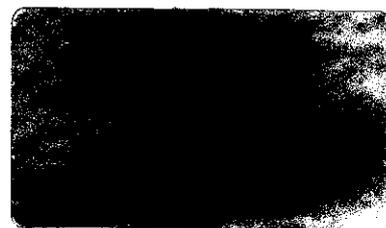


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Tese de Doutorado

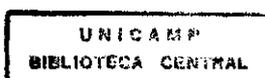


**"Oxidação de Hidrocarbonetos com Peróxido de
Hidrogênio Catalisada por Rênio em Fase
Homogênea e Heterogênea"**

Dalmo Mandelli

Ulf F. Schuchardt (Orientador)

Setembro/1999



*Dedico humildemente este trabalho a Deus,
aos meus pais Dalto e Edna, ao meu irmão
Daltinho, à minhas avós Armelinda e Tercília
(in memoriam), ao meu orientador e amigo Ulf e
à Nina, minha muito mais que mulher.*

“Tudo tem seu tempo debaixo do céu: tempo de nascer e tempo de morrer, tempo de plantar e tempo de colher. Nesta vida tudo que a pessoa pode fazer é procurar ser feliz e viver o melhor que puder. Isso é um presente de Deus.” (Eclesiastes, 3:1-2;12-13)

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Ao Prof. Ulf Schuchardt pela orientação e pela amizade.

Ao Prof. Roger A. Sheldon pela orientação de meus trabalhos na Holanda e à sua esposa Jetty pela receptividade e pelo carinho.

À Profa. Regina e ao Estevam pela revisão do trabalho.

À Profa. Márcia pelo entusiasmo e apoio na área de quimiometria.

Ao Profs. Fred, Reis e Luzia pela ajuda e pela convivência.

Ao CNPq, à FAPESP e à Henkel S/A pelo apoio financeiro e pelas bolsas de estudo.

À PUC-Campinas pelo apoio ao meu trabalho docente e aos colegas Profs. Wagner, Tânia, Ronaldo, Pedro e Beth.

À Direção e aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP

Aos alunos (e colegas!) Henrique, Rafael, Veruska (pelos cromatogramas "scaneados"), Celso, Márcio e Renato, que muito contribuíram para a execução deste trabalho.

Aos colegas Marcelo (Pinhal), Rose, Pedro (APOF), Valquíria, Carlos, Sérgio (Jordan), Guerreiro, Malu, Émerson, Pipoca, José Luis (Zé Formol), Uli, Ícaro, Alexandre Espeleta, Roger, Marcello (Axé), Ricardo Pereira, Luiz (Atrops), Feijão, Marcelo, Fernando, Martin, Márcia, Adilson, Priscila, Maria Luíza, Ricardo (Pato), Michiel e Isabel (Holanda), Wil e Cris (meus primos), Alexandre Tadini, Edmir, Rosana, Juninho, Aldebaran (Barão), Cristiano, Eugênia, Angélica, Dircelei, Vera e todas as outras pessoas que conviveram comigo durante todo este tempo.

OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CATALISADA POR RÊNIO EM FASE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Autor: Dalmo Mandelli

Orientador: Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Atualmente, tem crescido o número de estudos envolvendo catalisadores de Re na oxidação de compostos orgânicos como olefinas, fenóis, anisóis, álcoois e alcanos. Na primeira parte deste trabalho estudou-se a oxidação de hidrocarbonetos com peróxido de hidrogênio anidro, catalisada por CH_3ReO_3 em acetonitrila, a 80°C . Na oxidação de compostos aromáticos (benzeno e tolueno), os principais produtos são provenientes da hidroxilação do anel (fenol e cresóis). Na oxidação de cicloexano, o principal produto formado é o cicloexil-hidroperóxido, seguido por cicloexanol e cicloexanona. A adição do co-catalisador ácido 2-pirazínico (PCA) aumenta a atividade do sistema, provavelmente devido à formação de um complexo quelado, no qual o PCA se liga ao Re através dos átomos de N e O. Estudou-se, também, a oxidação da *cis*- e *trans*-decalina, avaliando-se a seletividade com relação aos diferentes carbonos presentes nos hidrocarbonetos. As razões de produtos de oxidação nos *Cterc.* e *Csec.* foram de 26 e 5 para a *cis*- e *trans*-decalina, respectivamente. Esta alta seletividade é típica das obtidas com complexos do tipo *peroxo*, envolvidos neste tipo de reação. Resultados obtidos na oxidação de *n*-heptano também levaram a altas seletividades para os produtos de oxidação dos carbonos secundários. Utilizando estes resultados, foi proposto um mecanismo na reação envolvendo complexos do tipo *peroxo*. Na segunda parte do trabalho, estudou-se a epoxidação de olefinas catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{O}_3\text{Re-O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, avaliando-se o efeito da variação do teor de ReO_4^- (3 a 18%) e Al_2O_3 (0 a 100%) no catalisador, na atividade destes sistemas. Avaliou-se, também, a estabilidade com relação à lixiviação do metal da superfície do catalisador. As reações foram efetuadas utilizando-se peróxido de hidrogênio anidro e acetato de etila como solvente a 80°C . Estudou-se inicialmente a epoxidação de cicloocteno. Trabalhando-se com $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (12% ReO_4^-) obteve-se, após 60 min, uma conversão de 13% e seletividade de 99% para o epóxido, com um número de *turnover* de 68. Este catalisador mostrou-se estável nos testes de lixiviação da espécie ativa da superfície do catalisador, e foi reciclado duas vezes, sem perda de atividade. Utilizando-se cicloexeno como substrato obteve-se, após 30 minutos, uma maior conversão (35%), mas a seletividade diminuiu, devido à menor estabilidade do epóxido formado. A adição de bases, como piridina, aumenta a seletividade destes sistemas, mas diminuiu sua atividade. Observou-se, também, que quando se utiliza suportes como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ocorre lixiviação da espécie ativa, visto que o Re se liga mais fortemente ao Al do que ao Si. Catalisadores com teores de Re maiores do que 12% também não são estáveis com relação à lixiviação.

