

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

**OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO POR *terc*-BUTIL
HIDROPERÓXIDO CATALISADA POR COMPLEXOS
DE FERRO(III) E COBRE(II) SOLÚVEIS EM
CICLOEXANO**

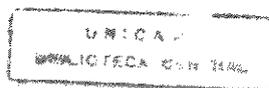
TESE DE DOUTORADO

AUTOR: RICARDO PEREIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. ULF SCHUCHARDT

Ulf Schuchardt

1997



UNIDADE BC
L. CHAMADA: 1/Unicamp
P414
C D
PREÇO R\$ 11,00
DATA 13/12/97
N.º CPD

CM-00104021-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

P414^e Pereira, Ricardo
Oxidação de cicloexano por *tert*-butil hidroperóxido
catalisada por complexos de ferro(III) e cobre(II) solúveis
em cicloexano - Campinas, [SP : s.n], 1997.

Orientador: Ulf Schuchardt.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Cicloexano. I. Schuchardt, Ulf. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Índice

Resumo		i
Abstract		ii
1	Introdução	1
2	Objetivos	25
3	Experimental	26
3.1	Reagentes, solventes e preparação dos complexos de cobre(II) e ferro (III) solúveis em meio apolar	26
3.2	Oxidação de cicloexano sob refluxo	26
3.3	Oxidação de cicloexano sob pressão de oxigênio	27
3.4	Acompanhamento cinético da oxidação de cicloexano	28
3.4.1	Sob refluxo	28
3.4.2	Sob pressão de oxigênio	28
3.5	Reações acumulativas	28
3.6	Oxidação de cicloexano na presença dos produtos de oxidação	28
3.7	Oxidação de cicloexano sob atmosfera de argônio	29
3.8	Oxidação de cicloexano por di-<i>terc</i>-butil peroxioxalato	29
3.8.1	Síntese do di-<i>terc</i>-butil peroxioxalato	29
3.8.2	Oxidação de cicloexano por di-<i>terc</i>-butil peroxioxalato	30
3.9	Oxidação de cicloexano por 1-fenil-2-hidroperoxi-2-metilpropano (FHMP) catalisada por Fe(tma)₃	30
3.9.1	Síntese do brometo de alquila	30
3.9.2	Oxidação de cicloexano por FHMP catalisada por Fe(tma)₃	31
3.10	Oxidação de cicloexano em presença de azo-bis(isobutiro)nitrila	31
3.11	Análise dos peróxidos totais por iodometria	32

3.11.1	Padronização da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L	32
3.11.2	Determinação da concentração total dos peróxidos	33
3.12	Extrações e esterificações	33
3.12.1	Esterificações	33
3.12.2	Extrações	33
3.13	Análises cromatográficas	34
3.13.1	Equipamentos	34
3.13.2	Colunas	34
3.13.3	Condições das análises	34
3.13.4	Quantificação dos produtos	35
3.13.5	Quantificação do TBHP e do hidroperóxido de cicloexila (CHHP)	35
3.14	Análise espectrofotométrica da mistura reacional	36
3.15	Definições para número de <i>turnover</i> , seletividade e conversão	36
3.16	Reprodutibilidade dos resultados	36
4	Resultados e Discussão	39
4.1	Solubilidade dos complexos utilizados como catalisador	39
4.2	Influência da temperatura sobre a atividade catalítica	40
4.3	Influência do oxigênio molecular no número de <i>turnover</i>	45
4.4	Influência do catalisador sobre a atividade do sistema	49
4.5	Influência da adição de ligantes nitrogenados sobre a atividade catalítica	53
4.6	Influência da quantidade de TBHP sobre o número de <i>turnover</i>	55
4.7	Oxidação de cicloexano utilizando azo-bis(isobutiro)nitrila como iniciador	56
4.8	Acompanhamento cinético da oxidação de cicloexano sob	59

	refluxo e sob pressão de oxigênio	
4.8.1	Oxidações sob refluxo	59
4.8.2	Oxidações sob pressão de oxigênio	62
4.9	Reativação do sistema com a adição de novas porções de oxidante	64
4.10	Identificação e semi-quantificação dos produtos de sobre-oxidação	69
4.11	Desativação do sistema em função da presença dos produtos de oxidação	73
4.12	Estudos mecanísticos	77
4.12.1	Geração de radicais <i>terc</i>-butoxi por decomposição térmica do di-<i>terc</i>-butil peroxioxalato	77
4.12.2	Oxidação de cicloexano por 1-fenil-2-hidroperoxi-2-metilpropano em presença de Fe(III)	82
5	Conclusões	87
6	Repercussão do trabalho	88
7	Bibliografia	89
	Apêndices	I

Índice de Figuras

Figura 1	<i>Cluster</i> de ferro isolado de uma mistura piridina-ácido acético	21
Figura 2	Oxidação de cicloexano sob pressão de O ₂	27
Figura 3	Sistema utilizado na oxidação de cicloexano por AIBN	32
Figura 4	Variação da quantidade de produtos e do número de <i>turnover</i> em função da quantidade de catalisador	52
Figura 5	Quantidades de produtos e número de <i>turnover</i> em função do tempo de reação. Catalisador: [Cu(en) ₂](NO ₃) ₂ , refluxo.	60
Figura 6	Quantidades de produtos e número de <i>turnover</i> em função do tempo de reação. Catalisador : Fe(tma) ₃ , refluxo	61
Figura 7	Quantidades de produtos e número de <i>turnover</i> em função do tempo de reação. Catalisador: [Cu(en) ₂](NO ₃) ₂ , pressão de oxigênio (25 bar)	62
Figura 8	Quantidades de produtos e número de <i>turnover</i> em função do tempo de reação. Catalisador : Fe(tma) ₃ , pressão de oxigênio (25 bar).	63
Figura 9	Reação acumulativa. Catalisador: Cu(tma) ₂ , refluxo, 70°C, 10 mmol de TBHP a cada 24 h.	65
Figura 10	Reação acumulativa. Catalisador: Fe(tma) ₃ , refluxo, 70°C, 10 mmol de TBHP a cada 24h.	66
Figura 11	Reação acumulativa sob pressão. Cu(tma) ₂ , 25 bar de oxigênio, 70°C, 10 mmol de TBHP a cada 24 h.	67
Figura 12	Influência dos produtos e do ligante em excesso sobre a atividade catalítica. Catalisador: Fe(tma) ₃	74
Figura 13	Influência dos produtos e do ligante em excesso sobre a atividade catalítica. Catalisador: Cu(tma) ₂	75

Figura 14	Mecanismo de oxidação de alcanos pela enzima Citocromo P450	78
Figura 15	Formação de cloreto de cicloexila e cicloexanol a partir da espécie $Fe^V=O$	81
Figura 16	Ativação do FMPH pelo catalisador de ferro(III)	82
Figura 17	Formação da espécie $Fe^{IV}=O$ a partir do peróxido metálico.	84
Figura 18	Mecanismo proposto para a oxidação de cicloexano por TBHP catalisada por complexos solúveis de ferro(III) ou cobre(II)	86

Índice de Esquemas

Esquema 1	Formação de espécies oxometálicas	9
Esquema 2	Espécies formadas na decomposição de peróxido de hidrogênio pelo sistema Fenton.	10
Esquema 3	Oxidação de hidrocarbonetos. (a) baixa e (b) alta temperatura	40
Esquema 4	Autooxidação de hidrocarbonetos em fase líquida	46

Índice de Tabelas

Tabela 1	Reatividade em função da força da ligação YO-H e energia de dissociação de substratos orgânicos R-H	6
Tabela 2	Classificação das enzimas, reação catalisada e exemplos	16
Tabela 3	Sistemas oxidativos da família Gif	20
Tabela 4	Reprodutibilidade das reações de oxidação de cicloexano por TBHP em presença de complexos solúveis em cicloexano	37
Tabela 5	Resultados estatísticos obtidos a partir da Tabela 4	38
Tabela 6	Compostos utilizados como iniciadores em oxidações	42
Tabela 7	Entalpia da ligação X-H de alguns substratos orgânicos	43
Tabela 8	Influência da temperatura sobre a eficiência e o número de <i>turnover</i> (NT).	44
Tabela 9	Influência da presença de oxigênio na a eficiência e no número de <i>turnover</i>	47
Tabela 10	Influência da variação da pressão de oxigênio sobre o número de turnover	48
Tabela 11	Influência do catalisador na atividade do sistema.	50
Tabela 12	Oxidação de cicloexano por TBHP na presença de ligantes nitrogenados.	53
Tabela 13	Influência da quantidade de TBHP no número de <i>turnover</i>	55
Tabela 14	Quantidades de TBHP e CHHP (em mmol) presentes no final da reação	68
Tabela 15	Produtos de sobre-oxidação e de acoplamento identificados por CG/EM.	70
Tabela 16	Produtos de oxidação do cicloexano, conversão, número de <i>turnover</i> e seletividade em reações sob refluxo	71

Tabela 17 Produtos de oxidação de cicloexano, conversão, número de *turnover* e seletividade em reações sob pressão de oxigênio. 72

Apêndices

Apêndice I	Espectros infravermelho dos complexos sintetizados	I
Apêndice II	Análise elementar (CHN) dos complexos sintetizados) obtidas com analisador elementar Perkin-Elmer 2400	VII
Apêndice III	Espectros UV-visível do catalisador e da mistura reacional	VIII
Apêndice IV	Espectros de RMN- ¹ H	X
Apêndice V	Espectros de massas dos produtos de sobre-oxidação	XIV
Apêndice VI	Cromatogramas da amostra e do extrato etéreo	XVII
Apêndice VII	Solubilidade dos complexos em cicloexano à temperatura ambiente	XIX

OXIDAÇÃO DE CICLOEXANO POR *terc*-BUTIL HIDROPERÓXIDO CATALISADA POR COMPLEXOS DE FERRO(III) E COBRE(II) SOLÚVEIS EM CICLOEXANO

Autor: Ricardo Pereira

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C. Postal 6154 - 13083-970 - Campinas, SP.

Sumário

A oxidação de cicloexano por *terc*-butil hidroperóxido em presença de $\text{Fe}(\text{tma})_3$, $\text{Fe}(\text{fod})_3$, $\text{Cu}(\text{tma})_2$ e $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ foi estudada sob refluxo e sob pressão de 25 bar de O_2 a 70°C durante 24 h. Os catalisadores de ferro produziram principalmente cicloexanol e cicloexanona, enquanto os catalisadores de cobre formaram também quantidades significativas de cicloexeno. Observaram-se também produtos de sobre-oxidação em menor quantidade. A seletividade nas reações sob refluxo foi superior a 90%, com conversões médias de 4% para ferro e 5% para cobre. Sob pressão de 25 bar de oxigênio, a seletividade foi em média de 80% e a conversão entre 9 e 11%. Os melhores resultados sob refluxo e sob pressão de oxigênio foram obtidos com os catalisadores de cobre, com seletividades de 97 e 91% e conversões de 5 e 10,9%, respectivamente. Com catalisadores de ferro, cicloexanona e cicloexanol foram observados desde o início da reação, enquanto com catalisadores de cobre inicialmente detectou-se principalmente cicloexeno. Após 24 h de reação, todo o hidroperóxido foi consumido e a reativação do processo depende da adição de nova porção. A desativação dos sistemas ocorre em função da coordenação irreversível dos produtos de sobre-oxidação aos centros metálicos. Radicais *terc*-butoxi, formados a partir da decomposição catalítica do hidroperóxido, abstraem hidrogênio do cicloexano produzindo radicais cicloexil que reagem com oxigênio molecular. Os produtos finais são obtidos pelo desproporcionamento e pela abstração de hidrogênio do radical cicloexilperoxi.

CYCLOHEXANE OXIDATION BY *tert*-BUTYL HYDROPEROXIDE CATALISED BY SOLUBLE IRON(III) AND COPPER(II) COMPLEXES

Author: Ricardo Pereira

Adviser: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C. Postal 6154 - 13083-970 - Campinas, SP.

Summary

Cyclohexane oxidation by *tert*-butyl hydroperoxide in the presence of Fe(tma)₃, Fe(fod)₃, Cu(tma)₂ and [Cu(en)₂](NO₃)₂ was studied under reflux and under an oxygen pressure of 25 bar at 70°C. The iron catalysts produced cyclohexanone and cyclohexanol as main products, while the copper catalysts form cyclohexene as well. Over-oxidation products were formed in minor amounts. Under reflux, the selectivity for one, ol and ene was higher than 90%, with conversions of 4% and 5% for iron and copper catalysts, respectively. Under an oxygen pressure, the selectivity was around 80% and the conversions between 9 and 11%. The best results under reflux and under oxygen pressure were found for the copper catalysts, with 97 and 91% selectivities and 5 and 10,9% conversions, respectively. With the iron catalysts, cyclohexanone and cyclohexanol were detected from the beginning of the reaction, while the copper catalysts initially produced only cyclohexene. After 24 h, the reaction stopped due the decomposition of hydroperoxide. The reactivation of the process required addition of fresh portions of oxidant. The catalysts deactivated by complexation with the polar over-oxidation products. Mechanistic studies indicated that the *tert*-butoxy radicals, formed by metal catalytic decomposition of the hydroperoxide, abstracts a hydrogen of the cyclohexane, producing alkyl radicals which react with molecular oxygen forming an cyclohexylperoxy radical. The final products were formed by disproportionation and hydrogen abstraction of the cyclohexylperoxy radical.

1- Introdução

As necessidades energéticas surgidas após o advento da Revolução Industrial no sec. XVIII impulsionaram o desenvolvimento de tecnologias relacionadas aos combustíveis fósseis. Com o desenvolvimento da química orgânica a partir da primeira metade do sec. XIX, o petróleo e o carvão passaram a ser considerados como fonte de insumos para a obtenção de novas substâncias e novos materiais. A separação dos diversos componentes do petróleo permitiu a identificação de diversos tipos de funções orgânicas que se caracterizam por sua reatividade específica. Uma parte considerável da mistura petrolífera é composta por hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos mais simples (alcanos), formados ligações sigma carbono-hidrogênio e/ou carbono-carbono, estão entre as substâncias orgânicas menos reativas. Devido à dificuldade de funcionalização, a principal utilidade destes compostos é a geração de energia através da queima em presença de oxigênio. Por outro lado, com o esgotamento das reservas de petróleo previsto para o próximo século, o uso de alcanos como fonte de insumos para a indústria química tornou-se a alternativa mais lógica. Portanto, a descoberta de métodos para a conversão dos hidrocarbonetos saturados em compostos funcionalizados representa um desafio tecnológico inserido dentro do contexto econômico de otimização dos recursos naturais. Alguns processos industriais importantes utilizam hidrocarbonetos saturados como material de partida, como a produção de cicloexanona e cicloexanol a partir da reação do cicloexano com oxigênio molecular. Estes produtos são utilizados na síntese de Nylon 6 e Nylon 6,6 e cerca de 10^6 tn de cicloexano são convertidas anualmente no mundo. No Brasil, esta reação é feita pela Nitrocarbono S.A., utilizando sais de cobalto(II), pressão de O_2 de 10 bar e temperaturas de $160^\circ C$. Devido às condições drásticas utilizadas, a seletividade do processo é baixa e, para obter menor quantidade de subprodutos, a reação deve ser interrompida, obtendo-se conversões máximas de

4%, com seletividade de 80%, o que implica na reciclagem de 30 tn de cicloexano para cada tn de produto, demonstrando a baixa eficiência do processo.

As ligações covalentes C-H nos hidrocarbonetos saturados são resultantes da pequena diferença de eletronegatividade entre estes átomos. Do ponto de vista da química orgânica, a eliminação de hidrogênio ou sua substituição por um átomo mais eletronegativo (O, N, S, P, halogênios) é chamada **oxidação** ¹. As transformações oxidativas das funções orgânicas, como a conversão de álcoois em aldeídos que por sua vez podem ser oxidados a ácidos carboxílicos estão entre os processos mais importantes em termos industriais ou acadêmicos. A maioria dos processos utilizados são catalisados por complexos metálicos. A oxidação catalítica envolve processos em fase líquida (homogêneos e enzimáticos) e em fase gasosa (heterogêneos). Outros sistemas oxidativos não catalíticos são empregados em reações de polimerização térmica ou fotoquímica, mas as reações catalisadas são normalmente preferidas, em função da diminuição da energia de ativação do processo induzida pelo catalisador. A primeira observação do fenômeno da catálise oxidativa foi feita por Davy ² em 1820 na conversão de etanol em ácido acético em presença de platina. Atualmente, entre os processos mais importantes industrialmente, estão a oxidação do *p*-xileno para ácido tereftálico catalisada por acetato de cobalto(II) e o processo Wacker de produção de acetaldeído a partir de etileno ¹. Os hidrocarbonetos também podem ser oxidados em presença de substâncias inorgânicas em quantidades estequiométricas como $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, OsO_4 , etc. Entretanto, a preferência por processos ecologicamente adequados tem contribuído para o declínio de seu uso.

Os processos de oxidação biológica estão entre as reações mais eficientes conhecidas. Os dois tipos de processos oxidativos observados em meio biológico são:

- a fermentação, que permite o crescimento de microorganismos a partir da decomposição metabólica de diversos substratos. Este tipo de processo pode ser bastante complexo, envolvendo várias etapas que requerem cofatores sintetizados

pelo próprio organismo e a adição de nutrientes como nitrogênio, fósforo e oligoelementos essenciais;

- a conversão enzimática envolve reações específicas no interior das células, com a presença de quantidades estequiométricas dos cofatores requeridos. Embora a maioria dos processos industriais de origem biológica sejam fermentações, o estudo das conversões enzimáticas tem despertado interesse em função da possibilidade de investigação mecanística do processo.

Oxidações de hidrocarbonetos por oxigênio molecular

A combinação do oxigênio molecular com substratos orgânicos tem sido estudada desde que Lavoisier³ descobriu a necessidade da presença de ar para a combustão. A molécula de dióxigênio apresenta propriedades especiais em função de sua configuração eletrônica. Faraday³ observou a atração de oxigênio molecular (gasoso, líquido ou sólido) por componentes magnéticos, evidenciando a existência de um dipolo permanente na molécula. Com o desenvolvimento da teoria dos orbitais moleculares e o auxílio de técnicas espectroscópicas, Wheland⁴ previu que a configuração mais estável do O₂ no estado fundamental corresponde ao estado triplete, com um par de elétrons desemparelhados. Esta distribuição eletrônica, confirmada por Herzberger⁵, caracteriza o oxigênio molecular como um birradical altamente reativo. Porém, em virtude dos substratos orgânicos serem moléculas singlete, a combinação direta com ³O₂ apresenta uma barreira de energia muito alta. Esta baixa reatividade é muito importante em termos biológicos, visto que espécies químicas altamente reativas são normalmente nocivas aos organismos vivos. A limitada reatividade e a baixa solubilidade em meio aquoso foram fatores que impulsionaram o desenvolvimento de mecanismos ativos de solubilização, transporte e de ativação do oxigênio molecular no interior dos organismos. O aparecimento de espécimes

que utilizam o oxigênio molecular como agente oxidante nos processos respiratórios só tornou-se possível após o aparecimento das primeiras formas de vida capazes de realizar o processo de fotossíntese (algas verdes), que surgiram numa época onde a atmosfera do planeta era composta quase exclusivamente por substâncias redutoras. O aumento da concentração de O₂ livre na atmosfera permitiu a geração de ozônio que se acumulou nas mais altas camadas da estratosfera, formando uma barreira eficiente contra os raios ultra-violeta de alta energia e permitindo o desenvolvimento de formas de vida na superfície terrestre. Portanto, o oxigênio molecular presente na atmosfera é resultante da atividade biológica de organismos primitivos que modificaram o meio ambiente redutor através da decomposição fotossintética da água ⁶. A redução do oxigênio molecular produz diversas espécies intermediárias reativas (eq. 1).



A interconversão destas espécies através da transferência de elétrons depende do meio e das condições do processo. As espécies iônicas apresentam um forte caráter nucleofílico em reações de substituição enquanto as espécies radicalares (especialmente o radical hidroxil) são responsáveis pela oxidação de uma grande variedade de substratos, formando álcoois, cetonas, epóxidos e ácidos. Os oxiânions também apresentam propriedades redutoras e basicidade de Brønsted, mas a reatividade destas espécies é determinada pelo pKa e pelo potencial de oxidação, que são fortemente afetados pela energia de solvatação aniônica da matriz solvente. A interação entre radicais derivados da reação acima com hidrocarbonetos em fase líquida ou gasosa leva à formação de radicais alcoxi ou peroxi que iniciam uma reação em cadeia, cujos produtos finais dependem da estabilidade relativa dos intermediários radicalares. Um exemplo de processo radicalar de oxidação é a combustão de substratos orgânicos, normalmente iniciada por radicais HO[·] (ou HOO[·]) e propagada por [·]O-O[·] e [·]O[·]. As etapas iniciais

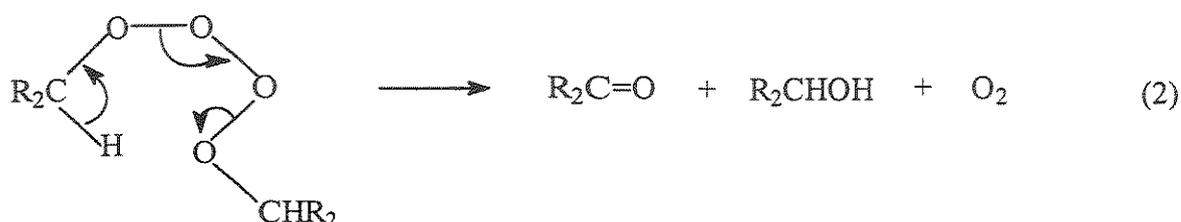
são altamente exotérmicas, acelerando o ciclo de autoxidação (isto é, geração de novos radicais a partir da interação de espécies ativas com o substrato, num processo autoalimentado) a níveis incontroláveis para formar como produtos finais as espécies mais estáveis CO , CO_2 e H_2O . Em termos biológicos, a autoxidação e a peroxidação de lipídeos, gorduras e ácidos graxos são normalmente iniciadas com a formação de radicais carbônicos a partir da abstração de hidrogênio por $\text{HO}\cdot$ da ligação C-H. A velocidade destas reações depende da energia da ligação C-H. Enquanto compostos aromáticos possuem energia tão elevada que os produtos obtidos são normalmente resultantes de adição, os hidrocarbonetos saturados sofrem abstração de hidrogênio formando radicais alquil. A Tabela 1 mostra o potencial reativo dos radicais oxigenados $\text{YO}\cdot$ em função da energia livre de dissociação da ligação YO-H e a energia de dissociação dos hidrocarbonetos R-H⁶.

Tabela 1 - Reatividade em função da força da ligação YO-H e energia de dissociação de substratos orgânicos R-H ⁶.

radical	Dissociação	ΔG^0_{298} (kJ/mol)	Dissociação	ΔG^0_{298} (kJ/mol)
YO·	YO-H		R-H	
HO·	HO-H	-464	H-Met	-439
O·	O-H	-456	H-n-Prop	-418
·O	O-H	-410	H-c-Hex	-398
<i>t</i> -ButO·	<i>t</i> -ButO-H	-406	H-But	-389
MeO·	MeO-H	-402	H-CH ₂ -Ph	-368
PhO·	PhO-H	-331	H-(<i>c</i> -C ₆ H ₇)CHD	-305
HOO·	HOO-H	-343	H-C(O)Ph	-364
O ₂ ·	·OOH	-301	H-Ph	-464
·O ₂	·OOH	-213	H-SH	-381
<i>t</i> -ButOO·	<i>t</i> -ButOO-H	-347	H-SMe	372
MeOO	MeOO-H	-343	H-SPh	347
·MeC(O)O·	MeC(O)O-H	-410	H-OPh	360

A energia livre da quebra homolítica da ligação R-H em presença de radicais YO· é igual a diferença entre a energia livre de formação da ligação YO-H e a entalpia de dissociação da ligação R-H. A energia de ativação do acoplamento entre radicais é normalmente igual a zero ⁶, o que implica que a formação de radical alquilperoxi a partir da reação entre R· e ·O-O· ocorre em alta velocidade ($k > 10^9$ (mol/L)⁻¹seg⁻¹). Sob pressões parciais de O₂ acima de 100 mmHg, a etapa lenta da autoxidação é a abstração de hidrogênio do hidrocarboneto pelo radical alquilperoxi⁷. Os radicais alquilperoxi são relativamente estáveis e persistentes, abstraindo preferencialmente o hidrogênio ligado mais fracamente. A seletividade destes radicais é similar a de átomos de

bromo na bromação radicalar de substratos orgânicos. Utilizando 2-metil-pentano como substrato, estabeleceu-se que as velocidades relativas de ataque a ligações C-H primárias, secundárias e terciárias aumentam na ordem de 1:30:300, respectivamente⁸. A reatividade dos radicais peroxi é fortemente dependente de sua estrutura e é influenciada por efeitos estéricos e pela polaridade do meio. A presença de grupos doadores de elétrons em posições α leva um aumento na reatividade, o que pode ser constatado comparando-se os resultados obtidos com radicais acilperoxi (grupo carbonila eletrodoador) e com radicais alquilperoxi. A etapa de terminação ocorre através da combinação entre os radicais alquilperoxi, formando tetróxidos. A decomposição destes tetróxidos depende da estrutura do grupo alquil⁹. Assim, radicais originários de grupos alquil primários e secundários sofrem disproporcionamento para álcool e um composto carbonílico por um mecanismo cíclico conhecido como terminação de Russel (eq 2)⁹

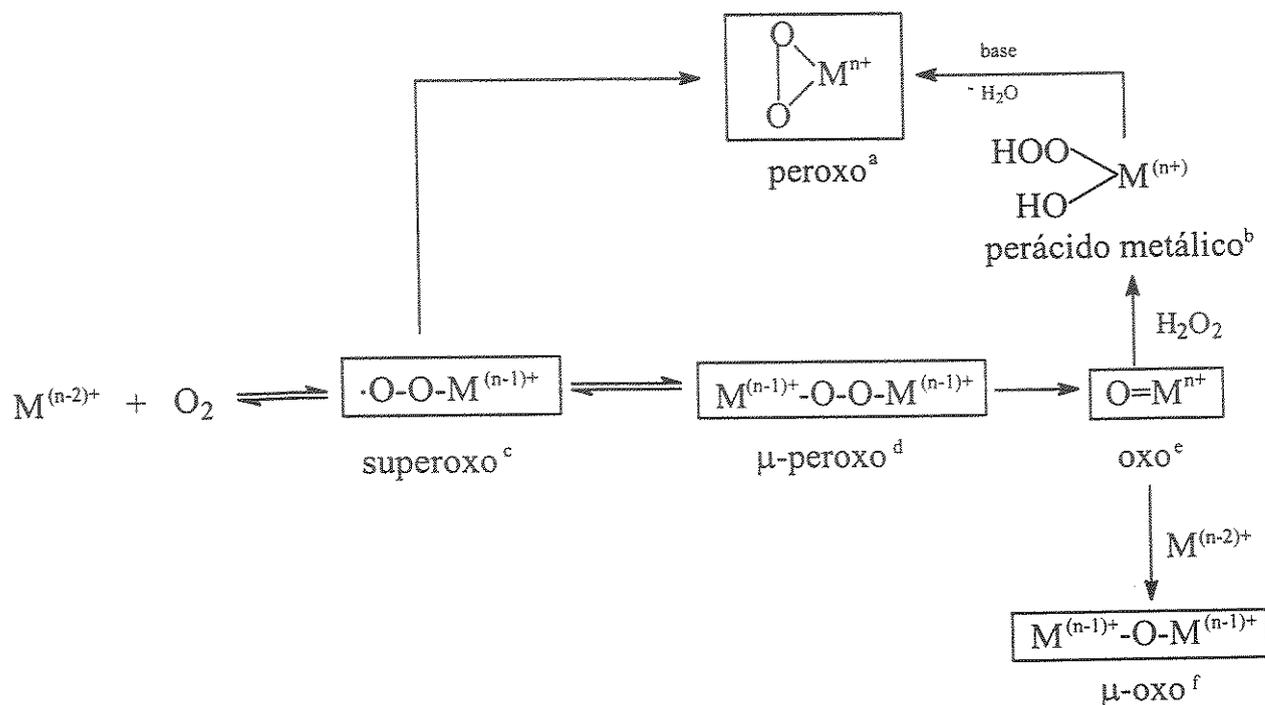


Por outro lado, a decomposição de radicais alquilperoxi terciários produz dialquilperóxidos e oxigênio molecular. A termólise destes dialquilperóxidos permite a propagação da reação em cadeia, o que implica que a velocidade da etapa de terminação é muito maior para radicais primários e secundários¹.

A autoxidação de olefinas pode ocorrer através da abstração de hidrogênio formando radicais alílicos ou pela adição do radical alquilperóxi à ligação dupla. Após a adição, o radical β -alquilperoxi pode sofrer uma decomposição unimolecular produzindo um epóxido e um radical alcoxi ou pode reagir novamente com O_2 , gerando poliperóxidos. As percentagens relativas de adição e de abstração dependem basicamente da estrutura da olefina e da pressão de O_2 ¹⁰.

Uma das principais características do oxigênio é sua capacidade de reagir com todos os elementos, com exceção dos gases nobres, para formar moléculas contendo ligações covalentes. A solubilização de O_2 nos hidrocarbonetos permite que uma porcentagem destes compostos sofra autooxidação, gerando hidroperóxidos. A adição de metais de transição em seu estado de menor valência leva à decomposição homolítica destes hidroperóxidos, originando uma reação em cadeia que resulta na oxidação do hidrocarboneto. Em meio biológico, existe uma classe de enzimas chamadas *oxigenases* que reagem diretamente com oxigênio molecular formando espécies ativas nas transformações oxidativas de diversos substratos orgânicos. A atividade catalítica destas enzimas se localiza em seu centro prostético que contém complexos de metais de transição. A seletividade e eficiência destes catalisadores biológicos também é influenciada pela estrutura terciária das enzimas. Estas enzimas catalisam diversos processos como a síntese e a metabolização de hormônios, aminoácidos, ácidos graxos, prostaglandinas, vitaminas e esteróides e a degradação de toxinas¹¹.

A utilização do oxigênio molecular na oxidação industrial de hidrocarbonetos normalmente utiliza métodos catalíticos. Um exemplo é a produção de ácido tereftálico a partir do p-xileno catalisada por $Co(II)$ ¹² ou a oxidação de benzeno para fenol em presença Pd metálico e O_2 ¹³. A interação entre complexos metálicos e o oxigênio molecular leva a uma sucessiva transferência de elétrons da espécie metálica, produzindo complexos mono-hapto peroxo MOOM e di-hapto superoxo MO_2 ¹⁴. Metais representativos podem reduzir diretamente o dióxigênio, como na formação de KO_2 a partir de potássio metálico. Em presença de metais de transição, a formação de complexos superoxo pode ser reversível à temperatura ambiente. Em presença de doadores de próton, os complexos peroxo fornecem peróxido de hidrogênio (Esquema 1)¹.



