

Reatividade do Complexo $[\text{Ni}(\text{HISMIMA})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$ na oxidação de 3,5-di-*tert*-butilcatecol

Lívia G. L. Soares* (IC); Andrey L. B. de Oliveira (IC); Roberto B. Faria (PQ); Marciela Scarpellini (PQ)
livia_leida@yahoo.com.br

LDCB - Laboratório de Desenvolvimento de Compostos Bioinorgânicos, Instituto de Química, UFRJ, CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras Chave: níquel, complexos, branqueamento, catalisadores, HISMIMA.

Introdução

O peróxido de hidrogênio tem sido amplamente empregado em importantes processos oxidativos. Entretanto sua utilização apresenta limitações relacionadas à cinética lenta e às altas temperaturas necessárias para atingir o branqueamento eficiente dos cromóforos.

Assim, visando o estudo de catalisadores para processos de branqueamento, foi avaliada a atividade catalítica do complexo (1), $[\text{Ni}(\text{HISMIMA})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$, anteriormente sintetizado, na oxidação do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol.

A reatividade do complexo foi medida em função do pH e da concentração do substrato.

Resultados e Discussão

A atividade do complexo (1) foi acompanhada espectrofotometricamente em 400 nm, na presença do substrato 3,5-di-*tert*-butilcatecol, em metanol saturado com oxigênio, através da formação da 3,5-di-*tert*-butil-*o*-benzoquinona que possui uma banda característica ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$; $\epsilon = 1900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

A determinação do perfil de pH da reação foi feita pela adição de 100 μL de uma solução do complexo (1) em metanol ($[\text{C}]_{\text{final}} = 2,3 \times 10^{-5} \text{ M}$) a uma cubeta, de caminho óptico de 1 cm, contendo 3,0 mL de metanol saturado com oxigênio e 100 μL de tampão aquoso (CHES – 6,02; 6,71; 7,04; 7,48; 8,01; 8,53; 9,04; 9,54 e 10,16) a 25 °C. A reação foi iniciada pela adição de 100 μL de solução de catecol em metanol ($[\text{3,5DtBC}]_{\text{final}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$).

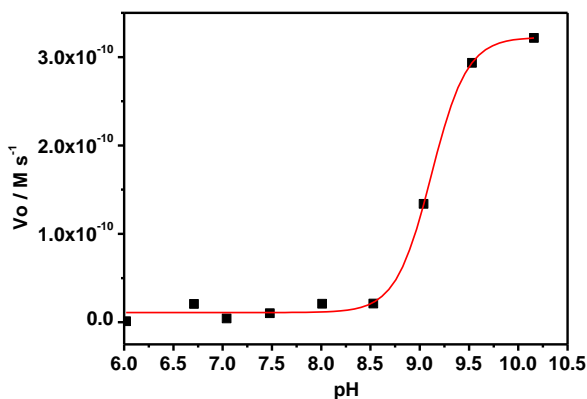


Figura 1. Perfil de pH

Dos valores de velocidade inicial obtidos foi descontada a velocidade inicial do experimento sem catalisador (branco), devido à oxidação não catalisada do catecol. O ajuste sigmoidal dos dados (Fig. 1) mostrou um pK_a cinético de 9,4.

O efeito da concentração do substrato foi investigado em $\text{pH} = 9,5$ ($1,0 \times 10^{-3} \leq [\text{3,5-DtBC}] \leq 2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$), mostrando um comportamento de saturação (Fig. 2) do tipo Michaelis-Menten ($v = \frac{V_{\text{max}}[\text{S}]}{K_M + [\text{S}]}$), onde $V_{\text{max}} = 2,97 \pm 0,17 \times 10^{-7} \text{ mmol s}^{-1}$, $K_M = 0,00407 \pm 0,00064 \text{ mmol L}^{-1}$, $k_{\text{cat}} = 0,013 \text{ s}^{-1}$ e $E = 3,2 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (eficiência catalítica).

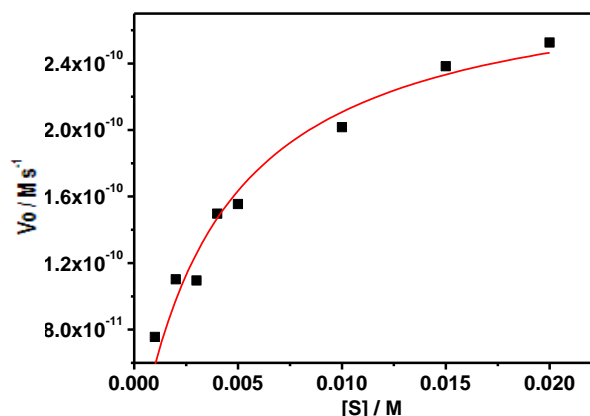


Figura 2. Variação das velocidades iniciais em função da variação de concentração de 3,5-DtBC.

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o complexo (1) apresenta uma atividade catalítica que permite o seu uso em processos oxidativos de branqueamento, a baixa temperatura, em pH próximo de 9,5.

Agradecimentos

CNPq e FAPERJ

¹ Castro, L. C.; Visentin, L. do C.; Scarpellini, M., Resumos da 31ª Reunião Anual SBQ, 2008, Q1-048.