

Oxidação de cicloexano catalisada por Mn-porfirinas hidrossolúveis de 2^o e 3^o gerações, sob influencia de imidazol.

Philippe de Oliveira Fernandes* (IC), Matheus Fillipe Langanke de Carvalho (IC), Gilson de Freitas Silva (PQ), Ynara Marina Idemori (PQ), Dayse Carvalho da Silva Martins (PQ).

*philipe_of@yahoo.com

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

Palavras Chave: Mn-porfirinas hidrossolúveis, oxidação de cicloexano, imidazol.

Introdução

Promover oxidações seletivas em moléculas orgânicas continua sendo um dos desafios para os químicos. Nesta perspectiva, utilizam-se metaloporfirinas sintéticas que atuam como modelos biomiméticos do citocromo P-450, responsável por oxidar substâncias exógenas e endógenas nos organismos vivos [1].

Neste trabalho é apresentada a atividade catalítica de duas porfirinas de manganês (MnP) hidrossolúveis na reação de oxidação do cicloexano. Como doadores de oxigênio utilizaram-se o iodosilbenzeno (PhIO) e o iodobenzeno diacetato (PhI(OAc)₂). As metaloporfirinas estudadas foram a Mn^{III}T4CPPCI e Mn^{III}Br₈T4CPPCI (Figura 1), de 2^o e 3^o geração, respectivamente. Estudou-se também, o efeito da presença do ligante axial, o imidazol (L*).

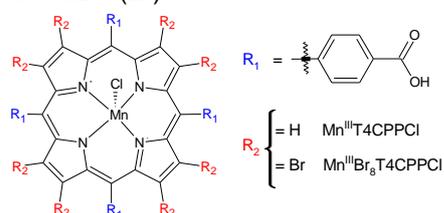


Figura 1. Estrutura das MnP estudadas.

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas de acordo com o procedimento descrito por Silva [2], em frascos de vidro de 2 mL, no qual mediram-se $2,0 \times 10^{-7}$ mol da metaloporfirina e $2,0 \times 10^{-6}$ mol do doador de oxigênio. Nas reações contendo imidazol, adotou-se a relação molar MnP:L* de 1:1. Nestas reações de hidroxilação do cicloexano houve formação de cicloexanol (C-ol), como produto majoritário, e de cicloexanona (C-ona) (Figura 2).

Como o catalisador e o substrato estão em fases diferentes, a formação do intermediário ativo processa-se lentamente, o que proporcionou os baixos rendimentos observados.

Na relação de solvente utilizada (ACN:H₂O, 5:1) e sem adição de imidazol, a Mn^{III}T4CPPCI mostrou-se mais eficiente do que a Mn^{III}Br₈T4CPPCI, usando PhIO. Porém, a porfirina bromada mostrou-se mais seletiva ao se comparar todas as reações, além de

apresentar maiores rendimentos em sistemas contendo PhI(OAc)₂.

Avaliou-se a introdução de imidazol, visando melhorar os rendimentos e seletividade de C-ol, sobretudo para as porfirinas bromadas. Em nenhum dos sistemas houve melhoria nos rendimentos e na seletividade para o C-ol. De maneira geral, ao se adicionar esse ligante axial, o rendimento e seletividade para o produto principal diminuíram.

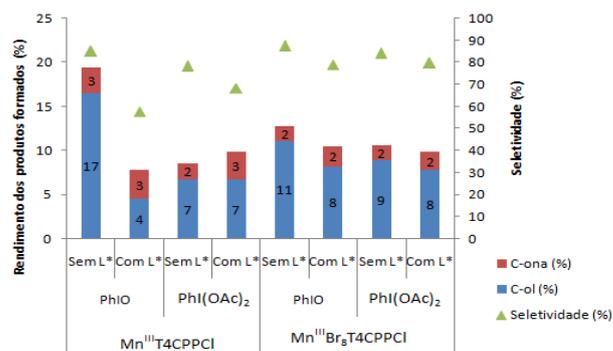


Figura 2. Rendimentos dos produtos de hidroxilação do cicloexano. Seletividade_{C-ol}: $[=100 \times \text{rend.}_{\text{C-ol}} / (\text{rend.}_{\text{C-ol}} + \text{rend.}_{\text{C-ona}})]$.

Acredita-se que pode ter ocorrido competição entre a formação da espécie bis-coordenada MnP(L*)₂ e dos intermediários ativos (Mn-oxo). Ao formar espécies bis-coordenadas com L*, a porfirina fica impedida de participar da reação de oxidação, o que diminui os rendimentos dos produtos.

Conclusões

A introdução do imidazol, como ligante axial, não melhorou a eficiência catalítica e seletividade de metaloporfirinas hidrossolúveis. Esse resultado diverge daqueles obtidos em sistemas com porfirinas hidrofóbicas.

Agradecimentos

UFMG, CAPES, PIBIC/CNPq, FAPEMIG, PRPq.

¹MANSUY, D. C. R. *Chimie*, 2007, 10, 392.

²SILVA, G. F. Tese de Doutorado em Química –ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.