

Argila pilarizada como catalisador heterogêneo na oxidação de alcanos, álcoois e alquenos com H₂O₂

Anielle C. N. do Amaral¹ (IC), Wagner A. Carvalho¹, Georgiy B. Shul'pin² (PQ), Dalmo Mandelli¹ (PQ)*

¹Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Campinas, SP, Brasil, ²Instituto Semenov de Físico-Química, Academia Russa de Ciências, Moscou, Rússia. E-mail: dalmo@puc-campinas.edu.br

Palavras Chave: alcanos, alquenos, álcoois, montmorilonita K-10, oxidação, H₂O₂.

Introdução

A oxidação de hidrocarbonetos e álcoois é uma das áreas mais atrativas da química moderna. Neste trabalho mostramos, pela primeira vez, que uma argila pilarizada (montmorilonita K-10) é ativa na oxidação de alcanos, alquenos e álcoois com H₂O₂. Foram estudados parâmetros de atividade e seletividade, dando-se ênfase aos aspectos mecanísticos envolvidos nas reações.

Resultados e Discussão

Em uma reação típica adicionou-se o substrato (cicloexanol, cicloocteno, *n*-octano, dimetilcicloexano, ciclooctanol), H₂O₂ 70%, montmorilonita K-10 e acetonitrila (solvente). As reações foram efetuadas a 50°C ou 70°C. Alíquotas foram retiradas em diferentes tempos de reação, adicionando-se CH₃NO₂ (padrão interno para cromatografia gasosa – CG), além de trifetilfosfina (PPh₃) para decompor o H₂O₂ e parar a reação. A trifetilfosfina, além de decompor o H₂O₂, converte o ciclooctil-hidroperóxido, também formado na oxidação de ciclooctano, em ciclooctanol. Assim, o álcool quantificado corresponde à soma do produzido na reação com o proveniente da redução do ciclooctil-hidroperóxido pela PPh₃. O sistema se mostrou ativo na oxidação de álcoois, alquenos e alcanos. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Oxidação de diferentes substratos com H₂O₂ catalisada por montmorilonita

T (°C)	Substrato	Conv. (%)
70	cicloexanol	15
70	cicloocteno	17
70	cicloexano	6
70	ciclooctano	17
50	ciclooctano	8

Condições: 50 mg de catalisador; 2,7 mmol de substrato; 5,6 mmol de H₂O₂, 4,5 mL de acetonitrila, t = 1 h.

Na oxidação de cicloexanol foi obtida uma conversão de 15% após 30 minutos à 70°C, formando-se cicloexanona como produto principal. Cicloocteno foi

transformado para o respectivo epóxido com conversão de 17%, enquanto que

alcanos como cicloexano e ciclooctano são oxidados com conversões de 6 e 17%, respectivamente. Neste caso são formados os respectivos álcoois e peróxidos orgânicos como produtos principais. Também foi avaliado o efeito da temperatura de reação na oxidação de ciclooctano, observando-se uma diminuição na conversão de 17% para 8%, quando a temperatura diminui de 70°C para 50°C. Visando elucidar o mecanismo da reação, avaliou-se a seletividade na oxidação de *n*-octano, *cis* e *trans*-dimetilcicloexano (DMCH) catalisada por montmorilonita, comparando-se com um sistema na ausência de catalisador, onde o H₂O₂ é ativado com radiação na região do ultra-violeta (UV), gerando-se radicais OH, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Oxidação de diferentes alcanos com H₂O₂

Sistema	C(1):C(2):C(3):C(4)	<i>trans/cis</i>	
	<i>n</i> -octano	<i>cis</i> -DMCH	<i>trans</i> -DMCH
Montmorilonita ^a	1 : 6 : 6 : 5	0,6	1,4
H ₂ O ₂ -hv ^b	1:9:7:6	0,9	1,0

^acondições: 50 mg de catalisador; 2,7 mmol de substrato; 5,6 mmol de H₂O₂, 4,5 mL de acetonitrila t = 1 h, T=70°C. ^b T=20°C. DMCH=dimetil-cicloexano.

A distribuição de produtos com catalisador é similar à obtida na reação com H₂O₂ - hv, mostrando que oxidação ocorre, provavelmente, com a participação de radicais hidroxila. Porém, as razões *trans/cis* na oxidação dos DMCHs são bem distintas das obtidas com H₂O₂ - hv, sugerindo que as reações podem estar ocorrendo entre as lamelas do catalisador.

Conclusões

Montmorilonita se mostrou ativa como catalisador para oxidação de alcanos, alquenos e álcoois. As reações podem estar ocorrendo entre as lamelas da argila pilarizada. No caso dos alcanos, sugere-se a participação de radicais hidroxila no processo.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

FAPESP (02/08495-4, 06/03984-8, 05/51579-2, 06/03996-6), CNPq 300601/2001-8, 300984/2004-9, 478165/2006-4) e *Russian Basic Research Foundation* (06-03-32344-a).