

Competição entre sítios de oxidação e epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Dalmo Mandelli¹ (PQ)*, Rafaella T. Buratto² (IC), Yuriy N. Kozlov³ (PQ), Georgiy B. Shul'pin³ (PQ)

¹Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Santo André, SP, Brasil, ²Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Campinas, SP, Brasil, ³Instituto Semenov de Físico-Química, Academia Russa de Ciências, Moscou, Rússia. E-mail: dalmo.mandelli@ufabc.edu.br

Palavras Chave: Oxidação, catálise, química verde.

Introdução

A oxidação de compostos orgânicos é uma área atrativa da química moderna, pois leva à obtenção de produtos como álcoois, cetonas e epóxidos que são aplicados em diversos ramos industriais, como na fabricação de fármacos, de plásticos e de fragrâncias. Além disso, o estudo de catalisadores dentro do contexto da química verde é especialmente interessante, pois procura realizar processos já implementados na indústria de forma a agredir menos o meio ambiente.¹⁻³ Neste trabalho estudou-se a competição entre sítios de oxidação e epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Salienta-se que há poucos dados na literatura envolvendo este tipo de reação usando metais que não sejam de transição como catalisadores.⁴

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em um sistema composto de três partes: placa de aquecimento com termostato eletrônico (constante em 80°C), balão reacional e condensador. Em uma reação típica adicionou-se cicloocteno (**1**, 0,52 mol.L⁻¹), além de acetonitrila (para se ter um volume final de 5 mL). Após 30 min em banho, foram adicionados uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ em H_2O_2 70% de modo a se obter concentrações finais de 0,002 mol.L⁻¹ e 0,88 mol.L⁻¹, respectivamente. Utilizou-se nitrometano como padrão interno para análise por cromatografia gasosa, CG). Foram retiradas alíquotas, adicionando-se trifetilfosfina (PPh_3) para decompor o H_2O_2 parando a reação. A análise dos produtos foi feita por CG em coluna de polietileno glicol (30 m x 250 μm x 0,25 μm) e detector por ionização em chamas. A identificação foi feita por injeção de amostras autênticas ou por meio de cromatografia à gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Os resultados obtidos, ainda no início da reação (após 4 h), são mostrados na figura 1. O produto que se forma em maior quantidade é o epóxido (**2**), com 6,3 mmol/L, seguido da 2-hidroxi-ciclooctanona (**3**) com 3,0 mmol/L. Este composto pode ter sido formado via abertura do epóxido levando ao diol, que poderia ter sido novamente oxidado à cetona. Outra hipótese seria a hidratação do 3-hidroperoxi-ciclooct-1-ene (**4**), formado via sítios ativos de

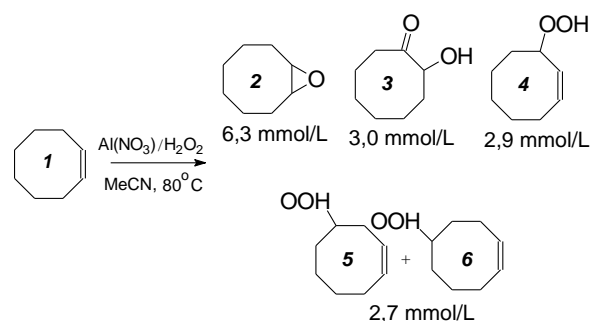


Figura 1: produtos formados na epoxidação/oxidação de cicloocteno catalisada por $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

oxidação. Estes sítios também poderiam ter levado à formação de 4-hidroperoxi-ciclooct-1-ene (**5**) e o 5-hidroperoxi-ciclooct-1-ene (**6**), obtidos aqui numa concentração de 2,7 mmol/L (seus picos não se separam completamente no CG). No entanto, um teste realizado utilizando o epóxido (**2**) como substrato, em condições idênticas à reação com cicloocteno (**1**), levou majoritariamente a estes hidroperóxidos (**5**) e (**6**) como produtos, mostrando que outro mecanismo, ainda desconhecido, está envolvido na formação destes compostos. Produtos de oxidação saturados, como ciclooctil-hidroperóxido e ciclooctanol são formados em menores quantidades. Estudos cinéticos, variando-se as concentrações de todos os reagentes estão sendo conduzidos.

Conclusões

O sistema catalítico $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ é ativo para a epoxidação e para oxidação de cicloocteno. Sítios catalíticos distintos devem estar envolvidos nos processos. Estudos cinéticos estão sendo conduzidos para se propor os mecanismos envolvidos nas reações.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, Fapic/Reitoria PUC-Campinas.

¹ Arends, I. W. C. E.; Sheldon R. A., *Topics in Catalysis*, **2002**, 19, 133.

² Lane, B. S.; Burgess, K., *Chemical Reviews*, **2003**, 103, 2457.

³ Grigoropoulou, G.; Clark, J. H.; Elinga, J. A., *Green Chem.* **2003**, 5, 1.

⁴ Rinaldi, R.; Fujiwara, F. Y.; Schuchardt, U., *Catalysis Communications*, **2004**, 5, 333.