OXIDATION OF HYDROCARBONS WITH HYDROGEN PEROXIDE CATALYZED BY RHENIUM IN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS PHASE

Author: Dalmo Mandelli

Supervisor: Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Nowadays, there has been an increasing number of studies on the oxidation of organic compounds such as olefins, phenols, anisols, alcohols and alkanes catalyzed by rhenium complexes. In the first part of this work, the oxidation of hydrocarbons with anhydrous hydrogen peroxide, catalyzed by CH_3ReO_3 , using acetonitrile as a solvent at 80°C was studied. In the oxidation of aromatic compounds, such as benzene and toluene, the main products (phenols and cresols) were formed by ring hydroxylation. In the oxidation of cyclohexane, the principal product was cyclohexylhydroperoxide, followed by cyclohexanol and cyclohexanone. The addition of 2-pyrazinecarboxylic acid (PCA) as a co-catalyst increased the activity of the system, probably due to the formation of a chelated complex with the PCA bonded to the rhenium through N and O atoms. The addition of water, or the use of *t*-butylhydroperoxide as an oxidant, drastically decreased the yield of products. The oxidation of *cis*- and *trans*-decaline and the selectivity for the oxidation at different carbons, in their structures was also studied. The ratio of oxidation products for the tertiary to the secondary carbons was 26 and 5, respectively for *cis*- and *trans*-decaline. These high selectivities are similar to those obtained with *peroxo* type complexes. The oxidation of *n*-heptane also showed high selectivities for secondary carbons. Taking into account these results, a mechanism based on *peroxo* complexes was proposed. In the second part of this work, the epoxidation of olefins catalyzed by $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{O}_3\text{Re-O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ was studied. The effect of the Re loading (3 to 18 wt.%) in the catalysts and of the Al_2O_3 loading (0 to 100%) in the support, on the activity of these systems was evaluated. The stability of the catalysts with respect to the leaching was also studied. The reactions were carried out using anhydrous hydrogen peroxide and ethyl acetate as a solvent at 80°C . In the epoxidation of cyclooctene catalyzed by $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (12 wt.% ReO_4^-), a conversion of 13% and a selectivity of 99% for the epoxide was obtained after 60 min, giving a turnover number of 68. This catalyst proved to be stable towards leaching and was recycled twice without any loss in the activity. When cyclohexene was used as the substrate a higher conversion (35%) was obtained after 30 min, but the selectivity decreased due to the lower stability of the epoxide formed. The addition of bases, such as pyridine, increased the selectivity of the systems for the epoxides, but decreased their activity. When supports such as $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ were used, leaching of the active species was observed, as Re binds stronger to the Al than to the Si. Catalysts with Re loading higher than 12 wt.% were not stable towards leaching.

GLOSSÁRIO

BET	Iniciais de Brunauer, S., Emmet, P. H. e Teller, E., que desenvolveram o método para cálculo de área superficial de sólidos.
Bu	Butil
CG	Cromatografia em fase gasosa
CG-EM	Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas
CHHP	Cicloexil-hidroperóxido
Conv	Conversão
Cp	Ciclopentadienil
CpReO ₃	Ciclopentadieniltrioxorênio
C sec.	Carbono secundário
C tert.	Carbono terciário
Deen-Stark	Vidraria utilizada para destilação azeotrópica
Et	Etila
EtOAc	Acetato de etila
FAU	Faujasita, estrutura típica de algumas zeólita
HP	<i>Hewlett Packard</i>
HP-1	Coluna cromatográfica apolar <i>Hewlett Packard</i> ; fase estacionária de metil-siloxano
HP-5	Coluna cromatográfica apolar <i>Hewlett Packard</i> ; fase estacionária de metil-siloxano contendo 5% de fenil-siloxano
IV	Infra-vermelho
MCM-41	Peneira molecular com diâmetro de poros de cerca de 40 Å
MeCN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
NBu ₄ ReO ₄	Perrenato de tetrabutílamônio
NEt ₄ ReO ₄	Perrenato de tetraetilamônio
NT	Número de turnover= mol de produtos/mol de catalisador utilizado
PCA	Ácido 2-pirazínico
Ph	Fenila
Pφ ₃	Trifenilfosfina
Py	Piridina
q.s.p.	Quantidade suficiente para
selet.	Seletividade
t-BuOH	<i>Tert</i> -butanol
t-BuOOH	<i>Tert</i> butil-hidroperóxido
THF	Tetrahidrofurano
RMN	Ressonância magnética nuclear
UV	Ultravioleta
Wessalith®	Zeólita desaluminada obtida da Degussa

Curriculum vitae

Dalmo Mandelli

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Doutor em Química (set/94 a set/99), no Instituto de Química da UNICAMP e na *Delft University of Technology*, Delft (Holanda), estudando a oxidação de hidrocarbonetos utilizando processos "limpos" com peróxido de hidrogênio como oxidante e compostos de rênio como catalisador, com bolsa do CNPq e FAPESP.

Mestre em Química (ago/92 a set/94), no Instituto de Química da UNICAMP, estudando a obtenção de derivados do petróleo a partir de óleos vegetais, com bolsa da FAPESP.

Bacharel em Química (fev/88 a jul/92), no Instituto de Química da UNICAMP

PRODUÇÃO ACADÊMICA

Patente

D. Mandelli, H. J. Sales e U. Schuchardt. Processo de Epoxidação de Óleos Vegetais, com Peróxido de Hidrogênio Aquoso Catalisado por CH_3ReO_3 , Homogêneo e Heterogeneizado, na Presença e Ausência de Solventes, protocolado no INPI em 25/10/99 sob nº 9.905.464-7.

