



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica

Dissertação de Mestrado

**Oxidação Baeyer-Villiger de Cicloexanona com Peróxido
de Hidrogênio Catalisada por Alumina**

Candidato: Rafael Augusto Steffen
Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Campinas, maio de 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

St32o Steffen, Rafael Augusto.
 Oxidação Baeyer-Villiger de cicloexanona com
 peróxido de hidrogênio catalisada por alumina / Rafael
 Augusto Steffen. – Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Ulf Schuchardt.

Mestrado – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Baeyer-Villiger. 2. Alumina. 3. Oxidação.
4. Peróxido de hidrogênio. I. Schuchardt, Ulf.
II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Alumina-Catalyzed Baeyer-Villiger Oxidation of Cyclohexanone with Hydrogen Peroxide

Palavras-chaves em inglês: Baeyer-Villiger Oxidation, Alumina, Hydrogen Peroxide, Cyclohexanone

Área de concentração: Química Orgânica

Titulação: Mestre em Química na Área de Química Orgânica

Banca Examinadora: Ulf Friedrich Schuchardt (orientador), Luzia Koike (UNICAMP-IQ), Dalmo Mandelli (PUC-Campinas-Departamento de Química)

Data da defesa: 07/05/2007

*Dedico esse trabalho e
toda minha vida a Deus,
a minha mãe e ao meu pai.*

*Ainda que eu falasse línguas,
as dos homens e as dos anjos,
se eu não tivesse o amor,
seria como sino ruidoso
ou como címbalo estridente.
Ainda que eu tivesse o dom da profecia,
o conhecimento de todos os mistérios
e de toda a ciência;
ainda que eu tivesse toda a fé,
a ponto de transportar montanhas,
se não tivesse o amor,
eu nada seria.
Ainda que eu distribuísse
todos os meus bens aos famintos,
ainda que entregasse
o meu corpo às chamas,
se não tivesse o amor,
nada disso me adiantaria.*

(1 Coríntios 13:1-3)

AGRADECIMENTOS

À Deus por tudo, pois nada sou sem ele.

Aos meus pais Rômulo e Glória e ao meu irmão Rodolfo, que nunca mediram esforços para me ajudar, tornando possível a realização desse sonho.

À minha amada namorada Daniele pelo amor e compreensão durante todos esses anos.

Ao Ulf pela orientação e amizade.

Ao meu amigo Dalmo pela amizade sincera.

Às pessoas que conviveram comigo no laboratório Phoenix, as quais não ousou chamar de colegas, mas sim amigos.

Às pessoas que me ajudaram direta ou indiretamente para conclusão deste trabalho.

À Unicamp e todos seus funcionários.

CURRICULUM

Formação Acadêmica

2003 – Bacharelado em Química Tecnológica. Pontifícia Universidade Católica de Campinas – PUCCAMP – Brasil.

2007 – Mestrado em Química – Oxidação Baeyer-Villiger de Cicloexanona com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Alumina. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – Brasil.

Experiência Acadêmica

Iniciação científica:

“Epoxidação Catalítica de Alquenos Catalisada por $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3 Modificadas”, de março 2002 à julho de 2003, com bolsa da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, na Faculdade de Química da PUC-Campinas (FAPIC).

“Síntese de Alumina Utilizando-se Métodos Sol-Gel e Aplicação em Reações de Epoxidação”, de agosto 2003 à dezembro de 2003, com bolsa da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, na Faculdade de Química da PUC-Campinas (FAPIC).

Artigo publicado em Periódico

D. Mandelli, R. A. Steffen e G. B. Shul'pin, “Carvone epoxidation by the hydrogen peroxide–manganese(IV) complex–oxalic acid system in acetonitrile: a combinatorial approach to the process optimization”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2006**, 88, 165.

Trabalhos completos

R. A. Steffen, S. Teixeira, J. Sepulveda e U. Schuchardt, “Oxidação Baeyer-Villiger de Cicloexanona com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Alumina”, XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise **2006**, 229.

R. Rinaldi, L.G. Moreira, R.A. Steffen e U. Schuchardt, “Efeito da Temperatura de Calcinação da Alumina no Desempenho da Epoxidação Catalítica do Cicloocteno com H_2O_2 Aquoso 70 %”, 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu **2005**, 966.

Resumos Apresentados em Congressos

R. A. Steffen, G. B. Shul’pin e D. Mandelli, “A combinatorial approach to the optimization of carvone epoxidation by the ‘hydrogen peroxide–manganese(IV) complex–oxalic acid’ system”, 13th International Congress on Catalysis, Paris, Julho de **2004**, 185.

R. A. Steffen, J. S. Valente, W. A. Carvalho, E. L. Salinas e D. Mandelli, Epoxidation of limonene catalyzed by sol-gel alumina: effect of the active site on the epoxide formation and H_2O_2 decomposition, 13th International Congress on Catalysis, Paris, Julho de **2004**, 98.

R. A. Steffen, J. S. Valente, W. A. Carvalho, E. L. Salinas e D. Mandelli, Síntese de Alumina Utilizando-se Métodos sol-gel e Aplicação em Reações de Epoxidação, VIII Encontro de IC da PUC Campinas, setembro **2003**, 37.

R. A. Steffen, U. Schuchardt, W. A. Carvalho e D. Mandelli, Epoxidação de Limoneno Catalisada por Al_2O_3 : Efeito da Adição do Peróxido de Hidrogênio, V Encontro Regional de Catálise de Maringá, **2002**.

OXIDAÇÃO BAEYER-VILLIGER DE CICLOEXANONA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR ALUMINA

Autor: Rafael Augusto Steffen

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal: 6154 – 13083-971 – Campinas – SP

Palavras-chaves: Alumina, Oxidação, Baeyer-Villiger, Peróxido de Hidrogênio, Cicloexanona

Resumo

Testou-se a atividade catalítica de duas aluminas, uma comercial (Fluka) e outra obtida via processo sol-gel, na oxidação Baeyer-Villiger utilizando cicloexanona como substrato e peróxido de hidrogênio como oxidante. Os catalisadores foram caracterizados por análise termo gravimétrica e difração de raios-X e os produtos identificados por cromatografia a gás e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . Os catalisadores mostraram-se altamente eficientes nas oxidações utilizando-se peróxido de hidrogênio aquoso 70 % (m/m) como oxidante, com rendimentos em ϵ -caprolactona superiores a 75 % com seletividade de 98 %. As condições foram otimizadas, sendo 20 h de reação, $90 \pm 2^\circ\text{C}$, razão molar de peróxido de hidrogênio:cicloexanona 8:1 e 300 mg de alumina, utilizando-se acetato de etila como solvente, com o sistema acoplado a um Dean-Stark para remoção da água do meio reacional. Os catalisadores apresentaram menores rendimentos na presença de água, perdendo a seletividade já na primeira reciclagem. Porém, nas reações em que se fez a remoção de água os catalisadores mantiveram a mesma atividade catalítica após cinco ciclos. Testes em que se comparou o desempenho do catalisador na epoxidação e na oxidação Baeyer-Villiger mostraram que existe competição entre os sítios ativos dessas reações. Com base nos resultados obtidos propôs-se um mecanismo no qual a reação poderá ocorrer por dois caminhos distintos.

ALUMINA-CATALYZED BAEYER-VILLIGER OXIDATION OF CYCLOHEXANONE WITH HYDROGEN PEROXIDE

Author: Rafael Augusto Steffen

Supervisor: Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal: 6154 – 13083-971 – Campinas – SP

Keywords: Alumina Catalyst, Baeyer-Villiger Oxidation, Hydrogen Peroxide, Cyclohexanone

Summary

Two aluminas, one comercial (Fluka) and the other obtained by sol-gel methods, were used as catalysts for the Baeyer-Villiger oxidation using cyclohexanone as substrate and hydrogen peroxide as oxidant. The catalysts were characterized by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis and the oxidation products were analysed by gas chromatography and ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance. Both aluminas showed to be high efficient catalysts for Baeyer-Villiger oxidation with aqueous hydrogen peroxide 70 % (w/w), reaching yields as high as 75 % for the ϵ -caprolactona with selectivity of 98 %. The optimized conditions was found to be 20 h of reaction at 90 ± 2 °C, with peroxide:cyclohexanone molar ratio of 8:1, 300 mg of catalyst, ethyl acetate as solvent and a Dean-Stark system coupled for water removal. The catalysts showed lower selectivity in the presence of water, losing the activity at the first recycling test. However, when the water was removed, the catalysts presented the same activity in 5 consecutive cycles. Tests comparing the alumina as epoxidation and Baeyer-Villiger oxidation catalyst showed that there is a competition between the catalytic sites for these reactions. Based on the results obtained we were able to propose a mechanism, admitting that the reaction could occur by two different pathways.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. REAÇÃO BAEYER-VILLIGER	1
1.1.1. Mecanismos da reação Baeyer-Villiger	2
1.2. OXIDAÇÃO BAEYER-VILLIGER DA CICLOEXANONA.....	8
1.3. OXIDANTES	11
1.4. ALUMINA	12
1.5. PROCESSO SOL-GEL (SG).....	13
2. OBJETIVO	16
3. EXPERIMENTAL.....	17
3.1. REAGENTES UTILIZADOS	17
3.2. PREPARAÇÃO DA ALUMINA SOL-GEL (SG)	17
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ALUMINAS.....	18
3.3.1. Difratomia de Raios-X	18
3.3.2. Análise termogravimétrica (TG)	18
3.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho	18
3.4. ANÁLISE DOS PRODUTOS REACIONAIS.....	19
3.4.1. Cromatografia gasosa (CG).....	19
3.4.2. Preparo da curva de calibração	19
3.4.3. Determinação da concentração de H_2O_2	20
3.4.4. Análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	21
3.5. OXIDAÇÃO BAEYER-VILLIGER (BV)	21
3.5.1. Preparação do peróxido anidro em acetato de etila.....	22
3.5.2. Testes da estabilidade do H_2O_2 e reações sem catalisador.....	22
3.5.3. Reciclagem dos catalisadores.....	22
3.5.4. Cálculos e Reprodutibilidade	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	24
4.1.1. Difrátogramas de Raios X.....	24
4.1.2. Análise Termogravimétrica (TG).....	25
4.2. TESTES DA ESTABILIDADE DO H ₂ O ₂ E REAÇÕES SEM CATALISADOR.....	26
4.3. ATIVIDADE DA ALUMINA NA OXIDAÇÃO BAEYER-VILLIGER (BV)	27
4.4. ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO SISTEMA CATALÍTICO.....	28
4.4.1. Influência do solvente e da pressão.....	28
4.4.2. Razão molar H ₂ O ₂ :Cicloexanona.....	29
4.4.3. Influência da água no meio reacional.....	29
4.4.4. Estudo da conversão, da seletividade e do balanço de massa.....	30
4.4.5. Remoção simultânea de água durante a reação.....	33
4.4.6. Influência da temperatura.....	36
4.4.7. Efeito da quantidade de catalisador.....	37
4.4.8. Razão molar H ₂ O ₂ :Cicloexanona com simultânea remoção de água.....	37
4.5. TESTES DE RECICLAGEM.	40
4.6. INTERAÇÃO DA ALUMINA COM O SUBSTRATO	41
4.7. MECANISMO DA REAÇÃO	42
4.8. OXIDAÇÃO BAEYER-VILLIGER & EPOXIDAÇÃO	46
5. CONCLUSÕES	51
6. BIBLIOGRAFIA	52
ANEXO	55

LISTA DE ABREVIATURAS

BV	Baeyer-Villiger
CG	Cromatografia a Gás
EtOAc	Acetato de Etila
m-CPBA	Ácido Metacloroperbenzóico
CBA	Ácido Metaclorobenzóico
MTO	Metiltrioxorenio
PI	Padrão Interno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SG	Sol Gel
TG	Análise Termogravimétrica

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Oxidação de mentona (I) e tetrahidrocarvona (II) para suas correspondentes lactonas. .1	1
Figura 2. Oxidação Baeyer-Villiger para (a) formação de um éster a partir de uma cetona acíclica e (b) formação de uma lactona a partir de uma cetona cíclica	2
Figura 3. Mecanismo clássico da reação Baeyer-Villiger.....	2
Figura 4. Ativações eletrofílicas e nucleofílicas na reação Baeyer-Villiger	3
Figura 5. Oxidação Baeyer-Villiger com ácidos de Brønsted na presença de peróxido de hidrogênio	4
Figura 6. Complexo peroxo-molibdênio como catalisador da reação Baeyer-Villiger da ciclopentanona.....	5
Figura 7. Oxidação catalítica da ciclobutanona catalisada por complexo de rênio	5
Figura 8. Trifluoreto de boro (BF ₃) como catalisador da oxidação da cetona com peróxido de hidrogênio	6
Figura 9. Oxidação da (1) dihidrocarvona produzindo (2) lactona e (3) epoxicarvona	7
Figura 10. Catálise enzimática na oxidação Baeyer-Villiger	8
Figura 11. Conversão do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona	8
Figura 12. Síntese do ácido adípico a partir do cicloexeno	9
Figura 13. Síntese da caprolactama pela conversão da cicloexanona para cicloexanona oxima, seguido pelo rearranjo de Beckmann	10
Figura 14. Rota alternativa para produção da caprolactama	10
Figura 15. Seqüência de fases formadas após tratamento térmico de hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio.....	13
Figura 16. Cromatograma típico da oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona.	19
Figura 17: Curva de calibração do substrato e do produto (0 a 10 mmol)	20
Figura 18. Difrátogramas de Raio-X experimentais e teóricos das aluminas.	24
Figura 19. TG da alumina sol-gel. (a) Massa (%) e (b) Derivada massa	25
Figura 20. Obtenção da ε-caprolactona a partir do cicloexanol	27
Figura 21. Rendimento em ε-caprolactona na reação BV. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H ₂ O ₂ anidro 24 % (m/m); 300 mg de Al ₂ O ₃ comercial.	28

Figura 22. Efeito da razão molar H_2O_2 :Cicloexanona na reação Baeyer-Villiger. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; H_2O_2 anidro 24 % (m/m)(—■—20, —▲—40, —◆—60, —○—80, —□—100 ou —×—120 mmol); 300 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$	29
Figura 23. Comparação entre H_2O_2 anidro e aquoso na reação Baeyer-Villiger. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 24 % anidro ou aquoso (30 %, 50 % ou 70 %)(m/m); 300 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$	30
Figura 24. Conversão, seletividade e balanço de massa para ϵ -caprolactona na reação Baeyer-Villiger. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 anidro 24 %; 300 mg de Al_2O_3 ; $90 \pm 2^\circ\text{C}$	31
Figura 25. Hidrólise da ϵ -caprolactona para ácido ϵ -hidróxi-hexanóico, seguida de sobre-oxidações	31
Figura 29. Adsorção de água (1) impedindo a aproximação e posterior adsorção de cicloexanona na superfície da alumina (2).	34
Figura 30. Comparação entre alumina sol-gel e alumina comercial na reação Baeyer-Villiger com remoção simultânea de água (Dean-Stark acoplado). Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 aquoso 70 % (m/m); 300 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$	34
Figura 31. Conversões em ϵ -caprolactona na reação Baeyer-Villiger com remoção simultânea de água. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 300 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$; 40 mmol de H_2O_2	35
Figura 32. Formação de sítios ácidos e básicos na superfície da alumina.	36
Figura 33. Efeito da temperatura reacional com simultânea remoção de água (com um Dean-Stark acoplado ao balão). Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 aquoso 70 % (m/m); 300 mg de Al_2O_3 comercial.	36
Figura 34. Efeito da quantidade de catalisador na conversão da cicloexanona. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 aquoso 70 % (m/m); Al_2O_3 SG (100, 200, 250, 300 e 500 g); $90 \pm 2^\circ\text{C}$	37
Figura 35. Efeito da razão molar H_2O_2 :Cicloexanona na reação BV com remoção simultânea de água. (a) Conversão da cicloexanona (b) Quantidade de H_2O_2 presente no decorrer da reação. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; H_2O_2 aquoso 70 % (m/m)(—◆—120,	

–□–100, –▲–80, –×–60, –*–40, –●–30, – –20, –Δ–10 ou –■–5 mmol); 300 mg de Al ₂ O ₃ comercial; 90 ± 2 °C.....	38
Figura 36. Efeito da razão molar H ₂ O ₂ :Cicloexanona na reação Baeyer-Villiger com remoção simultânea de água. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; H ₂ O ₂ aquoso 70 % (m/m); 300 mg de Al ₂ O ₃ comercial; 90 ± 2 °C; 20 h.	38
Figura 37. Conversão em ε-caprolactona na reação Baeyer-Villiger com remoção simultânea de água e adição extra de peróxido após 14 h. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H ₂ O ₂ aquoso 70 % (m/m); 300 mg de Al ₂ O ₃ comercial; 90 ± 2 °C; (–▲–) adição de 20 mmol de H ₂ O ₂ aquoso 70 % (m/m); (–○–) adição de 20 mmol de H ₂ O ₂ anidro 24 % (m/m).....	39
Figura 38. Reciclagem da alumina SG a 80 °C com remoção simultânea de água. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H ₂ O ₂ 70 % aquoso (m/m); 300 mg de Al ₂ O ₃ SG.	40
Figura 39. Reciclagem da alumina SG a 90 °C com remoção simultânea de água. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H ₂ O ₂ 70 % aquoso (m/m); 300 mg de Al ₂ O ₃ SG.	41
Figura 41. Interação dos sítios ativos da alumina	43
Figura 42. Mecanismo A proposto para oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona com peróxido de hidrogênio catalisada por alumina.....	43
Figura 43. Mecanismo proposto para epoxidação de olefinas	45
Figura 44. Mecanismo B proposto para oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona com peróxido de hidrogênio catalisada por alumina.....	45
Figura 45. Atividade catalítica da alumina em reações envolvendo simultânea epoxidação e oxidação Baeyer-Villiger. Condições: 10 mL de EtOAc; 80 mmol de H ₂ O ₂ aquoso 70 % (m/m); 500 mg de Al ₂ O ₃ comercial; 90 ± 2 °C; (1) 10 mmol de cicloocteno; (2) 10 mmol cicloexanona e (3) 10 mmol de cicloocteno + 10 mmol de cicloexanona.	47
Figura 46. Correlação dos sítios formados na superfície da alumina em reações de epoxidação e oxidação Baeyer-Villiger.	48
Figura 47. Configurações possíveis dos grupos hidroxilas na superfície da alumina.....	48
Figura 48. Relação entre função e sítio ativo da superfície da alumina	49

Figura 49. Análise da concentração de peróxido de hidrogênio durante as reações de epoxidação & oxidação Baeyer-Villiger. Condições: 10 mL de EtOAc; 80 mmol de H₂O₂ aquoso 70 % (m/m); 500 mg de Al₂O₃ comercial; 90 ± 2 °C; (1) 10 mmol de cicloocteno; (2) 10 mmol cicloexanona e (3) 10 mmol de cicloocteno + 10 mmol de cicloexanona.50

1. INTRODUÇÃO

O panorama mundial de grandes mudanças climáticas e desequilíbrio ecológico estão direcionando as mudanças nos meios de produção para que esses se tornem menos agressivos ao meio ambiente. A indústria química, por exemplo, tornou-se alvo de várias restrições ambientais que a forçam a buscar rotas de produção ambientalmente mais favoráveis.

Neste contexto de busca processos catalíticos eficientes, bem como reagentes menos poluentes e de baixo custo, estudou-se a oxidação Baeyer-Villiger [1] da cicloexanona através de uma rota catalítica eficiente e seletiva, utilizando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

1.1. Reação Baeyer-Villiger

A oxidação Baeyer-Villiger (BV) foi relatada pela primeira vez por Adolf Baeyer e Victor Villiger em 1899 [1]. Neste trabalho os pesquisadores relataram a oxidação da mentona e da tetrahydrocarvona para suas correspondentes lactonas (Figura 1).

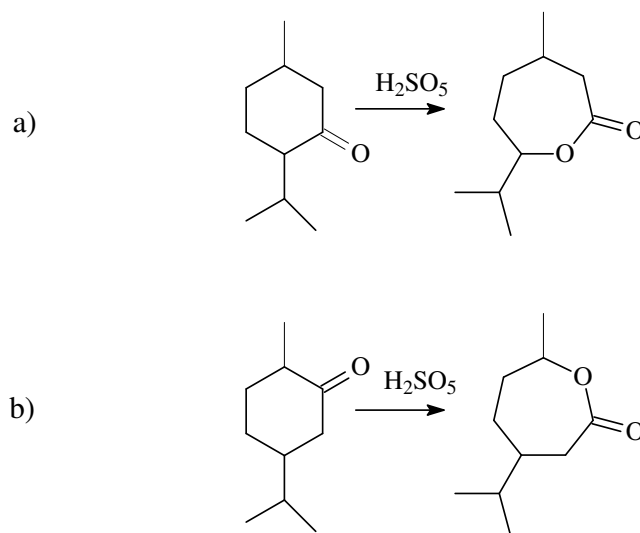
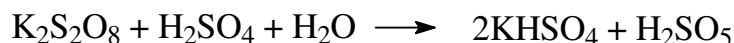


Figura 1. Oxidação de mentona (I) e tetrahydrocarvona (II) para suas correspondentes lactonas [1].

Nestas reações os autores utilizaram ácido monopersulfúrico (H_2SO_5), o oxidante mais “forte” conhecido na época, preparado através da mistura de quantidades equivalentes de persulfato de potássio, ácido sulfúrico concentrado e água [2].



A oxidação Baeyer-Villiger pode envolver as seguintes conversões: cetonas em ésteres e cetonas cíclicas em lactonas (Figura 2) [3].

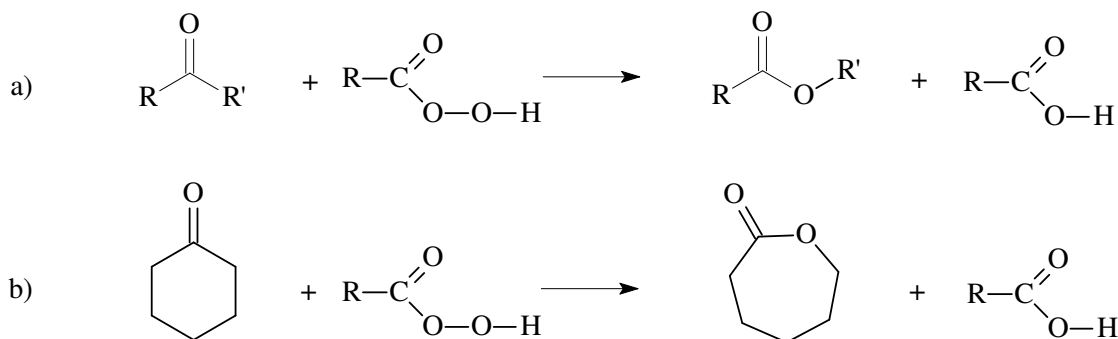


Figura 2. Oxidação Baeyer-Villiger para (a) formação de um éster a partir de uma cetona acíclica e (b) formação de uma lactona a partir de uma cetona cíclica [3].

