

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

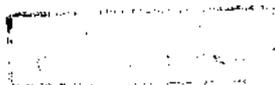
Este exemplar
corresponde à redação
final da Dissertação de
mestrado defendida por
Alexandre Tadini Cruz e
aprovada pela Comissão
Julgadora.

3/5/95 Ulf Friedrich Schuchardt

**OXIDAÇÃO DIRETA DE BENZENO PARA FENOL, CATALISADA
POR PALÁDIO (II), UTILIZANDO-SE OXIGÊNIO MOLECULAR.**

**Alexandre Tadini Cruz
Dissertação de Mestrado
1995**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt



Cum. 00011977-9

IP
T/UNICAMP
C 829
24966
433/95
R\$ 11,00
24/06/95

Cruz, Alexandre Tadini

Oxidação direta de benzene para
a fenol, catalisada por paladi-
o (II), utilizando-se oxigenio
T/UNICAMP/C829o
DEVOLVEB NOME LEII. (24966/95)

Dedico este trabalho aos meus pais Francisco e Elide, ao meu irmão Marcio, a minha mulher Renata, a todos irmãos de alma e a Jah Rastafari. Também dedico este trabalho ao amigo Daimler (in memoriam), a quem inicialmente pertencia esta pesquisa.

Agradeço,

Ao Prof. Ulf Schuchardt, pelas discussões, desafios e cobranças, sem as quais, esta dissertação não seria finalizada.

A todos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, especialmente aos funcionários da manutenção e da oficina mecânica, que tornaram-se meus amigos, pela compreensão e pelos serviços prestados.

Ao CNPq, pelas bolsas de estudo concedidas.

À FAPESP e ao FINEP-PADCT, pelos recursos fornecidos.

À Regina e ao Fernando, pela revisão do trabalho.

Ao Marcelo Axé, pelas opiniões, idéias, discussões e brigas, que influenciaram o amadurecimento da minha alma.

Ao Guerreiro, pelas sugestões, que sempre solucionaram os problemas e também, pelas discussões, brigas e masturbações mentais.

Ao Wilson Toy, pelos dias de estudo para a prova de admissão na pós-graduação e pela sua constante preocupação com tudo.

Ao Dalmo Mc Nilson, pelas várias horas perdidas em divagações sobre o universo e por ter me considerado como irmão, mesmo com todas as divergências ideológicas existentes entre nós.

Ao Sr. E. Cobaia, por todas libertinagens que fizemos juntos. Os mesmos agradecimentos dirigidos ao Dalmo Mc Nilson, são oferecidos também ao Sr. E. Cobaia.

Aos amigos, Ricardo do Pulo, Marcia Brega e Tete Estevam, Rogério Moore, Veróca dos Sonhos, Ana Crotilde, Alexandre (inho) Espeleta e todos aqueles que não foram lembrados.

RESUMO	1
SUMMARY	2
1 INTRODUÇÃO	3
1.1 Benzeno	3
1.1.1 Propriedades químicas da molécula de benzeno	4
1.1.2 Derivados do benzeno	5
1.2 Ativação de oxigênio molecular utilizando-se complexos de metais de transição	6
1.2.1 Fixação de oxigênio molecular	6
1.3 Oxidação de aromáticos	8
1.3.1 Acoplamento oxidativo	9
1.3.2 Acetoxilação	10
1.3.3 Compostos fenólicos	13
1.3.4 Síntese de fenol	13
1.3.5 Possíveis desolvimentos na manufatura de fenol	16
2 OBJETIVOS	18
3 EXPERIMENTAL	19
3.1 Estudos Preliminares	19
3.1.1 Análises por cromatografia gasosa	19
3.2 Experimentos sob pressão de oxigênio molecular utilizando-se um reator com agitação magnética	20
3.2.1 Análises por cromatografia líquida	21
3.3 Experimentos sob pressão de oxigênio molecular utilizando-se um reator com agitação mecânica	22
3.4 Estudos semiquantitativos	23
3.4.1 Oxidação de acetato de fenila, bifenila e fenol	23
3.4.2 Efeito da adição de inibidores e promotores radicalares na oxidação direta de benzeno	23

3.4.3 Análises semiquantitativas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa	23
3.4.4 Exemplo de cálculo dos erros relativos aos contrastes obtidos no planejamento fatorial 2^{7-4}	23
3.4.5 Cálculo do número de turnover	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Estudos Preliminares	25
4.2 Reações sob pressão de oxigênio	26
4.2.1 Utilizando-se um reator com agitação magnética	26
4.2.2 Reator com agitação mecânica	30
4.2.3 Otimização do sistema com agitação mecânica	43
4.3 Estudos Semiquantitativos	43
4.4 Considerações a respeito do mecanismo	48
5 CONCLUSÕES	51
6 BIBLIOGRAFIA	52
7 APÊNDICE A	54

FIGURAS

Figura 1 - Estruturas de ressonância do benzeno propostas por Kekulé.....	4
Figura 2 - Comprimentos e ângulo de ligação observados no benzeno.....	4
Figura 3 - Estrutura do complexo bis(salicilaldeído etilenoimina).....	7
Figura 4 - Exemplos de complexos do tipo 2:1 μ -peroxo.....	7
Figura 5 - Exemplo de complexos de Co(II) com propriedades paramagnéticas.....	7
Figura 6 - Complexos de oxigênio molecular com metais de transição do grupo VIII...8	
Figura 7 - Derivados fenólicos do benzeno.....	12
Figura 8 - Esquema da aparelhagem utilizada nos experimentos preliminares.....	19
Figura 9 - Esquema da aparelhagem utilizada nos experimentos efetuados sob pressão de oxigênio com agitação magnética.....	21
Figura 10 - Esquema do equipamento utilizado nos experimentos realizados sob pressão com agitação mecânica.....	22
Figura 11 - Representação gráfica dos resultados obtidos no planejamento fatorial completo 2^3	37
Figura 12 - Representação gráfica dos resultados apresentados na tabela 10.....	41
Figura 13 - Estruturas dos produtos laterais observados na reação de oxidação do benzeno para fenol.....	44
Figura 14 - Cromatograma típico obtido nas análises efetuadas através de cromatografia a gás.....	54
Figura 15 - Cromatograma típico obtido nas análises efetuadas através de cromatografia a líquido.....	54

Figura 16 - Cromatograma típico obtido nas análises efetuadas através de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa.....	55
Figura 17 - Espectro de massa do benzaldeído obtido experimentalmente.....	55
Figura 18 - Espectro de massa da hidroxibifenila obtido experimentalmente.....	56
Figura 19 - Espectro de massa da xantenona obtido experimentalmente.....	56
Figura 20 - Espectro de massa do 1-hidroxifenilfenol éter obtido experimentalmente.....	57

GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - Produtos de oxidação em função da temperatura de reação.....	27
GRÁFICO 2 - Produtos de oxidação em função da concentração de nucleófilo.....	28
GRÁFICO 3 - Produtos de oxidação em função da pressão de oxigênio.....	29
GRÁFICO 4 - Produtos de oxidação em função do tempo de reação.....	31
GRÁFICO 5 - Produtos de oxidação em função da quantidade de catalisador.....	42

TABELAS

TABELA 1 - Condições utilizadas nas análises por cromatografia gasosa.....	20
TABELA 2 - Condições utilizadas nas análises por cromatografia líquida de alta eficiência.....	22
TABELA 3 - Efeito de diferentes nucleófilos sobre a oxidação direta de benzeno.....	25
TABELA 4 - Efeito de diferentes oxidantes na oxidação direta de benzeno.....	26

TABELA 5 - efeito de diferentes complexos de Pd(II) sobre a oxidação de benzeno.....	30
TABELA 6 - Níveis das variáveis utilizados no planejamento fatorial fracionário 2 ⁷⁻⁴	32
TABELA 7 - Respostas obtidas nos oito ensaios realizados durante o planejamento fatorial fracionário 2 ⁷⁻⁴	33
TABELA 8 - Valores dos contrastes das variáveis calculados a partir dos resultados apresentados na tabela 9.....	33
TABELA 9 - Níveis utilizados, para as variáveis em em questão, no planejamento fatorial completo 2 ³	35
TABELA 10 - Valores das respostas obtidas nos onze ensaios efetuados no planejamento fatorial 2 ³	36
TABELA 11 - Valores dos efeitos puros e efeitos de interações para as quatro respostas estudadas no planejamento fatorial 2 ³	38
TABELA 12 - Níveis utilizados no planejamento fatorial completo 2 ³ aumentado com planejamento do tipo estrela.....	40
TABELA 13 - Valores das respostas obtidas a partir do planejamento fatorial completo 2 ³ aumentado com planejamento estrela.....	40
TABELA 14 - Efeito da adição de água e brometo de amônio na oxidação direta de benzeno.....	45
TABELA 15 - Efeito da quantidade de água na oxidação direta de benzeno.....	45
TABELA 16 - Estudo para verificação do comportamento do sistema contendo água.....	46
TABELA 17 - Estudo da oxidação de acetato de fenila, fenol e bifenila.....	47

OXIDAÇÃO DIRETA DE BENZENO PARA FENOL, CATALISADA POR PALÁDIO(II), UTILIZANDO OXIGÊNIO MOLECULAR

AUTOR: Alexandre Tadini Cruz

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

RESUMO

O fenol, um dos principais derivados do benzeno, com uma produção em 1991 de $4,6 \times 10^6$ ton, é obtido industrialmente através do processo Hock, que tem como intermediário de reação o isopropilbenzeno (cumeno). O desenvolvimento de rotas sintéticas para obtenção de fenol encontra-se limitado basicamente à pesquisa de métodos indiretos, isto é, àqueles envolvendo intermediários de reação. A oxidação direta de benzeno com oxigênio molecular pode tornar-se uma rota promissora. No entanto, processos deste tipo encontram-se em fase de desenvolvimento, não sendo possível aplicá-los industrialmente. Neste trabalho, estudamos a oxidação direta de benzeno para fenol, utilizando-se acetato de paládio como catalisador, com a finalidade de determinar condições, nas quais o benzeno possa ser oxidado com bons rendimentos, evitando-se a formação de produtos laterais.

Os estudos foram efetuados em três etapas distintas. Na primeira etapa, avaliamos a influência de diferentes nucleófilos tais como, LiOAc, NaOAc e outros, e a influência de diferentes co-oxidantes, tais como dicromato de potássio, óxido de cromo (VI) e outros, em um sistema a pressão ambiente, obtendo-se até 2,9 mmol (~3% em relação ao benzeno) de acetato de fenila e traços de fenol, bifenila e outros subprodutos, após 24 horas de reação. Em uma segunda etapa do trabalho, estudamos a influência de variáveis, tais como temperatura, pressão de oxigênio e quantidade de nucleófilo (LiOAc), em um sistema pressurizado equipado com agitação magnética, através de métodos univariados. Nesta etapa do trabalho, obtivemos até 9,5 mmol (~10% em relação ao benzeno) de fenol, com números de *turnover* de até 40. Na última fase do trabalho, passamos a utilizar um novo reator, onde observamos uma redução de aproximadamente 60% na quantidade de fenol obtida, quando utilizamos as condições determinadas nas etapas anteriores. Desta forma, realizamos estudos multivariados, através de três planejamentos fatoriais, a fim de otimizar as condições de reação para o novo sistema. Após a otimização e os estudos complementares relacionados aos processos de sobreoxidação, pudemos obter até 10 mmol de fenol (~10% em relação ao benzeno), com números de *turnover* de até 122, em um tempo de reação de 3 horas à 175°C. Com base nos resultados obtidos, propomos um mecanismo para a oxidação direta de benzeno catalisada por acetato de paládio.

PALLADIUM(II) CATALYZED DIRECT OXIDATION OF BENZENE TO PHENOL USING MOLECULAR OXYGEN

AUTHOR: Alexandre Tadini Cruz

SUPERVISOR: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

SUMMARY

Phenol is one of the most important derivatives of benzene, with a world production amounting to 4.6×10^6 ton in 1991. It is industrially produced by the Hock process, whose reaction intermediate is isopropylbenzene (cumene). The development of new synthetic routes for the phenol production has been restricted to research of multi-step methods that require reaction intermediates.

Although the one-step oxidation of benzene is industrially an attractive process, up to now, it still has not been developed well enough for this purpose. In this work, the one-step oxidation of benzene to phenol was studied using palladium acetate as a catalyst. Our main objective is to determine the experimental conditions under which benzene will be oxidized with the highest efficiency, avoiding the formation of side-products caused by over-oxidation.

The experiments were carried out in three separate steps. The first stage was to evaluate the effect of different nucleophiles, such as LiOAc and NaOAc, and of different co-oxidants, such as potassium dichromate and chromium(VI) oxide. After 24 h under ambient pressure, this system yielded up to 2.9 mmol (~3% with respect to benzene) of phenyl acetate and trace amounts of phenol, biphenyl, and some other by-products. In the second step the variables temperature, oxygen partial pressure, and amount of nucleophile (LiOAc) were varied through one-factor-at-a-time method, using a pressurized system equipped with magnetic stirring. In this stage, the best results gave up to 9.5 mmol (~10% with respect to benzene) of phenol, and turnover numbers of up to 40. The last step of the work was done using an new reactor with the experimental conditions described above, in which however, the yield of phenol was reduced by 60%. In order to improve the efficiency of this system, multivaried studies, using three factorial designs, were carried out. At the optimum conditions determined by the factorial design, it was possible to obtain 10 mmol (~10% with respect to benzene) of phenol, with turnover numbers of up to 122, after 3 h of reaction at 175 °C. Based on the results of these studies, a tentative mechanism for the one-step oxidation of benzene to phenol catalyzed by palladium acetate was proposed.

1 INTRODUÇÃO

Os compostos aromáticos derivados do benzeno fazem parte de uma importante categoria de substâncias utilizadas pela indústria química, sendo possível destacar, de acordo com seus volumes de consumo, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros o-,m- e p-xilenos, como os principais compostos. Contudo, aromáticos condensados, tais como naftaleno, antraceno, etc, possuem uma aplicação limitada, consistindo em aproximadamente 1% da produção total de aromáticos.¹

Nos últimos anos, 31% (em massa) de todos os produtos plásticos, 66% dos materiais derivados da borracha sintética e 77% de todas fibras sintéticas produzidos no oeste europeu, foram obtidos a partir de precursores aromáticos.¹

Embora seja possível sintetizar compostos aromáticos a partir de simples unidades alifáticas, por exemplo, benzeno e xileno, tendo como precursores acetileno e diisobuteno (2,4,4-trimetilpenteno), respectivamente, esses processos não podem ser ainda utilizados em escala comercial. Os compostos aromáticos são obtidos quase que exclusivamente a partir de combustíveis fósseis, tais como carvão e petróleo. No entanto, a quantidade de aromáticos isolados diretamente destas fontes é insignificante. Os compostos aromáticos são obtidos comercialmente através de processos de conversão térmica ou catalítica em plantas de coque e refinarias. Para o isolamento de aromáticos existem basicamente três fontes economicamente viáveis: carvão duro (destilação seca), gasolina reformada (processamento de gasolina crua) e gasolina pirolisada (vapor do processamento de nafta).¹ Benzeno com alto grau de pureza tem sido obtido através da destilação seca do complexo $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_6$, obtido após a lavagem do benzeno com uma solução de cianeto de níquel.²

1.1 Benzeno

O benzeno foi descrito pela primeira vez por Faraday em 1825. Ele isolou carbureto de hidrogênio, de fórmula empírica CH , de um material obtido da destilação destrutiva de óleos vegetais. Anos depois (1849), Hofmann separou benzeno do alcatrão. Em seguida, a densidade de vapor foi determinada e, finalmente, mostrou-se que a fórmula molecular deste novo composto era C_6H_6 . Em 1865, Kekulé sugeriu que a molécula de benzeno deveria ser constituída por seis átomos de carbono dispostos hexagonalmente, possuindo ligações simples e duplas alternadas, com um átomo de hidrogênio ligado a cada um dos seis átomos de carbono (figura 1). Os elétrons π referentes às duplas ligações, como propôs tal autor, estariam deslocalizados em orbitais moleculares acima e abaixo do plano formado pelos núcleos de carbono.

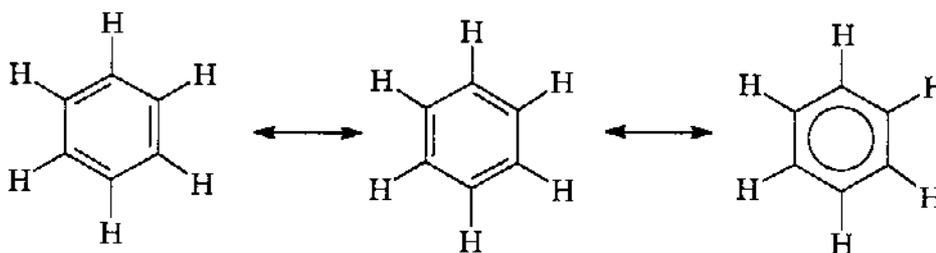


Figura 1. Estruturas de ressonância do benzeno propostas por Kekulé.

1.1.1 Propriedades químicas da molécula de benzeno

Os primeiros estudos de difração de raios-x sobre hexametilbenzeno foram realizados por Lansdale, em 1929. Eles mostraram que o anel benzênico consiste em seis átomos de carbono situados no mesmo plano e equidistantes. Os parâmetros obtidos para a molécula de benzeno foram: ângulo da ligação C—C—C 120° , comprimento da ligação C—H de $1,09\text{Å}$ e comprimento da ligação C—C de $1,397\text{Å}$ (Figura 2). O comprimento da ligação C—C observado para o anel benzênico é diferente daqueles encontrados em parafinas e olefinas, sendo o comprimento da ligação C—C $1,543\text{Å}$ para o etano e $1,337\text{Å}$ para o etileno. Desta forma, pode-se dizer que a ordem de ligação observada no composto em questão é de $1,5$.²

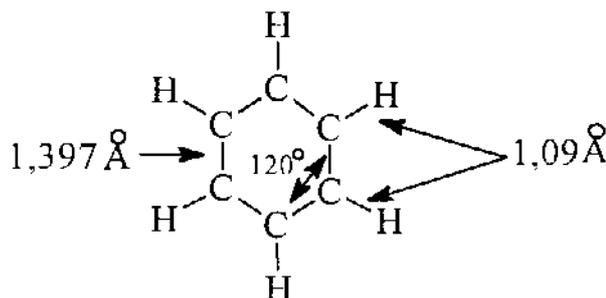


Figura 2. Comprimentos e ângulo de ligação observados no benzeno.

O benzeno é termodinamicamente muito estável, sendo lentamente oxidado por oxidantes fortes. Também pode ser cataliticamente reduzido a cicloexano, sendo que os produtos de hidrogenação parcial não têm sido isolados neste tipo de reação.³ Uma estimativa do calor de hidrogenação de tal composto, poderia ser obtida simplesmente multiplicando-se por três o calor de hidrogenação do cicloexano (aproximadamente $85,8\text{kcal/mol}$). Atualmente sabe-se que o calor de hidrogenação do benzeno é de $49,8\text{kcal/mol}$, isto é, 36kcal/mol menos que o esperado.⁴ Tal incremento na estabilidade observada para a molécula de benzeno, com relação ao cicloexatrieno, deve-se à aromaticidade deste composto. Essa propriedade é conferida ao benzeno devido à simetria peculiar desta molécula. Esta simetria favorece a interação entre os orbitais atômicos p,

perpendiculares aos núcleos de carbono, produzindo orbitais moleculares que permitem a deslocalização dos 6 elétrons p sobre todos os átomos de carbono da molécula.

1.1.2 Derivados do benzeno

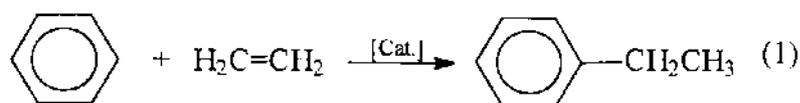
Dentro da química industrial, o benzeno é o principal precursor para muitos intermediários aromáticos e compostos cicloalifáticos. Grande parte da produção mundial de benzeno é consumida na manufatura de três produtos: cicloexano, etilbenzeno e cumeno, sendo os dois últimos precursores do estireno e do fenol, respectivamente.¹

O etilbenzeno é obtido principalmente através da alquilação do benzeno, utilizando-se etileno como agente alquilante, na presença de um ácido de Lewis. Uma pequena quantidade deste derivado do benzeno é obtida através de superfracionamento de aromáticos C₈. Dois processos são comercialmente utilizados para a obtenção de etilbenzeno:

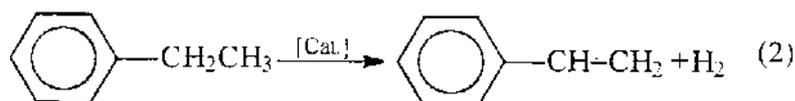
1- Etilação em fase líquida (Friedel-Crafts) catalisada por ácidos de Lewis, tais como AlCl₃, BF₃, FeCl₃, ZrCl₄, SnCl₄, H₃PO₄ ou fosfatos de metais alcalinos terrosos:

2- Etilação em fase gasosa, com H₃PO₄, aluminossilicatos ou zeólitas como catalisadores.¹

O processo de alquilação do benzeno, e posterior desidrogenação para obtenção de estireno, pode ser genericamente representado pelas seguintes equações:¹

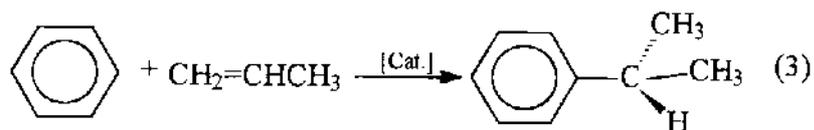


($\Delta H = -113 \text{ kJ/mol}$)



($\Delta H = 121 \text{ kJ/mol}$)

O cumeno, ou isopropilbenzeno, tornou-se um importante intermediário após a descoberta da conversão deste composto a fenol e acetona (processo Hock), que tem sido utilizado pela indústria desde os anos cinquenta. Tal composto é obtido exclusivamente através da alquilação de benzeno utilizando-se propeno como agente alquilante. A reação pode ser processada tanto em fase líquida como em fase gasosa e, assim como na etilação, utilizam-se sistemas Friedel-Crafts ou doadores de prótons como catalisadores. As condições de reação para a alquilação com propeno são mais brandas do que aquelas utilizadas na etilação, uma vez que o propeno é mais facilmente protonado.



