

Oxidação de ciclooctano com H_2O_2 catalisada por $Os_3(CO)_{12}$: comportamento não usual em sistemas bifásicos

Lidia S. Shul'pina¹ (PQ), Laís P. Gabriel² (IC), Aleksandr R. Kudinov¹ (PQ), Dalmo Mandelli² (PQ), Georgiy B. Shul'pin³ (PQ)*

¹Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscou 119991, Russia.

²Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Campinas, SP, 13086-900, Brasil. ³Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscou 119991, Russia. E-mail gbsh@mail.ru

Palavras Chave: oxidação, ciclooctano, ósmio, catálise homogênea, H_2O_2 .

Introdução

A oxidação de hidrocarbonetos saturados leva a obtenção de produtos com grande aplicação industrial. Neste trabalho estudou-se a oxidação de ciclooctano com H_2O_2 aquoso catalisada por $Os_3(CO)_{12}$, em condições reacionais que possibilitaram a formação de uma ou duas fases (orgânica e aquosa), comparando-se as atividades catalíticas nas duas situações.

Resultados e Discussão

As reações foram efetuadas a 80°C, sob agitação magnética. Em uma reação típica adicionou-se ciclooctano (0,4 mol/L ou 1,4 mol/L), $Os_3(CO)_{12}$ (0,22 mmol/L), H_2O_2 70% aquoso (1,0 mol/L ou 1,4 mol/L), nitrometano (34 mmol/L, padrão interno para posterior análise por cromatografia a gás - CG), completando-se o volume para 5 mL com acetonitrila. Quando se utilizou maiores quantidades de ciclooctano e H_2O_2 (1,4 mol/L), o excesso de alcano deixou de se miscibilizar com a mistura de H_2O , H_2O_2 e acetonitrila, formando uma segunda fase. Assim, ao término da reação foram adicionados de 5 a 10 mL de acetonitrila para que as duas fases se misturassem, permitindo uma amostragem confiável. Em seguida adicionou-se trifetilfosfina à amostra para decompor o oxidante e parar a reação. A trifetilfosfina, converte o ciclooctil-hidroperóxido formado em ciclooctanol. Portanto, o ciclooctanol quantificado aqui corresponde à soma do álcool obtido na reação com o obtido na decomposição do hidroperóxido orgânico. Comparou-se a eficiência da reação nas condições monofásica e bifásica. Os principais produtos obtidos foram ciclooctil-hidroperóxido, ciclooctanol e ciclooctanona. Os resultados são mostrados na Tabela 1 e mostram um comportamento não usual.

Tabela 1: Oxidação de ciclooctano catalisada por $Os_3(CO)_{12}$

H_2O_2 mol/L	Ciclooctano mol/L	Conv. %	N.T.	Sistema
1,00	0,45	2	41	Monofásico
1,40	1,40	22	1400	Bifásico

Condições: 80°C, $Os_3(CO)_{12}$ = 0,22 mmol/L, solvente acetonitrila.

NT = número de *turnover* = mol produtos/mol catalisador

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Na reação monofásica utilizou-se uma razão substrato:oxidante:catalisador ~ 200:450:1 (excesso de oxidante com relação ao substrato) e obteve-se uma conversão de apenas 2%. Quando se trabalhou com o sistema bifásico as condições foram menos drásticas (razão substrato:oxidante: catalisador ~ 640:640:1), ou seja, a relação substrato catalisador foi maior, além de não haver excesso de oxidante com relação ao substrato. Mesmo assim a conversão atingiu um valor de 22%, o que corresponde a um NT (número de *turnover* = mol produto/mol catalisador) de 1400. Acredita-se que, devido à insolubilidade do catalisador em água, quando se forma uma segunda fase, o $Os_3(CO)_{12}$ tende a permanecer na fase orgânica, sendo protegido de uma eventual desativação. Na próxima etapa realizou-se uma cinética em condições bifásicas (Figura 1), observando-se que a reação praticamente completa-se após 10 h.

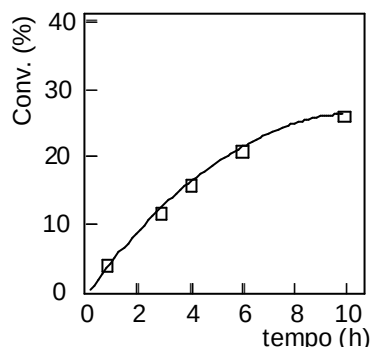


Figura 1: Oxidação de ciclooctano catalisada por $Os_3(CO)_{12}$ (0,22 mmol/L), T= 80°C, ciclooctano = 1,4 mol/L, H_2O_2 = 1,4 mol/L, solvente acetonitrila.

Conclusões

$Os_3(CO)_{12}$ é um catalisador ativo na oxidação de ciclooctano, levando a números de *turnover* de 1400 quando se trabalha em um sistema bifásico.

Agradecimentos

FAPESP (02/08495-4, 06/03984-8, 05/51579-2, 06/03996-6), CNPq 300601/2001-8, 300984/2004-9,

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

*478165/2006-4) e Russian Basic Research
Foundation (06-03-32344-a).*