Devido a sua versatilidade, a reação Baeyer-Villiger tornou-se uma das mais aplicadas em síntese orgânica, gerando grande variedade de produtos químicos, desde monômeros simples até complexos produtos farmacêuticos [4].

1.1.1. Mecanismos da reação Baeyer-Villiger

Somente 50 anos após o primeiro relato da reação Baeyer-Villiger é que se apresentou a primeira proposta para o mecanismo, o qual é aceito até os dias atuais. Este mecanismo (Figura 3) envolve uma reação de duas etapas. A primeira etapa (*a*) é o ataque nucleofílico na carbonila para formar um o intermediário de Criegee e a segunda etapa (*b*) é o rearranjo concertado do intermediário para dar um éster e um ácido carboxílico.

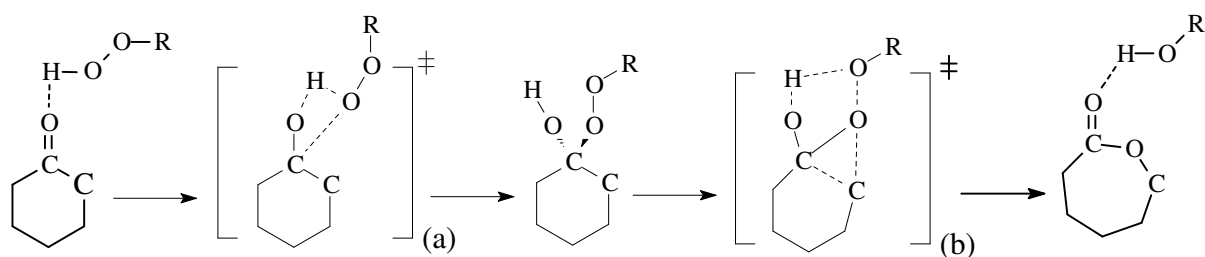


Figura 3. Mecanismo clássico da reação Baeyer-Villiger [5].

A energia de ativação nas duas etapas (*a*) e (*b*) apresenta a mesma ordem de magnitude. A etapa determinante está diretamente relacionada com as condições reacionais e com os reagentes. Entretanto, a segunda etapa na maioria dos casos é a determinante [5]. Quando se utiliza peróxido

de hidrogênio como oxidante, água é obtida como subproduto ao invés de um ácido carboxílico, mas pressupõe-se que a reação ocorra através do mesmo mecanismo. Estudos teóricos quanto ao efeito dos reagentes foram relatados na literatura [6,7,8].

O uso de catalisadores apropriados pode melhorar a performance das oxidações Baeyer-Villiger através da ativação do substrato e/ou do intermediário e/ou do oxidante, conforme mostrado na Figura 4 [3].

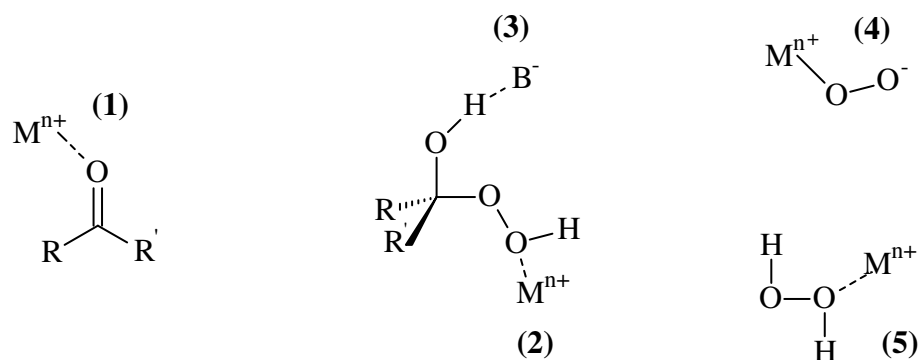


Figura 4. Ativações eletrofílicas e nucleofílicas na reação Baeyer-Villiger [3].

Podemos observar (1) a ativação eletrofílica do substrato, (2) a ativação eletrofílica do intermediário, (3) a ativação nucleofílica do intermediário, (4) a ativação nucleofílica do peróxido (de hidrogênio) e (5) a ativação eletrofílica do peróxido (de hidrogênio).

Na ativação eletrofílica do substrato [9], ácidos de Brønsted ou de Lewis, bem como substituintes retiradores de elétrons, ativam a carbonila, aumentando a polarização da dupla ligação C=O e facilitando o ataque nucleofílico do peróxido ou do perácido ao carbono. Ácidos de Lewis, como cloretos de Ga(III) e Ti(IV), são comumente utilizados em meio anidro [10].

Um ácido pode ativar eletrofílicamente o intermediário através da coordenação ou protonação do hidróxido, o qual muitas vezes, não é um bom grupo de abandonador [34,11]. Em alguns casos pode ocorrer a ativação eletrofílica do substrato e do intermediário ao mesmo tempo.

Na reação Baeyer-Villiger com peróxido de hidrogênio na presença de ácidos de Brønsted [12], são formados mais facilmente peróxidos diméricos, triméricos ou poliméricos. No entanto, a reação Baeyer-Villiger também pode algumas vezes continuar através de um intermediário peróxido dimérico (Figura 5).

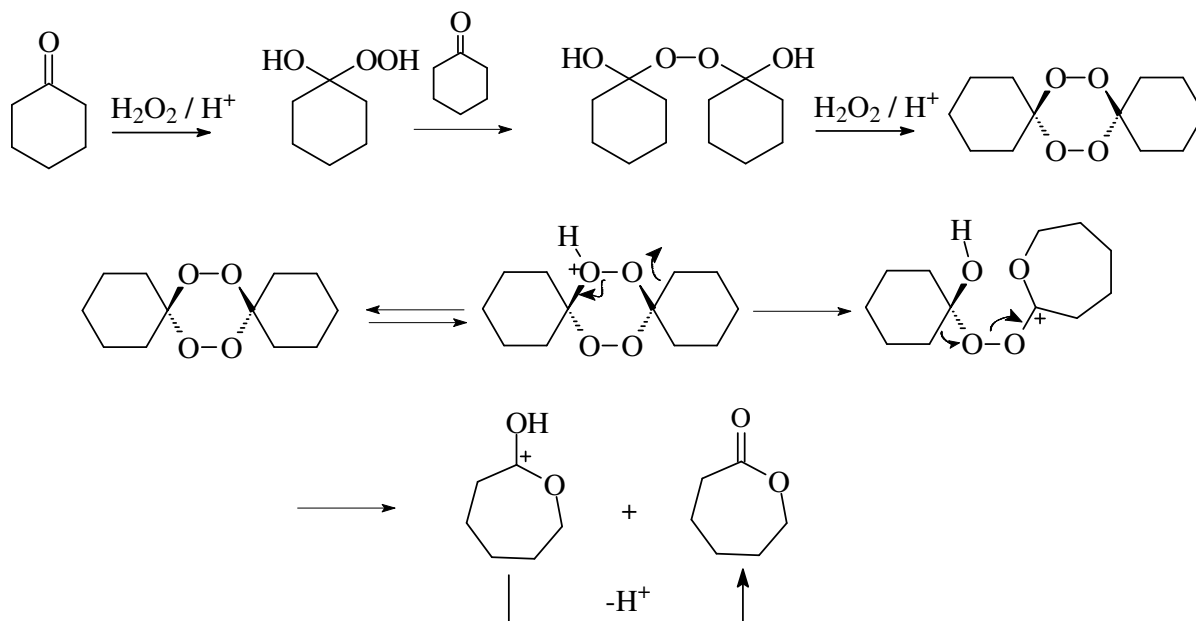


Figura 5. Oxidação Baeyer-Villiger com ácidos de Brønsted na presença de peróxido de hidrogênio [12].

Na ativação nucleofílica do intermediário de Criegee, observou-se que a adição de bicarbonato a uma solução de ácido meta-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) fez com que a velocidade da reação praticamente dobrasse na oxidação de cetonas bicíclicas em diclorometano [13]. Embora a reação Baeyer-Villiger possa ocorrer em condições neutras a básicas, evitando-se reações secundárias catalisadas por ácidos, os catalisadores básicos não são comumente utilizados em reações que utilizem peróxido de hidrogênio como oxidante [14].

Um dos fatores que torna um catalisador eficiente para a reação Baeyer-Villiger, é sua capacidade de aumentar a nucleofilicidade do peróxido. Essa ativação aumenta a afinidade do oxidante por centros pobres em elétrons, como por exemplo, a carbonila. Esse fator é importante quando se tem como objetivo substituir os perácidos no meio reacional [15].

Strukul [16] concluiu em sua revisão que o número de rotas catalíticas em que se utilizam metais de transição como catalisadores eficientes, para a oxidação Baeyer-Villiger de cetonas, é muito limitado e os mecanismos são muito evasivos. Os metais Ti, V, Mo e W podem formar complexos peroxo na presença de peróxido de hidrogênio, mas estes são de natureza eletrofílica. Consequentemente são ativos na epoxidação de olefinas, entretanto, um ataque nucleofílico do grupo peroxo à carbonila parece ser improvável.

Jacobson *et al.* [17] foram os primeiros a relatar a reatividade nucleofílica de complexos peroxo contendo metais de transição. Em seus estudos utilizou-se o complexo dipicolinato de Mo(VI) (Figura 6).

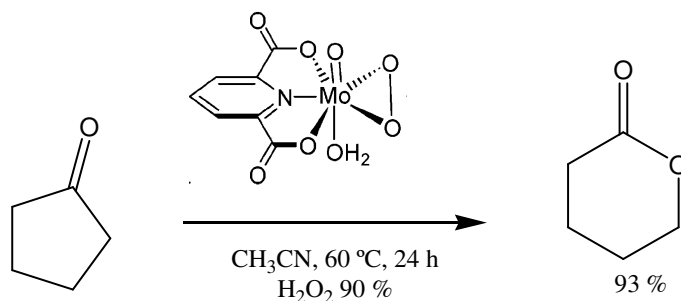


Figura 6. Complexo peroxo-molibdênio como catalisador da reação Baeyer-Villiger da ciclopentanona [17].

Outro complexo que apresenta resultados interessantes na reação Baeyer-Villiger é o Metiltroxorenio (MTO) (Figura 7) [18].

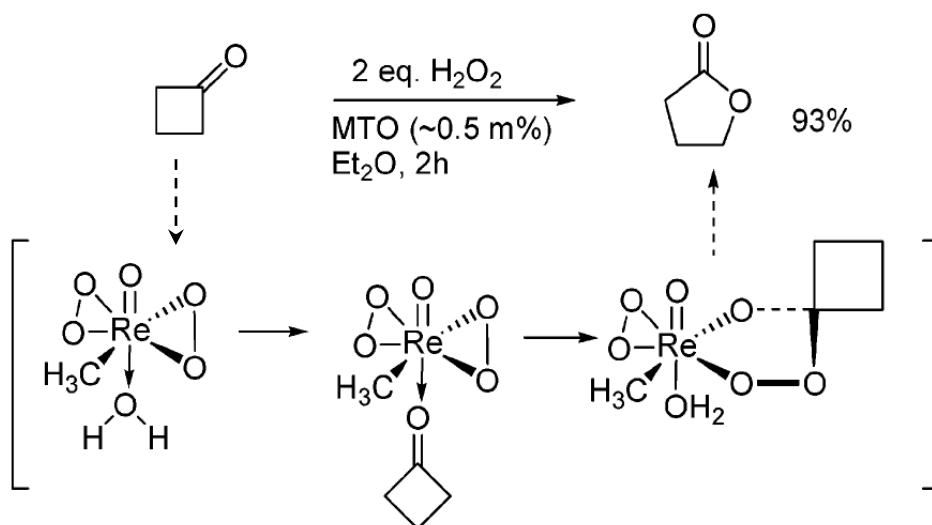


Figura 7. Oxidação catalítica da ciclobutanona catalisada por complexo de rênio [18].

O MTO é um catalisador extremamente ativo na reação de epoxidação de olefinas com peróxido de hidrogênio. Logo o ataque nucleofílico do ligante peroxo na carbonila é, a princípio, pouco provável. No entanto, as evidências disponíveis até o momento [3], mostram que o complexo pode exibir propriedades eletrofílicas em epoxidação e nucleofílicas na oxidação Baeyer-Villiger. As razões do caráter, ora nucleofílico ora eletrofílico, dependendo do substrato, não são claras [3].

Estudos realizados por Brinck *et al.* [19] mostraram que em uma mistura reacional de peróxido de hidrogênio e acetona, o trifluoreto de boro (BF_3) coordena-se ao oxidante, tornando-o mais ácido, aumentando assim sua interação com a carbonila (Figura 8). Essa interação faz com que ocorra a primeira etapa da reação, formação do intermediário de Criegee. O mesmo ácido de Lewis também facilita a etapa de migração, formando BF_2OH e favorecendo o grupo de saída.

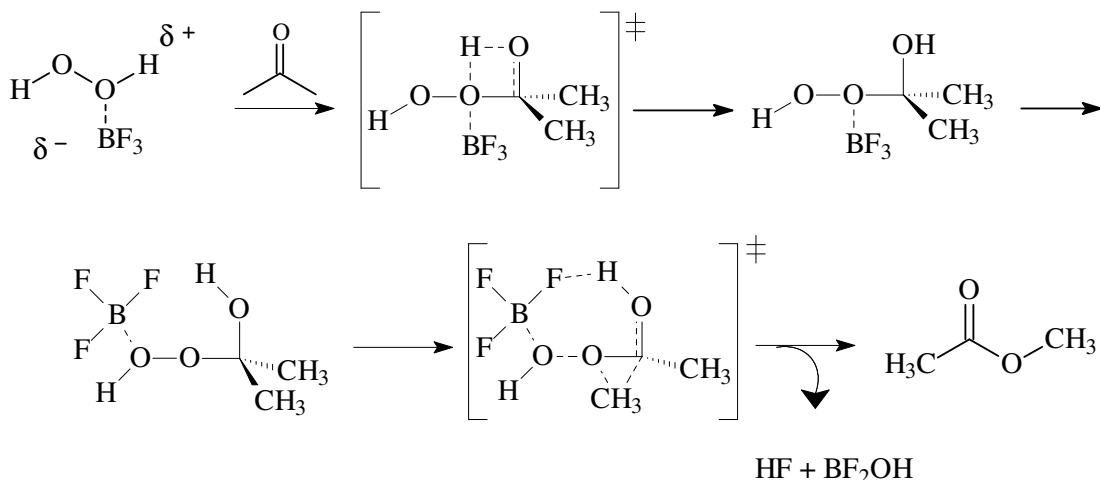


Figura 8. Trifluoreto de boro (BF_3) como catalisador da oxidação da cetona com peróxido de hidrogênio [19].

Pesquisas recentes [3] têm focado o desenvolvimento de ácidos de Lewis como catalisadores heterogêneos para ativar a cetona ou o oxidante. Diversos complexos de metais de transição com sítios ácidos de Lewis foram testados como catalisadores homogêneos, mas apresentaram baixas conversões e/ou seletividades.

Corma *et al.* [20] mostraram que o Sn tetraedricamente coordenado na estrutura de uma zeólita beta, é um catalisador heterogêneo altamente ativo e seletivo para oxidação Baeyer-Villiger de diversas cetonas e aldeídos com peróxido de hidrogênio. Para explicar a quimiosseletividade, propôs-se que o catalisador não ativa o peróxido de hidrogênio. Mostrou-se que os sítios ácidos de Lewis ativam o grupo carbonílico da cetona ou aldeído tornando-os mais reativos. De acordo com essa proposta o Sn não ativa o peróxido de hidrogênio e desse modo evita reações indesejáveis como a epoxidação de cetonas insaturadas.

No entanto, resultados posteriores com Sn-MCM-41 [21], mostraram que o Sn não ativa exclusivamente o grupo carbonílico, mas também o peróxido de hidrogênio. A reação da dihidrocarvona com peróxido de hidrogênio na presença de Sn-MCM-41 rendeu lactonas com 68 % de seletividade e epóxido com 32 % de seletividade (Figura 9).

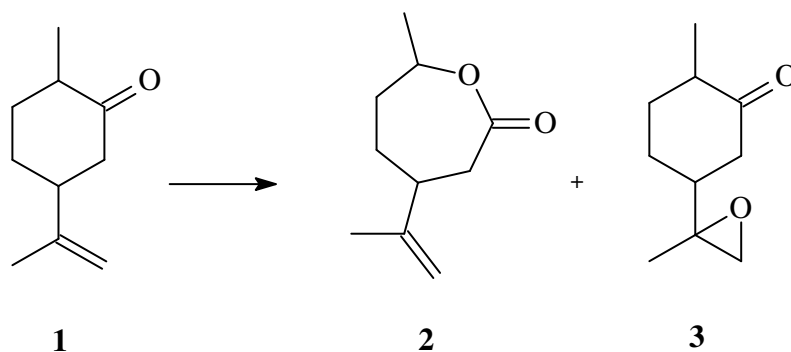


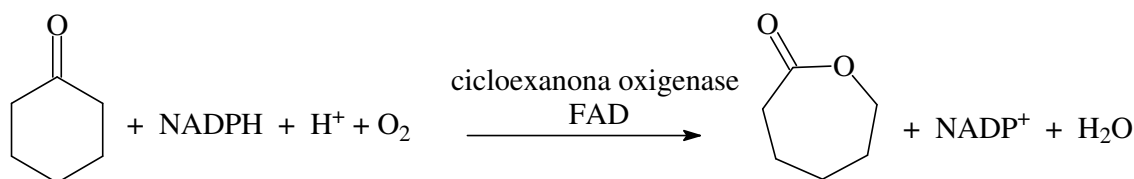
Figura 9. Oxidação da (1) dihidrocarvona produzindo (2) lactona e (3) epoxicarvona [21]

Diversas tentativas de gerar ácidos peroxicarboxílicos de forma heterogênea em reações de epoxidação e Baeyer-Villiger foram realizadas [22]. Os mecanismos dessas reações envolvem a formação *in situ* dos perácidos, os quais protonam os reagentes ou o intermediário de Criegee. As desvantagens desse método são a utilização de um grande excesso de oxidante, solventes tóxicos e baixos rendimentos [3].

Complexos de Pt suportados ou TS-1 (TitanioSilicalita-1) são citados na literatura como sendo excelentes catalisadores de epoxidação na presença de H_2O_2 e também são capazes de promover a reação Baeyer-Villiger, porém apresentam baixas conversões e seletividades. Quando se comparou a competição entre a epoxidação e a oxidação, observou-se que na presença desses catalisadores a epoxidação é favorecida [15].

Zeólitas ácidas tais como zeólita- β apresentaram seletividade moderada para a reação (60 - 70 %). Altos índices de acidez e incompatibilidade do tamanho de poro conduzem a baixos rendimentos. A resina de troca iônica Amberlyst 15 (poliestireno sulfonado com ligação cruzada de divinilbenzeno), assim como as zeólitas, também conduziram a baixos rendimentos [23].

Conversões enzimáticas de cetonas para ésteres são muito comuns em degradações microbiológicas [24]. Uma típica transformação enzimática oxidativa, sinteticamente importante, é mostrada na Figura 10. Nessa transformação obtém-se uma lactona a partir da ciclohexanona [25] utilizando a enzima ciclohexanona oxigenase [26,27].



FAD = Flavina Adenina Dinucleotídeo

NADPH = Forma reduzida da Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo Fosfato

Figura 10. Catálise enzimática na oxidação Baeyer-Villiger [24].

1.2. Oxidação Baeyer-Villiger da Cicloexanona

Em escala industrial a cicloexanona foi primeiramente produzida, juntamente com o cicloexanol, a partir da hidrogenação do fenol. Atualmente, esta é uma rota alternativa, pois mais de dois terços da produção mundial são feitos a partir da oxidação do cicloexano [28]. Este processo envolve uma reação radicalar [29], usualmente realizada a 160 °C, sob 15 bar de pressão de ar e na presença de catalisadores de cobalto em fase homogênea. Nestas condições, é produzida uma mistura de cicloexanona/cicloexanol (razão molar 1:2) com seletividade de 80 % e conversão de 4 % do substrato. Devido ao baixo rendimento, este é um dos processos industriais de menor eficiência (Figura 11)

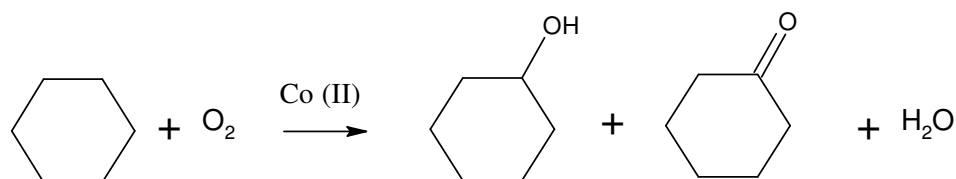


Figura 11. Conversão do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona [29]

A oxidação do cicloexano é realizada com baixa conversão a fim de se maximizar a seletividade, pois os produtos, cicloexanona e cicloexanol, são mais susceptíveis a oxidação que o próprio substrato. Além disso, devido ao processo ser radicalar podem ocorrer muitas reações paralelas, como a clivagem da ligação C-C do radical cicloexiloxo e a sobre-oxidação através do ataque ao carbono α , uma vez que os átomos de hidrogênio próximos à carbonila são mais facilmente abstraídos devido à estabilização do radical formado [30].

Como a oxidação do cicloexano leva a uma maior quantidade de cicloexanol do que de cicloexanona, o álcool deve ainda ser convertido para cetona, a menos que seja utilizado para outro fim. A conversão do cicloexanol em cicloexanona pode ser feita sem a presença de um

catalisador sob temperaturas entre 400 e 450 °C ou em condições reacionais mais brandas sob a ação de catalisadores. Os mais utilizados são baseados em cobre e permitem conversões de 50 a 60 % de cicloexanol, com seletividades superiores a 99 % para a cicloexanona, sob temperaturas entre 220 e 280 °C [31].