($\Delta H = -113 \text{ kJ/mol}$)

O cicloexano foi inicialmente obtido por destilação fracionada de frações de gasolina bruta, no entanto, com apenas 85% de pureza. Com a isomerização simultânea de metilciclopentano para cicloexano, pode-se atingir uma pureza de aproximadamente 98%. Devido ao crescimento na demanda de cicloexano como matéria prima para os nylons 6 e 6,6, 80-85% do cicloexano utilizado passou a ser obtido a partir da hidrogenação do benzeno.



($\Delta H = 214 \text{ kJ/mol}$)

1.2 Ativação de oxigênio molecular utilizando-se complexos de metais de transição

A participação direta de oxigênio molecular em reações de oxidação de compostos aromáticos, utilizando-se metais de transição, é frequentemente chamada de ativação do oxigênio molecular. O exemplo melhor conhecido de transferência de oxigênio molecular para um substrato orgânico é a oxidação de etileno para óxido de etileno, em fase gasosa, sobre um catalisador de prata, para a qual tem-se sugerido a participação de um complexo prata-oxigênio molecular.⁵

As reações envolvendo substratos orgânicos e oxigênio molecular em seu estado fundamental (tripleto), são proibidas pela conservação de spin. Contudo, tais restrições podem ser contornadas através da utilização de metais de transição, os quais, como é sabido, formam adutos estáveis com oxigênio molecular.⁶⁻²³

1.2.1 Fixação de oxigênio molecular

A complexação reversível de oxigênio molecular por sais de cobalto(II) é conhecida desde o século dezenove.²⁴ O primeiro exemplo de um quelato sintético contendo oxigênio molecular, é o bis(salicilaldeído etilenoimina) (Salen) (figura 3), o precursor de uma série de complexos, bases de Schiff, que se combinam reversivelmente com o oxigênio molecular.

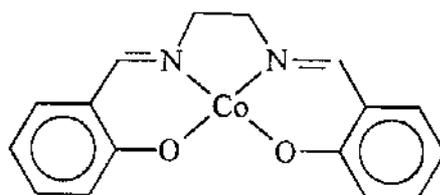


Figura 3. Estrutura do complexo bis(salicilaldeído etilenoimina).

Desde a descoberta original das propriedades de transporte de oxigênio, conferidas aos complexos de Co(II) (Salen)²⁵, uma grande variedade de complexos análogos de dioxigênio têm sido caracterizados,¹⁸⁻²² geralmente como complexos 2:1 μ -peroxo, tais como:

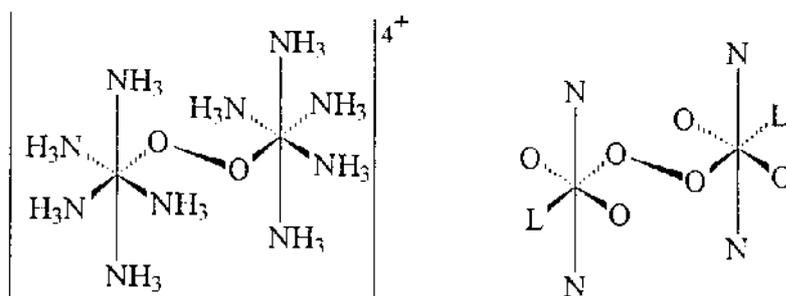


Figura 4. Exemplos de complexos do tipo 2:1 μ -peroxo.

onde, L=dimetilformamida, piridina, etc. Também são conhecidos complexos oxigenados de Co(II), que possuem propriedades paramagnéticas.^{26,27}

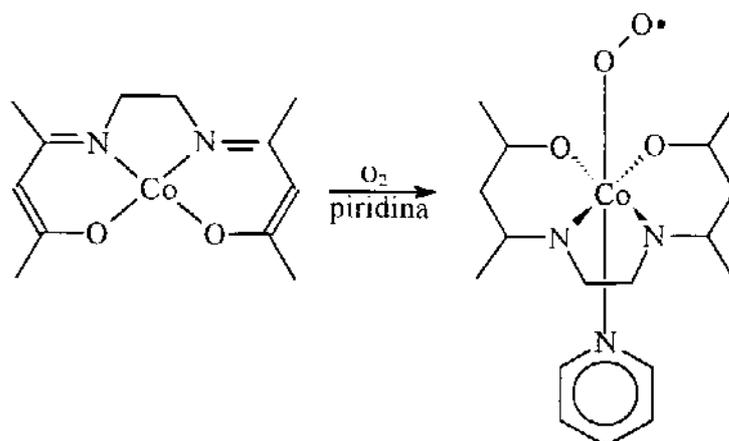


Figura 5. Exemplo de complexos de Co(II) com propriedades paramagnéticas.

Em 1963, Vaska²⁸ apresentou o primeiro exemplo de um complexo de metal de transição, reversível e mononuclear, com oxigênio molecular. Desde então, uma grande variedade de complexos de elementos do grupo VIII (Co, Ir, Rh, Ru, Os, Ni, Pd e Pt), diamagnéticos, mononucleares e estáveis, têm sido preparados e caracterizados.⁶⁻¹⁸ Alguns exemplos deste tipo de complexo são apresentados a seguir (figura 6).

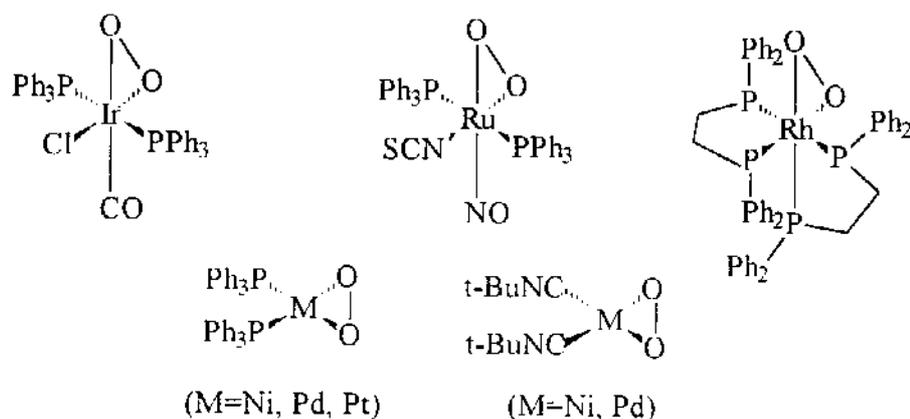


Figura 6. Complexos de oxigênio molecular com metais de transição do grupo VIII.

Os complexos do tipo M-O₂ possuem considerável importância, por duas razões principais. Em primeiro lugar, estudos de modelos para complexos envolvendo oxigênio molecular e metais de transição devem fornecer um melhor entendimento dos processos de transporte de oxigênio na natureza, tal como o efetuado pela hemoglobina.^{19, 20, 23}

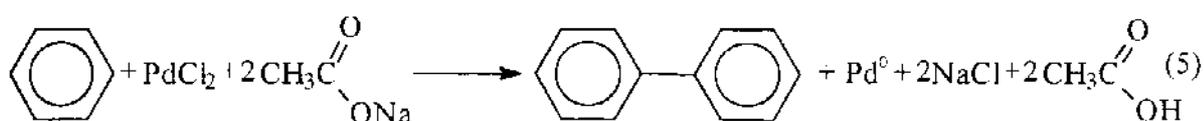
Em segundo lugar, as reações envolvendo este tipo de complexo podem acarretar a descoberta de novos processos de oxidação de substratos orgânicos através da ativação de oxigênio molecular por metais de transição.

1.3 Oxidação de aromáticos

Devido ao fato das reações de oxidação de compostos benzenóides ocorrerem com certa dificuldade, torna-se necessário utilizar condições de reação mais drásticas. Em condições tão severas, o controle deste tipo de reação é muitas vezes inviável, visto que os produtos de oxidação formados a partir do benzeno são oxidados mais rapidamente do que o substrato original. Isto se deve à ativação do anel aromático causada pela entrada dos substituintes. Apesar destas dificuldades, várias reações de substituição aromática oxidativa envolvendo íons metálicos, tais como Fe(II), Pb(IV), Ce(IV), Mn(III), Hg(II) e Pd(II), como catalisadores, têm sido investigadas.^{29,30}

1.3.1 Acoplamento oxidativo

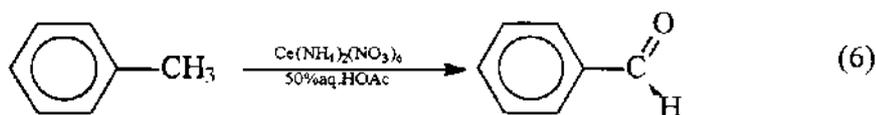
R. van Helden e G. Verberg,³¹ em 1965, verificaram a influência de Pd(II), em ácido acético, no acoplamento oxidativo de compostos aromáticos formando biarilas. Tais estudos foram fundamentados na conhecida decomposição do complexo etileno-cloro de paládio ($\text{PdCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$) em solução aquosa, formando acetaldeído e paládio metálico, e no processo Wacker para obtenção de acetato de vinila, onde o complexo alilpaládio é decomposto na presença de íons acetato, sendo o paládio metálico reoxidado com ar na presença de um grande excesso de cobre. Estes autores verificaram, que quando benzeno reage com uma solução de PdCl_2 e NaOAc a 90°C , observa-se a formação de Pd metálico e bifenila, de acordo com a equação abaixo:

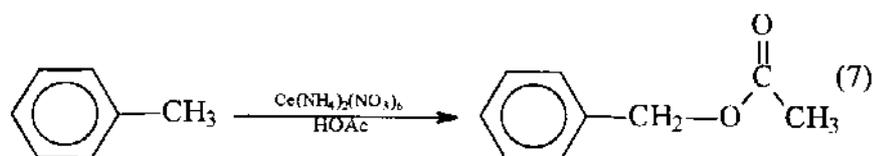


Em 1978, I.V. Kozhevnikov e K.I. Matveev³² estudaram reações de acoplamento oxidativo de aromáticos, em fase líquida, produzindo suas respectivas biarilas. As reações foram conduzidas em presença de diferentes complexos de metais de transição, dando-se ênfase aos sais de Pd(II), que constituem o grupo de reações mais importante desta classe. Estudos realizados subsequentemente mostraram que a distribuição de produtos deste tipo de reação depende das condições utilizadas, sendo possível obter-se juntamente com biarilas, produtos como fenóis e acetatos de fenila.

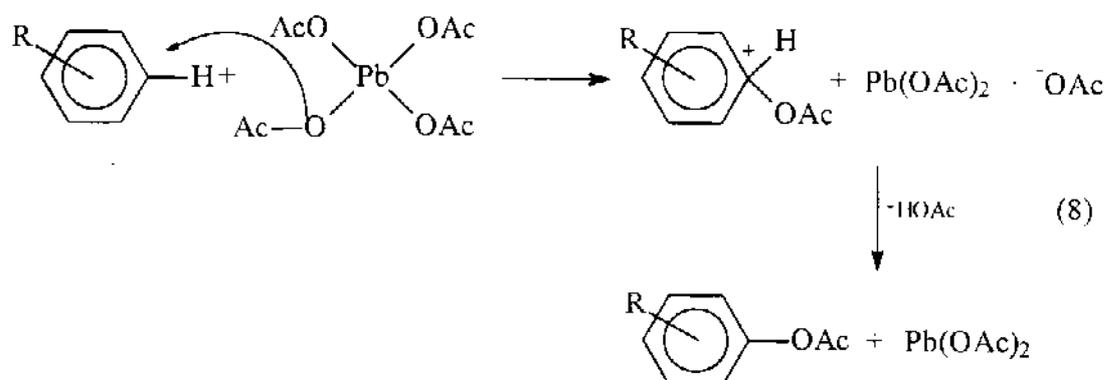
1.3.2 Acetoxilação

Em 1965, W.S. Trahanovsky e L.B. Young³³ publicaram um trabalho onde, sob determinadas condições, tolueno e derivados deste são oxidados a seus respectivos benzaldeídos, álcoois benzílicos e acetatos de benzila, utilizando-se nitrato cérico amoniacal como oxidante e, como solventes, uma mistura ácido acético/água(1:1) e ácido acético anidro.





Neste mesmo período, D.R. Harvey e R.O.C. Norman³⁴ estudaram as reações de tetraacetato de chumbo ($\text{Pb}(\text{OAc})_4$) com benzenóides em ácido acético. Esses autores observaram que, a 80°C , benzeno não reage com tetraacetato de chumbo. No entanto, quando o sistema é mantido à temperatura de refluxo ($\sim 120^\circ\text{C}$), a reação produz tolueno e seus derivados, não sendo observada a formação de acetato de fenila. Tolueno reage com $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, a 80°C , produzindo acetato de benzila e benzaldeído com bons rendimentos. Produtos de acetoxilação ou metilação do anel aromático não foram detectados. Nitrobenzeno reage com $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ apenas na temperatura de refluxo da mistura reacional, obtendo-se os isômeros o-, m- e p-nitrotoluenos. Também não foram observados produtos de substituição do anel aromático. Anisol reage com $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, a 80°C , resultando em o- e p-acetoxianisol, não sendo observada a formação de produtos de metilação, nem do isômero meta do acetoxianisol. Através da análise destes resultados, os autores acima referidos sugerem que a acetoxilação do anel aromático ocorre através de um mecanismo similar ao representado pela equação 8:

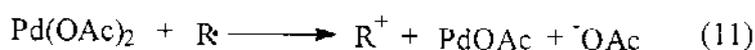
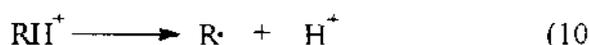


Não tem sido evidenciada a participação de radicais livres na reação inicial entre $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ e os compostos benzenóides. No entanto, a temperaturas elevadas $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ pode sofrer auto-homólise, produzindo radicais metila que, conseqüentemente, levam à formação de produtos de metilação dos compostos benzenóides.

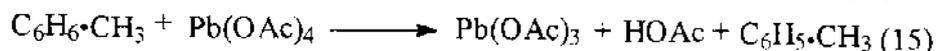
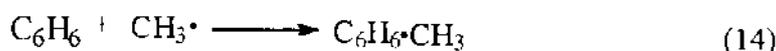
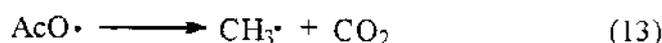
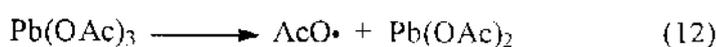
J.M. Davidson e C. Triggs³⁰ estudaram a acetoxilação de benzeno, tolueno e hexametilbenzeno, utilizando tetraacetato de chumbo e acetato de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) como oxidantes. Tais autores observaram que $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, na ausência de oxigênio e à

temperatura de 20°C, reage com benzeno e tolueno, sendo necessárias 50 horas para que a reação se complete. Contudo, sob condições similares, mas a temperaturas mais elevadas (80 e 118°C), a reação torna-se mais rápida.³⁵ Esses autores observaram que benzeno reage com Pd(OAc)₂ em ácido acético a 100°C, na presença de acetato de sódio (NaOAc) 2M, produzindo acetato de fenila e bifenila em quantidades aproximadamente iguais. Similarmente, tolueno e xileno produzem acetatos de benzila e metilbenzila, respectivamente, como produtos principais. Para estes substratos, a acetoxilação da cadeia lateral é fortemente favorecida em relação à acetoxilação do núcleo aromático.

Com Pb(OAc)₄, na ausência de um nucleófilo, tal como NaOAc, utilizando-se benzeno como substrato, são favorecidas as reações de metilação do anel aromático. No entanto, utilizando-se tolueno, observa-se principalmente a formação de produtos decorrentes da acetoxilação da cadeia lateral, obtendo-se acetatos de benzila e metilbenzila como produtos de reação. Foi observado, neste processo, que oxigênio inibe ambos os tipos de acetoxilação, isto é, no núcleo aromático e na cadeia lateral. Os mecanismos propostos pelos autores para oxidação de hidrocarbonetos aromáticos com acetato de paládio e tetraacetato de chumbo podem ser representados pelas seguintes equações:



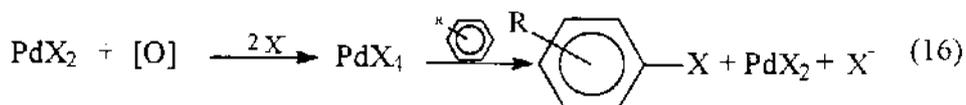
* onde R=Aromático



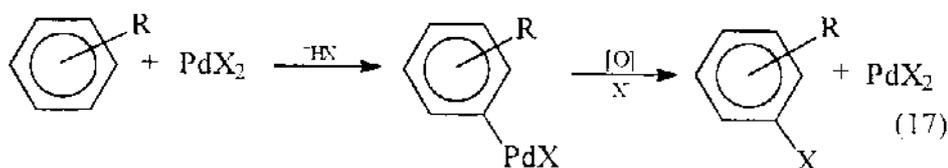
Em 1970, P.M. Henry²⁹ estudou a oxidação de aromáticos e mercuratos de compostos aromáticos na presença de Pd(II) e diferentes metais de transição, nucleófilos (X⁻), tais como acetato de lítio (LiOAc), e oxidantes como: dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), pentóxido de crômio (CrO₅), permanganato de potássio (K₂MnO₄) e outros. Henry verificou que Pd(II), na presença de nucleófilos em concentrações adequadas, oxida compostos aromáticos resultando em produtos de acoplamento oxidativo. No

entanto, se certos oxidantes são adicionados à mistura reacional, a distribuição de produtos muda completamente, passando-se a produzir principalmente produtos oriundos de substituições nucleofílicas sobre o anel aromático. Baseado nos resultados obtidos em seu trabalho, que indicam a não participação de radicais livres nesta reação, Henry propõe dois possíveis mecanismos para a reação de substituição nucleofílica sobre o complexo aril-paládio.

Mecanismo I



Mecanismo II



1.3.3 Compostos fenólicos

Os derivados fenólicos, tais como fenol, resorcinol, o-, m- e p-cresóis, e outros, constituem um importante grupo de intermediários utilizados pela indústria química.¹ O fenol, segundo principal derivado do benzeno em volume de consumo, teve uma produção, em 1991, de $4,6 \times 10^6$ ton, obtidas principalmente via cumeno (processo Hock). Desta produção, 38% foram utilizada na produção de resinas fenólicas, 21% na obtenção de bisfenol-A, 15% na produção de ε-Caprolactama e 26% na obtenção de outros compostos, tais como ácido adípico, alquilfenóis, clorofenóis, etc.¹

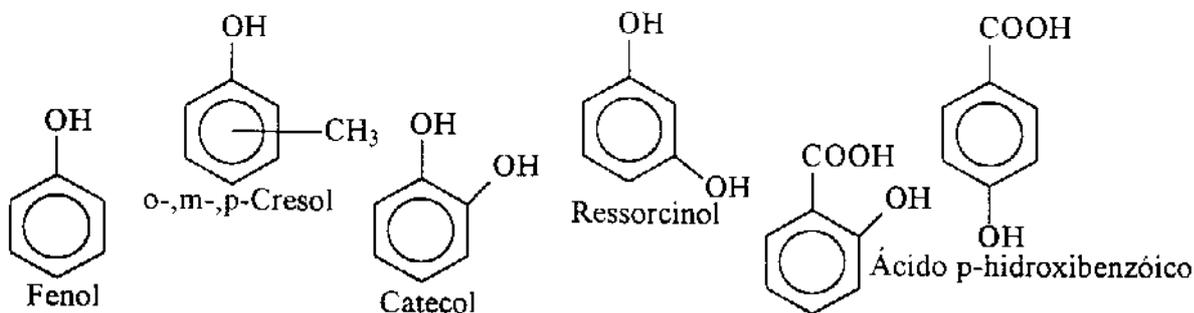


Figura 7. Derivados fenólicos do benzeno.

