

Estudo do efeito de átomos retiradores de elétrons sobre o processo de oxidação de derivados fluorados do álcool benzílico induzida pela ressonância plasmônica superficial de nanopartículas de ouro

Paula Lopes¹ (PG), Julio Eduardo Paiva Sena-Maia (PG)¹, Christian Marcelo Paraguassú Checchi^{1,3} (PG), Aurélio B. Buarque Ferreira¹ (PQ), Dari Cesarin-Sobrinho¹ (PQ)*, José Carlos Netto-Ferreira^{1,2} (PQ).

*dari@ufrj.br

¹Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFRRJ. Rodovia BR-465, Km 07-Seropédica - Rio de Janeiro 23890-000 - Brasil.

²Divisão de Metrologia Química, Lamoc, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Inmetro

³Intituto Federal Fluminense, Coordenação de química, Campus Campos, Centro.

Palavras Chave: nanopartícula de ouro, ressonância plasmônica superficial, álcool benzílico.

Introdução

A oxidação de álcoois é uma das reações mais utilizadas do ponto de vista industrial. No entanto, vários métodos empregados estão sendo vistos como de alto impacto ambiental. Visando estabelecer rotas alternativas a esse processo, podemos citar aquelas que empregam como agentes oxidantes o peróxido de hidrogênio em solução aquosa o qual se enquadra no conceito de química verde. Uma série de métodos baseados nesse conceito vem sendo amplamente estudados e entre eles podemos destacar a utilização de processos oxidativos mediados pela ressonância plasmônica superficial de nanopartículas de ouro.¹ Sendo assim decidiu-se estudar os efeitos de átomos retiradores de elétrons (Figura 1) e qual seria a sua influência sobre a reatividade do processo de oxidação por peróxido de hidrogênio mediada pela ressonância plasmônica superficial de nanopartículas de ouro (NPAu).

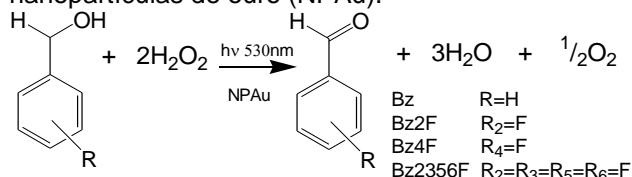


Figura 1. Reação de oxidação para os compostos estudados

Resultados e Discussão

As nanopartículas de ouro coloidais foram sintetizadas pelo método de redução do cloreto áurico com citrato de sódio.² Foram obtidas nanopartículas, como pode ser constatado pelo espectro na região do UV/Visível (Figura 2), com um máximo de absorção para a sua banda plasmônica a 523 nm.

As amostras usadas para a catálise mediada pela plasmônica foram preparadas usando uma solução de 3 mL com concentração aproximada de 13 nM de NPAu, ao qual foram adicionados 10 µL do respectivo álcool e 40 µL de H₂O₂ a 25%_{aq} (V/V) e irradiadas por um período de tempo de 24 horas em um reator fotoquímico composto de 4 Power Leds (10 W) emitindo em 530 nm. A reação foi acompanhada por CG-FID.

Os valores encontrados (Tabela 1) indicam uma diminuição na eficiência do processo de oxidação com o aumento do número de átomos de flúor. Segundo a proposta mecanística pela qual a reação se processa via a formação de um radical cetila, a presença de átomos de flúor torna esse mecanismo menos eficiente¹ e, como consequência, ocorre uma diminuição do rendimento da reação, o que pode ser comprovado pela falta de reatividade de oxidação quando da presença de 4 átomos de flúor como substituintes para o derivado Bz2356F.

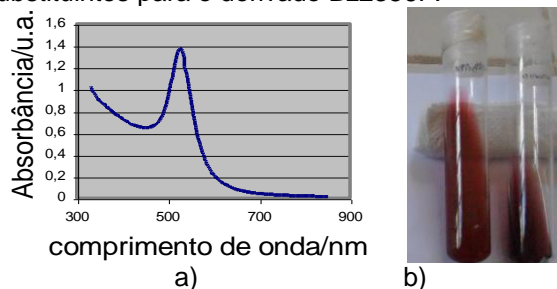


Figura 2. a) Espectro de absorção na região do UV-Visível para a solução coloidal de NPAu b) solução coloidal de NPAu.

Tabela 1 Resultado encontrado para a reação de oxidação dos derivados do álcool benzílico com tempo de irradiação de 24 horas.

	% aldeído	% álcool
Bz	45	55
Bz2F	5	95
Bz4F	4	96
Bz2356F	0	100

Conclusões

A reação de oxidação de álcoois benzílicos mostrou-se nesse caso ser altamente sensível à eletronegatividade dos átomos substituintes o que vem a ratificar o mecanismo proposto na literatura.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFRRJ e FAPERJ.

¹ Hallett-Taplei, G. L. et al, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 10784..

² Turkevich J., et al. *Faraday Soc.*, **1951**, 11, 59.