

Efeito de diferentes co-catalisadores na epoxidação de cicloocteno catalisada por Ga(NO₃)₃/H₂O₂

Bruna G. Molero¹ (IC), Daniele de Araujo¹ (PG), Andressa V. Müller¹ (IC), Georgiy B. Shul'pin² (PQ), Wagner A. Carvalho¹ (PQ), Paolo P. Pescarmona³, Dalmo Mandelli^{1*} (PQ)

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

*dalmo.mandelli@ufabc.edu.br

Palavras Chave: epoxidação, catálise, co-catalisadores, H₂O₂, gálio.

Introdução

Em 2007 foi mostrado que catalisadores heterogêneos de Ga₂O₃ são ativos na epoxidação de alquenos [1]. Neste trabalho foi estudada a oxidação de cicloocteno com H₂O₂, utilizando-se um catalisador homogêneo, Ga(NO₃)₃. Foi avaliado o efeito da adição dos compostos nitrogenados e ácidos abaixo como co-catalisadores.

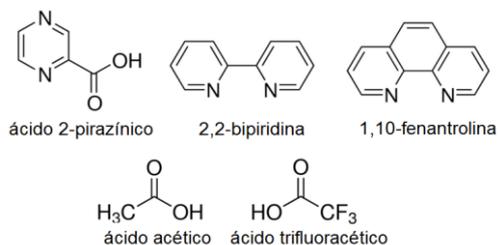


Figura 1: co-catalisadores avaliados no estudo.

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⁻¹), CH₃NO₂ (2 mol L⁻¹, padrão interno para cromatografia à gás), co-catalisador (0,2 mol L⁻¹) e acetato de etila até volume final de 5 mL. Em seguida, foi adicionada ao reator uma solução recém-preparada de Ga(NO₃)₃ em H₂O₂ 70% aquoso, perfazendo concentrações reacionais de 0,02 mol L⁻¹ de Ga e 4,0 mol L⁻¹ 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.

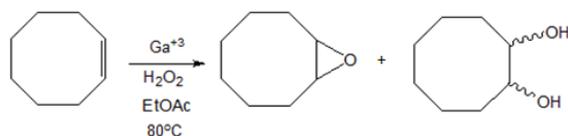


Tabela 1: Rendimento para epóxido na epoxidação de cicloocteno com Ga⁺³/H₂O₂ e diferentes co-catalisadores

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(NO₃)₃ na epoxidação de cicloocteno com H₂O₂. O uso de compostos nitrogenados diminui a atividade do sistema, provavelmente devido à complexação com os sítios ácidos do Ga⁺³ e formação de complexos quelatos.

Agradecimentos

CAPES (A017_2013), CNPq (472130/2012-9, 311585/2013-2) e UFABC.

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