A cicloexanona é utilizada na síntese de muitos compostos orgânicos, tais como fármacos, inseticidas e herbicidas, além de ser um excelente solvente para lacas, resinas e polímeros [32]. No entanto, sua maior aplicação está na indústria de nylon [31], sendo que mais de 96 % da sua produção é utilizada na obtenção do ácido adípico e da ϵ -caprolactama. O ácido adípico é precursor do nylon 6,6 e a ϵ -caprolactama do nylon 6.

O ácido adípico é produzido via oxidação por ácido nítrico [31], na qual o substrato pode ser o cicloexanol, a cicloexanona ou uma mistura dos dois. Através deste método são produzidas anualmente cerca de 2,2 milhões de toneladas de ácido adípico.

Noyori *et al.* [33] desenvolveram um processo para a síntese do ácido adípico a partir do cicloexeno (Figura 12). Esse processo é um sistema catalítico que permite a utilização de H_2O_2 aquoso a 30 % como agente oxidante. De acordo com o método proposto, quando cicloexeno, H_2O_2 30 %, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e um catalisador de transferência de fase – $[\text{CH}_3(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ – são agitados durante 8 horas entre 75 e 90 °C, obtém-se ácido adípico com 93 % de rendimento. O único subproduto da reação é água, porém, o processo não é economicamente viável tendo em vista que o valor comercial dos reagentes é maior que do produto.

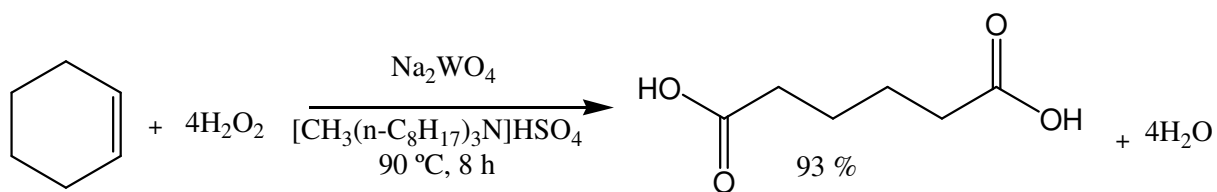


Figura 12. Síntese do ácido adípico a partir do cicloexeno [33].

Aproximadamente 90 % da produção de ϵ -caprolactama [31,34] é efetuada pela reação da cicloexanona com hidroxilamina seguida pelo rearranjo de Beckmann, com rendimento de 98 % (Figura 13).

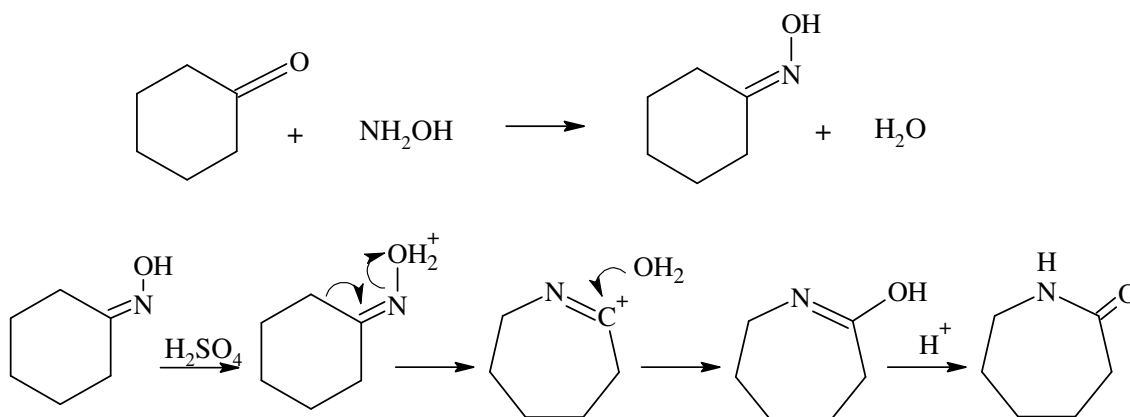


Figura 13. Síntese da ε-caprolactama pela conversão da cicloexanona para cicloexanona oxima, seguido pelo rearranjo de Beckmann [31,34].

No rearranjo de Beckmann o ácido protona a hidroxila da oxima transformando-a em um melhor grupo abandonador. Em seguida, ocorre um rearranjo concertado com a migração do grupo alquil para o nitrogênio e a saída de uma molécula de água. O cátion do produto formado é atacado por uma molécula de água produzindo a amida.

A ε-caprolactona pode ser produzida via oxidação da cicloexanona pela reação Baeyer-Villiger. Essa reação é de grande interesse industrial visto que o produto é extensivamente utilizado na síntese da policaprolactona, um poliéster biodegradável, e também na produção de caprolactama [31]. Até 1959 a Union Carbide produzia caprolactama através de uma rota cuja a etapa inicial era a oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona (Figura 14) [31].

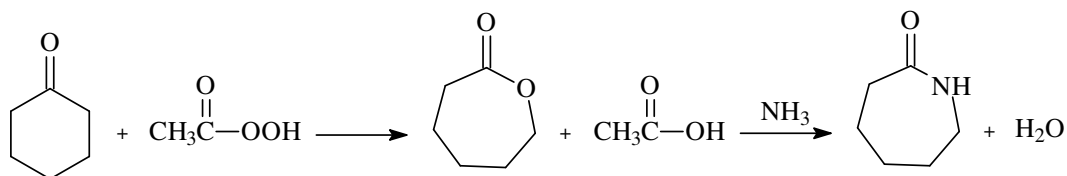


Figura 14. Rota alternativa para produção da caprolactama [31].

Esse processo utilizava um excesso de cicloexanona em meio anidro, com rendimento em ε-caprolactona de aproximadamente 90 %. A conversão da ε-caprolactona em ε-caprolactama dava-se, preferencialmente entre 350 e 425 °C, sob pressão reduzida e excesso de amônia. O rendimento global dessa síntese girava em torno de 65 e 70 %. Como ilustrado na Figura 14 o ácido acético era formado como subproduto (aproximadamente 1,1 kg por kg de lactona) [35].

Desta forma, a substituição do perácido orgânico por um oxidante “limpo” como o H_2O_2 , associada a uma reação catalítica heterogênea eficiente, é uma rota sintética potencialmente interessante.

1.3. Oxidantes

Tradicionalmente, a oxidação Baeyer-Villiger utiliza perácidos como oxidantes. No entanto, torna-se cada vez mais evidente que tais oxidantes são problemáticos para uso em escala industrial. Eles geram quantidades estequiométricas de ácido como resíduo, demandando custos adicionais de reciclagem e regeneração da espécie oxidante ativa. Outro fator que afeta a seletividade da reação é que muitos perácidos são capazes de oxidar uma grande variedade de grupos funcionais. Dois dos perácidos mais ativos, o ácido metacloroperbenzóico e o ácido trifluoroperacético podem ser instáveis em solução aquosa e tipicamente requerem solventes clorados para melhorar seus desempenhos [36].

Em geral, os perácidos são preparados a partir de um ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio concentrado na presença de um catalisador [36]. Utilizava-se H_2O_2 90 % como reagente para a síntese de perácidos, mas devido ao grande risco de explosão nessa concentração, foi necessário reduzir a concentração para 70 %, o que limitou a preparação de um grande número de perácidos [36].

Normalmente ao fim das reações, o ácido carboxílico gerado é separado e descartado. Esse procedimento, normalmente aceito em práticas comuns de laboratório, especialmente com perácidos que são comercialmente disponíveis, dificilmente é aceito para produção em larga escala. Uma alternativa seria a regeneração do ácido percarboxílico, mas em muitos casos não é viável economicamente. Desta forma, torna-se interessante a utilização de H_2O_2 um oxidante que apresenta vantagens como [36]:

- Apresenta alta quantidade de oxigênio ativo, (47 % definida como a % ativa de oxigênio em relação à massa molar. O ácido peracético apresenta 21 %, e o ácido trifluoroperacético 9,2 %).
- O subproduto da oxidação é H_2O .

Os pontos acima têm importantes implicações econômicas que fazem o peróxido de hidrogênio muito atrativo para aplicações industriais. Por outro lado, também apresenta algumas desvantagens frente aos perácidos orgânicos [36]:

- Água está sempre presente e pode atuar como um co-solvente ou ainda em alguns casos reagir com o produto da reação, podendo causar a hidrólise de ésteres ou provocar incompatibilidade com o sistema solvente/substrato, ou até dificultar a interação do oxidante com substrato.
- É menos reativo, requerendo catalisadores adequados para sua ativação.

1.4. Alumina

A alumina é um dos produtos inorgânicos fabricados em maior escala [42]. Embora a produção do alumínio na forma metálica consuma a maior parte da alumina mundialmente produzida, sua aplicação no tratamento de efluentes [42], abrasivos, aditivos em cerâmicas e pigmentos e também como suportes, além da utilização como catalisadores, a qual vem crescendo nos últimos anos [42].

Atualmente, a alumina é um dos suportes mais utilizados, por ser um material de baixo custo e estruturalmente estável, podendo ser preparada com uma grande variedade de tamanhos e distribuição de poros [37]. Em pesquisas acadêmicas as aluminas puras já são amplamente utilizadas como catalisadores em várias reações [38,39,40].

A Figura 15 mostra os caminhos para a formação de diversas aluminas partindo de (oxi)-hidróxidos de alumínio. Durante o tratamento térmico, os grupos hidroxila presentes na superfície das aluminas reagem entre si, formando água. O óxido de alumínio completamente anidro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, correspondente à forma cristalina termodinamicamente mais estável e é preparado pelo tratamento térmico dos hidróxidos ou (oxi)-hidróxidos de alumínio acima de 1470 K. Em temperaturas abaixo desta, são formadas as aluminas de transição. O aquecimento da gibbsita a aproximadamente 423 K gera boemita microcristalina. O tratamento térmico a 673 K resulta na série de aluminas gama (γ), que contém os tipos chi (χ) e eta (η). Em temperaturas mais altas, até 1273 K, é formada a série de aluminas delta (δ), que possuem poucos grupos OH e incluem as variedades kapa (κ), theta (θ) e delta (δ), mais cristalinas que as aluminas da variedade γ . As γ e η -aluminas, também chamadas de aluminas ativadas são as mais importantes em catálise [41].

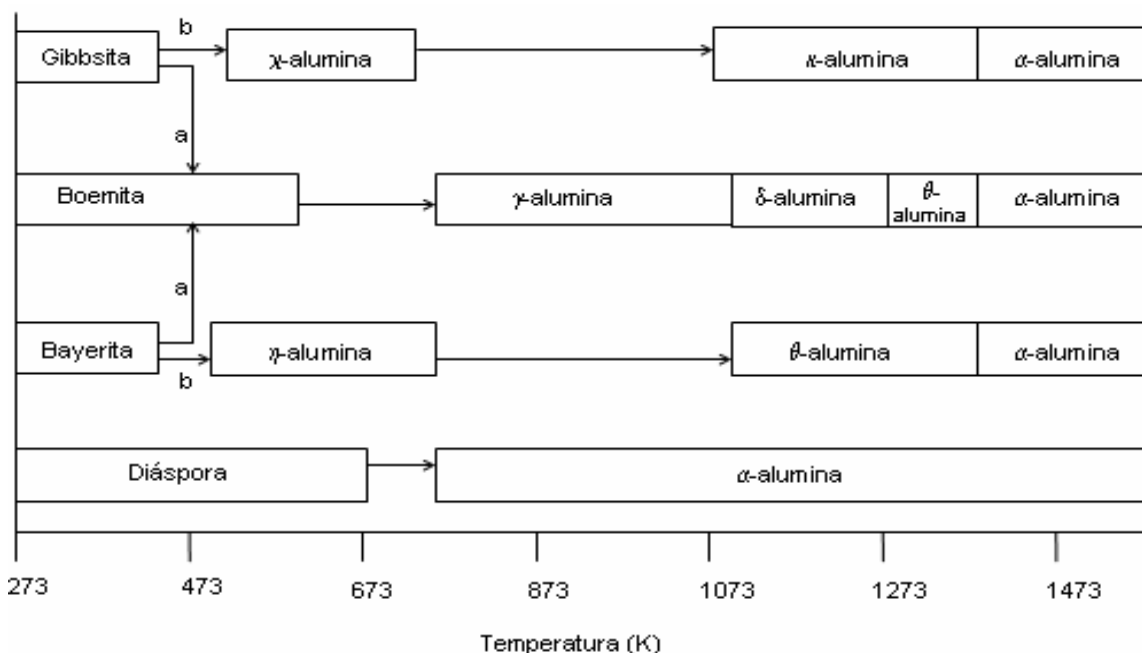


Figura 15. Sequência de fases formadas após tratamento térmico de hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio [42].

1.5. Processo Sol-Gel (SG)

O processo SG envolve primeiramente a formação de um sol seguida pela formação de um gel, o que leva a expressão sol-gel. O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais em um líquido. A união dessas partículas, pelo processo de crescimento e agregação, leva à formação do gel. O gel pode ser visto como sendo o sistema formado por uma estrutura rígida de partículas que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios [43].

Os precursores normalmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidroxiladas, obtém-se o gel.

O método sol-gel apresenta muitas vantagens para o processamento de materiais, pois consiste em uma rota de síntese a baixas temperaturas, que reduz os riscos de contaminação e perda dos componentes mais voláteis. Além disso, permite a obtenção de produtos com alta pureza quando são utilizados precursores puros e a obtenção de materiais altamente homogêneos, uma vez que a homogeneidade final dos materiais preparados é obtida em escala molecular

(durante a formação do sol). Este processo possibilita a síntese de materiais de diferentes formas físicas e representa uma rota de preparo de sólidos com características específicas [44].

A síntese de aluminas pelo processo sol-gel foi foco de estudos nos últimos anos devido à grande importância tecnológica e aplicabilidade destes materiais. A variação de parâmetros de síntese tais como: alcóxido de alumínio, solvente, quantidade de água, pH, catalisador de hidrólise e temperatura, influenciam as características estruturais, físicas e químicas das aluminas [37,47]. Apesar destas variáveis ainda não estarem bem entendidas, elas apresentam um papel importante na atividade catalítica das aluminas na oxidação com H_2O_2 [48].

Estudos recentes [48,49] mostraram que as aluminas obtidas pelo processo sol-gel apresentam atividades catalíticas diferenciadas das aluminas comerciais ácidas, básicas e neutras, que apresentam um mesmo perfil de rendimento para epóxidos [55,40,48].

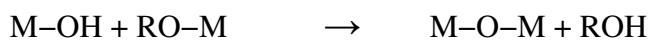
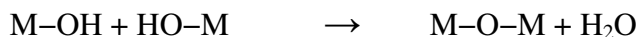
As reações químicas envolvidas no processo sol-gel podem ser descritas da seguinte maneira [43]:

Hidrólise do precursor

A hidrólise de alcóxidos realizada pela adição de água.



Condensação



“M” representa um metal e “R” um grupo alquil

Das reações ou etapas citadas, apenas a hidrólise é bem conhecida. As reações de condensação começam antes que as reações de hidrólise terminem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo [43,50,51]. As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular (S_N2 -de metal de transição). Como os alcóxidos de alumínio possuem baixa reatividade (relativa aos alcóxidos metálicos), catalisadores ácidos (H^+), básicos (OH^-) e/ou nucleofílicos (F^- , N-metilimidazol, hexametilfosforamida – HMPA) são adicionados para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação. A reação de hidrólise sob condições ácidas envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar

um mecanismo penta-coordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele um caráter de melhor grupo de saída. Sob condições básicas, acredita-se que o mecanismo envolva o ataque nucleofílico pelo ânion hidróxido para formar um intermediário tetra-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido [43,50,51].

O efeito dos solventes é importantes, principalmente em processos de substituição nucleofílica, no qual a velocidade de gelatinização é em função da polaridade dos mesmos. Solventes polares próticos, como a água, tem a tendência de reduzir a velocidade de condensação pela desativação do nucleófilo através da interação de pontes de hidrogênio [52].

Muito embora os géis formados sejam descritos como sólidos instáveis, os processos de preparação podem sempre levar à reprodutibilidade do material final, desde que as condições de síntese sejam respeitadas [53]. Deve-se ainda destacar que para alcóxidos do tipo Al(OR)_3 , o tamanho da cadeia (determinada pela natureza do grupo R) é de fundamental importância para a cinética do processo de hidrólise devido a fatores estéricos [50,51]. Verifica-se que, quanto maior a cadeia, mais lento é o processo de hidrólise, o que por sua vez influenciará nas propriedades de granulometria e porosidade do material [43].

Existem certas dificuldades em se combinar compostos orgânicos e inorgânicos, já os primeiros não são estáveis a altas temperaturas. Para contornar este problema os pesquisadores têm utilizado o processo de sol-gel e obtido ótimos resultados. Este processo que tem como característica a síntese a baixas temperaturas também oferece a possibilidade de obtenção de materiais híbridos, uma vez que em temperaturas mais brandas os compostos orgânicos não sofrem decomposição [54].

2. OBJETIVO

A finalidade deste trabalho foi testar a atividade catalítica de duas diferentes aluminas, uma comercial (Fluka) e outra obtida sol-gel, na oxidação Baeyer-Villiger, utilizando cicloexanona como substrato e peróxido de hidrogênio como oxidante. As estratégias utilizadas foram (i) estudar a influência da concentração de água e no meio reacional, assim como identificar os produtos de sobre-oxidação, (ii) avaliar a influência de diferentes solventes, temperatura, razão molar substrato:oxidante e quantidade de catalisador, (iii) realizar testes de reciclagem dos catalisadores (iv) realizar reações na presença de cicloocteno para verificar a competição entre as reações Baeyer-Villiger e de epoxidação e (iv) propor um mecanismo para a reação de Baeyer-Villiger catalisada por alumina.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes utilizados

- Ácido clorídrico 37 % (Synth)
- Alumina comercial, Al_2O_3 99 % (Fluka, tipo 507C, neutra, 100-125 mesh),
- Acetato de etila, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 99,5 %, p.e. 78 °C (Quimex)
- Acetona 99 %, p.e. 56 °C (Quimex)
- Acetato de butila 99 %, p.e. 125 °C (Química Moderna)
- Acetonitrila, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ 99,8 %, p.e. 82 °C (Tedia)
- Ácido acético, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 99 %, p.e. 118 °C (Synth)
- Ar sintético (O_2 20 $\pm$ 0,5 %, N_2 80 $\pm$ 0,5 %, White Martins)
- Cicloexanol, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 99 %, p.e. 159,6 °C (Reagen)
- Cicloexanona, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ 99 %, p.e. 156,4 °C (Merck)
- cis-cicloocteno, C_8H_{14} 95 %, p.e. 143,3 °C (Acros)
- Clorofórmio deuterado, CCl_3D 99,6 % (Acros)
- di-*n*-Butil éter, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ 99 %, p.e. 142 °C (Acros)
- Peróxido de hidrogênio, H_2O_2 70 % (m/m) (Peróxidos do Brasil)
- *sec*-butanol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 99 %, p.e. 96,6 °C (Oxiten)
- Sulfato de magnésio 99 % (Riedel)
- Molibdato de amônio (Vetec, p.a.)
- Tiosulfato de sódio (Synth, p.a.)
- Tri-*sec*-butóxido de alumínio, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$ 97 % (Merck)

Todos os solventes foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

3.2. Preparação da alumina Sol-Gel (SG)

A primeira etapa da síntese consistiu em dissolver, sob intensa agitação, 40,6 mmol de tri-*sec*-butóxido de alumínio em 15 mL de 2-butanol. Em seguida, gotejou-se o equivalente a 2,5 mmol de ácido clorídrico (0,7 mol L⁻¹) e a solução obtida foi mantida sob refluxo por 3 h. O gel resultante foi transferido para um recipiente fechado, onde permaneceu por 24 h. Após esse período, o gel foi seco em recipiente aberto, à temperatura ambiente. Na calcinação da alumina

foi utilizada uma rampa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, na qual o material permaneceu por 6 h. As aluminas calcinadas foram estocadas em frascos hermeticamente fechados.

3.3. Caracterização das aluminas

3.3.1. Difratometria de Raios-X

As medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite. A região analisada foi de $2\theta = 5$ a 110° numa velocidade de $2^{\circ}\text{ min}^{-1}$. As fendas de divergência e espalhamento eram de $0,5^{\circ}$ e a recepção de 0,3 mm.

3.3.2. Análise termogravimétrica (TG)

As amostras foram analisadas em uma balança termogravimétrica TA 5100, TA Instruments, Módulo TG 2050, com aquecimento de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de ar.

3.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Para se verificar a interação entre a alumina e o substrato, a alumina foi exposta ao vapor de cicloexanona por 15 h e após esse período a superfície da alumina foi analisada por Espectroscopia no Infravermelho.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho Bomen (MB series, Hartmann and Braun) com resolução de 4 cm^{-1} , com acumulação de 64 varreduras na região de 400 a 4000 cm^{-1} . As análises foram realizadas em pastilhas de KBr contendo 1 % (m/m) de amostra.

3.4. Análise dos produtos reacionais

3.4.1. Cromatografia gasosa (CG)

Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Série II equipado com um detector por ionização em chamas e uma coluna capilar Ultra 2 (50 m × 0,2 mm × 0,33 μm) reticulada contendo 5 % de fenilmetil silicone. Os produtos foram quantificados pelo método do padrão interno (di-*n*-butil éter), usando curvas de calibração. Na Figura 16 é apresentado um cromatograma típico.