Artigos

D. Mandelli, M. J. D. M. Jannini, R. Buffon e U. Schuchardt, *Ethenolysis of Esters of Vegetables Oils: Effect of B_2O_3 Addition to $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnBu}_4$ and $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Metathesis Catalysts*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73** (1996) 229.

U. F. Schuchardt, D. Mandelli e G. B. Shul'pin, *Methyltrioxorhenium Catalyzed Oxidation of Saturated and Aromatic Hydrocarbons by H_2O_2 in Air*, *Tetrahedron Letters*, **37** (1996) 6487.

P. Benar, A. R. Gonçalves, D. Mandelli, e U. Schuchardt, *Eucalyptus Organosolv Lignins: Study of the Hydroxymethylation and use in Resols*, *Bioresearch Technology*, **68** (1998) 11.

P. Benar, A. R. Gonçalves, D. Mandelli, M. M. C. Ferreira e U. Schuchardt, *Principal Component Analysis on the Hydroxymethylation of Sugar Cane Lignin: A Kinetic Study by FTIR*, *J. Wood Chem. Tech.*, **19** (1999) 151.

H. J. Sales, R. Cesquini, D. Mandelli, S. Sato e U. Schuchardt, *Epoxidation of Soybean Oil Catalysed by $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$* , aceite para o *Stud. Surf. Sci. Catal.*

Resumos Expandidos e Abstracts

H. J. Sales, R. Cesquini, D. Mandelli, S. Sato e U. Schuchardt, *Epoxidation of Soybean Oil Catalysed by $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$* aceito para o 12º *International Congress on Catalysis*, Granada, Espanha, Julho 2000.

Dalmo Mandelli, Michiel van Vliet, Roger A. Sheldon e Ulf Schuchardt, *Epoxidação de Olefinas com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Alumina*, aceito para o XVII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Porto, Portugal, Julho 2000.

H. J. Sales, R. Cesquini, D. Mandelli, S. Sato e U. Schuchardt, *Epoxidação de Óleo de Soja Catalisada por CH_3ReO_3 Heterogeneizado em Polímeros Orgânicos*, aceito para o XVII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Porto, Portugal, Julho 2000.

D. Mandelli, M. C. Guerreiro, G. B. Shul'pin e U. Schuchardt, *Seletividade na Oxidação de Hidrocarbonetos Catalisada por $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$* , Resumos da 22ª Reunião Anual da SBQ, 1999, QI-160.

H. J. Sales, D. Mandelli e U. Schuchardt, *Epoxidação e Caracterização de Ésteres Metálicos de Ácidos Graxos Catalisada por $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$* , Resumos da 22ª Reunião Anual da SBQ, 1999, QI-162.

D. Mandelli, M. van Vliet, R. A. Sheldon, R. Buffon e U. Schuchardt, *Epoxidação de Olefinas Cíclicas Catalisada Por $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$* , Resumos do IX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis, 1998, p.131.

G. Stroeh, D. Mandelli, A. P. O. Filho, M. M. C. Ferreira e U. F. Schuchardt, *Determinação de Isotaticidade em Polipropileno por IV PCR*, Resumos da 21ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, 1998, TC-01.

D. Mandelli, M.R. Souza, M. C. Guerreiro, M. Wallau, C. H. Collins e U. F. Schuchardt, *Quantificação dos Produtos de Oxidação do Cicloexano: Decomposição do Cicloexil-Hidroperóxido no Cromatógrafo*, Resumos da 21ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, 1998, QA-04.

D. Mandelli, C. M. da Silva Jr, G. B. Shul'pin e U. F. Schuchardt, *Oxidação de Ciclooctano Catalisada por Metiltrioxorênio*, Resumos da 20ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, 1997, CT-21.

P. Benar, A.R. Gonçalves, D. Mandelli, e U. F. Schuchardt, *Experimental Design on the Synthesis of Resols Containing Eucalyptus Lignins*, Resumos do Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, Curitiba, 1997, p.139.

ÍNDICE GERAL

1	Introdução.....	1
1.1	Histórico.....	1
1.2	Peróxido de Hidrogênio e Outros Oxidantes	3
1.3	Catálise em Oxidação.....	4
1.3.1	Ativação de Oxigênio Molecular por Complexos Metálicos	7
1.3.2	Princípios de Ativação do Peróxido de Hidrogênio	9
1.3.3	Oxidação de Hidrocarbonetos Saturados.....	11
1.3.4	Oxidação de Hidrocarbonetos Aromáticos	12
1.3.5	Epoxidação de Olefinas	13
1.4	Rênio como catalisador em Reações de Oxidação.....	14
1.4.1	Base de Lewis como ligante: efeito na seletividade e atividade	17
1.5	Estudo de Sistemas por Métodos Multivariados: Planejamento Fatorial	18
2	Objetivos.....	22
2.1	Oxidação de Hidrocarbonetos com CH ₃ ReO ₃ em Fase Homogênea	22
2.2	Epoxidação de Olefinas com Óxidos de Rênio Homogêneo e Heterogeneizado em Sólidos Inorgânicos	22
3	Parte Experimental	23
3.1	Reagentes	23
3.2	Técnicas Utilizadas.....	23
3.2.1	Cromatografia a gás.....	23
3.2.2	Cromatografia a gás acoplada a Espectrômetro de Massas.....	24
3.2.3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	24
3.2.4	Espectroscopia no Ultra-Violeta (UV).....	24
3.2.5	Mediadas de Área Superficial	24
3.3	Oxidação de Hidrocarbonetos com CH ₃ ReO ₃ em Fase Homogênea	24
3.3.1	Síntese do CH ₃ ReO ₃	24
3.3.1.1	Método 1	24
3.3.1.2	Método 2	25
3.3.1.3	Método 3	26
3.3.1.4	Método 4	26
3.3.2	Preparo de Peróxido de Hidrogênio em Acetonitrila	27
3.3.3	Oxidação de Hidrocarbonetos Utilizando CH ₃ ReO ₃ homogêneo	27
3.3.4	Análise dos Produtos de Oxidação	28
3.3.4.1	Cicloexano: Decomposição do cicloexil-hidroperóxido no cromatógrafo	28
3.3.4.2	Ciclooctano, <i>n</i> -heptano, <i>cis</i> - e <i>trans</i> - decalina, benzeno e tolueno.....	30
3.3.5	Estudo do Sistema Catalítico CH ₃ ReO ₃ /H ₂ O ₂ na presença e ausência de ácido 2-pirazínico (PCA) por Espectroscopia UV na região de 250 a 650 nm	34
3.4	Epoxidação de Olefinas com Óxidos de Rênio Heterogeneizados.....	34
3.4.1	Preparo dos Catalisadores.....	34
3.4.1.1	Re ₂ O ₇ /Wessalith® e CH ₃ ReO ₃ /Wessalith®: Sublimação da Espécie Ativa sobre a Wessalith®	34

