

Oxidação de R-limoneno catalisada por complexos Fe e Mn salen ancorados em rede de aluminossilicato (NHG)

Gustavo S. Leis^{1*} (IC), Franco M. La Luna¹ (IC), Joicy S. Dos Santos¹ (PG), Thiago A. Silva¹ (IC), André L. De Faria¹ (PG), Gustavo P. Ricci² (IC), Kátia J. Ciuffi² (PQ), Marilda D. Assis (PQ)¹

¹Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP.

²Departamento de Química, UNIFRAN

*Gustavo.suzigan@hotmail.com

Palavras Chave: Complexo Salen, Oxidação de hidrocarbonetos, Limoneno

Introdução

A família de proteínas P450 catalisa oxidações de xenobióticos, como fármacos e hidrocarbonetos¹. Complexos salen têm sido usados como catalisadores de oxidação devido às características similares às do citocromo P450, como estrutura eletrônica e atividade catalítica². A seletividade da enzima origina-se de efeitos estéricos impostos pelo ambiente de seu sítio ativo.³ Uma estratégia para mimetizar a cavidade protéica do P450 é suportar o salen em uma matriz sólida, tais como sílicas com superfícies modificadas, zeólitas, alumina, argilas minerais resinas de troca-iônica e polímeros orgânicos⁴.

O objetivo deste trabalho é estudar a atividade catalítica de complexos Fe e Mn salen suportados em rede de aluminossilicato, sintetizado pelo processo Sol-Gel não hidrolítico (NHG), na oxidação do limoneno (Figura 2) por diferentes oxidantes. Os produtos das reações foram analisados por CG.

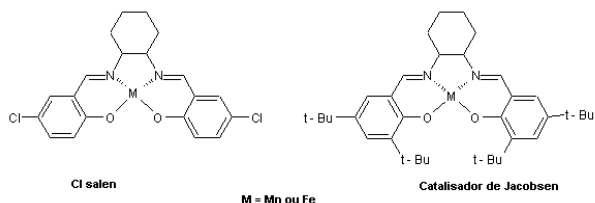


Figura 1. Complexos Jacobsen e Cl-Salen utilizados nesse estudo

Resultados e Discussão

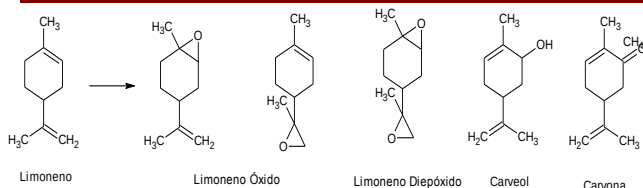


Figura 2. Limoneno e prováveis produtos de sua oxidação

Os resultados da Tabela 1 mostram que os complexos salen foram eficientes e seletivos para epoxidação do limoneno, sendo o *m*-CPBA o melhor oxidante. A análise após 24 h de reação mostra uma pequena diminuição na percentagem de óxido e concomitante aparecimento de outros produtos ainda não identificados, provavelmente originados da oxidação adicional do epóxido. O Gráfico 1 mostra os resultados das reações de reciclagem dos catalisadores nas mesmas condições anteriores.

Tabela 1. Produtos da oxidação do R-limoneno catalisada por complexos salen suportados em alumina (NHG), com diversos oxidantes, em meio de acetonitrila

Catalisador	Oxidante	4 h		24 h	
		Óxido	Carvona	Óxido	Carvona
Fe(Salen)Cl	<i>m</i> -CPBA	73%	<2%	71%	<2%
Jacobsen		80%	<2%	49%	<2%
Mn(Salen)Cl		99%	<2%	87%	<2%
Fe(Salen)Cl	H ₂ O ₂	2%	<2%	2%	<2%
Jacobsen		3%	<2%	2%	<2%
Mn(Salen)Cl		3%	<2%	2%	<2%
Fe(Salen)Cl	<i>t</i> -BOOH	3%	<2%	N.D.	<2%
Jacobsen		N.D.	<2%	N.D.	<2%
Mn(Salen)Cl		3%	<2%	2%	<2%

N.D. : Não Detectado, T=26 °C, agitação magnética, razão molar 1:100:2000 de catalisador:oxidante:substrato, *m*-CPBA: ácido metacloroperbenzóico; *t*-BOOH: *tert*-butilhidroperóxido

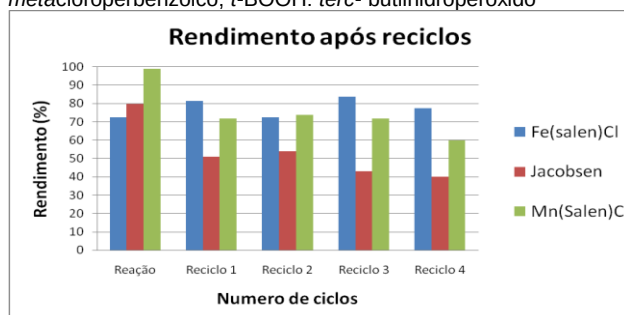


Gráfico 1. Rendimentos de 4 ciclos de reações (4 h), condições da Tabela 1, catalisadas pelos complexos salen suportados em NHG

Conclusões

Os complexos estudados mostraram-se eficientes na oxidação do R-limoneno, em especial com o *m*-CPBA como oxidante. As reações foram bastante seletivas para o epóxido, com apenas traços de carvona como subproduto, podendo ser considerados bons modelos das enzimas P450. Os rendimentos de epóxido foram mantidos nas 4 reciclagens realizadas, mostrando a estabilidade dos catalisadores e seu potencial de aplicação dada a sua facilidade de preparação e relativamente baixo custo destes sistemas.

Agradecimentos

À FAPESP, CAPES e CNPq

¹ Mansuy, D.; *Catalysis Today*, 138, 2-8, **2008**

² Lindsay-Smith, J. R. ; Ed. R. A. Sheldon, Marcel Decker Inc., New York c.11 **1994**.

³ Bottcher, A.; Grinstaff, M.W.; Labinger, J.; Gray, H.B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 113,191-200, **1996**.

⁴ Mac Leod, T.C.O; Palaretti, V. ; Barros, V.P. ; Faria, A.L. ; Silva, T.A. ; Assis, M. D. *Applied Catalys A: General.* 361, 152-159, **2009**.