

ESTUDOS DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS MEDIADA POR COMPLEXOS METÁLICOS DO BLOCO D POR ANÁLISE MULTIVARIADA

Bianca Luiza Vieira, Daniella Will, Fernando Roberto Xavier

INTRODUÇÃO

A oxidação do ciclohexeno gera produtos de grande interesse para a indústria, o 1,2-epoxiciclohexeno, 1,2-ciclohexenodiol, 2-ciclohexen-1-ona e 2-ciclohexen-1-ol. Além disso, industrialmente, o processo de oxidação do ciclohexeno apresenta baixos rendimentos e baixa seletividade (Büker et al., 2020). Desta forma, a presente pesquisa busca formas menos agressivas ao meio ambiente e mais viáveis economicamente para a oxidação do ciclohexeno, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante e um complexo de ferro(II) com o ligante tridentado bis(2-piridilmetil)amina e utilizando uma análise multivariada como método analítico de otimização da reação. Assim, neste trabalho serão apresentadas e discutidas a síntese e a caracterização deste complexo, juntamente com testes catalíticos buscando otimizar a reação de oxidação do ciclohexeno.

DESENVOLVIMENTO

Para obtenção do complexo $[Fe(bpma)(OH_2)(ClO_4)_2]$ em que bpma = bis(2-piridilmetil)amina, seguiu-se a síntese conforme descrito na literatura (Tomaz, 2020), contudo, sem aquecimento e em agitação por 20 minutos. A partir deste, foram realizados testes de caracterização, sendo eles: Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FITR), Voltametria Cíclica (VC), condutividade molar, Espectroscopia de Massas por Ionização por Eletrospray (ESI-MS) e, por fim, Espectroscopia na região do Ultravioleta-Vísivel (UV-Vis). Além disso, foram realizados testes catalíticos preliminares buscando compreender como a espécie cataliticamente ativa interage com o substrato e, consequentemente, avaliar a formação de produtos da reação de oxidação do ciclohexeno. Para isso, determinaram-se quantidades específicas de catalisador (3 mol%) e peróxido de hidrogênio ($10,5\times$ de excesso sobre o substrato), as medições foram realizadas durante três horas. Também foram realizados testes previstos no planejamento multivariado Box-Behnken, alterando três variáveis em três níveis, sendo elas: temperatura, quantidade de catalisador e intervalo de tempo a fim de analisar o resultado da interação dessas variáveis frente a oxidação do ciclohexeno e propor condições que maximizem a formação dos produtos.

RESULTADOS

Na caracterização via UV-Vis (1×10^{-4} mol L⁻¹), em acetonitrila, observaram-se absorções em 251 nm, referente a transferência de carga intraligante (TCI) dos orbitais $\pi\rightarrow\pi^*$ dos anéis piridínicos, e em 429 nm, referente à transferência de carga metal-ligante ($Fe^{2+}\rightarrow\pi_{py}^*$). A estabilidade do complexo em acetonitrila no intervalo de 3 h foi comprovada via UV-Vis. Testes para a verificação da espécie cataliticamente ativa também foram realizados via UV-Vis onde H₂O₂ foi adicionado à solução do complexo em acetonitrila. Em um intervalo de 3 horas, houve um decaimento significativo da absorção da espécie ativa, mostrando uma possível degradação devido a um grande decaimento da absorvância em cerca de 61%. Quanto aos testes catalíticos preliminares, como indicado na **Figura 1**, observou-se a formação de um produto majoritário e, após 3 horas de reação, houve cerca de 80% de conversão do ciclohexeno. Partindo do