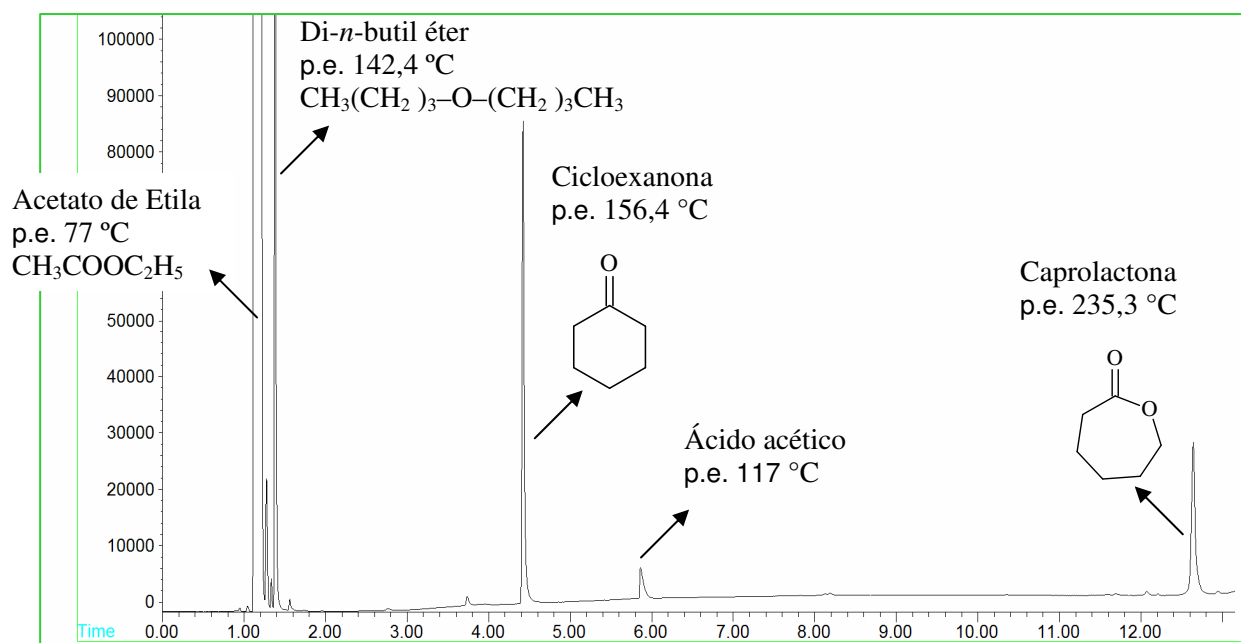


Figura 16. Cromatograma típico da oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona.

3.4.2. Preparo da curva de calibração

Foram preparadas soluções dissolvendo-se diferentes teores de substrato (0,0 a 10,0 mmol), produto (0,0 a 10,0 mmol) e padrão interno (5,0 mmol) em 2 mL de solvente. Cinco gotas desta solução foram diluídas em 1 mL de solvente e analisada por cromatografia a gás.

Na Tabela 1 são mostradas as razões de área e concentração do substrato e produto em relação ao padrão interno (PI).

Tabela 1. Razões de área e concentração do substrato e produto em relação ao padrão interno, com concentrações de substrato 0; 2,5; 5; 7,5 e 10 mmol, de padrão interno 5 mmol e, de produto 10; 7,5; 5; 2,5; 0 mmol respectivamente de acordo com a tabela.

$A_{\text{substrato}}/A_{\text{PI}}$	$\text{mmol}_{\text{substrato}}/\text{mmol}_{\text{PI}}$	$A_{\text{produto}}/A_{\text{PI}}$	$\text{mmol}_{\text{produto}}/\text{mmol}_{\text{PI}}$
0,000	0,000	3,769	3,259
0,797	0,488	2,258	1,737
1,395	0,991	2,035	1,492
2,108	1,479	1,155	0,889
2,691	1,921	0,000	0,000

Os dados foram utilizados na construção da curva de calibração mostrada na Figura 17

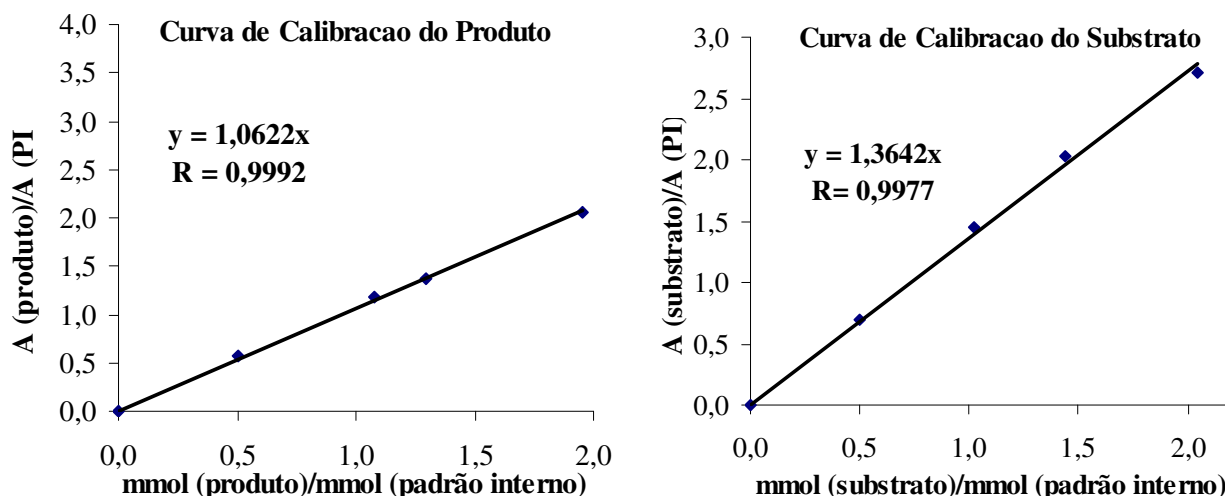


Figura 17: Curva de calibração do substrato e do produto (0 a 10 mmol).
y = coeficiente angular; R = coeficiente linear

Através da curva de calibração foram obtidas as equações que correlacionam as quantidades de substrato e produto com as áreas do cromatograma.

3.4.3. Determinação da concentração de H_2O_2

Em um erlenmeyer foram adicionados 20 g de gelo seco a 50 mL de uma solução de ácido acético a 20 % (m/m) para desaeração da solução. Após cerca de 2 min, foram adicionados 2,0 g de iodeto de potássio e, em seguida, 3 gotas de solução aquosa de molibdato de amônio 1 % (m/m). A esta solução adicionou-se uma alíquota de cerca de 200 mg da mistura reacional com precisão de 0,2 mg. O iodo formado foi titulado com uma solução de tiosulfato de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Próximo ao ponto de viragem da titulação foi adicionado 1 mL de solução aquosa de

amido a 1 % (m/m). A viragem ocorreu quando a solução mudou da cor azul para incolor. A quantidade de H₂O₂ em mmol, da alíquota t = 0 h foi determinada em relação à massa inicial da mistura reacional, e para as alíquotas coletadas subsequentemente foi determinada em relação à massa inicial da mistura reacional acrescida da massa de catalisador (*m* reação) [47]:

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \left(\frac{C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} \right) \times \left(\frac{m_{\text{(reac\c{a}o)}}}{m_{\text{(aliquota)}}} \times 10^3 \right)$$

Onde:

$C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ = Concentração do tiosulfato de sódio (mol L⁻¹),

$V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ = Volume da solução de tiosulfato de sódio (L),

$m_{\text{(reac\c{a}o)}}$ = Massa da mistura

$m_{\text{(aliquota)}}$ = Massa da alíquota.

3.4.4. Análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Amostras da mistura reacional foram analisadas em um espectrômetro VARIAN modelo GEMINI 2000 (300 MHz), utilizando clorofórmio deuterado como solvente. Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) e de carbono (RMN-¹³C) foram processados utilizando o software ACD/Lab versão 4.0. Os espectros de RMN teóricos dos produtos foram simulados pelo mesmo software.

3.5. Oxidação Baeyer-Villiger (BV)

As reações foram realizadas em balões de 50 mL com 2 bocas, acoplados a um condensador de refluxo. Adicionou-se 10 mL de acetato de etila (solvente), 10 mmol de substrato, alumina (obtida pelo método sol-gel (SG) ou comercial), H₂O₂ aquoso 70 % (m/m) ou anidro (H₂O₂/EtOAc 24 %) (m/m) em diferentes quantidades e 5 mmol de di-*n*-butil-éter (padrão interno para cromatografia gasosa). O sistema foi aquecido por banho de óleo (90 ± 2 °C), por 20 h sob refluxo e agitação magnética. Alíquotas foram coletadas em intervalos regulares para análise cromatográfica durante a reação e tratadas com MnO₂, para decomposição de peróxidos não reagidos, e com MgSO₄, para remoção de água.

Em alguns estudos também se acoplou ao sistema um Dean-Stark para remover água do meio reacional. Nesse caso também se adicionou o solvente ao reservatório do Dean-Stark que coleta o refluxo, afim de que o volume da reação permanecesse constante.

Os parâmetros reacionais estudados nos testes catalíticos foram:

- Solvente: acetona, acetonitrila, acetato de etila e acetato de butila;
- Pressões: sem pressão, 10 e 20 atm de ar sintético;
- Concentração do peróxido de hidrogênio: H_2O_2 aquoso – 30, 50 e 70 % (m/m) – e H_2O_2 anidro 24 % (m/m) em acetato de etila;
- Razão molar H_2O_2 :Cicloexanona: 0,5:1, 1:1, 2:1, 4:1, 6:1, 8:1, 10:1 e 12:1;
- Temperatura: 80 °C a 110 °C;
- Quantidade de catalisador: 100, 200, 250, 300 e 500 mg;
- Substrato: cicloexanol e cicloexanona.

3.5.1. Preparação do peróxido anidro em acetato de etila

A solução de peróxido de hidrogênio anidro em acetato de etila foi preparada através de destilação azeotrópica pelo método Dean-Stark [55]. Aqueceu-se (banho de óleo a 100 °C) 188 mL de acetato de etila (EtOAc) e 22 mL de H_2O_2 aquoso 70 % (m/m) em um balão de 250 mL acoplado a um Dean-Stark. As primeiras frações coletadas no Dean-Stark apresentaram duas fases (água e EtOAc). O resíduo que não destilou a essa temperatura continha uma solução anidra de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{EtOAc}$. A concentração de peróxido na solução foi determinada por iodometria (24 % m/m).

3.5.2. Testes da estabilidade do H_2O_2 e reações sem catalisador

Alguns testes foram realizados sem adição de catalisador e na temperatura de refluxo do solvente. Nestes casos foram utilizados 10 mL de solvente (acetona, acetonitrila, acetato de etila ou acetato de butila), 10 mmol de substrato (cicloexanol ou cicloexanona), 5 mmol de padrão interno (di-*n*-butil éter) e 40 mmol de H_2O_2 70 % (m/m). As reações controle foram conduzidas conforme o procedimento descrito acima (item 3.5), os produtos das reações foram analisados por CG e o teor final de H_2O_2 foi determinado segundo o item 3.4.2.

3.5.3. Reciclagem dos catalisadores

Ao término das reações retirou-se o sobrenadante do sólido através de decantação, adicionou-se 2 mL de acetato de etila e toda a suspensão foi transferida para um tubo de centrifugação. Após centrifugação o sobrenadante foi retirado. Adicionou-se mais 5 mL de acetato de etila e após nova centrifugação retirou-se o sobrenadante. Em seguida, o catalisador

foi seco em estufa a 110 °C por 4 h, deixada ao ar por 6 h para absorver umidade e utilizado numa nova reação.

3.5.4. Cálculos e Reprodutibilidade

Conversão: $[(\text{substrato A} - \text{substrato P}) / \text{substrato A}] \times 100$

Seletividade: $[\text{produto} / (\text{substrato A} - \text{substrato P})] \times 100$

Rendimento: $(\text{produto} / \text{substrato A}) \times 100$

Balanço de Massa: $[(\text{produto T} + \text{substrato P}) / \text{substrato A}] \times 100$

Sendo:

substrato A = mmol de substrato adicionado na reação

substrato P = mmol de substrato não reagido

produto = mmol de produto formado

produto T = mmol de produto + mmol de outros produtos

Todas as reações foram realizadas em triplicata e os resultados apresentados são a média entre as reações. O erro experimental é de $\pm 4 \%$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1. Difratoformas de Raios X

Numa primeira etapa verificou-se as características estruturais dos catalisadores utilizados. Com os difratogramas obtido na literatura foi possível determinar as estruturas cristalinas aproximada das aluminas, comparando-os com os difratogramas obtidos experimentalmente (Figura 18) [42].

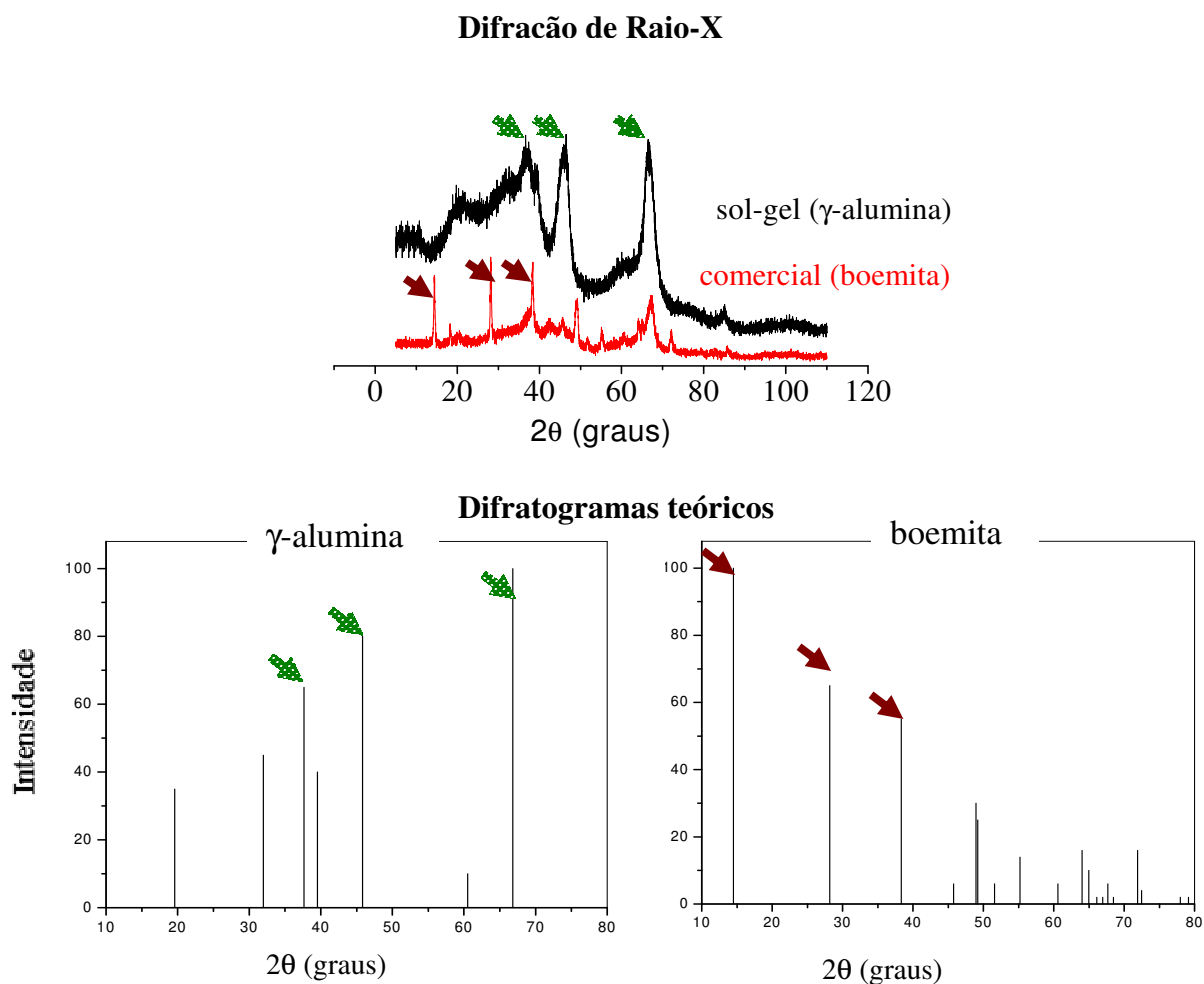


Figura 18. Difratoformas de Raio-X experimentais e teóricas das aluminas [42].

Como pode ser observado na Figura 18 o difratograma da alumina comercial apresenta bandas mais estreitas e definidas que a alumina sol-gel, evidenciando que a alumina comercial é mais cristalina enquanto a sol-gel apresenta uma estrutura mais amorfa.

Comparando-se o difratograma experimental com o teórico observa-se que a alumina sol-gel apresenta sinais característicos da fase gama (γ) enquanto a alumina comercial da fase boemita. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Wang *et al.* [56], que observaram que a boemita pode ser obtida calcinando-se oxi-hidróxidos de alumínio até 300 °C e γ -Al₂O₃ pode ser obtida através de um tratamento em temperaturas de 400 a 450 °C. Fases intermediárias de alumina estão sempre misturadas, devido aos estreitos intervalos de temperaturas de transição de fase.

4.1.2. Análise Termogravimétrica (TG)

No termograma mostrado na Figura 19 observa-se que há uma perda de massa entre 25 e 170 °C atribuída à dessorção de água e moléculas orgânicas fisicamente adsorvidas. A segunda perda de massa ocorre em torno de 230 °C e refere-se perda de água quimicamente adsorvida. E por fim, uma terceira perda entre 270 e 450 °C que se deve à desidroxilação do material durante transformação de boemita para γ -alumina [56].

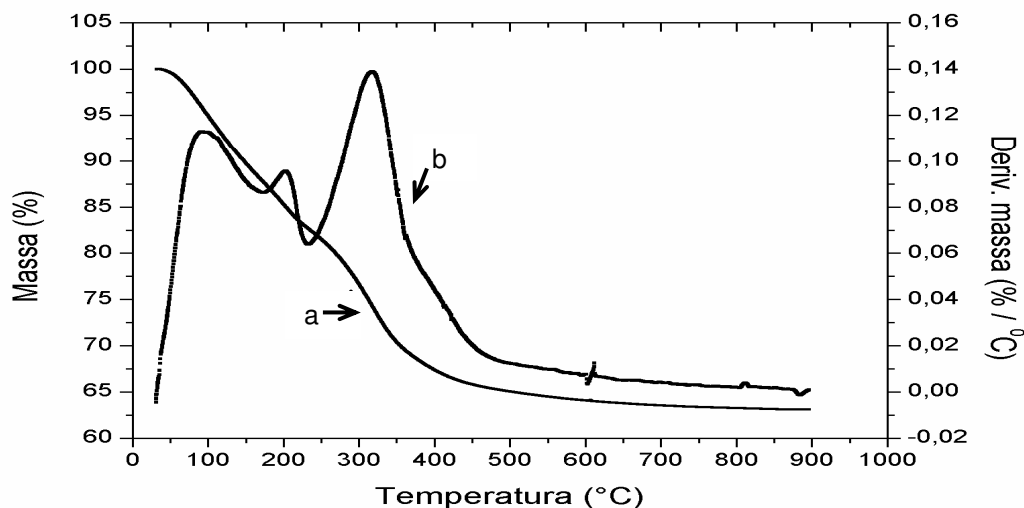


Figura 19. TG da alumina sol-gel. (a) Curva da Massa (%) e (b) Curva da derivada da massa [42].

Estes resultados indicam que as aluminas contêm uma grande quantidade de moléculas de água com diferentes energias de ligação na superfície. Tais observações estão de acordo com o

estudo de Tsukada *et al.* [57]. Estes pesquisadores assumiram que a boemita contém água adsorvida, entre camadas e na superfície, e dois tipos de grupos OH, um que se desidrata durante a conversão de boemita para γ -alumina em aproximadamente 450 °C e outro se mantém na estrutura de γ -Al₂O₃ e se perde gradualmente conforme o aquecimento.

Na síntese da alumina, durante a calcinação, a superfície desenvolve acidez de Lewis após desidroxilação, levando à formação de sítios $-\text{O}-\text{Al}^{3+}-\text{O}-$. Esses sítios em conjunto com os sítios de Brønsted, $\text{Al}-\text{OH}$, são os sítios ativos das aluminas [58,59]. É importante salientar que na presença de água os sítios ácidos de Lewis são transformados em sítios ácidos de Brønsted.

Entre as aluminas de transição, a γ -alumina é a mais importante para catálise [31,41]. Outras metodologias podem ser utilizadas para melhor identificar essas estruturas, bem como diferenciá-las, entretanto, esse estudo foge do objetivo central deste trabalho.

4.2. Testes da estabilidade do H₂O₂ e reações sem catalisador

Para se verificar a estabilidade térmica do H₂O₂ nas condições reacionais empregadas nas reações e a possível formação de produtos provenientes de sua decomposição, bem como avaliarmos se há formação de ϵ -caprolactona, realizaram-se testes em branco (sem adição do catalisador). O H₂O₂ pode sofrer decomposição térmica através da clivagem homolítica da ligação oxigênio-oxigênio (entalpia de ligação HO-OH: 48 kcal mol⁻¹) formando radicais hidroxilas (HO•) [60].

Após estes ensaios observou-se um consumo de aproximadamente 10 % de H₂O₂ em cada reação. Como pode ser observado na Tabela 2, não se detectou a presença de produtos de oxidação radicalar. Portanto, sugere-se que a decomposição sofrida pelo peróxido não gerou radicais hidroxilas e sim oxigênio molecular e água. Também se observa na Tabela 2 que na ausência de catalisador a geração dos produtos de oxidação dos substratos foi muito baixa.

Quando se utilizou acetato de etila como solvente, observou-se por CG a formação de ácido acético após o término da reação. A formação do ácido deve-se ao ataque do H₂O₂ ao acetato de etila, produzindo etanol e ácido peracético. O ácido peracético pode reagir com o substrato (cicloexanol ou cicloexanona) levando à formação de uma pequena proporção dos produtos de oxidação.

Tabela 2. Ensaios em branco dos sistemas reacionais testados.

Substrato	Solvente	Temperatura (± 2 °C)	Cicloexanona (%)	ϵ -Caprolactona (%)
Cicloexanol	Acetona	56	1	-
	Acetonitrila	82	2	-
	Acetato de Etila	90	4	1
	Acetato de Butila	125	3	1
Cicloexanona	Acetona	56	n.a.	-
	Acetonitrila	82	n.a.	-
	Acetato de Etila	90	n.a.	4
	Acetato de Butila	125	n.a.	2

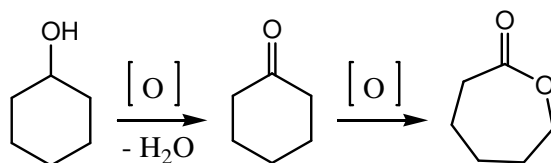
n.a. = não se aplica

Condições: 10 mmol de substrato; 10 mL de solvente; 40 mmol de H₂O₂ aquoso 70 % (m/m).

Para se avaliar a influência dessa reação secundária, adicionou-se 20 mmol de ácido acético (razão molar 2:1 ácido acético:substrato) junto à mistura reacional, a qual foi aquecida sob agitação por 20 h. Após o término da reação, observou-se um aumento na conversão do cicloexanol para cicloexanona de 4 para 13 %, porém o ácido acético não influenciou a oxidação da cicloexanona para ϵ -caprolactona.