1.3.4 Síntese de fenol

O fenol pode ser obtido, essencialmente, através de dois caminhos, sinteticamente, utilizando-se benzeno como material de partida, ou por isolamento de materiais betuminosos, como carvão e liquores de lavagem de gasolina craqueada. A produção deste composto por isolamento direto é quase insignificante quando comparada à produção de fenol por rotas sintéticas. Como a oxidação direta de benzeno para fenol é, na maioria das vezes, uma rota economicamente inviável, apenas processos indiretos, isto é, envolvendo mais do que uma única etapa, têm sido implementados para síntese deste composto. Várias rotas para síntese indireta de fenol têm sido desenvolvidas, sendo que apenas cinco delas são economicamente atrativas:

1- Processo clássico de sulfonação, tendo como substrato benzeno e como intermediário o ácido benzenossulfônico;

2- Processo Dow e Bayer (hidrólise alcalina), utiliza benzeno como material de partida produzindo clorobenzeno como intermediário;

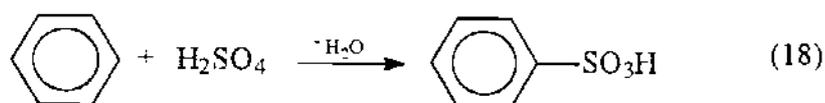
3- Processo Dow e California Research, aplica tolueno como substrato e tem como intermediário o ácido benzóico;

4- Processo Scientific Design, utiliza ciclohexano como substrato, obtendo-se uma mistura ciclohexano/ciclohexanona como intermediários de reação;

5- Processo Hock, baseado na reação de alquilação de benzeno com propeno, tem como intermediário isopropilbenzeno (cumeno);

O processo de sulfonação clássico tem a vantagem, com relação aos outros métodos de preparação de fenol, de utilizar plantas com pequena capacidade (abaixo de 4000 ton por ano). O processo pode ser operado desde que haja mercado para os subprodutos formados, principalmente Na_2SO_3 , sendo que as plantas utilizadas neste processo são simples e utilizáveis em outros processos químicos. O fenol é obtido em quatro etapas consecutivas:

1- sulfonação do benzeno a 110-150°C, com excesso de H_2SO_4 ou oleum ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$);



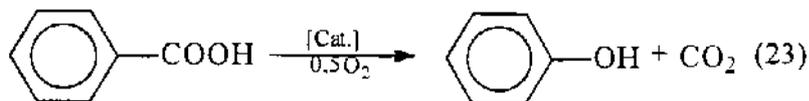
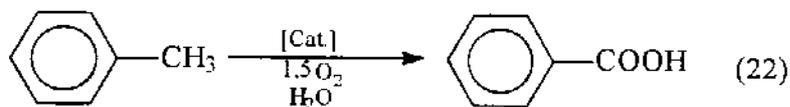
2- neutralização do ácido benzenossulfônico e do excesso de H_2SO_4 com Na_2SO_3 ;



3- reação do sal de sódio com NaOH fundido, a 320-340°C, formando fenolato de sódio e sulfito de sódio;

4- finalmente, o fenol é obtido pela acidificação com SO_2 em água;

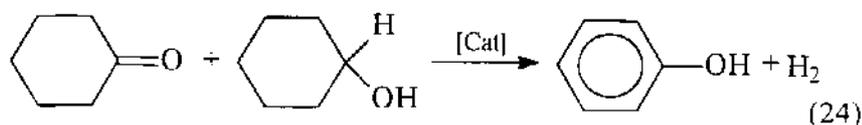
formando-se o fenol. O ácido benzóico, que é o intermediário da reação, pode ser obtido a partir do tolueno por vários caminhos. Por exemplo, a Dow oxida tolueno em fase líquida com ar a 110-120°C e 2-3 bar de pressão, na presença de sais de cobalto.



O ácido benzóico não é precursor apenas do fenol. Ele também tem importância relativa como intermediário na rota denominada Sni Viscosa, para síntese de ϵ -caprolactama e no processo conhecido como Henkel para obtenção de ácido tereftálico. Esse composto é ainda utilizado na manufatura de corantes e perfumes e como agente auxiliar na indústria de borracha.¹

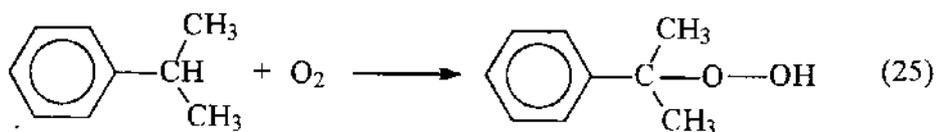
Na segunda etapa para síntese de fenol a partir de tolueno, o ácido benzóico purificado é oxidescarboxilado para fenol através de fusão ou utilizando-se solventes de alto ponto de ebulição, a 220-250°C, na presença de uma mistura de vapor d'água/ar, sais de cobre e outros promotores. A seletividade total obtida é de 70-80%.¹

No processo para obtenção de fenol desenvolvido pela Scientific Design, a mistura ciclohexanol/ciclohexanona, resultante da oxidação de ciclohexano, é desidrogenada para fenol a 400°C.

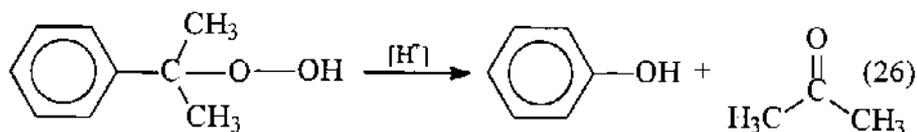


Neste processo utilizam-se catalisadores de metais nobres, tais como Pt/carvão vegetal ou Ni-Co. Desde que o fenol produzido forma uma mistura azeotrópica com a ciclohexanona, torna-se necessário extrair o produto desejado.¹

A síntese de fenol via cumeno, isto é, através da clivagem próton-catalisada do cumeno-hidroperóxido para fenol e acetona, foi descoberta por Hock e Lang em 1944. A manufatura de fenol e acetona através deste processo é baseada na oxidação de cumeno para cumeno-hidroperóxido, com a subsequente clivagem em meio ácido para os dois produtos anteriormente citados.¹



(DH=-117kJ/mol)



(DH=-252kJ/mol)

O cumeno obtido da propilação de benzeno pode ser oxidado a cumeno hidroperóxido em uma emulsão contendo Na_2CO_3 em pH=8,5-10,5, a 90-130°C e 5-10bar de oxigênio, ou em fase homogênea a 120°C. Esses processos utilizam sais de Cu, Mn ou Co como catalisadores. A conversão desta etapa é limitada a 35-40%, para que sejam evitadas as reações laterais. A etapa de clivagem é conduzida também em fase homogênea, com 0,1-2% de H_2SO_4 , a 60-65°C em acetona, de acordo com o processo Hercules, ou em fenol, tal como no processo Rhône-Poulenc. A Phenolchemie opera um processo bifásico com 40% de H_2SO_4 a aproximadamente 50°C.¹

1.3.5 Possíveis desolvimentos na manufatura de fenol

O desenvolvimento em potencial para os processo de síntese de fenol deverá seguir, basicamente, duas direções: a otimização das rotas de síntese atualmente conhecidas e desenvolvimento de novos processos utilizando matérias primas de baixo custo e tecnologias recentes. Em ambos os casos, o desenvolvimento tecnológico para manufatura de fenol encontra-se atado à pesquisa de métodos indiretos para obtenção deste composto, pois a oxidação direta de benzeno para fenol não possui ainda muitos atrativos econômicos. A versatilidade dos intermediários utilizados nas rotas sintéticas indiretas, juntamente com o potencial econômico dos subprodutos e co-produtos obtidos por essas vias, torna o primeiro tipo de síntese de fenol mais interessante, no momento.¹

Muitas indústrias têm investigado a reação de acetoxilação de benzeno, isto é, a oxidação de benzeno em ácido acético, utilizando Pd como catalisador, como alternativa para a oxicloração. O fenol é obtido por hidrólise ou termólise, a partir do intermediário acetato de fenila. Entretanto, esta rota não tem sido comercialmente utilizada. Em alguns trabalhos realizados em ácido acético, na presença de nucleófilos adequados, tais como acetatos de sódio, lítio ou potássio, obtém-se acetato de fenila, mas os números de turnover são muito reduzidos (<5)²⁹, e paládio metálico precipita após algum tempo de reação.³⁰

Em publicações mais recentes, obtém-se fenol, com números de turnover de 12, quando se utiliza 1,10-fenantrolina como ligante estabilizante, em presença de

monóxido de carbono para evitar a formação de bifenila.^{36,37} Se a concentração de acetato de paládio for reduzida para 1×10^{-3} mol%, números de turnover maiores do que 500 podem ser obtidos.³⁸ No entanto, a quantidade de fenol produzida é muito reduzida.

Heteropoliácidos de vanádio e molibdênio também podem ser utilizados como agentes oxidantes, para oxidar diretamente o benzeno, em presença de um catalisador de paládio. Enquanto que na presença de um nucleófilo, fenol e acetato de fenila são obtidos como produtos principais, com números de turnover baixos (4,2)³⁹, na ausência deste, observa-se bifenila como principal produto, com um número de turnover de 23.

Em presença de ar, hidrogênio como gás redutor, e sais de paládio e cobre suportados como catalisadores, benzeno pode ser oxidado à temperatura ambiente.^{40,41} Por outro lado, os rendimentos obtidos são muito reduzidos.

Como visto anteriormente, a versatilidade e o potencial econômico dos intermediários utilizados nos processos indiretos para obtenção de fenol tornam este tipo de rota sintética mais interessante do que aquelas onde o benzeno é diretamente oxidado ao produto de interesse. Apesar das dificuldades encontradas neste último tipo de síntese, tais como condições relativamente drásticas e formação de vários produtos laterais, a oxidação direta de benzeno a fenol encontra-se em estágio de desenvolvimento, podendo tornar-se, futuramente, um processo economicamente viável, o qual deverá substituir as rotas de síntese indiretas convencionalmente utilizadas pelas indústrias produtoras de fenol.

2 OBJETIVOS

A pesquisa destinada ao desenvolvimento da síntese de fenol é ainda mais efetiva no sentido do aperfeiçoamento das rotas já utilizadas, ou mesmo na criação de rotas indiretas alternativas, do que no sentido da descoberta de processos onde o fenol é obtido diretamente a partir da oxidação de benzeno. Pretende-se demonstrar, neste trabalho, que este último tipo de reação pode vir a se tornar um método de preparação de fenol mais interessante que as vias sintéticas atualmente utilizadas pela indústria química.

Embora existam poucos dados relatados na literatura (principalmente como patentes), é evidente que a oxidação de benzeno com oxigênio molecular para acetato e fenila não é verdadeiramente catalítica, pois o paládio é irreversivelmente reduzido após alguns ciclos. Sob nosso ponto de vista, compostos simples de paládio(II) não possuem um potencial de oxidação suficientemente elevado para oxidar anéis aromáticos. Acreditamos, portanto, que a substituição aromática oxidativa seja efetuada por compostos de paládio(IV), os quais são reduzidos para paládio(II). Isso explicaria o fato do sistema, após alguns ciclos catalíticos, perder sua atividade, com a formação de paládio metálico. Dessa forma, torna-se necessário encontrar um nucleófilo adequado, tais como os acetatos de lítio, sódio e potássio e um oxidante com potencial de oxidação suficientemente elevado, tais como acetato de chumbo(IV), óxido de manganês(IV), óxido de cromo(VI), dicromato de potássio e outros, para efetuar a oxidação do anel aromático.

Encontrados os melhores nucleófilo e agente oxidante, pretende-se realizar a otimização das condições da reação no sentido de se obter números de *turnover* cada vez mais elevados, com a melhor seletividade com relação ao fenol, nas condições mais brandas possíveis.

Após a otimização do sistema, pretende-se, através de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa, caracterizar os produtos resultantes de reações laterais. Também estão planejados estudos dos processos de sobre-oxidação realizando-se experimentos onde utilizando fenol, acetato de fenila e bifenila como substratos, com a finalidade de entender melhor o mecanismo de formação desses produtos e assim, poder controlar com maior eficiência a produção das substâncias indesejadas. Pretendemos, ainda, realizar experimentos em presença de promotores e inibidores radicalares, tais como brometo de amônio e água, respectivamente, com a finalidade de esclarecer o mecanismo desta reação.

3 EXPERIMENTAL

As condições de reação, inicialmente utilizadas neste trabalho, foram determinadas, principalmente, a partir de condições apresentadas em duas publicações^{29,30}, juntamente com algumas informações encontradas em patentes.⁴⁴⁻⁴⁶

3.1 Estudos Preliminares

Em um balão de três bocas, com capacidade de 50 mL, equipado com agitador magnético, à temperatura ambiente, adicionou-se 0,5 mmol (0,11 g) de acetato de paládio, 10 mmol de oxidante, 12 mmol de nucleófilo, 100 mmol (7,8 g) de benzeno, 400 mmol (~23 mL) de ácido acético e 50 mmol (5,1 g) de anidrido acético. Esta mistura foi agitada por aproximadamente 10 min, até a completa solubilização dos sólidos. Ao balão foi acoplado um condensador de refluxo, um tubo para borbulhamento de oxigênio molecular e um termômetro. Mergulhou-se o balão em banho de óleo previamente aquecido a ~110°C e após 5 min iniciou-se o borbulhamento de oxigênio (fluxo ~ 0,2 mLs⁻¹), deixando-se sob refluxo durante um período de 24 h. Um esquema da aparelhagem utilizada é apresentado pela figura 8:

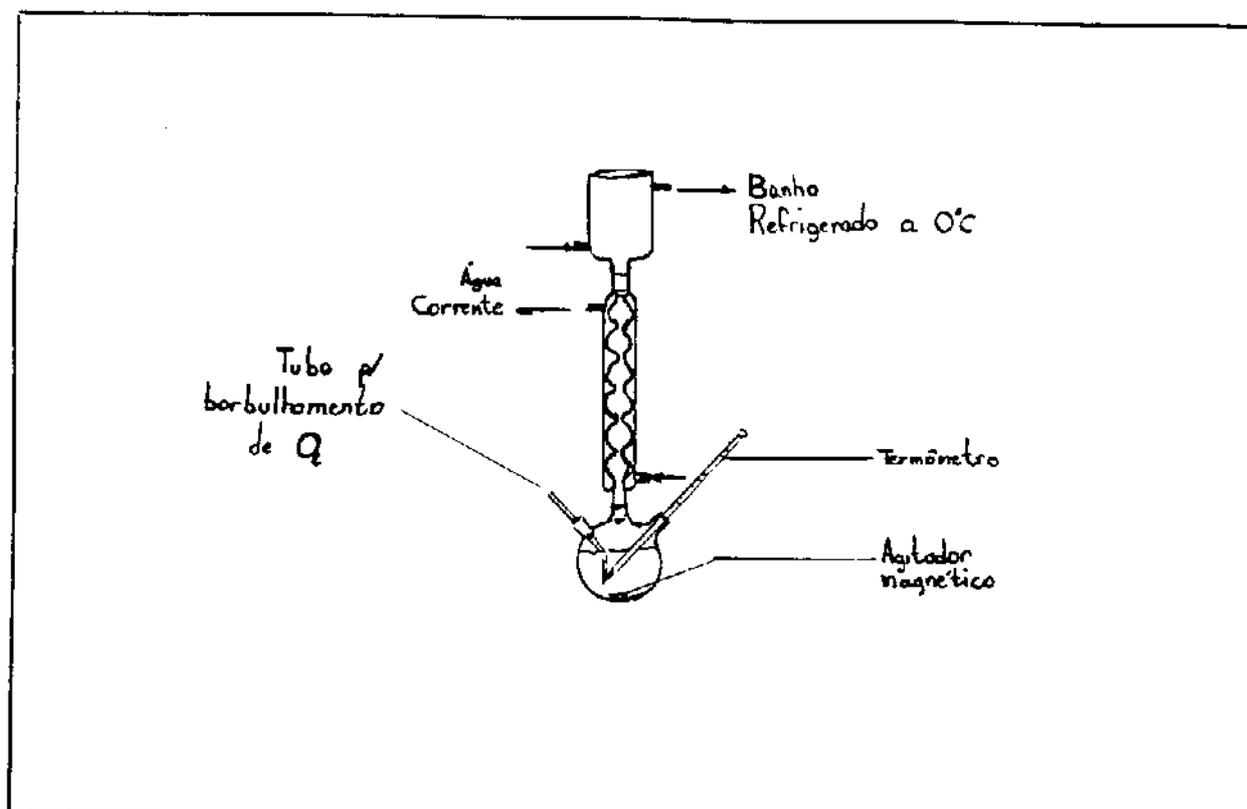


Figura 8. Esquema da aparelhagem utilizada nos experimentos preliminares.

3.1.1 Análises por cromatografia a gás

Os sólidos formados durante a reação foram eliminados através de filtração comum e a solução resultante foi analisada por cromatografia gasosa utilizando-se um volume de amostra de 0,1 μL . A quantificação dos produtos (fenol, acetato de fenila e bifenila) foi efetuada através da comparação das áreas dos sinais cromatográficos com uma curva de calibração, construída com os compostos puros, utilizando-se tolueno (0,10 mL) como padrão interno. As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás CG 37 equipado com um programador linear de temperatura modelo CG 23M e uma coluna empacotada de 3m x 1,8" (OV-101 sobre chromossorb W-HP), acoplado a um detector de ionização em chama (FID). As condições cromatográficas utilizadas nas análises são apresentadas a seguir:

TABELA 1. Condições utilizadas nas análises por cromatografia a gás

Fluxo de ar	7 mL.s ⁻¹
Fluxo de H ₂	0,5 mL.s ⁻¹
Fluxo de N ₂	0,5 mL.s ⁻¹
Temperatura da Coluna Inicial	20°C
Temperatura da Coluna Final	170°C
Temperatura do Vaporizador	250°C
Temperatura do Detector	250°C
dT/dt	10°C.min ⁻¹

Após 5 min a 20°C, iniciou-se o gradiente de temperatura da coluna na taxa de 10°C min⁻¹, elevando-se a mesma até 170°C, onde foi mantida por 10 min. Um cromatograma típico pode ser visto no apêndice A.

3.2 Experimentos sob pressão de oxigênio molecular utilizando-se um reator com agitação magnética

Em um copo de vidro com capacidade de 100 mL, introduziu-se 0,5 mmol (0,11 g) de acetato de paládio, as quantidades desejadas de oxidante e nucleófilo, 100 mmol (7,8 g) de benzeno, 400 mmol (~23 mL) de ácido acético e 50 mmol (5,1 g) de anidrido acético. A mistura foi agitada durante aproximadamente 10 min, até a solubilização completa dos sólidos. O copo foi então introduzido em uma autoclave de aço, evitando assim o contato dos reagentes, relativamente corrosivos, com as paredes da mesma, a qual foi devidamente fechada. Sob agitação, pressurizou-se o sistema com oxigênio molecular na pressão indicada e mergulhou-se o mesmo em um banho de óleo previamente aquecido na temperatura desejada. A mistura reacional permaneceu sob agitação durante 24 h. Terminada a reação, despressurizou-se a autoclave e filtrou-se a

mistura reacional, sendo a solução resultante analisada por cromatografia gasosa, como nos experimentos preliminares. Um esquema do equipamento utilizado é apresentado a seguir (figura 9):

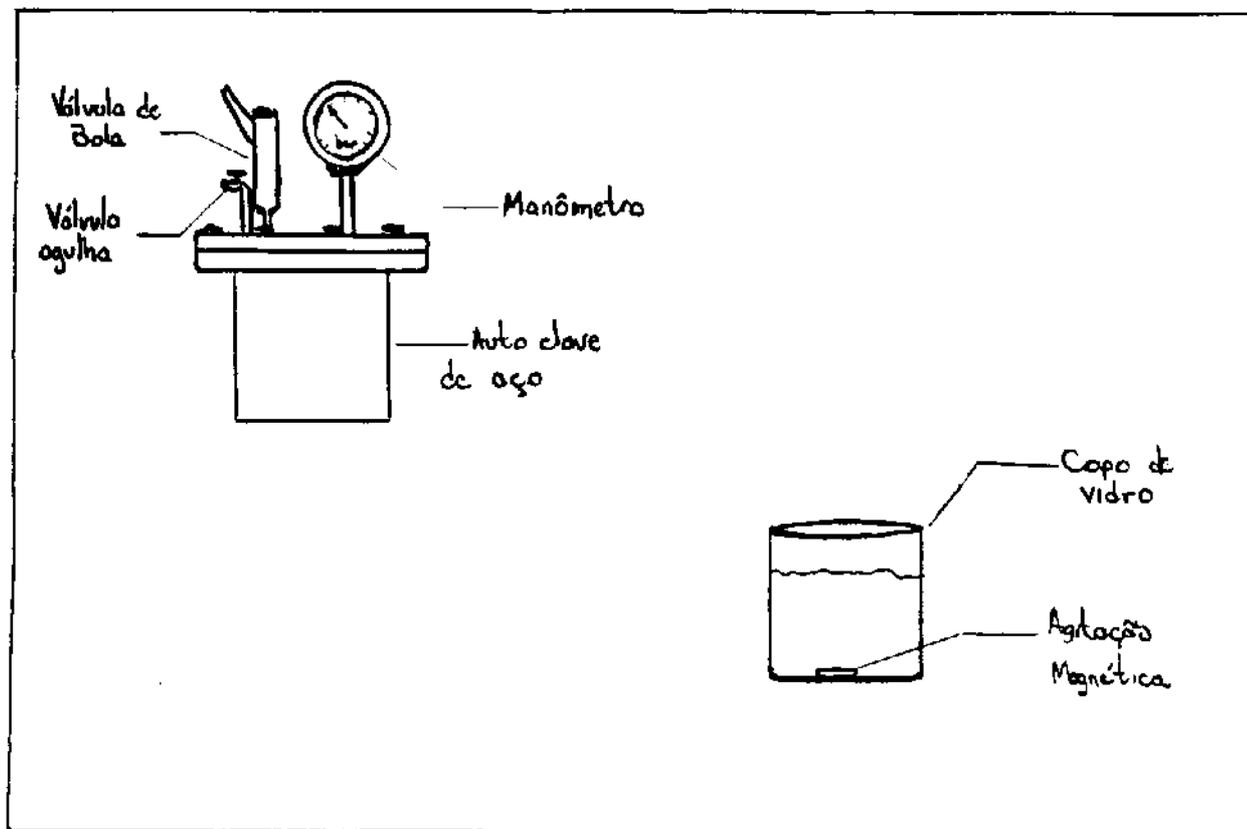


Figura 9. Esquema da aparelhagem utilizada nos experimentos efetuados sob pressão de oxigênio com agitação magnética.

