

Oxidação de glicerol em condições brandas catalisada pelo complexo de tetracobre(II) trietanolaminato utilizando-se diferentes oxidantes

Dalmo Mandelli (PQ),^{a,b*} Marina V. Kirillova (PQ),^c Alexander M. Kirillov (PQ),^c Wagner A. Carvalho (PQ),^a Armando J. L. Pombeiro (PQ),^c Georgiy B. Shul'pin (PQ)^d

^aCentro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Catequese, 242, Bairro Jardim, Santo André – SP – CEP 09090-400. ^bPontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Campus I, Rod. D. Pedro I, km 136, Pq. das Universidades, Campinas, SP, 13086-900. ^cCentro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, TU Lisbon, Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa, Portugal. ^dSemenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ulitsa Kosygina, dom 4, Moscou 119991, Rússia.

E-mail: dalmo.mandelli@uol.com.br

Palavras Chave: Glicerol, oxidação seletiva, di-hidroxiacetona, peróxidos, catálise homogênea, cobre

Introdução

A oxidação seletiva de GLI (glicerol) é um tópico de grande relevância, já que este composto é uma matéria-prima bio-renovável adequada para a produção de uma variedade de compostos orgânicos com aplicação na indústria química.¹ No entanto, as transformações seletivas do GLI são difíceis de serem realizadas devido à sua alta reatividade, bem como à fácil sobre-oxidação dos produtos primários formados como a di-hidroxiacetona (DHA). Estas limitações explicam os baixos rendimentos dos produtos de interesse (geralmente não superiores a 15%), bem como as seletividades e balanços de massas reduzidos na maioria dos sistemas catalíticos descritos. Recentemente observamos que o complexo de tetracobre(II) trietanolaminato $[\text{O}=\text{Cu}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_4(\text{BOH})_4][\text{BF}_4]_2$ (**1**) é ativo na oxidação de alcanos² e alcoóis³ sob condições brandas. Apresentamos aqui os resultados obtidos com este catalisador na presença de diferentes oxidantes na oxidação de GLI, com o objetivo de se obter altas seletividades para DHA.

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em condições brandas (25-70°C) na presença do complexo **1** e de diferentes oxidantes: t-BuOOH, H₂O₂, K₂S₂O₈ e ar/TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil), além de água e acetonitrila (opcional) como solventes. Foram avaliados o efeito da concentração de GLI, de oxidante e de catalisador, além da temperatura e tempo de reação. Foram obtidas conversões de GLI de até 10%, com seletividade para DHA de até 90% com os oxidantes H₂O₂, t-BuOOH e ar/TEMPO. Porém, na presença de K₂S₂O₈, o catalisador mostrou seletividade consideravelmente menor (25% de DHA), apesar de proporcionar um rendimento semelhante (12% de DHA). Nas reações com baixa seletividade foi observada a formação de ácidos fórmico e hidroxiaçético como subprodutos. As seletividades aumentaram significativamente com a utilização de menores quantidades de

oxidante chegando-se a rendimentos de 35% de DHA (baseados no oxidante) com o sistema 1/H₂O₂. Os rendimentos de DHA obtidos são comparáveis aos relatados para a desidrogenação de GLI para DHA, catalisada por complexos organometálicos de Ir,⁴ e para a oxidação de GLI catalisada pelo sistema heterogêneo Au/CeO₂/O₂.⁵ No entanto, esses processos apresentaram seletividades significativamente inferiores para DHA, em comparação com o nosso trabalho.

Conclusões

A versatilidade do catalisador **1** para a oxidação de diferentes substratos foi ampliada com o glicerol, fornecendo assim um dos primeiros exemplos da literatura para sua oxidação catalítica baseada em um sistema homogêneo. Apesar das dificuldades em se conseguir a transformação seletiva de GLI para DHA em condições brandas, todos os sistemas testados (1/H₂O₂, 1/t-BuOOH e 1/ar/TEMPO) são promissores e apresentam características diferentes e interessantes. No entanto seria necessária uma otimização adicional para se obter conversões de GLI mais elevadas.

Agradecimentos

CNPq (552774/2007-3, 305014/2007-2), FAPESP (2005/51579-2, 2006/03996-6), FCT (PPCDT, "Science 2007") e Fundação Calouste Gulbenkian (Portugal).

¹ Pagliaro, M.; Rossi, M. *The Future of Glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material*, RSC Publishing, Cambridge, **2008**.

² Kirillova, M. V.; Kozlov, Y. N.; Shul'pina, L. S.; Lyakin, O. Y.; Kirillov, A. M.; Talsi, E. P.; Pombeiro, A. J. L.; Shul'pin, G. B. *J. Catal.* **2009**, *268*, 26.

³ Figiel, P. J.; Kirillov, A. M.; Karabach, Y. Y.; Kopylovich, M. N.; Pombeiro, A. J. L. *J. Mol. Catal. A.* **2009**, *305*, 178.

⁴ Farnetti, E.; Kaspara, J.; Crotti, C. *Green Chem.* **2009**, *11*, 704.

⁵ Demirel, S.; Kern, P.; Lucas, M.; Claus, P. *Catal. Today* **2007**, *122*, 292.