3.4.1.2	$O_3Re-O-Al_2O_3$ e $O_3Re-O-SiO_2-Al_2O_3$	36
3.4.2	Preparo de $H_2O_2/EtOAc$	36
3.4.3	Reações de Oxidação de Cicloocteno.....	36
3.4.4	Reações de Oxidação de Cicloexeno.....	37
3.4.5	Testes de Lixiviação.....	37
3.4.6	Análise dos Produtos.....	37
3.4.6.1	Determinação do H_2O_2 não Consumido na Epoxidação.....	39
4	Resultados e Discussão.....	40
4.1	Preparo do CH_3ReO_3	40
4.2	Oxidação de Hidrocarbonetos com CH_3ReO_3 em Fase Homogênea.....	42
4.2.1	Análise dos produtos.....	42
4.2.1.1	Análise dos Produtos de Oxidação do Cicloexano – decomposição do cicloexil-hidroperóxido no cromatógrafo.....	42
4.2.1.2	Análise dos Produtos de Oxidação do ciclooctano, <i>n</i> -heptano, decalina e compostos aromáticos.....	47
4.2.2	Oxidação do cicloexano.....	48
4.2.2.1	Utilização de <i>t</i> -BuOOH como oxidante e efeito da adição de água ao meio reacional.....	53
4.2.2.2	Influência do vaso reacional: autoclave ou sistema aberto sob refluxo e o efeito da atmosfera reacional.....	54
4.2.2.3	Variação do teor de PCA na oxidação do cicloexano.....	55
4.2.2.4	Estudo Cinético da Oxidação de Cicloexano.....	57
4.2.3	Oxidação de Ciclooctano.....	59
4.2.4	Oxidação de decalina.....	67
4.2.5	Oxidação de <i>n</i> -heptano.....	69
4.2.6	Oxidação de Hidrocarbonetos Aromáticos.....	71
4.2.7	Mecanismos Propostos para Oxidação de Hidrocarbonetos Catalisada por CH_3ReO_3	73
4.2.7.1	Hidrocarbonetos Saturados.....	73
4.2.7.2	Hidrocarbonetos Aromáticos.....	75
4.3	Epoxidação de Olefinas com Óxidos de Rênio Homogêneo e Heterogeneizado.....	76
4.3.1	Preparo dos Catalisadores de Re Heterogeneizados em Wessalith®.....	76
4.3.1.1	Epoxidação do Cicloocteno Catalisada por Re_2O_7 e CH_3ReO_3 homogêneos... ..	77
4.3.1.2	Epoxidação do Cicloocteno Catalisada por $Re_2O_7/Wessalith^{\circledR}$ e $CH_3ReO_3/Wessalith^{\circledR}$	79
4.3.2	Preparo de Catalisadores de Rênio Heterogeneizados em Al_2O_3 e $SiO_2-Al_2O_3$	80
4.3.2.1	Epoxidação do Cicloocteno Catalisada por $O_3Re-O-SiO_2-Al_2O_3$ e $O_3Re-O-Al_2O_3$	82
4.3.2.2	Epoxidação do Cicloexeno Catalisada por Re_2O_7 homogêneo.....	87
4.3.2.3	Epoxidação do Cicloexeno Catalisada por $O_3Re-O-Al_2O_3$	87
4.3.3	Utilização de Bases Externas Para Aumentar a Seletividade.....	95
4.3.3.1	Catalisador homogêneo CH_3ReO_3 /Piridina.....	96
4.3.3.2	Catalisador Heterogêneo: $O_3Re-O-Al_2O_3$ /Piridina.....	98
4.3.4	Atividade de alquilrênio suportado.....	101
5	Conclusões.....	103
5.1	Oxidação de Hidrocarbonetos com CH_3ReO_3 Homogêneo.....	103
5.2	Epoxidação de Olefinas com Óxidos de Rênio Homogêneo e Heterogeneizado.....	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Identificação do ciclohexenil-hidroperóxido como intermediário na oxidação do cicloexeno.....	2
Figura 2: Orbitais moleculares para o O ₂ , mostrando a natureza triplete do estado fundamental (elétrons 2p π).....	5
Figura 3: Orbitais moleculares para o O ₂ , mostrando os estados singlete e triplete.....	5
Figura 4: Método industrial para produção de peróxido de hidrogênio.....	9
Figura 5: Produção de Nylon-6 a partir do cicloexano.....	12
Figura 6: Complexos peroxo formado na reação entre CH ₃ ReO ₃ e H ₂ O ₂	16
Figura 7: Complexo diperoxo formado na reação entre Re ₂ O ₇ e H ₂ O ₂	17
Figura 8: Espécie bidentada formada em sistemas contendo vanádio/ácido picolínico....	18
Figura 9: Cromatograma dos produtos de oxidação do cicloexano.....	29
Figura 10: Cromatograma dos produtos de oxidação do ciclooctano.....	31
Figura 11: Cromatograma dos produtos de oxidação do <i>n</i> -heptano.....	31
Figura 12: Cromatograma dos produtos de oxidação da <i>cis</i> - (a) e <i>trans</i> -decalina (b).	32
Figura 13: Cromatograma dos produtos de oxidação do benzeno.....	33
Figura 14: Cromatograma dos produtos de oxidação do tolueno.....	33
Figura 15: Preparo dos catalisadores Re ₂ O ₇ /Wessalith® e CH ₃ ReO ₃ /Wessalith®.....	35
Figura 16: Cromatograma dos produtos de epoxidação do cicloocteno.....	38
Figura 17: Cromatograma dos produtos de epoxidação do cicloexeno.....	38
Figura 18: "cromatogramas" dos produtos da oxidação de cicloexano, na (a) ausência, (b) presença de trifenilfosfina e (c) subtração dos picos de cicloexanol na ausência e presença de trifenilfosfina.....	44
Figura 19: "cromatogramas" dos produtos da oxidação de cicloexano, na ausência, presença de trifenilfosfina e subtração dos picos.....	44
Figura 20: efeito da temperatura do injetor e coluna no total de produtos obtidos na decomposição do cicloexil-hidroperóxido (CHHP) no cromatógrafo.....	46
Figura 21: Efeito de interação PCA x tempo de reação na oxidação do cicloexano. Respostas em quantidade total de produtos.....	52
Figura 22: Resultados do planejamento fatorial 2 ³ (oxidações de cicloexano).....	53
Figura 23: Efeito da variação do teor de PCA na oxidação do cicloexano.....	56
Figura 24: Equilíbrio entre complexos de CH ₃ ReO ₃ contendo ligação Re-N e Re-O.....	57
Figura 25: cinética da oxidação do cicloexano.....	58
Figura 26: Efeito de interação PCA x tempo de reação.....	61
Figura 27: Efeito de interação CH ₃ ReO ₃ xPCA.....	62
Figura 28: Possível espécie bidentada formada no sistema CH ₃ ReO ₃ /PCA.....	62
Figura 29: espectro de UV das espécies <i>peroxo</i> obtido com CH ₃ ReO ₃ /H ₂ O ₂ /MeCN em função do tempo.....	63
Figura 30: espectro de UV das espécies <i>peroxo</i> obtido com CH ₃ ReO ₃ -PCA/H ₂ O ₂ /MeCN em função do tempo.....	64
Figura 31: Máximo de absorvância <i>versus</i> tempo nos espectros de UV obtidos com CH ₃ ReO ₃ e CH ₃ ReO ₃ - PCA/H ₂ O ₂ /MeCN em função do tempo.....	65
Figura 32: Efeito de interação CH ₃ ReO ₃ x tempo de reação.....	66
Figura 33: Resultados do planejamento fatorial 2 ³ (oxidações de ciclooctano).....	66
Figura 34: oxidação de <i>trans</i> e <i>cis</i> -decalina catalisada por CH ₃ ReO ₃	67
Figura 35: Oxidação do benzeno catalisada por CH ₃ ReO ₃ /PCA-H ₂ O ₂	72
Figura 36: Oxidação do tolueno catalisada por CH ₃ ReO ₃ /PCA-H ₂ O ₂	72