Esquema 1 - Formação de espécies oxometálicas.¹

a: Co^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Ti^{IV}, V^V, Nb^V, Ta^V, Cr^{VI}, Mo^{VI}, W^{VI}, Ru^{III e IV}, Os^{II e IV}

b: Ti^{IV}, V^V, Nb^V, Ta^V, Cr^{VI}, Mo^{VI}, W^{VI}

c: Fe^{III}, Co^{III}, Cu^{II}, Mn^{III}

d: Fe^{III}, Co^{III}, Cu^{II}, Mn^{III}

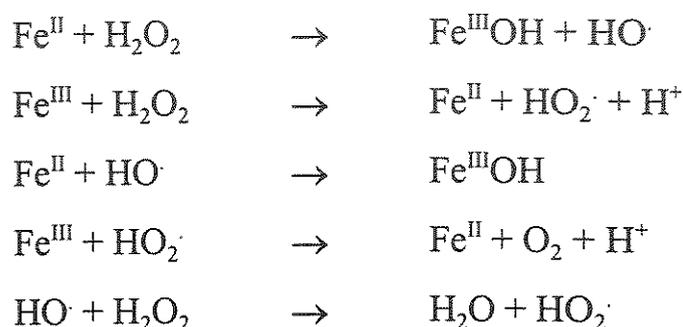
e: Ti^{IV}, Zr^{IV}, Hf^V, V^V, Nb^V, Ta^V, Cr^{VI}, Mo^{VI}, W^{VI}, Fe^{IV, V e VI}

f: V^V, Mo^{VI}, Cr^{VI}, Mn^{III}, Fe^{III}

Hidroperóxidos metálicos (MOOH) podem ser obtidos da decomposição de espécies peróxido e μ-peróxido em presença de água, pela oxidação de halogenetos metálicos por peróxido de hidrogênio ou pela reação de hidretos metálicos com O₂. Os metais que formam espécies superóxido e μ-peróxido estão presentes em sistemas enzimáticos que controlam a utilização de oxigênio em meio biológico¹⁵.

Oxidação de hidrocarbonetos em presença de H₂O₂ e ROOH

Os peróxidos e hidroperóxidos podem ser considerados formas de “oxigênio ativo” nas transformações oxidativas de hidrocarbonetos. A termólise destes compostos em temperaturas relativamente altas forma espécies radicalares que iniciam o processo, gerando o radical alquil na etapa de propagação do processo. Entretanto, em presença de traços de metais de transição, a oxidação pode ser realizada em condições mais brandas. O primeiro método para oxidar hidrocarbonetos em presença de peróxidos foi descoberto por Fenton¹⁶. A decomposição de H₂O₂ catalisada por sais de Fe^{II} gera radicais hidroxil que interagem com os componentes do meio, formando diversas espécies intermediárias (Esquema 2)



Esquema 2 - Espécies formadas na decomposição de peróxido de hidrogênio pelo sistema Fenton.

A velocidade de formação dos produtos depende da estrutura do substrato. Entretanto, a utilidade do sistema Fenton é limitada pela formação irreversível de Fe^{III}OH e pela insolubilidade dos hidrocarbonetos em água. O reagente de Fenton tem sido utilizado na conversão de hidrocarbonetos a ácidos carboxílicos em presença de monóxido de carbono¹⁷ e na hidroxilação de hidrocarbonetos aromáticos para os fenóis correspondentes¹⁸. Além do ferro, a decomposição do peróxido de hidrogênio também pode ocorrer em presença de

cério, cobre, cobalto, manganês e prata, através de reações análogas aquelas descritas no Esquema 2 ¹.

A decomposição homolítica de alquil hidroperóxidos catalisada por metais é a rota mais comum utilizada na autooxidação em fase líquida. As duas principais reações dos alquil hidroperóxidos com complexos metálicos são a oxidação e a redução. Espécies metálicas como Cr^{II} levam à redução dos alquil hidroperóxidos para formar radicais alcoxi; por outro lado, metais que possuem dois estados de oxidação comparativamente estáveis permitem tanto a oxidação como a redução. Metais como cobalto e manganês apresentam vantagens como catalisadores na autooxidação, em função da facilidade de regeneração da espécie ativa¹. Em meio apolar, os metais de transição podem comportar-se como **catalisadores** (baixa concentração) ou **inibidores** (alta concentração). Este fenômeno tem sido observado nas oxidações catalíticas de hidrocarbonetos, que se caracterizam por longos tempos de indução¹⁹. Adicionando-se alquil hidroperóxidos em quantidades superiores a do metal, o período de indução é virtualmente eliminado²⁰. Altas concentrações do complexo metálico levam à competição entre esse e o substrato pelos radicais alquilperoxi, permitindo rotas alternativas para a etapa de terminação do processo. Existem evidências de que a etapa de iniciação ocorre a partir da decomposição unimolecular de complexos formados entre o alquil hidroperóxido e o metal. O excesso de metal desloca o equilíbrio favorecendo a formação do complexo em relação à sua decomposição. A desativação do catalisador está relacionada com a complexação de substâncias polares formadas durante a reação. Isto foi observado na autooxidação de cicloexano catalisada por estearato de Co(II), onde se observa a queda da atividade catalítica em função da formação de um precipitado de adipato de cobalto²¹.

Por outro lado, em meio polar, o metal não complexado associa-se às moléculas de solvente, permitindo que a decomposição do complexo M-OOR ocorra normalmente. A autooxidação catalítica de hidrocarbonetos também é

limitada pela formação e decomposição de alquil hidroperóxidos formados *in situ*. Inicialmente, a concentração de ROOH aumenta simultaneamente com a velocidade de oxidação até atingir um máximo, onde sua formação é contrabalanceada pela decomposição.

A decomposição de hidroperóxidos em presença de V, Mo, W, Ti e Os ocorre através de um mecanismo heterolítico. Estes metais, em seu mais alto estado de oxidação, reagem com hidroperóxidos, formando complexos semelhantes a perácidos inorgânicos do tipo HO-M=O, capazes de oxidar uma larga variedade de substratos. Industrialmente, o uso destes sistemas oxidativos é exemplificado na hidroxilação de olefinas para 1,2-glicóis, catalisada por MoO₃ em presença de H₂O₂²² e a epoxidação de olefinas por *tert*-butil hidroperóxido catalisada por WO₃ em meio neutro²³. Compostos solúveis de Mo, V, W, Ti e outros metais tem sido utilizados na produção comercial de óxido de propileno²⁴. Neste processo, observa-se a formação de produtos de acoplamento, o que indica que ambas as vias heterolítica e homolítica atuam na decomposição dos hidroperóxidos. Substâncias polares retardam a reação, devido à competição com o hidroperóxido pelos sítios de coordenação do metal, o que pode ser observado em presença de solventes como água ou álcoois ou na autodesativação provocada pela formação dos produtos¹. Além de hidrocarbonetos saturados e olefinas, outros substratos podem ser oxidados por espécies RO-M=O. Entretanto, os produtos da reação dependem do catalisador utilizado. A oxidação de anilina por *tert*-butil hidroperóxido (TBHP) em presença de Mo ou V gera nitrobenzeno, enquanto catalisadores de Ti formam azoxibenzeno¹. Outro exemplo interessante é a co-produção da oxima de cicloexanona e estireno em presença de 1-metilbenzil hidroperóxido catalisada por complexos de Ti(IV)¹.

O uso de complexos metálicos como catalisadores na oxidação de hidrocarbonetos depende de sua estabilidade e de sua solubilização no meio reacional. Alguns dos complexos mais conhecidos por sua estabilidade são os quelatos, do grego $\chi\eta\lambda\eta$ (garra, anel)²⁵, resultantes da coordenação múltipla de

um ligante ao centro metálico formando ciclos. Estes complexos podem ser utilizados como catalisadores de oxido-redução, devido à capacidade do ligante quelato de se dissociar parcialmente, permitindo a entrada de outros ligantes na esfera de coordenação do metal. A estabilidade dos complexos quelatos está relacionada com o chamado efeito quelato, que leva a uma diminuição da entropia relacionada com o movimento translacional, resultante da formação dos grupos cíclicos ou anéis²⁶. Os fatores que influenciam a estabilidade dos complexos quelato são listados a seguir:

◆ Tamanho do anel

A estabilidade termodinâmica conferida pela formação de anéis é análoga à observada para os compostos orgânicos. Assim, complexos cujos anéis (que incluem o metal) possuem cinco ou seis membros são mais estáveis do que grupos cíclicos maiores ou menores, devido à menor tensão do anel.

◆ Número de anéis formados

Entre dois ligantes semelhantes com propriedades quelantes, aquele que é capaz de participar do maior número de anéis forma os complexos mais estáveis. Comparando-se complexos de $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ e $\text{NH}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$, onde o primeiro tem dois grupos doadores e o segundo três, observa-se que o último forma complexos mais estáveis²⁷.

◆ Força básica do ligante

A formação de complexos metálicos ocorre através da interação entre um ácido de Lewis (metal) e uma espécie doadora de elétrons (ligante). Para o mesmo metal, observa-se que a maior basicidade do ligante favorece a estabilização do complexo.

◆ Efeito dos substituintes da espécie quelante

A presença de grupos volumosos ligados à molécula quelante desfavorece a complexação devido ao impedimento estérico. Outro fator desfavorável é a presença de grupos retiradores de elétrons, o que implica numa menor basicidade do ligante.

Os ligantes com propriedades quelantes geralmente se coordenam ao metal através de átomos de nitrogênio ou oxigênio, como os ânions provenientes de ácidos carboxílicos, β -dicetonas e diaminas. A estabilidade dos quelatos pode ser determinada pela constantes de força das ligações M-O e M-N, obtidas a partir de espectros infravermelho. Em presença de ligantes π doadores, a ligação metal-ligante torna-se mais forte, com a transferência de elétrons entre os orbitais d do metal com os orbitais π do ligantes (retrodoação). Por exemplo, em presença de ligantes carbonilados, os orbitais d do cobre interagem com os orbitais π do carbonila, permitindo uma maior delocalização dos elétrons pelo anel²⁸, estabilizando o complexo.

A coordenação dos ligantes quelatos pode ser detectada pelo espectro de infravermelho do composto. Ligantes carbonilados possuem bandas características do estiramento da ligação C=O entre 1550 a 1780 cm^{-1} . A formação da ligação M-O provoca um deslocamento desta banda para a região de maiores comprimentos de onda, em decorrência do enfraquecimento da ligação C-O, e compostos quelatos apresentam deslocamentos maiores que complexos onde o ligante carbonilado não participa da formação de anéis. Complexos onde o ligante é uma amina apresentam o mesmo tipo de comportamento em relação à banda C-N, observada entre 1250 e 1020 cm^{-1} para aminas alifáticas livres²⁹.

Na Natureza, complexos quelatos de metais de transição estão presentes no centro prostético de várias enzimas, como o complexo ferro-porfirínico (heme) responsável pela atividade catalítica do citocromo P-450³⁰.

Alguns processos oxidativos conhecidos empregam complexos quelatos como catalisadores. Por exemplo, os ácidos salicílico e benzóico são oxidados por oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio em presença do quelato Fe(II)EDTA. Este complexo inicialmente é oxidado para Fe(III)EDTA, com a produção simultânea de radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{HO}_2\cdot$. O sítio de coordenação utilizado pelo oxigênio só estará disponível se o ligante EDTA se encontrar na forma pentadentada ou surgir da dissociação de um resíduo do ácido acético³¹. Na presença de ácido ascórbico, o complexo Fe(II) é regenerado e o sistema se comporta como uma enzima peroxidase³². Um outro exemplo é a autooxidação do ácido ascórbico catalisada por íons cobre(II)³³. O primeiro intermediário é um complexo quelato formado entre o cobre(II) e o íon ascorbato, que sofre uma reação de óxido-redução interna, formando um complexo Cu(I)-semiquinona, que se dissocia liberando a semiquinona.

Oxidações biológicas e biomiméticas

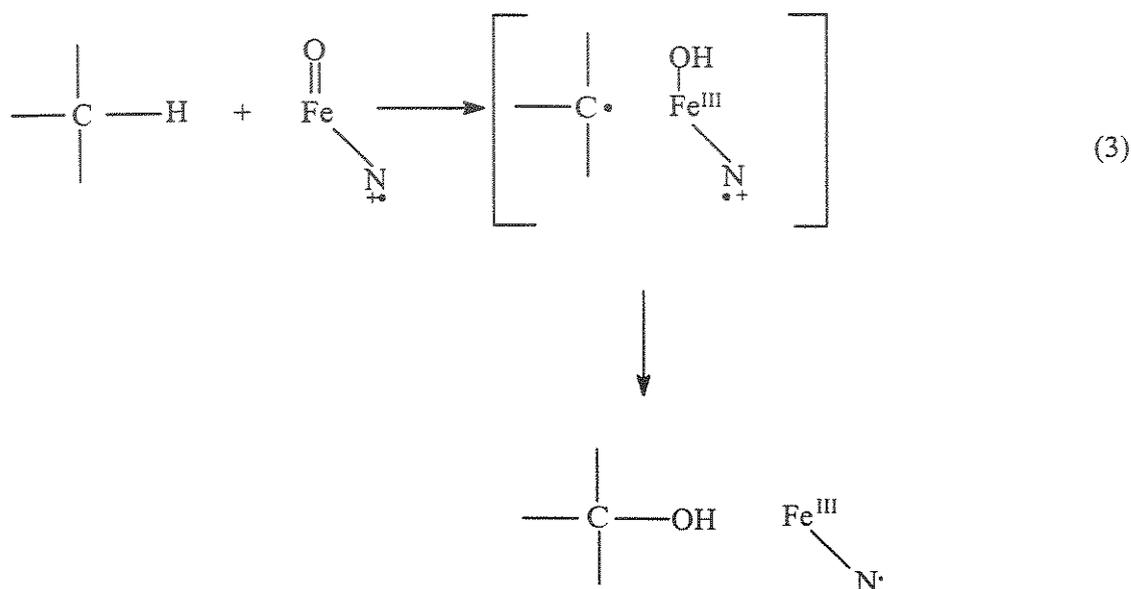
O excelente desempenho dos processos catalisados enzimaticamente sempre foi um incentivo para pesquisa dos mecanismos bioquímicos desenvolvidos a partir da evolução dos seres vivos. As adaptações decorrentes da mudança de uma atmosfera redutora para oxidante favoreceram o aparecimento de enzimas especializadas no transporte e na utilização do oxigênio molecular. A atividade destas proteínas especializadas se deve à presença de complexos metálicos localizados no centro prostético da molécula. Enzimas contendo Fe, Co, Cu e Mo estão presentes sob forma solúvel no citosol ou ligadas a membranas intracelulares^{1,34}. De acordo com sua função nas transformações oxidativas, estas enzimas são classificadas em cinco grupos (Tabela 2)¹.

Tabela 2 - Classificação das enzimas, reação catalisada e exemplos¹.

Enzima	Reação	Exemplos
Desidrogenase	$\text{SH}_2 + \text{D} \rightarrow \text{S} + \text{DH}_2$	alcool
	$\text{S} + \text{D} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO} + \text{DH}_2$	desidrogenase
Oxidase	$\text{SH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}_2$	glicolato
	$2 \text{SH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$	oxidase
Peroxidase	$\text{SH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$	cloroperoxidase
Dioxigenase	$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	catecol
		dioxigenase, quercetinase
Monooxigenase	$\text{S} + \text{DH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{D} + \text{H}_2\text{O}$	citocromo P-450, cânfora-5 monooxigenase
Superóxido dismutase	$2 \text{O}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	superóxido dismutase

A oxidação de hidrocarbonetos saturados e outros substratos é catalisada por di e monooxigenases. As dioxigenases possuem ferro ou cobre em seu centro prostético e estão envolvidas no catabolismo de di-fenois, lipídeos e de aminoácidos como triptofano¹. As monooxigenases compreendem um grande número de enzimas que podem ou não conter metais em seu centro prostético. As monooxigenases podem ser internas: quando o próprio substrato fornece os átomos de hidrogênio para o processo; ou externas: que requerem co-substratos como NADH que fornecem H^+ . Todas as enzimas alcanomonooxigenases são complexos multiprotéicos que consistem de uma enzima oxigenase, uma redutase e em alguns casos uma elétron-transferase. O processo oxidativo é catalisado pela ação da oxigenase após a reação de seu grupo prostético com oxigênio molecular em presença do agente redutor³⁴. As monooxigenases mais conhecidas e mais

largamente distribuídas são os sistemas citocromo P-450, que possuem no grupo prostético da oxigenase um grupamento proto-ferriporfirínico ou **heme**. A coordenação de oxigênio ao complexo de ferro leva à formação de um cátion radicalar π -oxoferro(IV), no qual o cátion e o radical estão localizados no ligante macrocíclico heme e são estabilizados por delocalização eletrônica. A espécie oxigenante também pode ser descrita como oxoferro(V), que não requer a participação da porfirina no aspecto redox da reação³⁴. A abstração de um hidrogênio do alcano pela espécie oxigenante oxoferro(IV) gera radicais alquil que imediatamente abstraem um grupo hidroxil do complexo de ferro, formando o respectivo álcool e a espécie reduzida Fe(III) (eq. 3)



O processo de formação do radical alquil e sua imediata hidroxilação é conhecido como “ricochete”. A alta reatividade da espécie oxigenante torna difícil sua detecção por métodos espectroscópicos normais. A degradação do ligante porfirínico interrompe o processo após poucos ciclos³⁵. Entretanto, porfirinas são continuamente sintetizadas pelos organismos, mantendo a concentração da enzima em níveis normais.

A oxidação de hidrocarbonetos também ocorre em presença de metaloenzimas que não contêm grupos heme. Entre estas, o exemplo mais

estudado é a metanomonooxigenase, presente em bactérias que utilizam metano como fonte de carbono e energia. A forma solúvel desta enzima contém um complexo μ -oxo-diferro e a forma membranosa possui um complexo de cobre^{36,37}. O mecanismo proposto para a oxidação de hidrocarbonetos e outros diversos substratos envolve a formação de radicais e carbocátions³⁴.

A determinação estrutural dos complexos metálicos presentes no centro prostético nas oxigenases levou à proposição de diversos sistemas-modelo para a oxidação de hidrocarbonetos saturados e outros substratos. Sistemas porfirínicos baseados no citocromo P-450 foram desenvolvidos por diversos autores. Groves *et al.*³⁸ mostraram que Fe(TPP)Cl em diclorometano catalisa a hidroxilação de alcanos em presença de iodosobenzeno. Entretanto, o ataque ao ligante porfirínico provoca a rápida desativação do catalisador. Para aumentar a estabilidade destes sistemas catalíticos, foram desenvolvidas porfirinas polihalogenadas³⁹. Porfirinas de Mn e outros metais também se mostraram efetivas na oxidação de alcanos^{39,40}. A oxidação de alcanos catalisada por metaloporfirinas ocorre mais facilmente em presença de espécies que possuam átomos de oxigênio “sacrificiais”, isto é, ligados à grupos de saída, como iodosobenzeno ou hipoclorito. Utilizando porfirinas de Mn^{III} e Fe^{III}, a formação do complexo oxometálico de alta valência ocorre facilmente em presença de bases nitrogenadas. Na presença de imidazol, sistemas Mn^{III} porfirínicos/ H₂O₂ catalisam a epoxidação de olefinas e a hidroxilação de alcanos com alta eficiência⁴¹.

O desenvolvimento de sistemas biomiméticos não porfirínicos baseados na formação de espécies oxenóides de ferro e outros metais tem sido objeto de estudo nas últimas décadas. A determinação estrutural dos complexos de ferro e cobre da metanomonooxigenase levou ao desenvolvimento de sistemas catalíticos mais simples e resistentes que os metaloporfirínicos. A análise das substâncias que compõe o meio celular revelou quais tipos de ligantes podem ser utilizados na síntese destes complexos. Um exemplo é a presença de compostos

nitrogenados derivados de piridina no esqueleto estrutural de diversas substâncias essenciais encontradas nos organismos. Complexos piridínicos de vários metais de transição podem ser facilmente sintetizados.

O controle do pH é fundamental para o funcionamento de qualquer sistema bioquímico. Na Natureza, este controle é feito pelo tampão $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$, permitindo um equilíbrio dinâmico entre os organismos e o ambiente. Outros ácidos carboxílicos também podem tamponar sistemas biológicos.

Este conjunto de informações sobre os mecanismos de oxidação enzimática levaram Barton *et al.*⁴² a desenvolver um sistema oxidativo capaz de imitar o comportamento da metanomonooxigenase na oxidação de alcanos e outros substratos. Este sistema catalítico foi chamado Gif, em homenagem a cidade de Gif-sur-Ivette. Constituído por oxigênio molecular, ferro em pó como fonte de elétrons e catalisador, piridina e ácido acético como solvente e sulfeto de sódio ou sulfeto de hidrogênio, o sistema Gif apresenta uma quimiosseletividade singular, com maior reatividade das ligações C-H de carbonos secundários e produção de cetonas como produto principal. Assim como nos sistemas enzimáticos, as reações Gif são feitas a baixas temperaturas. A presença de grupos S-H era considerada necessária para a reatividade do catalisador, funcionando como grupo abandonador em presença de ácido, em analogia ao comportamento do complexo oxoferro(IV) encontrado no citocromo P-450. Outros sistemas derivados foram desenvolvidos tendo como base a presença de um metal dissolvido em piridina e ácido acético e seus nomes também tem origem geográfica⁴³. A Tabela 3 mostra a composição dos sistemas mais efetivos da família Gif⁴³.

Tabela 3 - Sistemas oxidativos da família Gif⁴³

Sistema	Catalisador	fonte de elétrons	oxidante
Gif ^{III}	Fe ^{II}	Fe ⁰	O ₂
Gif ^{IV}	Fe ^{II}	Zn ⁰	O ₂
Gif-Orsay	Fe ^{II}	eletrolítica	
GoAgg ^I	Fe ^{II}		KO ₂ /argônio
GoAgg ^{II}	Fe ^{III}		H ₂ O ₂
GoAgg ^{III}	Fe ^{III} /ácido picolínico		H ₂ O ₂
GoAgg ^{IV}	Fe ^{III}		TBHP
GoAgg ^V	Fe ^{III} /ácido picolínico		TBHP
GoChAgg ^I	Cu ^{II}		H ₂ O ₂
GoChAgg ^{II}	Cu ^{II}		TBHP

A oxidação de cicloexano pelo sistema Gif^{IV} foi extensivamente estudada por Mano *et al.*⁴⁴. Neste sistema, o precursor do catalisador é um complexo isolado a partir de uma mistura de ferro, piridina e ácido acético, cuja estrutura foi definida como Fe^{II}Fe^{III}O(Ac)₆(py)₃, apresentando uma conformação tipo *cluster* (Figura 1). Os melhores resultados foram obtidos sob atmosfera de O₂ a 20°C, com seletividade cicloexanona/cicloexanol de 8,6 e uma frequência de *turnover* igual a 100 h⁻¹.

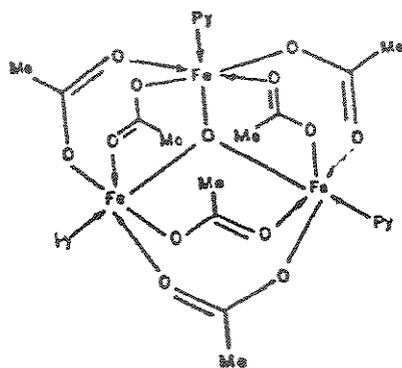


Figura 1 - *Cluster* de ferro isolado de uma mistura piridina-ácido acético.

O zinco metálico reduz o oxigênio molecular formando um ânion superóxido, a espécie oxidante do sistema⁴⁵. A adição de 2,2-dipiridilas e piridinas substituídas como a isonicotinamida aumentou a conversão do sistema⁴⁶. Entretanto, o sistema Gif^{IV} produz grandes quantidades de acetato de zinco como resíduo de reação. Outras fontes de elétrons foram testadas e bons resultados foram obtidos com a utilização de uma cela eletroquímica, onde a mistura piridina/ácido acético foi colocada em uma cela sob atmosfera de oxigênio. Este sistema, chamado Gif-Orsay (cidades francesas), apresentou uma eficiência coulômbica de 50% e rendimento dos produtos de oxidação de 20% utilizando cicloexano como substrato⁴⁷. Em presença de trans-decalina, a reatividade relativa das ligações C-H secundárias foi cerca de 36 vezes superior a das ligações C-H terciárias, valor muito diferente daquele encontrado nas autoxidações catalisadas por Co^{III}. A formação preferencial de cetonas e a alta reatividade dos átomos de carbono secundários foram considerados indícios da atuação de um mecanismo não radicalar nas reações Gif, onde espécies oxo em que o centro metálico encontre-se em alto estado de oxidação se inseririam na ligação C-H e promoveriam a inserção de oxigênio. Complexos metálicos de alto estado de oxidação são formados em presença de H₂O₂, alquil hidroperóxidos e superóxidos metálicos. Utilizando KO₂ e Fe^{II} sob atmosfera de argônio

dissolvidos na mistura de piridina e ácido acético, Barton *et al.*⁴⁸ desenvolveram o sistema GoAgg^I (Agg de Aggieland, EUA). A reação entre Fe^{II} e uma espécie superóxido provoca a oxidação do metal e gera um complexo Fe^{III}-OH, que também pode ser obtido diretamente pela reação entre Fe^{III} e peróxido de hidrogênio. A substituição do mistura Fe^{II}/KO₂ por um sal de Fe^{III}/H₂O₂ originou o sistema GoAgg^{II}, que apresentou excelente performance na oxidação de cicloexano. Carvalho⁴⁹ mostrou que este sistema é altamente seletivo, não formando produtos de sobre-oxidação e de acoplamento e permitindo o fechamento do balanço de massas. Por outro lado, a velocidade da reação é baixa, com tempos de meia-vida (tempo necessário para que metade dos produtos tenha sido formada) de 260 min⁵⁰. Sawyer *et al.*^{51,52} descobriram que a adição de pequenas quantidades de ácido picolínico ao sistema GoAgg^{II} aumenta a velocidade da reação em cerca de 40 vezes. Para este novo sistema, chamado GoAgg^{III}, foi sugerido que a espécie cataliticamente ativa é um complexo ferro(III)-picolinato. Schuchardt *et al.*^{53,54,55} mostraram que a desativação deste sistema, causada pela formação de partículas de (hidr)óxido de ferro insolúveis, pode ser evitada com a adição de HCl ao meio reacional.

Enzimas que contém cobre em seu centro prostético também catalisam a oxidação de substratos orgânicos^{37,38}. Baseado nesta premissa, Geletii *et al.*^{56,57} desenvolveram um sistema análogo ao sistema GoAgg^{II} substituindo o sal de Fe^{III} por um sal de Cu^{II}. Este sistema oxidativo derivado foi chamado GoChAgg^I (Ch de Chernogolovka, Rússia) e suas características como a quimiosseletividade e a formação preferencial de cetonas são típicas da química Gif. Pereira⁵⁸ estudou a oxidação de cicloexano por este sistema em condições ambientais e observou que, ao contrário dos sistemas que contém ferro, a presença de ácido acético levou a uma queda da eficiência e da seletividade para a formação de cicloexanona, indicando uma variação do mecanismo de oxidação em função do metal utilizado. Em condições otimizadas (relação molar sal de Cu(II)/H₂O₂ igual a 1:10), o sistema GoChAgg produziu cicloexanona com 100% de seletividade

em cerca de 30 min de reação, mas os números de turnover obtidos atingiram valores insignificantes. A reativação do sistema com a adição de novas porções de H₂O₂ a cada 30 min elevou a conversão do cicloexano para cerca de 8% após 180 min de reação. Após a sexta adição, observou-se separação de fases devido à formação de água como subproduto da reação.

A maior solubilidade dos hidroperóxido de alquila em meio apolar levou à substituição do H₂O₂ por TBHP. A mistura Fe^{III}/TBHP originou os sistemas GoAgg^{IV} e GoAgg^V (+ ácido picolínico) e a mistura Cu^{II}/TBHP foi chamada GoChAgg^{II} ^{59,60}. A formação de olefinas como produto principal no sistema GoChAgg^{II} ⁶⁰ evidencia a influência do metal na geração dos produtos de oxidação. A distribuição dos produtos nos sistemas baseados em TBHP indica a atuação de um mecanismo radicalar. Em condições ambientais, estes sistemas são mais lentos que seus análogos que utilizam H₂O₂. Por outro lado, em temperaturas superiores a 50°C, Barton *et al.* ⁵⁹ observaram a rápida formação de radicais livres e a reação tornou-se mais eficiente. Pereira *et al.* ⁶¹ estudaram a oxidação de cicloexano pelo sistema GoChAgg^{II} (70°C, atmosfera de argônio, 10 mmol de TBHP), observando que cerca de 80% dos produtos foram formados nos primeiros 5 min da reação. Em reações acumulativas, onde foram adicionadas novas porções de oxidante a cada 10 min, obteve-se um número de turnover de 35 e uma concentração dos produtos principais (cicloexanona, cicloexanol e cicloexeno) igual a 1,02 mol/L em 1 h de reação.

Utilizando H₂O₂ em presença de nucleófilos como Cl⁻, Barton *et al.* ⁶² observaram que espécies Fe^{II} catalisam a formação de produtos de adição de maneira análoga aos sistemas catalíticos radicalares. Por outro lado, usando tricloreto férrico como catalisador, obteve-se somente produtos de oxidação como cetonas e alcoois. Estes resultados foram considerados indícios da existência de 2 caminhos possíveis para a reação :

I - O complexo de Fe^{II} é oxidado para Fe^{IV} , que se insere na ligação C-H, formando uma espécie M-R instável, que sofre uma clivagem homolítica, gerando radicais alquil;

II - Complexos de Fe^{III} em presença de H_2O_2 formam espécies Fe^{V} oxenóides, capazes de promover a cetonização não radicalar pela a inserção de oxigênio molecular na ligação M-R através de um mecanismo concertado típico da química Gif⁶³.

Utilizando-se TBHP como oxidante, predomina a via homolítica⁶⁴. Nestas condições, o uso de piridina provoca diminuição na velocidade de formação dos produtos de oxidação, visto que este solvente captura os radicais alquil gerados a partir da decomposição catalítica do TBHP. Entretanto, a presença deste solvente é necessária para solubilizar os metais em presença dos hidrocarbonetos, garantindo a eficiência do processo catalítico.

Com o objetivo de promover oxidações por um sistema homogêneo similar aos sistemas Gif sem usar a mistura de solventes, Barton *et al.*⁶⁵ utilizaram complexos quelato de ferro(III) e cobre(II) dissolvidos no próprio hidrocarboneto em presença de TBHP. A alta eficiência do processo em relação do consumo de oxidante e a possibilidade de oxidar alcanos em condições brandas são algumas das vantagens deste novo sistema, cuja otimização e compreensão mecanística são etapas necessárias para futura utilização industrial.

2 - Objetivos

Os objetivos deste trabalho:

- Estudar a influência da temperatura e da pressão de oxigênio molecular na oxidação de cicloexano por TBHP em presença de complexos de ferro(III) e cobre(II) solúveis em cicloexano.

- Estudar a influência do catalisador e da adição de ligantes nitrogenados na velocidade da reação e na eficiência do processo.

- Acompanhar cineticamente a reação para determinar as velocidades de formação dos produtos sob refluxo e sob pressão de oxigênio

- Determinar qualitativamente e quantitativamente os produtos de sobre-oxidação para as reações sob refluxo e sob pressão.

- Investigar as causas da desativação do catalisador e a possibilidade de reativação do sistema com a adição de novas porções de oxidante.

- Investigar as espécies ativas na oxidação do hidrocarboneto e propor um mecanismo para a reação.

3 - *Experimental*

3.1 - Reagentes, solventes e preparação dos complexos de cobre(II) e ferro(III) solúveis em meio apolar

Todos os reagentes utilizados (Aldrich, Merck e Riedel-de-Haen) são de grau analítico.

O cicloexano (NITROCARBONO, 98%) foi tratado segundo o método descrito por Perrin e Armarego⁶⁶. O hidrocarboneto foi misturado com ácido sulfúrico concentrado e agitado por 12 h. Separou-se a fase orgânica, que foi lavada com água e neutralizada com uma solução de bicarbonato de sódio 0,1 mol/L. Adicionou-se MgSO₄ anidro para eliminar resíduos de água e destilou-se utilizando uma coluna de Vigreux de 40 cm.

