Foto-oxidação verde de alcoóis com O₂/luz visível catalisada por sais de ferro na ausência de solvente

Dalmo Mandelli¹ (PQ)*, Mariane K. G. Bizarra¹ (IC), Lidia S. Shul'pina² (PQ), Georgiy B. Shul'pin³ (PQ)

¹ Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Rodovia D. Pedro I, km 136, Campinas, SP, 13086-900, Brasil; ² Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ulitsa Vavilova, dom 28, Moscou 119991, Rússia; ³ Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ulitsa Kosygina, dom 4, Moscou 119991, Rússia. E-mail: dalmo@puc-campinas.edu.br

Palavras Chave: oxidação, O₂, alcoóis, fotocatalise, ferro, química-verde

Introdução

A oxidação de compostos orgânicos com oxigênio molecular catalisada por complexos metálicos e ativadas por luz é um processo ambientalmente correto e tem sido muito estudado, pois abre a possibilidade de uso de energia solar na ativação destes sistemas.^{1,2} Neste trabalho descrevemos a oxidação de alcoóis para cetonas, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, usando sais de Ferro (FeCl₃ e FeBr₃) como catalisadores, O₂ como oxidante na presença de luz. Também foi avaliado o efeito do uso de cetonas como foto-sensibilizadores.

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em um reator cilíndrico (20°C) utilizando-se um baixo fluxo de O₂, borbulhado no meio, que continha o catalisador (FeCl₃.6H₂O – 4 x 10⁻⁴ M) e CH₃NO₂ (padrão interno para CG – cromatografia a gás – 0,37 M), completando-se o volume para 5 mL com o álcool a ser oxidado (isopropanol ou cicloexanol). Em algumas reações foi adicionado o foto-sensibilizador (propanona ou cicloexanona, 0,35 M). A irradiação foi feita com uma lâmpada fluorescente ($\lambda > 300$ nm, 500 W). Amostras foram retiradas com diferentes tempos e analisadas por CG (HP 5890 Série-II). Os resultados são mostrados na tabela 1:

Tabela 1: Foto-oxidação de alcoóis para cetonas catalisado por sais de ferro/O₂/luz

Reação Cat. ^a	Álcool	Sensibilizador	NT ^b	
			1 h	10 h
1 - FeCl ₃	Isopropanol	–	19	167
2 - FeBr ₃	Isopropanol	–	7	50
3 - FeCl ₃	Cicloexanol	–	5	37
4 - FeCl ₃	Cicloexanol	Cicloexanona	42	281 ^c
5 - FeCl ₃	Isopropanol	Cicloexanona	28	177
6 - FeCl ₃	Cicloexanol	Propanona	10	43

^a Cat = catalisador. ^b NT = número de *turnover* = mol produto/mol catalisador. ^c Descontando-se a quantidade de cicloexanona inicialmente adicionada como foto-sensibilizador.

A oxidação de isopropanol levou a formação de 67 mM de propanona, após 10 h de reação, o que corresponde a NT (número de *turnover* = mol produto/mol catalisador) de 167 (Reação 1). Uma

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

reação análoga, porém no escuro, foi realizada gerando uma quantidade bem menor de produto (apenas 5 mM) após 16 h. FeBr₃; mostrou-se menos ativo que o cloreto correspondente, levando a um NT de somente 50 após 10 h (Reação 2). Também foi testado o uso de cicloexanol como substrato, obtendo-se, na presença de FeCl₃, um NT de apenas 37 com 10 h de reação (Reação 3). Um resultado curioso, que deve abrir uma linha de pesquisa em foto-oxidação utilizando-se Fe, foi a descoberta do efeito benéfico da adição de cetona ao meio reacional. Desta forma a adição de cicloexanona aumenta em cerca de 8 vezes o total de produtos formados na oxidação de cicloexanol (NT após 10 h de 281, contra 37 – Reação 4). Para o isopropanol o efeito é bem menos significativo (NT após 10 h de 177 contra 167 - Reações 5 e 1, respectivamente). A adição de propanona também aumenta a atividade na oxidação de cicloexanol, mas em menor intensidade (Reação 6). Este tipo de comportamento é inédito para o Fe, sendo descrito apenas para sistemas à base de Cu na oxidação de alcanos, usando cetonas que são denominadas foto-sensibilizadores.³

Conclusões

O sistema FeCl₃/O₂/luz é ativo na oxidação de isopropanol para propanona, obtendo-se NT maiores que 200 após 10 h de reação. O cicloexanol leva a uma menor quantidade de produto (cicloexanona, NT = 37). Porém, quando se adiciona uma cetona como foto-sensibilizador no início da reação, a quantidade de produtos aumenta em até cerca de 8 vezes.

Agradecimentos

FAPESP (2005/51579-2, 2006/03996-6), CNPq (305014/2007-2, 478165/2006-4, 305014/2007-2), Russian Foundation for Basic Research (06-03-32344-a).

¹ Shilov A. E., Shul'pin G. B. *Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 2000.

² Shul'pin G. B. *Comptes Rendus, Chimie*, **2003**, 6, 163.

³ Shul'pin G. B., Bochkova M. M., Nizova G. V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 1465.