Figura 37: Mecanismo proposto para oxidação de hidrocarbonetos saturados catalisada por CH_3ReO_3	74
Figura 38: Mecanismo para formação de produtos hidroxilados na oxidação de anéis aromáticos	75
Figura 39: Estrutura da Wessalith [®] , uma zeólita Y com a supercavidade	77
Figura 40: Epoxidação de cicloocteno catalisada por Re_2O_7	78
Figura 41: Epoxidação de cicloocteno catalisada por CH_3ReO_3	78
Figura 42: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Wessalith}^{\text{®}}$	79
Figura 43: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{Wessalith}^{\text{®}}$..	80
Figura 44: Espécies de ReO_4 de superfície formadas na calcinação de $\text{NH}_4\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. 81	
Figura 45: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	82
Figura 46: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3% ReO_4^- , 24% Al_2O_3).....	82
Figura 47: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (3% ReO_4^-).....	83
Figura 48: Conv. nos testes de lixiviação na epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3% ReO_4^-) para suportes com diferentes teores de Al_2O_3	84
Figura 49: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (3% ReO_4^-).....	84
Figura 50: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3% ReO_4^- , 24% Al_2O_3).....	85
Figura 51: epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (12% ReO_4^-).	86
Figura 52: epoxidação de cicloexeno catalisada por Re_2O_7 homogêneo..	87
Figura 53: epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (12% ReO_4^-).	88
Figura 54: epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (15% ReO_4^-).	88
Figura 55: epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (18% ReO_4^-)..	89
Figura 56: Teste de reciclagem na epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$	90
Figura 57: Teste de reciclagem na epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (12% ReO_4^-).....	91
Figura 58: Espectros de infra-vermelho de catalisadores do tipo $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes teores de ReO_4^-	92
Figura 59: Área superficial de Catalisadores de $\text{ReO}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$	93
Figura 60: Epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (12% ReO_4^-). Adição de nova carga de H_2O_2 e cicloexeno após 300 min.....	94
Figura 61: Ciclo catalítico proposto na epoxidação de olefinas com H_2O_2 catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$	95
Figura 62: Efeito da piridina na epoxidação de oleato de metila catalisada por CH_3ReO_3 . com H_2O_2 (30%, aquoso), piridina e CH_2Cl_2 como solvente.	97
Figura 63: Efeito da piridina na epoxidação de cicloexeno catalisada por CH_3ReO_3 . com H_2O_2 (30%, aquoso), piridina e CH_2Cl_2 como solvente.....	97
Figura 64: Epoxidação de cicloexeno Catalisada $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (18% ReO_4^-) + ácido nicotínico e Py.	99
Figura 65: Efeito da quantidade de solvente na epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (18% ReO_4^-).....	100
Figura 66: Epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (12% ReO_4^-) + piridina.....	101
Figura 67: Epoxidação de cicloexeno catalisada por Re_2O_7 (18%)/ Al_2O_3 , Efeito da adição de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	102