Os complexos Fe(tma)₃ (tris(trimetilacetato) de ferro(III))⁶⁵, Cu(tma)₂ (bis(trimetilacetato) de cobre(II))⁶⁵, Fe(fod)₃ (tris(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-octadionato) de ferro(III))⁶⁷, Cu(fod)₂ (bis(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-octadionato) de cobre(II))⁶⁷, [Cu(en)₂](NO₃)₂ (nitrato de bis(etilenodiamina)cobre(II))⁶⁸ e Fe(adp)₃ (tris(adipato) de ferro(III))⁶⁵, foram preparados de acordo com literatura. Com exceção do Fe(fod)₃ (38%) e do Cu(fod)₂ (32%), os rendimentos obtidos para os demais complexos foi muito próximos dos valores da literatura. A caracterização destes complexos foi feita por espectroscopia na região do infravermelho (Apêndice I), utilizando um espectrofotômetro Perkin-Elmer mod. 1600, e por análise elementar C-H-N (Apêndice II), utilizando um analisador Perkin-Elmer mod. 2400.

3.2 - Oxidação de cicloexano sob refluxo

A reação foi feita num balão de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo. Tipicamente, misturou-se 19 mL de cicloexano (178 mmol), 0,1 mmol de um complexo de ferro(III) ou cobre(II) e 10 mmol de uma solução 86% de TBHP em cicloexano. A mistura foi mantida a 70°C sob agitação magnética

durante 24 h. Ao final da reação, foi coletada uma alíquota de 0,8 g da mistura reacional em um frasco de 10 mL. Adicionaram-se à alíquota cerca de 15 mg de ciclooctano, pesado com precisão de 0,1 mg, utilizado como padrão interno. Diluiu-se a mistura com cicloexano até um total de 4,0 g e a amostra foi mantida sob refrigeração para posterior análise cromatográfica.

3.3 - Oxidação de cicloexano sob pressão de oxigênio

A reação foi feita em uma autoclave de aço inoxidável 316 contendo um copo de vidro de 100 mL (Figura 2). Tipicamente foram utilizadas as mesmas misturas e condições descritas na seção 3.2. A pressão padrão utilizada foi de 25 bar de oxigênio molecular. Após 24 h, a autoclave foi aberta e uma amostra de 0,8 g da mistura reacional foi coletada e tratada conforme descrito na seção 3.2.

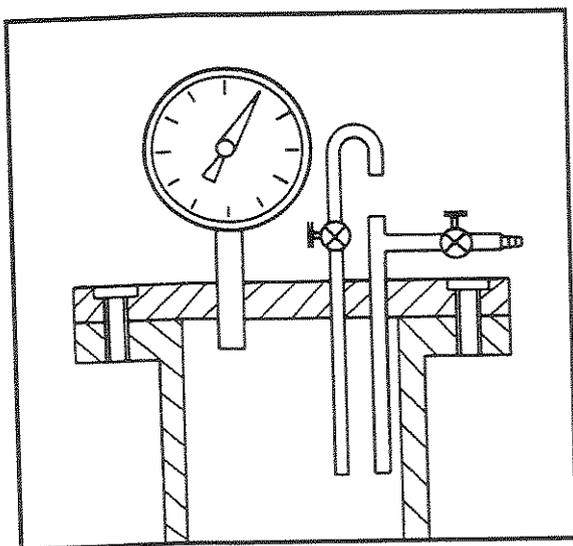


Figura 2- Autoclave utilizado na oxidação de cicloexano sob pressão de O₂

3.4 - Acompanhamento cinético da oxidação de cicloexano

3.4.1 - Sob refluxo

Utilizando as mesmas condições descritas na seção 3.2, foi feito o acompanhamento cinético da reação, com a retirada periódica de alíquotas de 0,5 g nos intervalos de tempo desejados. Adicionaram-se cerca de 15 mg de ciclooctano (padrão interno), pesado com precisão de 0,1 mg, e diluiu-se com cicloexano até 2,5 g.

3.4.2 - Sob pressão de oxigênio

As amostras (0,5 g) foram coletadas sob pressão, utilizando uma cânula controlada por uma válvula-agulha. As alíquotas foram posteriormente preparadas para análise cromatográfica conforme 3.4.1.

3.5 - Reações acumulativas

As reações acumulativas foram feitas nas mesmas condições descritas para reações sob refluxo e sob pressão de oxigênio. Após cada ciclo de 24 h, foram adicionadas novas porções de 10 mmol de TBHP à mistura reacional para reativação do sistema. A cada ciclo foi retirada uma alíquota de 0,5 g do meio reacional, que foi preparada para análise cromatográfica conforme 3.4.1.

3.6 - Oxidação de cicloexano na presença dos produtos de oxidação

A oxidação de cicloexano sob refluxo (seção 3.2) foi feita na presença de um excesso dos produtos de oxidação. Utilizando $\text{Fe}(\text{tma})_3$ e $\text{Cu}(\text{tma})_2$ como

catalisadores, adicionaram-se à mistura reacional típica um dos seguintes produtos: cicloexanona (10 mmol), cicloexanol (10 mmol), cicloexeno (10 mmol), *terc*-butanol (10 mmol), ácido adípico (1 mmol) e ácido pivalico (0,5 mmol).

3.7 - Oxidação de cicloexano sob atmosfera de argônio

Utilizando um balão tipo Schlenk de 100 mL, foi feita a oxidação de cicloexano sob uma atmosfera de argônio. A mistura reacional típica foi previamente borbulhada com o gás inerte para remoção do oxigênio antes da adição do TBHP e a reação foi feita em um sistema fechado, nas mesmas condições descritas na seção 3.2, utilizando os catalisadores $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ e $\text{Fe}(\text{tma})_3$. Os produtos foram quantificados por cromatografia em fase gasosa.

3.8 - Oxidação de cicloexano por peroxalato de *terc*-butila

3.8.1- Síntese do peroxalato de *terc*-butila⁶⁹

O peroxalato de *terc*-butila foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito a seguir:

- Uma solução de cloreto de oxalila (3,2 g) em 25 mL de pentano anidro foi adicionada lentamente a uma mistura contendo 4,0 g de piridina e 4,5 g de *terc*-butil-hidroperóxido em 50 mL de pentano. Durante a adição, a mistura foi mantida a uma temperatura entre 0 e -10°C, utilizando um banho com NaCl/gelo. A mistura foi então mantida à temperatura ambiente e o cloreto de piridínio foi separado por filtração e lavado com pentano. O filtrado foi resfriado em um banho de gelo seco e acetona de modo a permitir a cristalização do peréster. Os cristais foram recolhidos em um funil de vidro

sinterizado previamente resfriado. Recristalizou-se então em pentano puro, obtendo-se 2,8 g (rendimento de 49%). O produto foi dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (Apêndice IV), utilizando um espectrômetro de RMN-¹H Bruker AW-80.

3.8.2 - Oxidação de cicloexano por peroxalato de *terc*-butila

O peréster foi dissolvido em cicloexano à temperatura ambiente. A mistura foi então aquecida a 70°C e mantida por 24 h sob agitação magnética. Ao final do processo, retirou-se uma alíquota de 0,8 g da mistura reacional, que foi preparada para análise cromatográfica, conforme descrito na seção 3.2.

3.9 - Oxidação de cicloexano por 1-fenil-2-hidroperoxi-2-metilpropano (FHMP) catalisada por Fe(tma)₃

3.9.1 - Síntese do brometo de alquila ⁷⁰

Em um erlenmeyer de 250 mL preparou-se uma solução contendo 3,2 mmol de ácido bromídrico em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado. A solução foi resfriada em um banho de gelo. Adicionaram-se então lentamente 1,6 mmol de 1-fenil, 2-metil-2-propanol sob agitação magnética. Após a adição, a solução foi mantida sob agitação por 30 min. A fase orgânica foi separada, lavada com água (2x30 mL) e seca em presença de CaCl₂ e CaO. A mistura foi então destilada sob vácuo (53°C/400 mmHg). O rendimento foi de 70%.

3.9.2- Síntese do 1-fenil- 2-hidroperoxi-2-metilpropano ⁷¹

Em um erlenmeyer de 250 mL, foi preparada uma solução contendo 0,84 mmol de H₂O₂ (solução aquosa a 30%) e 0,7 mmol de 1-fenil-2-metil-2-bromo-2-propano em 30 mL de éter etílico, previamente seco sobre sódio metálico. A solução foi mantida em um banho de gelo e NaCl e, sob agitação magnética, foram adicionados lentamente 0,7 mmol de trifluoroacetato de prata. Após o fim da adição, separou-se o brometo de prata por filtração. O filtrado foi então transferido para um funil de separação e lavado com uma solução aquosa 0,1 mol/L de NaHCO₃ para eliminar o excesso de H₂O₂. A fase orgânica foi separada, seca sobre MgSO₄ anidro e o excesso de solvente foi evaporado sob vácuo. O hidroperóxido foi dissolvido em CDCl₃ e identificado por RMN-¹H (Apêndice IV a, b e c), utilizando um espectrômetro de RMN Bruker AC 300P. O rendimento foi de 34% (obtido por análise iodométrica, seção 3.11).

3.9.3- Oxidação de cicloexano por FHMP catalisada por Fe(tma)₃

Utilizando as condições padrão descritas na seção 3,2, oxidou-se cicloexano substituindo o TBHP por FMPH (5 mmol). Após 24 h de reação, a mistura foi analisada por cromatografia em fase gasosa. Os produtos foram determinados pelo método do padrão interno (ciclooctano) utilizando curvas de calibração adequadas.

3.10 - Oxidação de cicloexano em presença de azo-bis(iso-butironitrila)

Utilizando as condições descritas na seção 3.2, oxidou-se cicloexano em presença de azo-bis(iso-butironitrila) (AIBN). Tipicamente, utilizou-se 19 mL de cicloexano e 10 mmol de AIBN. A solução foi mantida a 70°C sob agitação magnética por 3 ou 24 h. Durante a reação, ar foi lentamente borbulhado no meio

reacional para retirar o nitrogênio formado (Figura 3). A mistura reacional foi analisada por CG/EM e os produtos principais foram quantificados por cromatografia em fase gasosa.

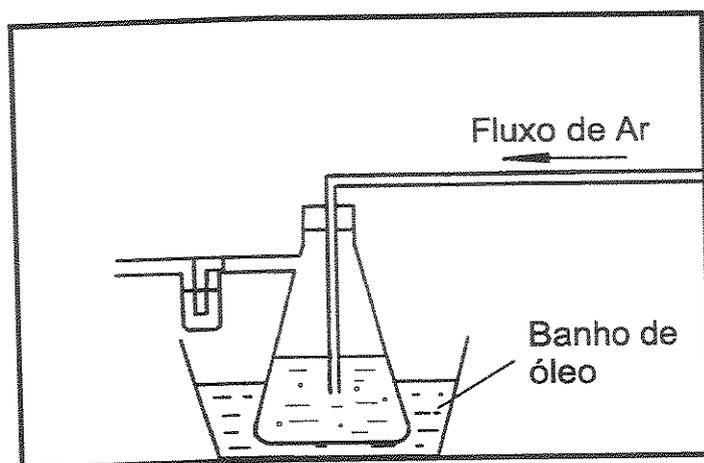


Figura 3 - Sistema utilizado na oxidação de cicloexano por AIBN. Condições: 19 mL de cicloexano, 10 mmol de AIBN, 70°C, refluxo, 24 h, fluxo de ar.

3.11 - Análise dos peróxidos totais por iodometria

A determinação da quantidade total dos peróxidos formados ao final da reação foi feita de acordo com o procedimento descrito na literatura⁷² :

3.11.1 - Padronização da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L

Preparou-se uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L dissolvendo-se 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e 0,1 g de carbonato de sódio em 1,0 L de água recém-fervida. A solução foi deixada em repouso por 24 h. A padronização foi feita dissolvendo-se cerca de 0,20 g (precisão 0,1 mg) de dicromato de potássio, previamente seco em estufa a 120°C por 2½ h, em 50 mL de água. Adicionou-se 2 g de iodeto de potássio e 8 mL de ácido clorídrico concentrado. Essa mistura foi

então titulada com a solução de tiosulfato de sódio sob agitação constante até a cor da solução mudar de castanho para verde amarelado. Neste ponto, adicionou-se 3 mL de uma solução hidroalcoólica de amido e continuou-se a titulação até a mudança de azul para verde. As titulações foram feitas em duplicata.

3.11.2 - Determinação da concentração total de peróxidos

Após o término da reação, foi retirada uma alíquota de 1 g da mistura reacional. A alíquota foi diluída com água a 100,0 mL. Transferiram-se 25,00 mL dessa solução para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se 10 mL de uma solução aquosa 8 mol/L de ácido sulfúrico, 2 g de iodeto de potássio e 3 gotas de uma solução neutra de molibdato de amônio a 3%. Titulou-se esta mistura com a solução de tiosulfato de sódio, utilizando a solução de amido como indicador.

3.12- Extrações e esterificações

3.12.1 - Esterificações

Uma amostra de 10 mL da mistura reacional foi transferida para um balão de 50 mL, juntamente com 15 mL de metanol e 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. O balão foi acoplado a um condensador e a mistura reacional foi mantida a 90°C sob refluxo, durante 4 h. Após o resfriamento, a mistura foi extraída com éter etílico.

3.12.2 - Extrações

Adicionou-se 20 mL de água à uma alíquota de 10 g da mistura reacional e extraíu-se com 3 porções de 30 mL de éter etílico. O extrato etéreo foi lavado com água (2 x 20 mL), neutralizado com uma solução de bicarbonato de sódio 0,1 mol/L e seco com sulfato de magnésio anidro.

3.13- Análises cromatográficas

3.13.1 - Equipamentos

As análises cromatográficas foram feitas em um cromatógrafo a gás HP 5890-II. Para as análises qualitativas, foi utilizado um detector de massas HP5790b. Para as análises quantitativas, utilizou-se um detector por ionização em chama.

3.13.2 - Colunas

As análises foram realizadas utilizando uma coluna de aço inoxidável de 2,5 m x 0,3 cm recheada com 10% de Carbowax 20M sobre Chromosorb WAW 80/100. Para análises dos produtos de sobre-oxidação e dos hidroperóxidos presentes, foi utilizada uma coluna capilar Carbowax 20M de 25 m x 0,02 mm x 0,2 μm .

3.13.3 - Condições das análises

As análises foram feitas com programações de temperatura diferentes em função do tipo de coluna utilizada:

- Coluna recheada: 70°C por 5 min; 10°C/min até 170°C; 170°C durante 5 min.
- Coluna capilar : 40°C por 10 min, 20°C/min até 250°C.

3.13.4 - Quantificação dos produtos

A quantificação dos produtos foi feita pelo método do padrão interno (ciclooctano), com a preparação de curvas de calibração para cicloexanona, cicloexanol e cicloexeno. Devido à ausência de padrões, as identificações dos produtos de sobre-oxidação foram feitas por CG/EM, comparando o índice de similaridade dos espectros de massas das substâncias presentes com espectros da literatura (Wiley/NBS Database (PBM Format), John Wiley & Sons, Inc). A semi-quantificação dos produtos de sobre-oxidação foi feita pelo método do padrão interno (ciclooctano), considerando o fator de resposta do cicloexanol para todos os produtos.

3.13.5 - Quantificação do TBHP e do cicloexil hidroperóxido (CHHP)

Após a determinação iodométrica dos peróxidos totais obtidos ao término da reação, foi determinada a concentração do TBHP e CHHP por cromatografia em fase gasosa. Inicialmente, analisou-se a mistura reacional, utilizando-se a coluna capilar Carbowax, com uma programação de temperatura para a análise igual à utilizada para a coluna recheada (seção 3.13.3). Em seguida, reduziu-se quantitativamente os hidroperóxidos para os respectivos alcoois pela adição de um excesso de trifenilfosfina⁷³. Injetou-se novamente a mistura e quantificou-se a quantidade de CHHP pela variação da quantidade de cicloexanol. A parte do CHHP decomposta termicamente não foi considerada nos cálculos. A quantidade de TBHP foi obtida pela diferença entre a quantidade dos peróxidos totais menos a quantidade de CHHP.

3.14 - Análise espectroscópica da mistura reacional

Todos os componentes do sistema foram analisados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível utilizando um espectrofotômetro HP 8452A. As amostras líquidas foram colocadas em uma cela cúbica de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Os compostos foram previamente dissolvidos em cicloexano antes da análise.

3.15 - Definições para número de *turnover*, seletividade e conversão

O número de *turnover* (NT) é definido como a razão molar entre a quantidade de produtos e catalisador.

A **seletividade** é igual à porcentagem dos produtos principais (cicloexanona, cicloexanol e cicloexeno) em relação a quantidade total dos produtos.

A **conversão** é igual à porcentagem do cicloexano consumida na reação.

3.16 - Reprodutibilidade dos resultados

A reprodutibilidade dos resultados obtidos, definida como a concordância de uma série de medidas de mesma qualidade⁶⁸ foi testada através da comparação de uma reação padrão e reações de controle nas mesmas condições. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4- Reprodutibilidade das reações de oxidação de cicloexano por TBHP em presença de complexos solúveis em cicloexano. Condições : 19 mL de cicloexano, 0,1 mmol de nitrato de bis(etilenodiamin)cobre(II), 10 mmol de TBHP, 70°C, (a) refluxo, 24 horas, (b) pressão de O₂, 24 h.

Sistemas	ona (mmol)	ol (mmol)	eno (mmol)	NT
a	2,33	2,78	2,45	76
	2,32	2,71	2,52	76
	2,38	2,76	2,40	76
	2,31	2,81	2,44	75
b	2,69	5,18	4,97	129
	2,63	5,29	4,91	128
	2,66	5,24	4,92	127
	2,61	5,22	4,90	128

A estimativa do desvio padrão (s), que mostra a dispersão dos valores em relação à média⁶⁸, que são apresentados na Tabela 5

Tabela 5 - Resultados estatísticos obtidos a partir da Tabela 4

Parâmetro	ona	ol	eno	NT
Xmed	a)2,34	a)2,77	a)2,45	a)76
	b)2,65	b)5,23	b)4,93	b)128
s	a)0,031	a)0,042	a)0,050	a)0,50
	b)0,035	b)0,046	b)0,031	b)0,82
Δ (%)	a)1,3	a)1,5	a)2,0	a)0,61
	b)1,3	b)0,87	b)0,61	b)0,64

sendo: Xmed = média aritmética dos resultados obtidos

s = estimativa do desvio padrão = $[\sum (X - X_{med})^2/n-1]^{1/2}$

Δ (%) = estimativa do desvio padrão relativo = $(s/Xmed) \times 100$

O desvio padrão percentual foi mantido em níveis razoáveis, o que implica na elevada confiabilidade dos resultados obtidos nas oxidações.

A análise cromatográfica quantitativa dos produtos também pode influenciar na reprodutibilidade dos resultados. A utilização do método do padrão interno visa eliminar alguns efeitos que influenciam a sensibilidade de resposta do detector (injeção da amostra, velocidade do fluxo do gás de arraste, temperaturas da coluna e do detector, etc.)^{68,74}; as análises também podem ser afetadas por erros cometidos na construção das curvas de calibração, como na pesagem dos padrões e na integração dos picos cromatográficos. Esses erros podem ser estimados por métodos estatísticos⁷⁵.

4 - Resultados e Discussão

O estudo da oxidação catalítica de cicloexano em condições ambientes pelos sistemas GoChAgg^I e GoChAgg^{II} ⁶¹ mostrou que, apesar dos resultados satisfatórios em termos de atividade catalítica, o processo oxidativo Gif permanece dependente do uso de piridina. A obtenção de um sistema catalítico homogêneo e com baixa demanda energética para oxidar alcanos utilizando peróxidos como oxidantes se apresenta como uma alternativa viável, mas a solubilização de metais em meio apolar representa um desafio. No sistema Gif, a substituição de sais de ferro(III) e cobre(II) por complexos solúveis destes metais proposta por Barton *et al.* ⁶⁵ representa portanto uma evolução na obtenção de um sistema utilizável em escala industrial.

4.1 - Solubilidade e estabilidade dos complexos quelatos

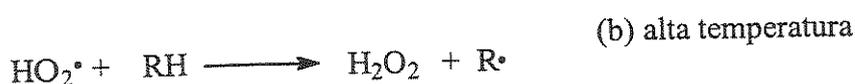
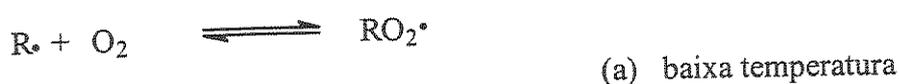
Os complexos e sais utilizados como catalisadores foram dissolvidos em cicloexano a fim de determinar suas solubilidades relativas. Os complexos Fe(fod)₃, Cu(fod)₂, Fe(tma)₃, Cu(tma)₂, Fe(acac)₃, Fe(oac)₃ formaram soluções homogêneas, enquanto Fe(adp)₃, Cu(oac)₂ e [Cu(en)₂](NO₃)₂ se depositaram no fundo do frasco. Os complexos de ferro(III) são, de maneira geral, mais solúveis neste meio que os de cobre(II). A solubilidade de complexos em meio apolar é influenciada pela presença de grupos funcionais que contém cargas. A presença de ligantes fluorados ou que possuam grupos alquil e o uso de temperaturas superiores à ambiente facilitam a solubilização do metal. A solubilidade dos complexos (mg dissolvida por mL de cicloexano), em condições ambiente é mostrada no Apêndice VII.

Com a adição do TBHP, obteve-se a solubilização completa de todos os complexos testados nas condições de reação descritas na seção 3.2. Os espectros

de uv-visível dos compostos solubilizados (exemplo apresentado no Apêndice III-A) mostram que os complexos são estáveis em cicloexano. Entretanto, com a adição de TBHP (Apêndice III-B), a banda correspondente ao máximo de absorção do complexo desaparece, o que indica uma modificação na esfera de coordenação do metal.

4.2 - Influência da temperatura sobre a atividade catalítica

A autoxidação de alcanos por oxigênio molecular pode ser dividida em regimes de alta e baixa temperatura⁷⁶. Abaixo de 250°C, ocorrem principalmente as reações apresentadas no Esquema 3(a) e acima de 250°C, as reações do Esquema 3(b).



Esquema 3 - Oxidação de hidrocarbonetos. (a) baixa e (b) alta temperatura

Com a determinação dos parâmetros da equação de Arrhenius, observa-se que a meia vida de um hidroperóxido típico é de cerca de 1 s a 330°C e 10 s a 290°C. Estes tempos de meia vida curtos permitem que o hidroperóxido seja usado como uma fonte de iniciação secundária para aumentar a velocidade de oxidação do hidrocarboneto. Na oxidação de uma mistura 1:1 de hidrocarboneto e oxigênio molecular entre 300 e 350°C, observa-se um fenômeno interessante: o

aumento da temperatura implica num decréscimo da velocidade da reação. Isto pode ser explicado qualitativamente como uma falha do sistema na produção do hidroperóxido de alquila em temperaturas mais altas. Por outro lado, com o aumento da temperatura, ocorre um decréscimo da concentração dos radicais alquilperoxi, em favor da formação dos radicais alquil. O hidroperóxido de alquil formado *in situ* é pouco estável, sendo substituído pelo peróxido de hidrogênio, capaz de resistir às condições utilizadas. Estas reações não catalisadas formam grandes quantidades de produtos de sobre-oxidação e o controle da seletividade requer tempos de contato entre o oxigênio molecular e o hidrocarboneto muito curtos, levando à baixa conversão

A oxidação industrial de cicloexano por oxigênio molecular, embora seja um processo catalítico⁷⁷, requer temperaturas superiores a 150°C. Para obter sistemas eficientes em condições brandas, é necessário adicionar substâncias formadoras de radicais chamadas **iniciadores**, que podem ser decompostos com ou sem o auxílio de catalisadores.

A velocidade de decomposição do iniciador é uma função do grupo R presente na molécula. A Tabela 6 mostra a energia de ativação associada com a decomposição térmica e não catalisada de alguns compostos utilizados para este fim e a temperatura equivalente para que metade do iniciador seja decomposta em 1 hora de reação¹.

Tabela 6 - Compostos utilizados como iniciadores em oxidações ¹

Compostos	Estrutura	E _A (kJ/mol)	T (°C)
peróxido de hidrogênio	HO-OH	201	nd.
hidroperóxido de <i>terc</i> -butila	<i>t</i> -BuO-OH	176	nd.
bis-peróxido de <i>t</i> -butila	(<i>t</i> -BuO) ₂	155	150
perbenzoato de <i>t</i> -butila	<i>t</i> -BuO-O(C=O)Ph	142	125
peróxido de benzoila	(Ph(C=O)O) ₂	126	95
peróxido de acetila	(Me(C=O)O) ₂	126-134	85
azo-bis-(isobutiro)nitrila	((Me) ₂ (CN)C-N) ₂	126	85
hiponitrito de <i>t</i> -butila	<i>t</i> -BuO-N=N-O- <i>t</i> -Bu	117	60
peroxalato de <i>terc</i> -butila	(<i>t</i> -BuO-(C=O)O) ₂	107	40

Com a adição do complexo metálico, a energia de ativação requerida é muito menor. O sistema Fenton (Fe(II)/H₂O₂) e os sistemas GoAgg^{II} e GoChAgg permitem a oxidação de alcanos à temperatura ambiente. Substituindo o peróxido de hidrogênio por outros hidroperóxidos, a energia de ativação depende da estabilidade dos radicais peroxil e alcoxil formados. Estas espécies iniciam a reação em cadeia abstraindo hidrogênio do alcano. A formação do radical alquil corresponde à etapa lenta do processo e é influenciada pela energia da ligação X-H do composto. A Tabela 7 mostra a energia da ligação X-H de vários substratos⁷⁸.

Tabela 7 - Entalpia da ligação X-H de alguns substratos orgânicos⁷⁸.

Composto	$\Delta H^0_{298}(\text{kJ/mol})$	Composto	$\Delta H^0_{298}(\text{kJ/mol})$
CH ₃ -H	431	PhCH ₂ -H	356
<i>n</i> -C ₃ H ₇ -H	414	RCO-H	360
<i>i</i> -C ₃ H ₇ -H	393	CH ₃ S-H	368
<i>t</i> -C ₄ H ₉ -H	377	CH ₃ PH-H	356
CH ₂ =CH-H	439	PhO-H	368
C ₆ H ₅ -H	431	PhNH-H	335
CH ₂ =CH-CH ₂ -H	356	ROO-H	377

Utilizando o sistema GochAgg^{II} na oxidação de cicloexano, observou-se que em temperaturas inferiores a 50°C, a reação é lenta e pouco eficiente⁶¹. Os resultados da oxidação de cicloexano usando catalisadores solúveis em diferentes temperaturas são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Influência da temperatura sobre a eficiência e o número de *turnover* (NT). Condições: 19,0 mL de cicloexano, 0,1 mmol de Fe(tma)₃, 10 mmol de TBHP, 24 h.

T (°C)	ona (mmol)	ol (mmol)	NT
30	0,27	0,19	5
40	0,42	0,29	7
50	0,47	0,36	8
60	1,75	1,62	34
70	3,20	3,60	68
80	3,40	3,82	72
90	3,87	3,96	78
110	2,10	2,00	41

A pequena quantidade de produtos obtidos abaixo de 60°C indica que a produção de radicais RO \cdot requer o fornecimento de energia extra para clivar a ligação RO-OH. Entre 70 e 90°C, a seletividade do sistema se mantém constante e o número de *turnover* (calculado a partir dos produtos principais ona e ol) atinge os valores mais elevados. Com o aumento da temperatura, a reação torna-se menos seletiva, diminuindo o rendimento de cicloexanona e cicloexanol. Durante a reação, são formadas grandes quantidades de cicloexil hidroperóxido que, na análise cromatográfica, sofre decomposição no interior do injetor (250°C) para cicloexanona e cicloexanol⁷⁹.

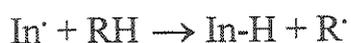
4.3 - Influência do oxigênio molecular sobre a atividade do sistema

A autoxidação de hidrocarbonetos em fase líquida tem sido estudada por vários autores⁸⁰ e ocorre *via* mecanismo radicalar mostrado no Esquema 4.

A etapa de propagação, em que o radical alquil reage com o oxigênio molecular é muito rápida e é controlada por transporte de massa. Sob pressões de O₂ superiores a 0,1 atm, a etapa lenta do processo corresponde à transferência do hidrogênio do substrato para o radical alquilperoxi e está relacionada com a exotermicidade da reação⁸¹.

Em reações em que o iniciador corresponde a uma espécie gerada a partir da reação entre um hidroperóxido e um metal de transição, a formação do radical alquil também determina a velocidade da reação. O oxigênio molecular utilizado pode ser proveniente da decomposição do hidroperóxido (terminação) ou do ar.

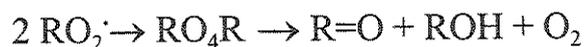
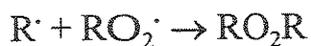
Iniciação



Propagação



Terminação



(terminação de Russel)

Esquema 4 - Autoxidação de hidrocarbonetos em fase líquida

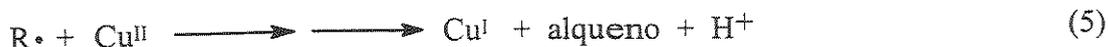
Por outro lado, para alguns casos, foi proposto um mecanismo não radicalar para a oxidação de hidrocarbonetos, sem a participação do oxigênio atmosférico. Um complexo oxometálico, gerado pela interação entre o metal e o hidroperóxido iniciador, reage com o hidrocarboneto produzindo um intermediário alquilperóxido, que se decompõe formando principalmente cetonas. Nesse tipo de mecanismo, o hidrocarboneto coordena-se ao centro metálico e, em seguida, ocorre a inserção de oxigênio na ligação M-R. Sob esta perspectiva,

Barton *et al*⁸² mostraram que, em oxidações de adamantano utilizando sistemas Gif, não ocorre a formação de produtos de acoplamento entre radicais secundários e piridina, o que seria um indício de um mecanismo não radicalar de transferência de oxigênio para os átomos de carbono secundários. Na oxidação de cicloexano pelo sistema GoAgg^{II}, sob atmosfera de argônio, Schuchardt *et al*⁵⁵ observaram a formação de cicloexanona com alta seletividade e eficiência. A participação de O₂ na formação dos produtos de oxidação foi estudada na presença de ar e sob atmosfera estática de argônio e os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Influência da presença de oxigênio na a eficiência e no número de *turnover*. (19 mL de cicloexano, 0,1 mmol de catalisador, 10 mmol de TBHP, 70°C, 24 h, refluxo).

Catalisador	Atmosfera	ona (mmol)	ol (mmol)	eno (mmol)	NT
[Cu(en) ₂](NO ₃) ₂	ar	2,34	3,77	2,45	86
	argônio	0,13	0,16	0,91	12
Fe(tma) ₃	ar	3,20	3,60	-	68
	argônio	0,34	0,26	-	7

Sob argônio e em presença do catalisador de cobre, o sistema torna-se menos ativo e mais seletivo para a formação de cicloexeno, mostrando que o processo é dependente da presença de oxigênio atmosférico no meio reacional. A formação da olefina ocorre através da captura dos radicais alquil por Cu(II), gerando um complexo que se decompõe com redução do metal e liberação de um próton (eq. 4 e 5)⁸³.



