

Oxidação de glicerol e 1-feniletanol catalisada por Mn(IV)–TMTACN–H₂O₂–ácido oxálico homogêneo e heterogêneo

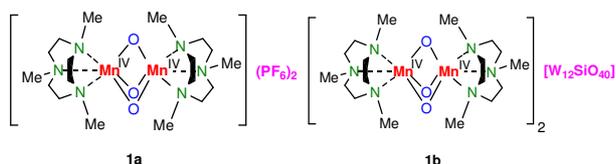
Wagner A. Carvalho (PQ),^a Lidia S. Shul'pina (PQ),^b Yuriy N. Kozlov (PQ),^c Dalmo Mandelli (PQ),^{a,d*} Georgiy B. Shul'pin (PQ)^c

^a Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Catequese, 242, Bairro Jardim, Santo André, SP, 09090-400. ^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, litsa Vavilova, dom 28, Moscou 119991, Rússia. ^c Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ulitsa Kosygina, dom 4, Moscou 119991, Rússia. ^d Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Campus I, Rod. D. Pedro I, km 136, Pq. das Universidades, Campinas, SP, 13086-900 dalmo.mandelli@uol.com.br

Palavras Chave: Glicerol, alcoóis, oxidação, catálise homogênea, catalisador suportado, peróxido de hidrogênio

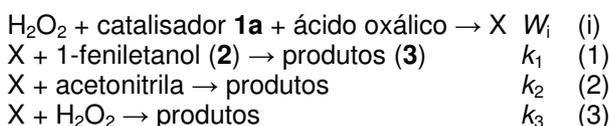
Introdução

A oxidação de glicerol é uma reação de grande importância sob o ponto de vista prático.^{1–3} As indústrias que utilizam óleos e gorduras como matéria-prima para a produção de biodiesel, ácidos graxos, alcoóis e sabões obtém o glicerol como subproduto. A di-hidroxiacetona (DHA) é o primeiro produto na cadeia de oxidação do glicerol, sendo um composto de alto valor agregado. Em continuação a estudos anteriores de nosso grupo na oxidação de alcanos com o sistema '1/ácido carboxílico/H₂O₂' onde **1** é o catalisador solúvel [LMn(O)₃MnL](PF₆)₂ (**1a**) ou heterogeneizado [LMn(O)₃MnL]₂[SiW₁₂O₄₀] (**1b**) (L = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, TMTACN)⁴, decidimos aplicar este sistema na oxidação de glicerol, testando também 1-feniletanol como substrato modelo para esta reação.



Resultados e Discussão

1-feniletanol foi oxidado pelo sistema homogêneo 'H₂O₂–**1a**–ácido oxálico' em acetonitrila ao ar, à temperatura ambiente, obtendo-se um número de *turnover* (NT = mol de acetofenona formada por mol de catalisador **1a**) de 15.000 após 3 h, o que corresponde a um rendimento de 94%. A frequência de *turnover* no início da reação foi de 7.400 h⁻¹. Baseado em estudos cinéticos estamos propondo o esquema abaixo que corresponde a uma oxidação competitiva do álcool:



A velocidade inicial da oxidação é mostrada na equação (4):

$$W_0 = \frac{d[\mathbf{3}]}{dt} = \frac{W_i}{1 + \frac{k_3[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{k_1[\mathbf{2}]_0}} \quad (4)$$

O sistema 'H₂O₂–**1a**–ácido oxálico' também foi aplicado na oxidação de glicerol. O produto principal foi a di-hidroxiacetona. Contudo, em alguns casos foi observada oxidação profunda, formando ácidos carboxílicos e CO₂. Nos processos catalisados pelo sistema heterogêneo **1b**, o rendimento dos produtos após 1 h não depende da quantidade do catalisador, comportamento similar ao observado na oxidação de 1-feniletanol. Assim, pode-se assumir que esta independência ocorre devido à agregação do catalisador heterogêneo, que leva a uma diminuição da superfície ativa.

Conclusões

Este trabalho mostra, pela primeira vez, que ambos catalisadores **1a** e **1b** podem ser usados de forma eficiente na oxidação de 1-feniletanol e glicerol.

Agradecimentos

CNPq (552774/2007-3, 478165/2006-4, 305014/2007-2), FAPESP (2006/03996-6, 2006/03984-8).

¹ B. Sels, E. D'Hondt e P. Jacobs, "Catalytic Transformation of Glicerol", in *Catalysis for Renewables*, G. Centi, R.A. van Santen (Eds.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2007**, 223–255.

² C.-H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan e G.Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 527.

³ A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski e F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, 10, 13.

⁴ G. B. Shul'pin, M. G. Matthes, V. B. Romakh, M. I. F. Barbosa, J. L. T. Aoyagi e D. Mandelli, *Tetrahedron* **2008**, 64, 2143.