planejamento multivariado Box-Behnken, foram realizados 15 experimentos os quais geraram superfícies de resposta para três dos produtos de interesse, sendo eles: 2-ciclohexen-1-oná, 2-ciclohexen-1-ol e 1,2-ciclohexanodiol. Não houve valores de conversão significativos para gerar uma superfície de resposta do composto 1,2-epoxiciclohexano. À título de demonstração, as superfícies de resposta do composto 2-ciclohexen-1-ol estão indicadas na **Figura 2**. Estas superfícies de resposta auxiliam na compreensão da reação, pois possibilitam encontrar os pontos teóricos de máxima conversão dos produtos. Com isso, para o composto representado na **Figura 2**, a condição de máxima conversão obtida teoricamente se dá por 3,2 mol% de catalisador a 41,5°C e 108 minutos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que o complexo $[Fe(bpma)(OH_2)(ClO_4)_2]$ foi obtido com sucesso. Além disso, a partir dos testes catalíticos realizados, percebeu-se que a interação entre as variáveis exerce grande influência nas reações de oxidação do ciclohexeno a fim de obter os produtos de interesse. Entretanto, mais testes devem ser realizados para encontrar as condições de máxima conversão dos produtos para otimização da reação, além de identificar a espécie ativa cataliticamente.

Palavras-chave: análise multivariada; ciclohexeno; complexo de ferro(II).

ILUSTRAÇÕES

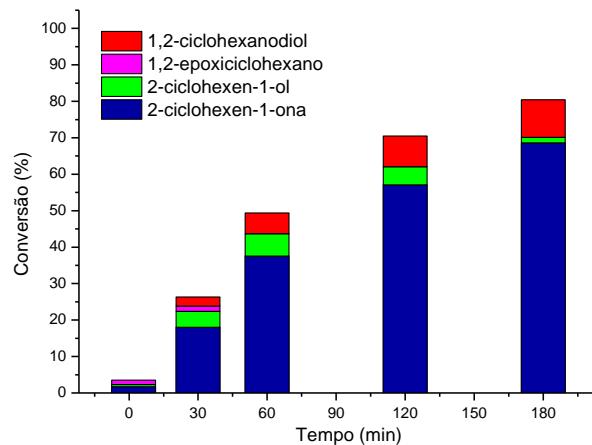


Figura 1. Gráfico com os dados de porcentagem de conversão dos produtos analisados via GC-MS

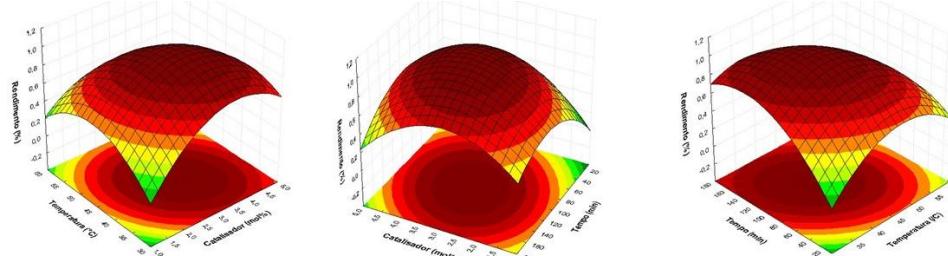


Figura 2. Superfícies de resposta obtidas pelo planejamento Box-Behnken para a conversão do ciclohexeno ao 2-ciclohexen-1-ol em função da temperatura, quantidade de catalisador e intervalo de tempo

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BÜKER, Julia *et al.* Selective cyclohexene oxidation with O₂, H₂O₂ and *tert*-butyl hydroperoxide over spray-flame synthesized LaCo_{1-x}Fe_xO₃ nanoparticles. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 15, p. 5196–5206, 2020.

TOMAZ, Michele Do Nascimento. UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA - PPGQ. 2020.

DADOS CADASTRAIS

BOLSISTA: Bianca Luiza Vieira

MODALIDADE DE BOLSA: PIBIC/CNPq

VIGÊNCIA: 09/2024 a 08/2025 – Total: 12 meses

ORIENTADOR(A): Fernando Roberto Xavier

CENTRO DE ENSINO: CCT

DEPARTAMENTO: Química

ÁREAS DE CONHECIMENTO: Ciências Exatas e da Terra / Química

TÍTULO DO PROJETO DE PESQUISA: Desenvolvimento de catalisadores bioinspirados contendo metais de transição para a oxidação de substratos orgânicos Parte II

Nº PROTOCOLO DO PROJETO DE PESQUISA: NPP3219-2023

