

OXIDAÇÃO DE ETILBENZENO À TEMPERATURA AMBIENTE - UM EXPERIMENTO QUE EXEMPLIFICA SISTEMAS BIOMIMÉTICOS

W. A. Carvalho, U. Schuchardt e C. E. Z. Krähembühl

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CEP 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 14/9/92; cópia revisada em 17/11/92

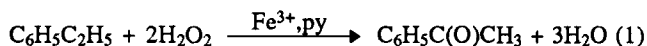
This paper describes a simple experiment for the oxidation of ethylbenzene to acetophenone with hydrogen peroxide, catalysed by iron(III), at room temperature. The experiment has been carried out at the Instituto de Química, UNICAMP, in a period of 6 hours by pairs of students during the Inorganic Chemistry Laboratory. The results obtained show that this experiment is a good example for teaching homogeneous catalysis and discussing model systems of enzymes.

Keywords: undergraduate experiment, homogeneous catalysis, oxidation of hydrocarbons.

1. INTRODUÇÃO

A disciplina Química Inorgânica Experimental II é oferecida a alunos do 5º Semestre no curso de Graduação em Química pela UNICAMP. Entre outros objetivos, este curso procura abordar a síntese de compostos inorgânicos e organometálicos, e a observação da reatividade de complexos.¹ Há três anos atrás, quando participamos como professor desta disciplina pela primeira vez, decidimos dar uma contribuição ao laboratório introduzindo um experimento de catálise homogênea. Introduzimos então, um processo de oxidação de etileno a acetaldeído que envolve a reação tanto estequiométrica quanto catalisada por paládio (processo Wacker).² Para viabilizar este experimento no laboratório de ensino, preparamos o etileno através da desidratação de etanol por alumina ácida. Encontramos certos problemas no entendimento, por parte dos alunos, de como é efetuada a ativação do etileno pelo metal de transição. Por esta razão introduzimos no ano passado um experimento que permite a preparação de um complexo de níquel(0) com acrilato de metila em condições simples,³ cujas características espectroscópicas podem ser estudadas, o que facilita o entendimento do processo de ativação da olefina pelo níquel(0).

Para fechar este ciclo de reações de complexos organometálicos e catálise homogênea resolvemos introduzir neste ano a ativação de um hidrocarboneto à temperatura ambiente, simulando a ação de uma enzima. Neste sentido, propusemos um experimento de fácil execução que ilustra a oxidação de hidrocarbonetos saturados em condições ambientais. Trata-se da oxidação do etilbenzeno a acetofenona utilizando ferro (III) e peróxido de hidrogênio (Eq. 1).



Esta oxidação não está descrita na literatura, porém utiliza um sistema semelhante ao descrito por Sawyer et al.⁴ Apre-

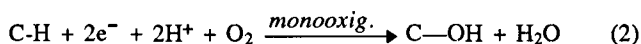
sentamos aqui um roteiro do experimento e os resultados obtidos na sua realização por quatro turmas de estudantes perfazendo um total de 58 alunos.

2. ROTEIRO DO EXPERIMENTO

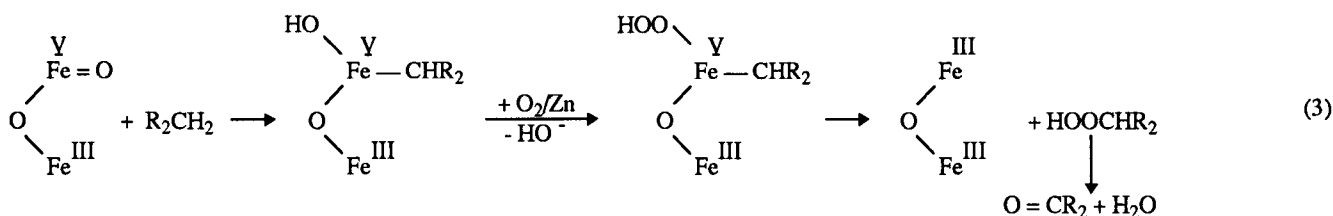
2.1 Introdução

A funcionalização direta de hidrocarbonetos usualmente requer condições drásticas como alta temperatura, alta pressão e reagentes radiculares ou fortemente eletrofílicos, e fornece uma mistura de produtos que inclui compostos polifuncionalizados.⁵ Dessa forma, a oxidação direta de hidrocarbonetos sob condições brandas é uma interessante área de pesquisa e um objetivo industrialmente importante.⁶