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Oxidantes mais Utilizados em Processos Oxidativos	4
Tabela 2: Processos de Oxidação Catalítica Utilizados Industrialmente	7
Tabela 3: Compostos de rênio mostrando os estados de oxidação de -3 a +7.	15
Tabela 4: Níveis alto (+) e baixo (-) escolhidos para T e tipo de catalisador.	19
Tabela 5: Ensaio efetuados no planejamento 2^2	20
Tabela 6: Condições do Forno utilizadas no estudo da decomposição de CHHP no cromatógrafo utilizando-se diferentes colunas	29
Tabela 7: Influência do Tipo de Coluna na Decomposição do CHHP na Análise Cromatográfica	45
Tabela 8: equações para o cálculo da quantidade de produtos obtidos na oxidação de cicloexano.....	47
Tabela 9: Variáveis e níveis selecionados para o estudo da oxidação do cicloexano utilizando-se um planejamento fatorial 2^3	48
Tabela 10: Resultados das oxidações do cicloexano. Planejamento fatorial 2^3	49
Tabela 11: Valor médio dos 8 ensaios e efeitos das variáveis no estudo da oxidação do cicloexano com CH_3ReO_3 -PCA através de um planejamento fatorial 2^3	50
Tabela 12: Colunas utilizadas nos cálculos dos efeitos principais e dos efeitos de interação do planejamento 2^{3*}	51
Tabela 13: Oxidação do cicloexano catalisada por CH_3ReO_3 /PCA. Comparação entre H_2O_2 e <i>t</i> -BuOOH como oxidantes e influência da presença de água.....	54
Tabela 14: Influência do meio reacional na oxidação do cicloexano: autoclave (ar ou argônio) ou sistema aberto ao ar sob refluxo.	54
Tabela 15: Adição de biperidila como co-catalisador.	56
Tabela 16: Variáveis e níveis selecionados para o estudo da oxidação de ciclooctano utilizando-se um planejamento fatorial 2^3	59
Tabela 17: Resultados das oxidações do ciclooctano. Planejamento fatorial 2^3	59
Tabela 18: Valor médio dos 8 ensaios e efeitos das variáveis no estudo da oxidação do ciclooctano com CH_3ReO_3 -PCA através de um planejamento fatorial fracionário 2^3 . 60	
Tabela 19: Oxid. de <i>trans</i> -decalina com $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ na ausência e presença de PCA.	68
Tabela 20: Oxid. de <i>cis</i> -decalina com $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ na ausência e presença de PCA. .	69
Tabela 21: Oxidação do <i>n</i> -heptano com CH_3ReO_3 /PCA/ H_2O_2	70

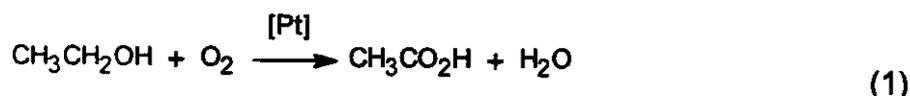
1 INTRODUÇÃO

A oxidação de hidrocarbonetos tem sido muito estudada nas últimas décadas. Este tipo de reação leva à obtenção de produtos de grande aplicação industrial, como álcoois, cetonas e epóxidos, sendo uma das áreas de estudo mais atrativas da química moderna.¹ Portanto, vários trabalhos têm sido realizados no sentido de desenvolver novos catalisadores para a oxidação de compostos orgânicos, utilizando-se processos que levem a quantidades cada vez menores de sub-produtos.^{2,3}

1.1 Histórico

O estudo da oxidação de compostos orgânicos com oxigênio molecular é bem antigo, tendo início com a explicação de Lavoisier para a combustão em 1773.

Provavelmente, a primeira observação de uma reação de oxidação catalítica foi a obtenção de ácido acético a partir de etanol, na presença de Pt, descoberta por Davy em 1820,⁴ como mostrado na equação (1). Entretanto, nesta época não se conheciam os mecanismos de oxidação, muito menos o efeito de catalisadores nessas reações.



O início da teoria moderna da oxidação de compostos orgânicos veio com a teoria do peróxido, desenvolvida por Bakh⁵ e Engler,⁶ entre 1897 e 1898, que

¹ Franz, G. e Sheldon, R. A., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Elvers, B., Hawkins, S e Shultz G. (eds.), VCH, Weinheim, 1991, Vol A 18, p261-311.

² Arntz, D. *Catalysis Today*, **18** (1993) 173.

³ Cusumano, J. A., *Chemtech*, (1992) 482.

⁴ Davy, E., *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1820, p. 108, em "Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds", em Sheldon, R. A., Kochi, J. K., Academic Press, N. York, 1981.

⁵ Bakh, C. e Wild, W., *Zhur. Rus. Fiz. Khim. Obshch.*, **29** (1897) 373, em "The Oxidation of Cyclohexane", Berezin, I.V., Denisov, E. T., e Emanuel N. M., Pergamin Press, London, 1966, p1.

