

## Influência do imidazol na oxidação do cicloexano por iodobenzeno diacetato utilizando uma Mn-porfirina de 3<sup>a</sup> geração como catalisador.

Nathália de Oliveira Melo (IC)\*, Lucas da Silva Santos (PG), Ynara Marina Idemori (PQ), Dayse Carvalho da Silva Martins (PQ)

natyoliveira90@hotmail.com

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

Palavras Chave: Mn-porfirina, imidazol, iodobenzeno diacetato.

### Introdução

As manganês porfirinas (MnP) atuam como modelos biomiméticos dos citocromos P450, que realizam oxidação de diversas substâncias nos organismos vivos [1]. Nos sistemas *in vivo*, o íon metálico do sítio ativo dessas enzimas encontra-se coordenado a um resíduo de aminoácido, na forma de ligante axial.

Neste trabalho, é descrita a utilização da  $[Mn(III)Br_8T4CMPP]Cl$  (Figura 1), uma Mn-porfirina de 3<sup>a</sup> geração, como catalisador em reações de hidroxilação do cicloexano utilizando o iodobenzeno diacetato  $[PhI(OAc)_2]$  como oxidante. Estudou-se a influência da relação molar entre a MnP e um ligante axial (imidazol, lmi) no rendimento dos produtos de reação e no grau de destruição da porfirina.

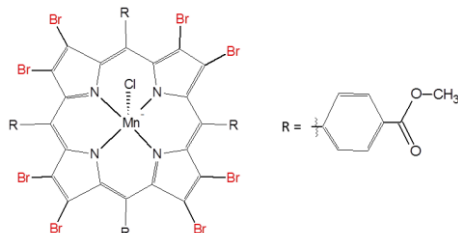


Figura 1. Estrutura da  $[Mn(III)Br_8T4CMPP]Cl$ .

### Resultados e Discussão

A MnP foi obtida segundo método de Nascimento et. al [2]. A  $[Mn(III)Br_8T4CMPP]Cl$  ( $4,0 \times 10^{-4}$  mmol) e  $PhI(OAc)_2$  ( $4,0 \times 10^{-3}$  mmol), numa relação doador/MnP = 10, foram pesados em um frasco de vidro de 2 mL. Aos frascos de reação foram adicionados 100  $\mu$ L de cicloexano, 200  $\mu$ L de diclorometano (DCM) e diferentes quantidades de solução de lmi. A reação ocorreu sob agitação magnética e proteção da luz durante 90 minutos. Após esse período, a reação foi inibida por adição de 50  $\mu$ L de uma solução saturada de sulfito de sódio e tetraborato de sódio em DCM. Então foram adicionados 50  $\mu$ L de solução de bromobenzeno (padrão interno) em DCM. As reações foram analisadas por cromatografia a gás.

As reações de hidroxilação do cicloexano ocorreram com formação de cicloexanol (c-ol) e cicloexanona (c-ona) como produtos. Os rendimentos e a seletividade para esses produtos estão apresentados na Figura 2.

Na presença do lmi, os rendimentos (total e para o c-ol) das reações foram significativamente maiores, sendo que a relação molar 1:0,5 proporcionou o maior rendimento para c-ol. Isso ocorre devido ao lmi se coordenar axialmente ao íon  $Mn^{3+}$ , enfraquecendo a ligação metal oxigênio (da espécie ativa), o que aumenta o potencial catalítico da porfirina.

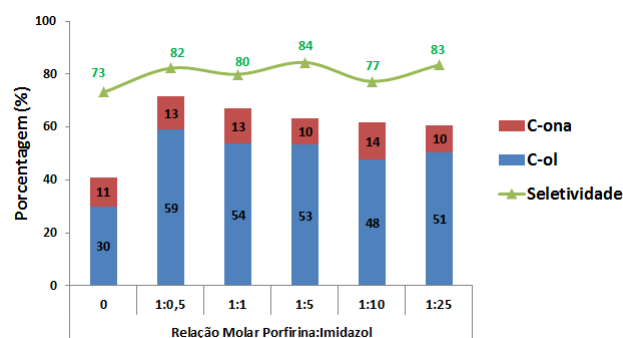


Figura 2. Hidroxilação do cicloexano por  $PhI(OAc)_2$  catalisada por  $[Mn(III)Br_8T4CMPP]Cl$ , em DCM.

Também foi possível observar um caráter protetor do lmi em relação à porfirina. Na reação em que não se usou o imidazol, houve destruição total do catalisador, enquanto nas reações em que o ligante axial foi utilizado, houve a porcentagem de destruição da MnP foi minimizada, variando de 60% a 9% (9% de destruição do catalisador na relação molar 1:25).

### Conclusões

A presença do imidazol em reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela  $[Mn(III)Br_8T4CMPP]Cl$  aumenta o rendimento das reações e, principalmente, diminui o grau de destruição da porfirina.

### Agradecimentos

UFMG, CNPq, FAPEMIG, Programa Institucional de Auxílio à Pesquisa de Doutores Recém-Contratados da PRPq/UFMG

<sup>1</sup> SILVA, G. F. Manganês-porfirinas hidrossolúveis. 2008. 210 f. Tese (Doutorado em Química) – ICEX – UFMG, Minas Gerais. 2008.

<sup>2</sup> NASCIMENTO, E et al. J. Inorg. Biochem. v. 99, n. 5, p. 1193-1204. Mai. 2005.