Em presença de ar, ocorre uma competição entre o oxigênio molecular e Cu(II) pelo radical alquil, levando à formação de cicloexeno, cicloexanona e cicloexanol. Os produtos oxigenados são obtidos a partir da decomposição do cicloexil hidroperóxido, de acordo com o mecanismo de terminação de Russel⁹, mostrado no Esquema 4. As análises por CG/EM mostraram também que, na ausência de oxigênio, formam-se produtos de acoplamento de radicais como bicicloexila em quantidades significativas. Os produtos oxigenados provêm da decomposição do TBHP (terminação). O aumento na pressão de oxigênio no meio reacional acelera a reação e permite a obtenção de maiores quantidades dos produtos. Os resultados obtidos a diferentes pressões de O₂ encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Influência da variação da pressão de oxigênio sobre o número de turnover. Condições : 19 mL de cicloexano, 0,1 mmol de [Cu(en)₂](NO₃)₂, 10 mmol de TBHP, 70°C, 24 h.

pO ₂ (bar)	ona (mmol)	ol (mmol)	eno (mmol)	numero de turnover
ambiente	2,34	3,77	2,45	86
5	2,49	4,06	3,76	103
10	3,55	4,16	4,14	108
15	3,98	4,65	4,66	134
20	4,60	5,0	4,88	145
25	5,25	5,23	4,93	154

O aumento da pressão de oxigênio implica num acréscimo significativo na formação dos produtos. Acima de 20 bar de oxigênio, o aumento na eficiência do processo é menos significativo. Estes resultados são interessantes porque, na presença de uma maior quantidade de oxigênio dissolvido, seria esperado um aumento na seletividade para os produtos oxigenados. No entanto, observa-se um aumento na concentração de cicloexeno, mostrando que o aumento na pressão de oxigênio favorece principalmente a formação dos radicais cicloexil. Um aumento da pressão de O₂ em presença de catalisadores de ferro leva a um acréscimo na formação do cicloexil hidroperóxido, o que permite a manutenção da reatividade do sistema por um tempo mais longo.

4.4 - Influência do catalisador sobre a atividade do sistema

A oxidação de hidrocarbonetos catalisada por metais de transição em presença de hidroperóxidos tem sido objeto de vários estudos descritos na literatura⁸⁴⁸⁵⁸⁶⁸⁷. Os processos catalíticos podem envolver a formação de radicais (mecanismo homolítico) ou a formação de espécies iônicas (mecanismo heterolítico), sendo que o metal contribui para aumentar a eletrofilicidade do hidroperóxido. No processo homolítico, a interação entre os radicais livres e o complexo metálico leva a processos de transferência de elétrons ou de ligantes. Os resultados da competição entre estes dois tipos de mecanismos depende principalmente do ligante. Analisando a oxidação radicalar de alcanos por complexos de cobre(II), observou-se que ligantes duros como acetato favorecem a transferência de elétrons, enquanto ligantes moles como brometo podem ser transferidos facilmente⁸⁶. Ambos os processos foram observados para o caso do cloreto.

A oxidação de cicloexano foi estudada em presença de diferentes complexos de ferro(III) e cobre(II) e os resultados são mostrados na Tabela 11.

Observou-se que a adição de TBHP ao meio reacional resulta em uma alteração na estrutura dos complexos, detectadas através de espectroscopia de UV-visível (ver Apêndice III). Nestas condições, todos os complexos testados foram solubilizados e as soluções formadas apresentaram uma coloração mais intensa. A ausência de turbidez no meio reacional ao final do processo mostra que não ocorre a formação de espécies metálicas insolúveis responsáveis pela queda da atividade catalítica. A formação de cicloexil hidroperóxido como intermediário depende da solubilidade do oxigênio molecular em cicloexano. O uso de agitação magnética permite a aeração adequada do sistema, aumentando a eficiência do processo.

Tabela 11- Influência do catalisador na atividade do sistema. Condições: 19 mL de cicloexano, 0,1 mmol de catalisador, 10 mmol de TBHP, 70°C, 24 h.

Catalisador.	ona (mmol)	ol (mmol)	eno (mmol)	NT
Fe(tma) ₃	3,20	3,60	0,0	68
Fe(fod) ₃	3,05	3,37	0,0	64
Fe(adp) ₃	1,80	1,54	0,0	33
Fe(acac) ₃	1,48	1,23	0,0	27
Fe(oac) ₃	0,71	0,47	0,0	12
Cu(tma) ₂	2,70	3,34	1,78	78
[Cu(en) ₂](NO ₃) ₂	2,34	3,77	2,45	86
Cu(fod) ₂	1,98	1,73	1,17	49
Cu(oac) ₂	1,86	1,64	1,39	49

tma: trimetilacetato; fod: heptafluorooctadionato, adp: adipato, acac: acetilacetato, en: etilenodiamina, oac: acetato

Os resultados mostram que a atividade catalítica e a seletividade são influenciadas pelo tipo de ligante. Entre os catalisadores de ferro, observa-se que

$\text{Fe}(\text{tma})_3$ e $\text{Fe}(\text{fod})_3$ são mais ativos que os demais. Por outro lado, $\text{Fe}(\text{adp})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Fe}(\text{oac})_3$ são mais seletivos para a formação de cicloexanona. A pequena quantidade de produtos obtidos na presença de acetato férrico mostra que ligantes mais duros como acetato formam complexos muito estáveis com metais em estado de oxidação mais elevados como $\text{Fe}(\text{III})$, dificultando a coordenação do oxidante. O cobre(II) é mais mole que ferro(III) e seus complexos com ligantes mais duros são menos estáveis, permitindo a obtenção de catalisadores mais eficientes em reações de oxidação. O cobre também forma complexos estáveis com aminas, que podem ser utilizados como catalisadores. O complexo $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ apresentou bons resultados como catalisador, permitindo a obtenção de um número de turnover igual a 86. Usando $\text{Cu}(\text{tma})_2$, a quantidade de cicloexanol obtida é superior à de cicloexanona, o mesmo ocorrendo com o complexo análogo de ferro(III). Por outro lado, $\text{Cu}(\text{fod})_2$ apresenta seletividade inversa à do $\text{Fe}(\text{fod})_3$. Estes resultados representam valores médios obtidos a partir de reações feitas em duplicata.

A quantidade de produtos aumenta constantemente com o aumento da quantidade de catalisador empregada. Os resultados obtidos utilizando diferentes quantidades de catalisador são mostrados na Figura 4. Este teste foi feito utilizando somente $\text{Fe}(\text{tma})_3$ como catalisador. A otimização do sistema com respeito à quantidade de catalisador implica num compromisso entre o número de *turnover* e a quantidade de produtos. Em nosso sistema, procuramos diminuir a quantidade de catalisador, visando a obtenção de números de *turnover* mais elevados. Por outro lado, com a formação de maiores quantidades de produtos, diminuem os erros associados a suas quantificações. Portanto, optamos por utilizar 0,1 mmol de catalisador como quantidade-padrão, para satisfazer as condições previamente determinadas.

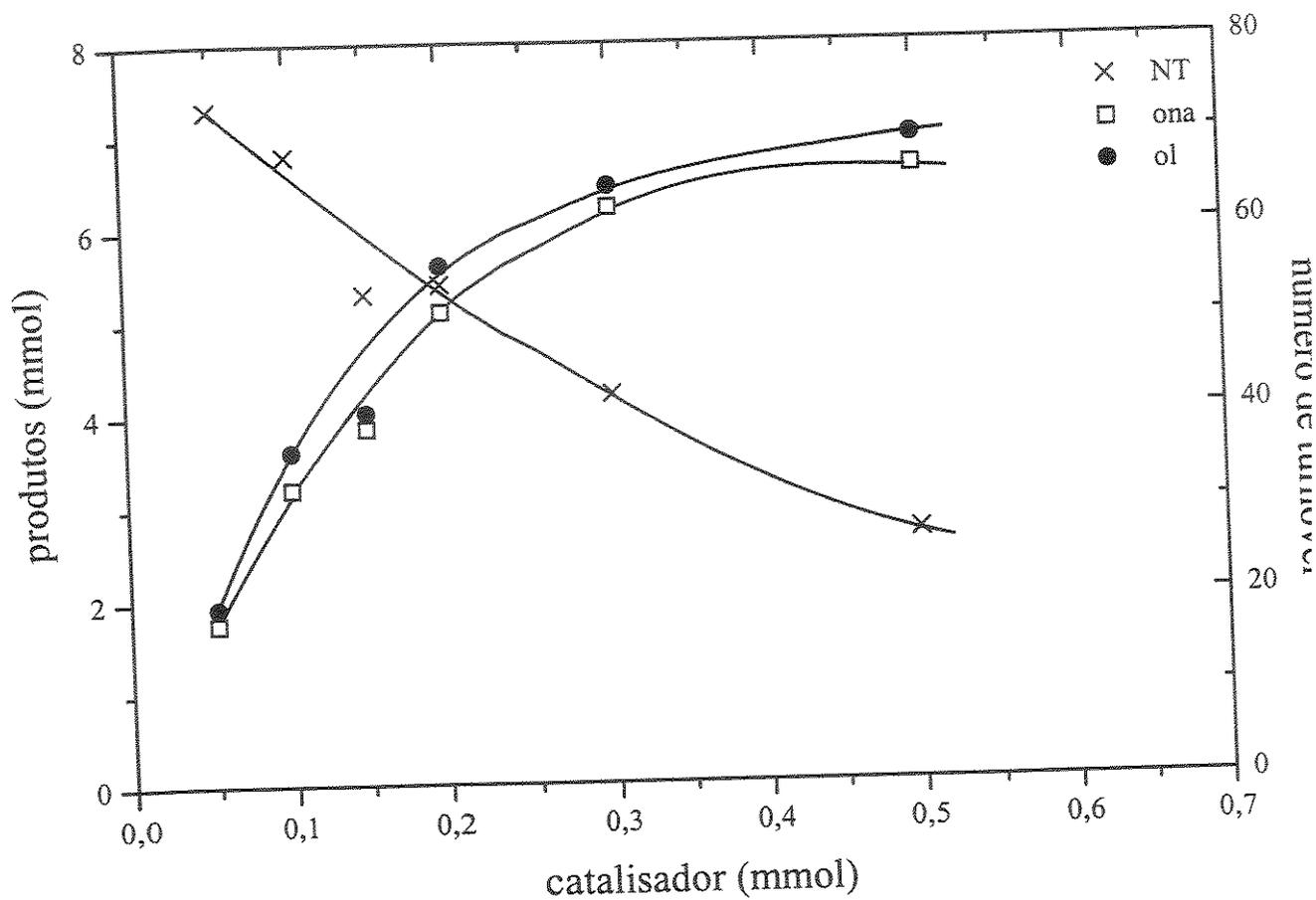


Figura 4 - Variação da quantidade de produtos e do número de turnover em função da quantidade de catalisador. Condições: 19 mL de cicloexano, 10 mmol de TBHP, 70°C, refluxo, 24 h. Catalisador: $\text{Fe}(\text{tma})_3$.

4.5 - Influência da adição de ligantes nitrogenados sobre a atividade catalítica

A adição de imidazol, ácido picolínico e de outros ligantes nitrogenados normalmente melhora o desempenho dos sistemas Gif, aumentando a velocidade da reação⁴⁶. Barton *et al*⁶⁵ mostraram que a adição de piridina, fenantrolina ou bipyridila ao sistema Fe(fod)₃/TBHP leva a um aumento da velocidade da reação e, no caso da piridina, a uma maior quantidade de produtos. A influência de outros ligantes nitrogenados sobre a atividade catalítica e seletividade foi estudada utilizando Fe(tma)₃ como catalisador e os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Oxidação de cicloexano por TBHP na presença de ligantes nitrogenados. Condições: 19,0 mL de cicloexano, 0,1 mmol de catalisador (Fe(tma)₃), 1,0 mmol de ligante, 10 mmol (1,1 g) de TBHP, 70°C, 24 h.

ligante	ona (mmol)	ol (mmol)	NT
-	3,20	3,60	68
2,2 bipyridila	0,80	1,80	26
imidazol	0,82	1,39	22
2-amino-6-picolina	0,80	1,44	22
cicloexilamina	0,74	0,64	14
piridina	3,36	1,99	54

A diminuição na quantidade de produtos indica que a presença destes ligantes provoca um bloqueio dos sítios livres do metal, impedindo a coordenação do TBHP, responsável pela formação das espécies ativas na oxidação do cicloexano. O aumento na seletividade para cicloexanol em função

da adição dos ligantes sugere também que a decomposição do cicloexil hidroperóxido sofre influência do metal, cuja estrutura foi alterada pela presença destes compostos. Com a adição de piridina, aumenta-se a seletividade para cicloexanona mas a quantidade de produtos não atinge o mesmo patamar observado na ausência de ligantes. Comparando-se com o resultado obtido por Barton *et al.*⁶⁵ em experimento feito na presença de 10 mmol de piridina (catalisador: Fe(fod)₃, NT = 19, conversão de 7,4%), observa-se que, em nossas condições, o número de turnover obtido é consideravelmente superior (NT=54), mas a conversão é de apenas 3%.

A queda na atividade do catalisador na presença de outros ligantes nitrogenados também pode ser explicada pelo aumento da densidade eletrônica do centro metálico. Nestas condições, a diminuição da acidez do centro metálico torna-se mais difícil a coordenação do TBHP. Nos sistemas Gif, a pH da mistura solvente é controlado pela adição de ácido acético⁴². Para verificar a influência da acidez na atividade catalítica, foram feitos experimentos em condições padrão, sob refluxo, na presença de 1 mmol de ácido trifluoroacético, utilizando Fe(tma)₃ como catalisador. A adição do ácido provocou uma separação de fases, retirando o metal solubilizado da mistura reacional e reduzindo fortemente a atividade catalítica. A presença de grupos retiradores de elétrons no ligante trifluoroacetato implica numa maior dureza e numa complexação mais efetiva com Fe(III). A substituição por ácido acético não melhorou a performance do sistema, o que era esperado visto que a quantidade de produtos obtidos com acetato férrico foi insignificante. Resultados obtidos com o sistema GoChAgg (cloreto cúprico/H₂O₂) mostraram que a presença de ácido acético provoca uma diminuição na eficiência e na seletividade do sistema⁵⁸. O mesmo efeito foi observado neste sistema em presença de catalisadores de cobre, mostrando que a diminuição do pH prejudica a atividade catalítica.

4.6 - Influência da quantidade de TBHP na atividade catalítica

A dependência da atividade catalítica em relação ao oxidante foi estudada variando a quantidade de TBHP adicionada ao meio. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Influência da quantidade de TBHP no número de *turnover*. Condições: 19 mL de cicloexano, 0,1 mmol de nitrato de bis(etilenodiamin)cobre(II), 70°C, 24 h, refluxo.

TBHP (mmol)	ona (mmol)	ol (mmol)	eno (mmol)	NT
0	0	0	0	0
1	0,55	0,66	0,20	14
3	0,98	1,25	0,70	26
5	1,67	3,38	1,21	61
7	2,44	4,20	1,51	99
10	2,64	5,23	2,09	100
12	2,96	6,02	2,50	115
15	3,42	6,94	3,14	135

A presença do TBHP é fundamental para a reação, visto que na sua ausência não se formam produtos. Substituindo TBHP por *terc*-butanol sob pressão de O₂, não se observa a formação de TBHP nem dos produtos de oxidação. Os resultados mostram que o número de turnover aumenta proporcionalmente com a quantidade de oxidante na faixa estudada. Entretanto, as variações nas proporções dos produtos dependem da faixa de concentração do oxidante. Utilizando 1 mmol de TBHP, obteve-se quantidades de cicloexanona, cicloexanol praticamente iguais. Por outro lado, com 15 mmol de oxidante, a

quantidade de cicloexanol corresponde ao dobro da quantidade de cicloexanona. Isto mostra que a seletividade da reação depende da concentração da espécie ativa gerada pela reação do oxidante com o metal. O equilíbrio entre as reações paralelas de formação dos produtos pode ser alterado pelo aumento da quantidade de hidroperóxido, favorecendo a formação do álcool.

4.7 - Oxidação de cicloexano utilizando azo-bis(isobutironitrila) como iniciador

A oxidação de compostos orgânicos em fase líquida via mecanismo radicalar pode ser iniciada pela adição de substâncias que se decompõem térmica ou fotoquimicamente produzindo radicais livres. Estas substâncias são chamadas **iniciadores** e podem pertencer a classes distintas como peróxidos, carbonato de dicitloexila, tetraacetato de chumbo e diversos azo-compostos alifáticos⁸⁰.

A oxidação não catalítica de hidrocarbonetos depende da difusão dos radicais livres através do meio reacional. Uma parte dos radicais formados a partir da decomposição do iniciador é aprisionada pelo solvente (*solvent cage*) e se recombina antes de reagir com o substrato. Disso resulta uma diminuição na efetividade do iniciador, isto é, na proporção de radicais livres efetivos na oxidação em relação à quantidade total de radicais livres formados. A efetividade de um iniciador é uma função da velocidade de decomposição do composto e da solvatação dos radicais formados. A influência do solvente pode ser observada na decomposição térmica do *terc*-butil hidroperóxido na presença de diversos substratos⁸⁸. Utilizando as mesmas condições ($[TBHP] = 0,2 \text{ mol/L}$; $73,5^\circ\text{C}$), observou-se que 45% do TBHP foi decomposto após 1 h em etanol, enquanto se manteve praticamente intacto após 5 h em presença de cicloexano. A decomposição dos hidroperóxidos em solventes orgânicos (alcanos, alcenos e alquilaromáticos) é fortemente influenciada pela presença de compostos

oxigenados, especialmente cetonas, que reagem com os hidroperóxidos para formar novos compostos peroxídicos capazes de gerar radicais livres. Dependendo da estabilidade dos peróxidos formados, a velocidade de formação dos radicais pode ser maior ou menor que a velocidade de decomposição do hidroperóxido inicial. A variação no espectro infravermelho de uma mistura de TBHP em heptano produzida pela adição de 10% vol. de cicloexanona mostra que o hidroperóxido reage com a cetona para formar um novo composto, evidenciado pelo desaparecimento das bandas de absorção referentes a vibrações O-OH⁸⁰. Assim, a presença de cicloexanona acelera a oxidação de cicloexano interferindo na formação dos radicais livres. A abstração de hidrogênio pelos radicais gerados também é influenciada pelo solvente. Williams *et al.*⁸⁹ demonstraram que a investigação das velocidades relativas da abstração de hidrogênio por radicais *terc*-butoxi com diversos solventes permite calcular teoricamente a quantidade e a distribuição dos produtos resultantes de reações paralelas.

A oxidação induzida por diferentes iniciadores apresenta resultados diferentes em função do tipo de radical gerado pela decomposição do iniciador. Entre os iniciadores mais utilizados nas oxidações de compostos orgânicos a baixas temperaturas, destaca-se o azo-bis(isobutironitrila) ou AIBN, que se decompõe formando radicais alquil terciários e nitrogênio molecular⁹⁰. Para verificar a possibilidade de utilizar esse composto na oxidação radicalar de cicloexano, preparou-se uma solução contendo 19 mL de cicloexano e 10 mmol de AIBN.

A diferença de polaridade dificulta a solubilização do AIBN em cicloexano. A passagem de um fluxo de ar pelo meio reacional precisa ser controlada para impedir perdas do substrato por volatilização. Os resultados mostraram que a decomposição do AIBN em cicloexano gera radicais capazes de abstrair hidrogênio do cicloexano. A análise dos produtos da reação por CG/EM mostrou a formação de cicloexanona e cicloexanol e de produtos de acoplamento

dos radicais alquil. Entretanto, o principal produto da reação é o cicloexil hidroperóxido (1,56 mmol), quantificado por CG com injeções das amostras da mistura reacional com e sem trifetilfosfina, usando a coluna capilar Carbowax . Nas condições da reação (85°C), o cicloexil hidroperóxido é bastante estável. A pequena quantidade de cicloexanona formada (0,45 mmol) não altera significativamente a velocidade da reação através da formação de peróxidos. A razão entre a quantidade de cicloexil hidroperóxido e de cicloexanona mostra a necessidade do metal na decomposição deste intermediário.

Após 3 h de reação, a maior parte do AIBN não se decompôs e a quantificação dos produtos mostra uma baixa efetividade da iniciação. Em virtude da menor energia de ativação na decomposição deste iniciador, esperava-se uma maior velocidade do processo na temperatura utilizada. Entretanto, o uso de iniciadores para gerar radicais a partir de hidrocarbonetos saturados em condições brandas é uma boa alternativa em casos onde a presença dos metais é indesejável. Por outro lado, existe a necessidade de promover a aeração da mistura reacional, o que é uma desvantagem em relação ao sistema complexo metálico/TBHP.

A formação de cicloexanona (0,45 mmol) e cicloexanol (0,49) em quantidades praticamente iguais está de acordo com o mecanismo de terminação de Russel descrito no Esquema 4 (seção 4.3). Comparando-se o sistema não catalítico com o sistema estudado, observa-se que a distribuição dos produtos oxigenados em ambos é bastante semelhante, mostrando que o metal participa principalmente da etapa de iniciação do processo, reagindo com TBHP. A seletividade para os produtos oxigenados, que são resultantes da decomposição dos alquil hidroperóxido intermediários, depende principalmente da temperatura do processo e é inerente aos processos de autoxidação.

4.8 - Acompanhamento cinético da oxidação de cicloexano sob refluxo e sob pressão de oxigênio

Após estabelecer as condições-padrão para o sistema (19 mL de cicloexano, 0,1 mmol de catalisador e 10 mmol de TBHP), foi feito o acompanhamento cinético da oxidação de cicloexano a 70°C sob refluxo e sob pressão de oxigênio, utilizando $\text{Fe}(\text{tma})_3$ e $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ como catalisadores.

4.8.1 - Oxidações sob refluxo

Na presença do catalisador de cobre (Figura 5), os produtos são formados em velocidades diferentes. Durante as duas primeiras horas de reação, o único produto detectado foi o cicloexeno, cuja produção termina após 8 h. Por outro lado, os produtos oxigenados continuam a se formar durante todo o período acompanhado. Após 48 h, a formação dos produtos é menos significativa, mostrando a desativação do sistema e, após 72 h, a reação está praticamente terminada.

Em presença de ferro (Figura 6), a formação dos produtos ocorre desde o início do processo. A maior parte dos produtos são formados durante as primeiras 24 h de reação. Experimentos utilizando cicloexanol como substrato mostraram que parte da cicloexanona provém da sobre-oxidação do álcool. Entretanto, com o excesso de cicloexano, não se observou a sobre-oxidação do cicloexanol. Após 72 h, o aumento da quantidade de produtos é insignificante, indicando o fim do processo. O catalisador de ferro sofre desativação mais rapidamente que o catalisador de cobre.

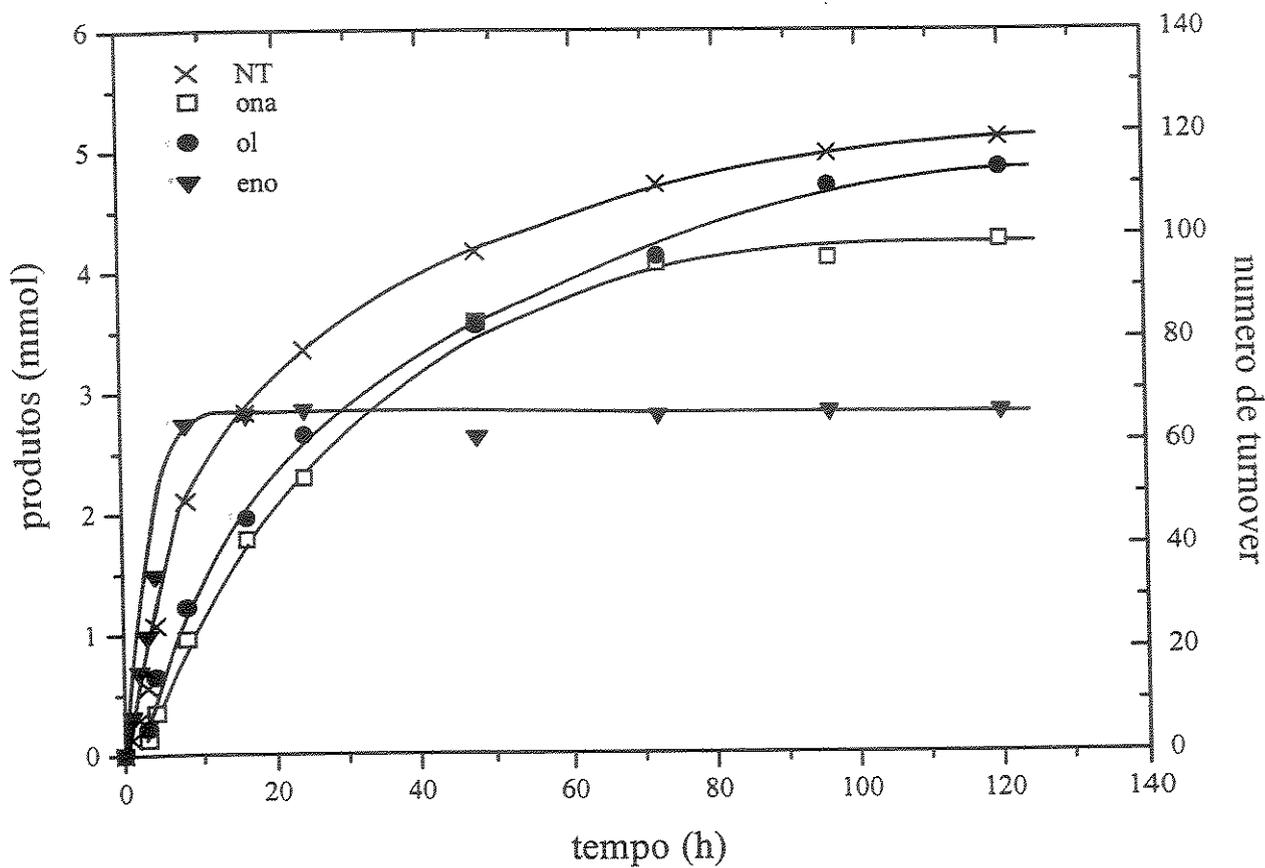


Figura 5 - Quantidades de produtos e número de *turnover* em função do tempo de reação. Catalisador : $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$, refluxo.

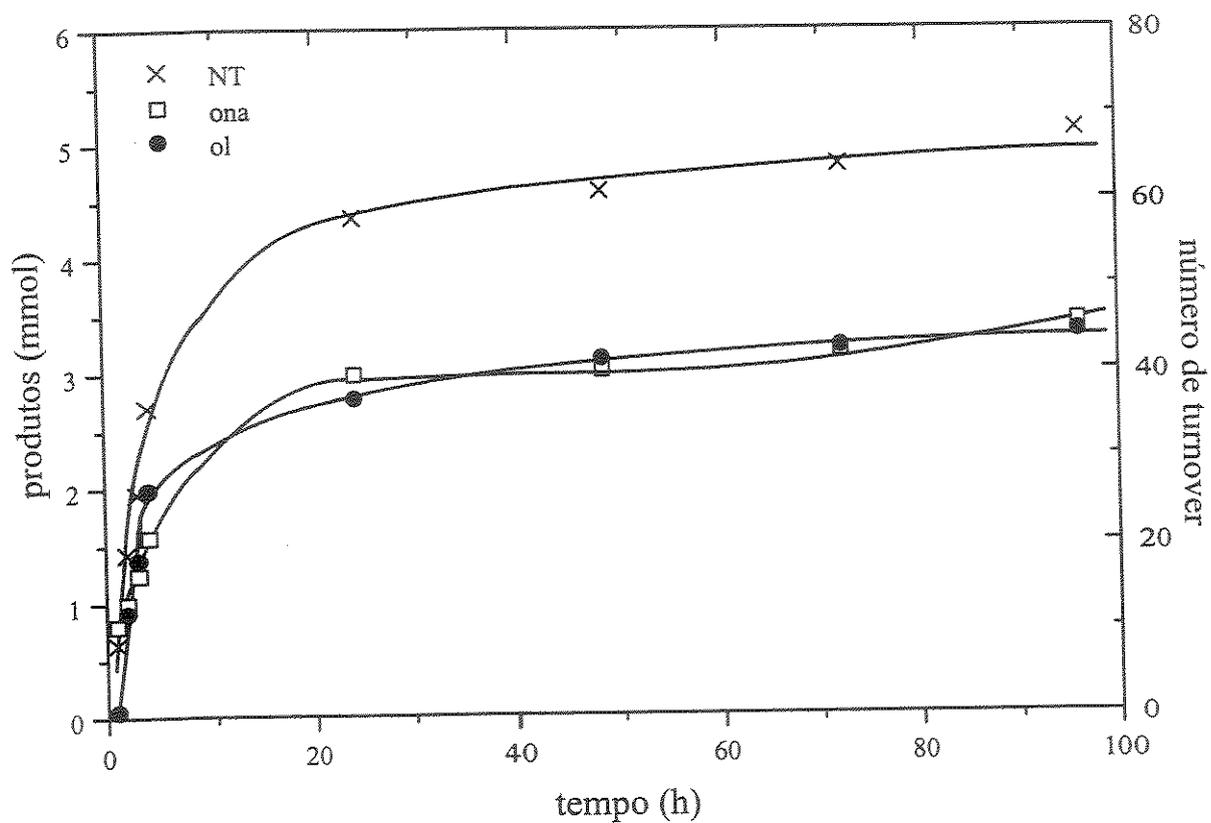


Figura 6- Quantidades de produtos e número de *turnover* em função do tempo de reação. Catalisador : $\text{Fe}(\text{tma})_3$, refluxo.

4.8.2 - Oxidações sob pressão de oxigênio

Sob pressão de oxigênio, obteve-se um aumento na quantidade total dos produtos. Na presença de cobre (Figura 7), a formação de cicloexeno e dos demais produtos ocorre desde o início do processo. Entretanto, após 4 h de reação, somente cicloexanona e cicloexanol são formados. Após 18 h, não se observa uma variação significativa do número de *turnover*, indicando o término da reação.

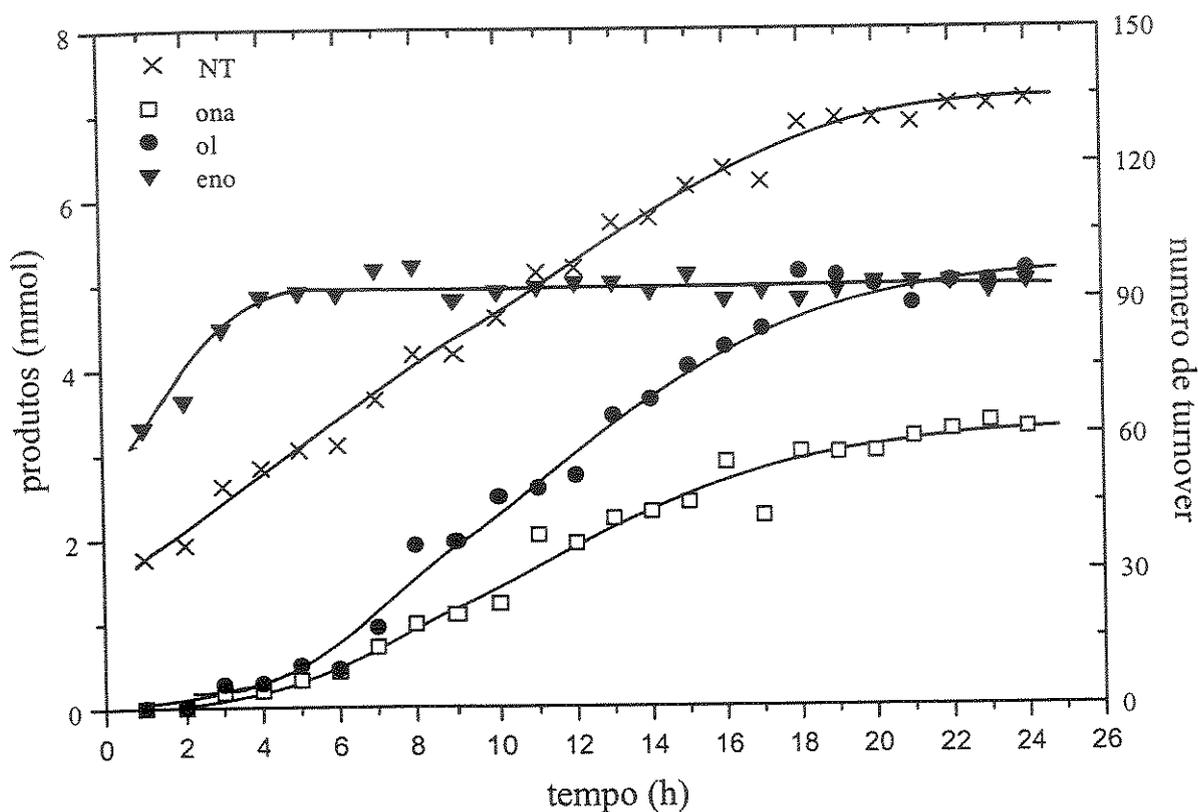


Figura 7 - Quantidade de produtos e número de *turnover* em função do tempo de reação. Catalisador ($[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$), pressão de oxigênio (25 bar).

