

Oxidação seletiva de ciclo-hexano por iodosilbenzeno utilizando manganês porfirinas assimétricas como catalisadores.

Vinicius Santos da Silva¹ (IC)*, Ynara Marina Idemori² (PQ), Gilson DeFreitas-Silva¹ (PQ)

vinicius.sdasilva@yahoo.com.br

¹ Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia

² Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais

Palavras Chave: metaloporfirinas assimétricas, β-bromação, catálise oxidativa.

Introdução

Os citocromos P-450 realizam, sob condições brandas, a oxidação de xenobióticos nos organismos vivos. As manganês porfirinas atuam como modelos biomiméticos desses citocromos [1]. Nesse sentido, nosso grupo trabalha na busca por novos compostos porfirínicos que possam ser utilizados como catalisadores na oxidação de substratos orgânicos.

Neste trabalho, é descrito a utilização de duas manganês porfirinas assimétricas, Mn^{III}APTTPPCI e Mn^{III}Br₈APTTPPCI (Figura 1) de 2ª e 3ª gerações respectivamente, como catalisadores em reações de hidroxilação do ciclo-hexano usando o iodosilbenzeno (PhIO) como oxidante.

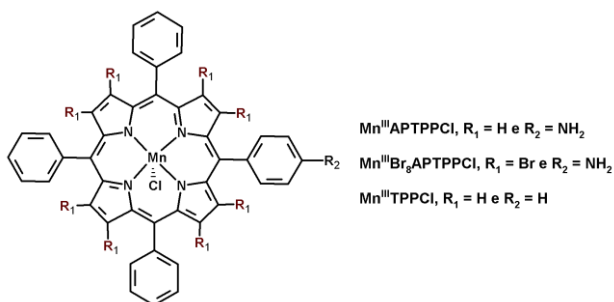


Figura 1. Estrutura das manganês porfirinas.

Resultados e Discussão

As manganês porfirinas foram obtidas segundo Silva *et.al* [2]. A Mn^{III}APTTPPCI ou Mn^{III}Br₈APTTPPCI (4,0 x 10⁻⁴ mmol) e, PhIO (4,0 x 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 µL de ciclo-hexano e 200 µL de diclorometano (DCM). A reação ocorreu sob agitação magnética e proteção da luz durante 90 minutos. Após esse período, a reação foi inibida por adição de 50 µL de uma solução saturada de sulfito de sódio e tetraborato de sódio em DCM. Finalmente foram adicionados 50 µL de solução de bromobenzeno (padrão interno) em DCM.

As reações de hidroxilação do ciclo-hexano ocorreram com a formação de ciclo-hexanol (C-ol) e ciclo-hexanona (C-ona) como produtos majoritários.

Na Tabela 1, são mostrados os rendimentos e a seletividade para tais produtos.

Os resultados indicam que o sistema PhIO/Mn^{III}Br₈APTTPPCI levou a maior rendimento do produto principal, sendo 100% seletivo para ciclo-hexanol. Isso pode ser justificado pela maior estabilização do intermediário ativo de alta valência Mn^V(O)P, devido a introdução de átomos de bromo nas posições β-pirrólicas do macrociclo porfirínico [3]. Além disso, observa-se que a presença do grupo amino na posição -para de um substituinte meso-arila, favorece a oxidação seletiva do ciclo-hexano.

Tabela 1. Rendimento dos produtos de hidroxilação do ciclo-hexano por PhIO catalisada por Mn-porfirinas, em diclorometano.

Catalisador	Rendimento (%) ¹		Seletividade (%) ²
	C-ol	C-ona	
Mn ^{III} APTTPPCI	16	0	100
Mn ^{III} Br ₈ APTTPPCI	35	0	100
Mn ^{III} TPPCI	14	11	56

1 – Rendimentos baseados no PhIO.

2- A seletividade para o ciclo-hexanol foi obtida pela relação [=100.Rendimento c-ol / (Rendimento c-ol + Rendimento c-ona)].

Conclusões

A Mn-porfirina β-bromada foi o catalisador mais eficiente para oxidação do ciclo-hexano e, o emprego das Mn-porfirinas assimétricas favoreceu a seletividade dessa reação.

Agradecimentos

PIBIC/CNPq, FAPEMIG, CNPq, UFBA, UFMG.

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

² Silva, V. S.; Idemori, Y. M.; DeFreitas-Silva, G. Resumos do XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis, Brasil, 2010.

³ Rebouças, J. S.; DeFreitas-Silva, G.; Spasojević, I.; Idemori, Y. M.; Benov, L.; Batinić-Haberle, I.; *Free Radical Biol. Med.* **2008**, *45*, 201.