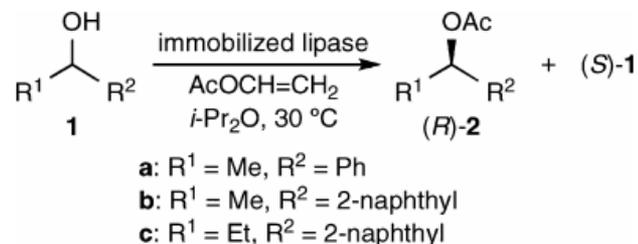




QFL5835 - Catálise: Uma Visão Integrada (2018)

Sheyla A. de Siqueira nº USP: 10842349

Biocatálise heterogênea



Scheme 2 Kinetic resolution of secondary alcohols with immobilized lipases.

Table 4 Kinetic resolution of secondary alcohols with BCL immobilized on **BIO-M**, **m-BIO-M**, and γ -Fe₂O₃-M^a

Entry	Support	I	Time (h)	c ^b	% Yield ^c (% ee)		E ^d	TTN ^e	TOF ^f
					(R)-2	(S)-1			
1	BIO-M	1a	1	46	23 (98)	31 (83)	> 200	33 000	33 000
2	m-BIO-M	1a	2.5	47	40 (> 99)	48 (89)	> 200	34 000	13 000
3	γ -Fe ₂ O ₃ -M	1a	6	31	31 (> 99)	69 (45)	> 200	22 000	3700
4	BIO-M	1b	1	41	40 (> 99)	56 (69)	> 200	29 000	29 000
5	m-BIO-M	1b	6	50	40 (99)	44 (> 99)	> 200	36 000	6000
6	γ -Fe ₂ O ₃ -M	1b	12	26	24 (> 99)	62 (34)	> 200	19 000	1600
7	BIO-M	1c	12	44	40 (97)	59 (77)	154	32 000	2600
8	m-BIO-M	1c	24	34	28 (97)	53 (51)	109	24 000	1000
9	γ -Fe ₂ O ₃ -M	1c	72	22	15 (69)	75 (19)	7	16 000	200

^a Conditions: immobilized lipase (10.0 mg of 4.6% (w/w) BCL/**BIO-M**, 12.1 mg of 3.8% (w/w) BCL/**m-BIO-M**, or 9.6 mg of 4.8% (w/w) BCL/ γ -Fe₂O₃-M), **I** (1.00 mmol), vinyl acetate (2.00 mmol), molecular sieves 3A (three pieces), dry *i*-Pr₂O (5 mL), 30 °C. ^b See footnote *b* of Table 1. ^c Isolated yield. ^d See footnote *c* of Table 1. ^e Total turnover number of enzyme. ^f Turnover frequency per hour for enzyme.

Fonte: Tadashi Ema, Yuki Miyazaki, Izumi Kozuki, Takashi Sakai, Hideki Hashimoto and Jun Takada, *Highly active lipase immobilized on biogenous iron oxide via an organic bridging group: the dramatic effect of the immobilization support on enzymatic function*, Green Chem., 2011, **13**, 3187–3195.

Biocatálise - Observações

- Através dos dados fornecidos na tabela anterior é possível calcular-se o TON através do TOF e do tempo indicado;
- Pode-se também calcular a quantidade de substrato utilizado, pois temos as informações de rendimentos e (no rodapé) de quantidades de catalisador utilizado.
- Porém, pode-se observar que não seguiu-se um padrão de taxa de conversão para o cálculo do TOF. Para o mesmo substrato, porém utilizando-se catalisadores diferentes, utilizaram-se momentos de taxa de conversão diferentes, com isso ao realizar-se o comparativo entre os valores de TOF's para definir qual seria o melhor catalisador para a dada reação, pode-se obter uma conclusão errônea.

Catálise heterogênea – Níquel II

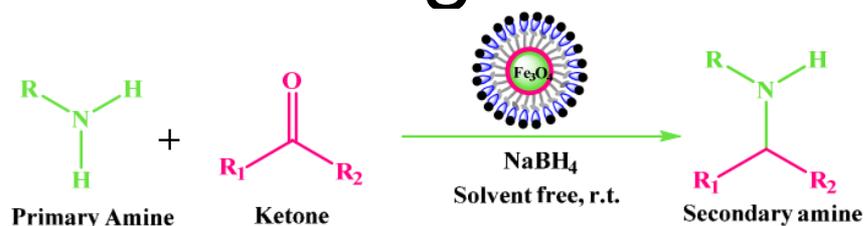


Table 1 Ni-ACF@Am-SiO₂@Fe₃O₄ catalyzed synthesis of secondary amines via direct one-pot reductive amination of ketones^a

Entry	Amine	Ketone	Time (min)	Conversion ^b (%)	Yield ^b (%)	TON ^c (TOF) ^d
1.			20	100	99	259 (777)
2.			35	80	74	207 (356)
3.			40	72	65	187 (280)
4.			30	83	78	215 (431)
5.			20	98	92	254 (763)
6.			15	99	95	257 (1027)

^aReaction conditions: Amine (1 mmol), ketone (1 mmol), NaBH₄(1 mmol), Ni-ACF@Am-SiO₂@Fe₃O₄ (25 mg), r.t.

^bConversion and yield were determined using GC-MS.

^cTON is the number of moles of the product per mol of the catalyst.

^dTOF = TON per hour.