3.2.1 Análises por cromatografia a líquido

Os produtos da reação foram analisados através de cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE), utilizando-se um cromatógrafo líquido Waters série 991 equipado com fotodiodo de array, duas bombas Waters 510, um controlador automático de gradiente modelo 680 e uma coluna do tipo radial-pak cartridge 5NVC184. A quantificação foi efetuada através da comparação com uma curva de calibração previamente construída com padrões das substâncias puras (fenol, acetato de fenila e bifenila). As amostras utilizadas nestas análises foram preparadas diluindo-se a solução filtrada obtida em cada experimento em uma solução 1:1 metanol/água. Um cromatograma tipicamente obtido neste tipo de análise é apresentado no apêndice A. As condições cromatográficas aplicadas em tais análises são apresentadas a seguir:

TABELA 2. Condições utilizadas nas análises por cromatografia a líquido de alta eficiência.

Tempo (min.)	Fluxo (mL.min. ⁻¹)	% Metanol	% Água
Inicial	0,40	50	50
4,00	0,50	60	40
7,00	0,60	70	30
9,00	0,70	80	20
14,00	0,80	100	0

3.3 Experimentos sob pressão de oxigênio molecular utilizando-se um reator com agitação mecânica

Colocou-se em copo de teflon, com capacidade aproximada de 90 mL, as quantidades desejadas de acetato de paládio, acetato de lítio, dicromato de potássio e anidrido acético, 100 mmol (7,8g) de benzeno e 400 mmol (~23 mL) de ácido acético. Esse copo foi introduzido em um mini reator Parr modelo 4560 equipado com um controlador de temperatura Parr modelo 4842, que foi devidamente fechado. Sob constante agitação, pressurizou-se lentamente o sistema até a pressão necessária para a execução de cada experimento. Atingida tal pressão a mistura permaneceu sob agitação mecânica durante 10 min. afim de garantir a solubilização dos sólidos e do oxigênio molecular. Devido à queda de pressão provocada pela solubilização do oxigênio, o sistema foi novamente pressurizado até a pressão indicada. O sistema foi então aquecido, na taxa de $\sim 6^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, à temperatura desejada, permanecendo sob agitação (600 rpm) durante o tempo de reação necessário em cada ensaio realizado neste sistema. Um esquema representando o equipamento utilizado é apresentado pela figura 10. Os produtos foram analisados por cromatografia líquida, como descrito no item 3.2.1.

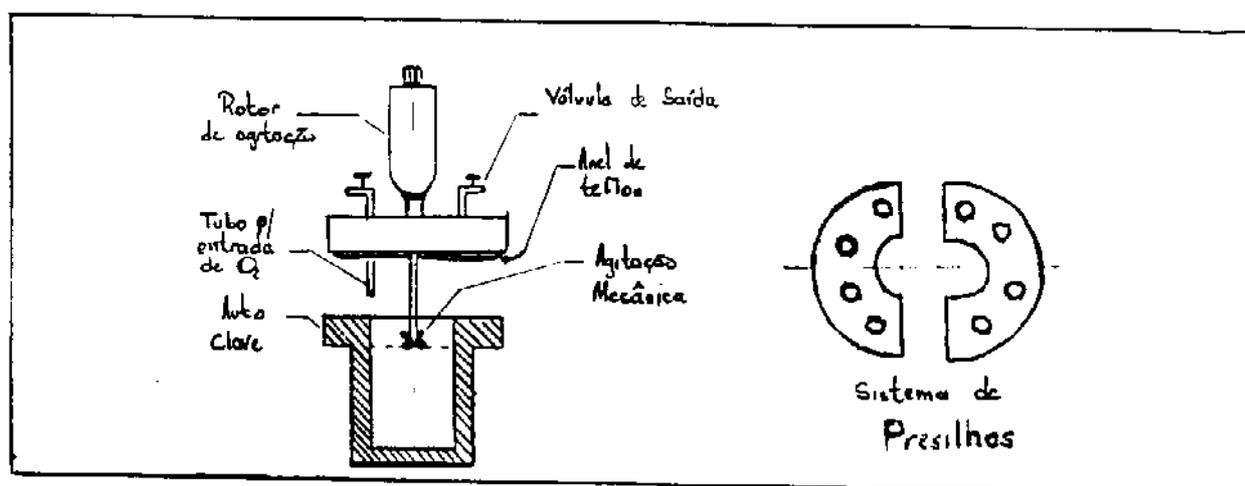


Figura 10. Esquema do equipamento utilizado nos experimentos realizados sob pressão com agitação mecânica.

3.4 Estudos semiquantitativos

Nesta etapa do trabalho, efetuamos uma semiquantificação dos produtos resultantes da reação em questão, combinando-se técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência e cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa, com a finalidade de se obter uma estimativa da quantidade de benzeno convertida, e ainda, efetuar a caracterização dos principais produtos formados neste processo.

3.4.1 Efeito da adição de inibidores e promotores radicalares na oxidação direta de benzeno

Os ensaios desta etapa do trabalho foram realizados como no item 3.3, utilizando-se 0,2 mmol de acetato de paládio, 10 mmol de acetato de lítio, 0,4 mmol de dicromato de potássio, 100 mmol (7,8 g) de benzeno e as quantidades dos promotores e inibidores radicalares, neste caso, brometo de amônio e água, respectivamente, e as quantidades desejadas de ácido acético. Nestes ensaios utilizou-se 45 bar de oxigênio e uma temperatura de 168°C.

3.4.2 Oxidação de acetato de fenila, bifenila e fenol

Os experimentos nesta etapa do trabalho, foram realizados de maneira similar aos ensaios descritos no item 3.4.1, utilizando-se 100 mmol do substrato desejado.

3.4.3 Análises semiquantitativas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa

As amostras analisadas foram preparadas pela extração de 5,0 mL da mistura reacional com 5,0 mL de éter etílico destilado. O extrato foi tratado com sulfato de magnésio, diluído na razão 2:1 (éter/extrato) e analisado em um cromatógrafo a gás HP 5890, equipado com uma coluna do tipo ULTRA 1, acoplado a um espectrômetro de massa HP modelo 5970B. A semiquantificação dos produtos de oxidação foi realizada através da comparação com uma curva de calibração, usando-se acetilacetona como padrão interno. Um cromatograma tipicamente obtido neste tipo de análise é apresentado no apêndice A.

Sabendo-se que os resultados obtidos através de métodos multivariados só podem ser interpretados quando são conhecidos os erros envolvidos nos contrastes ou nos efeitos puros, apresentamos a seguir um exemplo de cálculo deste tipo de erro: com relação ao contraste 6 (l_6) para a resposta nPhOH(mmol), temos:

$$l_6 = R_+ - R_- \Rightarrow l_6 = (0 + 1,5 + 3,8 + 3,1) / 4 - (0 + 0,4 + 0,6 + 1,5 + 1,3) / 5$$

$$\Leftrightarrow l_6 = 1,34 \text{ mmol.}$$

As variâncias dos contrastes foram calculadas da seguinte forma:

$$V(\text{contraste}) = V(R_+ - R_-) = (1/4 + 1/5)s_p^2 = 9/20 s^2 = 9/20 \cdot 0,02 = 0,009$$

$$\Leftrightarrow V(\text{contraste}) = 0,009, \text{ onde } s_p^2 = \text{quadrado do desvio padrão encontrado para a duplicata realizada para o ensaio 6.}$$

Assim, o erro do contraste l_6 será:

$$\text{Erro } l_6 = V(\text{contraste})^{1/2} = 0,009^{1/2} = 0,095 \Rightarrow \text{Erro } l_6 = 0,1.$$

Dessa maneira, podemos expressar o valor da estimativa do efeito da variável 6, como:

$$l_6 = 1,3 \pm 0,1 \text{ mmol}$$

Cálculos semelhantes ao apresentado podem ser encontrados na literatura especializada.⁴²

3.4.5 Cálculo do número de turnover

Os valores dos números de turnover apresentados na tabela 5 foram calculados através da seguinte equação:

$$NT = \frac{\text{Quantidade de (mmol) fenol} + \text{acetato defenila} + 2 \times \text{bifenila}}{\text{Quantidade de Catalisador (mmol)}}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos Preliminares

O trabalho foi iniciado com a tentativa de obter-se fenol e/ou acetato de fenila utilizando apenas um catalisador (acetato de paládio), ácido acético como solvente e anidrido acético para eliminação de água. Tais condições, foram determinadas com base em experimentos descritos em algumas patentes.⁴³⁻⁴⁵ Observamos que, nestas condições, não há formação de produtos provenientes de reações de substituição nucleofílica no anel aromático. De acordo com a literatura,²⁹ para que tal reação ocorra é necessário que estejam presentes no meio reacional, em concentrações adequadas, um oxidante forte e um nucleófilo. Dessa maneira, estudou-se a influência de diferentes oxidantes e nucleófilos sobre a atividade catalítica do acetato de paládio.

Na primeira série de experimentos, foram efetuadas reações com diferentes nucleófilos, como acetatos de lítio, sódio, potássio e mercúrio, na presença de um oxidante forte ($K_2Cr_2O_7$). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.

TABELA 3. Efeito de diferentes nucleófilos sobre a oxidação direta de benzeno (0,5 mmol de $Pd(OAc)_2$, 100 mmol de benzeno, 10 mmol de $K_2Cr_2O_7$, 12 mmol de nucleófilo, 23 mL HOAc, 50 mmol de AcOAc, 1 bar de O_2 , 90°C, 24 h).

Nucleófilo	PhOAc (mmol)	PhOH (mmol)	PhPh (mmol)	NT
LiOAc	2,9	< 0,1	0,4	7,4
NaOAc	2,5	< 0,1	0,1	5,4
KOAc	2,2	< 0,1	0,7	7,2
Hg(OAc) ₂	0,5	< 0,1	< 0,1	1,1

PhOAc=acetato de fenila, PhOH=fenol, PhPh=bifenila, NT=número de *turnover*, AcOAc=anidrido acético.

Os acetatos de metais alcalinos favorecem fortemente a formação de PhOAc, sendo observada também a formação de bifenila e pequenas quantidades de fenol. O melhor resultado foi obtido utilizando-se acetato de lítio como nucleófilo, obtendo-se 2,9 mmol de PhOAc e 0,4 mmol de PhPh, com um número de *turnover* de 7,4.

Comparando-se os acetatos de metais alcalinos, também podemos notar que o aumento do tamanho dos cátions dos sais utilizados ($Li^+ < Na^+ < K^+$), ou seja, a diminuição da dureza desses íons, provoca uma diminuição no rendimento de acetato de fenila. Este fato pode estar relacionado com a diminuição da quantidade de espécies feniltri(acetato)paladato formada, como será posteriormente discutido.

Em seguida, estudamos o efeito de diferentes oxidantes sobre a oxidação direta de benzeno. Os resultados são apresentados na tabela 4.

TABELA 4. Efeito de diferentes oxidantes na oxidação direta de benzeno (0,5 mmol de Pd(OAc)₂, 100 mmol de benzeno, 10 mmol de oxidante, 12 mmol de LiOAc, 23 ml de HOAc, 50 mmol de AcOAc, 1 bar de O₂, 90°C, 24 h).

Oxidante	PhOAc(mmol)	PhOH(mmol)	PhPh(mmol)	NT
K ₂ Cr ₂ O ₇	2,9	< 0,1	0,4	7,4
KMnO ₄	1,4	< 0,1	0,1	3,2
CrO ₃	0,6	< 0,1	0,3	2,4
Cu(OAc) ₂	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1

PhOAc=acetato de fenila, PhOH=fenol, PhPh=bifenila, NT=número de turnover, AcOAc=anidrido acético.

Como já foi observado por Henry,²⁹ é necessário utilizar um oxidante forte para que ocorra a formação de PhOAc, a partir de benzeno, em presença de Pd(II). Acetato de cobre não é um oxidante suficientemente forte para promover tal reação, observando-se apenas a formação de traços dos produtos de oxidação. Dicromato de potássio produz o melhor rendimento com relação ao PhOAc e o melhor número de *turnover* observado neste estudo. Segundo Henry, na ausência de um oxidante adequado, o ataque de espécies nucleofílicas sobre o complexo aril-paládio, inicialmente formado, não ocorre. No entanto, o verdadeiro papel do oxidante neste tipo de reação é ainda desconhecido.

4.2 Reações sob pressão de oxigênio

4.2.1 Utilizando-se um reator com agitação magnética

Utilizando-se os reagentes nas quantidades previamente estabelecidas, fixamos a pressão de oxigênio em 15 bar (25°C) e estudamos a influência da temperatura, no intervalo de 100°C a 175°C. Os resultados desse estudo são apresentados no gráfico 1. Podemos notar que a 100°C os resultados são similares àqueles estabelecidos para as reações efetuadas sob refluxo. A 115°C, verificamos um significativo consumo de oxigênio (diminuição de 15 para 6 bar), tendo PhOH como principal produto de oxidação. Elevando-se a temperatura para 135°C, a quantidade de PhOH é maximizada, a quantidade de PhOAc sofre uma considerável redução e a quantidade de PhPh permanece aproximadamente constante. Nesta temperatura, quase todo oxigênio é consumido, observando-se uma pressão final de 2 bar (25°C) e um número de turnover de aproximadamente 20. Para temperaturas superiores a 135°C, a quantidade total dos produtos sofre uma considerável redução, chegando-se a um número de *turnover* de 9, a 175°C.

Produtos de Oxidação vs Temperatura

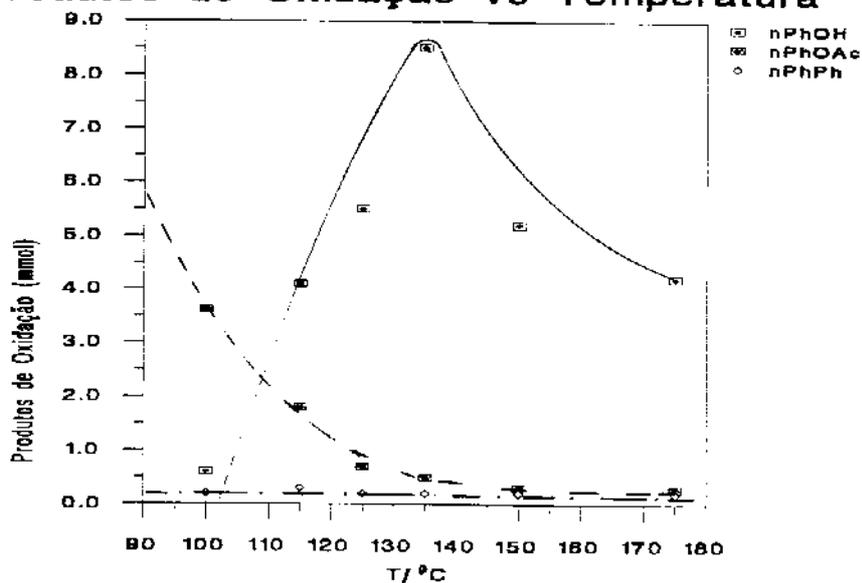


GRÁFICO 1. Produtos de oxidação em função da temperatura de reação (0,5 mmol de Pd(OAc)₂, 100 mmol de benzeno, 10 mmol de K₂Cr₂O₇, 12 mmol de LiOAc, 23 mL de HOAc, 50 mmol de AcOAc, 15 bar de O₂, 24h).

Trabalhando-se na melhor temperatura encontrada (135°C), estudamos o efeito da quantidade de nucleófilo (LiOAc) sobre a reação de oxidação do benzeno. A quantidade de oxidante utilizada neste estudo foi reduzida para 1 mmol, pois os experimentos sob pressão anteriormente realizados apresentaram um grande consumo de oxigênio. Os resultados obtidos podem ser vistos através do gráfico 2.

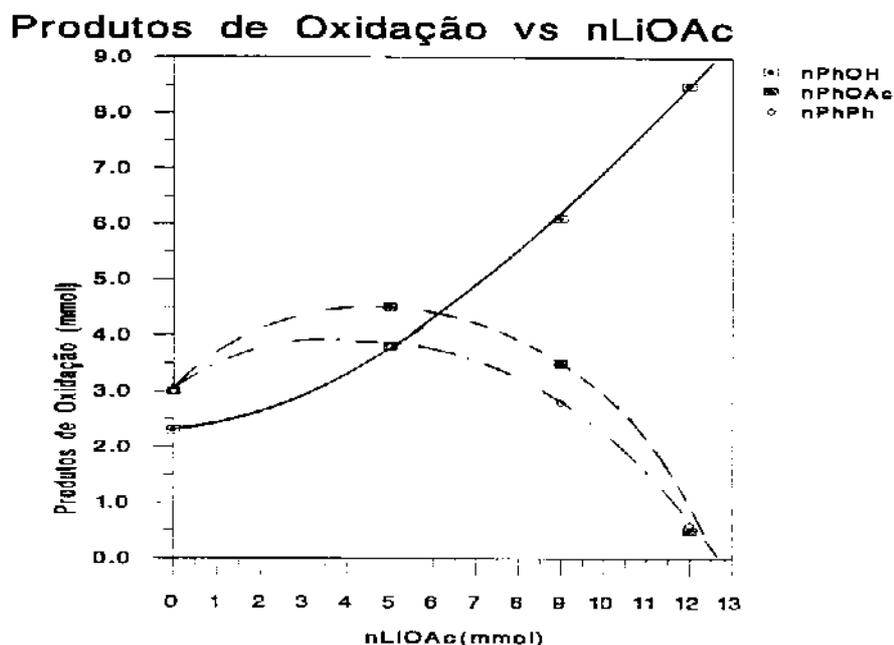
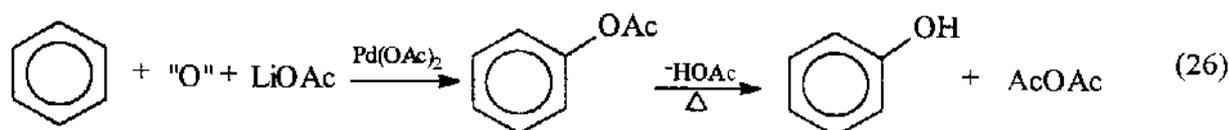


GRÁFICO 2. Produtos de oxidação em função da concentração de nucleófilo (0,5 mmol de Pd(OAc)₂, 100 mmol de benzeno, 1 mmol de K₂Cr₂O₇, 23 mL de HOAc, 50 mmol de AcOAc, 15 bar de O₂, 135°C, 24 h).

A quantidade de PhOH aumenta de maneira aproximadamente linear com o aumento da concentração de nucleófilo. Por outro lado, podemos observar que as quantidades de PhOAc e PhPh atingem seus máximos quando são utilizados 5 mmol de acetato de lítio, sofrendo uma diminuição quando a quantidade de nucleófilo ultrapassa esse valor. Como esperado, altas concentrações de acetato de lítio diminuem fortemente a quantidade de PhPh produzida. No entanto, não é claro porque o aumento da quantidade de acetato de lítio provoca um aumento na produção de PhOH e não na quantidade de PhOAc obtido. Tal fato poderia ser explicado pela formação inicial de PhOAc (vide supra, gráfico 1) que, nestas condições, sofreria decomposição térmica formando PhOH (equação 26), onde "O" é uma espécie de oxigênio ativado.



O maior número de *turnover* foi observado na reação onde se utilizou 5 mmol de acetato de lítio. Dessa forma, estudamos o efeito do aumento da pressão de oxigênio molecular sobre a oxidação de benzeno, nas condições anteriormente determinadas. Os resultados obtidos são mostrados no gráfico 3.

Elevando-se a pressão de oxigênio para 45 bar, pode-se obter um número de *turnover* de aproximadamente 40, com uma seletividade de aproximadamente 60%, com relação ao PhOH (~10mmol de PhOH), juntamente com 5 mmol de PhOAc. No entanto, o sistema perde a atividade no decorrer da reação, formando um precipitado verde, provavelmente proveniente da redução do dicromato de potássio.

