

Estudo catalítico dos complexos $[\text{Fe}(\text{BMIMAPY})\text{Cl}_2]^+$ e $[\text{Fe}(\text{BMIMAHIS})\text{Cl}_2]^+$ na oxidação de cicloexano

Marcus V. Guimarães¹ (PG), Tatiana L. Fernández¹ (PG), Octavio A. C. Antunes¹ (PQ), Marciela Scarpellini¹ (PQ)* marciela@iq.ufrj.br

¹Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21945-970, RJ

Palavras Chave: complexos de Fe(III), ligantes tripodais, oxidação, catalisadores.

Introdução

A Metano Monooxigenase (MMO) é uma enzima que tem atraído grande interesse devido à atividade catalítica que possui em oxidar metano a metanol. A mimetização desta enzima é uma grande ferramenta no desenvolvimento de novos catalisadores capazes de funcionalizar alcanos, por ex. o cicloexano, cujos produtos cicloexanol e cicloexanona são de interesse na produção industrial do Nylon-6 e Nylon-66. O emprego de catalisadores contendo metais de transição tem se mostrado uma alternativa promissora.¹ Neste trabalho, apresentamos o estudo catalítico dos complexos $[\text{Fe}(\text{BMIMAHIS})\text{Cl}_2]^+$, **1**, e $[\text{Fe}(\text{BMIMAPY})\text{Cl}_2]^+$, **2**, como catalisadores em processos oxidativos.

Resultados e Discussão

Os complexos **1** e **2**, foram sintetizados como reportado anteriormente² e suas estruturas estão representadas na figura 1.

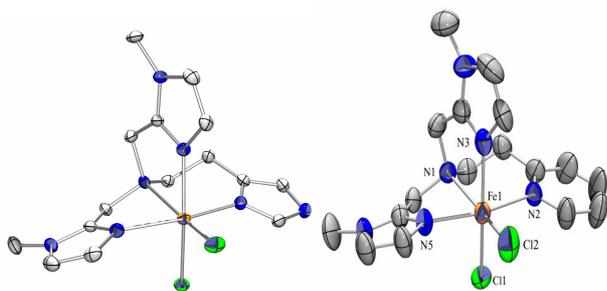


Figura 1. Estrutura dos complexos **1** e **2**.

A oxidação do cicloexano¹ foi feita sob atmosfera de argônio, por 24 horas, em acetonitrila, à temperatura ambiente, utilizando-se H_2O_2 ou $t\text{-BuOOH}$ como oxidantes. A relação catalisador:substrato:oxidante utilizada foi de 1:1000:1000. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa e os resultados expressos na tabela 1.

O catalisador **1**, na presença de H_2O_2 , apresentou uma conversão total de 16,3 % com seletividade de 24,8 % para o cicloexanol, 17,5 % para a cicloexanona e de 57,7 % para o

cicloexilhidroperóxido enquanto que, na presença de $t\text{-BuOOH}$, a conversão total foi de 5,7 %, com seletividade de 19,2 %, 12,7 % e 36,9 % para os respectivos produtos citados.

Tabela 1. Resultados das reações de oxidação do cicloexano, catalisadas pelos complexos **1** e **2**.

catalisador	oxidante	Conversão total (%)	Turnover
1	H_2O_2	16,3	179
	$t\text{-BuOOH}$	5,7	62
2	H_2O_2	23,8	262
	$t\text{-BuOOH}$	10,6	116

O catalisador **2**, mostrou melhores resultados que o complexo **1** e, na presença de H_2O_2 , apresenta uma conversão total de 23,8 % com seletividade de 21,1 % para o cicloexanol, 9,7 % para a cicloexanona e de 69,2 % para o cicloexilhidroperóxido enquanto que, na presença de $t\text{-BuOOH}$, a conversão total foi de 10,6 %, com seletividade de 30 %, 24,5 % e 26,4 % para os respectivos produtos citados.

Conclusões

Os complexos se mostraram bons catalisadores no processo de oxidação do cicloexano com valores comparáveis aos da literatura e ambos apresentam melhores conversões quando utilizado H_2O_2 como oxidante. Pode-se também observar que a substituição de uma piridina por um imidazol resulta em um aumento da conversão total de cicloexanol, provavelmente devido a influencia no potencial de redução do centro metálico, que está diretamente ligada ao poder catalítico para estes sistemas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, Faperj, PPGQI/IQ/UFRJ e LDRX-UFF.

¹Silva, A.C. *et al.* *Applied Catalysis A*, **2007**, 317, 154.

²Farias, F.R. *et al.*, 31ª Reunião Anual SBQ, **2008**, QI-030.