

Oxidação aeróbica de olefinas promovida por um catalisador magnético de Cobalto (III).

Fernanda P. da Silva^{1*} (IC), Marcos J. Jacinto¹ (PG), Liane M. Rossi¹ (PQ)

¹ Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, SP, Brasil (parra.fe@gmail.com).

Palavras Chave: Oxidação, cobalto, nanopartículas magnéticas.

Introdução

Embora os metais nobres, como o paládio e o ródio, sejam conhecidos por suas elevadas atividades catalíticas, para aplicações industriais, os metais mais baratos, como Fe ou Co, despertam maior interesse especialmente em reações de oxidação. As oxidações encontram-se entre as mais importantes reações realizadas pela indústria química. Em particular, a epoxidação e a oxidação alílica de alcenos, despertam grande interesse. São inúmeras as metodologias que promovem esta transformação, no entanto, a maioria dos agentes oxidantes são tóxicos ou requeridos em grande excesso. Nesse sentido a utilização de oxigênio molecular (O₂) como oxidante é uma opção atrativa tanto do ponto de vista ecológico como econômico. Sais de cobalto e seus complexos tem sido largamente utilizados como catalisadores homogêneos para a oxidação de substratos orgânicos, tanto na síntese orgânica como na indústria. Neste trabalho é apresentado o estudo de oxidação aeróbica de olefinas utilizando um catalisador de cobalto magneticamente recuperável.

Resultados e Discussão

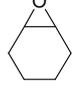
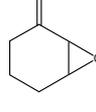
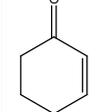
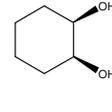
Preparação do catalisador de hidróxido de cobalto suportado (FFSiNH₂Co(OH)₃): Nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) preparadas pelo método da co-precipitação, no qual uma solução aquosa de FeCl₃ é adicionada a uma solução de FeCl₂, em meio alcalino e sob atmosfera de N₂, formam solução coloidal em cicloexano quando revestidas com ácido oléico. Conforme determinado por MET o tamanho médio das partículas é de (13±3) nm.¹ Após a estabilização das partículas em cicloexano, estas foram resvestidas com uma camada de sílica, através do método de microemulsão, em meio alcalino, utilizando como surfactante IGEPAL, e como precursor de silício TEOS. A funcionalização foi feita utilizando-se 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES), tornando o sólido funcionalizado com grupos amina.² O suporte magnético funcionalizado foi então submetido a uma solução aquosa de Co(NO₃)₂·6H₂O. Após 1 hora de incubação o pH da solução foi ajustado para 11, e a solução foi deixada sob agitação por mais 1 hora. Após separação magnética e lavagem, o percentual de metal

imobilizado no sólido foi determinado por ICP-OES (1,04% de Co).

Oxidação de cicloexeno: A atividade catalítica do sólido na oxigenação do substrato modelo cicloexeno foi investigada. Em um experimento típico, as partículas contendo hidróxido de cobalto (III) foram adicionadas a um reator de vidro do tipo Fisher-Porter contendo cicloexeno solubilizado em cicloexano. O reator foi alimentado com gás oxigênio (3 atm) e a reação foi mantida sob temperatura constante (75°C) por 6h. Após o término da reação, o catalisador foi separado magneticamente do meio reacional e o produto facilmente coletado, e analisado por CG-MS.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para a oxidação de cicloexeno utilizando o catalisador de cobalto suportado. Nota-se uma maior seletividade do catalisador para a formação de 2-cicloexenona, apresentando uma conversão de 70,4% do substrato ao produto principal. Estudos para a avaliação da reutilização do catalisador em reações consecutivas, bem como a oxidação de outros substratos encontram-se em andamento.

Tabela 1. Oxidação de cicloexeno utilizando FFSiNH₂Co(OH)₃.

Substrato ^a	Seletividade (%)			
				
	3,8	4,6	70,4	1,7

^a 500 mol de substrato por mol de catalisador, 3 atm, 75°C.

Conclusões

As partículas magnéticas contendo hidróxido de cobalto (III) mostraram ter atividade catalítica na oxidação de cicloexeno. Foi possível ainda notar uma seletividade do catalisador para a formação de 2-cicloexenona. Estudos para avaliação da atividade do catalisador em consecutivas reações e oxidação de outros substratos estão em andamento.

Agradecimentos

CNPQ, FAPESP

¹ Rossi, L.M.; Vono, L.L.R.; Silva, F.P.; Kyohara, P.K.; Duarte, E.L.; Matos, J.R. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *330*, 139-144.

² Jacinto, M., Kiyohara, P., Masunaga, S., Jardim, R., Rossi, L.M. *Appl. Catal. A: Gen.*, *338*, 52-57, 2008