

A Ciência e os caminhos do desenvolvimento

Avaliação de reações de cloração e bromação de hidrocarbonetos saturados promovida pelo sistema cobre(II)/ácidos halocianúricos

Eduardo da Silva Neves, Leonardo Munaldi Lube, Carlos R. R. Matos, Christiane Fernandes Horn, Adolfo Horn Jr.

A química verde tem levado ao desenvolvimento de processos químicos ambientalmente amigáveis, resultando na minimização dos gastos energéticos e a substituição do uso de produtos perigosos (corrosivo, explosivo e/ou tóxico). Neste aspecto, o desenvolvimento de sistemas catalíticos é incentivado pelas diretrizes da química verde. Recentemente, descrevemos um novo sistema de cloração do cicloexano usando o ácido tricloroisocianúrico (TCCA) como agente halogenante e um complexo mononuclear de cobre(II) atuando como catalisador levando a conversão do cicloexano em clorocicloexano com rendimentos de $32,0 \pm 1,0\%$ e $44,7 \pm 0,4\%$ a 25°C e 50°C , respectivamente. O presente trabalho apresenta a identificação e quantificação dos produtos obtidos nas reações de cloração e bromação do cicloexano e n-hexano por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (GC-MS) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H). O meio reacional com volume final de $2,0 \text{ cm}^3$ é composto por substrato:oxidante:catalisador na razão de 1000:1000:1 eq e é catalisado por um sal de cobre(II). A quantificação dos produtos clorados (clorocicloexano, 1-clorohexano (C_1Cl), 2-clorohexano (C_2Cl) e 3-clorohexano (C_3Cl)) e bromados (bromocicloexano, 1-bromohexano (C_1Br), 2-bromohexano (C_2Br) e 3-bromohexano (C_3Br)) foi feita por RMN ^1H utilizando os valores de integração das áreas dos hidrogênios dos produtos e dos padrões de integração (dimetilformamida ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$), clorofórmio (CH_3Cl) e dibromometano (CH_2Br_2)) a fim de investigar a confiabilidade e reprodutibilidade do método analítico. O padrão de integração (dimetilformamida) foi escolhido por apresentar menor variação entre as análises e as conversões obtidas foram de $29,2 \pm 2,5\%$ ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$), $3,0 \pm 0,2\%$ (C_1Cl), $16,2 \pm 3,0\%$ (C_2Cl), $11,1 \pm 2,2\%$ (C_3Cl) e $18,0 \pm 4,0\%$ ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$), $2,3 \pm 0,1\%$ (C_1Br), $16,1 \pm 3,2\%$ (C_2Br) e $10,0 \pm 1,0\%$ (C_3Br) a 50°C por 24h. Esses produtos foram identificados por GC-MS. Os dados obtidos revelam que tanto o ácido tricloroisocianúrico (TCCA) como o ácido dibromoisocianúrico (DBCA) podem ser utilizados como agente halogenantes dessas reações. As análises de RMN ^1H facilitaram o cálculo de conversão substrato/produto em menor tempo de análise, portanto se apresenta como um método importante para a avaliação do processo de catálise.

Palavras-chave: Química verde, Catálise homogênea, Hidrocarbonetos saturados

Instituição de fomento: CNPq, CAPES, FAPERJ, UENF