Em 1983, Barton et al.⁷ apresentaram um novo sistema biomimético para oxidação seletiva de hidrocarbonetos à temperatura ambiente. Este sistema utiliza ferro não porfirínico e é capaz de reproduzir as reações de oxidação descritas para as monooxigenases, conforme Eq. 2.⁸



Este sistema foi chamado "Gif" em homenagem à cidade francesa (Gif-sur-Yvette) onde as pesquisas se iniciaram. O sistema envolvia inicialmente o oxigênio molecular (como oxidante), ácido acético (como fonte de prótons), piridina (como solvente), zinco em pó (como fonte de elétrons), e um sal de ferro (II).⁹ O sistema difere das monooxigenases, pois oxida preferencialmente os carbonos secundários formando cetonas como produto principal.⁹ A reação envolve como oxidante ativo o íon superóxido (O_2^-) e não é radicalar. Acredita-se que o hidrocarboneto é ativado por um complexo de μ -oxoferro^{III}ferro^V.¹⁰ O intermediário, observado por ressonância magnética de ¹³C, é o hidroperóxido que é seletivamente decomposto à cetona, conforme Eq. 3.¹⁰



O sistema sofreu transformações até chegar ao sistema GoAgg^{II}, onde substituiu-se o zinco e o oxigênio molecular por peróxido de hidrogênio 30%, fornecendo então um sistema homogêneo e evitando a formação de acetato de zinco.¹¹ O sal de ferro(II) foi substituído por cloreto férrico, mais barato e de fácil obtenção. A seletividade é mantida, e dos produtos oxidados cerca de 96% são cetonas e 4% álcoois.¹² Além disso, o sistema é muito eficiente, pois fomos capazes de obter uma eficiência em relação ao peróxido de hidrogênio de 91% na oxidação do cicloexano, chegando a uma concentração final de cicloexanona de aproximadamente 0,3 M.¹³

2.2 Parte Experimental (realizada em uma capela)

Num erlenmeyer de 125 mL, adicione 2,5 mL (pipeta; 20 mmol) de etilbenzeno, 270 mg (balança analítica; 1 mmol) de FeCl₃.6H₂O dissolvido em 28 mL (proveta) de piridina, 5 mL (proveta) de ácido acético e 1,0 mL (pipeta; 10 mmol) de H₂O₂ 30%, sob constante agitação, à temperatura ambiente, aberto ao ar. Após 4 a 5 h de reação, retire uma alíquota de 10 g, pesada com precisão de 0,1 g, do meio reacional e mantenha-a em banho de gelo por alguns minutos. Dentro de um funil de separação de 250 mL acidifique a solução por adição lenta de 50 mL de H₂SO₄ 25% e adicione 10 mL de éter etílico. Lave o extrato etéreo com 3x 15 mL de solução saturada de Na₂CO₃ e 3x 15 mL de água. Paralelamente, prepare uma solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina pela suspensão de 0,50 g do reagente em 10 mL de metanol, adição de 1,0 mL de H₂SO₄ concentrado e filtração. Adicione 8 mL da solução 2,4-dinitrofenilhidrazina ao extrato lavado e filtre por gravidade em papel de filtro comum. Seque no vácuo durante 1 hora o precipitado e pese a massa obtida. Calcule o rendimento e a eficiência.

3. RESULTADOS OBTIDOS

Dos 28 relatórios entregues por duplas de alunos, 21 continham o rendimento da reação. Destes, 18 apresentaram valores satisfatórios (média de 1,0 mmol de acetofenona). O cálculo da eficiência em relação ao peróxido de hidrogênio adicionado foi apresentado em apenas 8 relatórios (≅ 29%). O ponto de fusão da hidrazona obtida ficou em torno de 240°C (literatura¹⁴: 250°C).

Os relatórios continham algumas falhas quanto à discussão do experimento. O mecanismo de formação da hidrazona, descrito em muitos livros de química orgânica, foi citado em 19 relatórios (≅ 69%), enquanto o mecanismo de oxidação em si não foi explorado, embora uma proposta estivesse descrita na literatura recomendada.¹⁰ A função dos reagentes foi devidamente detalhada em 19 relatórios, enquanto apenas 8 explicaram os resultados obtidos com este sistema biomimético baseando-se em processos enzimáticos. Além disso, esta correlação não parece ter sido totalmente compreendida, pois um dos argumentos utilizados para explicar o baixo rendimento da reação foi a sua realização à temperatura ambiente.

4. AVALIAÇÃO

No final do semestre os alunos foram submetidos a uma avaliação, onde deveriam responder à questão: "Em relação à catálise convencional, quais são as diferenças, vantagens e desvantagens do uso de catalisadores biomiméticos?"

