

## Efeito de diferentes co-catalisadores na epoxidação de cicloocteno catalisada por Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Bruna G. Molero<sup>1</sup> (IC), Daniele de Araujo<sup>1</sup> (PG), Andressa V. Müller<sup>1</sup> (IC), Georgiy B. Shul'pin<sup>2</sup> (PQ), Wagner A. Carvalho<sup>1</sup> (PQ), Paolo P. Pescarmona<sup>3</sup>, Dalmo Mandelli<sup>1\*</sup> (PQ)**

<sup>1</sup>Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Av. dos Estados, 5001. Bairro Bangu, Santo André, SP, Brasil. <sup>2</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, dom 4, Moscou 119991, Rússia. <sup>3</sup>University of Groningen, Chemical Technology, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, Holanda.

\*dalmo.mandelli@ufabc.edu.br

Palavras Chave: epoxidação, catálise, co-catalisadores, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gálio.

### Introdução

Em 2007 foi mostrado que catalisadores heterogêneos de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são ativos na epoxidação de alquenos [1]. Neste trabalho foi estudada a oxidação de cicloocteno com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando-se um catalisador homogêneo, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Foi avaliado o efeito da adição dos compostos nitrogenados e ácidos abaixo como co-catalisadores.

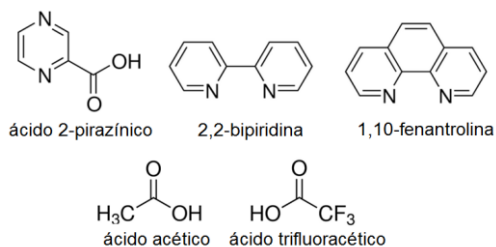


Figura 1: co-catalisadores avaliados no estudo.

### Resultados e Discussão

As reações foram feitas em um reator de vidro de 20 mL à 80°C e pressão atmosférica, com os reagentes nas seguintes concentrações finais no reator: cicloocteno (1,0 mol L<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (2 mol L<sup>-1</sup>, padrão interno para cromatografia à gás), co-catalisador (0,2 mol L<sup>-1</sup>) e acetato de etila até volume final de 5 mL. Em seguida, foi adicionada ao reator uma solução recém-preparada de Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% aquoso, perfazendo concentrações reacionais de 0,02 mol L<sup>-1</sup> de Ga e 4,0 mol L<sup>-1</sup> do oxidante. Alíquotas retiradas em diferentes tempos foram analisadas por cromatografia a gás. Foram detectados dois produtos principais, óxido de cicloocteno e 1,2-ciclooctanodiol, como mostrado a seguir. O diol somente foi observado quando se usou ácido trifluoracético como co-catalisador. Os resultados estão descritos na tabela 1.

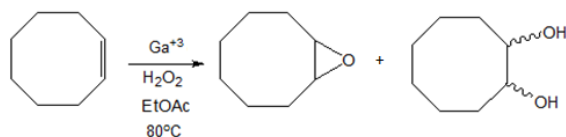


Tabela 1: Rendimento para epóxido na epoxidação de cicloocteno com Ga<sup>+3</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e diferentes co-catalisadores

Co-catalisador	Rend. Epóxido (%)	
	1 h	4 h
sem co-catalisador	23	68
ácido acético	32	89
ácido trifluoracético	68	40
ácido 2-pirazínico	56	93
2,2-bipiridina	19	66
1,10-fenatrolina	18	33

A adição de ácidos como acético e 2-pirazínico acelera a reação, além de aumentar o rendimento final para o epóxido de cerca de 70% para 90%. O ácido trifluoracético também é muito eficiente, mas devido à sua maior acidez favorece a abertura do anel epóxido, diminuindo para 40% seu rendimento, com concomitante formação de cerca de 10% de diol após 4 h. Compostos que contêm átomos de nitrogênio em posições que favoreceriam a formação de complexos quelatos (2,2-bipiridina e 1,10-fenatrolina) diminuem a atividade do catalisador, provavelmente devido ao bloqueio dos sítios ativos.

### Conclusões

A adição de co-catalisadores ácidos leva a um aumento na atividade catalítica do Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> na epoxidação de cicloocteno com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O uso de compostos nitrogenados diminui a atividade do sistema, provavelmente devido à complexação com os sítios ácidos do Ga<sup>+3</sup> e formação de complexos quelatos.

### Agradecimentos

CAPES (A017\_2013), CNPq (472130/2012-9, 311585/2013-2) e UFABC.

<sup>1</sup>P. P. Pescarmona, K. P. F. Janssen, P. A. Jacobs, Chem. Eur. J. 2007, 13, 6562.