

Oxidação de alcanos catalisada por $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$: um sistema homogêneo ativo na ausência de metais de transição

Karyna C. Chiacchio¹ (IC), Yury N. Kozlov² (PQ), 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: oxidação, alcanos, alumínio, catálise homogênea, H_2O_2 .

Introdução

A atividade do sistema catalítico $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2$ para a epoxidação de olefinas foi recentemente descrita na literatura¹. No entanto não há dados sobre o uso deste catalisador na oxidação de alcanos, considerados como os gases nobres da química orgânica devido à estabilidade que possuem. Neste trabalho foi estudada a oxidação de ciclooctano com H_2O_2 catalisada por $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Outros hidrocarbonetos também foram estudados dando-se ênfase aos aspectos mecanísticos das reações.

Resultados e Discussão

As reações foram efetuadas em um reator termostaticado a 70°C. Em uma reação típica adicionou-se o substrato (ciclooctano, *n*-octano, *n*-heptano, iso-octano, cis e trans-dimetilcicloexano – 0,5 mol/L), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 a 5 mmol/L), H_2O_2 70% (1 mol/L), completando-se o volume para 5 mL com acetonitrila. Alíquotas foram retiradas em diferentes tempos de reação, adicionando-se CH_3NO_2 (padrão interno para cromatografia gasosa – CG), além de trifetilfosfina para decompor o H_2O_2 e parar a reação. Todas as misturas reacionais foram analisadas por CG². Foram estudados os efeitos de algumas variáveis como concentração de catalisador, substrato e oxidante. Também foram determinadas as velocidades iniciais da reação (W_0), calculada pela inclinação da reta nos pontos iniciais da curva “total de produtos x tempo”. Ao se variar a quantidade de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ observou-se que a conversão obtida é proporcional à quantidade de catalisador utilizada. Trabalhando-se com 5 mmol/L de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ obteve-se se valores de 29% de conversão após 24 h, sendo o ciclooctanol e ciclooctil-hidroperóxido os produtos majoritários. A ciclooctanona foi formada em menor quantidade. Quando se utilizou 0,5 mmol/L a conversão diminuiu para 14%, mas se obteve valores mais elevados de NT (número de *turnover* = mol produto/mol catalisador), próximos de 140, como mostrado na Figura 1.

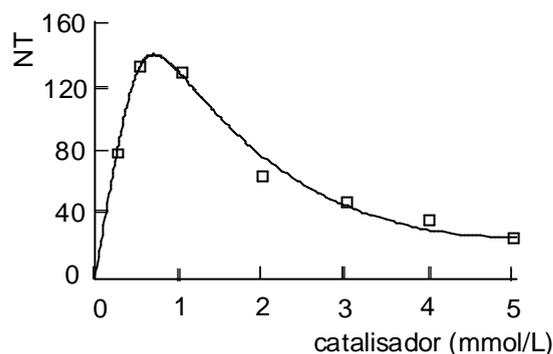


Figura 1: Avaliação do NT obtido através da variação de catalisador no ponto de 24 horas na oxidação de ciclooctano. NT (número de *turnover* = mol produto/mol catalisador).

Avaliou-se também a sítio ou a estereo-seletividade na oxidação de *n*-heptano, *n*-octano, iso-octano, cis e trans-dimetilcicloexano. A distribuição de produtos de oxidação entre os diferentes carbonos mostrou que a reação deve ocorrer com a participação de radicais hidroxila, provavelmente obtidos a partir da reação entre sítios ácidos do Al com o H_2O_2 .

Conclusões

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2$ é um sistema homogêneo ativo, livre de metais de transição e de baixo custo para a oxidação de alcanos.

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 Rinaldi, R., Fujiwara, F. Y., Schuchardt, U. *Catal. Commun.* **2004**, 215.

² Shul'pin, G. B., Guerreiro, M. C., Schuchardt, U. *Tetrahedron* **1996**, 52, 13051.