

Oxidação de alcanos com peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$: efeito da adição de diferentes bases

Gisele S. Alves (PG),^a Mariane K. G. Bizarra (IC),^b Dalmo Mandelli (PQ),^{b,c,*} Lidia S. Shul'pina (PQ),^d Yuriy N. Kozlov (PQ),^d Georgiy B. Shul'pin (PQ)^d

^aUniversidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 13081-970.

^bPontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Campus I, Rod. D. Pedro I, km 136, Pq. das Universidades, Campinas, SP, 13086-900. ^cCentro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Catequese, 242, Bairro Jardim, Santo André, 09090-400. ^dInstituto Semenov de Físico-Química, Academia de Ciências da Rússia, ulitsa Kosygina, dom 4, Moscou 119991, Rússia.

E-mail: dalmo.mandelli@uol.com.br

Palavras Chave: Oxidação seletiva, peróxidos, catálise homogênea, complexos de ósmio

Introdução

A oxidação de alcanos é um dos tópicos mais relevantes na química, possuindo grande importância, tanto no aspecto acadêmico quanto no industrial. Devido ao fato dos produtos de oxidação desejados serem mais susceptíveis à oxidação que o próprio alcano, sua oxidação é realizada, inclusive em nível industrial, com baixas conversões e rendimentos (4 – 10%). Existem poucos artigos na literatura relacionados com a oxidação desses compostos catalisada por compostos solúveis de ósmio.¹⁻⁴ Neste trabalho estudou-se a oxidação de alcanos com H_2O_2 em solução de acetonitrila catalisado por dodecacarbonil triósmio, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.

Resultados e Discussão

Uma solução estoque de catalisador foi preparada previamente adicionando-se cerca de 10 mg de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ em 40 mL de (CH_3CN) e aquecendo-se a 60°C por 1 hora. Esta solução manteve-se estável por cerca de 30 dias. As reações foram efetuadas a 60°C , sob agitação magnética. Em uma reação típica adicionou-se $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ $1,0 \times 10^{-5}$ M, ciclooctano 0,5 M, H_2O_2 (70% aquoso) 0,25 M, base (piridina, 4-picolina, pirazina, imidazol, 2,2-bipiridina) 0,02 M, completando-se o volume para 10 mL com acetonitrila. Aliquotas foram retiradas em diferentes tempos de reação, adicionando-se CH_3NO_2 (padrão interno para cromatografia gasosa – CG), além de trifetilfosfina (PPh_3) para decompor o H_2O_2 e interromper a reação. A PPh_3 , além de decompor o H_2O_2 , converte o ciclooctil-hidroperóxido (COHP), também formado na oxidação de ciclooctano, em ciclooctanol. Assim, o álcool quantificado corresponde à soma do produzido na reação com o proveniente da redução do COHP pela PPh_3 . Os resultados são mostrados na tabela 1. Duas bases apresentaram melhores resultados: piridina e 4-picolina. A piridina foi escolhida para os estudos posteriores, pois apesar de apresentar uma velocidade inicial (W_0) um pouco menor, levou a maiores concentrações de produtos ao final da reação.

Tabela 1: efeito de diferentes bases na oxidação de ciclooctano com H_2O_2 catalisada por $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

base	Rendimento (%)					
	2 h			24 h		
	ol	ona	total	ol	ona	total
sem base	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2
piridina	1,8	0,0	1,8	9,9	0,5	10,3
4-picolina	2,1	0,0	2,1	7,9	0,7	8,3
pirazina	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2
bipi	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	2,1
imidazol	0,6	0,0	0,6	1,6	0,0	1,6

ol = ciclooctanol; ona = ciclooctanona, bipi = 2,2-bipiridina. Condições: $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ $1,0 \times 10^{-5}$ M, ciclooctano 0,5 M, H_2O_2 0,25 M, base 0,02 M, $T = 60^\circ\text{C}$

Uma propriedade interessante deste sistema é a possibilidade de se usar o catalisador em baixas concentrações. Em condições otimizadas ($\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ $5,0 \times 10^{-6}$ M, ciclooctano 0,5 M, H_2O_2 2,0 M, base 0,1 M, $t = 15$ h, $T = 60^\circ\text{C}$), chegou-se a NT (número de *turnover* = mol produto/mol de catalisador) de até 60.000. Também foram determinados parâmetros de seletividade, por meio da oxidação de diferentes alcanos, que indicaram que a espécie oxidativa é um radical hidroxila.

Conclusões

O sistema $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ /piridina/ H_2O_2 é extremamente ativo na oxidação de alcanos, levando a NT de até 60.000. A adição de bases é fundamental e acelera a reação, sendo que piridina e 4-picolina são as mais promissoras.

Agradecimentos

CNPq (39/2007, 305014/2007-2), FAPESP (2005/51579-2, 2006/03996-6), FCT (PPCDT, "Science 2007"), CAPES (bolsa de doutorado para Gisele S. Alves).

¹ Shul'pin, G. B.; Süß-Fink, G.; Shul'pina, L. S. *Chem. Commun.* **2000**, 1131.

² Shul'pin, G. B.; Kudinov, A. R.; Shul'pina, L. S.; Petrovskaya, E. A. *J. Organometal. Chem.* **2006**, 691, 837.

³ Yuan, Q.; Deng, W.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1199.

⁴ Farnetti Yiu, S.-M.; Man W.-L.; Lau, T.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10821.