

Oxidação catalítica de alcanos catalisada por Mn-TMTACN/H₂O₂: uso de água como solvente e a participação da acetonitrila na reação.

Henrique M. N. de Lima^{1*} (IC), Thais M. M. Silva¹ (PG), Wagner A. Carvalho¹ (PQ), Georgiy B. Shul'pin², Rochel M. Lago³ (PQ), Aluir Dias Purceno⁴ (PQ), Dalmo Mandelli¹ (PQ).
*e-mail: henrique.mnl@hotmail.com

¹ Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Av. dos Estados, 5001, Bangu, Santo André SP, Brasil. ² Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, dom 4, Moscou, Rússia. ³ Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brasil. ⁴ CTIT Empreender, Av. Antonio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Palavras Chave: oxidação, catálise, hidrocarbonetos.

Introdução

A oxidação de alcanos é um tópico de grande importância na química [1]. Um dos oxidantes preferenciais nesses processos é o H₂O₂, na presença de um solvente orgânico, por exemplo, acetonitrila, para miscibilizá-lo com o alcano. Neste trabalho foi estudada a oxidação de ciclooctano e *n*-hexano, ambos em meio orgânico e aquoso. O catalisador estudado foi um complexo de Mn(IV), o [L₂Mn₂O₃] (PF₆)₂, L = 1, 4, 7-trimetil-1, 4, 7-triazociclononano (Mn-TMTACN). Foi avaliado o efeito da adição de um emulsificante heterogêneo nanoestruturado à base de Fe/SiO₂, para tentar favorecer a miscibilização do substrato e oxidante.

Resultados e Discussão

As reações foram feitas à 25 °C em um reator de vidro de 10 mL com os seguintes reagentes: ciclooctano ou *n*-hexano (0,25 mol.L⁻¹), ácido oxálico (0,05 mol.L⁻¹), Mn-TMTACN (5x10⁻⁵ mol.L⁻¹) e uma mistura a acetonitrila/água como solvente (3,7 mL, variando a proporção de acetonitrila/água). Em seguida adicionou-se 0,125 mL de H₂O₂ 30% aq. (0,25 mol.L⁻¹) dando início à reação. Alíquotas foram retiradas em diferentes tempos até 7 h; em cada alíquota foi adicionada trifenilfosfina para parar a reação e 200 µL de nitrometano (0,4 mol.L⁻¹), como padrão interno, para quantificação por CG (HP Shimadzu 2010). Nas reações com o emulsificante, 5 mg deste material foi previamente tratado com água em ultrassom. Em seguida a suspensão foi transferida para o meio reacional. Estes compósitos magnéticos anfífilos são obtidos por meio do crescimento das nanofibras de carbono na superfície da sílica impregnada com Fe. Observou-se uma drástica queda ao se adicionar água à acetonitrila como solvente na oxidação de ciclooctano (Tabela 1), provavelmente relacionada à dificuldade do contato entre o substrato e o

Tabela 1. Oxidação de ciclooctano: efeito da adição de água como solvente

tempo (h)	solvente		
	MeCN Rend. (%)	MeCN:H ₂ O 1:1 Rend. (%)	MeCN:H ₂ O 1:1* Rend. (%)
1	10	2	2
3	25	4	4
7	36	7	7

*reação com 5 mg surfactante.

oxidante no sistema bifásico. O único produto observado foi o ciclooctanol. A adição do emulsificante não melhorou a conversão. Dados cinéticos anteriores [1] mostram que a acetonitrila deve estar envolvida na reação, provavelmente via formação de intermediários oxidantes [2]. A formação do intermediário ácido peroxi-carboximídico ocorre, mas em pequena proporção, já que foram encontrados apenas traços do subproduto de sua decomposição (acetamida). Avaliou-se ainda a atividade e regioselectividade do sistema na oxidação de *n*-hexano. Os alcoóis lineares foram os produtos majoritários. Após 6 h número de *turnover* (NT, mol produto/mol catalisador) foi de 860. A proporção normalizada [1] dos produtos de oxidação nos carbonos 1, 2 e 3 foi de 1:40:40, típica de sistemas não-radicalares.

Conclusões

Mn-TMTACN é um catalisador ativo na oxidação de alcanos. A presença de MeCN como solvente é relevante e este deve participar da reação. A adição de emulsificante não afetou a atividade quando se utilizou uma mistura MeCN:H₂O como solvente. A regioselectividade na oxidação de *n*-hexano sugere a oxidação via mecanismo não-radicalar.

Agradecimentos

CNPq (472130/2012-9, 303828/2010-2) e UFABC

¹ Shulpin, G. B. *Mini-Rev. Org. Chem.*, **2009**, 6, 95.

² Payne, G. B., Deming, P. H. e Williams, P. H., *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 659.