4.3. Atividade da alumina na oxidação Baeyer-Villiger (BV)

Inicialmente utilizou-se cicloexanol como substrato para a obtenção da ϵ -caprolactona. Essa transformação envolve duas etapas – oxidação do cicloexanol para cicloexanona seguida da oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona gerando a ϵ -caprolactona – como ilustrado na Figura 20.

**Figura 20.** Obtenção da ϵ -caprolactona a partir do cicloexanol [31].

A utilização do cicloexanol, ou de uma mistura de cicloexanol e cicloexanona, como substrato é interessante, uma vez que no processo industrial de obtenção da cicloexanona obtém-se em quantidade maior o cicloexanol [31]. Desta forma, a produção de ϵ -caprolactona diretamente pela oxidação desse álcool é muito atrativa industrialmente. Nos ensaios realizados

observou-se que as aluminas não apresentaram atividade catalítica na oxidação do cicloexanol para ϵ -caprolactona. Porém quando se utilizou cicloexanona como substrato observou-se que a alumina apresentou atividade catalítica, conforme pode ser visto na Figura 21. Portanto, os demais ensaios bem como o estudo das variáveis reacionais envolvidas nesses sistemas catalíticos foram realizados utilizando cicloexanona como substrato.

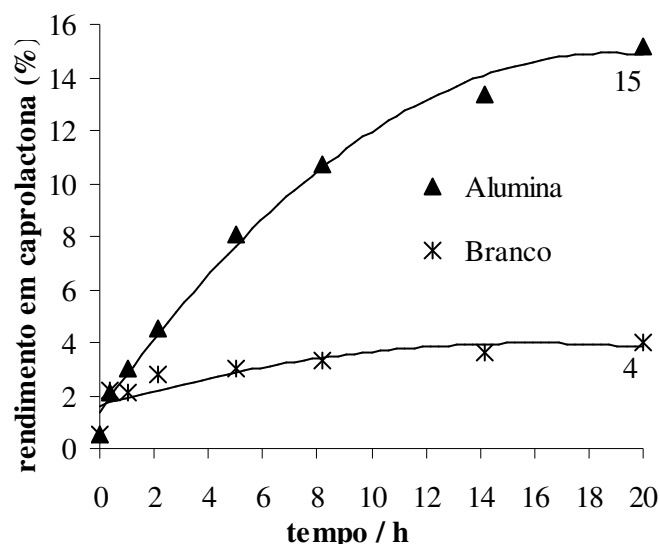


Figura 21. Rendimento em ϵ -caprolactona na reação BV. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 anidro 24 % (m/m); 300 mg de Al_2O_3 comercial; 90 ± 2 °C.

4.4. Estudo das variáveis do sistema catalítico

4.4.1. Influência do solvente e da pressão

Avaliou-se os seguintes solventes: acetona, acetonitrila e acetato de butila. E em todos os casos os rendimentos em ϵ -caprolactona foram inferiores a 8 %. Apenas na presença de acetato de etila obteve-se um rendimento superior (15 %). Portanto, optamos por realizar os testes catalíticos na presença desse solvente.

Como sugerido por Kabalka [41], o acetato de etila reage com a superfície da alumina, ativando-a. Esse comportamento do acetato de etila pode explicar o melhor desempenho das reações catalíticas realizadas com esse solvente.

Nos testes em que se avaliou o efeito da pressão com ar sintético na reação, o aumento da pressão não implicou em melhorias nos rendimentos das mesmas. Portanto, optou-se por se trabalhar a pressão ambiente.

4.4.2. Razão molar H_2O_2 :Ciclohexanona

Os resultados obtidos com a variação da razão molar H_2O_2 :Ciclohexanona estão mostrados na Figura 22.

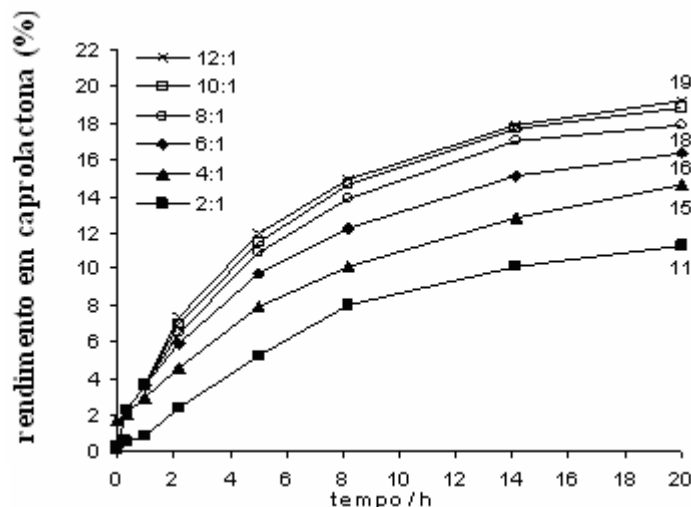


Figura 22. Efeito da razão molar H_2O_2 :Ciclohexanona na reação Baeyer-Villiger. Condições: 10 mmol de ciclohexanona; 10 mL de EtOAc; H_2O_2 anidro 24 % (m/m) (—■—20, —▲—40, —◆—60, —○—80, —□—100 ou —×—120 mmol); 300 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$.

À medida que se aumentou a razão molar oxidante:substrato, aumentou-se o rendimento em ϵ -caprolactona. No entanto, razões molares acima de 4:1 não conduziram a um aumento significativo do rendimento. Um excesso de H_2O_2 é necessário porque parte do oxidante é decomposto pelo catalisador, gerando oxigênio e água.

4.4.3. Influência da água no meio reacional

A hidrofiliabilidade do catalisador é um importante parâmetro quando se deseja utilizar peróxido de hidrogênio aquoso como oxidante. A desativação de catalisadores na presença de água é um dos fatores mais importantes que impedem a utilização desse oxidante em inúmeras reações [3]. A desativação da alumina pela água presente no meio reacional foi evidenciada através da utilização de peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações (Figura 23).

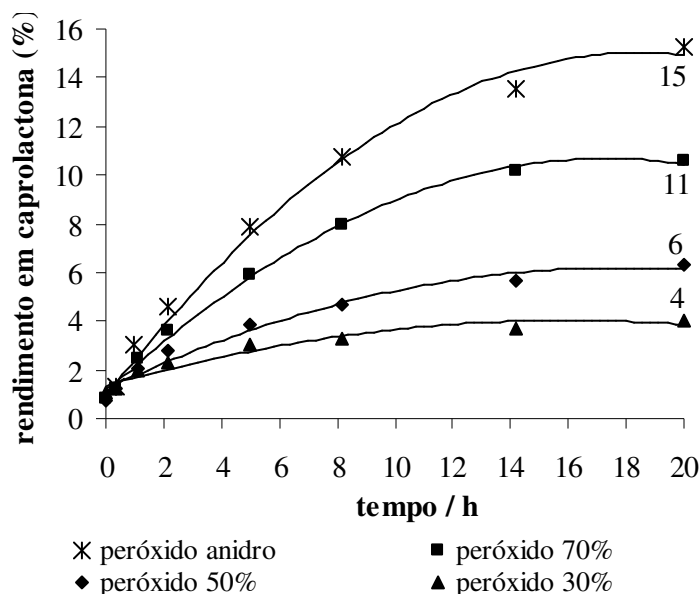


Figura 23. Comparação entre H_2O_2 anidro e aquoso na reação Baeyer-Villiger. Condições: 10 mmol de ciclohexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 24 % anidro em EtOAc ou aquoso (30 %, 50 % ou 70 %)(m/m); 300 mg de Al_2O_3 comercial; 90 ± 2 °C.

Como esperado, as reações conduzidas na presença de peróxido de hidrogênio anidro apresentaram rendimentos superiores quando comparados com os rendimentos das reações realizadas com oxidante aquoso.

4.4.4. Estudo da conversão, da seletividade e do balanço de massa

Nos testes catalíticos realizados até o momento considerou-se somente o rendimento em ϵ -caprolactona. No entanto, para um melhor estudo, os resultados posteriores serão tratados por conversão de ciclohexanona, seletividade para ϵ -caprolactona e balanço de massa.

Pode ser observado na Figura 24 que na presença de água o comportamento das aluminas (comercial e sol-gel) foi distinto. A conversão da reação catalisada pela alumina sol-gel foi de 70 % ou seja, 26 % superior à conversão da reação catalisada pela alumina Fluka.

A desativação da alumina pode ocorrer pela formação de uma densa camada de água sobre a superfície dificultando a aproximação do substrato e, também, desativando os sítios ativos [47,63]. Porém a principal influência da H_2O no meio reacional está relacionada com a formação de subprodutos causada pela hidrólise da ϵ -caprolactona.

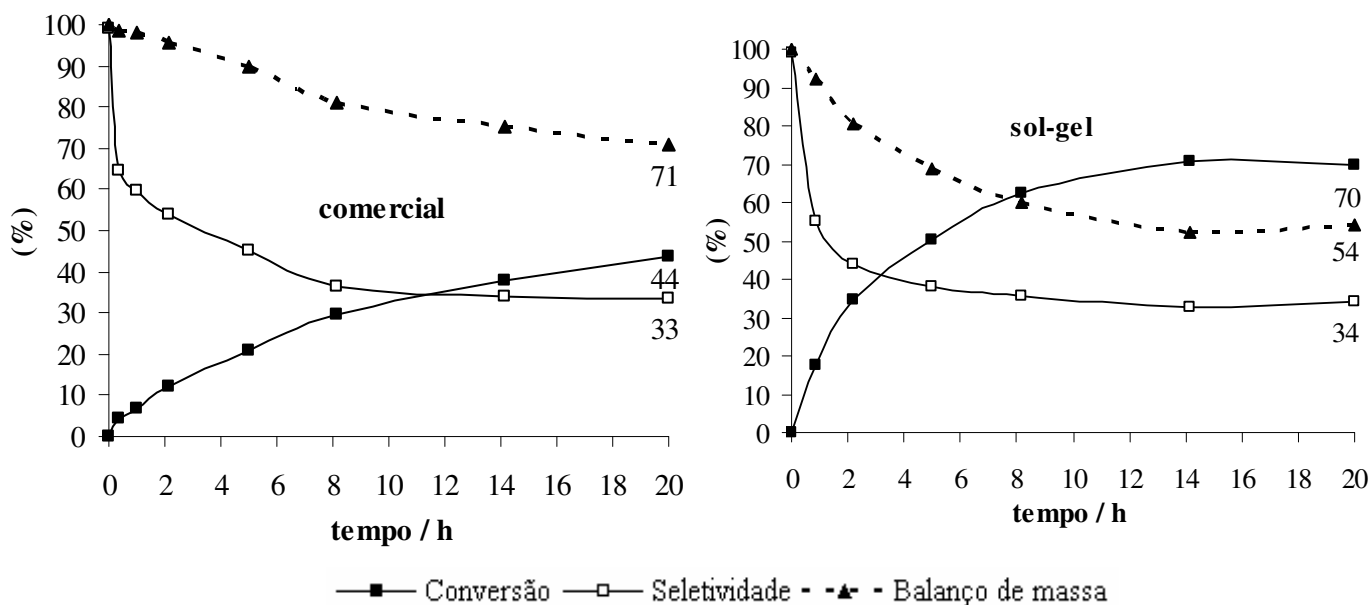


Figura 24. Conversão, seletividade e balanço de massa para ϵ -caprolactona na reação Baeyer-Villiger. Condições: 10 mmol de ciclohexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 anidro 24 %; 300 mg de Al_2O_3 ; $90 \pm 2^\circ\text{C}$.

Venturello *et al.* propuseram que a ϵ -caprolactona pode sofrer hidrólise, gerando o ácido ϵ -hidróxi-hexanóico. A subsequente oxidação desse hidróxiácido leva a formação do ϵ -hidróxi-hexanal que, por sua vez, pode ser oxidado até ácido adípico (Figura 25) [3,61,62].

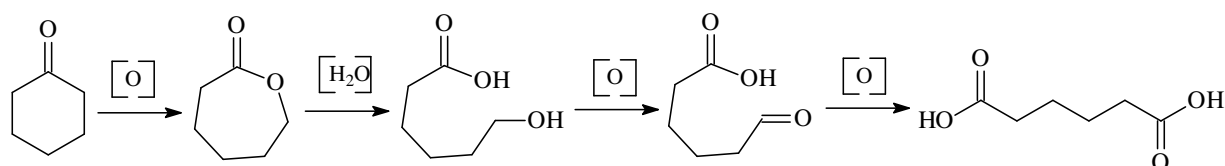


Figura 25. Hidrólise da ϵ -caprolactona para ácido ϵ -hidróxi-hexanóico, seguida de sobre-oxidações [61].

A fim de avaliar a formação dos subprodutos gerados a partir da hidrólise da ϵ -caprolactona, a mistura reacional foi analisada por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ($\text{RMN-}^1\text{H}$) e de Carbono ($\text{RMN-}^{13}\text{C}$). Primeiramente, simularam-se espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ e de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ dos possíveis produtos da hidrólise e sobre-oxidação da ϵ -caprolactona.

Na Figura 26 é mostrado o espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ da mistura reacional. Pode-se observar cinco sinais que caracterizam a presença do ácido ϵ -hidróxi-hexanóico (**D**). Os hidrogênios ligados ao carbono α geram um triplete em 2,2 ppm, ao carbono β um multiplete em 2,4 ppm, ao carbono γ um multiplete em 1,3 ppm, ao carbono δ um multiplete em 1,6 ppm e ao carbono ϵ um

triplete em 3,6 ppm. Os sinais gerados pelos hidrogênios ligados aos carbonos α , β e δ não confirmam a presença do ácido, pois aparecem em regiões que outros compostos também geram sinais. No entanto, os hidrogênios dos carbonos γ e ϵ geram sinais em regiões exclusivas no espectro, confirmando a presença do ácido. No espectro de RMN- ^1H não se detectou produtos de oxidação do ácido ϵ -hidróxi-hexanóico.

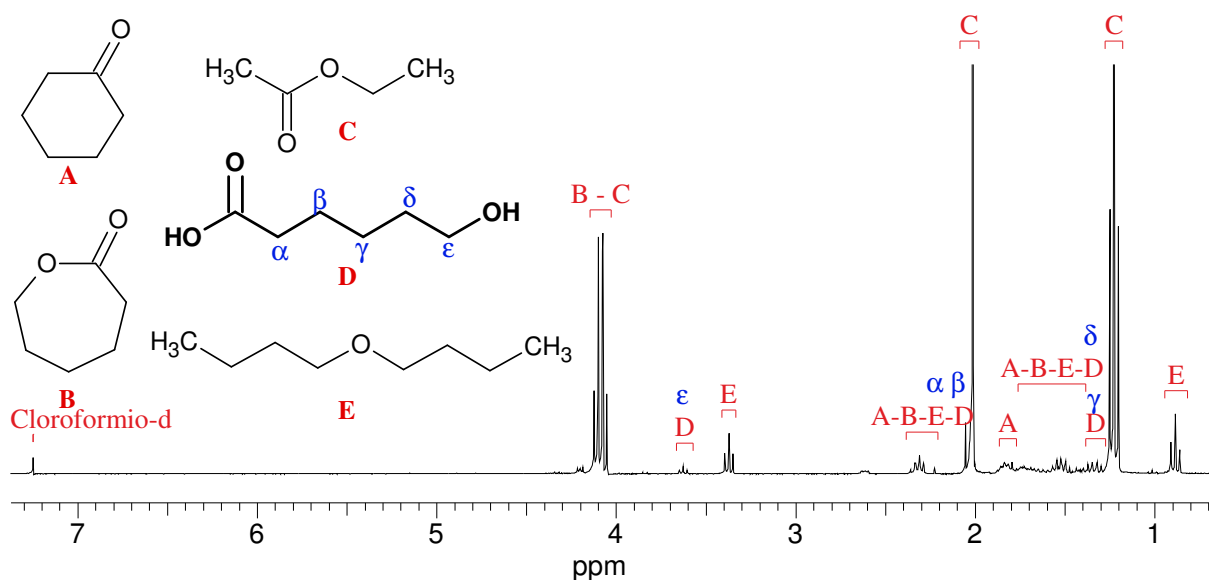


Figura 26. Espectro de RMN- ^1H da mistura reacional após 20 h de reação.

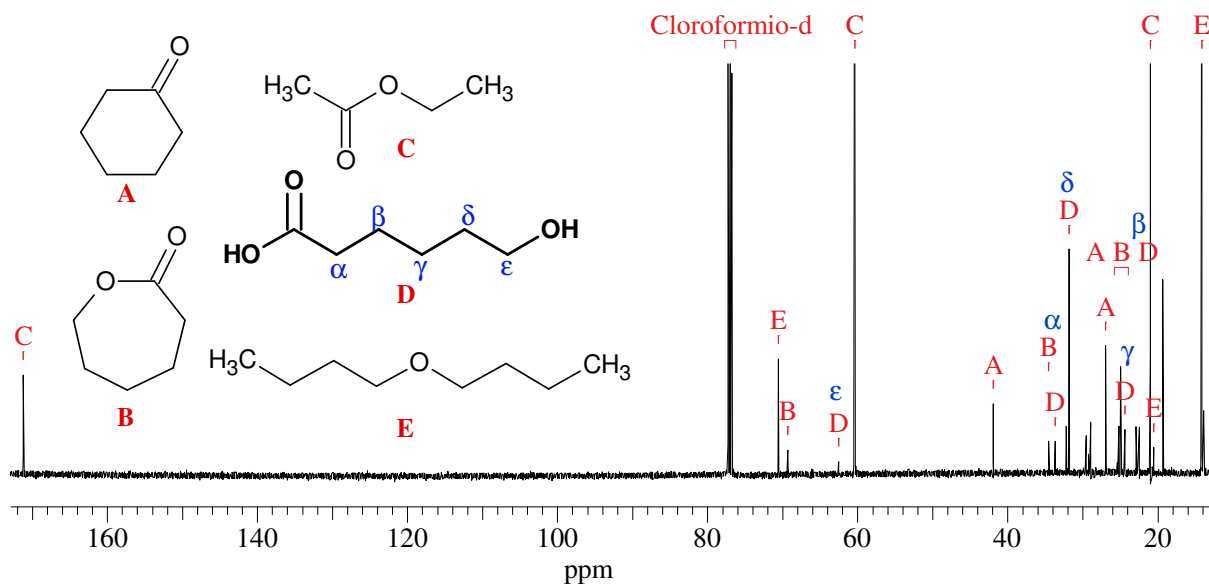


Figura 27. Espectro de RMN- ^{13}C da mistura reacional após 20 h de reação.

Através do espectro de RMN- ^{13}C (Figura 27) da mistura reacional, também se confirmou a presença do ácido ϵ -hidróxi-hexanóico (**D**). Os sinais gerados pelos carbonos β e γ (~25 ppm),

não confirmam a presença do ácido, pois aparecem em regiões que outros compostos também geram sinais. No entanto, os carbonos α (34 ppm), δ (32 ppm) e ϵ (62 ppm) geram sinais em regiões exclusivas no espectro, confirmando a presença do ácido. No espectro de RMN- ^{13}C também não se detectou produtos de oxidação do ácido ϵ -hidróxi-hexanóico.

Com base nos espectros de RMN- ^1H e de RMN- ^{13}C pode-se constatar que o único subproduto da abertura da ϵ -caprolactona foi o ácido ϵ -hidróxi-hexanóico. Em anexo estão apresentadas as atribuições para os compostos analisados por RMN.

4.4.5. Remoção simultânea de água durante a reação

A fim de minimizar os efeitos negativos da presença de água no sistema reacional acoplou-se ao sistema um Dean-Stark, que permite a remoção de água durante a reação. A Figura 28 mostra os resultados obtidos na oxidação da ciclohexanona com simultânea remoção de água.

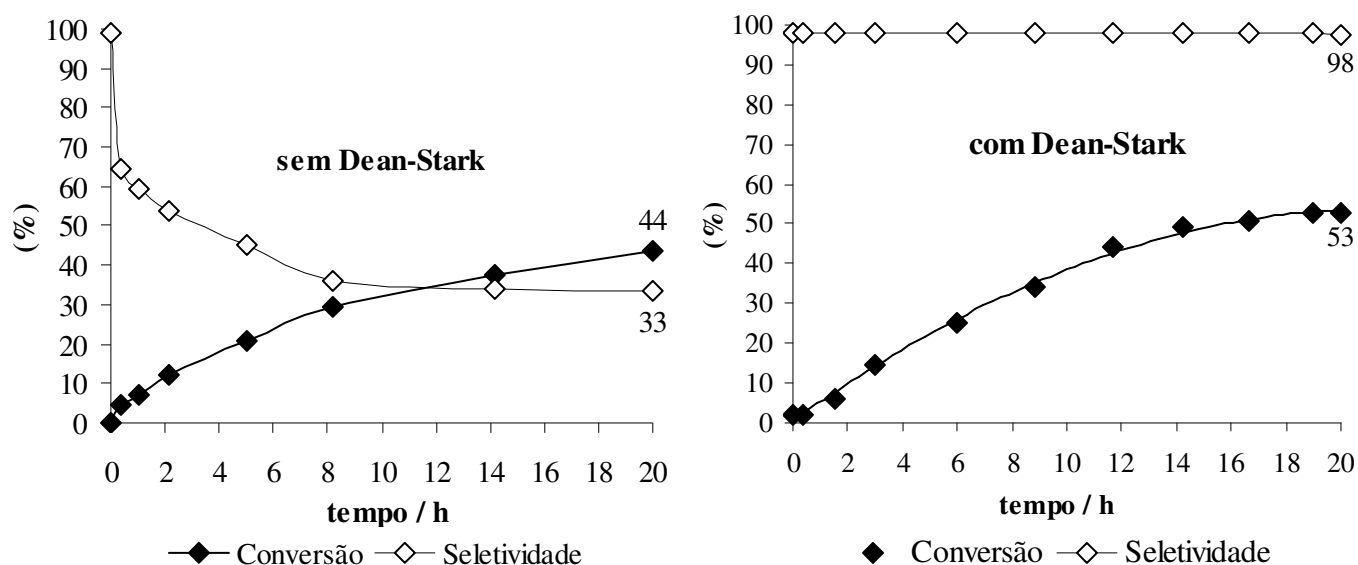


Figura 28. Conversão e seletividade para ϵ -caprolactona na reação Baeyer-Villiger com e sem um Dean-Stark acoplado. Condições: 10 mmol de ciclohexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 aquoso 70 % (m/m); 300 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$.