Em presença de ferro (Figura 8), a reação também se completa em 18 h. Após 4 h de reação, o sistema torna-se mais seletivo para cicloexanol.

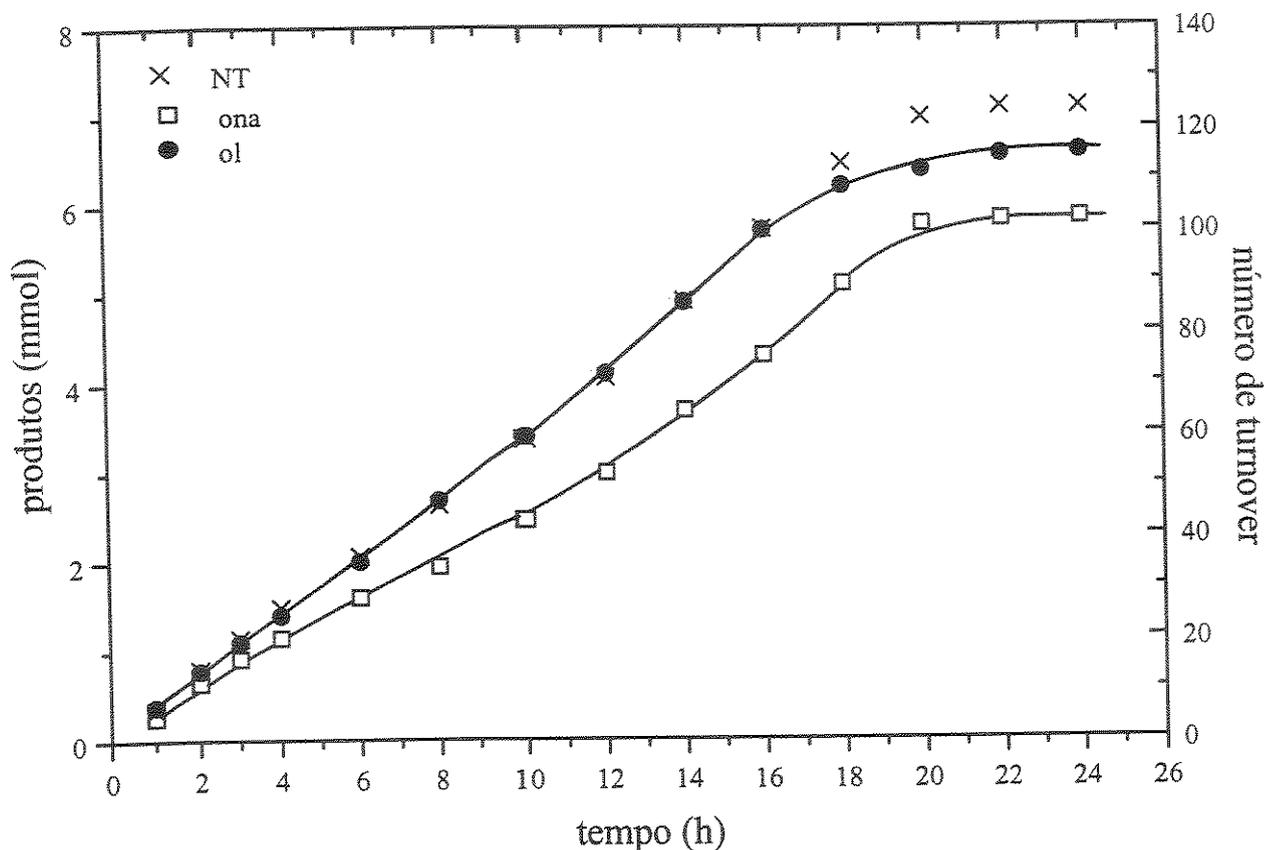


Figura 8 - Quantidade de produtos e número de *turnover* em função do tempo de reação. Catalisador: $\text{Fe}(\text{tma})_3$, pressão de oxigênio (25 bar).

A desativação de ambos os sistemas de ferro e cobre em cerca de 18 h de reação mostra que a queda da atividade catalítica está relacionada à diminuição da concentração do TBHP no meio reacional. A decomposição do cicloexil hidroperóxido formado *in situ* permite a manutenção de uma atividade catalítica residual. No entanto, observa-se um aumento da concentração dos produtos de sobre-oxidação.

Os resultados dos estudos cinéticos mostraram que a princípio a reativação do sistema é possível com a adição de novas porções de TBHP. As acumulações foram feitas em presença de $\text{Fe}(\text{tma})_3$ e $\text{Cu}(\text{tma})_2$.

A adição de novas porções de TBHP permite a reativação do sistema. Na presença de $\text{Cu}(\text{tma})_2$ (Figura 9), observa-se uma diminuição na quantidade de cicloexeno após cada ciclo, em virtude da formação de produtos de sobre-oxidação. Após a terceira adição, a variação do número de *turnover* é menor, indicando a desativação do catalisador. Após a quarta adição, o número de turnover atinge 144 e a conversão é de 8,0 %.

A atividade catalítica de $\text{Fe}(\text{tma})_3$ decresce mais rapidamente (Figura 10). Após a terceira adição, observou-se uma diminuição na velocidade de formação do cicloexanol e um pequeno aumento na concentração de cicloexanona. Após a adição de 50 mmol de TBHP obteve-se um número de *turnover* final igual a 120 e uma conversão de 6,7%, o que mostra que o catalisador de ferro é menos eficiente que seu similar de cobre.

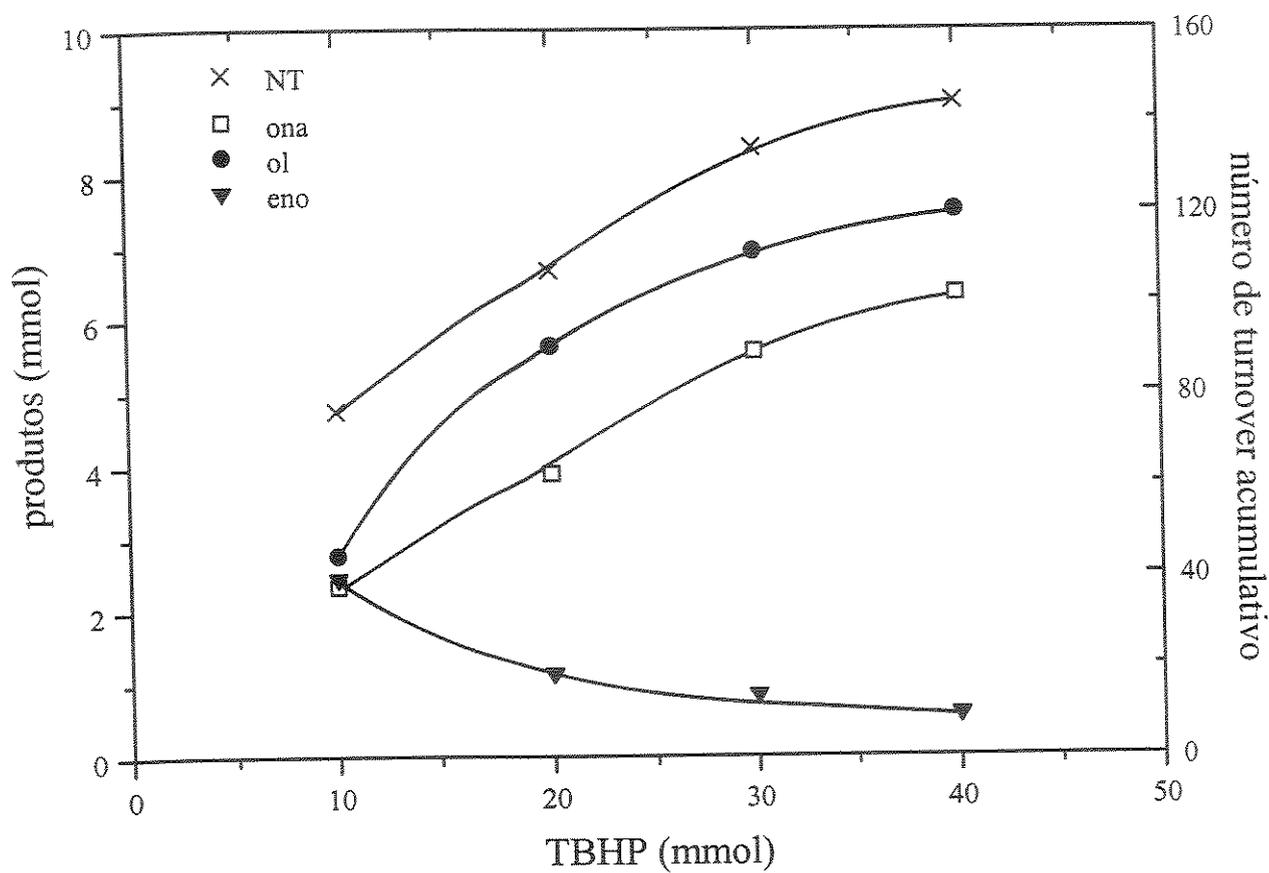


Figura 9 - Reação acumulativa. Catalisador: $\text{Cu}(\text{tma})_2$, refluxo, 70°C , 10 mmol de TBHP a cada 24 h.

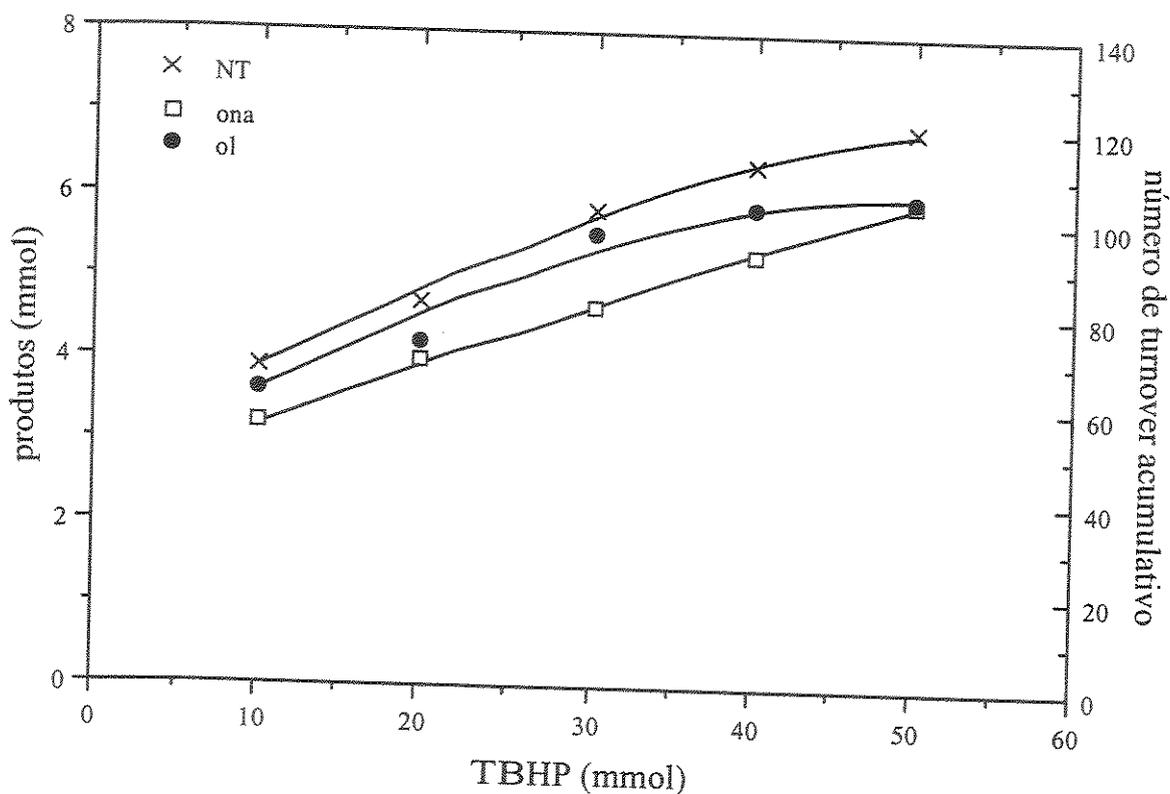


Figura 10 - Reação acumulativa. Catalisador: $\text{Fe}(\text{tma})_3$, refluxo, 70°C , 10 mmol de TBHP a cada 24h.

Utilizando $\text{Cu}(\text{tma})_2$ sob pressão de O_2 (Figura 11), observa-se que a maior parte dos produtos são obtidos na primeira adição de TBHP. Entretanto, a atividade catalítica após a segunda adição permanece aproximadamente constante (formam-se aproximadamente 4,5 mmol de produtos a cada adição). O número de *turnover* final é igual a 289 e conversão é de 16%, o que corresponde ao dobro do valor obtido sob refluxo. Estes resultados mostram que o catalisador de cobre é mais resistente que seu similar de ferro e que o uso de pressão de oxigênio no meio reacional contribui para a manutenção de atividade catalítica.

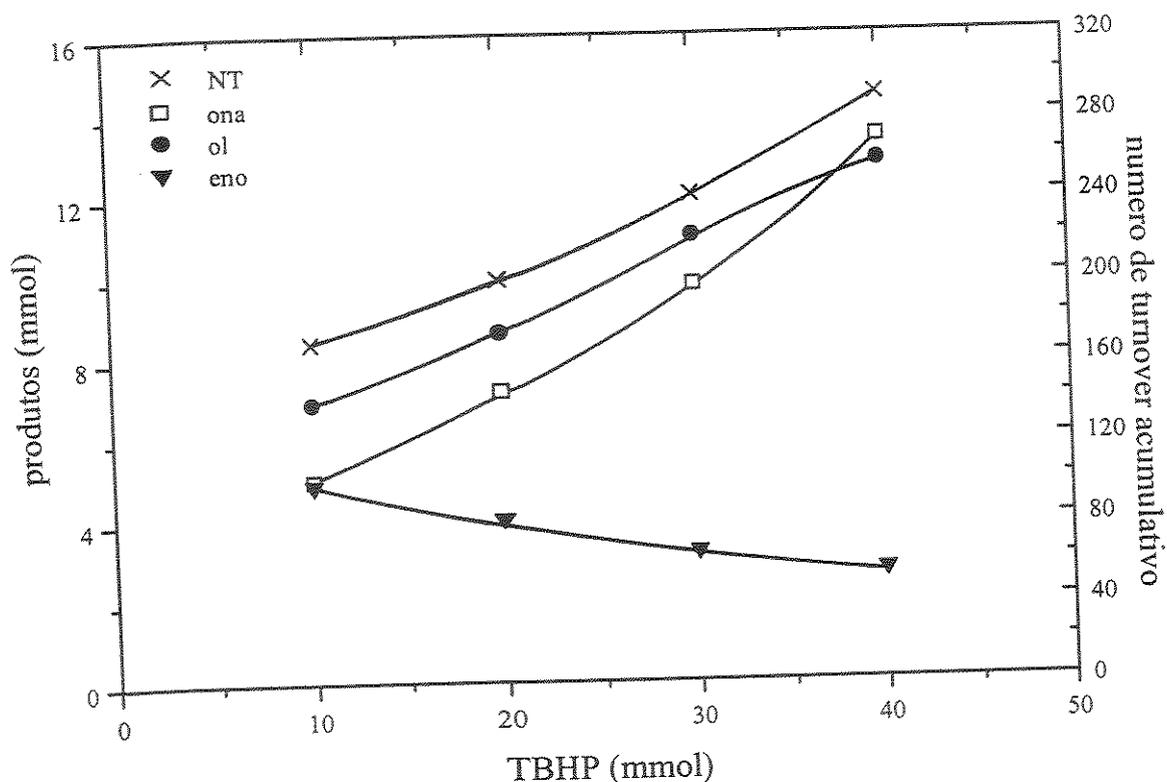


Figura 11 - Reação acumulativa sob pressão. $\text{Cu}(\text{tma})_2$, 25 bar de oxigênio, 70°C , 10 mmol de TBHP a cada 24 h.

Nas reações sob refluxo, a decomposição total do TBHP nas primeiras adições indica que a eficiência do catalisador se mantém inalterada (Tabela 14). Entretanto, após a adição de 30 mmol de oxidante, observa-se (Tabela 14) a presença de TBHP residual ao término do processo e a queda do número de *turnover* em cada intervalo, indicando perda na eficiência do processo. Por outro lado, a quantidade de CHHP presente aumenta a cada ciclo. Considerando os dados cinéticos apresentados na seção 4.8, observa-se que a manutenção da atividade catalítica após 24 h deve se à decomposição do CHHP residual, que pode gerar radicais e reiniciar o processo. As quantidades de TBHP e CHHP obtidas mostram que os catalisadores de ferro são mais eficientes na decomposição dos hidroperóxidos.

Na reação sob pressão de O₂, nenhum resíduo de TBHP foi encontrado ao final do processo. Por outro lado, a variação na quantidade dos produtos após a segunda adição indica uma queda na eficiência do processo oxidativo. O CHHP é o produto principal da reação. A maior disponibilidade de oxigênio no meio reacional provoca um aumento na velocidade de formação de radicais cicloexil (eq. 4) e nas reações da etapa de propagação do processo radicalar, permitindo que mais de uma molécula de cicloexano seja convertida em produto a partir de cada molécula de TBHP, o que significa uma eficiência em relação ao oxidante superior a 100%.

Tabela 14 - Quantidades de TBHP e CHHP (em mmol) presentes no final da reação. Condições: 19 ml de cicloexano, 0,1 mmol de catalisador, 70°C, 10 mmol de TBHP a cada 24 h.

TBHP (mmol)	Cu(tma) ₂ , refluxo	Fe(tma) ₃ , refluxo	Cu(tma) ₂ , pressão
10	TBHP _{final} : 0 CHHP: 2,61	TBHP _{final} : 0 CHHP: 2,18	TBHP:0 CHHP: 5,70
2 x 10	TBHP _{final} : 0 CHHP: 4,29	TBHP _{final} : 0 CHHP: 2,70	TBHP:0 CHHP: 7,76
3 x 10	TBHP _{final} : 2,80 CHHP: 5,38	TBHP _{final} : 2,40 CHHP: 3,16	TBHP:0 CHHP: 9,98
4 x 10	TBHP _{final} : 4,71 CHHP : 5,82	TBHP _{final} : 4,4 CHHP: 3,58	TBHP:0 CHHP: 12,58
5 x 10	-	TBHP _{final} : 6,2 CHHP: 3,71	-

A diminuição da eficiência na decomposição do oxidante mostra que para reativar o sistema é necessário adicionar também novas porções de catalisador. A desativação do complexo ocorre através do bloqueio dos sítios livres, o que

impede a coordenação do oxidante. Entretanto, nas reações sob pressão, a saturação do sistema com oxigênio molecular leva a um sistema menos sensível à presença dos produtos de sobre-oxidação. Por outro lado, a rendimento dos produtos principais diminui com a formação de produtos de sobre-oxidação.

4.10- Identificação e semi-quantificação dos produtos de sobre-oxidação

Os produtos da autoxidação do cicloexano já foram identificados e caracterizados em trabalhos descritos na literatura⁹¹. Utilizando cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas, foi feita a identificação de todos os produtos obtidos nas oxidações com catalisadores de ferro ou cobre. Embora em concentrações diferentes, observou-se a formação dos mesmos produtos de sobre-oxidação para ambos os sistemas.

As amostras foram inicialmente esterificadas para permitir a análise cromatográfica dos ácidos carboxílicos. Além dos produtos mostrados na Tabela 15, detectou-se também traços de metilcicloexano, 1,2-dimetilcicloexano e etilcicloexano (impurezas), cuja formação é proveniente do processo de produção do cicloexano⁹². A formação de cicloexen-3-ona e cicloexen-3-ol ocorre na presença de ferro e de cobre, devido à ativação do átomo de carbono alílico presente nos produtos. A bicicloexila é formada pelo acoplamento dos radicais cicloexil. A presença dos ácidos adípico e glutárico, resultantes da abertura do anel, também foi observada no processo industrial clássico⁹¹. A formação de ácidos é um dos fatores responsáveis pela desativação do catalisador devido à complexação irreversível com o metal⁹³, especialmente com o ferro. Os produtos de oxidação e sobre-oxidação identificados por CG/EM encontram-se discriminados na Tabela 15.

Tabela 15 - Produtos de sobre-oxidação e de acoplamento identificados por CG/EM.

tempo de retenção (min)	produto
3,35	bis(<i>ter</i> -butil) peróxido
3,55	cicloexen-3-ol
5,93	cicloexen-3-ona
10,90	glutarato de dimetila
12,14	adipato de dimetila
13,93	1,1-bicicloexila

Os resultados da determinação quantitativa dos todos os produtos das reações com $\text{Fe}(\text{tma})_3$, $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{tma})_2$ e $\text{Fe}(\text{fod})_3$ e os resultados dos cálculos dos números de *turnover*, da conversão e da seletividade para os produtos principais (ona, ol e eno) são apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Os resultados mostram que os sistemas com cobre são mais eficientes que os com ferro. As conversões médias de 4% observadas para todos os sistemas são iguais às obtidas para o processo industrial clássico. Por outro lado, estes sistemas são muito mais seletivos, devido às condições brandas do processo. Os catalisadores de ferro oxidam a cicloexanona a ácido adipico, enquanto os catalisadores de cobre produzem principalmente cicloexen-3-ona. Considerando o consumo de 100% do TBHP, a eficiência percentual em relação ao oxidante é equivalente ao número de *turnover*, visto que foi utilizada uma razão TBHP: catalisador igual a 100. Estes resultados mostram que, em condições brandas e sob refluxo, é possível obter a mesma conversão do sistema clássico, porém com maior seletividade. Por outro lado, a velocidade do processo é muito baixa e o catalisador sofre desativação após poucos ciclos.

Tabela 16- Produtos de oxidação do cicloexano, conversão, número de *turnover* e seletividade em reações sob refluxo. Condições: 19 mL de cicloexano, 0,1 mmol de catalisador, 10 mmol of TBHP, 70°C, 24 h.

Produto (mmol)	Fe(tma)₃	Fe(fod)₃	[Cu(en)₂](NO₃)₂	Cu(tma)₂
cicloexeno	0	0	2,45	1,78
cicloexanona	3,20	3,05	2,34	2,70
cicloexanol	3,60	3,37	3,77	3,34
cicloexen-3-ona	0,03	0,16	0,06	0,24
cicloexen-3-ol	0,04	0,22	0,04	0,32
acido glutárico	0,07	0,06	0,08	0,09
acido adípico	0,08	0,16	0,13	0,11
Conversão(%)	4,0	4,0	5,0	4,9
Número de <i>turnover</i>	70	70	89	86
Seletividade (%)	97	91	97	91

Nas reações sob pressão de oxigênio, as conversões variaram de 8,3 a 11,4%, o que corresponde ao dobro do valor obtido industrialmente. O melhor resultado foi obtido em presença de Cu(tma)₂, com um número de *turnover* de 192 e seletividade para os produtos principais de 91%. A formação de maiores quantidades de produtos de sobre-oxidação reduziu a seletividade média para cerca de 80%. A distribuição percentual dos produtos de sobre-oxidação foi igual à observada para os sistemas de ferro e cobre sob refluxo. O aumento na velocidade de formação dos subprodutos pode implicar na desativação mais rápida dos sistemas (cerca de 18 h).

Tabela 17 - Produtos de oxidação de cicloexano, conversão, número de *turnover* e seletividade em reações sob pressão de oxigênio. Condições: 19 ml de cicloexano, 0,1 mmol de catalisador, 10 mmol de TBHP, 70°C, 24 h, 25 bar de O₂.

Produto (mmol)	Fe(tma)₃	Fe(fod)₃	[Cu(en)₂](NO₃)₂	Cu(tma)₂
cicloexeno	0	0	4,93	4,94
cicloexanona	5,92	5,37	5,25	5,33
cicloexanol	7,05	6,30	5,23	7,22
cicloexen-3-ona	0,76	0,77	1,91	1,21
cicloexen-3-ol	0,37	0,39	0,55	0,24
acido glutárico	0,53	0,52	0,23	0,05
acido adipico	1,94	1,34	0,86	0,24
Conversão (%)	9,3	8,3	10,8	10,9
Número de <i>turnover</i>	166	147	190	192
Seletividade (%)	78	79	81	91

4.11- Desativação do sistema em função da presença dos produtos de oxidação

Os estudos sobre a reativação do sistema pela adição de novas porções de TBHP mostraram que a perda da atividade catalítica deve-se à modificações na composição do catalisador. Para verificar o efeito dos produtos de oxidação na atividade do sistema, foram feitos experimentos em que foi adicionado um excesso destes produtos ao meio reacional. Estes experimentos foram feitos sob refluxo na presença de $\text{Fe}(\text{tma})_3$ e $\text{Cu}(\text{tma})_2$.

Na presença de $\text{Fe}(\text{tma})_3$ (Figura 12), a menor quantidade de produtos foi obtida na presença de cicloexanona e cicloexeno. O cicloexeno não é formado na presença de catalisadores de ferro, mas sua presença no meio reacional implica numa concorrência com o substrato original, com a formação de cicloexen-3-ona e cicloexen-3-ol e a queda na conversão do cicloexano. A oxidação da cicloexanona forma ácido adípico em quantidades significativas, que se coordena irreversivelmente com o ferro, impedindo a continuidade do processo catalítico. Os demais compostos adicionados também provocaram uma diminuição na quantidade de produtos, indicando sua interação com o metal, mas o efeito foi menos significativo.

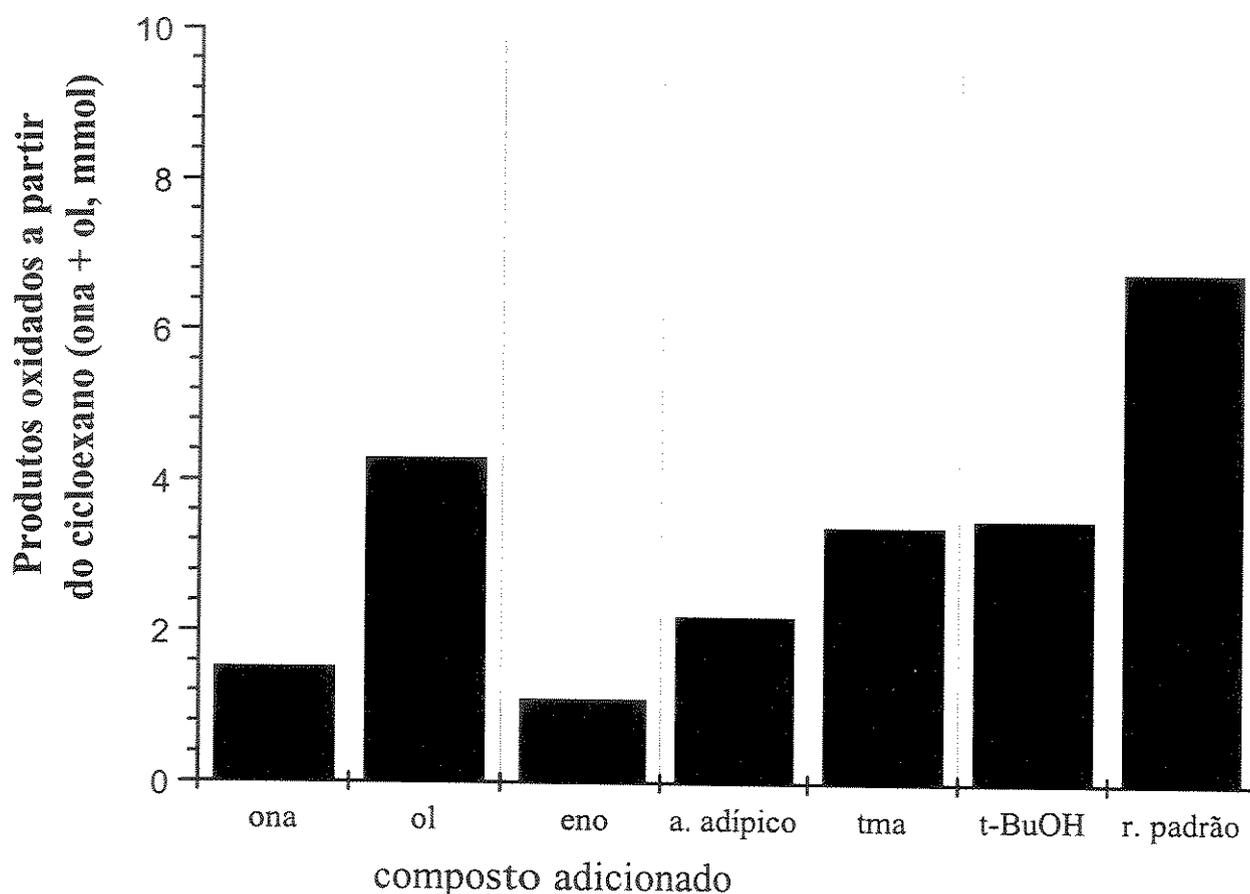


Figura 12 - Influência dos produtos e do ligante em excesso sobre a atividade catalítica. Neste gráfico, não estão considerados os excessos das substâncias adicionadas. Condições : 19 mL de cicloexano, 0,1 mmol de $\text{Fe}(\text{tma})_3$, 10 mmol de TBHP, refluxo, 70°C, 24 h. Substâncias adicionadas: 10 mmol de cicloexanona, 10 mmol de cicloexanol, 10 mmol de cicloexeno, 10 mmol de *terc*-butanol, 1,0 mmol de ácido adípico e 0,5 mmol de ácido trimetilacético.

A presença destes compostos tem menor influência no catalisador de cobre. Os ácidos adípico e glutárico, detectados no meio reacional, são ácidos duros e os complexos dos seus ânions com o cobre(II) são pouco estáveis, permitindo a manutenção da atividade do catalisador. Por outro lado, compostos que possuem ligações duplas deficientes em elétrons, como a cicloexenona,

formam complexos estáveis com o cobre(II), devido à disponibilidade de elétrons do orbital dz para retrodoação⁹⁴.

Com o aumento da concentração de cicloexeno, observa-se que a olefina compete com o cicloexano pela espécie ativa responsável pela iniciação do processo radicalar, o que implica numa diminuição na conversão do substrato e na seletividade para os produtos principais.

