

Oxidação de hidrocarbonetos catalisada por $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$: aceleração da reação promovida pela adição de ácidos orgânicos e inorgânicos

Karyna C. Chiacchio¹ (IC), Dalmo Mandelli¹ (PQ)*, Georgiy B. Shul'pin² (PQ), Yury N. Kozlov² (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, alcenos, oxidação, catálise, alumínio, química-verde.

Introdução

Recentemente mostramos que catalisadores à base de alumínio, portanto livre de metais de transição, são ativos na epoxidação de alcenos e na hidroxilação de alcanos.^{1,2} Neste trabalho foi realizado o estudo cinético e mecanístico da oxidação de alcanos e alcenos catalisada por $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, avaliando-se o efeito da adição de ácidos orgânicos e inorgânicos como co-catalisadores.

Resultados e Discussão

As reações foram efetuadas em um reator termostatizado a 70°C. Em uma reação típica adicionou-se o substrato (0,5 M - ciclooctano, *n*-octano, dimetil-cicloexano ou cicloocteno), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, H_2O_2 70% (1,0 M), e o ácido (0,01 M), 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 excesso de trifetilfosfina (PPh_3) para decompor o H_2O_2 e interromper a reação. A PPh_3 , além de decompor o H_2O_2 , converte o ciclooctil-hidroperóxido (COHP), 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 COHP pela PPh_3 . As misturas reacionais foram analisadas por CG. Foram avaliados parâmetros de seletividade na oxidação de diferentes alcanos (tabela 1).

Tabela 1: Oxidação de diferentes alcanos com H_2O_2

Sistema	C1:C2:C3:C4	trans/cis	
	<i>n</i> -octano	cis-DMCH	trans-DMCH
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2^a$	1 : 6 : 6 : 5	0,8	0,8
$\text{H}_2\text{O}_2\text{-hv}^b$	1 : 9 : 7 : 6	0,9	1,0

^a reações na ausência de ácido como co-catalisador; ^b T=20°C. DMCH=dimetil-cicloexano.

A distribuição de produtos com catalisador é similar à obtida na reação com H_2O_2 – hv (um sistema gerador de radicais hidroxila) mostrando que oxidação ocorre, provavelmente, com a participação de radicais $\cdot\text{OH}$. Descobriu-se que certos ácidos aceleram a oxidação dos alcanos e aumentam o rendimento inicial dos produtos, como mostrado na tabela 2.

Tabela 2: Efeito da adição de ácidos na oxidação de ciclooctano catalisada por $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Ácido	Rendimento para ciclooctanol (%) ^a		
	15 min	1 h	24 h
-	0,5	2,6	23,7
HNO_3	8,5	20,0	21,0
ATF ^b	5,1	13	25,8
Oxálico	0,1	0,2	4,0
APC ^c	0,1	0,3	4,1

^a Rendimento obtido após a adição de PPh_3 ; ^b ATF = ácido trifluoroacético; ^c APC= ácido 2-pirazínico..

Ácido trifluoroacético (ATF) e HNO_3 são os melhores co-catalisadores, levando a um aumento de até 17 vezes na quantidade de álcool formado após 15 min. Ácidos capazes de formar complexos quelatos com o catalisador, como o ácido oxálico e 2-pirazínico, desativam fortemente o sistema. A adição de ácido também tem influência positiva em reações de epoxidação. Na ausência de ácido, o rendimento para epóxido na epoxidação de cicloocteno foi de 8% (32 h), enquanto na presença de ATF, esse rendimento foi de 15,5%, sendo que a velocidade inicial da reação foi cinco vezes maior.

Conclusões

A adição de ácidos como HNO_3 e ATF aumentam a atividade do sistema $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}_2$ na hidroxilação de alcanos. A reação deve ocorrer por meio de radicais hidroxila gerados no processo. A adição de ATF também acelera a epoxidação de alcenos.

Agradecimentos

FAPESP (02/08495-4, 06/03984-8, 05/51579-2, 06/03996-6), CNPq 300601/2001-8, 305014/2007-2, 478165/2006-4) e *Russian Basic Research Foundation* (06-03-32344-a) e a Faculdade de Química – PUC-Campinas.

¹ (a) Mandelli, D., van Vliet, M. C. A., Sheldon R. A. e Schuchardt U. *Appl. Catal A: General*, **2001**, 219, 209. (b) Rinaldi, R., Fujiwara, F. Y., Schuchardt, U. *Catal. Commun.* **2004**, 5, 333–337. (c) Silva, J. M. S., Vinhado, F. S., Mandelli, D., Schuchardt, U., Rinaldi, R., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 252, 186–193.

² Mandelli, D., Chiacchio, K. C., Kozlov, Y. N., Shul'pin, G. B. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 6693–6697.