PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO DE FERRO(II) BASEADO EM LIGANTES POLIPIRIDÍNICOS: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS

Bianca Luiza Vieira (IC), Fernando Roberto Xavier (PQ)

INTRODUÇÃO

A oxidação catalítica do estireno gera um grande interesse tanto na pesquisa acadêmica quanto na aplicação industrial devido às inúmeras aplicações dos produtos obtidos através desse processo, tais como polímeros, fragrâncias, fármacos, dentre outros. Um dos produtos gerados a partir da oxidação do estireno é o benzaldeído. Este, por sua vez, pode ser obtido por diversas rotas sintéticas, entretanto, os métodos convencionais podem apresentar desvantagens, tais como o uso de altas temperaturas, metais de alto custo e longos períodos de reações, além de uma baixa seletividade (Zhang et al., 2025). Diante desse contexto, o presente trabalho buscou formas mais viáveis para obtenção dos produtos de interesse, utilizando de um complexo de ferro(II) com o ligante tridentado bis(2-piridilmetil)amina (bpma) como catalisador, peróxido de hidrogênio como agente oxidante e a análise multivariada como método analítico de otimização da reação. Em seguida, serão apresentadas e discutidas a obtenção e caracterização do complexo de interesse, assim como, os testes catalíticos aplicados a fim de otimizar a obtenção dos produtos da oxidação do estireno.

DESENVOLVIMENTO

Inicialmente fora obtido o complexo $[Fe(bpma)_2](ClO_4)_2$, prosseguindo com a síntese conforme descrito na literatura (Silva, 2026). Sendo assim, foram realizados testes de caracterização, sendo eles: Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR), Voltametria Cíclica (VC), condutividade molar, Espectroscopia de Massas por Ionização por Eletrospray (ESI-MS) e, por fim, Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis). Em seguida, foram realizados testes catalíticos preliminares buscando avaliar o efeito da temperatura na conversão dos produtos de interesse, sendo estes: benzaldeído, 1-feniletanol, óxido de estireno e acetofenona. Para isso, determinaram-se quantidades específicas de catalisador (3 mol%) e peróxido de hidrogênio (11,5× de excesso sobre o substrato). Os testes foram realizados a 25 e 60°C, durante 1h45min. Posteriormente, foram realizados testes previstos no planejamento fatorial completo, em que se alterou quatro variáveis em dois níveis, sendo elas: quantidade de catalisador, quantidade de oxidante, tempo e temperatura. Os testes buscavam avaliar a influência de cada uma das variáveis na obtenção dos produtos de interesse. Por fim, realizou-se o planejamento multivariado Doehlert, em que se alterou a quantidade de catalisador e a quantidade de oxidante em quatro e em três níveis, respectivamente, a fim de propor condições para uma conversão satisfatória dos produtos de interesse.

RESULTADOS

Na caracterização via FTIR, foi possível observar, comparativamente, as bandas do ligante bpma no espectro do complexo com um certo deslocamento, o que pode indicar a complexação do ligante ao centro metálico. Com relação à análise via UV-Vis (Acetonitrila; $1{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1}), foi possível observar duas bandas de absorção, a primeira em 430 nm, referente a transferência de carga metal-ligante (TCML) $Fe^{2+}\rightarrow\pi^*_{py}$ e a segunda em 252 nm, referente a transferência de carga intraligante dos orbitais $\pi\rightarrow\pi^*$ dos anéis piridínicos provenientes do ligante. A estabilidade do complexo em acetonitrila no intervalo de 3h foi comprovada via UV-Vis na qual não foi observada variações de absorvância. A fim de estudar a estabilidade da espécie cataliticamente ativa, foi realizado o teste com adição do peróxido de hidrogênio nas mesma condições do teste de estabilidade, onde foi possível constatar uma mudança na assinatura espectral relativa ao complexo de ferro que foi atribuída a

formação da espécie Fe^{III}-OOH. Após sua formação esta formação, tal assinatura espectral vai decaindo (-61% de absorvância), o que pode indicar a degradação da referida espécie.
Com relação aos testes catalíticos preliminares, foi possível observar a formação de um produto majoritário, sendo este o benzaldeído. Além disso, constatou-se que a temperatura poderia exercer influência no sistema. Sendo assim, a partir dos 19 experimentos previstos no planejamento fatorial completo, foi possível estudar o efeito da temperatura, do tempo, da quantidade de catalisador e da quantidade de oxidante no sistema. Após a execução dos experimentos os dados foram tratados e analisados frente ao gráfico de Pareto, o qual aponta quais variáveis estudadas e suas interações são estatisticamente relevantes (**Figura 1**). Por fim, observou-se que as variáveis significativas ao sistema estavam relacionadas com a quantidade de catalisador e oxidante, sendo possível fixar o tempo a 60 minutos e a temperatura a 25°C. Por esta razão, optou-se por um planejamento multivariado que explorasse diferentes níveis de interação entre duas variáveis, tal como o planejamento Doehlert, em que se alterou a quantidade de catalisador em quatro níveis e a quantidade de peróxido de hidrogênio em três níveis. A partir daí foi possível obter a superfície de resposta para o produto majoritário, benzaldeído (BA) após a relaxação de um planejamento experimental (**Figura 2**). A partir desta, pôde-se extrair uma condição ótima de reação (4,8 mol% de catalisador e 18 mols de excesso de oxidante) a qual maximiza a formação de produto (BA) com um rendimento teórico de 14%.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que o complexo $[Fe(bpma)_2](ClO_4)_2$ foi obtido de forma satisfatória. No que tange aos testes catalíticos previstos nos planejamentos multivariados, foi possível estudar a influência do tempo, da temperatura e da quantidade de catalisador e oxidante na reação de oxidação do estireno. A partir dos resultados obtidos, constata-se que o complexo estudado demonstrou seletividade para a formação de um dos produtos, sendo este o benzaldeído e, para além disso, foi possível obter uma condição otimizada para sua formação. Em uma perspectiva futura, mais testes deverão ser realizados a fim de estudar a espécie cataliticamente ativa e seu mecanismo de reação.

