

Oxidação de ciclo-hexano com terc-butil-hidroperóxido catalisada pelo cluster $[Ru_3OAc_6(CH_3OH)_3]^+$ ancorado em SBA15 funcionalizada.

Anamaria D. P. Alexiou^{*1,2} (PQ), Genebaldo S. Nunes³ (PQ), Henrique E. Toma¹ (PQ), Jivaldo R. Matos¹(PQ).

adaleixo@iq.usp.br.

1. Instituto de Química - USP, Av. Prof. Lineu Prestes 748, CEP 05508-900, São Paulo, SP. 2. Centro de Ciências e Humanidades- UPM, Av. Consolação 930, CEP 01302-907, São Paulo, SP. 3. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Praça Primavera 40, CEP 45700-000, Itapetinga, BA.

Palavras Chave: Catálise, Ciclo-hexano, Cluster de Rutênio, SBA15.

Introdução

A atividade catalítica dos clusters de rutênio é conhecida desde a década de 1970¹ porém somente nos últimos anos foi constatado que esses compostos promovem a oxidação de ciclo-hexano e ciclo-hexeno em condições mais brandas que as descritas na literatura². Por outro lado, catálise usando reagentes suportados, nos quais a atividade de uma entidade é amplificada ou modulada através da dispersão sobre outro material, é interessante tanto do ponto de vista econômico, como ambiental³.

Neste trabalho são apresentadas a síntese e a caracterização do cluster $[Ru_3OAc_6(CH_3OH)_3]^+$ imobilizado em sílica mesoporosa funcionalizada com aminopropiltrimetoxisilano (SBA15/apts), o qual foi empregado na oxidação de ciclo-hexano promovida pelo terc-butil-hidroperóxido (TBHP).

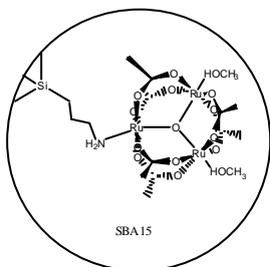


Figura 1. Representação esquemática da sílica mesoporosa funcionalizada SBA15/apts/cluster .

Resultados e Discussão

Numa preparação típica, adicionou-se num frasco 50 mg do cluster, 12 mL de metanol e sob agitação 50 mg de SBA15/apts. Após 5 dias a solução foi filtrada e o sólido lavado com 25 mL de metanol e seco á vácuo. A análise elementar do produto indicou que 9,6% do cluster foram imobilizados na sílica.

A curva termogravimétrica do produto em ar sintético mostrou que ele se decompõe em duas etapas em 251°C e 302°C em contraste com o cluster puro que apresenta uma única perda de massa em 264°C. Esses dados indicam que o cluster deve se encontrar em sítios distintos da sílica.

A oxidação do ciclo-hexano foi feita em frascos fechados, sob agitação e a temperatura ambiente. De um modo geral, adicionou-se $1,0 \times 10^{-3}$ mol de ciclo-hexano e $1,2 \times 10^{-4}$ mol de TBHP a uma solução contendo $1,1 \times 10^{-6}$ mol do catalisador (SBA15/apts/cluster) suspenso em 3mL de diclorometano. Os produtos foram analisados por CG, usando octanol como padrão interno. Os dados obtidos (tabela 1) indicam que o cluster imobilizado é mais efetivo na produção de álcool do que a sua forma livre.

Tabela 1. Oxidação do ciclohexano catalisada por cluster livre e encapsulado em sílica^a.

catalisador	TON ^b			Rendimento (%) ^c		
	ol	ona	ol / ona	ol	ona	total
cluster	1,2	2,3	0,52	1,6	3,1	4,9
SBA15/apts /cluster	3,7	1,9	1,9	3,3	1,7	5,0

^a tempo de reação; 3h. ^b TON = mol produto/mol catalisador. ^c Rendimento baseado na quantidade inicial de TBHP.

Conclusões

Apesar de tanto a sílica mesoporosa como os clusters de rutênio atuarem separadamente como catalisadores, o composto formado pela união deles, mostrou-se mais seletivo na produção de álcool.

Agradecimentos

A FAPESP, CNPq e ao IM²C pelo apoio recebido.

¹ Toma, H. E.; Araki, K.; Alexiou, A. D. P.; Nikolau, S. e Dovidauskas, S. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 187.

² Nunes, G. S.; Alexiou, A. D. P. e Toma, H. E. 27^a Reunião Anual da SBQ **2004**, CT004.

³ Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. e Tavener, S. J. *Dalton Trans.* **2006**, 4297.