

Testes catalíticos com complexos modelo da metano monoxigenase

*Nelson Nolasco dos Santos¹(PG), Joana Mara Teixeira Santos²(PQ), José Daniel Figueroa-Villar¹(PQ)
*nelsonnolasco@oi.com.br

¹ Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ; ²Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, 20550-900, Rio de Janeiro, RJ.

Palavras Chave: oxidação catalítica, MMO, H₂O₂, Rutênio, Oxidação de Hidrocarbonetos.

Introdução

Fatores econômicos e ambientais têm conduzido diversos grupos de pesquisa na busca de catalisadores mais eficientes.^{1,2} A oxidação catalítica de derivados da destilação do petróleo permite converter tais substâncias em compostos de uso mais versátil como solventes ou matéria prima para a indústria petroquímica.³ Este trabalho visa o uso de catalisadores de rutênio, complexos-modelo do sítio ativo da metano-monoxigenase em processos de oxidação do ciclo-hexano e do ciclo-hexanol.

Resultados e Discussão

Testes catalíticos para complexos de fórmula [Ru₂(μ-O)(μ-acetato)₂(L)₆]²⁺ (Figura 1), sintetizados a partir da rota desenvolvida por Sasaki e colaboradores,^{4,5} com ligantes terminais L = 4-picolina (**1**), piridina (**2**) e H-imidazol (**3**) foram conduzidos em uma mistura solvente de acetona (8,5 ml) e água (1,5 ml), ciclo-hexano ou ciclo-hexanol (10,0 ml) como substrato e H₂O₂ a 30% (5,0 ml) como oxidante e 10 μmol de complexo como catalisador.

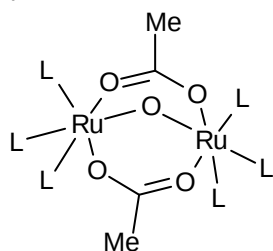


Figura 1. Complexos [Ru₂(μ-O)(μ-OAc)₂(L)₆]²⁺.

As Tabelas 1 a 3 mostram os resultados obtidos, inclusive TON (número de turnover), TOF (frequência de turnover) e a razão álcool (ol) e cetona (ona).

Tabela 1. Resultados dos testes catalíticos para a oxidação do ciclo-hexano.

Complexo	t (min)	Mols produzidos		TON	ol/ona
		ol (x 10 ⁻⁵)	ona (x 10 ⁻⁵)		
1	30	1,74	1,86	3,6	0,94
	90	4,46	4,76	9,2	0,94
2	30	1,13	1,55	2,7	0,73
	90	1,37	1,71	3,1	0,80
3	30	0,20	0,11	0,3	1,79
	90	1,71	1,83	3,5	0,94

Tabela 2. Efeito da temperatura sobre a atividade e seletividade do complexo 2.

T (°C)	t (min)	Mols produzidos		TON	TOF	ol/ona
		(x 10 ⁻⁵)				
		ol	ona			
30	90	1,78	1,87	3,9	2,6	0,96
40	90	1,37	1,71	3,1	2,0	0,80
50	90	2,11	2,45	4,6	3,0	0,86

Tabela 3. Testes catalíticos para a oxidação do ciclo-hexanol a ciclo-hexanona a 40 °C.

Complexo	t (min)	Mols produzidos	TON	TOF
Branco	30	-	-	-
2	30	-	-	-
3	30	8,4 x 10 ⁻⁴	84	162
3	90	1,0 x 10 ⁻³	100	66

Conclusões

Os três catalisadores exibiram atividade, ainda que moderada, para a oxidação do ciclo-hexano, com melhores resultados para o catalisador **1**. A conversão aumentou com o aumento da temperatura, sendo que o menor resultado a 40° C deve-se a um compromisso entre a atividade do catalisador e a decomposição do peróxido. A conversão do ciclo-hexanol a ciclo-hexanona pelo complexo **3** justifica a variação na seletividade com o passar do tempo observada na Tabela 1.

Agradecimentos

CAPES, FAPERJ, CNPQ

¹ O'Connor, R.P.; Klein, E.J.; Henning, D. e Schmidt L.D. *App. Cat. A*: **2003**, 238, 29.

² Thomas, J.M. e Raja R.; *Catalysis Today* **2006**, 117, 22–31

³ Suresh, A. K.; Sharma, M., M. e Sridhar, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 3958.

⁴ Sasaki, Y.; Suzuki, M.; Nagasawa, A.; Tokiwa, A.; Ebihara, M.; Yamaguchi, T.; Kabuto, C.; Ochi, T. e ITO, T. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4903.

⁵ Santos, J. M.; Cipriano, C.; Faria, R. B.; Figueroa-Villar, J. D.; *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 890.