Oxidação do (*z*)- cicloocteno com PhIO e H_2O_2 usando Fe(clorina) e Fe(porfirina) como catalisadores em meio homogêneo em diferentes solventes

Tatiana S. Minorin[1] (PG)*, Ana M.G. Silva[2] (PQ), Maria G.P.M.S. Neves[2] (PQ), José A.S. Cavaleiro[2] (PQ) e Yassuko Iamamoto[1] (PQ) **minorim@pg.ffclrp.usp.br*

[1] Departamento de Química, FFCLRP-USP, Avenida Bandeirantes, 3900, CEP: 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brasil; [2]Universidade de Aveiro, 3810-193, Aveiro-Portugal.

Palavras Chave: *epoxidação, oxidação de (z)-cicloocteno, Fe(clorina), Fe(porfirina), peróxido de hidrogênio, Fe^{III}hidroperóxido.*

Introdução

Estudos usando modelos químicos do citocromo P-450 baseados em Fe^{III} e Mn^{III}porfirinas associados a diversos doadores de oxigênio reforçam as proposições de que há diferentes espécies ativas responsáveis pela oxigenação dos substratos catalisadas pelas enzimas do citocromo P-450. Newcomb *et al.*[1] tem proposto a participação do intermediário Fe^{III}hidroperóxido como espécie oxidante ativa. O uso de solventes próticos, como metanol, na epoxidação de olefinas favorece a formação do intermediário Fe^{III}hidroperóxido, quando se utiliza Fe^{III}porfirina como catalisador e H_2O_2 como oxidante[2]. A espécie oxidante ativa varia de acordo com a natureza e concentração do substrato e meio de reação[3].

Este trabalho tem como objetivo explorar o poten-cial catalítico de uma nova classe de catalisadores Fe(clo), meso-tetra(pentafluorofenil)clorina-mono-β-metilglicina ferro(III) e Fe(por), 5, 10, 15, 20 -tetra(pentafluorofenil)porfirinato ferro(III).

Resultados e Discussão

A epoxidação do (*z*)-cicloocteno foi estudada utilizando como oxidantes PhIO (iodosilbenzeno) e H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) e como catalisadores Fe(clorina) e Fe(porfirina).

Tabela 1. Epoxidação do (*z*)-cicloocteno com PhIO e H_2O_2 catalisada pelos Fe(complexos).

Catalisador	Oxidante	C-óxido (%)*	
		MeOH:DCM (1:1)	DCE
Fe(clo)	H_2O_2	100	30
Fe(clo)	PhIO	77	100
Fe(por)	H_2O_2	100	27
Fe(por)	PhIO	100	100

Rendimento máximo baseado no oxidante adicionado. Mistura reacional analisada por CG após 1h, 2hs e 24h de reação. Condições: razão molar Fe(complexo)/oxidante = 1: 100, agitação magnética, sob atmosfera de ar e à temperatura ambiente. Quantidades: Fe(complexo) = 0,25 µmol; (*z*)-cicloocteno = 200 µl; solvente = 800 µl. * C-óxido = cicloocta nóxido.

Comparando os resultados das reações com Fe(clo)/H_2O_2 e Fe(clo)/PhIO, nos solventes metanol:diclorometano (MeOH:DCM) e dicloroetano (DCE), o rendimento de C-óxido é reduzido de 100% para 30%, indicando que a formação da espécie ativa Fe^{III}hidroperóxido não está sendo favorecida no DCE. O rendimento um pouco menor de epóxido na reação Fe(clo)/PhIO (MeOH:DCM), pode ser justificada pela ocorrência de uma reação competitiva entre o cicloocteno e o metanol que atuou como substrato, embora, normalmente, nestes sistemas prevaleça um processo de epoxidação eficiente. Para as reações utilizando MeOH e H_2O_2, a epoxidação é atribuída à formação das espécies hidroperóxido [(II), Figura 1] como conseqüência da adição do oxidante ao estado ini-cial da metaloporfirina [(I), Figura 1]. Esta espécie pode transferir oxigênio ao substrato ou envolver a formação das espécies metal-oxo de alta valência [(III), Figura 7], que no caso da Fe(porfirina) cor-responderia à espécie $Fe^{IV}(O)Por^{\bullet+}$ no ciclo catalítico do citocromo P-450 .

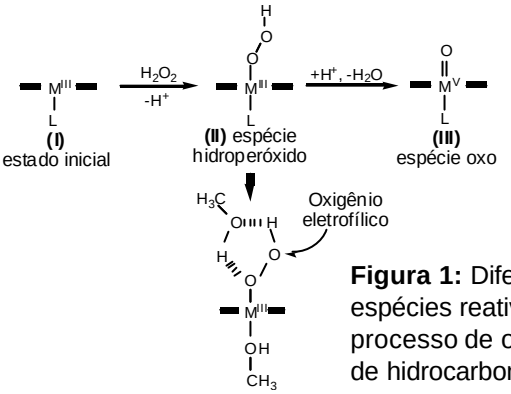

Figura 1: Diferentes espécies reativas no processo de oxidação de hidrocarbonetos[2].

Conclusões

Observou-se, tanto para Fe(clo) e Fe(por), utilizando H_2O_2 como oxidante, que o MeOH favoreceu a formação da espécie ativa Fe^{III}hidroperóxido. Já com PhIO, os sistemas atuam como modelo do P-450 e a espécie ativa formada deve ser $Fe^{IV}(O)Por^{\bullet+}$.

Os consideráveis rendimentos de epóxido obtidos evidenciam que essa nova classe de catalisadores, Fe(clorina), pode ser promissora para oxidações de compostos orgânicos, com potenciais aplicações no ramo da síntese orgânica.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

[1] Chandrasena, R.E.P., Vatsis, K.P., Coon, M.J., Hollenberg, P.F., Newcomb, M., *J. Am. Chem. Soc*. 126 **(2004)** 115.

[2] Rebelo, S.L.H., Pereira, M. M., Simões, M.M.Q., Neves, M.G.P. M. S., Cavaleiro, J.A.S., *Journal of Catalysis* 234 **(2005)** 76-87.

[3] (a) Nam, W., Lim, M. H., Moon, S. K., Kim, C., *J. Am. Chem. Soc*., 122 **(2000)** 10805. (b) Collman, J.P., Chien, A.S., Eberspacher, T. A., Brauman, J. I., *J. Am. Chem. Soc.* 122 **(2000)** 11098.