

Epoxidação de alquenos catalisada por sistemas livres de metais de transição à base de Ga

Cezar Augusto Ramos da Silva¹ (PG)*, Raquel Vieira Busto¹ (IC), Wagner Alves Carvalho¹ (PQ), Georgiy B. Shulpin² (PQ), Paolo P. Pescarmona³ (PQ), Dalmo Mandelli¹ (PQ).

¹Fundação Universidade Federal do ABC, UFABC, Rua Santa Adélia, 166, Bairro Bangu, Santo André, São Paulo, Brasil, ²Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, dom 4, Moscow 119991, Russia, ³Centre for Surface Chemistry and Catalysis, K.U. Leuven, Kasteelpark Arenberg 23, 3001 Heverlee, Belgium. E-mail: cezar.silva@ufabc.edu.br

Palavras Chave: Epoxidação, gálio, alquenos, catálise homogênea, H₂O₂.

Introdução

Em 2001 mostramos que catalisadores heterogêneos livres de metais de transição, à base de alumínio (Al₂O₃), são ativos na epoxidação de alquenos¹. Posteriormente mostrou-se que Ga₂O₃ também catalisa esta reação². No mesmo período foi descrito que sais solúveis à base de Al são eficientes na epoxidação de alquenos³, mas até o momento não há nada publicado sobre o uso de sistemas homogêneos à base de Ga neste tipo de reação. Os catalisadores homogêneos favorecem os estudos mecanísticos e possuem grande importância acadêmica e industrial. Neste trabalho está sendo mostrado que catalisadores homogêneos à base de Ga também são ativos na epoxidação de cicloocteno.

Resultados e Discussão

Efetuar-se as reações em reatores de vidro termostatizados a 80°C. Em reações típicas adicionou-se cicloocteno (5mmol), catalisador (2 mol%), H₂O₂ aq. 70% (22 mmol), CH₃NO₂ (padrão interno para cromatografia gasosa - 10mmol) e completou-se o volume para 5 mL com os solventes testados (acetonitrila, THF ou acetato de etila). Foram colhidas alíquotas dos meios reacionais com 1 e 3 horas de reação, as quais se adicionou MnO₂ para decompor o peróxido e parar a reação. As análises foram realizadas por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (FID), utilizando-se uma coluna capilar polar de polietileno-glicol (SGE BP-20, 30 m, 250 µm, 0,25 µm) em um cromatógrafo Shimadzu GC-2010. Foram testados três diferentes solventes: acetonitrila (MeCN), tetra-hidrofurano (THF) e acetato de etila (EtOAc). Os resultados encontram-se na tabela 1. A MeCN levou a piores rendimentos para o epóxido, chegando-se a apenas 7% após 1 h. Utilizando-se THF, a reação é mais rápida, com um rendimento de 18% após 1 h, contra 7% com MeCN. No entanto para um maior tempo de reação

Tabela 1. Epoxidação de cicloocteno catalisada por Ga(NO₃)₃-H₂O₂ em diferentes solventes

| Solvente* | Rendimento para epóxido (%) | |
|-----------------------|-----------------------------|----|
| | 1h | 3h |
| MeCN | 7 | 22 |
| THF | 18 | 29 |
| EtOAc | 26 | 47 |
| EtOAc sem catalisador | 6 | 19 |

Cicloocteno (5 mmol), Ga(NO₃)₃ (2mol%), solvente (até 5 mL), T = 80°C. *Acetonitrila (MeCN), tetra-hidrofurano (THF) e acetato de etila (EtOAc)

as atividades se aproximam para ambos os solventes: 29% (THF) e 22% (MeCN). Os melhores resultados foram obtidos com EtOAc, que levou a rendimentos para o epóxido de 26 e 47% após 1 e 3 h, respectivamente. Paralelamente foi realizada uma reação em EtOAc sem a adição de Ga(NO₃)₃. O rendimento obtido no sistema catalisado, após 1 h, foi cerca de quatro vezes maior do que aquele obtido sem o metal (26 contra 6%), comprovando a atividade do catalisador.

Conclusões

Foi mostrado pela 1ª vez que catalisadores homogêneos à base de Ga são efetivos na epoxidação de alquenos com H₂O₂ sendo um sistemas livres de metais de transição.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro

¹ D. Mandelli, M. C.A. van Vliet, R. A. Sheldon, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 219, 209.

² P. P. Pescarmona, K. P. F. Janssen, P. A. Jacobs, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 6562.

³ R. Rinaldi, F. Y. Fujiwara, U. Schuchardt, *Catalysis Communications* **5**, **2004**, 333.