

Oxidação e Foto-oxidação de cicloexanol com FeCl_3 e ácido 2-pirazínico

Raquel V. Busto^{1*} (IC), Dalmo Mandelli¹ (PQ), Georgiy B. Shulpin² (PQ), Wagner A. Carvalho¹

¹ Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC. Rua Santa Adélia, 166. Bairro Bangu. Santo André – SP – Brasil. CEP: 09210-170, ² Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, dom 4, Moscow 119991, Russia.

* e-mail: raquelvi90@hotmail.com

Palavras Chave: oxidação, foto-oxidação, alcoóis, cloreto de ferro(III), peróxido de hidrogênio.

Introdução

A oxidação de alcoóis primários e secundários a aldeídos e cetonas é fundamental em síntese orgânica, mas muitos processos não utilizam oxidantes ambientalmente amigáveis¹. Recentemente, vários trabalhos foram publicados sobre a oxidação de alcoóis com oxigênio molecular (O_2) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por metais de transição. A utilização de ferro é uma alternativa mais barata e menos tóxica, além de estar altamente disponível para a síntese de escala industrial de química fina². As reações de oxidação ativadas por luz à temperatura ambiente são atrativas do ponto de vista prático e ambiental, uma vez que há possibilidade da utilização de energia solar para ativação do sistema³. Neste trabalho estudou-se a oxidação de cicloexanol com H_2O_2 utilizando-se cloreto de ferro(III) (FeCl_3) como catalisador das reações. Foi avaliado o efeito da adição de ácido 2-pirazínico (PCA) como co-catalisador.

Resultados e Discussão

As reações foram efetuadas em um reator a 60°C. Em uma reação típica foram adicionados cicloexanol (0,5 mol/L), FeCl_3 (1×10^{-4} mol/L), PCA (1×10^{-4} a 4×10^{-4} mol/L), H_2O_2 70% (0,5 mol/L), CH_3NO_2 (padrão interno para cromatografia gasosa – CG, 0,37 mol/L) e completou-se o volume para 5 mL com acetonitrila. Alíquotas foram retiradas em diferentes tempos de reação, adicionando-se trifetilfosfina para decompor o H_2O_2 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. Avaliou-se o efeito da adição de PCA à reação; os resultados são ilustrados na Tabela 1. A presença de luz leva ao aumento do NT (número de turnover, mol de produto/mol de catalisador) de 284 para 472. A adição de PCA também aumenta a eficiência do sistema, principalmente na ausência de luz, levando o NT de 284 (na ausência de PCA) para um máximo de 493 (razão Fe:PCA=1:2). Na presença de luz o PCA também melhora a atividade

Tabela 1. Resultados obtidos para a oxidação de cicloexanol com H_2O_2 , FeCl_3 e PCA após 6 h de reação.

PCA ¹	Luz	[Produto] ¹		NT ⁴	Velocidade inicial ⁵	
		ona ²	diol ³		ona ²	diol ³
0,0	Não	12,1	11,2	284	0,074	0,084
0,1	Não	17,8	16,8	403	0,104	0,102
0,2	Não	22,8	20,2	493	0,155	0,134
0,3	Não	21,9	21,0	486	0,210	0,197
0,4	Não	22,6	19,2	471	0,239	0,208
0,0	Sim	20,3	20,2	472	0,108	0,118
0,1	Sim	18,5	16,9	418	0,107	0,100
0,2	Sim	25,0	23,5	556	0,223	0,219
0,3	Sim	23,9	22,6	530	0,132	0,192
0,4	Sim	23,4	23,1	530	0,137	0,127

Cicloexanol (0,5 mol/L), FeCl_3 (1×10^{-4} mol/L), H_2O_2 70% (0,5 mol/L), solvente acetonitrila, T = 60°C. ¹ em mmol/L, ² cicloexanona, ³ mistura de cicloexan-1,3-diol e cicloexan-1,4-diol, ⁴ Número de Turnover (incluindo outros produtos minoritários), ⁵ em mmol/Lmin

do Fe, mas em menor intensidade, com o NT passando de 472 para 556 (razão Fe:PCA=1:2). Este resultado sugere que a principal ativação do sistema seria devido a um efeito fotoquímico.

Conclusões

O sistema FeCl_3 - H_2O_2 é ativo na oxidação e foto-oxidação de cicloexanol obtendo-se números de turnover maiores que 500. O uso de luz aumenta os rendimentos em até 80%. O ácido 2-pirazínico (PCA) se mostrou um co-catalisador eficiente para este sistema catalítico, levando a um número de turnover máximo de 556 para uma razão Fe:PCA = 1:2.

Agradecimentos

À FAPESP (Processo 2011/09362-7) e à UFABC.

¹ B.M. Trost and I. Fleming, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon Press, UK, 1991, p 7.

² L.S. Shul'pina, D. Veghini, A.R. Kudinov and G.B. Shulpin, *React. Kinet. Catal. Lett.* 88, 2006, p. 157.

³ Franz, G. e Sheldon, R. A., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Elvers, B., Hawkins, S e Shulz G. (eds.), VCH, Weinheim, 1991, Vol A 18, p. 261-311.