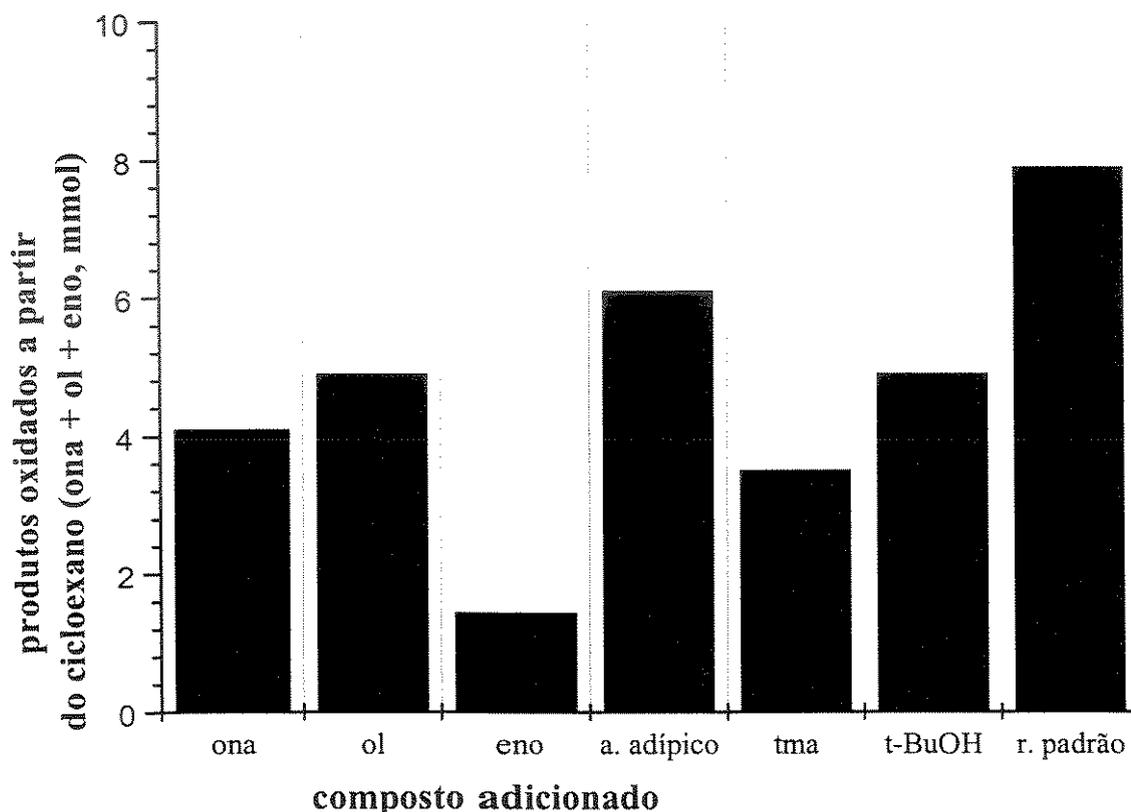


Figura 13 - Influência dos produtos e do ligante em excesso sobre a atividade catalítica. Neste gráfico, não estão considerados os excessos das substâncias adicionadas. Condições: as mesmas da Figura 12, catalisador : $\text{Cu}(\text{tma})_2$.

Embora não tenham sido feitos teste sob pressão, os resultados das reações acumulativas mostram que nestas condições a perda da atividade catalítica é menos acentuada. Por outro lado, após a primeira adição, a

percentagem de produtos formados a cada adição de oxidante estabiliza-se em cerca de 40% dos produtos formados nas primeiras 24 h. A decomposição de hidroperóxidos em presença dos catalisadores origina espécies capazes de abstrair hidrogênio do hidrocarboneto. A complexação dos produtos de sobre-oxidação, a decomposição do TBHP pelo metal ocorre por outros caminhos que não levam à formação de produtos de oxidação do cicloexano. A decomposição de cicloexil hidroperóxido permite a continuidade do processo radicalar. Estes radicais são menos energéticos, o que justifica a baixa velocidade do processo.

Portanto, a desativação do sistema catalítico está relacionada ao mecanismo radicalar da reação, que resulta na formação de subprodutos que envenenam o catalisador. A possibilidade de regenerar o complexo *in situ* foi testada com a adição de ácido trimetilacético ao meio reacional, mas os resultados mostram que um excesso deste ligante bloqueia os sítios livres do catalisador, resultando numa diminuição na quantidade de produtos formados. A reativação do sistema requer a remoção dos produtos de sobre-oxidação do meio reacional e a adição de novas porções de catalisador e de oxidante. A precipitação do metal e a separação dos componentes polares por extração permite que o cicloexano restante possa ser utilizado sem outros tipos de tratamento. No processo industrial clássico, os produtos são separados por destilação fracionada antes de reiniciar o processo. Os produtos de sobre-oxidação podem ser utilizados para diversos fins, destacando-se o ácido adípico, aproveitado na fabricação de Nylon 6 e Nylon 6,6. A cicloexenona e o cicloexenol podem ser utilizados como insumos em síntese orgânica, principalmente em função da reatividade do carbono alílico.

4.12- Estudos mecanísticos

4.12.1- Geração de radicais terc-butoxi por decomposição térmica do peroxalato de *terc*-butila

A proposta de um mecanismo para o sistema requer a investigação da etapa inicial do processo, em que os radicais cicloexil são gerados a partir de espécies ativas resultantes da interação do catalisador com o TBHP. A etapa posterior, em que os radicais cicloexil reagem com o oxigênio molecular formando o intermediário cicloexil hidroperóxido, é uma etapa comum aos mecanismos de autooxidação de hidrocarbonetos¹. Os estudos da oxidação de hidrocarbonetos saturados pelo reagente de Fenton (Fe(II)/H₂O₂) mostram que os radicais hidroxil são responsáveis pela abstração de hidrogênio do hidrocarboneto, gerando os radicais alquil que originam os produtos. Por outro lado, na oxidação de alcanos por metaloporfirinas semelhantes ao complexo heme presente no Citocromo P-450, a abstração de hidrogênio é feita por uma espécie contendo um metal de alto estado de oxidação (no caso, um cátion radicalar π -oxoferro(IV))³⁰. A formação destas espécies fora do meio celular e em sistemas não-porfirínicos tem sido motivo de controvérsia, um vez que, nos sistemas biológicos, a estabilidade destes complexos deve-se à presença da porfirina. A oxidação intermediada pelo complexo [Fe^{IV}=O] requer a presença de agentes redutores externos, como o NADH, para permitir a redução do O₂ e formar um hidroperóxido metálico (Figura 14).

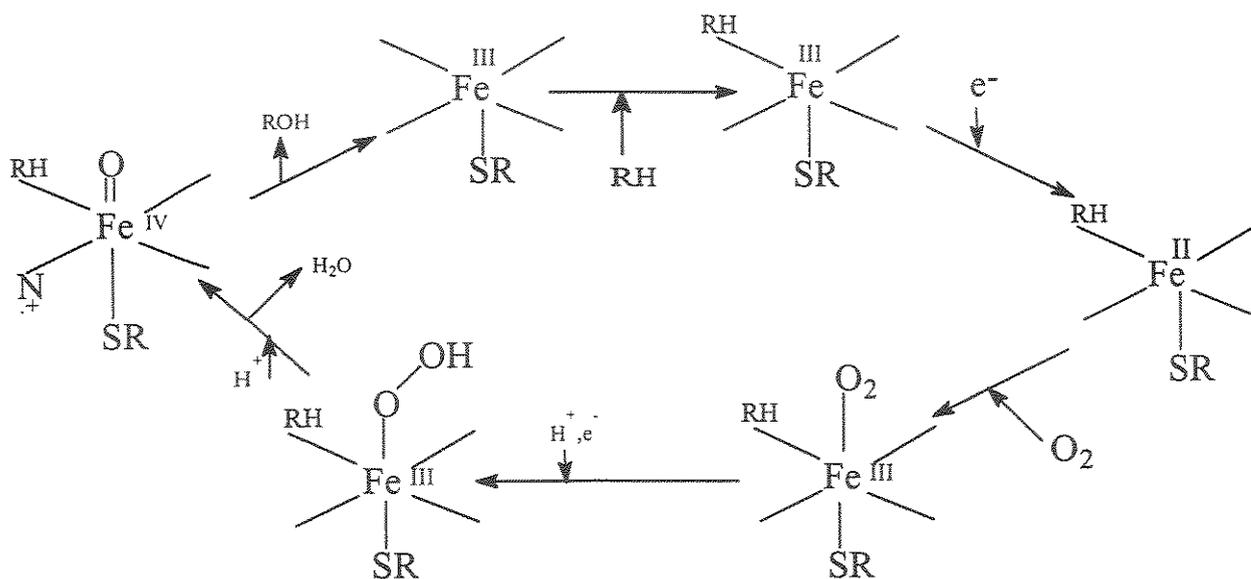


Figura 14 - Mecanismo de oxidação de alcanos pela enzima Citocromo P450³⁰

O tempo de vida destas espécies em que o metal possui alto estado de oxidação é extremamente curto, o que torna muito difícil sua detecção nas condições de reação. Barton et al⁶³ tem proposto a existência de espécies semelhantes ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ou $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$) para os sistemas Gif. A alta seletividade para a formação de cetonas foi atribuída a um mecanismo não radicalar, que envolve a inserção do complexo $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ na ligação C-H secundária, formando uma espécie alquilmetálica, cuja hidrólise fornece um hidroperóxido intermediário estável o suficiente para ser isolado. O complexo $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ pode ser formado pela reação entre Fe(II) e superóxido ou pela interação entre o Fe(III) e peróxido de hidrogênio. A espécie $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ pode ser reduzida por uma segunda molécula de H_2O_2 , gerando um complexo alquil-Fe(III) e O_2 . A inserção de oxigênio na ligação Fe-C, que já foi observada em sistemas porfirínicos, é a etapa chave do processo⁶⁴. Indícios da atuação de um mecanismo não radicalar podem ser observados na oxidação de hidrocarbonetos utilizando o sistema $\text{GoAgg}^{\text{III}}$ na presença de BrCCl_3 ⁶⁴. Nestas condições, observa-se que a bromação predomina ao invés da oxidação. Utilizando uma série de hidrocarbonetos como substrato

em reações onde pares de substratos competem entre si, observou-se que a ordem de reatividade para a bromação deste sistema corresponde ao inverso da observada para bromação radicalar, isto é, o cicloexano é o substrato mais reativo nestas condições e o menos reativo em presença de radicais. Além disso, na presença de Fe(III)/H₂O₂/ácido picolínico (PA), forma-se exclusivamente CO₂ como subproduto, enquanto na bromação radicalar, forma-se brometo de hidrogênio⁶⁵.

Segundo Barton *et al*⁶⁴, a formação de diferentes produtos na oxidação de hidrocarbonetos saturados pelos sistemas GoAgg^{II} e GoAgg^{III} em presença de ânions cloreto deve-se a dois diferentes caminhos possíveis que são determinados pelo estado de oxidação inicial do metal. Utilizando o sistema GoAgg^{II} (FeCl₃/H₂O₂) na oxidação de cicloexano, não foi detectada a formação de cloretos de alquila. Porém, com a adição de trifenilfosfina, que provoca a redução de Fe(III) para Fe(II), obtém-se produtos clorados em rendimento quantitativo em relação ao oxidante. O estado de oxidação do ferro foi confirmado por titulação⁹⁵. Os mesmos resultados foram observados na oxidação de alcanos em presença de Fe(II)Cl₂/H₂O₂ em piridina/ácido acético. Utilizando adamantano como substrato, a quantidade de produtos secundários obtidos em presença de ânions cloreto superou a quantidade de produtos terciários, enquanto na ausência deste ânion, o comportamento inverso foi observado. Embora a presença de Fe(II)/H₂O₂ possa gerar radicais hidroxil, caracterizando a atuação do mecanismo de Fenton, a formação do produtos secundários em maior quantidade sugere que o metal influencia a formação dos produtos, o que contradiz a hipótese levantada. A diferença na estabilidade dos radicais *sec*-adamantil (planar)- e *terc*-adamantil (piramidal ou “similar ao primário”) mostra que o primeiro reage preferencialmente com as espécies Fe(III)-Cl, formando Fe(II) e cloreto de adamantila, enquanto o segundo reage principalmente com o solvente⁹⁶. A formação do cloreto de alquila foi atribuída à inserção de uma espécie Fe^{IV}

oxenóide na ligação C-H seguida da quebra homolítica da ligação Fe-C. O radical alquil formado abstrai o cloro ligado ao metal, que se reduz para ferro(II).

Por outro lado, os produtos obtidos com o sistema Fe(III)/TBHP (GoAgg^{IV}) confirmam a natureza radicalar do processo. A formação destes radicais pode ocorrer através da inserção da espécie Fe^{IV} oxenóide na ligação C-H, com a posterior quebra homolítica da ligação Fe-C, ou pela decomposição catalítica do hidroperóxido pelo metal, formando radicais *terc*-butoxi. Na oxidação de ciclooctano por este sistema sob uma atmosfera de argônio, obteve-se principalmente ciclooctil *terc*-butil peróxido e uma pequena quantidade de cicloocteno. Segundo Barton *et al*⁶³, a geração destes produtos deve-se à formação de um intermediário Fe^V-C, que sofre eliminação 1,2 para formar a olefina ou o acoplamento do grupo alquil com uma molécula de TBHP ligada ao metal, resultando na redução para Fe(III). Por outro lado, a reação entre TBHP e Fe(III) pode gerar tanto a espécie Fe^V=O como radicais *terc*-butoxi. Ambas as espécies são capazes de abstrair hidrogênio do hidrocarboneto para formar os radicais cicloexil que originam os produtos. Utilizando complexos de ferro(III) mono e bimetálicos contendo o ligante tris(piridilmetil)amina (TPA) na oxidação de cicloexano em presença de um excesso de TBHP em acetonitrila à temperatura ambiente, Que *et al*⁹⁷ observaram a presença de cicloexanol, cicloexanona e peróxido misto de cicloexila e *terc*-butila, cuja formação foi atribuída à presença da espécie Fe^V=O. Os complexos monometálicos produziram também o cloreto de cicloexila. O mecanismo proposto para a formação do cloreto e do cicloexanol foi o mesmo descrito por Groves *et al*.³⁹ para a oxidação de hidrocarbonetos saturados pelo Citocromo P-450, onde a espécie Fe^V=O abstrai hidrogênio do alcano formando um grupo hidroxila e um radical alquil que imediatamente captura OH ou Cl para formar os produtos, num processo onde os radicais encontram-se aprisionados pelo solvente, isto é, a formação dos produtos ocorre através de transferência de ligantes (Figura 15).

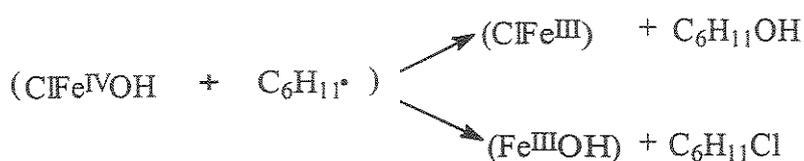
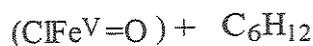
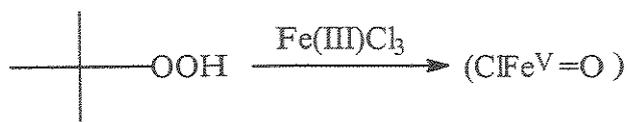


Figura 15 - Formação de cloreto de cicloexila e cicloexanol a partir da espécie $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ ⁹⁸.

Por outro lado, a formação de cicloexanona e cicloexanol em quantidades 1:1 sugere a presença do radical cicloexilperoxi como intermediário comum que, através do processo bimolecular conhecido como terminação Russel⁹, produz a cetona, o álcool e oxigênio molecular. A formação do radical cicloexilperoxi mostra que os radicais alquil presentes estão livres, isto é, são capazes de se difundir através da reação para se combinar com o oxigênio molecular dissolvido no meio reacional. Isto evidencia a participação de radicais *terc*-butoxi no processo, visto que com o mecanismo *in cage* não deve ocorrer a captura do oxigênio presente para gerar o radical cicloexilperoxi. Para provar que os radicais *terc*-butoxi são os responsáveis pela oxidação do hidrocarboneto, promoveu-se a decomposição térmica a 70°C do di-*terc*-butil peroxioxalato em presença de cicloexano. Os resultados mostram a formação de cicloexanona e cicloexanol com a seletividade típica dos processos de autooxidação (Esquema 4), que também foi observada na oxidação em presença dos complexos de ferro utilizados em nossos estudos. Observou-se também a presença de cicloexil-*terc*-butil peróxido e de *terc*-butanol. Com a formação adicional de CO_2 , a proporção de oxigênio molecular dissolvida no meio reacional diminui, o que resulta numa menor

quantidade de produtos oxigenados. A formação dos radicais *tert*-butoxi a partir da decomposição térmica do peréster ocorre mais facilmente, em virtude da energia de ativação envolvida ser muito menor que no caso do TBHP. Para permitir a decomposição do *tert*-butil hidroperóxido em condições mais brandas, é necessária a presença do metal.

4.12.2- Oxidação de cicloexano por 1-fenil-2-hidroperoxi-2-metilpropano em presença de Fe(III)

A influência do metal na decomposição do TBHP foi estudada com o auxílio do 1-fenil-2-metil-propil hidroperóxido (FMPH). Este hidroperóxido possui a mesma reatividade do TBHP visto que a diferença entre eles deve-se à substituição de um grupo metil por um grupo fenil. Entretanto, a decomposição do FMPH forma radicais alcoxi instáveis que se decompõe produzindo acetona e radicais benzil⁹⁸ (Figura 16).

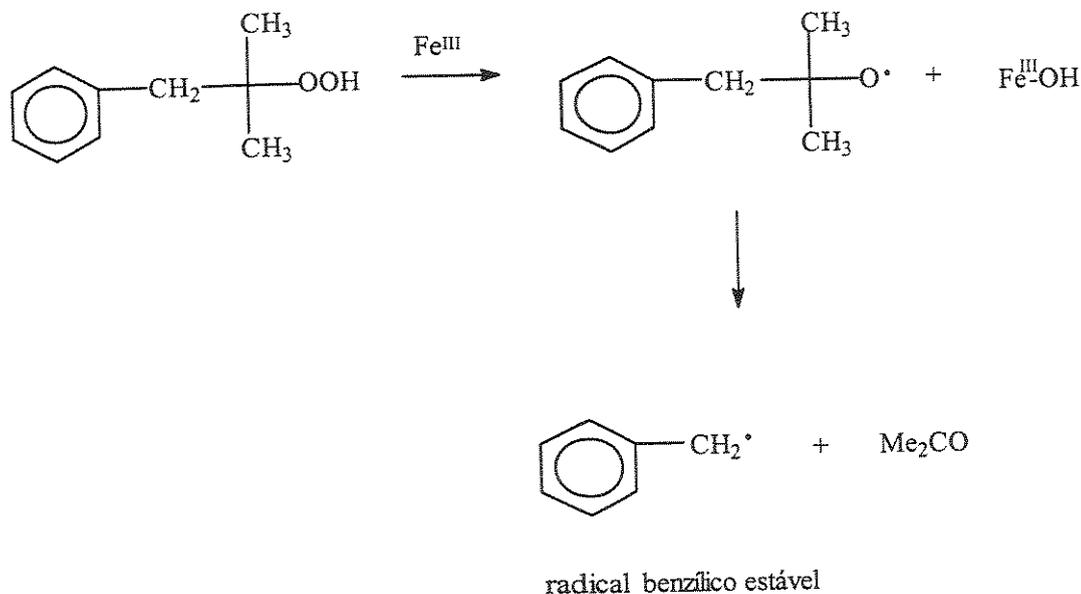


Figura 16 - Ativação do FMPH pelo catalisador de ferro(III)

Os testes com FMPH foram feitos nas mesmas condições utilizadas nos reações com TBHP. Nestas condições, não se observou a formação de cicloexanona ou cicloexanol porque o tempo de vida do radical alcoxi é

extremamente curto e os radicais benzil não são capazes de abstrair hidrogênio do cicloexano. Entretanto, a informação mais importante obtida deste experimento refere-se à capacidade do complexo metálico de ativar o hidroperóxido. A formação de acetona e do radical benzil ocorre numa razão 1:1, o que permite que a concentração deste último possa ser determinada indiretamente, permitindo verificar a extensão da decomposição do FMPH e o rendimento da reação em relação ao catalisador. Em nossos experimentos, a quantidade de acetona obtida corresponde a cerca de 40% da quantidade inicial de FMPH. O restante não foi decomposto durante o processo, o que foi confirmado através da análise iodométrica da mistura reacional. Estes resultados mostram que o TBHP é mais susceptível à decomposição catalítica, visto que nas condições normais da reação (70°C, refluxo, 24 h) não se observa a presença de resíduos deste composto. Embora a oxidação do cicloexano seja resultante da geração de radicais *terc*-butoxi, não fica descartada a hipótese da formação da espécie metálica em alto estado de oxidação, através da fragmentação concertada do complexo peroxometálico formado a partir da interação do FMPH com o Fe(III) (Figura 17).

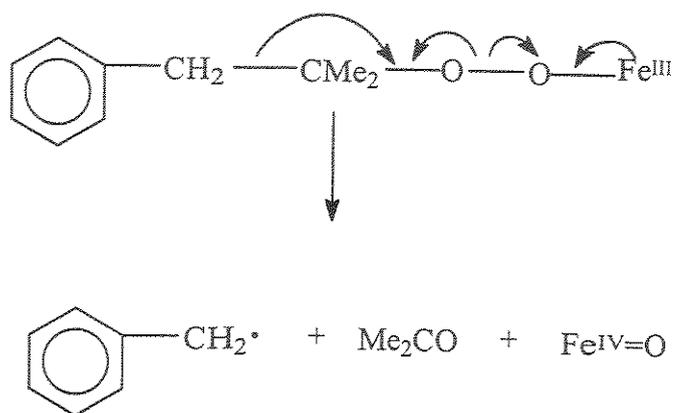


Figura 17 - Formação da espécie $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ a partir do peróxido metálico.

Isto significa que neste sistema predomina a oxidação *via* radicais livres, em que a função do metal limita-se à decomposição catalítica do hidroperóxido. Se a espécie $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ está presente no sistema, sua influência na seletividade, ou seja, na etapa de formação dos produtos é não é observada. Com estes resultados, foi proposto um mecanismo para a reação (Figura 18).

A decomposição do TBHP na presença dos complexos de cobre(II) ocorre da mesma forma que para os catalisadores de ferro, mas a formação do cicloexeno é uma característica exclusiva do cobre(II). A seletividade obtida deve-se à formação lenta dos radicais *tert*-butoxi, o que permite o controle do processo de formação dos radicais cicloexil. A presença de produtos resultantes da combinação de outros radicais não foi detectada. No processo industrial, o uso de condições mais drásticas diminui o controle sobre o processo radicalar, o que requer uma diminuição do tempo de reação para manter a seletividade em níveis aceitáveis. As condições brandas da reação não permite a reoxidação do *tert*-butanol pelo oxigênio molecular, evidenciando uma relação estequiométrica entre os produtos e o hidroperóxido. Nas reações sob pressão de oxigênio em presença de 10 mmol de TBHP, forma-se uma quantidade de produtos maior que a quantidade inicial do oxidante. Isto mostra que ocorrem processos de transferência de elétrons entre as espécies radicalares presentes, resultando na oxidação de mais de uma molécula de substrato para cada molécula de oxidante. A formação de quantidades significativas de cicloexil hidroperóxido permite que

o processo continue por mais tempo sem a adição de novas porções de TBHP, caracterizando a autooxidação do hidrocarboneto. Por outro lado, o CHHP é mais estável que o TBHP nas mesmas condições, o que implica num decréscimo na velocidade do processo. A formação de bicicloexila e do di-*terc*-butil hidroperóxido ocorre através da reação bimolecular da etapa de terminação do processo radicalar (vide Esquema 4). A característica radicalar deste processo permite seu uso para a produção de outros derivados alquílicos como halogenetos, azo-compostos, etc. Considerando o ponto de vista conceitual, a formação destes compostos também ocorre através da oxidação do hidrocarboneto, visto que há a substituição do hidrogênio por outro grupo mais eletronegativo¹. Resultados obtidos com o sistema GoAgg^{IV} em presença destes grupos mostra que, na presença de TBHP e Fe(III), a formação de cicloexanona e cicloexanol compete com a produção destes derivados halogenados⁵⁴. O uso de sistemas oxidativos com Fe(III) e Cu(II) na formação de derivados diversos a partir de hidrocarbonetos saturados se apresenta como um rota sintética alternativa, onde as condições reacionais permitem controlar a seletividade e o rendimento do processo.

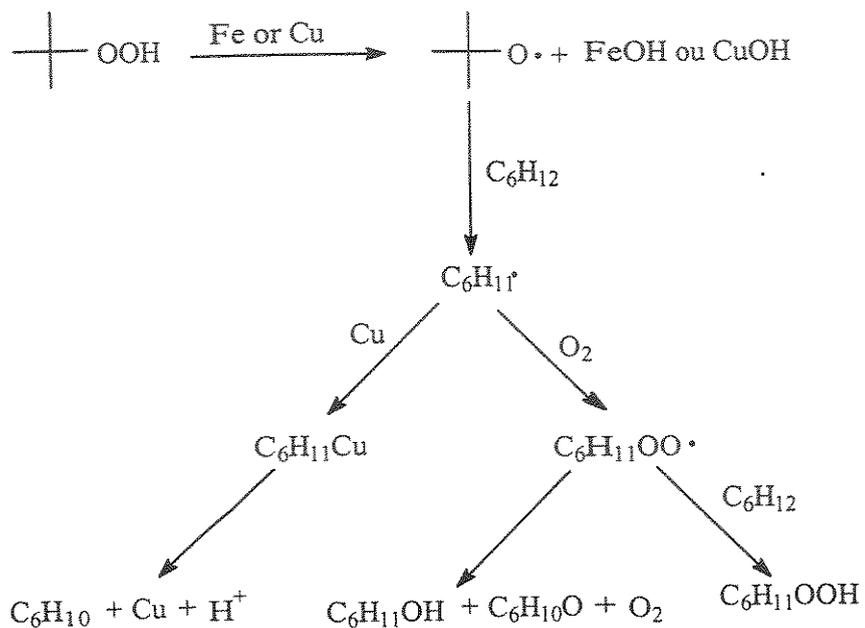


Figura 18- Mecanismo proposto para a oxidação de cicloexano por TBHP catalisada por complexos solúveis de ferro(III) ou cobre(II)

5- Conclusões

◆O cicloexano pode ser seletivamente oxidado por TBHP em presença de complexos de ferro(III) e cobre(II). Os melhores resultados foram obtidos sob pressão de O₂ de 25 bar e temperaturas de 70-90°C. Este sistema é mais eficiente e seletivo que o sistema utilizado industrialmente, mas a reação é lenta.

◆Complexos de ferro formam *ona* e *ol* e complexos de cobre produzem também *eno*. O melhor catalisador é o Cu(tma)₂ (numero de *turnover* de 192 e seletividade de 91%)

◆Com ferro, obtem-se *ona* e *ol* desde o início da reação, enquanto com cobre forma-se primeiramente cicloexeno. A reação se completa em cerca de 48 h (sob refluxo) ou 18 h (sob pressão de O₂).

◆A formação dos produtos de sobre-oxidação depende do metal e das condições da reação. Em presença de ferro, forma-se principalmente ácidos e em presença de cobre, cicloexenona e cicloexenol.

◆A reativação do sistema com a adição de novas porções de TBHP é limitada pela desativação do catalisador por complexação dos produtos de sobre-oxidação.

◆Os radicais *t*-butoxi reagem abstraiendo hidrogênio do cicloexano, formando radicais cicloexil que podem reagir com Cu(II), formando cicloexeno, ou com O₂, formando cicloexil hidroperóxido, que origina os produtos oxigenados.

6 - *Repercussão do trabalho*

Parte deste trabalho foi apresentada no 6th *International Symposium on the Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, Noordwijkerhout, The Netherlands, 1996 e na XVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, em Caxambu, 1995. O trabalho completo foi submetido ao *Journal of Molecular Catalysis*.

7 - Bibliografia

- 1 - Sheldon, R.A. e Kochi, J.K., "Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds", Academic Press, New York, 1981, caps.1-8.
- 2 - Davy, E., *Philos. Trans. R. Soc. London* (1820) 108
- 3 - Ardon, M., "Oxygen - Elementar Forms and Hydrogen Peroxide", Benjamin, W.A., Inc., New York, 1965, cap 1-2.
- 4 - Wheland, G.W., *Trans Faraday Soc.* **33** (1937) 1499.
- 5 - Herzberger, G., *Canad. J. Phys.* **31** (1953) 657.
- 6 - Sawyer, D.T., "Oxygen Chemistry", Oxford Press, Oxford, 1991
- 7 - Kerr, J.A., *Chem. Rev.* **66** (1966) 465
- 8 - Bennet, J.E., Brown, D.M. e Mile, B., *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 386
- 9 - Russel, G.A., *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3871.
- 10 - Mayo, F.R., *Accts. Chem. Rsch.* **1** (1968) 193.
- 11 - Akhrem, A.A., Metelitzka, D.I. e Skurko, M.E., *Russ. Chem. Rev.* **44** (1975) 398.
- 12 - Towle, P.H. e Baldwin, R.H., *Hydrocarbon Process* **43** (1964) 149.
- 13 - Schuchardt, U., Cruz, A.T. e Passoni, L. C., *Stud. Surface Sci. Catal.* **82** (1994) 551.
- 14 - Vaska, L., *Accts. Chem. Res.* **9** (1976) 175.
- 15 - McLendon, C. e Martell, A.E., *Coord. Chem. Rev.* **19** (1976) 1.
- 16 - Fenton, H.J.H., *J.Chem. Soc.* **65** (1894) 899 aput Uri, N., *Chem. Rev.* **50** (1952) 375.
- 17 - Coffmann, D.D., Jenner, E.L. e Lipscomb, R.D., *J.Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2864

-
- 18 - Norman, R.O.C. e Lindsay Smith, J.R., em "Oxidases and Related redox Systems", King, T.E., Mason, H.S. e Morrison, M. (eds), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965, p. 131.
- 19 - Betts, A.T. e Uri, N., *Adv. Chem. Series* **76** (1968) 160.
- 20 - Kamyia, Y. e Ingold, K.U., *Canad. J. Chem.* **42** (1964) 1027 e 2422
- 21 - Denisov, E. T. e Emanuel, N.M., *Russ. Chem. Rev.* **29** (1960) 645.
- 22 - Milas, N.A. e Sussman, S., *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1302.
- 23 - Payne, G.B. e Smith, C.W., *J. Org. Chem.* **24** (1959) 54.
- 24 - Sheng, M.N. e Zajacek, J.G., *Adv. Chem. Series* **76** (1968) 418.
- 25 - Dwyer, F.P. e Mellor, D.P., "Chelating Agents and Metal Chelates", Academic Press, New York, 1964, pp. 3, 44 e 373.
- 26 - Orgel, L.E., "An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand Field Theory", Ed. Methuen, London, 1960, pp.132.
- 27 - Schwartzenbach, G., Ackermann, H., Maissen, B. e Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta* **35** (1952) 2337.
- 28 - Silverstein, R.M., Bassler, G.C. e Morrill, T.C., "Spectroscopic Identification of Organic Compounds", 4a ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991, 121.
- 29 - Powell, D.B. e Sheppard, N., *J. Chem. Soc.* (1959) 791.
- 30 - Frey, P.A., *Chem. Rev.* **90** (1990) 1343.
- 31 - Grinstead, R.R., *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3472.
- 32 - Udenfriend, S., Clark, C.T., Axelroad, J. e Brodie, B.B., *J. Biol. Chem.* **208** (1954) 731.
- 33 - Weissberger, A. e Lu Valle, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 700.