A retirada da água do meio aumentou a conversão de 44 para 53 % e a seletividade de 33 para 98 % após 20 horas de reação. A menor quantidade de água na superfície do catalisador facilita a aproximação e conseqüentemente interação do substrato com os sítios ativos, resultando em um aumento da conversão (Figura 29). A remoção de água formada na reação também evita a hidrólise da ϵ -caprolactona e, conseqüentemente, há um forte aumento na seletividade da reação.

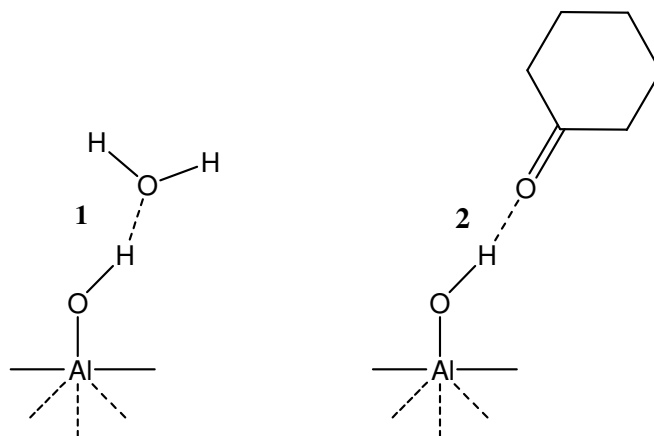


Figura 29. Adsorção de água (1) dificultando a aproximação e posterior adsorção de cicloexanona na superfície da alumina (2).

Os resultados obtidos na comparação da alumina comercial com a SG com simultânea remoção de água são apresentados na Figura 30.

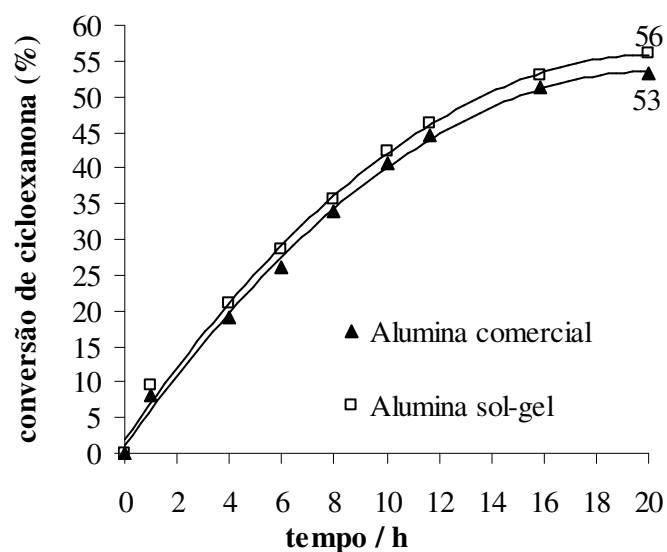


Figura 30. Comparação entre alumina sol-gel e alumina comercial na reação Baeyer-Villiger com remoção simultânea de água (Dean-Stark acoplado). Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 aquoso 70 % (m/m); 300 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$.

Nas reações realizadas com simultânea remoção de água, a alumina comercial e a sol-gel obtiveram praticamente o mesmo valor de conversão (53 e 56 %) e seletividade (98 %). Esse comportamento difere do verificado, quando não se retirou água do meio reacional e obtiveram-se conversões de 44 % para alumina comercial e 71 % para alumina SG, ambas com baixas

seletividades. Os resultados nas reações em que se retirou água por destilação azeotrópica mostram que ambas as aluminas são desativadas na presença de água, sendo a alumina comercial mais sensível a essa desativação por ser mais hidrofílica.

Apesar de a água promover reações paralelas e desativar a superfície da alumina, pode ser observado na Figura 31 que uma pequena quantidade de água é necessária para ativação da superfície [48,63]. Verificou-se também que diferentemente do que ocorreu no sistema sem remoção simultânea de água, a reação com H_2O_2 aquoso mostrou-se mais eficiente.

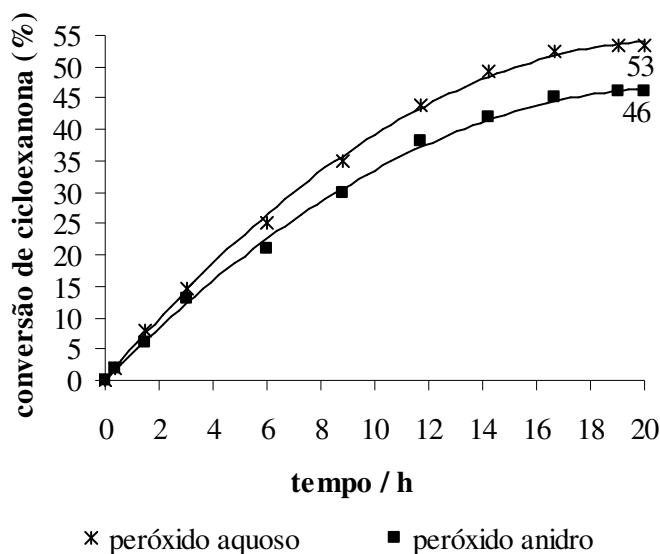


Figura 31. Conversões para ϵ -caprolactona na reação Baeyer-Villiger com remoção simultânea de água. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 300 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$; 40 mmol de H_2O_2 .

Até esse ponto, acreditava-se que a água, em qualquer quantidade, poderia interagir com os sítios ativos da alumina de tal forma que dificultaria a catálise na reação devido à dificuldade na adsorção do substrato. Contudo, realizando-se a reação catalítica com solução aquosa a 70 % (m/m) de peróxido de hidrogênio observou-se que a mesma apresentou atividade superior à realizada em solução anidra 24 % (m/m) de peróxido de hidrogênio. O aumento da atividade catalítica na presença de uma pequena quantidade de água pode ser explicado pela re-hidratação da superfície da alumina que atua provavelmente regenerando os sítios ácidos de Brønsted (Al-OH). Estes sítios reagem com o peróxido de hidrogênio formando espécies superficiais Al-OOH , que se acredita serem as responsáveis pela transferência de oxigênio. A formação de sítios ácidos e básicos na superfície da alumina encontra-se na Figura 32 [58].

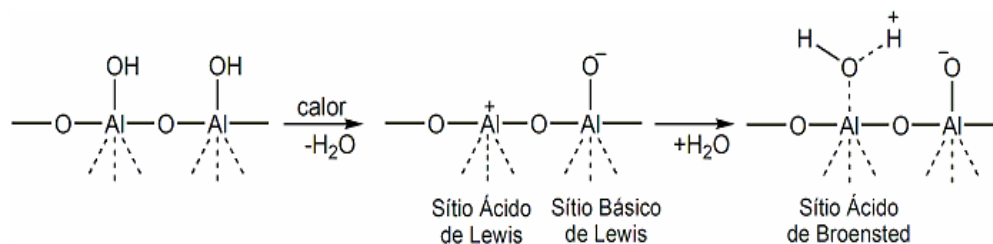


Figura 32. Formação de sítios ácidos e básicos na superfície da alumina [58].

4.4.6. Influência da temperatura

Estudou-se também a influência da temperatura reacional da oxidação Baeyer-Villiger, os resultados são mostrados na Figura 33.

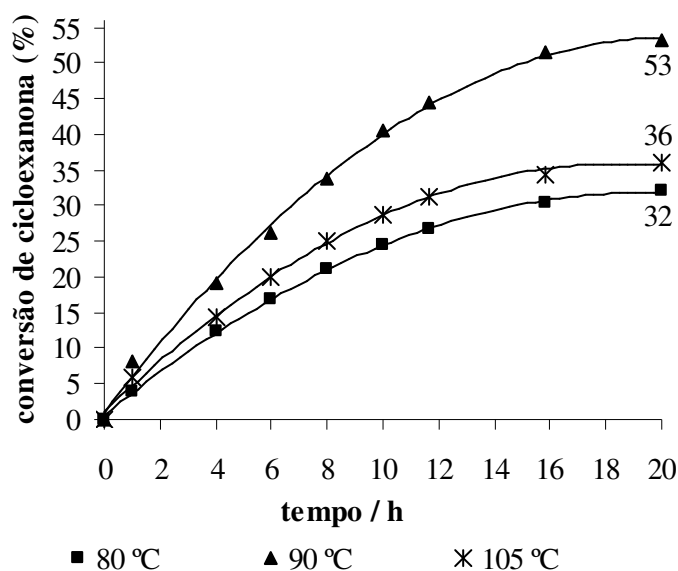


Figura 33. Efeito da temperatura reacional com simultânea remoção de água (com um Dean-Stark acoplado ao balão). Condições: 10 mmol de ciclohexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H₂O₂ aquoso 70 % (m/m); 300 mg de Al₂O₃ comercial.

Em temperaturas inferiores a 90 °C, a remoção da água do meio reacional foi significativamente menor, o que levou a uma queda na conversão. Com o aumento da temperatura observou-se um maior desprendimento de O₂ proveniente da decomposição do H₂O₂ no meio reacional. Isso fez com que houvesse uma menor quantidade de oxidante disponível para reação, conduzindo a uma menor conversão. Portanto, definiu-se como temperatura ótima 90 ± 2 °C, uma vez que nessa temperatura obteve-se uma maior conversão.

Além disso, temperaturas superiores a 95 °C tornam o refluxo muito intenso, levando à perda de reagentes. Esta suposição foi confirmada analisando-se o produto armazenado no frasco

coletor do Dean-Stark acoplado ao sistema. A composição dessa mistura foi apenas água e EtOAc quando se trabalhou em temperaturas abaixo de 95 °C. Já quando a temperatura é superior a essa, são identificados o di-*n*-butil éter (95 °C) e ciclohexanona (100 °C).

4.4.7. Efeito da quantidade de catalisador

A Figura 34 mostra o efeito da quantidade de alumina SG na reação Baeyer-Villiger.

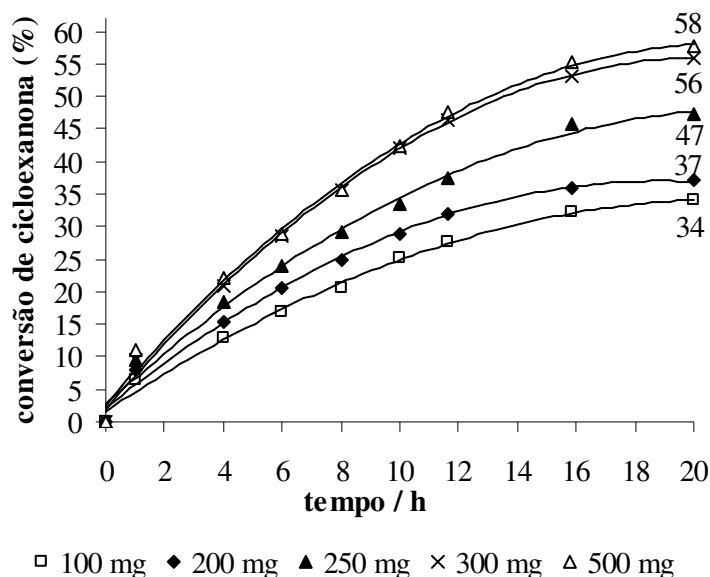


Figura 34. Efeito da quantidade de catalisador na conversão da ciclohexanona. Condições: 10 mmol de ciclohexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H₂O₂ aquoso 70 % (m/m); Al₂O₃ SG (100, 200, 250, 300 e 500 g); 90 ± 2 °C.

A quantidade de catalisador mais apropriada para reação foi de 300 mg. Quantidades inferiores levaram a uma queda expressiva nas conversões. A adição de uma quantidade maior que 300 mg de catalisador não provocou um aumento significativo da conversão.

4.4.8. Razão molar H₂O₂:Ciclohexanona com simultânea remoção de água

Os resultados obtidos com a variação da razão molar H₂O₂:Ciclohexanona (reações realizadas com remoção simultânea de água) estão mostrados nas Figuras 35 e 36.

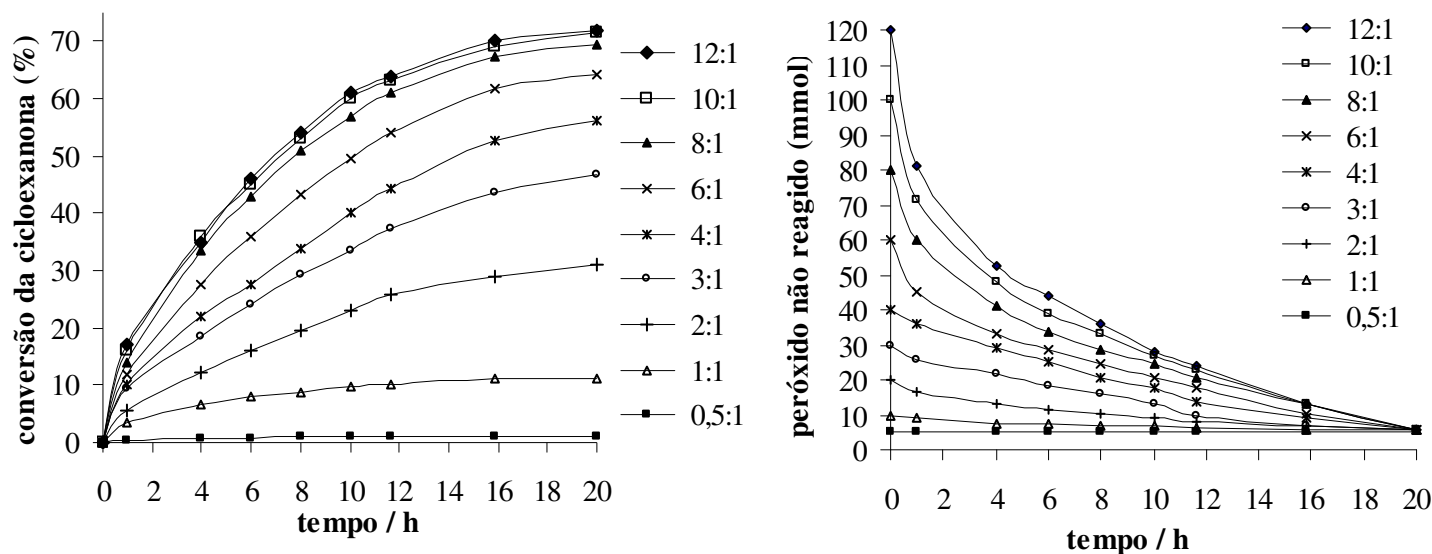


Figura 35. Efeito da razão molar H_2O_2 :Cicloexanona na reação Baeyer-Villiger com remoção simultânea de água. (a) Conversão da cicloexanona (b) Quantidade de H_2O_2 presente no decorrer da reação. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; H_2O_2 aquoso 70 % (m/m) (—♦—120, —□—100, —▲—80, —×—60, —*—40, —●—30, —|—20, —Δ—10 ou —■—5 mmol); 300 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$.

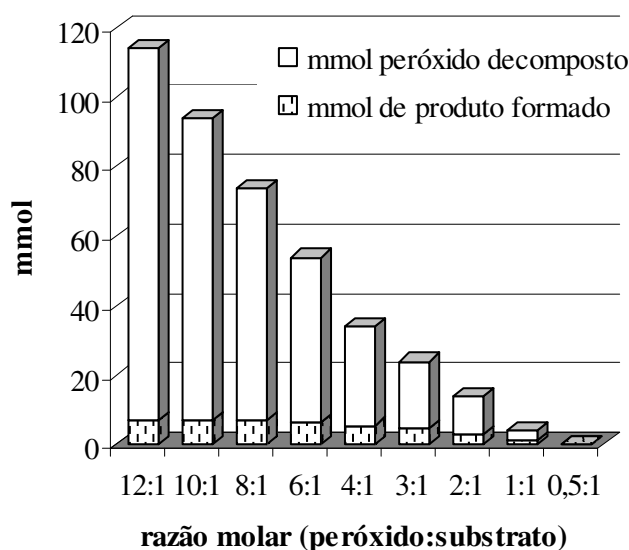


Figura 36. Efeito da razão molar H_2O_2 :Cicloexanona na reação Baeyer-Villiger com remoção simultânea de água. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; H_2O_2 aquoso 70 % (m/m); 300 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$; 20 h.

Nas reações em que se analisou a razão molar H_2O_2 :Cicloexanona sem remoção simultânea de água – sem Dean-Stark – (item 4.4.2), observou-se que razões molares acima de 4:1 não conduziram a um aumento significativo de produtos. No entanto, quando se compara a razão

molar H_2O_2 :Cicloexanona com simultânea remoção de água – com Dean-Stark – (Figura 35-a) observa-se que a quantidade de produto formado é maior quando se aumenta a razão molar de 4:1 (56 %) para 8:1 (69 %). Conforme discutido anteriormente, o baixo desempenho das reações em que não se retira água do meio reacional está relacionado com a hidrólise da ϵ -caprolactona. Em todas as reações em que se removeu água do meio reacional, a seletividade observada foi em torno de 98 %.

A tendência das curvas de conversões na Figura 35-a mostram que os resultados obtidos diminuem significativamente após 12 h e entre 16 e 20 h praticamente não se alteram, resultado esse que está relacionado à escassez de peróxido de hidrogênio, como mostrado na Figura 35-b.

Apesar da concentração de peróxido de hidrogênio ser um fator limitante para a reação, observa-se que a adição de uma quantidade superior à razão molar 10:1 não aumenta a conversão da reação. Em uma análise mais detalhada dos resultados, observa-se na Figura 36, que o consumo de peróxido de hidrogênio apresenta a mesma tendência de estabilização observada nas curvas de conversões, explicando assim, porque não se obtém um aumento na conversão uma vez alcançada a razão molar máxima H_2O_2 :Cicloexanona.

Para confirmar se a quantidade de peróxido de hidrogênio presente no meio reacional é realmente o fator limitante para a conversão de cicloexanona, adicionou-se mais oxidante após 14 h de reação (Figura 37).

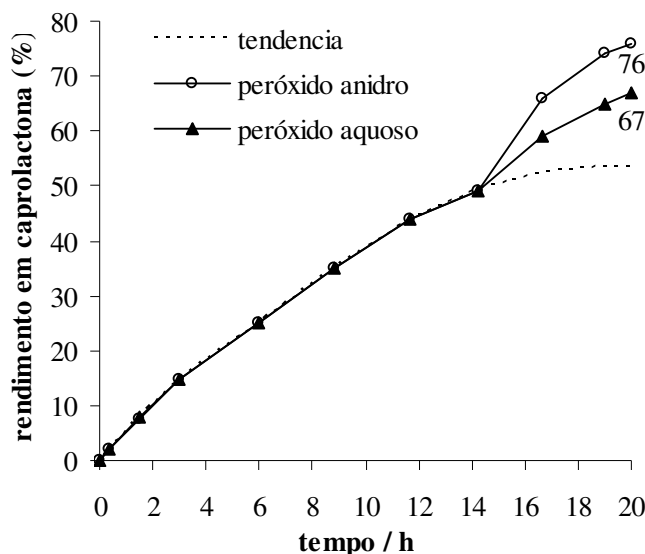


Figura 37. Conversão em ϵ -caprolactona na reação Baeyer-Villiger com remoção simultânea de água e adição extra de peróxido após 14 h. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H_2O_2 aquoso 70 % (m/m); 300 mg de Al_2O_3 comercial; 90 ± 2 °C; (—▲—) adição de 20 mmol de H_2O_2 aquoso 70 % (m/m); (—○—) adição de 20 mmol de H_2O_2 anidro 24 % (m/m).

Fez-se a adição de uma fração extra de 20 mmol de peróxido de hidrogênio após 14 h de reação, tempo em que se observou o início da tendência de estabilização da curva de conversão (Figura 35-a). Os resultados obtidos nas reações em que se adicionou uma fração extra de oxidante indicaram que o fator limitante para a reação é realmente a escassez do oxidante no meio reacional, uma vez que houve um significativo aumento da conversão ao se adicionar mais oxidante.

A adição extra de peróxido de hidrogênio anidro foi favorecida, uma vez que, a água presente no oxidante aquoso, favorece a formação de subprodutos via hidrólise da ϵ -caprolactona formada.

4.5. Testes de reciclagem.

Foram realizados experimentos de reciclagem com a alumina SG, em reações a 80 °C (Figura 38) e a 90 °C (Figura 39).

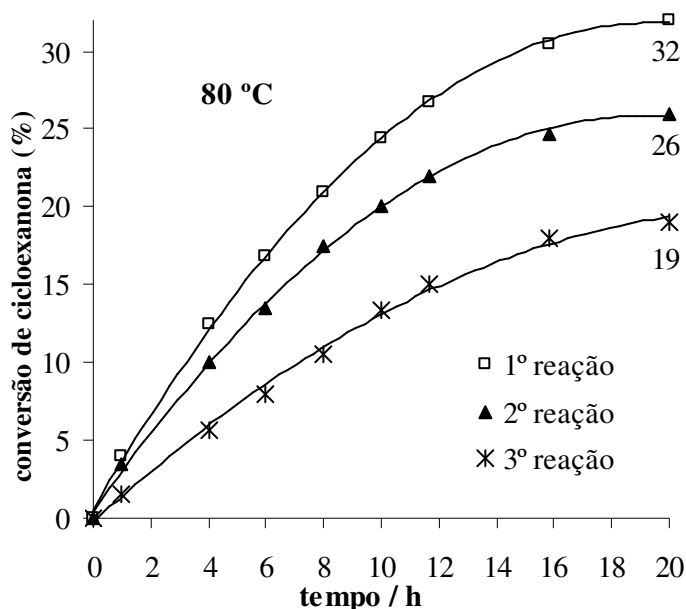


Figura 38. Reciclagem da alumina SG a 80 °C com remoção simultânea de água. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H₂O₂ 70 % aquoso (m/m); 300 mg de Al₂O₃ SG.

Na temperatura de 90 °C (Figura 39), em que a remoção da água é mais efetiva, 5 reações foram realizadas sem perdas significativas na conversão obtendo-se 93 mmol de ϵ -caprolactona por g de alumina. Já na temperatura de 80 °C (Figura 38), em que a remoção de água é menos efetiva, houve uma queda de 13 % na conversão em apenas três ciclos catalíticos. Esses

resultados sugerem que o tempo de vida do catalisador é severamente afetado quando a remoção de água não é eficiente.

