

Oxidação de alcanos catalisada por sistemas livres de metais de transição à base de Ga.

Raquel Vieira Busto¹ (IC)*, Cezar Augusto Ramos da Silva¹ (PG), Wagner Alves Carvalho¹ (PQ), Georgiy B. Shulpin² (PQ), Paolo P. Pescarmona³ (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, ³Centre for Surface Chemistry and Catalysis, K.U. Leuven, Kasteelpark Arenberg 23, 3001 Heverlee, Belgium. E-mail: raquel.busto@aluno.ufabc.edu.br

Palavras Chave: oxidação, alcanos, gálio, catálise homogênea, H₂O₂.

Introdução

A oxidação de alcanos é uma das áreas de estudo mais atrativas da química moderna. Estes hidrocarbonetos saturados são muito inertes e os rendimentos obtidos em sua oxidação são normalmente baixos. Mesmo na indústria estes processos são tipicamente efetuados com baixas conversões, para se minimizar a sobre-oxidação dos produtos (álcoois e cetonas), mais reativos que o reagente. Recentemente mostramos que sistemas livres de metais de transição, à base de alumínio (Al₂O₃), são ativos nesta reação¹. Posteriormente foi mostrado que sistemas à base de gálio (Ga₂O₃) também catalisam a epoxidação de alquenos², mas não há nada na literatura sobre o uso deste metal na oxidação de hidrocarbonetos saturados. Neste trabalho está sendo mostrado pela primeira vez que catalisadores homogêneos à base de Ga são ativos na oxidação de alcanos, avaliando-se o efeito da adição de ácidos na atividade destes sistemas.

Resultados e Discussão

As reações foram efetuadas em um reator a 70°C. Em uma reação típica adicionou-se ciclooctano (0,5 mol/L), catalisador (1 mmol/L), ácido trifluoracético (TFA, 0,01 mol/L), H₂O₂ 70%, 1 mol/L e completou-se o volume para 5 mL com acetonitrila. Alíquotas foram retiradas em diferentes tempos de reação, adicionando-se CH₃NO₂ (padrão interno para cromatografia gasosa – CG), além de trifetilfosfina para decompor o H₂O₂ e parar a reação. Todas as misturas reacionais foram analisadas por CG, utilizando-se uma coluna capilar polar de polietileno-glicol (SGE BP-20, 30 m, 250 µm, 0,25 µm) e um detector por ionização em chamas. Foram estudados dois catalisadores à base de gálio, Ga(NO₃)₃ e Ga(ClO₄)₃, avaliando-se o efeito da adição de TFA à reação. Os resultados são mostrados na tabela 1. Observou-se que a adição de Ga aumenta significativamente a quantidade de produtos. Na ausência de catalisador e de TFA o

Tabela 1. Oxidação de ciclooctano catalisada por Ga-H₂O₂

Catalisador	TFA	Ciclooctanol (mmol/L)	
		3h	24h
Ausente	Ausente	0,04	0,2
Ausente	Presente	0,05	0,3
Ga(NO ₃) ₃	Ausente	0,3	2,3
Ga(NO ₃) ₃	Presente	0,6	3,2
Ga(ClO ₄) ₃	Ausente	0,8	2,6
Ga(ClO ₄) ₃	Presente	4,9	9,1

Ciclooctano (0,5 mol/L), catalisador (1 mmol/L), ácido trifluoracético (TFA - 0,01 mol/L), solvente acetonitrila, T = 70°C

máximo de álcool obtido, após 24 h, foi de 0,2 mmol/L. A adição de Ga aumenta em até 13 vezes o total de álcool formado (após 24 h) chegando a 2,6 mmol/L na presença de Ga(ClO₄)₃. A adição de TFA não altera o total de produtos na ausência de catalisador. Porém, na presença de gálio observa-se o dobro de ciclooctanol para Ga(NO₃)₃ e cerca de 6 vezes mais para Ga(ClO₄)₃ (após 3 h de reação), sendo que após 24 h de reação observa com este último catalisador 9,1 mmol/L de álcool.

Conclusões

Catalisadores à base de Ga são ativos na oxidação de alcanos, sendo um dos poucos exemplos da literatura de sistemas livres de metais de transição ativos neste tipo de reação.

Agradecimentos

Ao CNPq/PIBIC pelo apoio financeiro

¹ D. Mandelli, K. C. Chiacchio, Y. N. Kozlov e G. B. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 6693.

² P. P. Pescarmona, K. P. F. Janssen, P. A. Jacobs, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 6562.