Para obter a pontuação máxima (obtida por 9% dos alunos) a resposta deveria citar pelo menos duas vantagens (entre as quais a alta seletividade da reação, por exemplo), duas desvantagens (a baixa velocidade da reação) e a característica básica do sistema, que é a simulação de uma enzima.

As respostas dadas pelos alunos estão listadas abaixo.

Vantagens:

seletividade elevada (62% das respostas);
é reativo na temperatura ambiente (78%);
é reativo sob pressão ambiente (40%);
não necessita de reagentes radicalares ou eletrofílico (24%).

Desvantagens:

menor velocidade (41% das respostas);
baixo rendimento (34%);
condições reacionais restritas (tampão, pH) (14%);
complexidade do sistema (10%);
o catalisador não pode ser reaproveitado (10%);
o catalisador não tem estabilidade térmica (10%).

Respostas erradas:

rendimento de 100% (24%);
outras (16%).

Não deram nenhuma resposta: 5%.

Os alunos consideraram a experiência adequada para a sua formação e avaliaram o planejamento da experiência com a nota 3,8 (de 4 pontos) e a aprendizagem com a nota 3,0 (de 4 pontos).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A simplicidade prática do experimento permitiu um bom aproveitamento dos resultados. Além de exemplificar a catálise homogênea, o sistema em estudo é biomimético, ou seja, tenta reproduzir a ação de sistemas biológicos. Os estudantes demonstraram interesse pelo processo utilizado, já que é capaz de oxidar carbonos saturados em condições diversas daquelas normalmente citadas nos livros de graduação. Por outro lado, a falta de conhecimento bioquímico apropriado (Bioquímica Dinâmica é normalmente cursada no 6º semestre) dificultou aos estudantes relacionar sistemas biomiméticos e enzimáticos, o que prejudicou o aprofundamento das discussões em torno do assunto. Seria, portanto, recomendável programar esta experiência somente após um curso básico de bioquímica.

Apesar das pequenas dificuldades encontradas, acreditamos ser este um bom exemplo de experimento a ser realizado por alunos do curso de Graduação em Química. O experimento é de fácil execução e fornece subsídios para o entendimento da catálise homogênea e dos processos enzimáticos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à FAPESP e ao CNPq pelas bolsas concedidas e à FAPESP pelo apoio financeiro dado ao projeto científico.

REFERÊNCIAS

1. Catálogo dos Cursos de Graduação 1992, UNICAMP, p. 399.
2. Hartley, F. R.; "Elements of Organometallic Chemistry", Chemical Society, London, 1974, p. 84.
3. Sustman, R.; Hopp, P. e Boese, R.; *J. Organometal.Chem.* (1989) **375**, 259.
4. Sawyer, D. T.; Sheu, C.; Richert, S. A.; Cofré, P.; Ross Jr., B.; Sobkowiak, A. e Kanofsky, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* (1990) **112**, 1936.
5. Sheldon, R. A. e Kochi, J. K.; "Metal-Catalysed Oxidation of Organic Compounds", Academic Press, New York, 1981, cap. XI, p. 340.
6. Schuchardt, U.; Carvalho, W. A. e Spinacé, E. V.; *Synlett* (1992), artigo em publicação.
7. Barton, D. H. R.; Gastiger, M. J. e Motherwell, W. B.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983), 41.
8. Mansuy, D.; *Pure & Appl. Chem.* (1987) **59**, 759.
9. Barton, D. H. R.; Boivin, J.; Gastiger, M.; Morzycki, J.;

- Hay-Motherwell, R. S.; Motherwell, W. B.; Ozbalik, N. e Schwartzentruber, K. M.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1986), 947.
10. Barton, D. H. R.; Doller, D.; *Pure & Appl. Chem.* (1991) 63, 1567.
11. Barton, D. H. R.; Halley, F.; Ozbalik, N.; Young, E.; Balavoine, G.; Gref, A. e Boivin, J.; *New J. Chem.* (1989) 13, 177.
12. Schuchardt, U.; Carvalho, W. A. e Krähebühl, C. E. Z.; *New J. Chem.* (1991) 15, 955.
13. Schuchardt, U.; Krähebühl, C. E. Z. e Carvalho, W. A.; *Abstracts 8th Int. Sym. Homogeneous Catal.* (1992), p.261.
14. Shriner, R. L. e Fuson, R. C.; "The Systematic Identification of Organic Compounds", 3th Ed., John Wiley e Sons, New York, 1948, p. 263.

Publicação financiada pela FAPESP