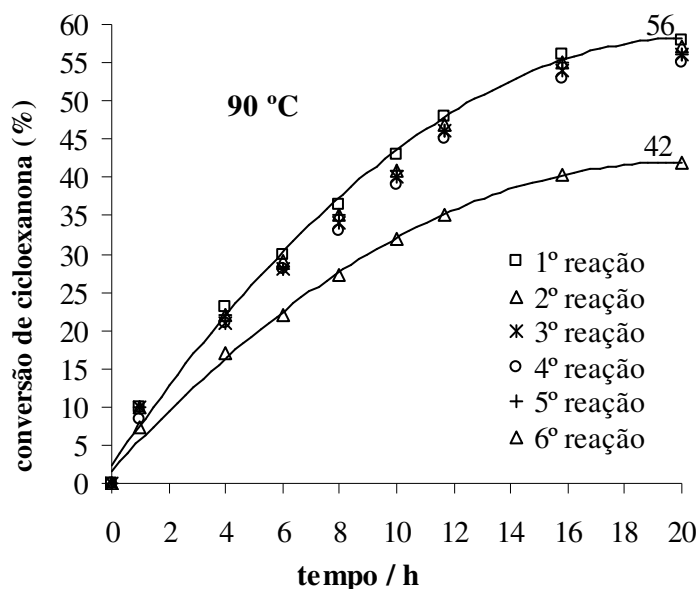


Figura 39. Reciclagem da alumina SG a 90 °C com remoção simultânea de água. Condições: 10 mmol de cicloexanona; 10 mL de EtOAc; 40 mmol de H₂O₂ 70 % aquoso (m/m); 300 mg de Al₂O₃ SG.

4.6. Interação da Alumina com o substrato

Para se verificar a interação entre a alumina e o grupo carbonílico da cicloexanona, expôs-se a alumina ao vapor de cicloexanona à temperatura ambiente por 15 h e após esse período analisou-se a superfície do catalisador por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 40).

Observa-se no espectro da cicloexanona um sinal intenso em 1714 cm⁻¹ correspondente ao grupo carbonílico. Comparando-se os espectros das aluminas, observa-se que a alumina exposta ao vapor de cicloexanona apresenta sinais que caracterizam a presença de cicloexanona adsorvida em sua superfície. Porém, o sinal em 1697 cm⁻¹ que se deve a interação da superfície da alumina com o grupo carbonílico, foi deslocado 17 cm⁻¹ em relação ao grupo carbonila da cicloexanona.

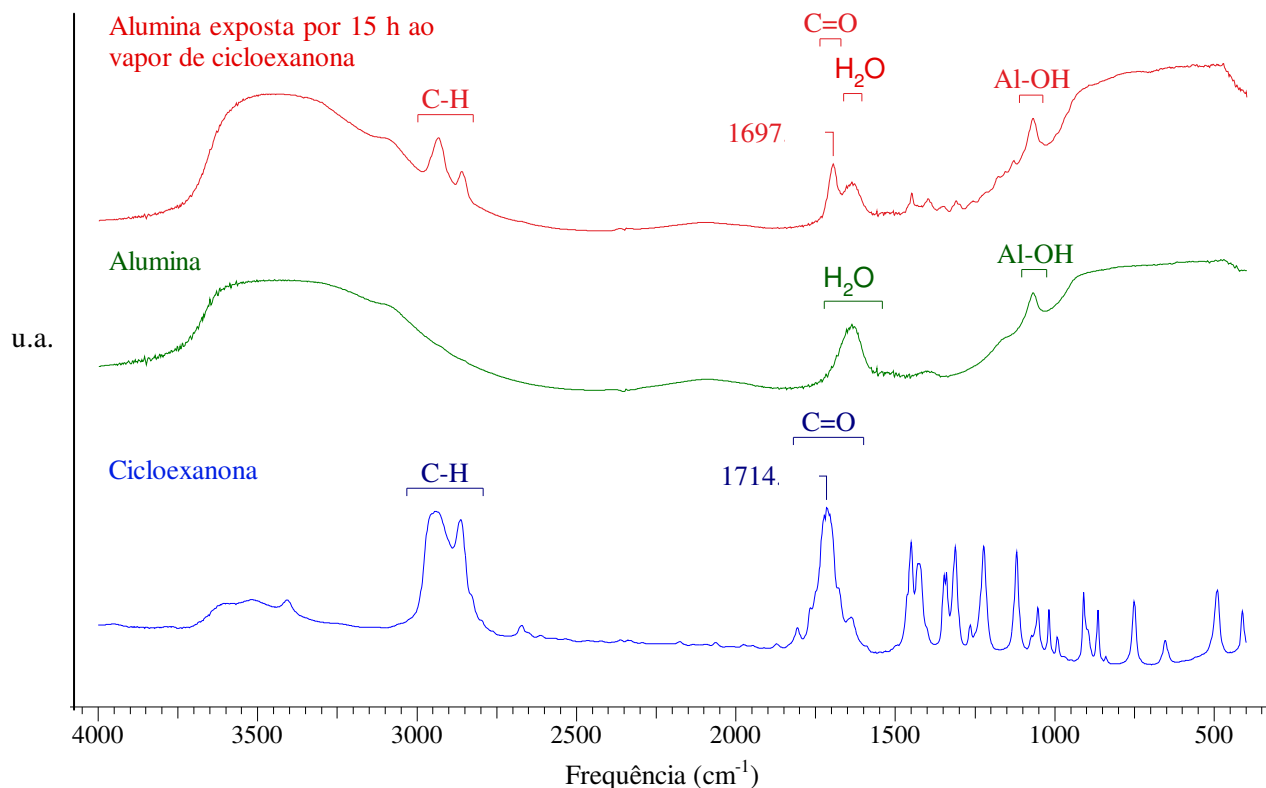


Figura 40. Espectros no infravermelho da superfície da alumina.

Este deslocamento deve-se a interação da alumina com o grupo carbonílico. A diminuição da frequência de estiramento do grupo C=O deve-se ao envolvimento dos pares de elétrons do orbital não-ligante do oxigênio com centros ácidos da alumina.

A interação dos sítios ativos da alumina com o grupo carbonílico da cicloexanona polariza a ligação C=O, aumentando o caráter eletrofílico da cicloexanona, mais especificamente da carbonila. Esse aumento no caráter eletrofílico facilita o ataque nucleófilo do peróxido de hidrogênio, diminuindo a energia de ativação que leva a formação do intermediário Criegee.

4.7. Mecanismo da reação

Acreditamos que as interações dos sítios ativos da alumina com a cicloexanona possam ocorrer por dois caminhos diferentes (Figura 41).

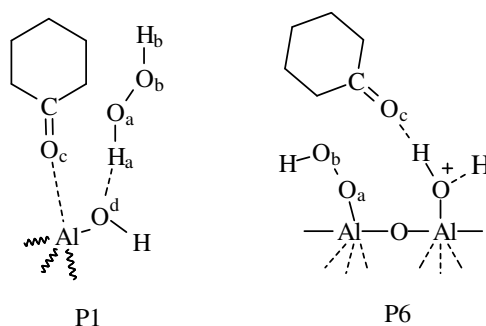


Figura 41. Interação dos sítios ativos da alumina

A interação da cicloexanona pode ocorrer por: P1) coordenação do grupo carbonil com o átomo de alumínio e P6) interação do oxigênio do grupo carbonil com o átomo hidrogênio da superfície formando ligação de hidrogênio.

Para a oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona com peróxido de hidrogênio catalisada por alumina são propostos dois mecanismos: o Mecanismo A, que considera a ativação do peróxido de hidrogênio adsorvido em um sítio ativo da alumina ($\text{AlOH} \cdots \text{HOOH}$) e o Mecanismo B, que considera a formação de hidroperóxido inorgânico na superfície da alumina (Al-OOH).

Esses mecanismos são baseados nos dados experimentais obtidos, como também nos estudos realizados por Corma *et al.* [5,15,21]. Em seu trabalho, o autor estudou o mecanismo, da oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona com peróxido, utilizando como catalisador Sn tetraedricamente coordenado na estrutura de uma zeólita beta.

O mecanismo A (Figura 42) consiste basicamente de uma primeira etapa que, é o ataque a carbonila para formar um intermediário de Criegee P3, e a segunda etapa, na qual ocorre o rearranjo para formar o produto P5.

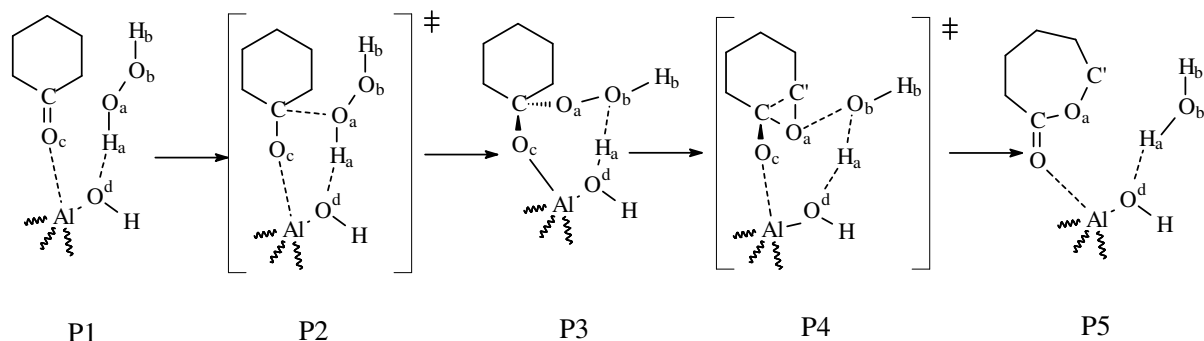


Figura 42. Mecanismo A proposto para oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona com peróxido de hidrogênio catalisada por alumina.

De acordo com o mecanismo proposto na Figura 42, a alumina ativa o grupo carbonila da cicloexanona, tornando-o mais suscetível ao ataque do peróxido de hidrogênio. Na primeira etapa tanto a cicloexanona quanto o H_2O_2 são adsorvidos nos sítios ativos, formando a espécie P1. Neste complexo nota-se que o átomo de oxigênio do grupo carbonila (O_c) coordena-se com o átomo de alumínio. Já o H_2O_2 não interage diretamente com o átomo de alumínio e sim com o átomo O_d ligado a esse. A orientação da cicloexanona e do H_2O_2 na espécie P1 é importante, já que o oxigênio do peróxido (O_a) e o carbono da carbonila devem estar próximos favorecendo a formação do complexo ativado P2. Nesse complexo (P2) a dupla ligação enfraquece e a interação entre o oxigênio da carbonila (O_c) e o átomo de Al aumenta. O átomo de hidrogênio (H_a) é transferido do H_2O_2 para o O_d , e uma ligação é formada entre o carbono da carbonila e O_a , resultando no intermediário de Criegee identificado na Figura 42 como P3. Nesse há uma ligação entre o O_c e o átomo de Al e forma-se uma ligação forte entre o átomo de hidrogênio H_a e o átomo de oxigênio O_b , fator que fornece estabilidade ao intermediário.

Na segunda etapa da reação, a ligação Al- O_c é enfraquecida e a dupla ligação é regenerada. Ao mesmo tempo, o átomo de oxigênio O_a é inserido na ligação C-C', a ligação $\text{O}_a\text{-O}_b$ é quebrada, havendo transferência do hidrogênio H_a de O_d para o O_b , formando água. O produto da reação é uma molécula de ϵ -caprolactona coordenada ao átomo de Al e uma molécula de água, que forma uma ligação de hidrogênio com o oxigênio O_d do catalisador.

Sugeriu-se no Mecanismo A que a ativação do peróxido de hidrogênio ocorre através de sua adsorção na superfície da alumina baseado nos estudos realizados por Corma *et al.* [21]. Através de cálculos computacionais os autores verificaram que a formação de hidroperóxido inorgânico na superfície do Sn (Sn-OOH), requer um acréscimo energético significativo ao sistema. Conclui-se, que a formação de Sn-OOH não é favorecida em relação a adsorção do peróxido de hidrogênio.

Outra proposta de ativação do peróxido de hidrogênio foi apresentada por Rebek e McCready [58] e posteriormente melhor explicada por Rinaldi *et al.* [47]. Os autores propuseram que a alumina forma hidroperóxido inorgânico na superfície, o qual é responsável pela transferência de oxigênio para a olefina (Figura 43).

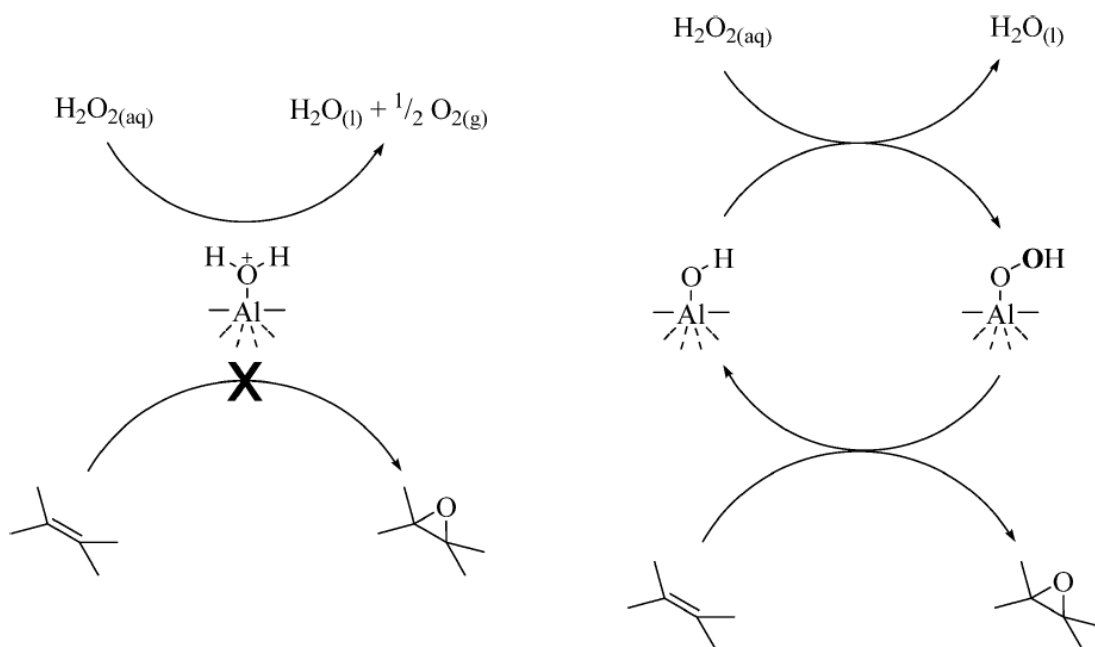


Figura 43. Mecanismo proposto para epoxidação de olefinas [47].

Considerando a interação P6 da cicloexanona com a alumina (Figura 41), propomos pelo mecanismo B, a oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona com formação de espécies Al-OOH (Figura 44).

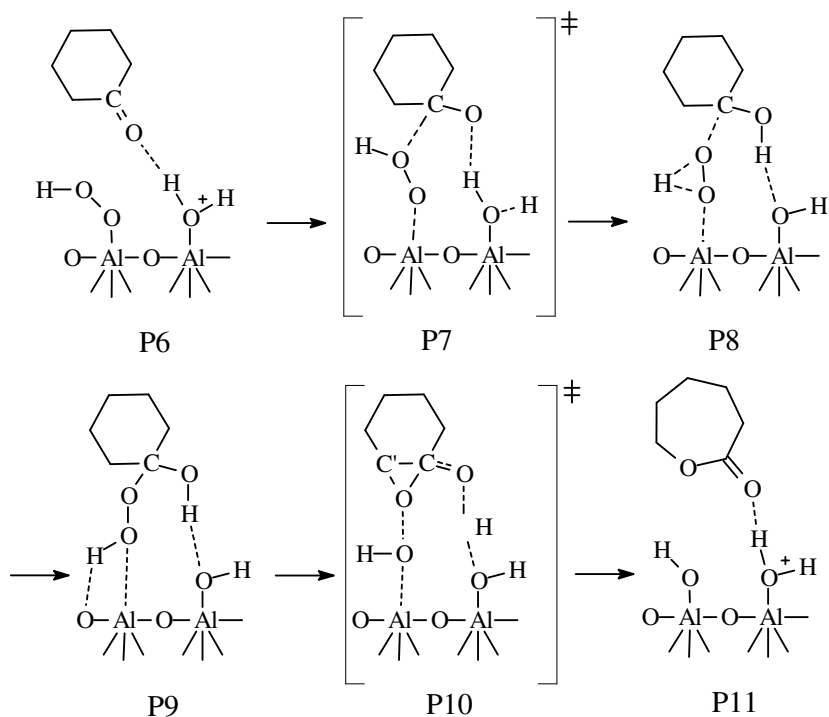


Figura 44. Mecanismo B proposto para oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona com peróxido de hidrogênio catalisada por alumina.

Como pode ser observado na estrutura P6 na Figura 44 propomos que o H_2O_2 é adsorvido nos sítios ativos do catalisador com quebra de ligação e conseqüentemente formação de hidroperóxido inorgânico.

Os resultados obtidos na Figura 35 (seção 4.4.8), de certa forma suportam o mecanismo A, uma vez que o aumento da razão molar H_2O_2 :cicloexanona até 8:1 não resulta em um aumento da conversão de cicloexanona. Se somente sítios Al-OOH estivessem envolvidos na reação de Baeyer-Villiger esse comportamento não seria observado, já que a quantidade de sítios Al-OH disponíveis para a formação deste hidroperóxido inorgânico é muito pequena [59]. Assim, pequenas quantidades de H_2O_2 já seriam suficientes para saturar a superfície com sítios Al-OOH, devendo a reação comportar-se como uma cinética de pseudo-primeira ordem. Entretanto, até uma razão 8:1 H_2O_2 esta condição ainda não é estabelecida. Logo H_2O_2 adsorvido sobre a alumina parece ser o oxidante responsável pela reação de Baeyer-Villiger e não hidroperóxido de alumínio formado na superfície.

4.8. Oxidação Baeyer-Villiger & Epoxidação

Até este ponto mostrou-se que a alumina é um catalisador heterogêneo ativo e seletivo para oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona com peróxido de hidrogênio. Como sugerido, acredita-se que a atividade observada deve-se à capacidade da alumina ativar o peróxido de hidrogênio, bem como, ativar a carbonila deixando-a mais suscetível ao ataque nucleofílico de uma espécie peroxo.

Em reações de epoxidação de olefinas a baixa hidrofiliabilidade da alumina e os sítios ácidos fracos de Brønsted são responsáveis pela atividade catalítica observada [49,59]. Nessas reações, acredita-se que hidroperóxido é formado na superfície da alumina (Al-OOH), o qual é responsável pela transferência de oxigênio para olefina.

Para se avaliar os sítios ativos responsáveis pelas reações, assim como estudar o comportamento da atividade catalítica da alumina em reações envolvendo simultaneamente epoxidação e oxidação Baeyer-Villiger realizou-se três ensaios. No primeiro (1) adicionou-se como substrato o cicloocteno, no segundo (2) cicloexanona e no terceiro (3) uma mistura 1:1 de cicloocteno e cicloexanona. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 45.

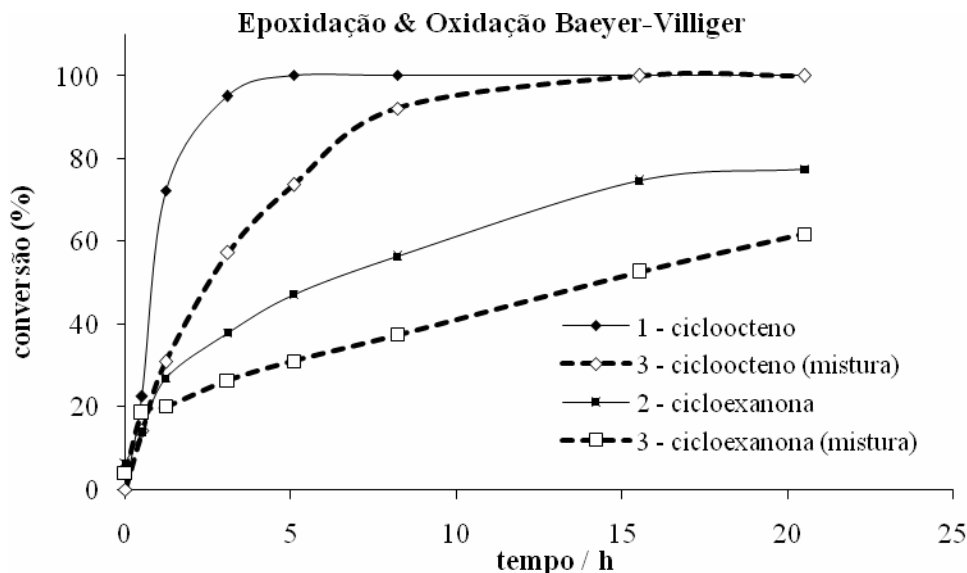


Figura 45. Atividade catalítica da alumina em reações envolvendo simultânea epoxidação e oxidação Baeyer-Villiger. Condições: 10 mL de EtOAc; 80 mmol de H_2O_2 aquoso 70 % (m/m); 500 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$; (1) 10 mmol de cicloocteno; (2) 10 mmol cicloexanona e (3) 10 mmol de cicloocteno + 10 mmol de cicloexanona.

Analisando o perfil da oxidação Baeyer-Villiger na ausência (2) e na presença de cicloocteno (3) (Figura 45) observa-se que a adição do cicloocteno resultou em certa competição entre as reações. Essa competição é apenas parcial, sugerindo que o sítio ativo Al-OOH ativo em reação de epoxidação [47] também pode catalisar a oxidação Baeyer-Villiger.

Por outro lado, a interação entre o H_2O_2 e a superfície da alumina é suficiente para uma ativação do H_2O_2 tão eficiente quanto à formação dos sítios Al-OOH. Em um estudo de epoxidação de ésteres metílicos de óleo de soja [64] observou-se que razões molares de H_2O_2 :substrato maiores que 4:1 não resultam em aumento da conversão. No caso da oxidação Baeyer-Villiger, somente em razões molares de H_2O_2 :cicloexanona maiores que 8:1 este fato é observado, mostrando que no caso desta reação o caminho proposto pelo mecanismo A é o mais provável. Entretanto, é importante destacar que a presença de cicloexanona também diminui a conversão inicial do cicloocteno (Figura 45), indicando que parte da oxidação Baeyer-Villiger pode ocorrer através de um mecanismo envolvendo espécies Al-OOH (mecanismo B).

