

Epoxidação verde de dec-1-eno com H_2O_2 catalisada por sais simples de Al e Ga

Daniele de Araujo¹ (PG), Polyana Tomé de Paiva¹ (PG), Georgiy B. Shul'pin² (PQ), Wagner A. Carvalho¹ (PQ), Dalmo Mandelli^{1*} (PQ)

¹Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Av. dos Estados, 5001. Bairro Bangu, Santo André, SP, Brasil. ²Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, dom 4, Moscou 119991, Rússia.

*dalmo.mandelli@ufabc.edu.br

Palavras Chave: epoxidação, catálise, dec-1-eno, H_2O_2 , gálio, alumínio

Abstract

“Green Oxidation of dec-1-ene with H_2O_2 catalyzed by simple Al and Ga salts”. In this work we studied the green oxidation dec-1-ene with H_2O_2 catalyzed by simple salts of Al and Ga, forming only the epoxide and water as a byproduct. We evaluated the effect of the addition of 2-pyrazinecarboxylic acid as co-catalyst.

Introdução

Um dos principais reagentes obtidos na oxidação de hidrocarbonetos insaturados são os epóxidos, utilizados como matéria-prima para obtenção de uma grande variedade de produtos. No entanto, a maioria dos sistemas catalíticos é pouco ativo na epoxidação de alquenos com duplas terminais, já que a menor densidade eletrônica destas olefinas diminui sua reatividade frente a um átomo de oxigênio eletrofílico, tipicamente presente nos oxidantes mais usados. Neste trabalho foi estudada epoxidação verde de dec-1-eno com H_2O_2 catalisada por sais simples de Al e Ga, formando-se apenas o epóxido e água como subproduto. Avaliou-se o efeito da adição de ácido 2-pirazínico como co-catalisador.

Resultados e Discussão

Os testes catalíticos foram realizados em um balão de vidro de 15 mL à 80°C e pressão atmosférica, com os reagentes nas seguintes concentrações finais no reator: dec-1-eno ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), CH_3NO_2 (2 mol L^{-1} , padrão interno para cromatografia à gás), ácido 2-pirazínico ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$) e acetato de etila até volume final de 5 mL. Em seguida, foi adicionada ao reator uma solução recém-preparada de $Ga(NO_3)_3$ em H_2O_2 70% aquoso, levando a concentração reacional de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de Ga e $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ do oxidante. Alíquotas retiradas em diferentes tempos foram analisadas por cromatografia a gás. Foi detectado como produto apenas o epóxido do dec-1-eno. Os resultados são mostrados na figura 1.

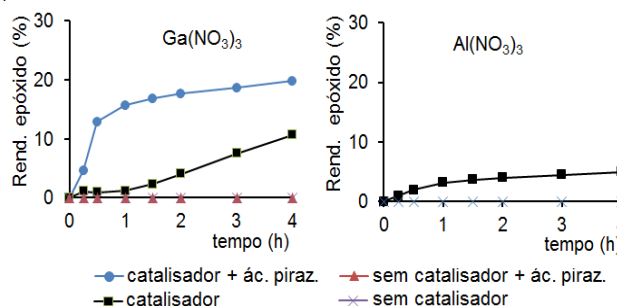


Figura 1. Rendimento na epoxidação de dec-1-eno com H_2O_2 catalisada por $Ga(NO_3)_3$ ou $Al(NO_3)_3$ e co-catalisada por ácido 2-pirazínico (ác. piraz.).

Observa-se que o Ga é bem mais ativo que o Al. Na ausência de co-catalisador observa-se rendimento, após 4 h, de 11% para o Ga contra 5% com Al. Na ausência de catalisador não foi observado produto. O ácido 2-pirazínico mostrou-se um eficiente co-catalisador. Ele foi testado com o sal da Ga, levando a uma velocidade de reação superior, observando-se, após 15 min, 5% de rendimento para o epóxido contra 1% na sua ausência.

Conclusões

Sais de Al, e principalmente de Ga são ativos na epoxidação de olefinas terminais como o dec-1-eno. O uso de ácido pirazínico como co-catalisador aumenta a atividade do sistema.

Agradecimentos

CAPES (A017_2013), CNPq (472130/2012-9, 311585/2013-2).