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

ANEXOS

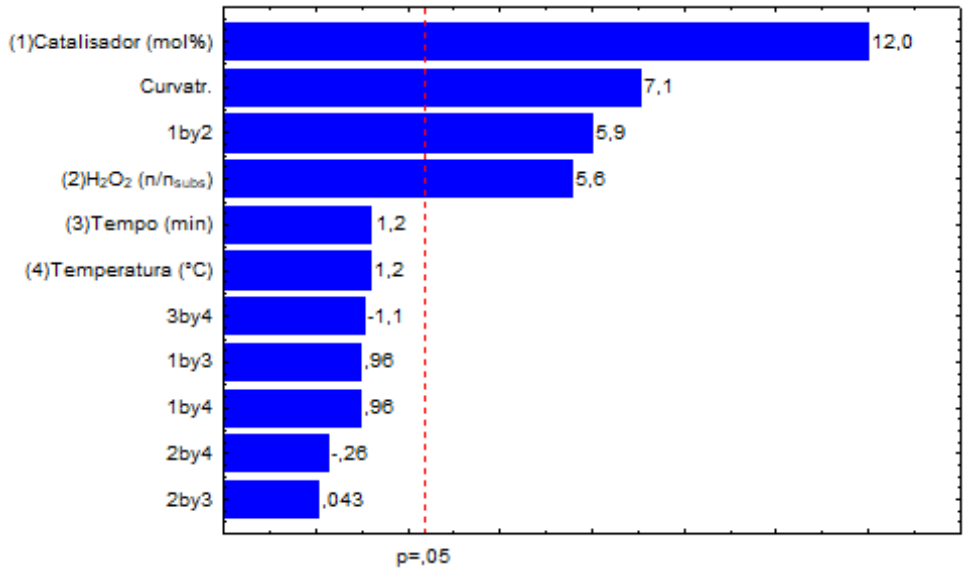


Figura 1.*Gráfico de pareto obtido através do planejamento fatorial completo para o benzaldeído.*

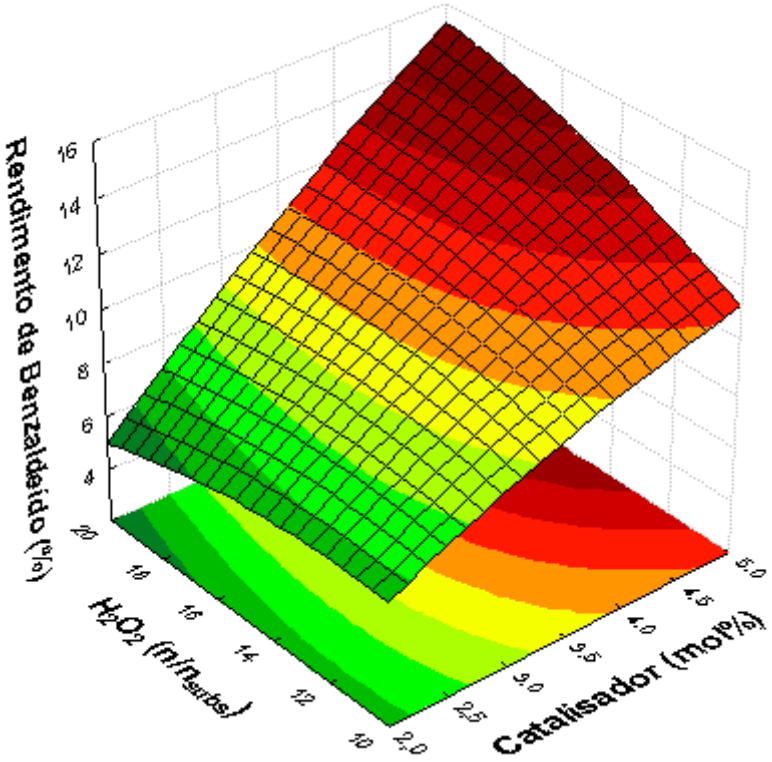


Figura 2.*Superfície de resposta obtida pelo planejamento Doehlert para o rendimento do benzaldeído em função da quantidade de catalisador e oxidante.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SILVA, Raquel Areias da. **Complexos heterolépticos baseados nos ligantes bis(2-piridilmetil)amina e fenantrolina e estudos de interação com o DNA**. 2026. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) - Udesc, Joinville, 2026. Disponível em: https://repositorio.udesc.br/handle/UDESC/25496. Acesso em: 20 ago. 2026

ZHANG, Qihang *et al.* Selective Oxidation of Styrene to Benzaldehyde Using Nanobubbles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 17, n. 44, p. 61500–61508, 5 nov. 2025.