na Tabela 1, são mostrados os rendimentos, a seletividade e o grau de destruição dos catalisadores.

O sistema usando a Mn^{III}TDMPPCI apresenta uma maior seletividade para o C-ol e menor grau de destruição do catalisador do que aquele com a Mn^{III}TPPCI. Já para a Mn^{III}Br₁₂TDMPPCI verifica-se um aumento considerável no rendimento e na seletividade para o C-ol. Esse resultado pode ser justificado pela introdução de átomos de bromo que retiram densidade eletrônica do macrociclo e do centro metálico, estabilizando a espécie ativa de alta valência Mn^V(O)P responsável pela oxigenação dos substratos.

Tabela 1. Rendimento dos produtos de oxidação do cicloexano por PhIO, catalisada por porfirinas de manganês, em diclorometano.

Catalisador	Rendimento ¹		Sel. ²	Rec. ³
	C-ol	C-ona		
Branco ⁴	-	-	-	-
Mn ^{III} TPPCI	14	11	56	28
Mn ^{III} TDMPPCI	13	6	68	35
Mn ^{III} Br ₁₂ TDMPPCI	48	2	96	30

1. Rendimentos baseados no PhIO. 2. Seletividade [= 100 x C-ol / (C-ol + C-ona)]. 3. Recuperação calculada a partir dos espectros de UV-vis. 4. Ausência do catalisador

Conclusões

Nas reações de oxidação do cicloexano, o catalisador Mn^{III}Br₁₂TDMPPCI propiciou maior rendimento do produto principal, sendo extremamente seletivo, entretanto não apresentou melhora no grau de destruição.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq e UFMG.

¹Costas, M. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2912.

²T. P. Wijeskera, D. Dolphin, *Synthetic Aspects of porphyrin and metalloporphyrin Chemistry*. In: R. A. Sheldon, Ed. *Metalloporphyrin in Catalytic Oxidation*, New York, 1994, 193-239.

³R.A. Richards, K. Hammons, M. Joe, G. M. Miskelly, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1940-194

⁴Silva, V. S., Teixeira, L. I., Nascimento, E., Idemori, Y. M., DeFreitas-Silva, G. *Appl. Catal., A.* **2014**, 469, 124.