Oxidação de acetol com H_2O_2 catalisada por Mn-TMTACN em condições brandas.

Thais M. M. Silva[1*] (M), Daniel A. Seixas[1] (IC), Wagner A. Carvalho[1] (PQ), Georgiy B. Shul'pin[2], Dalmo Mandelli[1] (PQ). (*) thaismencia@yahoo.com.br

[1] Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Av. dos Estados, 5001. Bairro Bangu, Santo André – São Paulo – Brasil. [2] Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, dom 4, Moscow 119991, Russia.

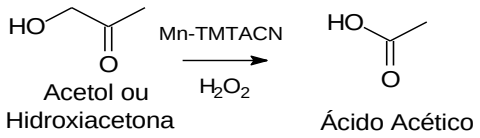
Palavras Chave: *Acetol, oxidação, peróxido de hidrogênio, manganês*

Introdução

A oxidação de alcoóis é uma reação com aplicação em síntese orgânica, além de levar à obtenção de produtos de grande interesse industrial [1,2]. O glicerol é um subproduto da fabricação de biodiesel; que pode ser desidratado para o acetol e este oxidado a outros compostos, como por exemplo, ácido acético, fórmico, glicólico, láctico, oxálico, pirúvico, ou ainda e para metil glioxal [3]. Neste trabalho será estudada a oxidação de acetol para ácido acético com H_2O_2 sob condições brandas, utilizando-se como catalisador o complexo dinuclear de Mn(IV), $[L_2Mn_2O_3](PF_6)_2$, L = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazociclononano (Mn-TMTACN).

Resultados e Discussão

A oxidação de acetol (2-hidroxi-acetona) levou à formação de ácido acético como produto majoritário, como mostrado abaixo:



As reações foram feitas sob agitação magnética em um reator cilíndrico termostatizado a 25°C. A mistura reacional foi composta de acetol 0,5 mol.dm^{-3}), peróxido de hidrogênio (60% aq., 1 mol.dm^{-3}), nitrometano (1,5 mol.dm^{-3}), catalisador - complexo dinuclear de Mn(IV), $[L_2Mn_2O_3](PF_6)_2$, L = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazociclononano (Mn-TMTACN) em diferentes concentrações (0,025 a 0,15 mmol.dm^{-3}). Por fim, foi adicionada acetonitrila até se completar um volume final de 5 mL. Alíquotas foram retiradas após 8 h, adicionando-se trifenilfosfina para decompor o H_2O_2 e parar a reação. Todas as misturas reacionais foram analisadas por cromatografia à gás rápida (CG) em um cromatógrafo Shimadzu 2010, equipado com uma coluna de polietileno-glicol (5 m x 0,1 mm x 0,4 µm), e um detector por ionização em chamas. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 1.

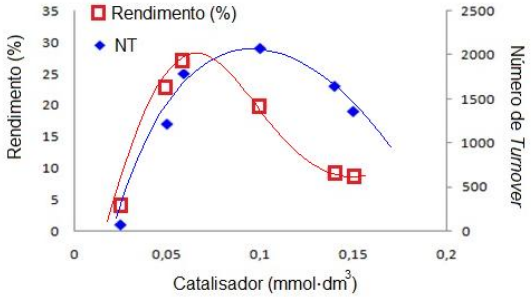


Figura 1. Rendimento para ácido acético (□) e Número de *Turnover* (mol de produto/mol de catalisador) (♦) em função da concentração de catalisador a partir da oxidação do acetol catalisada por Mn-TMTACN.

Na concentração de 0,1 mmol.dm^{-3} de catalisador há o ponto máximo de rendimento para ácido acético, próximo de 30%. Percebe-se que para concentrações de catalisador acima de 0,1 mmol.dm^{-3}, o rendimento diminui, chegando a menos de 10% para concentração de 0,15 mmol.dm^{-3}. O NT (numero de *turnover* = mol produto/mol catalisador) mais elevado foi de aproximadamente 1900, obtido na concentração de Mn-TMTACN de 0,06 mmol.dm^{-3}. Após esta concentração o NT diminui, atingindo um mínimo próximo de 600.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que o complexo Mn-TMTACN pode ser utilizado como catalisador para converter acetol em ácido acético usando-se peróxido de hidrogênio como oxidante, com rendimentos de aproximadamente 30% e NT de até 1900 à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Agradecimentos

CNPq (472130/2012-9, 303828/2010-2) e UFABC

[1] dos Santos, V. A., Shul'pina, L. S. , Veghini, D., Mandelli, D. e Shul'pin, G. B. *React. Kinet. Catal. L.* **2006**, *88*, 339.
[2] Albuquerque, E. M., Borges, L. E. P., Fraga, M. A., 17º Congresso Brasileiro de Catálise e 7º Congresso de Catálise do Mercosul, Gramado-RS, **2013**.
[3] Franz, G. e Sheldon, R. A., *"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"*, Elvers, B., Hawkins, S e Shulz G. (eds.), VCH, Weinheim, **2013**, versão eletrônica.