

# Estudo da oxidação de um precursor da capsorubina mediada pelo catalisador de Jacobsen imobilizado em quitosana

Vinicius Palaretti (IC), André L. Faria (PG), Thiago A. Silva (IC), Valéria P. Barros (PG), Paulo M. Donate (PQ), Marilda D. Assis (PQ) – vpalaretti@hotmail.com

Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP – Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP.

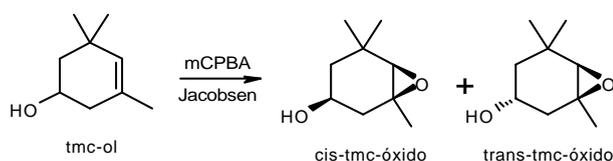
Palavras Chave: epoxidação, catalisador de Jacobsen, carotenóides, quitosana

## Introdução

Carotenóides são compostos amplamente distribuídos entre as plantas, animais e bactérias, que apresentam funções biológicas importantes, tal como a prevenção de certos tipos de câncer e a atuação como precursores da vitamina A [1].

O composto 3,5,5-trimetilcicloex-3-en-1-ol (**tmc-ol**) (**Figura 1**) é um importante intermediário na síntese da capsorubina, um pigmento carotenóide presente na pimenta vermelha.

Neste trabalho são apresentados os resultados da oxidação do **tmc-ol** na presença do catalisador de Jacobsen (um complexo manganês salen) em meio homogêneo e imobilizado em quitosana, utilizando ácido *m*-cloroperbenzóico como oxidante.



**Figura 1.** Produtos de oxidação do tmc-ol

## Resultados e Discussão

O catalisador foi imobilizado por coordenação do centro metálico aos grupos NH<sub>2</sub> da quitosana, segundo método descrito por Guo et al [2].

Os produtos de reação foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Para tal foi desenvolvido um método utilizando uma coluna capilar com fase estacionária de β-ciclodextrina, com temperatura inicial de 70 °C e rampa de aquecimento de 2 °C/min até 210 °C.

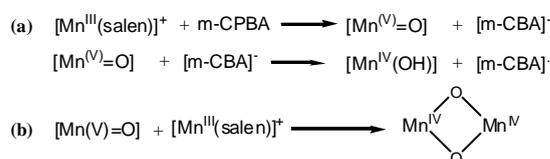
**Tabela 1.** Resultados das reações de oxidação do **tmc-ol** por mCPBA em diclorometano

Condições*	Rendimento <i>cis</i> -tmc-óxido (%)	Rendimento <i>trans</i> -tmc-óxido (%)
Jacobsen (homogêneo)	25	11
Jacobsen (quitosana)	58	23
Branco	49	19

\* Catalisador:oxidante:substrato 1:200:1000 (1,25x10<sup>-5</sup> mol de catalisador) .

Verificou-se que a reação com o catalisador em meio homogêneo apresenta rendimento inferior à reação não catalisada. O menor rendimento pode ser explicado pelo consumo de oxidante em reações paralelas como: (a) a oxidação do ânion *m*-clorobenzoato, e/ou (b) a dimerização do catalisador (**Figura 2**).

Quando imobilizado no suporte, a formação do dímero é impedida devido à dificuldade de aproximação das moléculas do catalisador. Dessa forma o maior consumo de oxidante passa a ser via oxidação do substrato, o que resulta em melhores rendimentos, superando a reação não catalisada.



**Figura 2.** Representação esquemática da inativação do catalisador de Jacobsen

Apesar do ganho catalítico não ser muito alto, estudos a baixas temperaturas revelam que na presença do catalisador a reação se completa em apenas 3 horas frente às 6 horas requeridas na sua ausência. O sistema Jacobsen-quitosana é ainda facilmente recuperável do meio reacional, o que torna possível a sua reutilização.

## Conclusões

A imobilização do catalisador em quitosana evitou a sua inativação produzindo resultados satisfatórios na oxidação do **tmc-ol**. A proporção entre os produtos manteve-se praticamente inalterada na reação catalisada, sendo o isômero *cis*-tmc-óxido formado preferencialmente.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES

<sup>1</sup> Tian, B., Zhenjian, X., Sun, Z., Lin, J., Hua, Y., *Biochimica et Biophysica Acta*, **2007**, 1770, 902.

<sup>2</sup> Guo, C. G. Huang, X. Zhang, D.C. Guo, *Appl. Catal. A Gener.*, **2003**, 247, 261.