A Figura 46 mostra o efeito de cada sítio na reação de epoxidação e na oxidação Baeyer-Villiger.

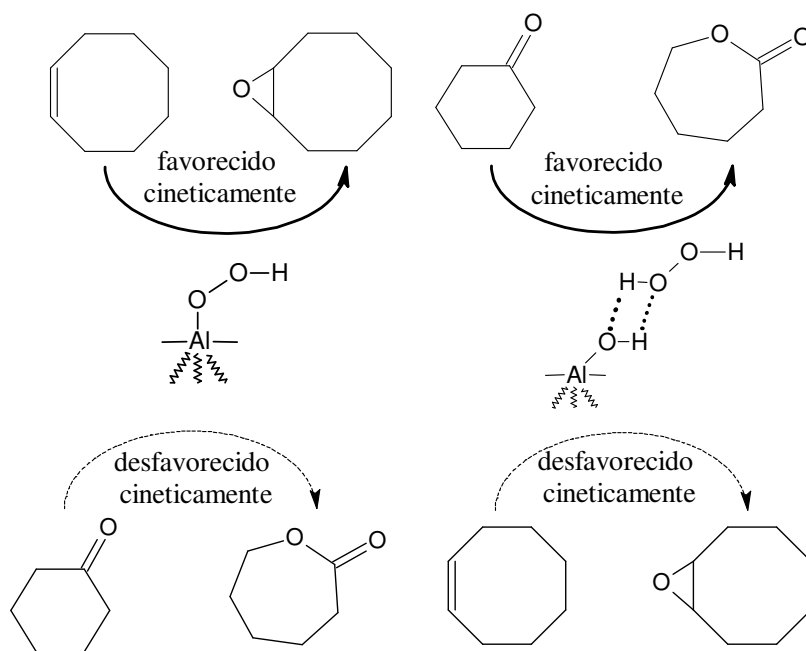


Figura 46. Correlação dos sítios formados na superfície da alumina em reações de epoxidação e oxidação Baeyer-Villiger.

Para uma análise mais detalhada torna-se necessário ressaltar que a superfície da alumina pode apresentar cinco configurações distintas para os grupos hidroxilas [38], conforme pode ser observado na Figura 47.

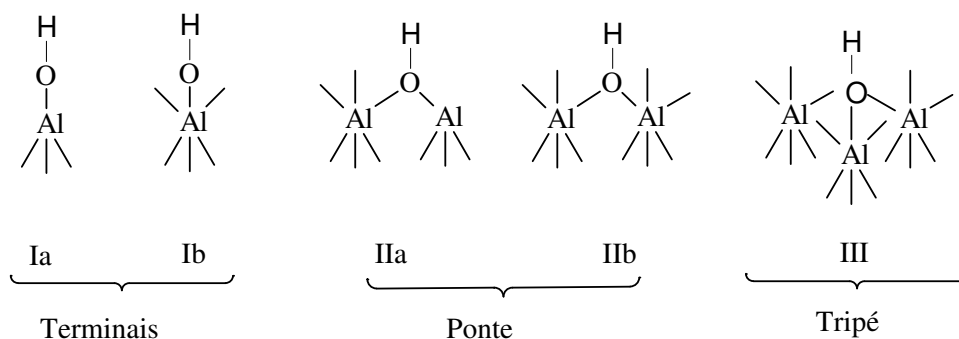


Figura 47. Configurações possíveis dos grupos hidroxilas na superfície da alumina [38].

Estudos recentes [59] mostram que a configuração **Ia** é a responsável pelas reações de epoxidação. Já as espécies ligadas em ponte (**IIa**, **IIb** e **III**) atuam preferencialmente como ácidos fortes e devido a essa característica catalisa a decomposição do H_2O_2 . Um esquema no qual se relaciona a função de cada configuração é apresentado na Figura 48.

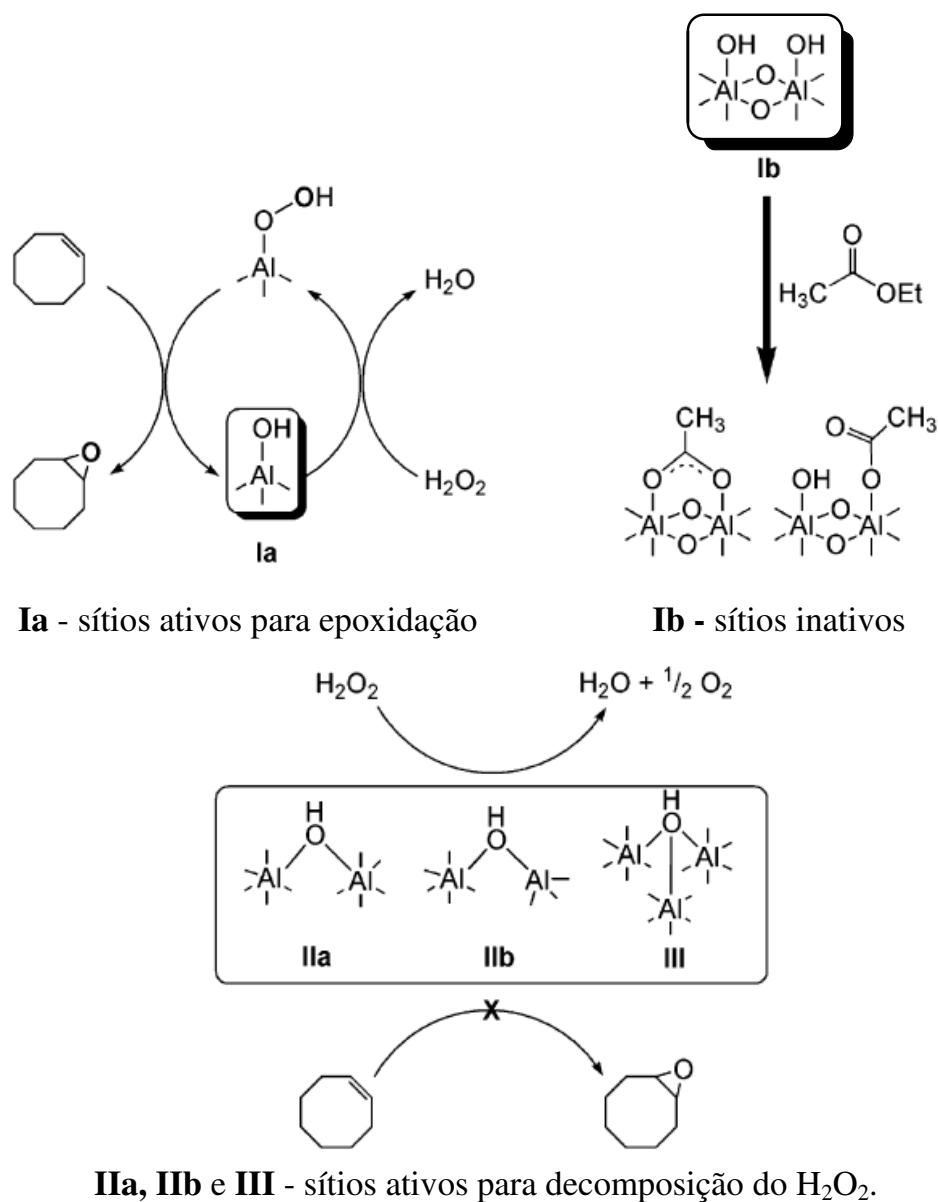


Figura 48. Relação entre função e sítio ativo da superfície da alumina [59].

Conforme discutido anteriormente, os sítios ativos responsáveis pelas reações de epoxidação são os mesmos da oxidação Baeyer-Villiger. Assim, temos que os sítios **Ia** podem tanto promover a reação de epoxidação através de um ataque nucleofílico à olefina, como também, promover a oxidação Baeyer-Villiger através de um ataque eletrofílico na carbonila.

Na tentativa de avaliar se somente os sítios **Ia**, responsáveis pelas reações de epoxidação, estão envolvidos na oxidação Baeyer-Villiger, analisou-se a quantidade de oxigênio consumido nestas reações (Figura 49).

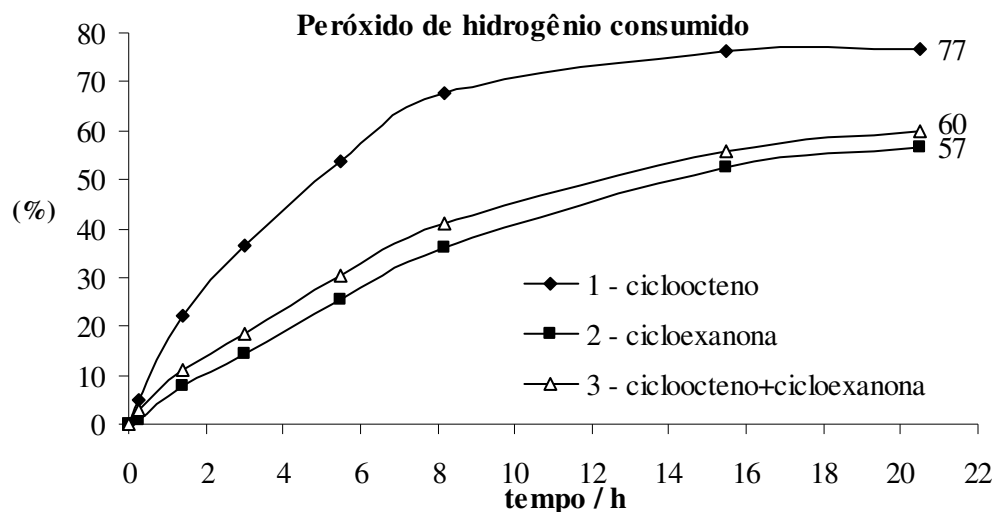


Figura 49. Análise da concentração de peróxido de hidrogênio durante as reações de epoxidação & oxidação Baeyer-Villiger. Condições: 10 mL de EtOAc; 80 mmol de H_2O_2 aquoso 70 % (m/m); 500 mg de Al_2O_3 comercial; $90 \pm 2^\circ\text{C}$; (1) 10 mmol de cicloocteno; (2) 10 mmol ciclohexanona e (3) 10 mmol de cicloocteno + 10 mmol de ciclohexanona.

Analisando o perfil do consumo de peróxido de hidrogênio na Figura 49 observa-se que a adição de ciclohexanona na reação, resulta em certa diminuição da decomposição do oxidante. Considerando que apenas os sítios **Ia** sejam os responsáveis pelas reações de oxidação, seria esperado que o comportamento da curva de consumo do peróxido de hidrogênio apresentasse comportamento semelhante nas reações de epoxidação e Baeyer-Villiger, uma vez que não existiria competição entre os sítios. Porém como se observa nas reações **2** e **3** em que a ciclohexanona está presente, o consumo do oxidante é menor, se comparada com a reação **1**, na qual se utilizou somente cicloocteno como substrato. Assim conclui-se os sítios **IIa**, **IIb** e **III**, que estão relacionados com a decomposição de peróxido de hidrogênio, também participam na ativação da carbonila da ciclohexanona, diminuindo assim a decomposição de peróxido de hidrogênio.

5. CONCLUSÕES

A alumina apresenta atividade catalítica na oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona utilizando peróxido de hidrogênio anidro e aquoso.

A concentração de água no meio reacional é um fator de grande importância. Uma pequena quantidade de água é necessária para reativação da superfície do catalisador e/ou facilitar a aproximação do H_2O_2 na superfície do mesmo. Por outro lado, em um excesso de água o produto, ϵ -caprolactona, sofre hidrólise formando ácido ϵ -hidróxi-hexanóico. Assim, a remoção de água, utilizando-se o Dean-Stark, durante a reação é necessária para aumentar a seletividade da reação, conduzindo a bons rendimentos para lactona.

Nas condições otimizadas obteve-se uma conversão de 53 % para a alumina comercial e 56 % para a alumina sol-gel, ambas com seletividades de 98 % para a ϵ -caprolactona. O término da reação ocorre devido à falta de oxidante no meio e a adição de uma nova fração de oxidante leva a um aumento na conversão. O estudo das variáveis do sistema revelou que o processo pode ser ainda otimizado aumentando a conversão sem diminuir a seletividade da reação. Nos experimentos de reciclagem 5 reações foram realizadas sem perdas significativas na conversão obtendo-se 93 mmol de ϵ -caprolactona por g de alumina.

Dois modelos de mecanismo foram apresentados para a oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona com peróxido de hidrogênio catalisada por alumina. O primeiro (Mecanismo A) considera a ativação do peróxido de hidrogênio adsorvido em um sítio ativo da alumina ($\text{AlOH}\cdots\text{HOOH}$), o segundo (Mecanismo B), considera a formação de hidroperóxido inorgânico na superfície da alumina (Al-OOH). O mecanismo A parece estar envolvido preferencialmente na oxidação Baeyer-Villiger, enquanto que o mecanismo B, na epoxidação.

6. BIBLIOGRAFIA

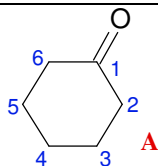
- 1 A. Baeyer; V. Villiger *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 3625.
- 2 H. Caro *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 1, 845.
- 3 G. Brink; I. Arends; R. Sheldon *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4105.
- 4 G.C. Krow *Org. React.* **1993**, 43, 251.
- 5 M. Renz; T. Blasco; A. Corma; V. Fornés; R. Jensen; L. Nemeth *Eur. Chem. J.* **2002**, 8, 4708.
- 6 V.A. Stoute; M.A. Winnik; I.G Csizmandia *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6388.
- 7 Y. Okumo *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 212.
- 8 P. Carlqvist; R. Eklynd; T. Brinck *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1193.
- 9 Y. Ogata; Y. Sawaki *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4189.
- 10 S. Matsubara; K. Takai; H. Nozaki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2029.
- 11 M. Del Tedesco Frisone; F. Pinna; G. Strukul *Organomet. Chem.* **1993**, 12, 148.
- 12 A. Berkessel; M.R.M. Andreae; H. Schmickler; J. Lex *J. Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4481.
- 13 J.K. Whitesell; R.S. Matthews; A.M. Helbing *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 784.
- 14 M. J. Bogdanowicz; T. Ambelang; B.M. Trost *Tetrahedron Lett.* **1973**, 12, 923.
- 15 A. Corma; L.T. Nemeth; M. Renz; S. Valencia *Nat. Prod. Lett.* **2001**, 412, 423.
- 16 G. Strukul *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1198.
- 17 S.E Jacobson; R. Tang; F.J. Mares *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 12, 888.
- 18 W. A Herrmann; R. W. Fischer; J. D. G. Correia *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1994**, 94, 213.
- 19 P. Carlqvist; R. Eklund; T. Brinck *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1193.
- 20 A. Corma; L.T. Nemeth; M. Renz; S. Valencia *Nat. Prod. Lett.* **2001**, 412, 423.
- 21 M. Boronat; A. Corma; M. Renz; G. Sastre; P.M. Viruela *J. Eur. Chem.* **2005**, 11, 6905.
- 22 M.A González-Núñez; R. Mello; A. Olmos; G Asensio *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10879.
- 23 J. Fischer; W.F. Hölderich *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 180, 435.
- 24 M.B. Smith *Organic Synth*, New York, **2002**, 2^a ed., Cap. 3, 192.
- 25 C.C. Ryerson; D.P. Ballou; C. Walsh *Biochem. J.* **1982**, 21, 2644.
- 26 N.A. Donoghue; D.B. Norris; P.W. Trudgill *Eur. J. Biochem.*, **1976**, 63, 175.
- 27 J.M. Schwab *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1876.

- 28 K. Weissmermel; H.-J. Arpe *Industrial Organic Chemistry*, 2^a ed., VHC Publishers, Weinheim, **1993**, p. 344.
- 29 R.A. Sheldon; J.K. Kochi *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**, p. 340.
- 30 U. Schuchardt; W.A. Carvalho; E.V. Spinace *Synlett* **1993**, 10, 713.
- 31 L.K. Hudson; C. Misra; A.J. Perrotta; K. Wefers; F.S. Williams *Ullmann's Encyclopedia Industrial Chemicals*; 7^a ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, p. 3.
- 32 H.F. Mark, D.F. Othmer; C.G. Overberger; G.T. Seaborg *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3^a ed., John Wiley & Sons, New York, **1978**, vol. 7, p. 410.
- 33 K. Sato; M. Aoki; R. Noyori *Science* **1998**, 281, 1646.
- 34 J. Clayden; N. Greeves; S. Warren; P. Wothers *Organic Chemistry*, Oxford, **2001**, p. 992.
- 35 O. Fukuda; S. Sakaguchi; Y. Ishii *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3479.
- 36 N. Singh; D.G. Lee *Org. Process Res. Dev.* **2001**, 5, 599.
- 37 L. Ji; J. Lin; K.L. Tan; H.C. Zeng *Chem. Mater.* **2000**, 12, 931.
- 38 H. Knözinger; P. Ratnasamy *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **1978**, 17, 31.
- 39 G.S. Walker; D.R. Pyke; E. Williams; A.K. Bhattacharya *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 147, 228.
- 40 R.G. Cesquini; J.M.D.E. Silva; C.B. Woitiski; D. Mandelli; R. Rinaldi; U. Schuchardt *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 911.
- 41 G.W. Kabalka; R.M. Pagni *Tetrahedron.* **1997**, 53, 7999.
- 42 R.G. Cesquini Síntese de aluminas utilizando-se o método sol-gel: caracterização e aplicação em reações de epoxidação, Tese de Mestrado, Campinas, Unicamp, **2004**.
- 43 G.W. Scherer; C.J. Brinker *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- 44 J. Zarzycki *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, 8, 17.
- 45 F. Vaudry; S. Khodabandeh; M.E. Davis *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1451.
- 46 J. Aguado; J.M. Escola; M.C. Castro; B. Paredes *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 83, 181.
- 47 R. Rinaldi; U. Schuchardt *J. Catal.* **2005**, 236, 335.
- 48 R. Rinaldi; J. Sepulveda; U. Schuchardt *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 281.
- 49 R. Rinaldi; U. Schuchardt *J. Catal.* **2004**, 227, 109.
- 50 C.J. Brinker *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 31.

- 51 R.J.P. Corriu; D. Leclercq *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1420.
- 52 R. Bosco; B.V. Kamath; K.V. Rao; K.R. Krishnamurthy *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 113, 596.
- 53 G. Cerveau; R. J. P. Corriu; E. Framery *Chem. Commun.* **1999**, 20, 2081.
- 54 J. Wen; G.L. Wilkes *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1667.
- 55 M. C. A. van Vliet; D. Mandelli; I. W. C. E. Arends; U. Schuchardt; R. A. Sheldon *Green Chem.* **2001**, 3, 243.
- 56 J.A. Wang; X. Bokhimi; A. Morales; A. Novaro *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 299.
- 57 T. Tsukada; H. Segawa; A. Yasumori; K. Okada *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 549.
- 58 J. Rebek; R. McCready *Tetrahedron Lett.* **1979**, 45, 4337.
- 59 R. Rinaldi; F.Y. Fujiwara; W. Hölderich; U. Schuchardt *J. Catal.* **2006**, 244, 92.
- 60 J.K. Kochi *Free Radicals*, John Wiley & Sons, New York, **1973**, vol. 1, Cap. 2, 113.
- 61 C. Venturello; R. D'Aloisio; J. Banrt *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1985**, 32, 107.
- 62 M.S. Kharasch; G. Sosnovsky *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1322.
- 63 R. Rinaldi; F.Y. Fujiwara; U. Schuchardt *J. Catal.* **2007**, 245, 456.
- 64 J. Sepúlveda; S. Teixeira; U. Schuchardt *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 318, 213.

ANEXO

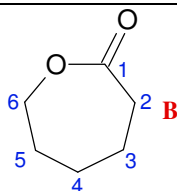
Atribuições obtidas nos espectros de ressonância magnética nuclear.



RMN-H¹ - H(2 e 6) *m* 2.18 – 2.36 ppm; H(3, 4 e 5) *m* 1.50 – 1.83 ppm

RMN-C¹³ C(2 e 6) 41.75 ppm; C(3 e 5) 26.79 ppm; C(4) 25.23 ppm

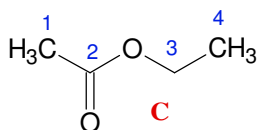
cicloexanona



RMN-H¹ - H(2) *m* 2.21 – 2.37 ppm; H(3, 4 e 5) *m* 1.40 – 1.60 ppm; H(6) *m* 4.01 – 4.15

RMN-C¹³ C(2) 34.66 ppm; C(3) 25.40 ppm; C(4) 27.42 ppm; C(5) 29.18 ppm; C(6) 69.22 ppm

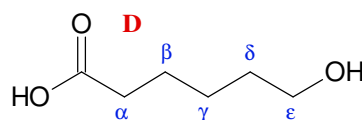
ε-caprolactona



ácido acético

RMN-H¹ - H(1) *s* 1.96 ppm; H(2) *q* 4.03 – 4.09 ppm; H(3) *t* 1.16 – 1.20 ppm

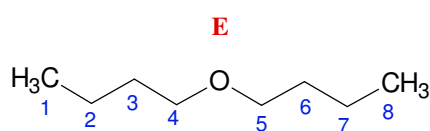
RMN-C¹³ C(1) 20.89 ppm; C(2) 171.5 ppm; C(3) 60.69 ppm; C(4) 14.25 ppm



ácido ε-hidroxi-hexanóico

RMN-H¹ - H(α) *t* 2.16 ppm; H(β) *m* 2.41 ppm; H(γ) *m* 1.36 ppm; H(δ) *m* 1.63 ppm; H(ε) *t* 3.65 ppm

RMN-C¹³ C(α) 33.62 ppm; C(β) 2.41 ppm; C(γ) 1.36 ppm; C(δ) 1.63 ppm; C(ε) 3.65 ppm



di-*n*-butil éter

RMN-H¹ - H(1 e 8) *m* 0.84 – 0.92 ppm; H(2, 3, 6 e 7) *m* 1.44 – 1.54 ppm; H(4 e 5) *m* 3.33 – 3.41 ppm

RMN-C¹³ C(1 e 8) 14.85 ppm; C(2 e 7) 20.55 ppm; C(3 e 6) 33.30 ppm; C(4 e 5) 71.40 ppm

* *s* = singleto, *t* = tripleto, *m* = multipleto