

# Oxidação biomimética de cicloexano catalisada por Mn-TMTACN utilizando-se aminoácidos como co-catalisadores

Dalmo Mandelli<sup>1</sup> (PQ)\*, Marianne G. Matthes<sup>1</sup> (IC), Galina V. Nizova<sup>2</sup> and Georgiy B. Shul'pin<sup>2</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Rod. D. Pedro I, km 136, Pq. das Universidades, Campinas-SP, 13086-900, e-mail: [dalmo@puc-campinas.edu.br](mailto:dalmo@puc-campinas.edu.br); <sup>2</sup>Instituto Semenov de Químico-Física, Academia Russa de Ciências, ul. Kosygina, 4, Moscou 119991 Rússia.

Palavras Chave: oxidação, cicloexano, manganês.

## Introdução

A oxidação seletiva de alcanos é de grande interesse industrial. Neste trabalho estudou-se a oxidação de cicloexano catalisada pelo sistema Mn(IV) [L<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, L = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazociclo-nonano) (Mn-TMTACN), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e diferentes amino-ácidos como co-catalisadores, comparando-se com o sistema mais ativo descrito na literatura a base de ácido oxálico como co-catalisador<sup>1,2</sup>. Foi avaliada a conversão e seletividade obtidos para cicloexanol e cicloexanona.

## Resultados e Discussão

As reações foram efetuadas em um reator a 25°C. Em uma reação típica adicionou-se cicloexano (0,25 mol/L), ácido oxálico, ácido pirazínico ou ácido 2,3-dipirazínico (8x10<sup>-3</sup> mol/L), catalisador (5 x 10<sup>-5</sup> mol/L), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% aquoso (0,25 mol/L), nitrometano (0,069 mol/L, (padrão interno para posterior análise por cromatografia a gás -CG), completando-se o volume para 5 mL com acetonitrila. O sistema foi mantido sob agitação magnética, retirando-se alíquotas de diferentes tempos e adicionando-se trifetilfosfina para parar a reação. A trifetilfosfina, além de decompor o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, converte todo cicloexil-hidroperóxido, também formado na oxidação do cicloexano, em cicloexanol. Assim, o cicloexanol quantificado corresponde à soma do álcool obtido na reação com aquele obtido na decomposição do cicloexil-hidroperóxido. As reações foram analisadas por cromatografia gasosa. Foram testados dois novos co-catalisadores, ácido pirazínico (PCA) e ácido 2,3-dipirazínico (2,3-PDCA). Os resultados foram comparados com aqueles obtidos com ácido oxálico (AOx), que é o co-catalisador mais ativo descrito até o momento na literatura. Também foram determinadas as velocidades iniciais da reação (Wo), medindo-se a inclinação das retas obtidas com os pontos de menores tempos de reação das curvas obtidas. Na comparação das reações co-catalisadas por AOx e PCA, notou-se que o sistema com AOx apresenta maior formação de produtos após 10 horas de reação (0,045 contra 0,015 mol/L). Porém a velocidade inicial da reação (Wo) com o PCA foi cinco vezes maior, chegando ao valor de 0,0005,

contra 0,0001 mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> para o AOx, levando-se assim a uma maior formação de produtos nos primeiros minutos de reação. Já na comparação com a reação co-catalisada por ácido 2,3-PDCA, percebe-se que esta é ainda mais rápida, mostrando valores de Wo de 0,0007 mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>. Mesmo considerando-se que a reação com AOx ainda não terminou após 10 h, obtêm-se para ambos os sistemas (AOx e 2,3 DPCA) valores próximos no total de produtos após este tempo (cerca de 0,045 mol/L), mostrando que o 2,3-PDCA é um co-catalisador muito promissor, tendo em vista sua seletividade característica: verificou-se que o 2,3-PDCA leva a uma quantidade bem maior de cicloexanona comparada com os demais sistemas (seletividade para cetona de 60% com 2,3-DPCA, 15% com PCA e 10% com AOx). Parte desta cetona é provavelmente formada a partir da sobre-oxidação do cicloexanol, que tem sua concentração diminuída para maiores tempos de reação. Deve-se salientar que o valor comercial da cicloexanona é maior que o do cicloexanol. A alta atividade proporcionada pelo ácido 2,3-dipirazínico comparada com outros ácidos carboxílicos de estrutura similar, entre os quais o PCA, mostra que esse aminoácido possui uma estrutura específica, que se adapta ao centro ativo do catalisador, assemelhando-se ao princípio de ação das enzimas.

## Conclusões

O uso de 2,3 DPCA como catalisador leva a um sistema promissor, com maior velocidade inicial de reação e um total de produtos formados próximo do observado com AOx, o co-catalisador mais ativo descrito na literatura. Adicionalmente o 2,3 DPCA leva a uma quantidade de cicloexanona superior à obtida com o ácido oxálico.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e à Russian Basic Research Found. (06-03-32344-a).

<sup>1</sup>Woitiski, C.B., Kozlov, Yu. N., Mandelli, D., Nizova, G.V., Schuchardt U. e Shul'pin, G.B., *J Mol. Catal A: Chemical*, **2004** 222, 103

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>2</sup>Shul'pin, G. B., Nizova, G. V Kozlov, Y. N., Arutyunov, V. S., Santos, A. C. M., Ferreira A. C. T. e Mandelli, D., *J. Organometallic Chemistry*, **2005**, 690, 4498.