Fonte: Rakesh Kumar Sharma, Sriparna Dutta and Shivani Sharma, *Nickel (II) complex covalently anchored on core shell structured SiO₂@Fe₃O₄ nanoparticles: A robust and magnetically retrievable catalyst for direct one-pot reductive amination of ketones*, New Journal of Chemistry, 2015.

Catalisador de Níquel II- Observações

- A tabela anterior já fornece os dados de TON e TOF, assim como informa os rendimentos, quantidade de substratos utilizados nas reações e o tempo decorrido.
- Porém, ainda que sempre bem alta a taxa de conversão, houve também nesta tabela uma variação no momento de taxa de conversão, podendo desencadear uma interpretação errônea dos resultados.

Catálise heterogênea – Rutênio



Table 1 TOF values and reaction conditions of water oxidation facilitated by representative RuO₂-based catalysts

Sample	TOF (s ⁻¹)	T (°C)	Acid	Ref.
NP-4%	0.27	20	0.5 M H ₂ SO ₄	—
	0.11	20	1 M H ₂ SO ₄	
Ru-Adam(500)	0.052	30	1 M HClO ₄	23
RuO ₂ ·yH ₂ O	0.034	30	1 M HClO ₄	9, 10, 23
RuO ₂ on TiO ₂	~0.02	N/A	1 M HClO ₄	6
RuO ₂ -loaded mesoporous silicate	0.038	25	1 M H ₂ SO ₄	17

Fonte: Yang Zhang and Tong Ren, *Silica supported ruthenium oxide nanoparticulates as efficient catalysts for water oxidation*, ChemComm, 2012.

Catalisador de Rutênio - Observações

- A tabela anterior fornece os valores de TOF, porém não é possível realizar os cálculos para chegar à quantidade de substrato utilizada, também não é possível calcular a proporção de substrato : catalisador utilizada, pois não são fornecidos na tabela valores como tempo de reação, TON, rendimento, quantidade de catalisador utilizado;
- Conclui-se que faltam muitos dados na tabela, não sendo esta ideal para utilizar como referência para experimentos futuros;

Catálise heterogênea – Cu/ZnO

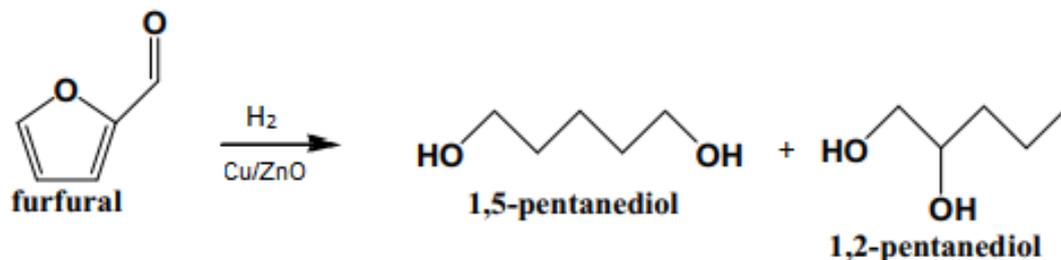


Table 4 TOF measurements of furfural hydrogenation over CZ-x catalysts ^a

Catalysts	Conv. (%)	Sel. of FOL (%)	LHSV (h ⁻¹)	TOF	Carbon balance (%)
CZ-0.4	23.4	99.5	2.44	10.4	96.1
CZ-0.6	23.7	99.0	3.48	16.0	94.4
CZ-0.8	20.1	98.5	4.18	17.1	94.2
CZ-1.1	21.1	98.8	3.48	14.7	95.4

^a Conditions: 140°C, ambient pressure, catalysts 2.0g of contact time 0.5s.

Fonte: Xiaohai Yang, Hongmei Chen, Qingwei Meng, Hongyan Zheng, Yulei Zhu and Yong Wang Li, *Insights into influences of nanoparticle size and metal-support interactions of Cu/ZnO catalysts on activity for furfural hydrogenation*, Catal. Sci. Technol., 2017.

Catalisador de Cu/ZnO - Observações

- Pode-se observar na tabela anterior que os dados para cálculo do TOF foram coletados em momentos de taxas de conversão bem semelhante e abaixo de 30%, o que é bastante importante.
- Nesta é dada a taxa de conversão, o TOF, o LHSV, a quantidade de catalisador utilizado e o tempo de contato, porém, mesmo com todas essas informações e utilizando-se a *Fórmula 1* para cálculo do TOF fornecida no artigo (segue abaixo) não consegue-se chegar na proporção substrato : catalisador, tão pouco na quantidade de substrato utilizados, pois faltam informações como tempo de reação e sítios na superfície de cobre.

$$TOF (h^{-1}) = \frac{Conversion \times LHSV \div Molar\ mass\ of\ FFA (mol \bullet g_{cat}^{-1} h^{-1})}{Surface\ copper\ sites (mol \bullet g_{cat}^{-1})}$$

Fórmula 1: indicada no artigo para cálculo de TOF.

Catalisador de Rutênio - Observações

- A tabela anterior fornece os dados de TON e TOF, fornece também uma faixa de quantidade de catalisadores utilizados, porém não é possível chegar à proporção de substrato : catalisador utilizada, nem a quantidade de substrato utilizado, pois não têm-se as informações de rendimentos, tempo de reação decorrido, nem a quantidade exata de catalizador utilizado em cada reação.
- Pode-se observar que a tabela não contempla todos os dados necessários, pois faltam informações importantes e necessárias para a utilização desses dados para embasamento para um futuro experimento.