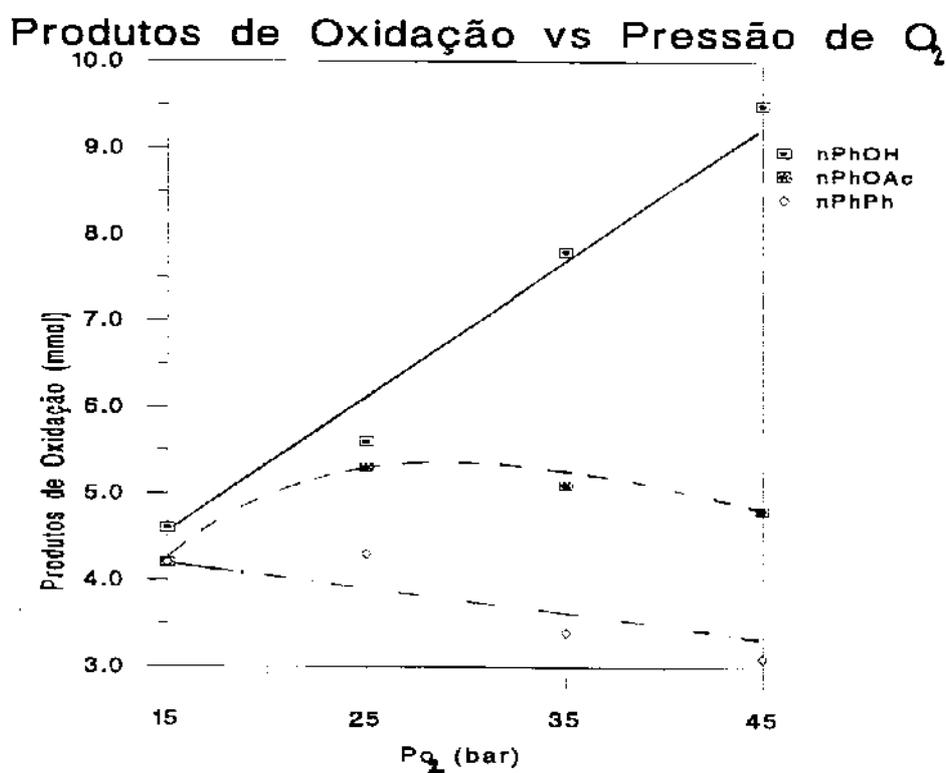


GRÁFICO 3. Produtos de oxidação em função da pressão de oxigênio (0,5 mmol de $Pd(OAc)_2$, 100 mmol de benzeno, 1 mmol de $K_2Cr_2O_7$, 5 mmol de $LiOAc$, 23 mL de $HOAc$, 50 mmol de $AcOAc$, $135^\circ C$, 24 h).

4.2.2 Reator com agitação mecânica

Utilizando-se as melhores condições obtidas até então, estudamos a atividade de diferentes complexos de paládio(II), assim como a influência do tempo de reação na oxidação direta de benzeno. Tais experimentos foram realizados em um reator equipado com agitação mecânica e um sistema de pressurização mais eficientes do que os anteriormente utilizados, sendo os produtos das reações analisados através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados desses dois estudos são apresentados na tabela 5 e no gráfico 4, respectivamente.

Acetilacetato de paládio pode ser utilizado no lugar de acetato de paládio sem perda de atividade e seletividade com relação aos produtos quantificados. Cloreto de paládio e cloreto de metalilpaládio produzem uma distribuição de produtos similar àquela obtida com acetato de paládio, com uma ligeira perda de atividade. Por outro lado, cloreto de bis(benzonitrila)paládio apresentou menor atividade com relação ao acetilacetato e ao acetato de paládio, formando PhOAc e PhPh como principais produtos. Isso mostra que ligantes fortes influenciam a seletividade e a atividade catalítica do sistema.

TABELA 5. Efeito de diferentes complexos de Pd(II) sobre a oxidação de benzeno (0,5 mmol de catalisador, 100 mmol de benzeno, 1 mmol de $K_2Cr_2O_7$, 5 mmol de LiOAc, 23 mL HOAc, 50 mmol de AcOAc, 45 bar de O_2 , 135°C, 24 h).

Catalisador	PhOAc(mmol)	PhOH(mmol)	PhPh(mmol)	NT
$PdCl_2$	0,8	2,0	0,5	7,6
ζ - $PdCl_2$	0,3	2,5	0,4	7,2
$Pd(OAc)_2$	0,4	4,0	0,5	11
$Pd(acac)_2$	0,7	3,8	0,5	11
$(PhCN)_2PdCl_2$	1,6	<0,1	1,1	7,6

PhOAc=acetato de fenila. PhOH=fenol. PhPh=bifenila. NT=número de *turnover*. AcOAc=anidrido acético.

As reações realizadas neste novo reator não produziram o sólido verde anteriormente observado, porém, nestes experimentos nota-se a formação de uma quantidade significativa de um sólido marrom escuro, mostrando que os produtos formados são, provavelmente, sobre-oxidados mais rapidamente. Desta forma, os resultados obtidos nestes estudos não devem ser diretamente comparados com aqueles apresentados anteriormente.

Produtos de Oxidação vs Tempo de Reação

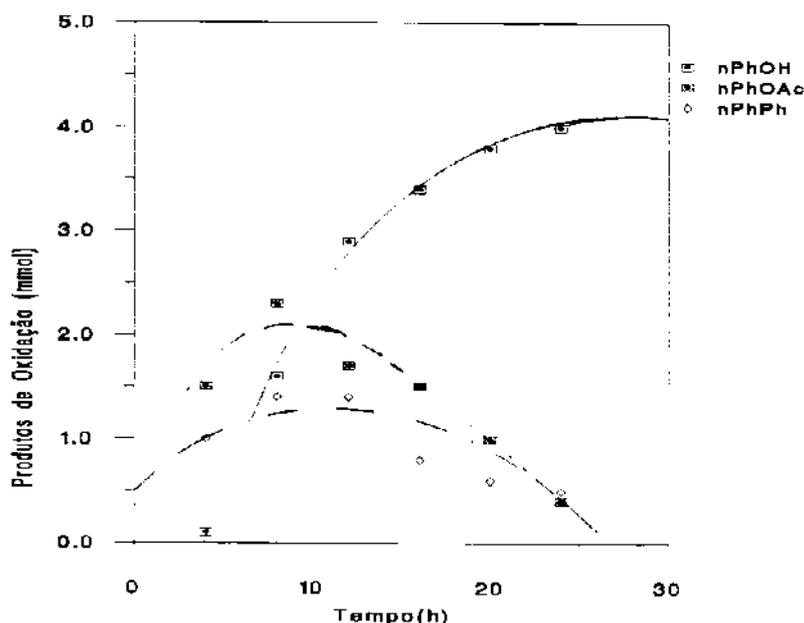


GRÁFICO 4. Produtos de oxidação em função do tempo de reação (0,5 mmol de Pd(OAc)₂, 100 mmol de benzeno, 1 mmol de K₂Cr₂O₇, 5 mmol de LiOAc, 23 mL de HOAc, 50 mmol de AcOAc, 45 bar de O₂, 135°C).

Através do gráfico 4, podemos observar que inicialmente são formados PhOAc e PhPh, sendo que as quantidades dessas substâncias começam a diminuir após oito e doze horas, respectivamente. A quantidade de PhOH cresce até vinte e quatro horas de reação. Tais resultados indicam que os produtos de oxidação, que são mais reativos, sofrem sobre-oxidação, levando à redução das quantidades de PhOAc e PhPh inicialmente formados. A sobre-oxidação também pode ser verificada através das análises no cromatógrafo líquido, onde são observados picos de substâncias desconhecidas que não podiam ser detectadas por cromatografia gasosa, provavelmente devido aos altos pontos de ebulição das mesmas.

4.2.3 Otimização do sistema com agitação mecânica

Sabe-se que o estudo da influência das diferentes variáveis envolvidas na reação de oxidação direta de benzeno através de métodos univariados fornece apenas uma aproximação grosseira do comportamento do sistema em questão, pois neste tipo de avaliação as variáveis são consideradas aditivas, isto é, não são consideradas as possíveis interações, sinérgicas ou antagônicas, entre elas. A utilização de métodos estatísticos no planejamento experimental, além de diminuir o número de ensaios necessários, não limita a otimização de um determinado sistema a uma pequena região do espaço constituído pelas variáveis em estudo. Através destes métodos, as variáveis são perturbadas simultaneamente, permitindo que se conheça o comportamento de uma certa resposta, tal como rendimento da reação, dentro do intervalo estudado, como uma função de todas as variáveis do sistema e suas possíveis interações. Assim, efetuamos alguns estudos multivariados, com a finalidade de otimizar o novo sistema.

4.2.3.1 Planejamento fatorial fracionário 2^{7-4}

Inicialmente efetuamos um planejamento fatorial fracionário 2^{7-4} , onde avaliamos a estimativa dos efeitos médios, frequentemente chamada de contraste, de sete variáveis, as quais julgamos serem de maior importância, com relação a quatro respostas diferentes, quantidades de fenol, acetato de fenila e bifenila e número de *turnover* (nPhOH, nPhOAc, nPhPh e NT). Os resultados obtidos nestes ensaios são apresentados a seguir (tabelas 7 e 8).

TABELA 6. Níveis das variáveis utilizados no planejamento fatorial fracionário 2^{7-4} .

Variáveis	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
1-nK ₂ Cr ₂ O ₇	0	1 mmol
2-nLiOAc	3 mmol	7 mmol
3-nPd(OAc) ₂	0,06 mmol	1 mmol
4-PO ₂	25 bar	45 bar
5-Temperatura	125°C	145°C
6-tempo de reação	4 h	16 h
7-nAcOAc	0	10 mmol

nBenzeno=100 mmol; Agitação=500 rpm, nHIOAc=400 mmol.

TABELA 7. Respostas obtidas nos oito ensaios realizados durante o planejamento fatorial fracionário 2^{7-4} .

Ensaio	Variáveis							Respostas			
	1	2	3	4	5	6	7	$\Delta n\text{PhOAc}(\text{mmol})$	$\Delta n\text{PhOH}(\text{mmol})$	$\Delta n\text{PhPh}(\text{mmol})$	ΔNT
1	-	-	-	+	+	+	-	<0,1	<0,1	0,9	30
2	+	-	-	-	-	+	+	0,8	1,5	1,3	82
3	-	+	-	-	+	-	+	<0,1	<0,1	0,4	13
4	+	+	-	+	-	-	-	0,5	0,4	0,2	22
5	-	-	+	+	-	-	+	0,6	0,6	1,6	4,4
6	+	-	+	-	+	-	-	0,5;0,4	1,5;1,3	1,8;1,6	5,6;4,9
7	-	+	+	-	-	+	-	0,2	3,8	1,2	6,4
8	+	+	+	+	+	+	+	0,3	3,1	0,9	5,2

PhOAc=acetato de fênica, PhOH=fenol, PhPh=bifenila, NT=número de *turnover*.

O experimento 6 foi realizado em duplicata, com a finalidade de se obter uma estimativa do desvio padrão de cada ensaio. A partir dos resultados apresentados na tabela 7, calculamos os valores das estimativas dos efeitos, ou contrastes, das sete variáveis estudadas. As variâncias dos contrastes foram calculadas utilizando-se a estimativa do desvio padrão obtido a partir dos resultados das replicatas do ensaio 6. Um exemplo dos cálculos acima mencionado pode ser encontrado na parte experimental.

TABELA 8. Valores dos contrastes das variáveis calculados a partir dos resultados apresentados na tabela 7.

Contraste	$\Delta n\text{PhOAc}(\text{mmol})$	$\Delta n\text{PhOH}(\text{mmol})$	$\Delta n\text{PhPh}(\text{mmol})$	ΔNT
I_1	$-0,30 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$
I_2	$-0,21 \pm 0,05$	$0,9 \pm 0,1$	$-0,7 \pm 0,1$	$-10,0 \pm 0,1$
I_3	$0,07 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$-19,0 \pm 0,1$
I_4	$-0,03 \pm 0,05$	$-0,6 \pm 0,1$	$-0,3 \pm 0,1$	$-2,4 \pm 0,1$
I_5	$-0,28 \pm 0,05$	$-0,4 \pm 0,1$	$0,05 \pm 0,1$	$-8,1 \pm 0,1$
I_6	$-0,08 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,1$	$-0,05 \pm 0,1$	$14,7 \pm 0,1$
I_7	$0,10 \pm 0,05$	$-0,1 \pm 0,1$	$-0,1 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,1$
I	$0,36 \pm 0,02$	$1,35 \pm 0,05$	$1,09 \pm 0,05$	$19,28 \pm 0,05$

PhOAc=acetato de fênica, PhOH=fenol, PhPh=bifenila, NT=número de *turnover*.

Analisando-se a resposta $\Delta n\text{PhOH}(\text{mmol})$, podemos observar que a variável 7 apresenta um contraste, considerando-se os níveis inicialmente estabelecidos, dentro do erro experimental, isto é, o aumento da quantidade de anidrido acético do nível baixo para o nível alto (tabela 8) em média não possui efeito sobre a quantidade de PhOH formada durante a oxidação do benzeno.

As variáveis 1, 4 e 5 (tabela 8) apresentam contrastes acima do erro experimental. No entanto, seus valores são muito reduzidos. A variação do nível baixo para o nível alto da variável 1, em média provoca, sobre o rendimento de PhOH, um

aumento de 0,5 mmol. Não podemos interpretar os contrastes obtidos como efeitos puros das variáveis estudadas, pois neste tipo de planejamento fatorial os efeitos de primeira ordem encontram-se misturados com efeitos de ordem superior, isto é, com efeitos provocados por interações entre as variáveis em questão. No entanto, este resultado concorda perfeitamente com aqueles obtidos anteriormente.

Aumentando-se as variáveis 4 e 5 (tabela 8) do nível baixo para o nível alto, observa-se que o rendimento de PhOH diminui em média 0,6 e 0,4 mmol, respectivamente. As variáveis 2, 3 e 6, quando aumentadas do nível baixo para o nível alto, provocam em média um aumento de 0,9 1,6 e 1,3 mmol, respectivamente. O comportamento observado para a variável 2 neste estudo concorda com aquele observado nos estudos anteriormente realizados, isto é, o aumento da quantidade de acetato de lítio produz um aumento no rendimento de PhOH. O resultado obtido para a variável 3 também era previsto, pois aumentando-se a quantidade de Pd(OAc)₂ o sistema catalítico permanece ativo por período de tempo maior. Dentro dos limites estabelecidos para a variável 6, podemos observar que o contraste obtido para esta variável concorda com o estudo univariado da influência do tempo de reação na oxidação direta de benzeno, onde a quantidade de PhOH aumenta até o tempo de vinte e quatro horas de reação.

Com relação à resposta nPhOAc, podemos notar que as variáveis 3 e 6 (tabela 8) apresentaram valores de contraste de 0,07 e -0,08, respectivamente, que podemos considerar dentro do erro experimental, não tendo portanto influência sobre a oxidação direta de benzeno. O aumento da quantidade de anidrido acético (variável 7), do nível baixo para o nível alto, causa em média um aumento de 0,10 mmol no rendimento de PhOAc. A variável 1, em média aumenta a quantidade de acetato de fenila em 0,30 mmol, quando variada do nível baixo para o nível alto. A variável 4 apresentou um valor de contraste dentro do erro experimental, não tendo, portanto, influência sobre a formação de acetato de fenila. As demais variáveis (2 e 5), quando aumentadas do nível baixo para o nível alto, provocam em média uma diminuição, na quantidade de PhOAc obtida, de 0,21 e 0,28 mmol, respectivamente.

Analisando-se a resposta nPhPh podemos observar que as variáveis 1, 5, 6 e 7 (tabela 8) não têm efeito sobre a produção de PhPh na oxidação direta de benzeno. Isto é, os valores de seus contrastes encontram-se dentro do erro experimental. A variável 3, quando aumentada do nível baixo para o nível alto, provoca em média um aumento de 0,7 mmol no rendimento de PhPh. Esse resultado favorece o mecanismo dinuclear proposto para a formação deste produto (vide infra - equação 29). As variáveis 2 e 4, quando aumentadas do nível baixo para o nível alto, produzem em média uma diminuição de 0,7 e 0,3 mmol, respectivamente, no rendimento de PhPh. O contraste observado para a variável 2 indica que, aumentando-se a quantidade de acetato de lítio do nível baixo para o nível alto, diminui-se a quantidade de PhPh produzida durante a oxidação direta de benzeno, como já havia sido verificado através dos estudos univariados, anteriormente apresentados, e dos resultados encontradas na literatura.³⁹ Com relação ao contraste da variável 4, podemos notar que o aumento da pressão de oxigênio, dentro dos limites

estudos, causa uma pequena diminuição na quantidade de bifenila formada durante a reação.

Finalmente, avaliando-se a resposta NT (número de *turnover*), pode-se observar que todos os contrastes encontram-se acima do erro experimental. Os contrastes das variáveis 1, 6 e 7 mostram que, indo-se do nível baixo para o nível alto dessas variáveis, observa-se em média um aumento de 4,1, 14,7 e 5,3 mmol, respectivamente. Por outro lado, os contrastes das variáveis 2, 3, 4 e 5, mostram que o aumento destas do nível baixo para o nível alto, provoca em média uma diminuição de 10,0, 19,0, 2,4 e 8,1 no número de *turnover*. Como era esperado, a variação do nível baixo para o nível alto da variável 3 causa uma grande diminuição do número de turnover, visto que este valor é calculado através da razão entre a quantidade de produtos formados e a quantidade de catalisador utilizada.

4.2.3.2 Planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central

Com base nestes resultados, efetuamos então um planejamento fatorial completo 2^3 com a finalidade de se conhecer melhor o comportamento das variáveis temperatura de reação, tempo de reação e pressão inicial de oxigênio sobre a oxidação direta de benzeno catalisada por acetato de paládio. As demais variáveis foram fixadas de acordo com os contrastes anteriormente apresentados, nos seguintes valores:

$$nK_2Cr_2O_7 = 0,1 \text{ mmol}$$

$$nLiOAc = 10 \text{ mmol}$$

$$nPd(OAc)_2 = 0,06 \text{ mmol}$$

$$nAcOAc = 0$$

A quantidade de catalisador foi fixada no nível inferior devido ao alto custo do acetato de paládio. A quantidade de dicromato de potássio foi fixada em um valor intermediário, pois como podemos observar, o contraste I_1 é relativamente pequeno em relação aos outros contrastes indicados na tabela 10. A variável 7 ($nAcOAc$) foi fixada no seu nível inferior, pois não possui influência sobre a resposta quantidade de PhOH. A quantidade de acetato de lítio foi fixada acima do seu nível superior, pois apresentou uma influência considerável sobre a quantidade de PhOH formada, além de causar uma diminuição na quantidade de bifenila formada durante a oxidação direta de benzeno. Os resultados obtidos neste segundo planejamento fatorial são apresentados na tabela 10.

TABELA 9. Níveis utilizados, para as variáveis em questão, no planejamento fatorial completo 2^3 .

Variável	Nível baixo (-)	Nível alto (+)	Ponto central
1-Temperatura	130°C	160°C	145°C
2- Pressão de O ₂	45 bar	55 bar	50 bar
3-tempo de reação	1 hora	6 horas	3,5 horas

$n_{\text{Benzeno}}=100 \text{ mmol}$; $n_{\text{HOAc}}=400 \text{ mmol}$; $n_{\text{LiOAc}}=10 \text{ mmol}$; $n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}=0,1 \text{ mmol}$; $n_{\text{Pd}(\text{OAc})_2}=0,06 \text{ mmol}$.

TABELA 10. Valores das respostas obtidas nos onze ensaios efetuados no planejamento fatorial 2³.

Ensaio	T(°C)	PO ₂ (bar)	t (h)	ΔnPhOAc(mmol)	ΔnPhOH(mmol)	ΔnPhPh (mmol)	ANT
1	130	45	1	0,1	<0,1	<0,1	1,7
2	160	45	1	<0,1	0,4	0,6	27
3	130	55	1	0,1	0,5	0,3	20
4	160	55	1	<0,1	<0,1	<0,1	0
5	130	45	6	<0,1	0,4	0,6	27
6	160	45	6	0,1	0,9	0,2	23
7	130	55	6	<0,1	0,6	0,1	13
8	160	55	6	0,1	3,8	0,7	88
9	145	50	3,5	<0,1	0,5	0,3	18
10	145	50	3,5	0,1	0,4	0,2	15
11	145	50	3,5	0,1	0,7	0,2	20

PhOAc=acetato de fenila. PhOH=fenol. PhPh=bifenila. NT=número de *turnover*.

A fim de melhor visualizar os resultados encontrados na tabela 10. apresentamos uma representação gráfica dos mesmos. Os valores dos efeitos puros e das interações das variáveis em questão são apresentados na tabela 11. Tais efeitos foram calculados de maneira similar ao cálculo apresentado pelo exemplo 1.