-
- 34- McMurry, T.J. e Groves, J. T., "Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry", Ortiz de Montellano, P.R., ed., Plenum Press, New York, 1986.
- 35 - Crabtree, R.H., "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988, p.297.
- 36 - Dalton, H., *Adv. Apl. Microbiol.* **26** (1980) 71.
- 37 - Green, J. e Dalton, H., *J. Biol. Chem.* **260** (1985) 15795.
- 38 - Groves, J. T., Haushauter, R.C., Nakamura, M., Nemo, T.E. e Evans, B.J., *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2884.
- 39 - Hill, C.L. e Schardt, B.C., *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6374.
- 40 - Traylor, P.S., Dolphin, D. e Traylor, T.G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1984) 279.
- 41 - Groves, J.T. e Haushauter, R.C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1981) 1166.
- 42 - Barton, D.H.R., Gastinger, M.J. e Motherwell, W.B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1983) 41.
- 43 - Barton, D.H.R. e Doller, D., *Accts. Chem. Res.* **25** (1992) 504.
- 44 - Mano, V., "Estudo da Oxidação de Cicloexano pelo Sistema Gif", Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
- 45 - Schuchardt, U e Mano, V em "New Developments in Selective Oxidation", Centi, G. e Trifiró, F. (eds), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1990, p.185.
- 46 Spinacé, E.V., "Oxidação de Cicloexano pelo Sistema Gif: Sobre-Oxidação e Influência dos Ligantes", Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

-
- 47 - Balavoine, G., Barton, D.H.R., Boivin, J., Gref, A., Ozbalik, N. e Rivière, H., *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2849
- 48 - Barton, D.H.R., Halley, F., Ozbalik, N., Young, E., Balavoine, G., Gref, A. e Boivin, J., *New J. Chem.* **13** (1989) 177
- 49 Carvalho, W.A., “Oxidação Catalítica de Cicloexano por Peróxido de Hidrogênio em Condições Ambientais”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- 50 Barton, D.H.R., About-Jaudet, E., Csuhai, E. e Ozbalik, N., *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 1657
- 51 Sawyer, D.T., Sheu, C., Sobkowiak, A., Zhang, L., Ozbalik, N. e Barton, D.H.R., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8030.
- 52 Sawyer, D.T., Sheu, C., Richter, S.A., Cofré, P., Ross Jr., B., Sobkowiak, A. e Kanofsky, J.R., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1936
- 53 Schuchardt, U., Carvalho, W.A., Pereira, R. e Spinacé, E.V., em “The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation”, Plenum Press, New York, 1993, p.243
- 54 Schuchardt, U., Krähenbühl, C.E.Z. e Carvalho, W.A., *New J. Chem.* **15** (1991) 955.
- 55 Schuchardt, U., Carvalho, W.A. e Spinacé, E. V., *Synlett* **10** (1993) 731.
- 56 Geletii, Y.V., Lavrushko, V.V. e Lubimova, G.V., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 936 (1988).
- 57 Barton, D.H.R., Csuhai, E., Doller, D. e Geletii, Y.V., *Tetrahedron* **47** (1991) 6561

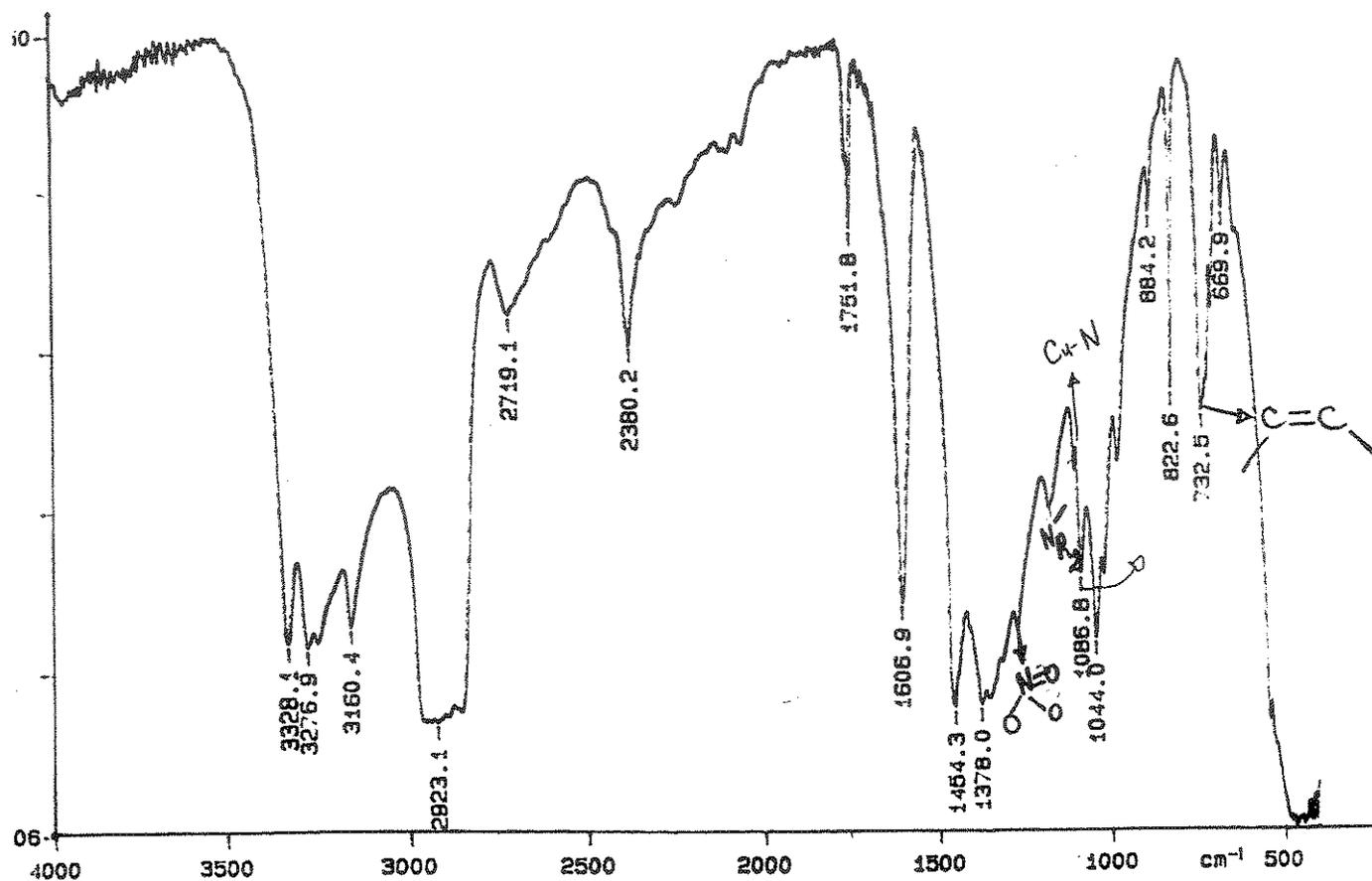
-
- 58 Pereira, R., "Oxidação Biomimética de Cicloexano por Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Sais de Cobre(II)", Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.
- 59 Barton, D.H.R., Bévière, S.D., Chavasiri, W., Doller, D. e Hu, B, *Tetrahedron Lett.* **33** (1992) 5473.
- 60 Barton, D.H.R., Bévière, S.D., Chavasiri, W., Doller, D. e Hu, B, *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 567.
- 61 Pereira, R., Rufo, M. e Schuchardt, U., *J. Braz. Chem. Soc.* **5** (1994) 83.
- 62 Barton, D.H.R., Bévière, S.D., Chavasiri, W., Doller, D. e Hu, B, *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 1871.
- 63 Barton, D.H.R. e Taylor, D.K., *Russ. Chem. Rev.* **44** (1995) 575.
- 64 Barton, D.H.R., Hu, B., Taylor, D.K. e Rojas Wahl, R.U., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1996) 1031.
- 65 Barton, D.H.R., Bévière, S.D. e Hill, D.R., *Tetrahedron* **50** (1994) 2665.
- 66 Perrin, D.D. e Armarego, W.L.F., "Purification of Laboratory Chemicals", 3aed., Pergamon Press, Oxford, 1988.
- 67 Sievers, R.E., Connolly, J.W. e Ross, W.D., *J. Gas Chromatogr.* **5** (1967) 241.
- 68 Basset, J., Denney, G.H., Jeffery, G.H. e Mendham, J. em *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987, p.429.
- 69 Bartlett, P., Benzing, E.P. e Pincock, R.E., *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1762
- 70 Bryce-Smith, D. e Howlett, K.E., *J. Chem. Soc.* (1951) 1141.
- 71 Cookson, P.G, Davies, A.G. e Roberts, B.P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1976) 1022.

-
- 72 Christian, G.D., "Analytical Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994, p. 711.
- 73 Shul'pin, G.B. Guerreiro, M.C. e Shuchardt, U., *Tetrahedron* **52** (1996) 130251.
- 74 Bonato, P.S. em "Introdução a Métodos Cromatográficos", Collins C.H. e Braga, G.L. (coord.), 3a ed., Editora da UNICAMP, 1988, p.172.
- 75 Bethea, R.M., Duran, B.S. e Boulion, T.L., "Statistical Methods for Engineers and Scientists", vol. 57, 2a ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, Cap. 9
- 76 Benson, S.W. em "Radical Free in Oxidation of Organic Compounds - Proceedings of the International oxidation Symposium ", Stanford Research Institute, San Francisco, 1967, pp. 143.
- 77 Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc, New York, 1979, 410
- 78 Walling, C., *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7590
- 79 Franco W.A e Schuchardt U., "Proceedings of XI Iberoamerican Symposium of Catalysis", Mexico, 1988, pp.1505-1506.
- 80 Emanuel, N.M., Zaikov, G.E. e Maizus, Z.K., "Oxidation of Organic Compounds - Medium Effects in Radical Reactions", Pergamon Press, Oxford, 1984, pp. 7, 203, 204, 207 e 208.
- 81 Benson, S.W., *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 972.
- 82 Balavoine, G., Barton, D.H.R., Boivin, J., Lecoupanec, P. e Lelandais, P., *New J. Chem.* **13** (1989) 691.
- 83 Kochi, J.K., *Pure Appl. Chem.* **4** (1971) 377.
- 84 Kochi, J.K., *Science* **155** (1967) 415.

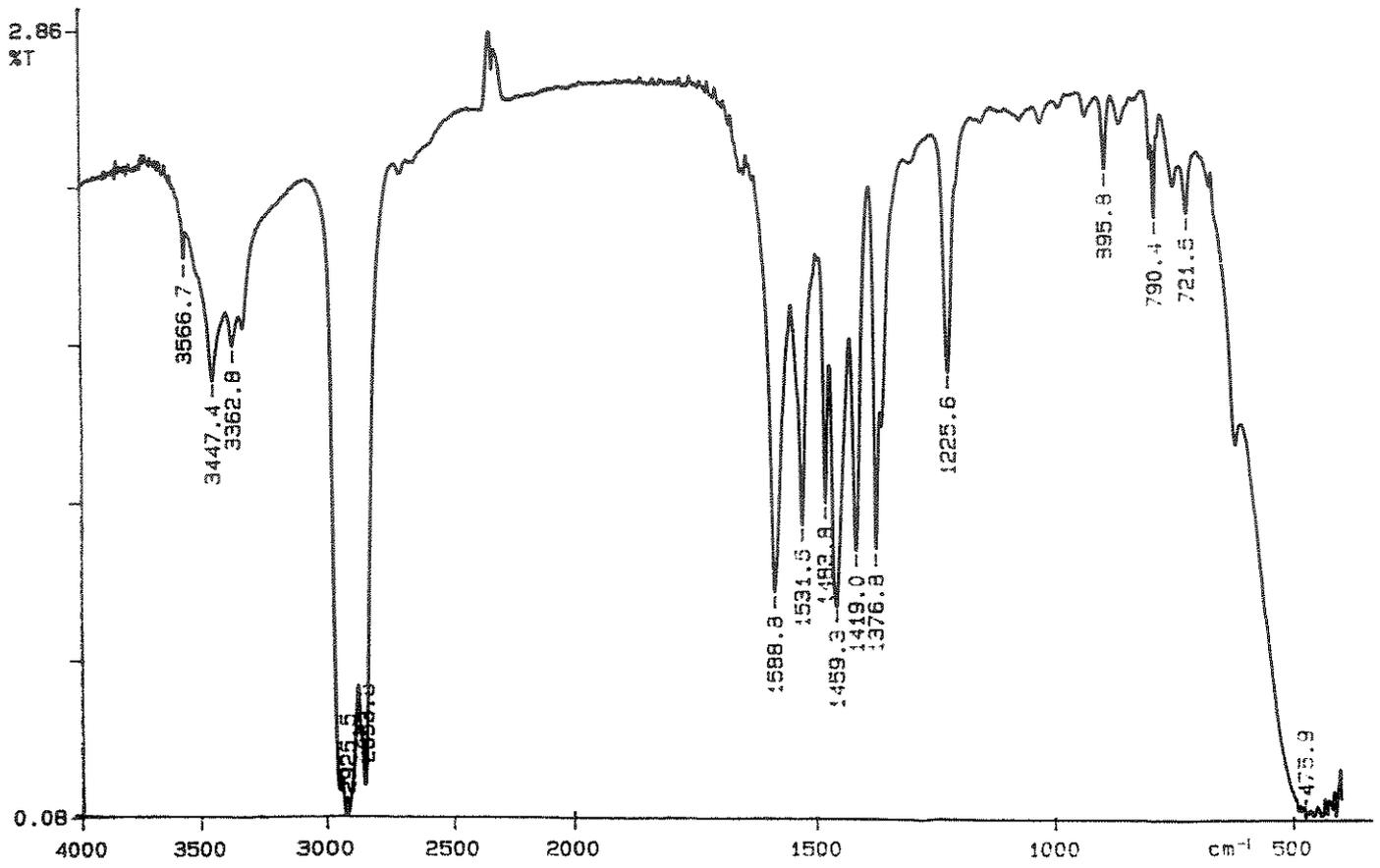
-
- 85 Waters, W.A., *Pure Appl. Chem.* **4** (1971) 307.
- 86 Kochi, J.K., *Accts Chem. Rsch* **7** (1974) 351.
- 87 Baxendale, J.H., *Adv. Catal.* **4** (1952) 31.
- 88 Stannet, V. e Mesrobian, R.B., *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4125.
- 89 Williams, A.L., *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1952) 1190.
- 90 Lewis, F.M. e Matheson, M.S., *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 747.
- 91 Ingold, K.U., *Aldrichimica Acta* **22** (1989) 69.
- 92 Kirk-Ohtmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979, p.932
- 93 Massey, A.G. em "Compreensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, 1973, p. 1041.
- 94 Greenwood, N.M. e Earnshaw, A., "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Oxford, 1984, p. 1393.
- 95 Clark, L.J., *Anal. Chem.* **34** (1962) 348.
- 96 Kruppa, G.H. e Beauchamp, J.L., *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2162. Kim, J., Pérez, M.A. e Que Jr., L., *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 4373.
- 97 Kim, J., Pérez, M.A. e Que Jr., L., *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 4373.
- 98 MacFaul, P.A., Arends, I.W.C.E., Ingold, K.U. e Wayner, D.D.M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* (1997) 135.

APÊNDICE I - Espectros infravermelho dos complexos sintetizados

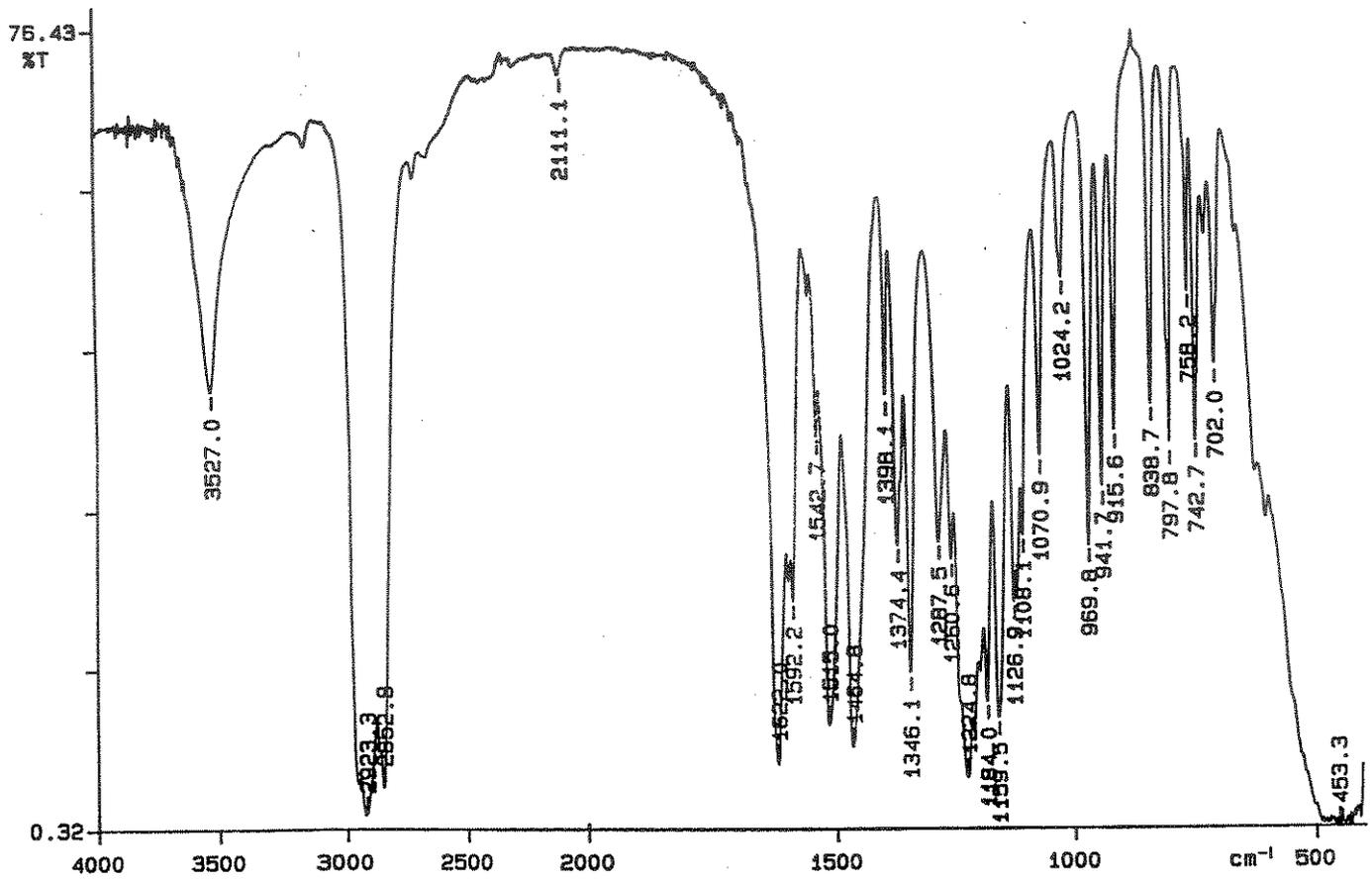
1 - Espectro infravermelho $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



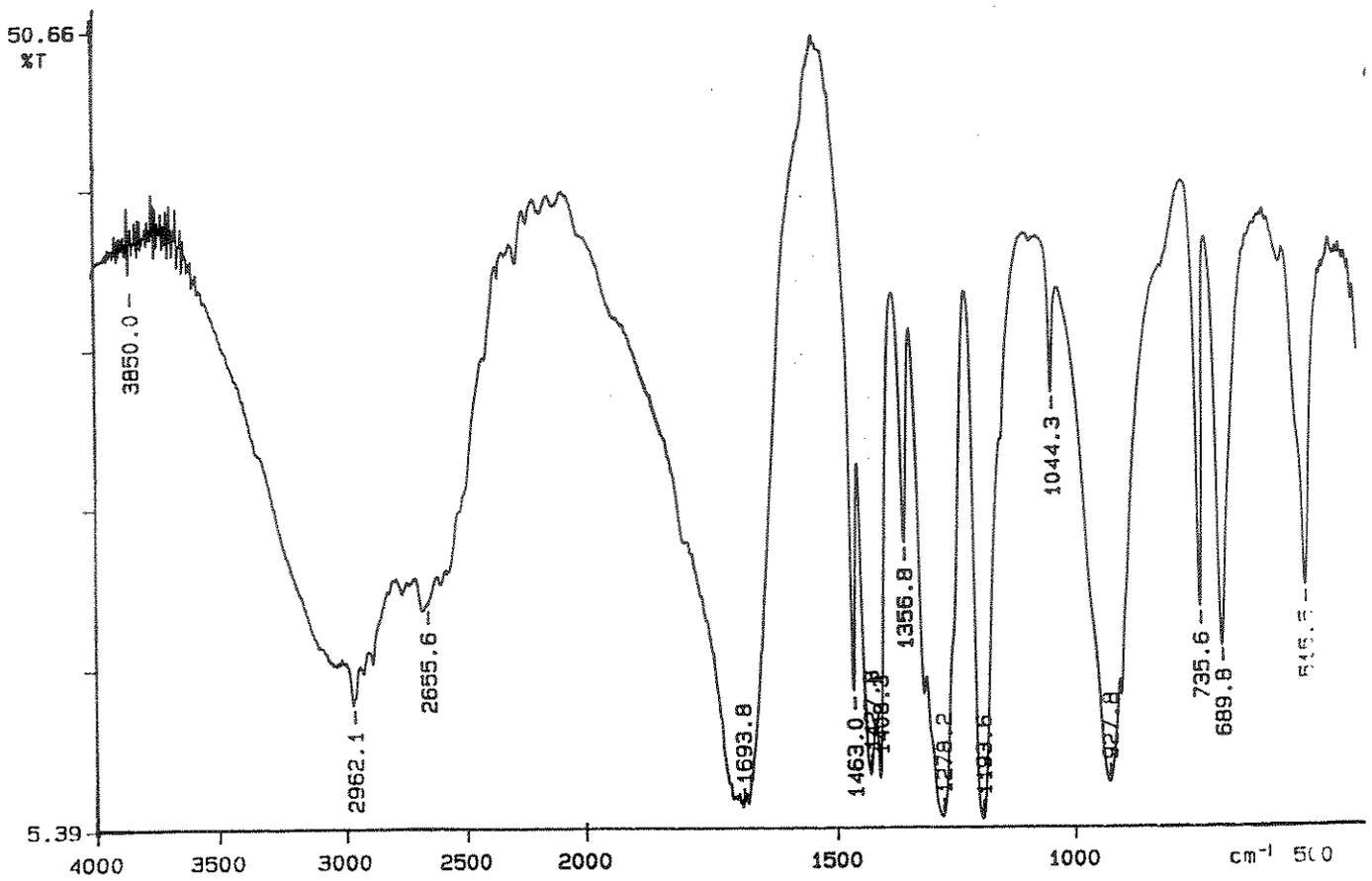
2- Espectro infravermelho de $\text{Cu}(\text{tma})_2$



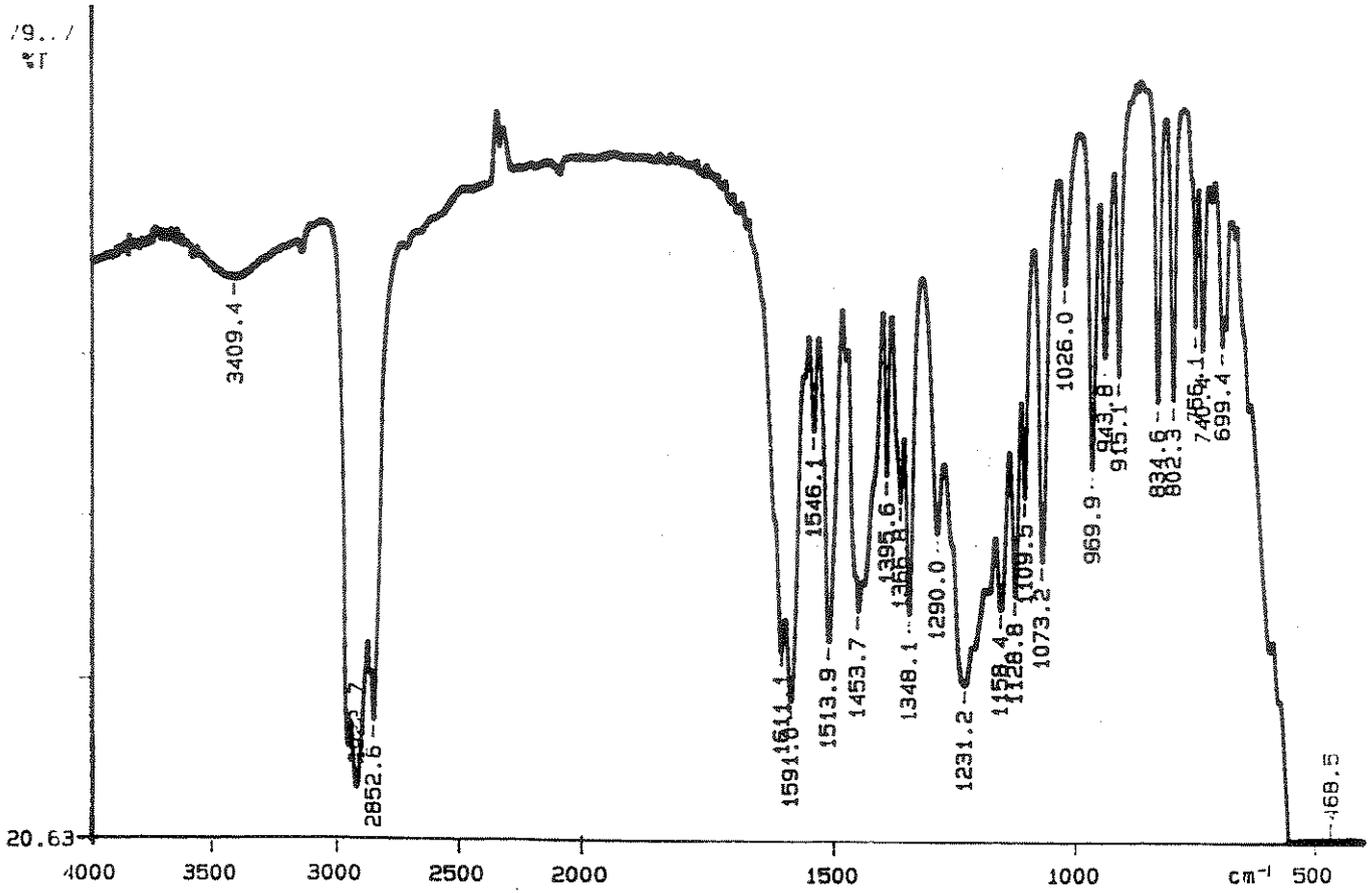
3- Espectro infravermelho de $\text{Cu}(\text{fod})_2$



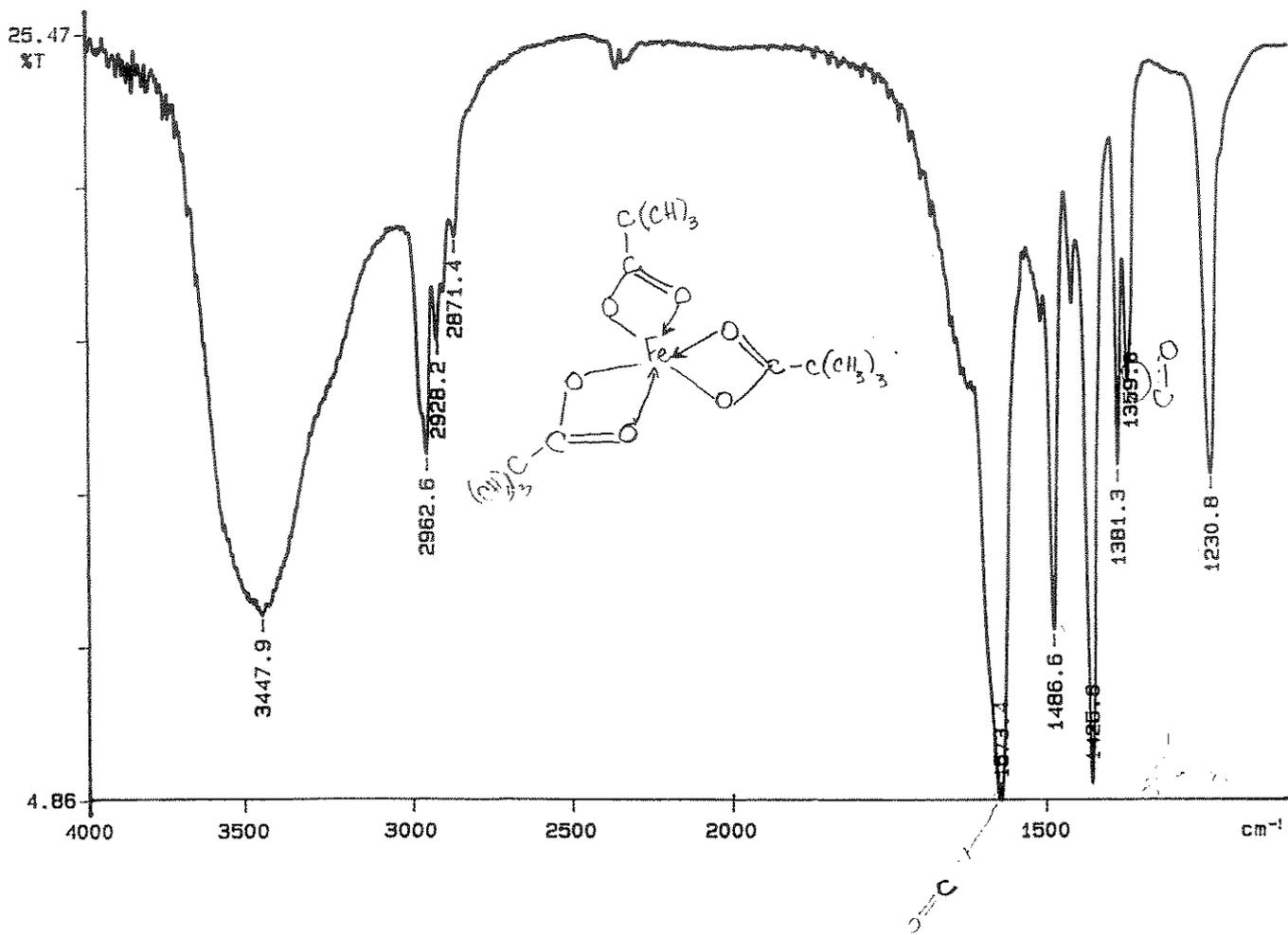
4- Espectro infravermelho de Fe(adip)₃



5- Espectro infravermelho de Fe(fod)₃



6 - Espectro infravermelho de Fe(tma)₃



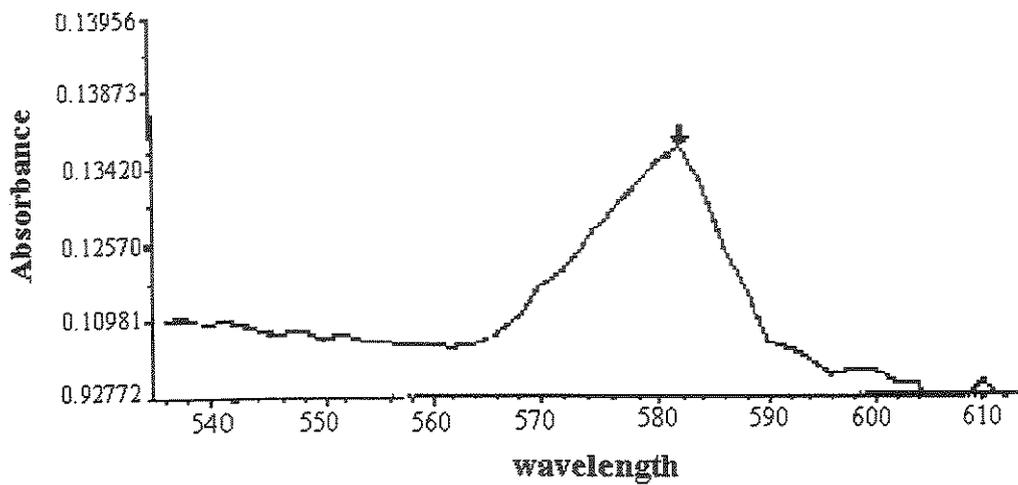
APÊNDICE II

**Análise elementar (CHN) dos complexos sintetizados)
obtidas com analisador elementar Perkin-Elmer 2400.**

complexo	%C (calc.; obt.)	%N (calc.;obt)	%H (calc.; obt.)
[Cu(en) ₂](NO ₃) ₂	15,63; 16,15	27,36; 26,92	5,82; 4,83
Cu(fod) ₂	36,84; 36,11	0; 0,14	2,76; 2,42
Cu(tma) ₂	39, 72; 37,68	0; 0,22	7, 44; 7,56
Fe(tma) ₂	40,10; 37,69	0; 0,10	7,5; 7,54
Fe(fod) ₃	38,37; 39,77	0; 0,20	2,87; 2,97

