

Estudo comparativo de ferroftalocianinas e ferroporfirinas como catalisadores nos processos oxidativos.

Heide R. Airoldi (IC)*¹, Maria S. M. Moreira (PQ)¹, Carla R. Costa (PG)¹, Yassuko Iamamoto (PQ)¹.

* heideairoldi@aluno.ffclrp.usp.br

¹Departamento de Química da FFCLRP/USP, Av. Bandeirantes, 3900, cep: 14049-901, Ribeirão Preto, SP,

Palavras Chave: ferroftalocianina, ácido cloranílico, degradação.

Introdução

O p-cloranil é usado nos laboratórios como reagente em síntese orgânica, também é um dos produtos da degradação oxidativa do pentaclorofenol (PCP). Desta forma é considerado um composto modelo nos estudos de degradação de organoclorados. O p-cloranil hidrolisa facilmente, formando o ácido cloranílico.

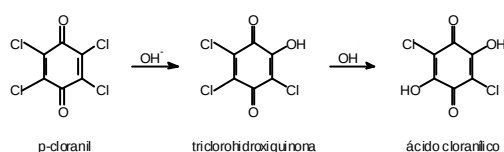


Figura 1: Hidrólise do p-cloranil em meio básico

Foram estudados métodos para o tratamento da sua forma hidrolisada, utilizando como oxidante H_2O_2 e como catalisadores ferro(III)sulfonatoftalocianina (**FePc**); ferro(III) 2,6-dicloro,3-sulfonatoftalocianina (**FeP**) em meio homogêneo em pH ácido. Este estudo visa a compreender os mecanismos envolvidos na degradação de organoclorados. Através da reatividade do sistema na epoxidação do Z-cicloocteno e da seletividade na hidroxilação do cicloexano, foram realizados estudos comparativos da oxifuncionalização do cicloexano e cicloocteno utilizando **FeP** e **FePc** em meio homogêneo e heterogêneo (imobilizadas por meio de ligação iônica dos grupos sulfonatos com grupos N-trimetoxissililpropil-N, N, N-trimetilamônio da sílica (SiN^+)) como catalisadores e PhIO como oxidante.

Resultados e Discussão

A degradação utilizando como catalisador **FePc** promoveu a degradação do ácido cloranílico em pH ácido. Entretanto, o sistema que utiliza **FeP** se mostrou um pouco mais eficiente na degradação do substrato em pH ácido. Os dois sistemas foram estudados tanto em meio homogêneo como em meio suportado em sílica funcionalizada com grupos e utilizando H_2O_2 como oxidante.

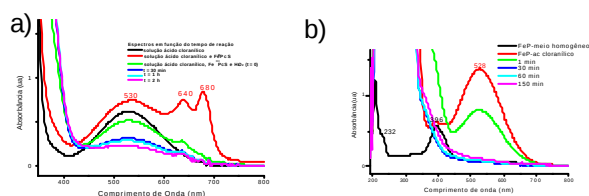


Figura 2: Espectro UV-Vis da degradação do ácido cloranílico, utilizando H_2O_2 como oxidante em pH 1 e como catalisadores **A)** ferroftalocianina suportada na relação 1:300:50 (catalisador: oxidante: substrato), **B)** ferroporfirina suportada na relação 1:500:50.

De acordo com os resultados experimentais acredita-se que em meio ácido a espécie responsável pela degradação dos substratos seja $Fe^{IV}(O)Pc^{+}$, assim, deve estar ocorrendo clivagem heterolítica do Fe^{III} peróxido com a conseqüente formação das espécies $Fe^{IV}(O)Pc^{+}$ e $Fe^{IV}(O)P^{+}$.²

Para avaliar os processos oxidativos e compará-los com dados existentes na literatura para sistemas análogos foram utilizados cicloocteno e cicloexano como substrato. No entanto estes não são solúveis em água, fato que dificulta estudos em meio homogêneo. Foi necessário utilizar $H_2O/DCE/ACN$ numa relação molar 1:3,8:10 e $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol do surfactante brometo de deciltrimetilamônio (BDTMA), e mesmo assim os rendimentos dos produtos foram muito baixos. Na oxidação seletiva do cicloexano, um substrato bastante inerte, com **FePc** e **FeP** imobilizadas os resultados foram bons: rendimentos de 29% e 27% de cicloexanol respectivamente. Estes resultados explicam a formação das espécies $Fe^{IV}(O)Pc^{+}$ e $Fe^{IV}(O)P^{+}$ responsáveis pelo mecanismo de recombinação de oxigênio como ocorre no citocromo P-450³. Interessante foi constatar que oxidou pouco o cicloocteno um substrato muito mais ativo que o cicloexano.

Tabela 1. Oxidação do (Z)-cicloocteno e do cicloexano por PhIO catalisada por Fe^{III} ftalocianinas e Fe^{III} porfirinas em meio homogêneo e imobilizadas em sílica funcionalizada

Catalisador	Epóxido (%) ^a	Cicloexanol (%) ^a
FePc (hom) ^b	12	5
FePc-SiN⁺ ^c	18	29
FeP (hom) ^b	12	0
FeP-SiN⁺ ^c	21	27

^aRendimentos baseados na quantidade de PhIO inicial, após 24h, agitação magnética e temperatura ambiente. ^bEm $H_2O/DCE/ACN$ relação molar 1:3,8:10 e $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol do BDTMA, Fe^{III} porfirina $2,5 \cdot 10^{-7}$ mol; Fe^{III} ftalocianina $5,1 \cdot 10^{-7}$; (Z)-cicloocteno e cicloexano 200 μ L. ^c Fe^{III} porfirina, $3,3 \cdot 10^{-5}$ mol; Fe^{III} ftalocianina $2,0 \cdot 10^{-5}$; (Z)-cicloocteno e cicloexano, 200 μ L; DCE, 800 μ L.

Conclusões

A **FePc** tem comportamento análogo à **FeP** nas condições das oxidações estudadas atuando como modelo biomimético do citocromo P-450.

Agradecimentos

Fapesp, CNPq, Capes

¹ Meunier, B.; Sorokin, A.; Butler, W. M. e Huffmann, A. *Chem. Res.* **1997**, 30(11), 476.

² Traylor, T. G.; Kim, C.; Richards, F. Xu. e Perrine, J. *Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(12), 3468.

³ J.T. Groves, Han, Y.-Z., In *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, P. R. Ortiz de Montellano, Ed., Plenum Press, New York, 1995.