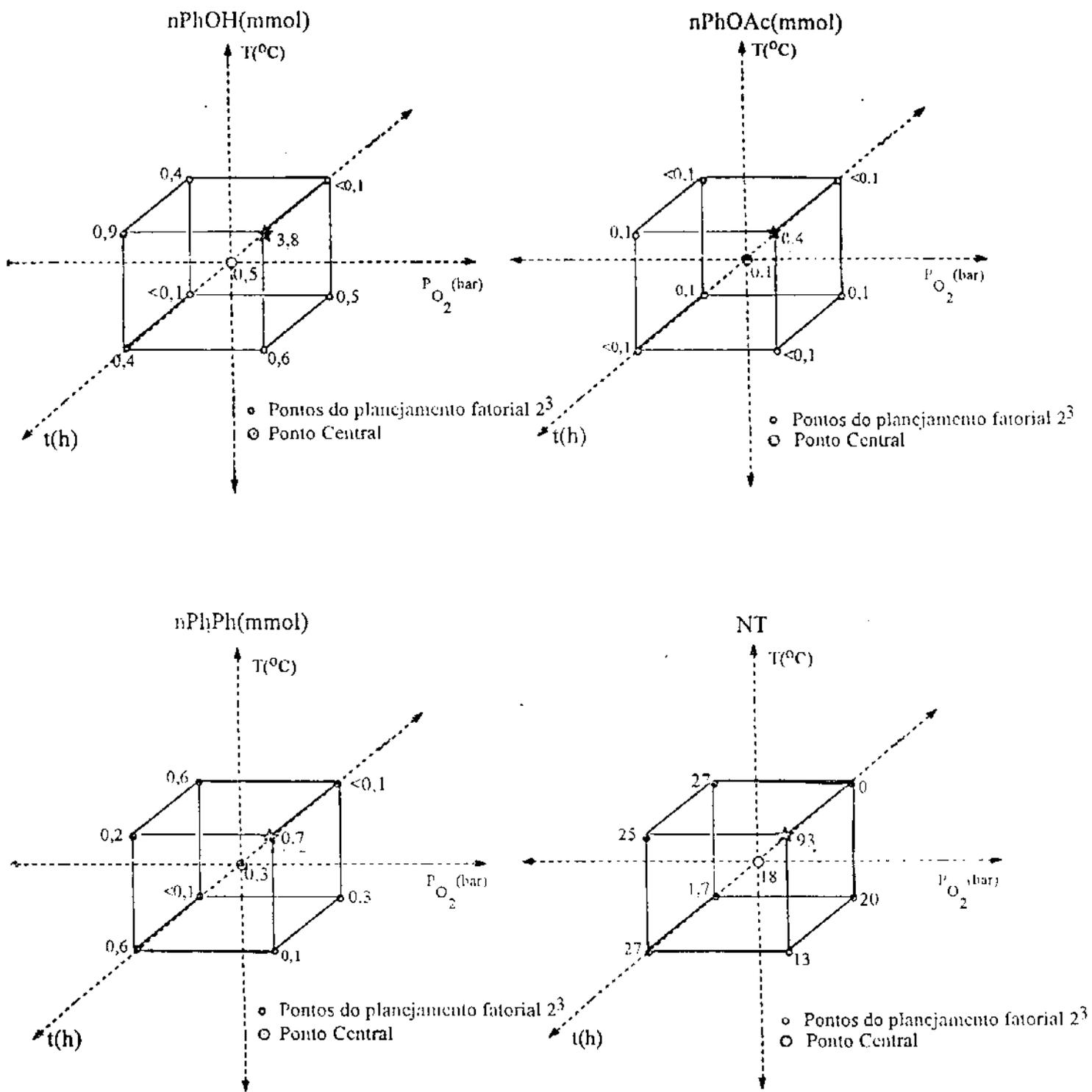


Figura 11. Representação gráfica dos resultados obtidos no planejamento fatorial completo 2^3

TABELA 11. Valores dos efeitos puros e efeitos de interações para as quatro respostas estudadas no planejamento fatorial 2^3 .

Efeito	$\Delta n\text{PhOAc}(\text{mmol})$	$\Delta n\text{PhOH}(\text{mmol})$	$\Delta n\text{PhPh}(\text{mmol})$	ΔNT
1	$0,1 \pm 0,06$	$0,9 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,06$	20 ± 3
2	$0,1 \pm 0,06$	$0,8 \pm 0,2$	$-0,08 \pm 0,06$	12 ± 3
3	$0,1 \pm 0,06$	$1,2 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,06$	27 ± 3
12	$0,1 \pm 0,06$	$0,5 \pm 0,2$	$0,03 \pm 0,06$	10 ± 3
13	$0,2 \pm 0,06$	$1,0 \pm 0,2$	$-0,03 \pm 0,06$	18 ± 3
23	$0,1 \pm 0,06$	$0,8 \pm 0,2$	$0,08 \pm 0,06$	16 ± 3
123	$0,1 \pm 0,06$	$0,9 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,06$	32 ± 3
I	$0,8 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,03$	26 ± 2
$b_{11} + b_{22} + b_{33}$	$0,02 \pm 0,06$	$0,3 \pm 0,2$	$-0,08 \pm 0,06$	-8 ± 3

PhOAc=acetato de fenila, PhOH=fenol, PhPh=bifenila, NT=número de *turnover*.

Com relação à resposta $\Delta n\text{PhOH}$ podemos observar, quando as variáveis são aumentadas do nível baixo para o nível alto, que todos os efeitos calculados apresentam valores maiores que erro experimental. Os efeitos puros 1, 2 e 3, relacionados com as variáveis temperatura, pressão de oxigênio e tempo de reação, assim como os efeitos de interação 12, 13, 23 e 123 em média aumentam o rendimento de PhOH de 0,9, 0,8 e 1,2, 0,5, 1,0, 0,8 e 0,9 mmol, respectivamente. Também é possível observar que a estimativa do coeficiente de curvatura $b_{11} + b_{22} + b_{33}$, calculado através da diferença $Y_0 - Y_c$, onde o primeiro termo desta diferença é a média dos oito ensaios referentes ao planejamento fatorial e o segundo termo é a média da triplicata no ponto central, apresenta um valor ligeiramente superior ao erro experimental. Sendo também os efeitos de interação maiores do que o erro, podemos dizer que um modelo linear não descreve bem os resultados observados para essa resposta.

Analisando-se a resposta $\Delta n\text{PhOAc}$ podemos verificar, que todos efeitos apresentam valores maiores que o erro experimental. No entanto, os valores obtidos para os efeitos relativos a esta resposta, são consideravelmente inferiores aos observados para a resposta $\Delta n\text{PhOH}$. Desta forma, dispensaremos maiores discussões destes efeitos. Ainda para a resposta $\Delta n\text{PhOAc}$, notamos que, a estimativa do coeficiente de curvatura é menor do que o erro experimental, podendo-se então, representar tais respostas através de um modelo linear

Analisando-se a resposta $\Delta nPhPh$, observa-se que o efeito relativo à variável pressão de oxigênio (2), apresenta um valor negativo, ligeiramente superior ao erro experimental. Os efeitos de interação entre temperatura e tempo de reação (13) e temperatura e pressão de oxigênio (12), apresentaram valores inferiores ao erro experimental, não tendo, portanto, influência sobre a resposta em discussão. Os demais efeitos (1, 3, 23 e 123) apresentam valores maiores que o erro experimental, 0,1, 0,2, 0,08 e 0,5 mmol, respectivamente, o mesmo ocorrendo com a estimativa do coeficiente de curvatura (0,08 mmol). Dessa forma, um modelo linear não pode explicar satisfatoriamente os valores encontrados para essa resposta.

Para a resposta NT (número de *turnover*), podemos verificar que os efeitos puros 1, 2 e 3, bem como o efeito de interação 12, 13, 23 e 123, apresentaram valores positivos relativamente grandes, maiores que o erro experimental, os quais provocam em média aumentos consideráveis no número de *turnover*. Neste caso o coeficiente de curvatura também possui um valor acima do erro experimental, o que torna inadequado um modelo linear.

4.2.3.3 Planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central aumentado com planejamento do tipo estrela

Sabendo-se que o modelo de primeira ordem não explica de maneira satisfatória os resultados obtidos para as quatro respostas em questão, poderíamos ter executado mais oito experimentos e tentado a obtenção de uma equação quadrática. No entanto, efetuando-se uma análise qualitativa dos gráficos apresentados pela figura 11, podemos verificar que o melhor rendimento de PhOH e o melhor número de *turnover*, são obtidos no ponto $X_1 = +1$, $X_2 = -1$ e $X_3 = +1$, isto é, $T = 160^\circ C$, $PO_2 = 45$ bar e $t = 6$ h. Dessa forma, resolvemos optar por um planejamento fatorial completo 2^3 aumentado com planejamento tipo estrela, nas proximidades deste ponto, com finalidade de otimizar o sistema. Os resultados obtidos podem ser vistos na tabela 13, juntamente com uma representação gráfica dos mesmos (figura 12). O ponto central neste estudo foi escolhido de modo que este coincida com o ponto acima mencionado.

TABELA 12. Níveis utilizados no planejamento fatorial completo 2^3 aumentado com planejamento do tipo estrela.

Variáveis	Nível baixo (-)	Nível alto (+)	Ponto central
Temperatura	155°C	165°	160°C
Pressão de O ₂	40 bar	50 bar	45 bar
tempo de reação	5 horas	7 horas	6 horas

nBenzeno=100 mmol; nHOAc=400 mmol; nLiOAc=10 mmol; nK₂Cr₂O₇=0.1 mmol; nPd(OAc)₂= 0.06 mmol.

TABELA 13. Valores das respostas obtidas a partir do planejamento fatorial completo 2^3 aumentado com planejamento estrela.

Ensaio	Variáveis			Respostas			
	T(°C)	PO ₂ (bar)	Δt(h)	ΔnPhOAc (mmol)	ΔnPhOH (mmol)	ΔnPhPh (mmol)	ΔNT
1	155	40	5	0,1	1,1	1,0	53
2	165	40	5	0,3	2,3	1,0	80
3	155	50	5	0,2	1,5	0,8	55
4	165	50	5	0,1	0,9	0,7	40
5	155	40	7	0,1	1,1	0,6	40
6	165	40	7	<0,1	2,6	1,0	77
7	155	50	7	0,1	1,0	0,9	33
8	165	50	7	0,1	2,0	1,1	72
9	160	45	6	0,2	1,3	0,9	62
10	160	45	6	0,2	2,6	0,9	77
11	152	45	6	0,2	1,7	1,0	65
12	168	45	6	<0,1	3,5	0,9	88
13	160	37	6	0,3	2,5	0,9	77
14	160	53	6	0,2	2,2	0,5	57
15	160	45	4,3	0,2	3,2	1,1	93
16	160	45	7,6	0,2	2,6	0,6	67
17	160	45	6	0,3	2,8	1,1	88
18	160	45	6	0,1	2,5	0,5	60

PhOAc=acetato de fenila, PhOH=fenol, PhPh=bifenila, NT=número de *turnover*.

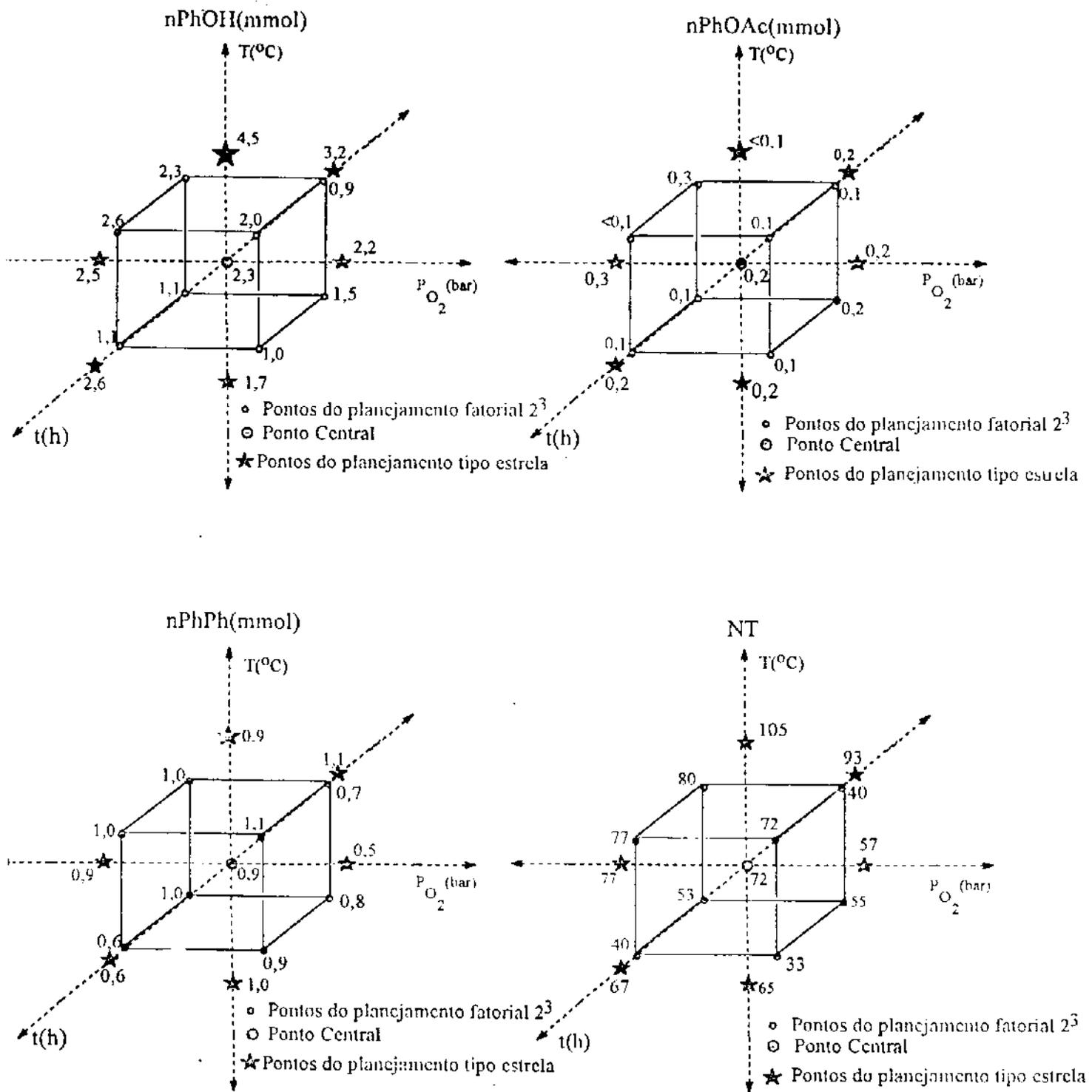


Figura 12. Representação gráfica dos resultados apresentados na tabela 10.

Levando em consideração o fato de que neste trabalho não desejamos obter um modelo matemático, onde uma equação descreveria de maneira aproximada o comportamento do sistema em questão, não apresentamos os valores dos efeitos relativos aos oito ensaios do planejamento fatorial 2^3 . Em vez disto, realizamos uma análise qualitativa dos resultados, através da figura 12, concluindo-se assim, que o melhor valor para a resposta $\Delta n\text{PhOH}$ é obtido quando as variáveis temperatura, pressão de oxigênio e tempo de reação encontram-se nos valores de 168°C , 45 bar e 6 horas. Desta maneira, tomamos estas coordenadas do espaço em questão, como sendo as melhores condições para a oxidação do benzeno para fenol, neste sistema. Assim passamos a investigar, novamente de modo univariado, o comportamento da variável quantidade de catalisador, não estudada até o presente momento. Os resultados podem ser visualizados através do gráfico 5.

Produtos de Oxidação vs Quantidade de Catalisador

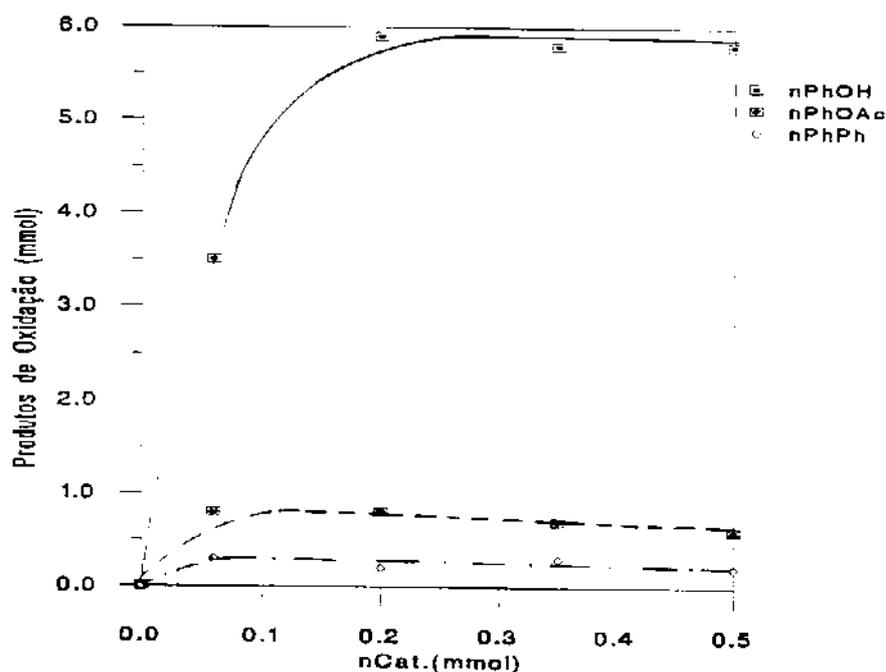
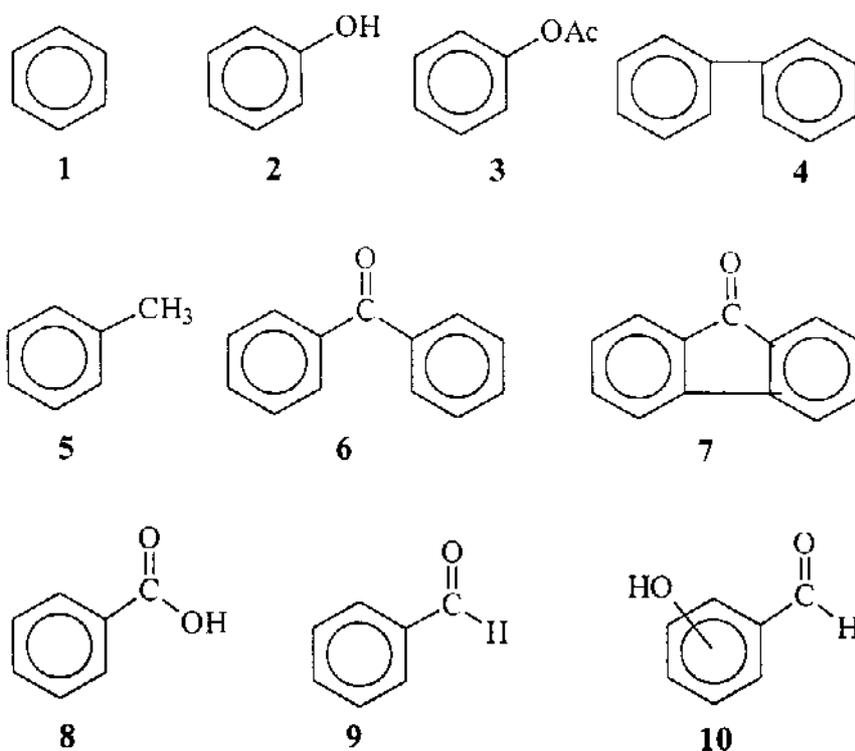


GRÁFICO 5. Produtos de oxidação em função da quantidade de catalisador (100 mmol de benzeno, $n\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7=2n\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 10 mmol de LiOAc, 23 mL de HOAc, 168°C , 45 bar de O_2 , 6h).

Como podemos notar, a quantidade de fenol obtida aumenta até a quantidade de 0,2 mmol de acetato de paládio. Após este valor a quantidade de fenol permanece praticamente constante em aproximadamente 6,0 mmol, provavelmente devido a formação de espécies de paládio inativos para esta reação. As quantidades de acetato de fenila e bifenila não apresentam variação nesta faixa de quantidade de catalisador.

4.3 Estudos Semiquantitativos

Encontrado o melhor valor para a variável quantidade de catalisador, nas condições já mencionadas, efetuamos experimentos utilizando um promotor radicalar e um desativador de radicais livres, brometo de amônio e água, respectivamente. Nesta etapa do trabalho, realizamos uma semiquantificação dos produtos identificados através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, como já mencionado na parte experimental. Os espectros de massa dessas substâncias podem ser encontrados no apêndice A. Com a finalidade de facilitar a discussão dos resultados apresentados a seguir são mostradas estruturas referentes aos produtos laterais da reação de oxidação direta do benzeno para fenol (figura 12).



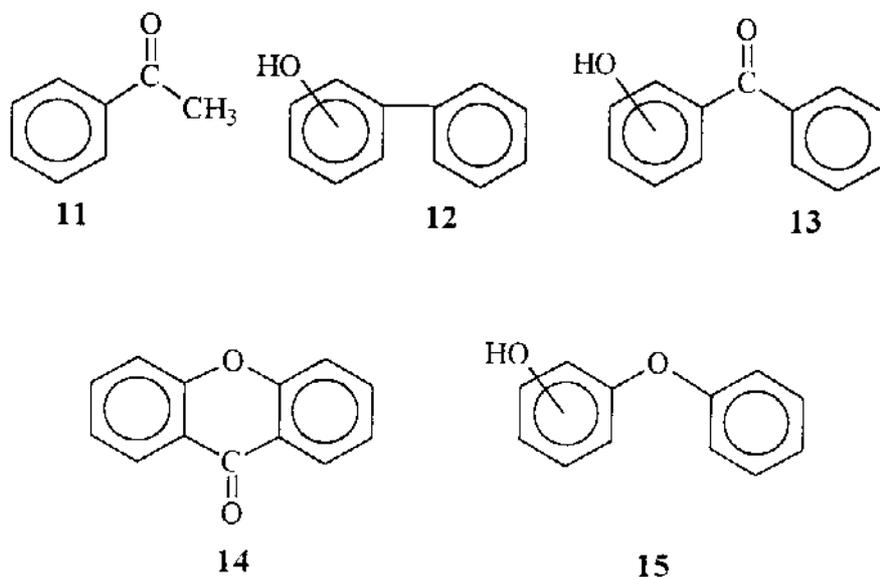


Figura 13. Estruturas dos produtos laterais observados na reação de oxidação do benzeno para fenol.

Os resultados dos experimentos acima mencionados, podem ser encontrados na tabela 14. Esta tabela mostra que a reação realizada na ausência de água produz uma quantidade de fenol (6,5 mmol) inferior àquela observada para a reação realizada na presença desta substância (8.2 mmol). Ainda em relação a estes dois experimentos, podemos notar, que a quantidade de tolueno produzido sofre uma pequena diminuição quando se utiliza a mistura água/ácido acético. Contudo, é possível observar, que a quantidade de benzaldeído sofre um pequeno incremento. Tais observações podem indicar, que a formação de fenol, neste sistema, não ocorre via reações radiculares, tratando-se, provavelmente, de um processo eletrofílico. A água provoca uma redução na energia dos radicais livres, provavelmente, através da coordenação destas espécies com moléculas de H₂O.