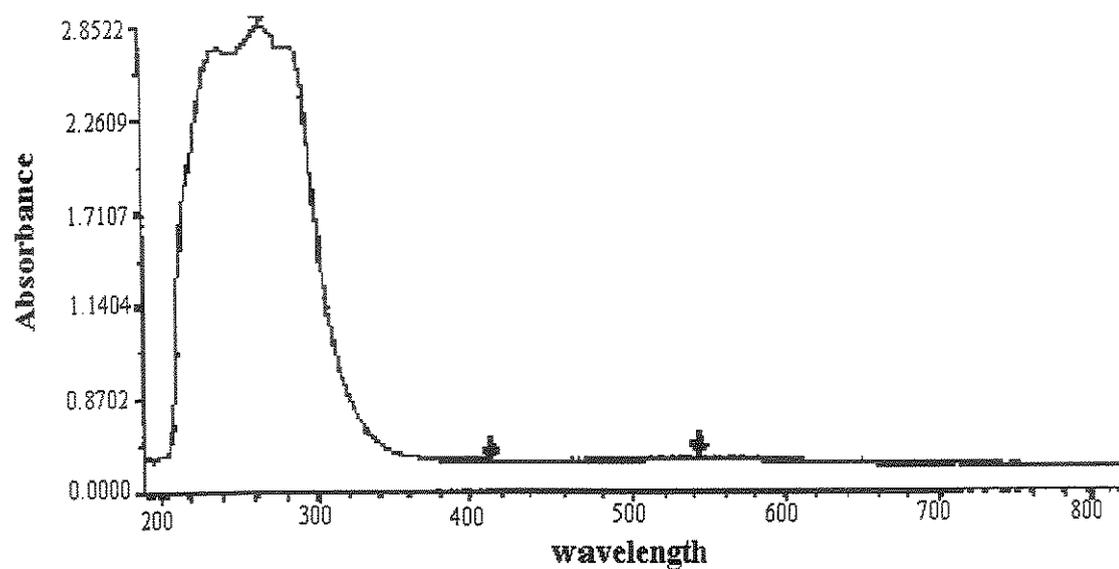
APÊNDICE III - Espectros UV-visível do catalisador e da mistura reacional

Espectro UV-visível de $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ + cicloexano (A)



máximo : 582 nm

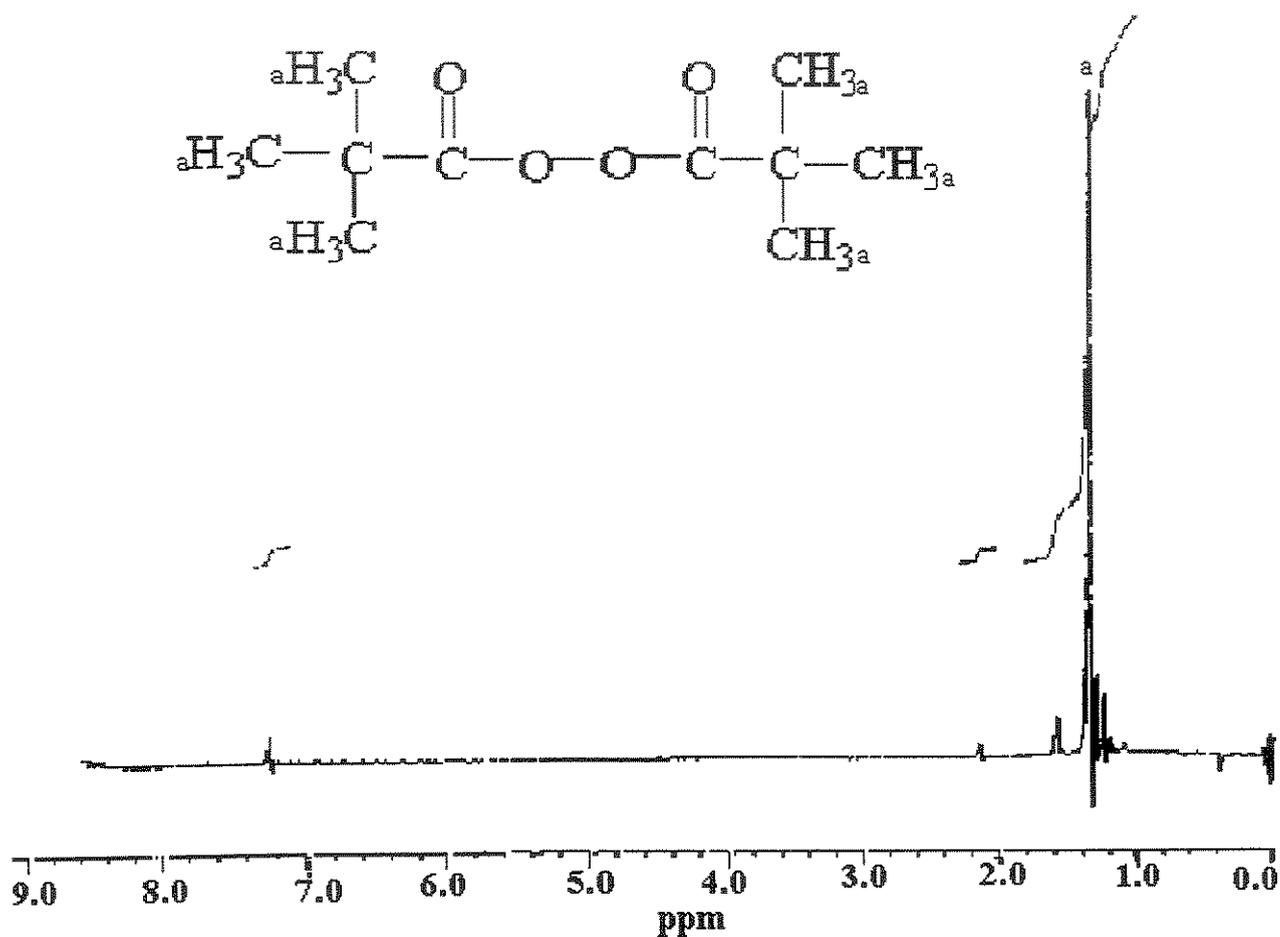
Espectro de UV-visível de cicloexano + $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ + TBHP (B)



Observação: na região entre 500 e 600 nm não se observa a presença do máximo do espectro (A), o que mostra a mudança estrutural do catalisador.

APÊNDICE IV - Espectros de RMN-¹H

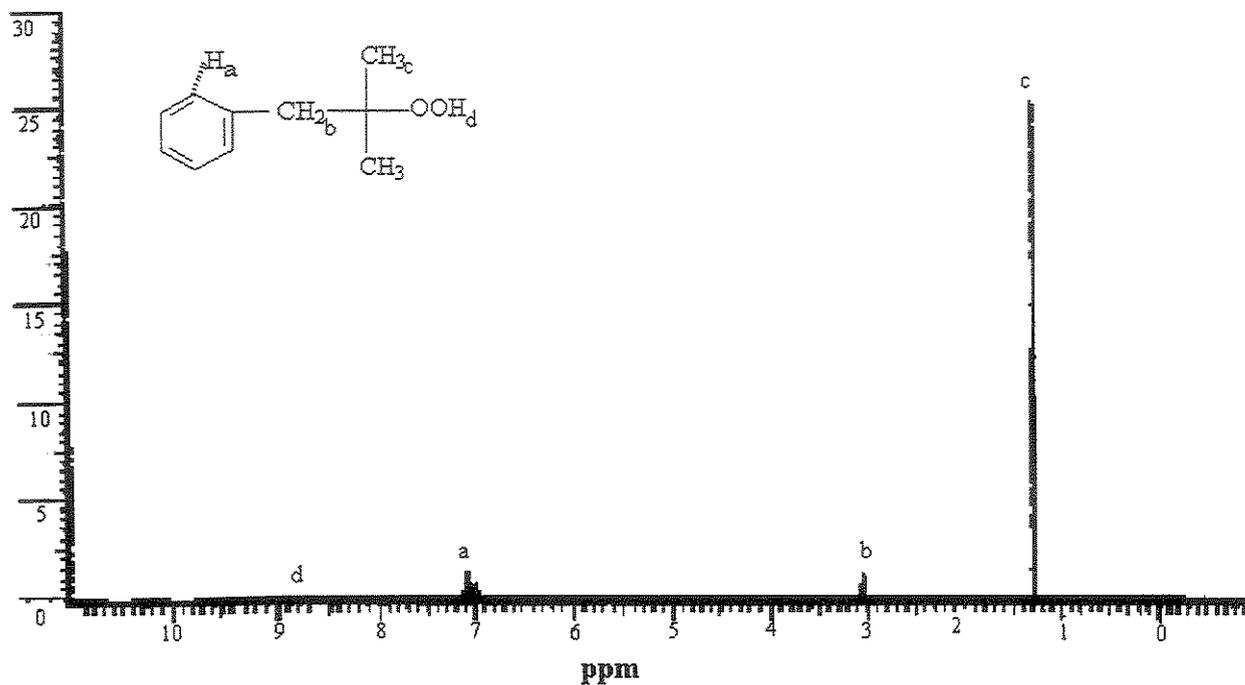
1 - Espectro de Ressonância magnética nuclear de próton do *terc*-butil peroxioxalato



O pico a foi atribuído aos hidrogênios metílicos do peroxalato de *terc*-butila. Os demais picos são atribuídos aos hidrogênios de outras substâncias (impurezas).

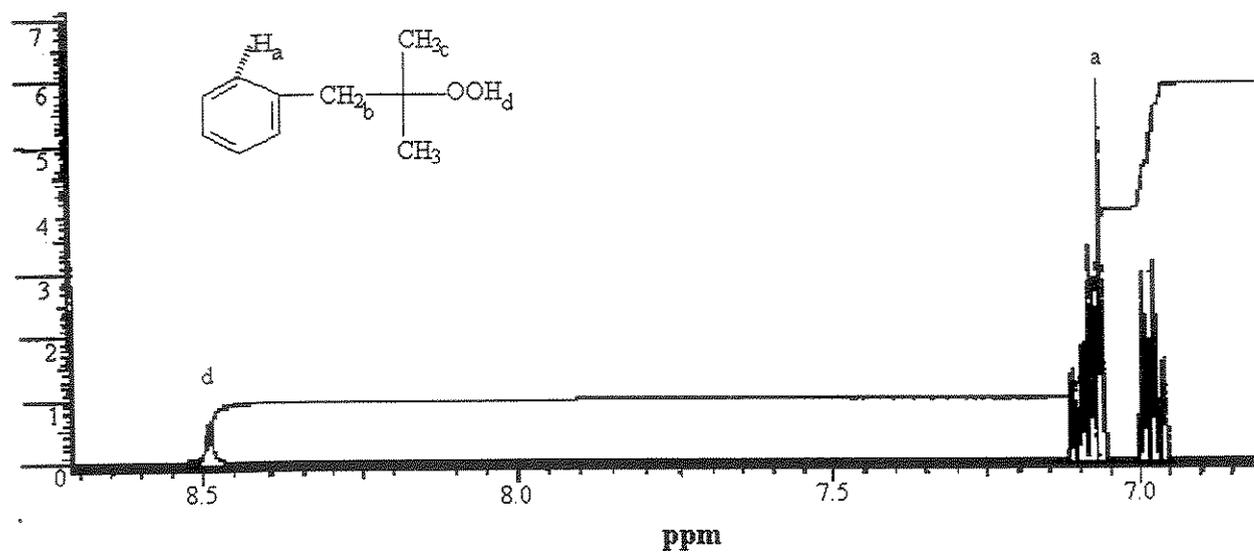
2- Espectro de ressonância magnética nuclear de próton de 1-fenil-2-hidroperoxi-2-metil propano

A - Espectro padrão (completo)

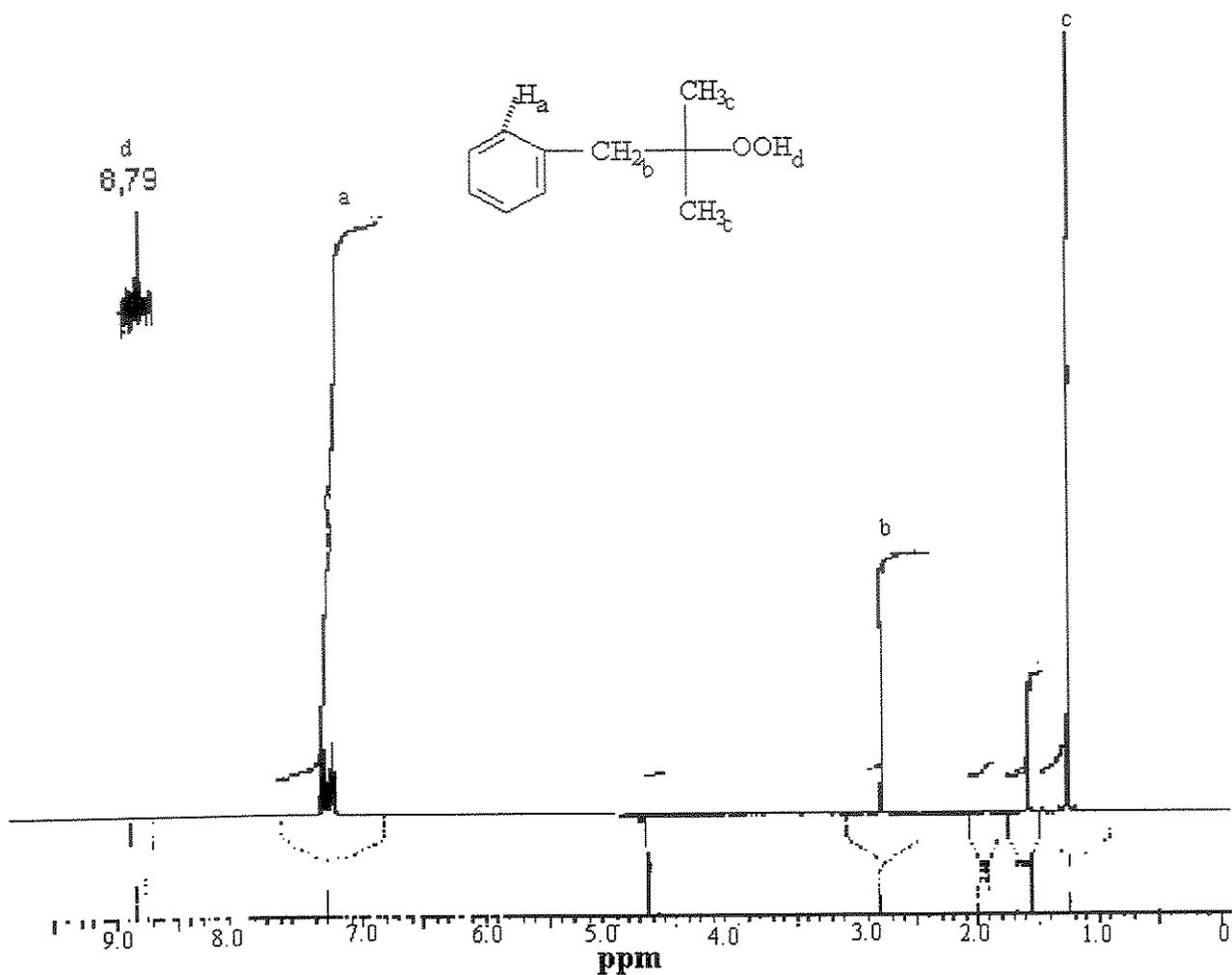


grupo	numero de hidrogênios	δ (ppm)
H - metílico (c)	6	1,25
H - metilênico (b)	2	2,78
H - aromático (a)	1	7,31
H - OH (d)	1	8,79

B- Espectro (expandido na região acima de 7 ppm)



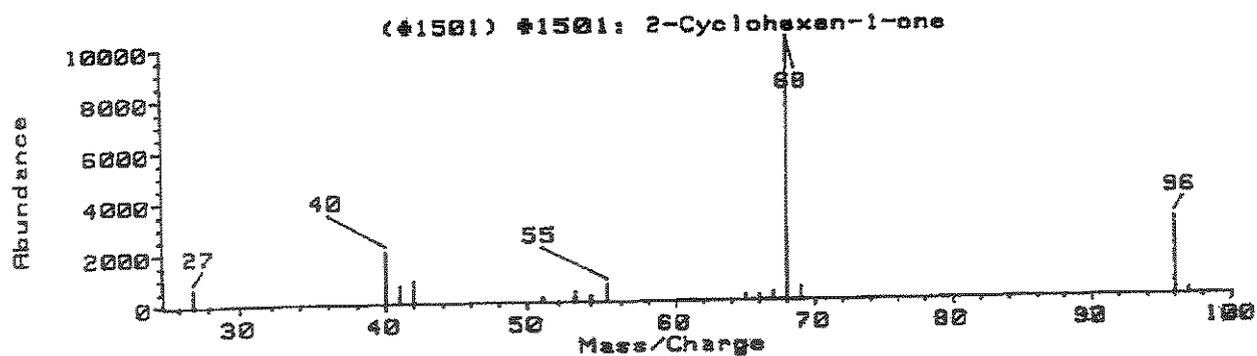
C- Espectro do composto sintetizado



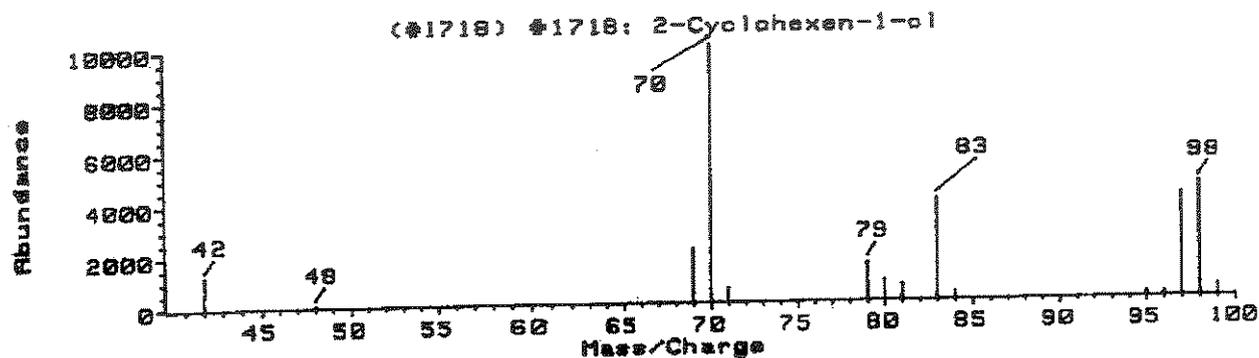
Obs : os picos a, b, c, d foram atribuídos aos hidrogênios do composto. Os demais picos foram atribuídos à hidrogênios de outras substâncias (impurezas).

APÊNDICE V - Espectros de massas dos produtos de sobre-oxidação

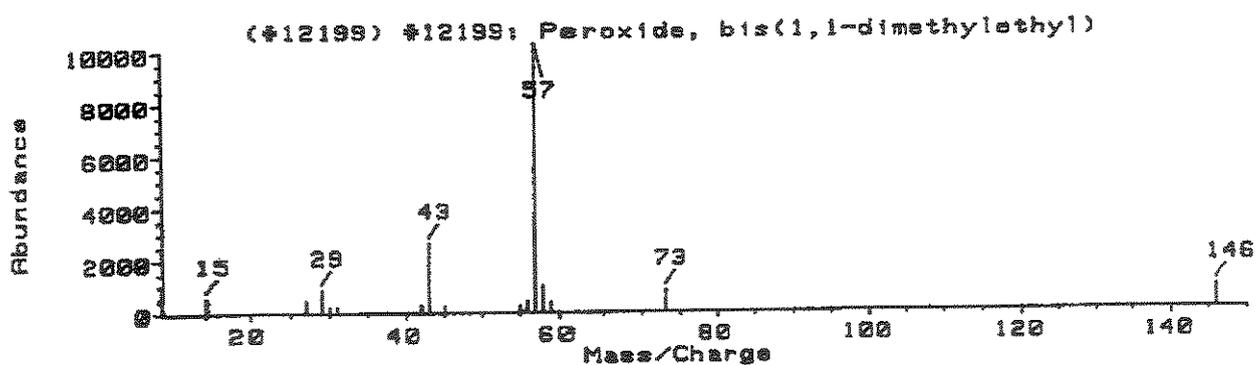
Espectro de massas da 2-cicloexen-1-ona



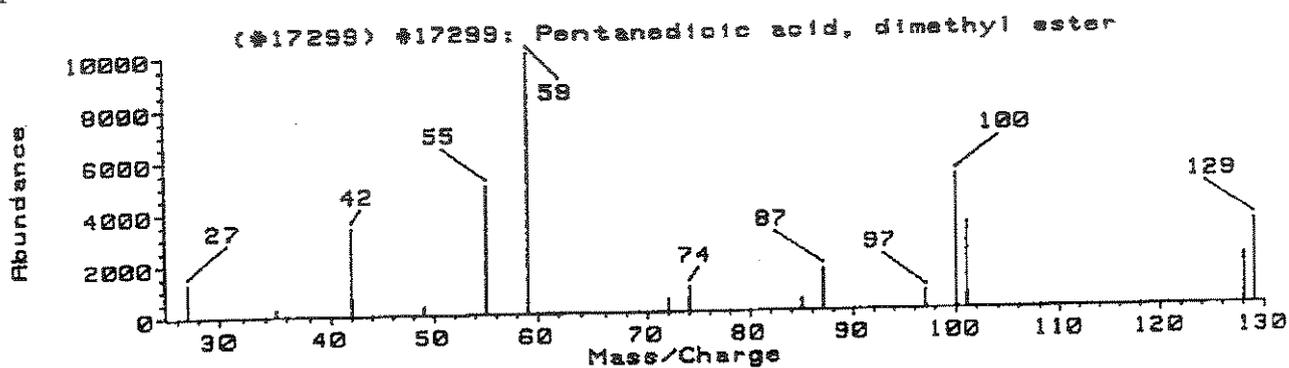
Espectro de massas de 3-cicloexen-1-ol



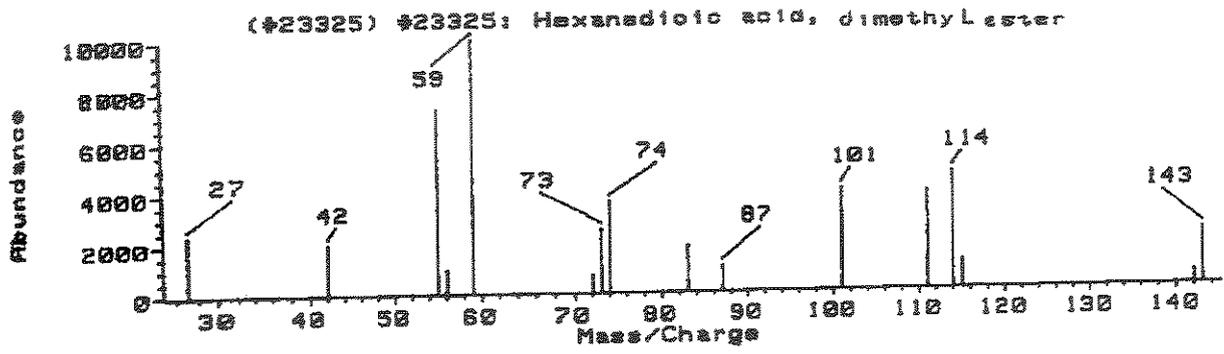
Espectro de massas do bis-*terc*-butil peróxido



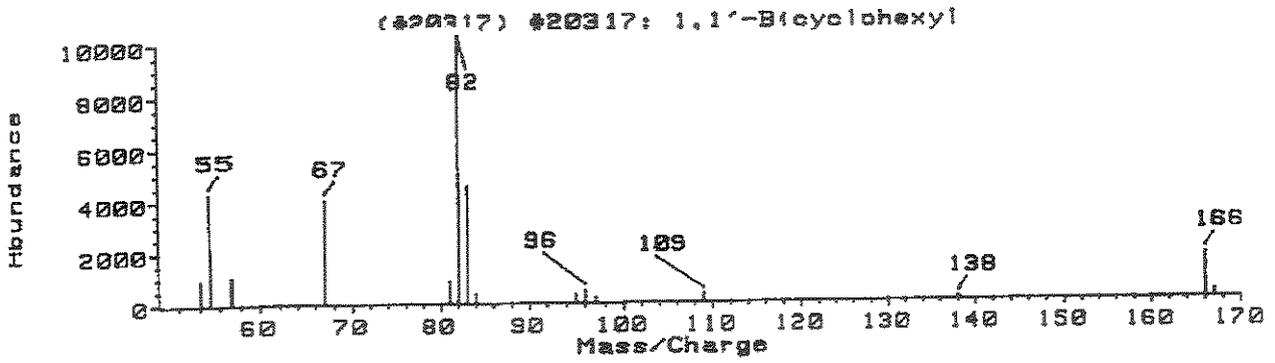
Espectro de massas de glutarato de dimetila (ester dimetílico do ácido pentanodióico)



Espectro de massas do adipato de dimetila (ester dimetílico do ácido hexanodióico)

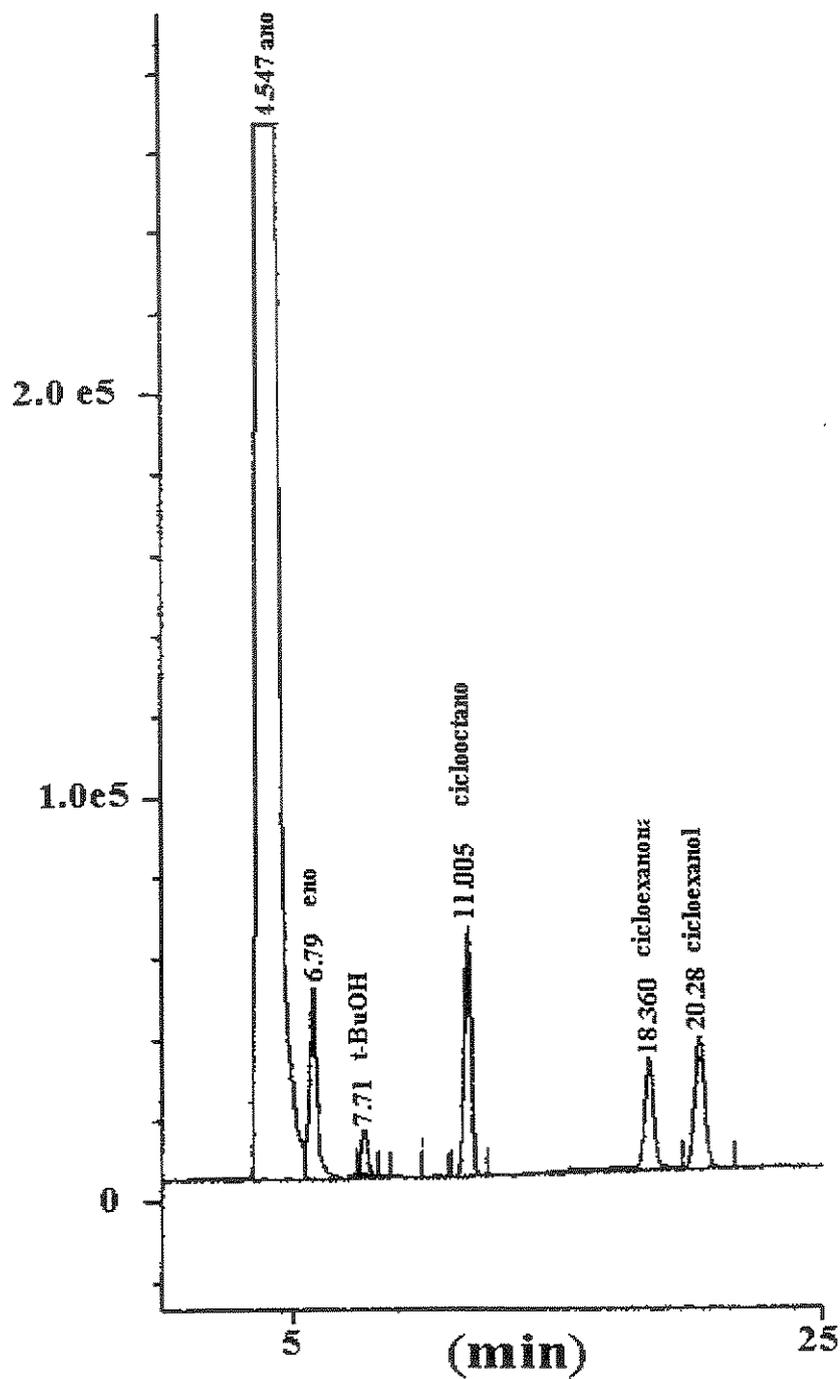


Espectro de massas do 1,1-bicicloexila

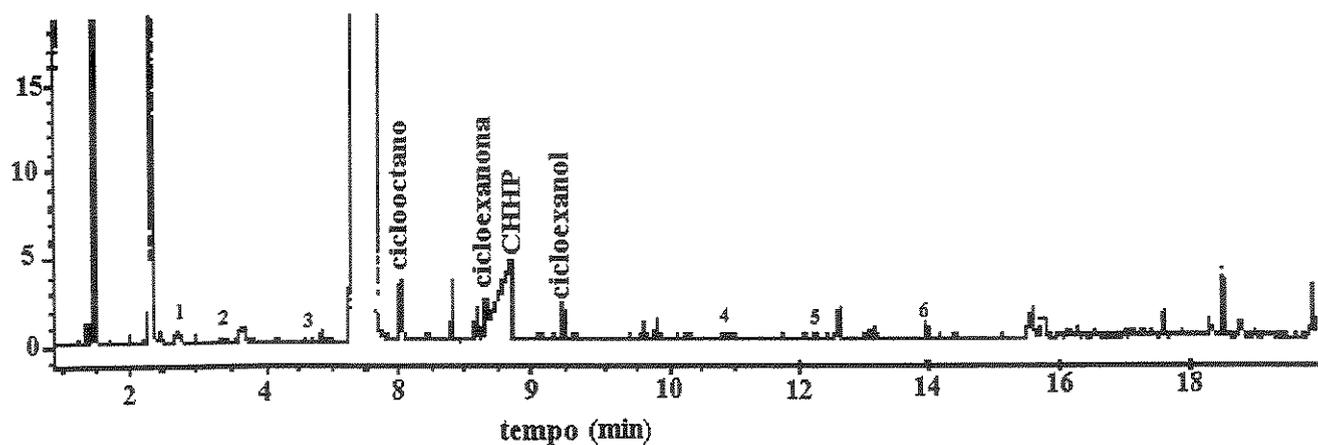


APÊNDICE VI - Cromatogramas da amostra e do extrato etéreo

I - Cromatograma padrão (obtido com coluna recheada com Carbowax, detector por ionização em chama)



Cromatograma gerado a partir da análise por CG/EM (“total ion chromatogram”) do extrato etéreo dos produtos da reação (obtido com coluna capilar Carbowax)



Produtos de sobre-oxidação e acoplamento identificados por CG/EM.

Pico	tempo de retenção (min)	produto
1	3,35	bis(<i>ter</i> -butil) peróxido
2	3,55	cicloexen-3-ol
3	5,93	cicloexen-3-ona
4	10,90	glutarato de dimetila
5	12,14	adipato de dimetila
6	13,93	1,1-bicicloexila

APÊNDICE VII

Solubilidade dos complexos em cicloexano à temperatura ambiente

complexo	solubilidade em cicloexano (mg/mL)
Fe(tma) ₃	3,60
Fe(fod) ₃	>15
Fe(adp) ₃	0,80
Fe(acac) ₃	4,25
Fe(oac) ₃	1,92
Cu(tma) ₂	2,80
Cu(fod) ₂	>15
Cu(oac) ₂	1,76
[Cu(en) ₂](NO ₃) ₂	1,47