⁶ Engler, C. e Wild, W., *Berichte*, **30** (1897) 1669, em "The Oxidation of Cyclohexane", Berezin, I.V., Denisov, E. T., e Emanuel N. M., Pergamin Press, London, 1966, p1.

assumiram que a molécula de oxigênio seria pouco reativa no estado fundamental, e sua ativação pela dissociação em dois átomos separados seria energeticamente desfavorável. Esses autores verificaram que o oxigênio era facilmente ativado quando uma de suas ligações se quebra ($O=O \rightarrow -O-O-$). Este tipo de ativação ocorre durante a oxidação de substâncias que reagem facilmente formando peróxidos, que são os produtos primários da reação. Esse aspecto da teoria do peróxido foi posteriormente verificado por vários autores. Em 1900, Bayer e Villig isolaram o ácido perbenzóico, como um intermediário na oxidação de benzaldeído para ácido benzóico, e na década de 30, Criegee, Pilz e Flygar mostraram que o ciclohexenil-hidroperóxido é um intermediário na oxidação de cicloexeno, isolando-se derivados do peróxido orgânico.¹

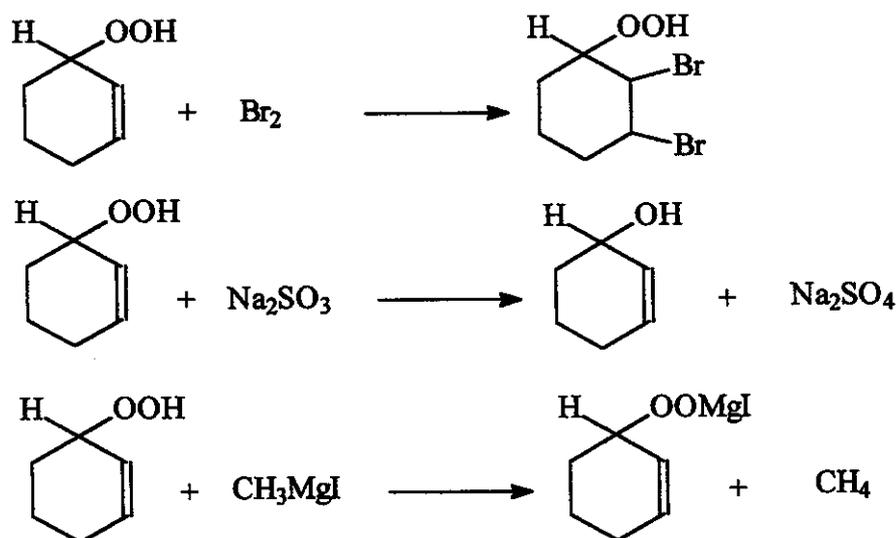


Figura 1: Identificação do ciclohexenil-hidroperóxido como intermediário na oxidação do cicloexeno.¹

Nesse mesmo período surgiu outro processo de oxidação catalítica: a epoxidação de etileno para óxido de etileno, utilizando prata como catalisador, que ainda é empregado industrialmente.⁷

Em 1934, Semenov formulou a teoria da reação radicalar em cadeia,⁸ que foi uma das contribuições mais importantes para o desenvolvimento dos

⁷ Weissermel, K. e Arpe, H. J., "Industrial Organic Chemistry", VCH, Weinheim, 2ª ed, 1992.

mecanismos de oxidação, explicando o comportamento cinético dessas reações. Neste período, não se conseguia explicar a baixa velocidade inicial na oxidação dos hidrocarbonetos. A possibilidade de participação de radicais não era aceita, pois todos os radicais conhecidos eram muito reativos, tendo um tempo de vida muito curto. Portanto, não era provável que estes participassem em reações de oxidação de hidrocarbonetos que ocorrem com baixas velocidades. Semenov propôs um mecanismo de reação radicalar em cadeia, com etapas de iniciação, propagação, ramificação e terminação para as reações, trabalhando com compostos que formam radicais mais estáveis, como derivados de aromáticos e olefinas. Estudos mecanísticos realizados nos anos 40 mostraram a interação dos hidrocarbonetos com oxigênio molecular, levando aos conceitos básicos para o desenvolvimento da teoria de autooxidação através de radicais livres.^{9,10}

1.2 Peróxido de Hidrogênio e Outros Oxidantes

Antes da 2ª Guerra Mundial, os materiais orgânicos eram oxidados utilizando-se principalmente compostos inorgânicos e metais como agentes oxidantes. Por razões ecológicas, nos últimos anos estes agentes têm sido substituídos por O₂, peróxido de hidrogênio e outros peróxidos orgânicos. O oxigênio atmosférico é ainda o mais simples e barato oxidante utilizado, visto que todos os outros, como por exemplo, HNO₃, H₂SO₄, Cl₂, MnO₂, CrO₃, bem como o H₂O₂ e os hidroperóxidos orgânicos são obtidos inicialmente a partir do O₂.¹ Na Tabela 1 são mostrados alguns oxidantes e seus conteúdos de oxigênio ativo.¹¹

O peróxido de hidrogênio tem algumas vantagens quando comparado com outros oxidantes. Primeiramente, esses compostos são obtidos, na sua maioria, a partir do peróxido de hidrogênio. Outra vantagem vem do teor de oxigênio ativo ,

⁸ Semenov, N. N., *Chain Reactions (Tsepnye Reaktsii)*, Gos. Khim. Izdat., Moscou, 1934, em "Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant", Strukul, G., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.

⁹ Bolland, J. L., *Q. Ver. Chem. Soc.*, **3** (1949) 1.

¹⁰ Bateman, L., *Q. Ver. Chem. Soc.*, **8** (1954) 147.