A reação efetuada na presença de NH₄Br, produz apenas tolueno, não sendo observada a formação de outros produtos, sendo também observada uma conversão muito reduzida. Tal fato deve-se, provavelmente, a desativação do sistema responsável pela ativação do oxigênio molecular, através da redução do co-oxidante, favorecida quando estão presentes espécies doadoras de um elétron.

TABELA 14. Efeito da adição de água e brometo de amônio na oxidação direta de benzeno (0,2 mmol de Pd(OAc)₂, 100 mmol de benzeno, 0,4 mmol de K₂Cr₂O₇, 10 mmol LiOAc, 45 bar, 168°C, 6h).

	Composto														
Ensaio	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	NT
H ₂ O	8,2	--	2,8	0,2	1,2	0,9	1,1	0,8	0,1	0,4	0,2	0,1	--	--	107
Comum	6,5	--	1,0	0,4	0,9	0,3	1,1	0,4	0,2	0,4	0,2	0,1	--	--	68
NH ₄ Br	--	--	--	1,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	5,0

Obs.: As reações realizadas na ausência de água utilizamos 25 ml de ácido acético. Para a reação na presença água, utilizamos uma mistura ácido acético/água 4/1 (v:v). A reação efetuada na presença de brometo de amônio utilizamos 10 mmol deste composto. A unidade relativa as quantidades dos produtos de oxidação (mmol), foi omitida com a finalidade de melhorar a visualização dos resultados.

Após experimentos acima referidos, efetuamos testes catalíticos utilizando-se misturas água/ácido acético em varias proporções, como solvente para oxidação direta de benzeno. Tais ensaios foram realizados com a finalidade de verificar quais as melhores condições para a desativação dos radicais livres, sem que ocorra perda de atividade do sistema catalítico.

TABELA 15. Efeito da quantidade de água na oxidação direta de benzeno (0,2 mmol de Pd(OAc)₂, 100 mmol de benzeno, 0,4 mmol de K₂Cr₂O₇, 10 mmol LiOAc, 45 bar, 168°C, 6h).

	Composto														
H ₂ O/HOAc	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	NT
1/4	8,2	--	2,8	0,4	1,2	0,9	1,1	0,8	0,1	0,4	0,2	0,1	--	--	107
2/3	5,7	--	1,1	0,4	0,7	0,2	0,7	0,4	0,1	0,3	0,2	0,1	--	--	59
3/2	5,0	--	0,4	0,3	0,2	--	--	0,2	0,1	--	--	--	--	--	33
4/1	1,5	--	0,2	0,3	0,1	--	--	0,1	--	--	--	--	--	--	12

Obs.: O volume total de solvente utilizado foi de 25 mL. As reações com água foiram efetuada com a relação (v:v) água/ácido acético desejada. As unidades referentes às quantidades de produtos foram omitidas a fim de facilitar a visualização dos resultados.

A tabela 15 mostra que, alterando-se a mistura água/ácido acético de 1/4 para 4/1 verifica-se uma redução de 8,2 para 1,5 mmol na quantidade de fenol obtida. Além disto, acima de 20% de água o sistema perde gradualmente sua atividade catalítica.

Como pode ser verificado na figura 11, o rendimento de fenol aumenta, quando incrementamos a temperatura de reação e diminuimos o tempo de reação. Assim, com a finalidade de verificar se, nas novas condições de reação, o sistema mantém a mesma tendência do comportamento observado para o sistema estudado por métodos estatísticos, efetuamos um experimento à uma temperatura de 175°C durante um tempo de 3 h. O resultado de tal experimento é apresentado na tabela 16, juntamente com o resultado obtido a 168°C e 6 h de reação. Nestes experimentos fechamos o balanço de massa da reação com a finalidade de conhecermos a conversão desta reação, assim como sua seletividade.

TABELA 16. Estudo do aumento da temperatura e diminuição do tempo de reação no sistema contendo água (0,2mmol de Pd(OAc)₂, 100 mmol de benzeno, 0,4 mmol de K₂Cr₂O₇, 25 mL de uma mistura de H₂O/HOAc 1/4 (v:v), 10 mmol LiOAc, 45 bar).

		Composto															ms	NT
T(°C)	t(h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	(g)	
168	6	76	8,2	--	2,8	0,4	1,2	0,9	1,1	0,8	0,1	0,4	0,2	0,1	--	--	0,4	107
175	3	48	10	--	0,2	--	2,5	1,2	1,8	0,6	0,3	0,8	0,4	0,3	0,4	0,5	1,1	122

* ms= massa de sólidos formados durante a reação

Através da tabela 16 podemos verificar, que a conversão de benzeno aumenta em 50 % com o aumento da temperatura e a diminuição do tempo de reação, obtendo-se 10 mmol de fenol, quando o experimento é realizado a 175°C durante 3 h. No entanto, a seletividade em relação ao fenol diminui de 34% para 19%. Na reação efetuada a 168°C ocorre a formação de uma pequena quantidade (~0,4g) de um sólido marrom escuro. Com o aumento da temperatura a quantidade deste sólido aumenta consideravelmente (~1,1g). Ainda com relação aos dados apresentados pela tabela 18, podemos verificar que para a reação conduzida a 168°C, a quantidade de produtos de oxidação (21 mmol) não concorda inteiramente com a quantidade de benzeno convertido (24 mmol), tendo-se um erro de ~3% no balanço. Esta diferença torna-se ainda maior (~27% de erro no balanço de massa), quando o experimento é conduzido a 175°C. Dessa forma, acreditamos que tal diferença entre a quantidade de benzeno convertido e a quantidade de produtos observados, esteja relacionada com o sólido formado durante tais experimentos, que, provavelmente, origina-se das reações de sobre-oxidação dos produtos inicialmente formados.

Realizamos então, experimentos onde foram oxidados diferentes substratos, tais como acetato de fenila, bifenila e fenol. Os resultados deste estudo podem ser encontrados na tabela 17.

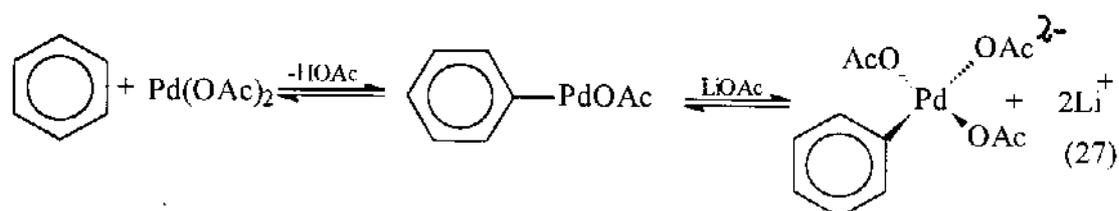
TABELA 17. Estudo da oxidação de acetato de fenila, fenol e bifenila (0,2 mmol de Pd(OAc)₂, 100 mmol de substrato, 0,4 mmol de K₂Cr₂O₇, 400 mmol de HOAc, 10 mmol LiOAc, 45 bar, 175°C, 3h).

Substrato	Composto															ms	NT
	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			
																(g)	
Bz	48	10	--	0,2	2,5	1,2	1,8	0,6	0,3	0,8	0,4	0,3	0,4	0,5	1,1	107	
PhOH	38	44	0,4	0,1	--	--	--	0,3	0,1	--	--	0,1	0,2	0,6	2,6	204	
PhOAc	27	42	1,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,6	345	
PhPh	44	0,6	--	38	--	--	--	0,6	--	0,4	5,7	--	0,5	--	3,0	259	

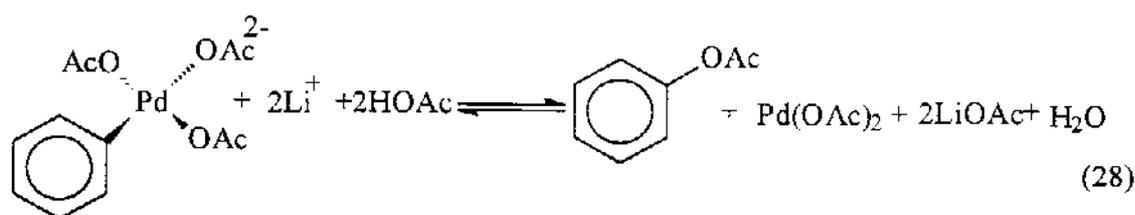
Com relação a reatividade dos substratos estudados, verificamos que acetato de fenila é o composto mais reativo, sendo quase que totalmente convertido a benzeno e fenol. Isso indica, que o fenol provém, provavelmente, da termólise e/ou pirólise do acetato de fenila. Contudo, tal fato não invalida a possibilidade do fenol ser formado, também, através da inserção direta de oxigênio no anel aromático, embora esta via para formação de fenol a partir de benzeno seja, aparentemente, menos favorável. A bifenila é o segundo composto na ordem de reatividade, sendo convertido, principalmente, a benzeno e ao composto 12, observando-se também, pequenas quantidades dos compostos 9, 11 e 14 (vide infra - figura 13). O fenol é o terceiro substrato mais reativo, seguido pelo benzeno. Por outro lado, avaliando-se a reatividade desses substratos, em relação às reações de oxidação, podemos observar, que benzeno é o composto mais rapidamente oxidado, seguido pelos substratos acetato de fenila, bifenila e fenol, nesta ordem. Através da tabela 17, podemos notar ainda que as reações apresentaram a formação de uma quantidade relativamente grande de sólidos e que, nas reações de oxidação de fenol e bifenila observa-se a formação de produtos, tais como, os compostos 15, 14 e 12, acreditamos que o sólido marrom escuro, observado nestes experimentos, seja uma mistura dos compostos 15, 14 e outros, juntamente com oligômeros formados a partir da homologiação destes e de outros monômeros fenilênicos. Nas análises dos gases formados, verificamos apenas a formação de monóxido e dióxido de carbono.

4.4 Considerações a respeito do mecanismo

Com base nos resultados obtidos e nos modelos propostos para esse tipo de reação, acreditamos que a oxidação direta de benzeno é iniciada pelo ataque eletrofílico do núcleo metálico do acetato de paládio sobre o anel aromático, formando-se o intermediário fenilpaládio(II) (equação 27).³⁹



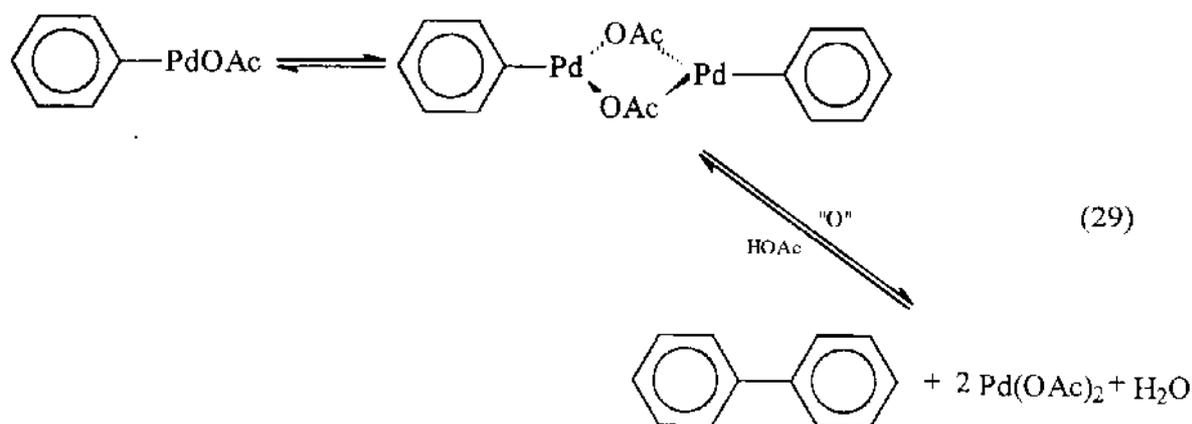
Na presença de uma concentração suficientemente alta de acetato de lítio, pode ocorrer a formação do ânion feniltri(acetato)paladato o qual, na presença de um agente oxidante forte, reage formando PhOAc e acetato de paládio (equação 28).⁴⁶



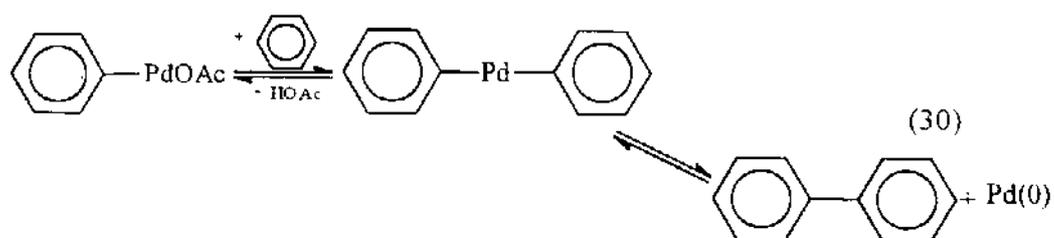
Na ausência deste agente oxidante não ocorre a clivagem oxidativa, já que as moléculas de oxigênio não são capazes de realizar tal reação. Desse forma, a reação pára no intermediário acetato de fenilpaládio, não ocorrendo a formação dos produtos de oxidação.

Se a concentração de acetato de lítio é reduzida, poucos ânions feniltri(acetato)paladato estão presentes, o que permite a formação de complexos de

paládio dinucleares, os quais, podem sofrer clivagem oxidativa levando à formação de PhPh (equação 29).

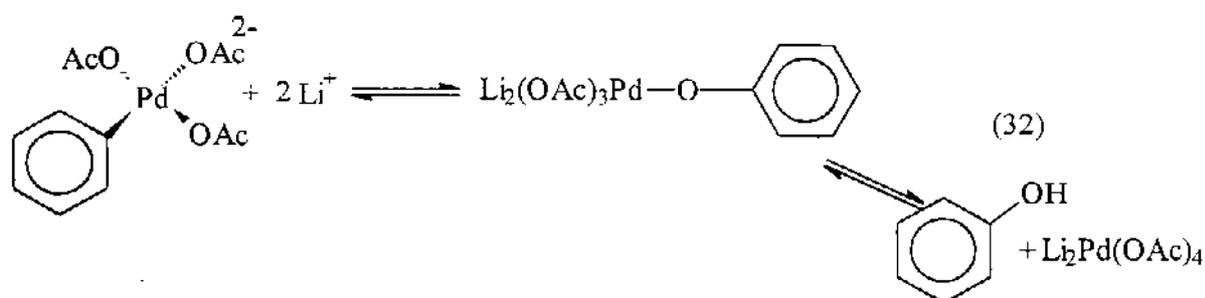
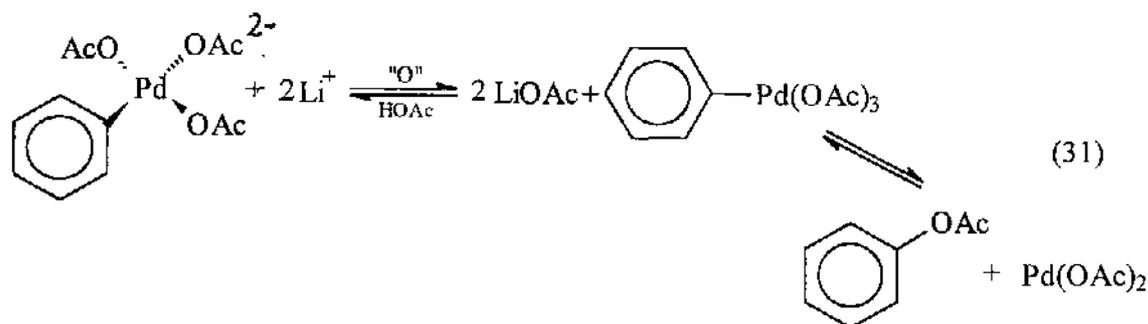


Por outro lado, Lyons³⁹ acredita que PhPh é formada através da eliminação redutiva de um complexo difenilpaládio(II), como mostra a equação 30.



Este mecanismo explicaria a produção de Pd(0) a baixas pressões de oxigênio e/ou ausência de um oxidante forte. No entanto, a concentração de nucleófilo parece ser mais importante do que a concentração de agente oxidante na formação de PhOAc, o que está de acordo com o mecanismo descrito pela equação 29 para a formação de PhPh. Contudo, não é claro porque altas pressões de oxigênio e altas concentrações de nucleófilo favorecem a formação de PhOH e não a formação de PhOAc. O oxigênio

ativado proveniente do complexo de dicromato, pode oxidar o intermediário de paládio(II) para paládio(IV) (equação 31) ou ser inserido na ligação fenil-paládio (equação 32).



Certamente, a reação representada pela equação 32 explica a formação de PhOH mais facilmente. No entanto, vários autores^{39, 40, 47} são favoráveis à formação de um complexo intermediário de paládio(IV), como o mostrado pela equação 31, formando-se, inicialmente, acetato de fenila e, em seguida, fenol através da termólise do acetato de fenila. É interessante salientar, como pode ser visto na tabela 17, que todos os substratos produziram benzeno, em quantidades elevadas, quando submetidos a oxidação. Isso indica, que, provavelmente, todos os passos envolvidos na reação de oxidação são reversíveis.

Em relação a ativação do oxigênio molecular, acreditamos que tal espécie inicialmente é coordenada ao núcleo de crômio (VI), sendo então, já em sua forma ativa, inserida na ligação aril-paládio, produzindo, finalmente, o fenol. Este mesmo complexo, ainda pode sofrer uma eliminação redutiva, seguida de reoxidação do núcleo de paládio, por espécies de crômio (VI), que levaria a formação de bifenila e/ou acetato de fenila.

5 CONCLUSÕES

O sistema reacional utilizando apenas ácido acético como solvente, aqui descrito, efetivamente oxida o benzeno, dando bons rendimentos de fenol (~9 mmol) e acetato de fenila, com números de *turnover* de até 40, quando se utiliza 0,5 mmol do sal de paládio, a 135°C, 45 bar de oxigênio molecular e 24 h de reação. Contudo, se a quantidade de catalisador é reduzida (~0,06 mmol) podemos obter aproximadamente 3,5 mmol de fenol com números de *turnover* de 93, nas mesmas condições.

O aumento da quantidade de nucleófilo aumenta a quantidade de fenol obtida. A adição de anidrido acético ao sistema reacional não causa influência sobre o rendimento de fenol e sobre o número de *turnover*. Os planejamentos fatoriais efetuados, com a finalidade de otimizar as condições de reação, mostraram que a reação pode ser efetuada em um tempo muito inferior ao estabelecido inicialmente em nossos estudos. No entanto, é necessário utilizar condições mais drásticas de reação (temperatura e pressão de oxigênio).

O estudo da influência da quantidade de catalisador na oxidação direta de benzeno, nas condições utilizadas mostrou, que a quantidade de fenol aumenta sensivelmente (de 3,5 para 5,9 mmol de PhOH), quando a quantidade de catalisador é aumentada de 0,06 para 0,2 mmol. Para quantidades de catalisador superiores a esta, não observamos uma variação apreciável da quantidade de fenol obtida.

Observamos que os produtos de oxidação do benzeno, fenol e bifenila, são rapidamente sobreoxidados formando uma grande variedade de compostos com um ou mais núcleos aromáticos, muitos deles com mais de um átomo de oxigênio. Interessantemente, são formadas, também, quantidades consideráveis de benzeno, mostrando que todos os passos da oxidação são reversíveis. Em condições de temperatura e pressão muito drásticas (175°C, 45 bar), os produtos de oxidação, inicialmente formados, sofrem oligomerização produzindo um sólido marrom escuro.

Verificamos, que a presença de um promotor de radicais livres, tal como brometo de amônio, desativa quase que totalmente o sistema catalítico. Por outro lado, adicionando água ao meio reacional, podemos obter até 8,2 mmol de fenol, com um número de *turnover* de 107, quando utilizamos uma mistura água/ácido acético 1/4 (v:v) como solvente. Este resultado é obtido, quando a reação é efetuada a 168°C durante 6 h, utilizando-se uma mistura água/ácido acético 1/4 (v:v), 0,2 mmol de acetato de paládio, 0,4 mmol de dicromato de potássio, 10 mmol de acetato de lítio e 45 bar de oxigênio molecular.

