

Oxidação verde de cicloexanol catalisada por Mn-TMTACN/TBHP

Nathalia Rodrigues Cattaccini¹ (IC)*, Georgiy B. Shulpin² (PQ), Wagner Alves Carvalho¹ (PQ), Dalmo Mandelli¹ (PQ)

¹Fundação Universidade Federal do ABC, UFABC, Rua Santa Adélia, 166, Bairro Bangu, Santo André, São Paulo, Brasil, ²Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, dom 4, Moscow 119991, Russia. E-mail: nathalia.cattaccini@ufabc.edu.br

Palavras Chave: oxidação, alcoóis, catálise homogênea, TBHP, Mn-TMTACN

Introdução

A oxidação de hidrocarbonetos, alcoóis e produtos naturais com doadores de oxigênio, como peróxido de hidrogênio, hidroperóxidos de alquila e perácidos é uma importante área da química, e muitos processos industriais são baseados nessas reações.¹ Para catalisar essas reações são utilizados derivados de metais de transição à base de Mn, Fe, Cu, Os entre outros.¹ Para fins mecanísticos, neste trabalho foi estudada a oxidação de cicloexanol com hidroperóxido de *tert*-butila como agente oxidante. Como solvente utilizou-se acetonitrila, Mn(IV) [L₂Mn₂O₃](PF₆)₂, L = 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclo-nonano) - (Mn-TMTACN) como catalisador homogêneo e ácido oxálico como co-catalisador. A cicloexanona formada é usada como matéria-prima na fabricação de *nylon*.

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em um reator termostatizado a 50 °C. Os componentes da reação foram colocados nas seguintes concentrações: cicloexanol 0,27 mol/L, ácido oxálico 0,02 mol/L, Mn-TMTACN 5 x 10⁻⁵ mol/L, e nitrometano 0,50 mol/L (padrão interno para cromatografia gasosa, CG); completando-se com acetonitrila até 5,0 mL de meio reacional. As alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo mostrados na tabela e diluídas em 1 mL de acetonitrila, adicionando trifetilfosfina para decompor o *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) e parar a reação. Todas as misturas reacionais foram analisadas por CG, utilizando-se uma coluna de polietileno-glicol acoplada a um detector por ionização em chamas. A concentração de TBHP e a temperatura foram variadas, obtendo-se os resultados mostrados na tabela 1. Pode-se observar que, com o aumento da temperatura, o rendimento da reação aumenta, independentemente do tempo. Com o aumento da concentração do agente oxidante TBHP e do tempo de reação também há o aumento do rendimento reacional. Foi feita uma curva cinética da reação que levou a maior quantidade de produtos (TBHP = 1,1 mol/L, T = 60 °C, rendimento para cicloexanona de 70% após 24 h). O resultado é mostrado na figura 1.

Tabela 1: oxidação de cicloexanol catalisada por Mn-TMTACN/TBHP

T (°C)	TBHP (mol/L)	Rendimento para cicloexanona (%)		
		1h	6h	24h
50	0,2	7	23	44
50	0,3	11	36	60
60	0,3	20	41	62
60	1,1	35	55	70

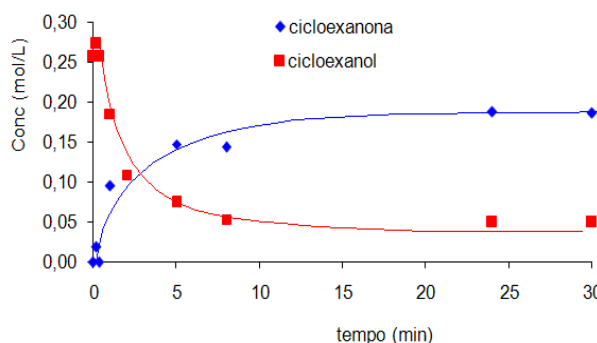


Gráfico 1: oxidação de cicloexanol catalisada por Mn-TMTACN/TBHP: concentração de cicloexanol e cicloexanona em função do tempo.

Verifica-se que a reação praticamente termina após 5 h, quando são obtidos 0,16 mol/L de cetona (rendimento de 59%). O balanço de massa é próximo de 90%, indicando uma boa sistemática de quantificação e uma reação seletiva para a cetona de interesse.

Conclusões

O sistema Mn-TMTACN é ativo para oxidação de cicloexanol usando *tert*-butil hidroperóxido como agente oxidante. Nas próximas etapas serão realizados estudos cinéticos para se compreender o mecanismo envolvido na reação.

Agradecimentos

Ao CNPq/PIBIC pelo apoio financeiro

¹ A. E. Shilov e G. B. Shulpin, *Chem Rev.*, 2007, 97, 2879