

Oxidação de alcanos com H_2O_2 catalisada por titânio-silicato mesoporoso (Ti-MMM-2) em condições brandas

Anderson de Jesus Bonon¹ (IC), Dalmo Mandelli¹ (PQ), Oksana A. Kholdeeva² (PQ), Marina V. Barmatova² (PQ), Georgiy B. Shul'pin³ (PQ)*

¹Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Campinas, SP, Brasil, ²Instituto Boreskov de Catálise, Academia Russa de Ciências, Novosibirsk, Rússia, ³Instituto Semenov de Físico-Química, Academia Russa de Ciências, Moscou, Rússia. E-mail: gbsh@mail.ru

Palavras Chave: titânio-silicato, mesoporoso, oxidação, alcanos, catálise heterogênea, H_2O_2

Introdução

Recentemente foi demonstrado que um catalisador mesoporoso à base de Ti, Ti-MMM-2, é ativo na oxidação de compostos aromáticos, sulfetos e na epoxidação de alkenos. Neste trabalho o Ti-MMM-2 foi aplicado pela primeira vez na oxidação de alcanos. Diferentes hidrocarbonetos foram estudados dando-se ênfase aos aspectos mecanísticos envolvidos nas reações

Resultados e Discussão

O catalisador foi sintetizado e ativado como descrito na literatura¹. Transferiu-se o Ti-MMM-2 (9 a 15 mg) para um reator à 60°C com agitação magnética, contendo o substrato (ciclooctano ou outro alcano, 1,2 a 2,4 mmol), H_2O_2 70% aquoso (2,0 a 8,2 mmol) e acetonitrila (4,5 mL). Foram retiradas alíquotas com diferentes tempos, adicionando-se CH_3NO_2 (1,0 mmol, padrão interno para posterior análise por cromatografia gasosa) e trifetilfosfina (para reduzir o H_2O_2 e encerrar a reação). Foram estudados os efeitos das quantidades de ciclooctano, catalisador e oxidante, determinando-se a conversão e velocidade inicial das reações. Os principais produtos formados foram ciclooctil-hidroperóxido e ciclooctanol, além de traços de ciclooctanona. A maior conversão foi de 9%, utilizando-se 2,4 mmol de ciclooctano, 5,3 mmol de H_2O_2 e 9,2 mg de catalisador, contra um branco de 0,5%, após 24 horas de reação. A variação nos teores de substrato e catalisador mostrou que a velocidade inicial (W_0) é proporcional à quantidade destes compostos, enquanto que o H_2O_2 não tem influência em W_0 , como mostra a Figura 1. Já a conversão após 24 h diminui com o aumento do teor de substrato, ao contrário do H_2O_2 cujo aumento na concentração leva a uma maior quantidade de produtos, como mostrado na Figura 2. Para avaliar o mecanismo da reação foram feitas reações nas condições típicas substituindo o ciclooctano por *n*-heptano, *n*-octano, *iso*-octano, metil-ciclohexano, *cis* ou *trans* dimetil-cicloexano. A análise da sítio-seletividade e da estéreo-seletividade obtidas nestas reações sugere a participação de espécies do tipo Ti-OOH que gerariam radicais hidroxila no processo.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

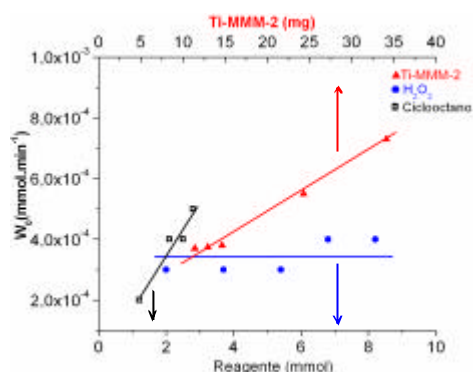


Figura 1. Oxidação de ciclooctano catalisada por Ti-MMM2: velocidade inicial (W_0) para diferentes quantidades de catalisador, H_2O_2 e ciclooctano.

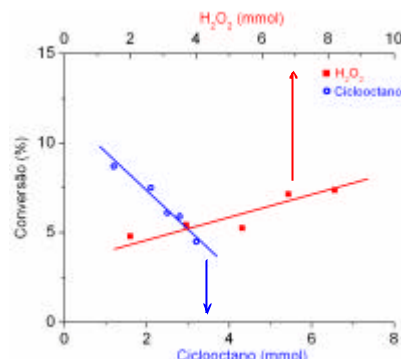


Figura 2. Oxidação de ciclooctano catalisada por Ti-MMM2: variação da conversão após 24 h para diferentes quantidades de ciclooctano e H_2O_2 .

Conclusões

O Ti-MMM-2 mostrou-se ativo na oxidação de hidrocarbonetos saturados. Os testes de seletividade sugerem que a reação ocorre provavelmente via espécies do tipo Ti-OOH.

Agradecimentos

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).

¹ Kholdeeva, O. A., Mel'gunov, M. S., Shmakov, A. N., Trukhan, N. N., Kriventsov, V. V., Zaikovskii, V. I., Malyshev M. E. e Romannikov, V. N., *Catal. Today* **2004**, 91–92, 205.