6 BIBLIOGRAFIA

1. K. Weissmerl e H. J. Arpc, "Industrial Organic Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1ª Ed., 1978.
2. M. Tomlinson, "An Introduction to the Chemistry of Benzenoid Compounds", Robert Robinson, Pergamon Press; New York, 1ª Ed., p.12.
3. I. L. Finar, "Organic Chemistry (Fundamental Principles)", John Wiley & Sons Inc., New York, N.Y., Vol. 1, 4ª ed., p.499.
4. R. T. Morrison e R. N. Boyd, "Organic Chemistry", Allyn & Bacon Inc., 3ª ed., Boston, 1973, p.323.
5. P. A. Kilty e W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev.*, **10**, 1 (1974).
6. L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 175 (1976).
7. J. S. Valentine, *Chem. Rev.*, **73**, 235 (1973).
8. V. J. Choy e C. J. O'Connor, *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 145 (1972-1973).
9. G. Henrici-Olivé e S. Olivé, *Angew.Chem. Int. Ed. Enj.* **13**, 29 (1974).
10. A. V. Savitskii e V. I. Nelgubin, *Russ. Chem. Rev.*, **44**, 110 (1975).
11. L. Klevan, J. Poene e S. K. Madan, *J. Chem. Educ.*, **50**, 670 (1973).
12. C. Bocard e I. Sérée de Roch, *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **28**, 891 (1973).
13. H. Mimoun, *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **33**, 259 (1978).
14. M. M. Taqui Khan e A. E. Martell, "Homogeneous Catalysis by Metal Complexes", Vol. 1. Ch. 2, Academic Press, New York, 1974.
15. J. E. Lyons, "Aspects Homogeneous Catalysis", Vol. 3, Ch. 1, R. Ugo, D. Reidel, Pordrecht, 1977.
16. J. E. Lyons, "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis". M. Tsutsui e R. Ugo, Vol. 1, Plenum, New York, 1971.
17. J. P. Franck, C. Bocard, I. Sérée de Roch e L. Sajus, *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **24**, 710 (1969).
18. L. H. Vogt, H. M. Faigenbaum e S. E. Wiberley, *Chem. Rev.*, **63**, 269 (1963).
19. C. McLendon e A. E. Martell, *Coord. Chem. Rev.*, **19**, 1 (1976).
20. F. Basolo, B. M. Hoffmann e J. A. Ibers, *Acct. Chem. Res.*, **8**, 384 (1975).
21. A. G. Sykes e J. A. Weil, *Prog. Inorg. Radiochem.*, **13**, 1 (1970).
22. R. S. Drago, J. Gaul, A. Zombeck e D. K. Straub, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1033 (1980).
23. J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 265 (1977).
24. T. Tsumaki, *Bul. Chem. Soc. Japan*, **13**, 252 (1938).
25. C. Floriani e F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. A.*, 946 (1969).
26. A. L. Crumbliss e F. Basolo, *Science*, **164**, 1168 (1969).
27. W. M. Coleman e L. T. Taylor, *Coord. Chem. Rev.*, **32**, 1 (1980).
28. L. Vaska, *Science*, **140**, 809 (1963).
29. P. M. Henry, *J. Org. Chem.*, **36** 1886 (1971).
30. J. M. Davidson e C. Triggs, *Chem. and Ind.*, 457 (1966).
31. R. Van Helden e G. Verberg, *Recueil*, **84** 1263 (1965).
32. I. V. Koshevnikov e K. I. Matveev, *Russian Chem. Rev.*, **47** 649 (7) (1978).
33. W. S. Trahanovsky e L. B. Young, *J. Org. Chem.*, **31** 2033 (1964).
34. D. R. Harvy e R. O. Norman, *J. Chem. Soc.*, **86** 3390 (1964).

35. R. Criegee, "Oxidation in Organic Chemistry", K. B. Wiberg, Academic Press, New York e London, 1965.
36. T. Jintoku, K. Takaki, Y. Fujiwara, Y. Fuchita e K. Huaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **63** 438 (1990).
37. T. Jintoku, H. Taniguchi and Y. Fujiwara, Chem. Lett. 1865 (1987).
38. T. Jintoku, K. Nishimura, K. Takaki e Y. Fujiwara, Chem. Lett. 1687 (1990) and 193 (1991).
39. J. E. Lyons in "Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals", A. E. Martell e D. J. Sawyer, Plenum Press, New York, 1988, p.233.
40. A. Kunai, K. Ishihate, S. Ito e K. Sasaki, Chem. Lett. 1967 (1988).
41. A. Kunai, J. Kitano, Y. Kwoda, J. Li-Fen e K. Sasaki, Catal. Lett., **4** 139 (1990).
42. G. E. P. Box, W. G. Hunter e J. S. Hunter, "Statistics for Experimenters an Introduction to Desing, Data Analysis, and Model Building", John Wiley & Sons, New York, 1978.
43. L. Hoernig, H. J. Arpe, J. Hans e M. Boldt (Farbwerke Hoechst A. G.) S. African, **68** 01,415,01 (1968); C.A. 70:87290.
44. C. M. Selwitz, (Gulf Research Development Co.) Fr. 1,548,021 (1968); C.A. 72:21518b.
45. L. Hoernig e H.J. Arpe, (Farbwerke Hoechst A. G.) Brit. 1,200,708 (1970); C.A. 73:98628.
46. T. Kamitoku (to Idemitsu Petrochical Co.), Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 01.211,540 (1989); C.A. 112:55227.
47. S. Venkateshwar e M. B. Rao, Indian Chem. Manuf., **14** (1976) 18; C.A. 86:55108.
48. L. M. Stock, K. -T. Tsen, L. J. Vorvick e S. A. Walstrum, J. Org. Chem., **46** 1757 (1981).

7 APÊNDICE A

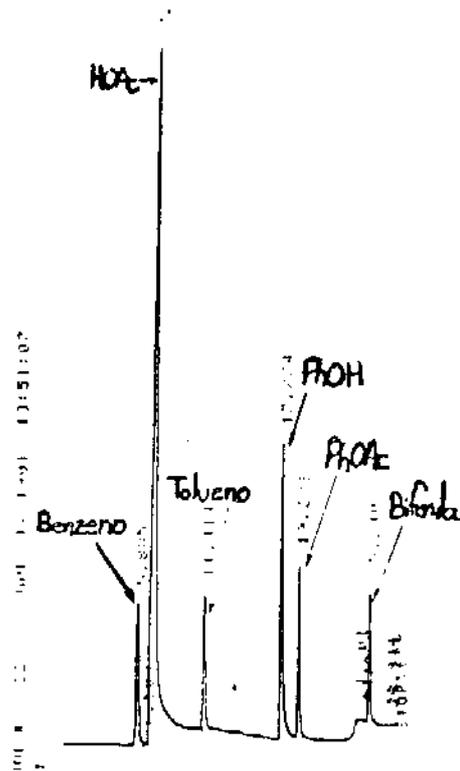


Figura 14. Cromatograma típico obtido nas análises efetuadas através de cromatografia a gás.

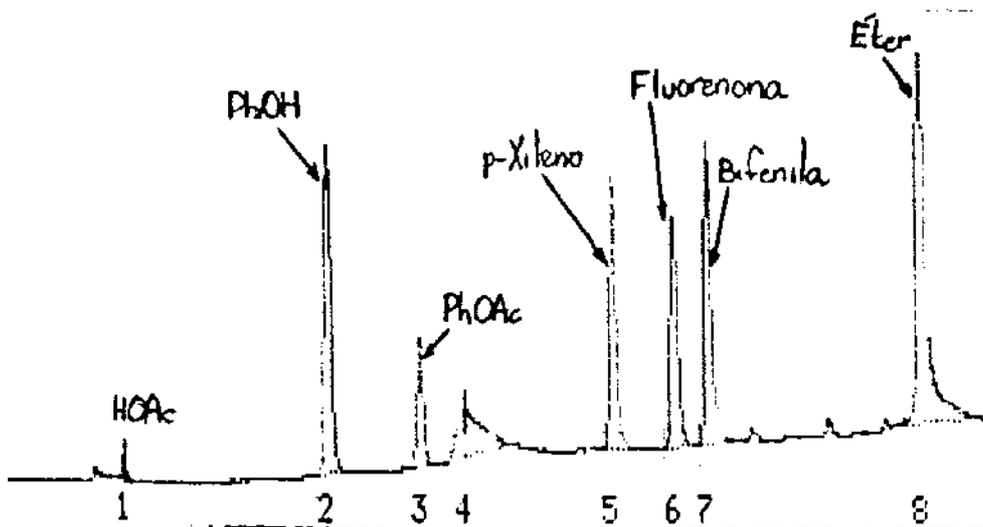


Figura 15. Cromatograma típico obtido nas análises efetuadas através de cromatografia a líquido.

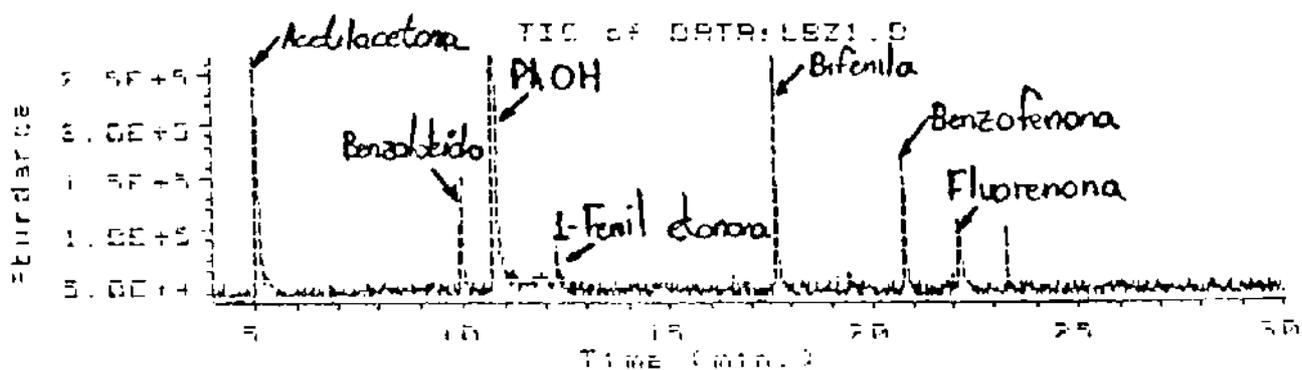


Figura 16. Cromatograma típico obtido nas análises efetuadas através de cromatografia a gás acoplada a espectro de massa.

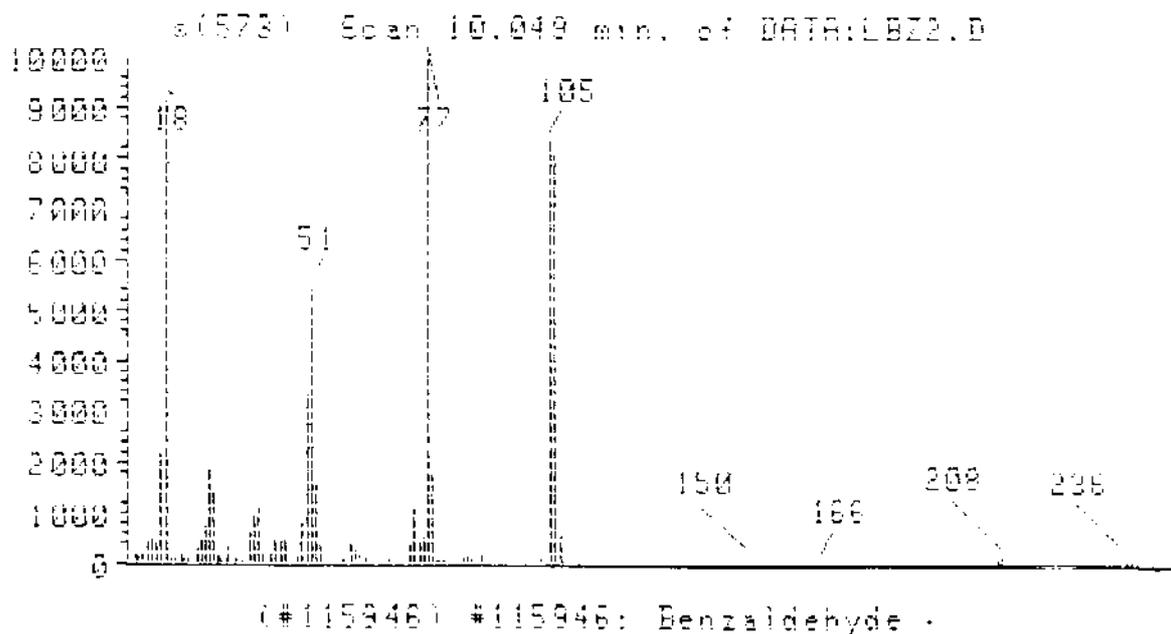


Figura 17. Espectro de massa do benzaldeído obtido experimentalmente.

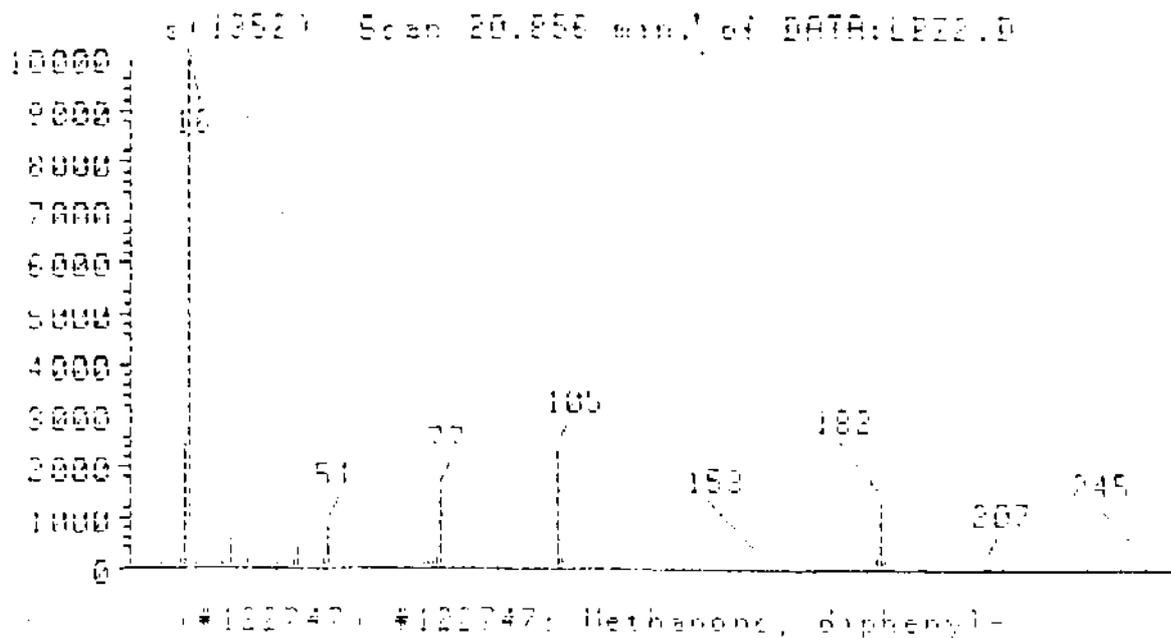


Figura 18. Espectro de massa da benzofenona obtido experimentalmente.

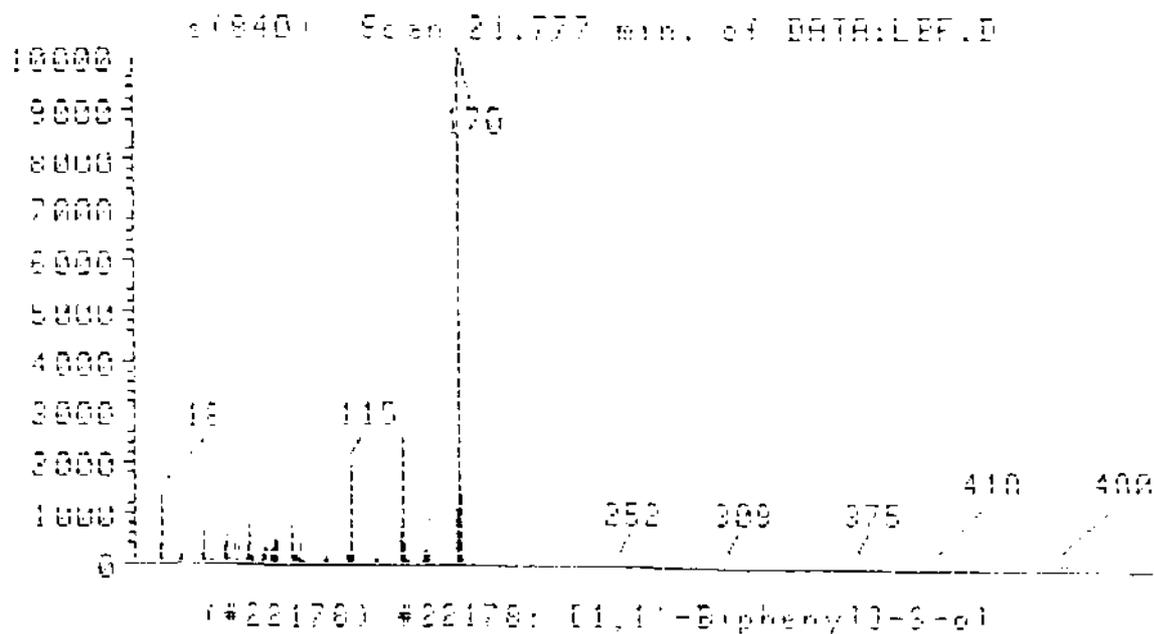


Figura 19. Espectro de massa da hidroxi-bifenila obtido experimentalmente.

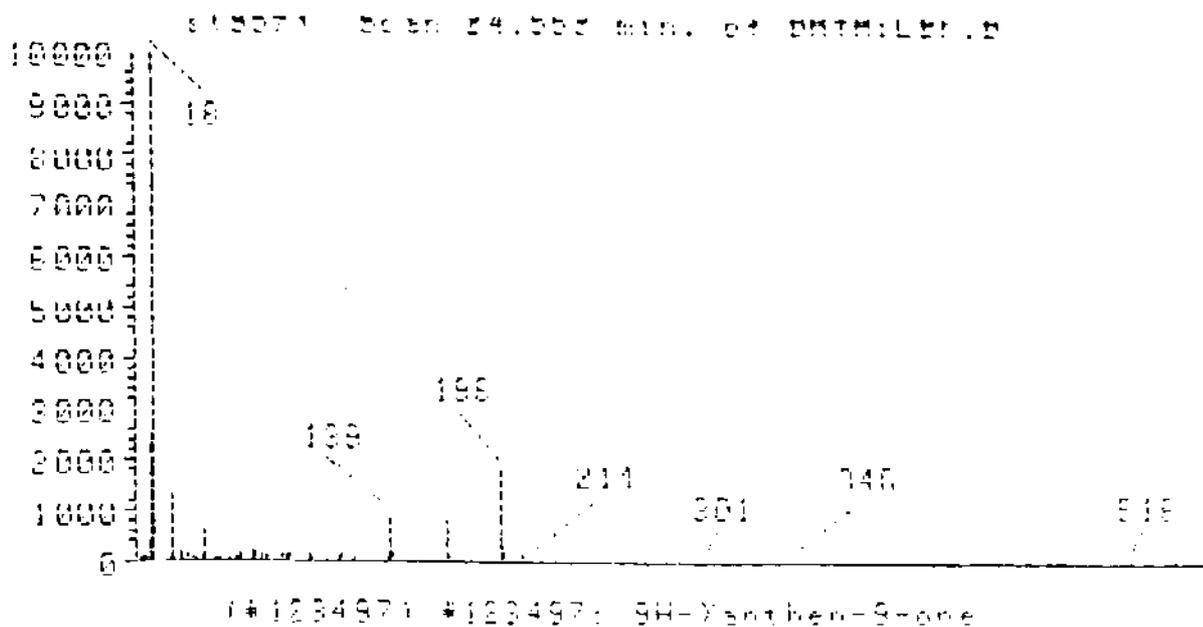


Figura 20. Espectro de massa da xantona obtido experimentalmente.

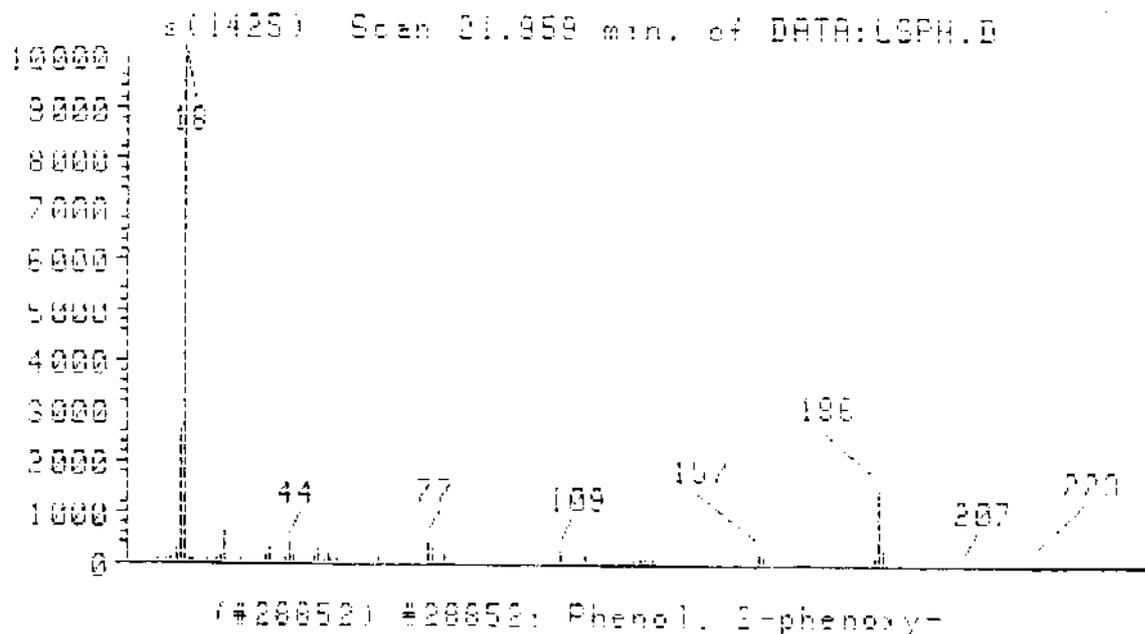


Figura 21. Espectro de massa do 1-hidroxi-fenil-fenol éter obtido experimentalmente.