Tabela 1: Oxidantes mais Utilizados em Processos Oxidativos

Oxidante	% Oxigênio Ativo	Sub-Produto
H ₂ O ₂	47,0	H ₂ O
O ₃	33,3	O ₂
<i>t</i> -BuOOH	17,8	<i>t</i> -BuOH
NaClO	21,6	NaCl
NaBrO	13,4	NaBr
HNO ₃	25,4	NO _x
KHSO ₅	10,5	KHSO ₄
NaIO ₄	7,2	NaIO ₃
PhIO	7,3	PhI

calculado como a razão entre o peso de oxigênio que pode ser transferido para um substrato e o peso molecular do oxidante. Entretanto, o principal benefício do uso de peróxido de hidrogênio como oxidante vem de razões ambientais: o subproduto do peróxido de hidrogênio é a água, o que significa uma grande economia com relação ao tratamento de efluentes.¹¹

1.3 Catálise em Oxidação

Os processos oxidativos são muito exotérmicos, mas não ocorrem espontaneamente, devido à alta energia de ativação necessária para ativar o oxigênio, visto que as reações de compostos orgânicos com O₂ são restritas devido à conservação de spin. Normalmente esta ativação é feita através de calor, luz ou catalisadores. O oxigênio no estado fundamental é um dirradical (tripleto), como mostrado na Figura 2.¹²

¹¹ Strukul, G. em "Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant", Strukul, G. (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.

¹² Allinger, N. L., Cava, M. C., Jongh D. C., Johnson, C. R., Lebel, N. A. e Stevens, C. L., "Química Orgânica", 2ª Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978, p. 552.

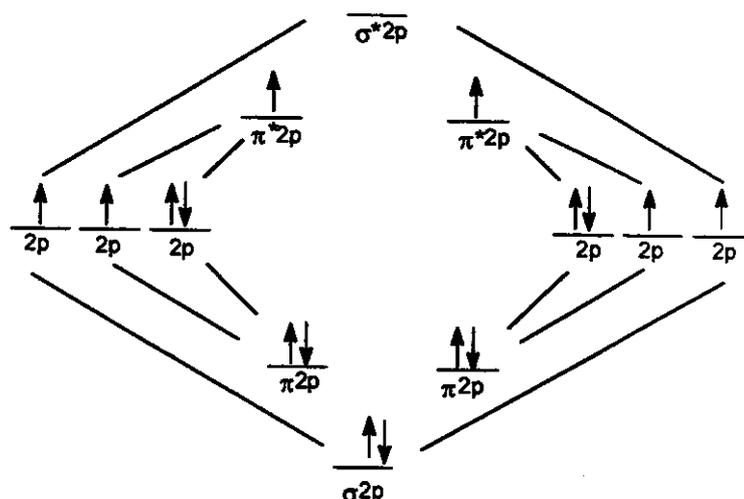


Figura 2: Diagrama dos orbitais moleculares para o O₂, mostrando a natureza triplete do estado fundamental (elétrons 2pπ^{*}).¹²

No estado fundamental, os orbitais moleculares ocupados de maior energia são o par de orbitais 2pπ^{*} degenerados. De acordo com a regra de Hund, os elétrons devem ocupar estes orbitais π^{*} degenerados com spins paralelos (estado triplete). Para poder reagir com os compostos orgânicos que são singlete, o O₂ necessita ser ativado, como mostrado na Figura 3.^{12,13}

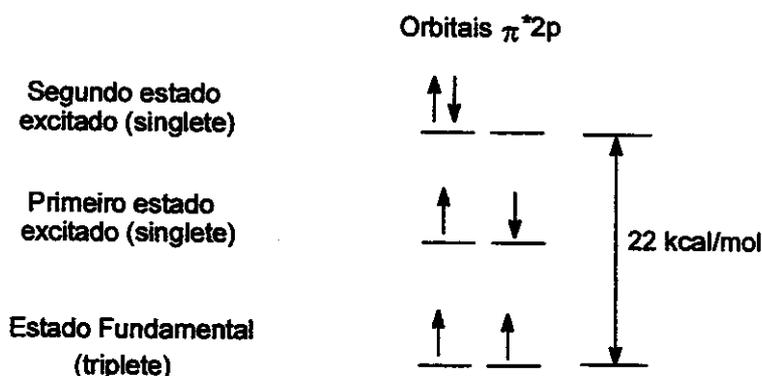


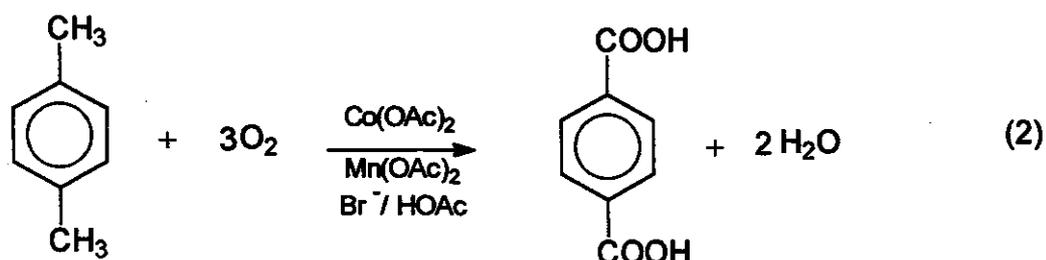
Figura 3: Diagrama dos orbitais moleculares para o O₂, mostrando os estados singlete e triplete.^{12,13}

Uma vez iniciados, os processos de oxidação são relativamente difíceis de serem controlados, levando à formação de CO₂ e H₂O, que são mais estáveis do que qualquer outro produto orgânico. Grande parte dos processos oxidativos

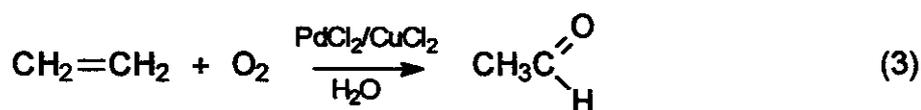
¹³ Shriver, D. F., Atkins, P.W. e Langford, C. H., *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1990.

podem ser iniciados pela adição de pequenas quantidades de espécies metálicas, que atuam como catalisadores nestas reações. Complexos de metais de transição são muito utilizados no controle da seletividade de reações de oxidação de alcanos, olefinas e hidrocarbonetos aromáticos. Considerando-se que estamos na “era do petróleo”, com grande parte dos compostos orgânicos sendo derivados desse material, estamos também na “era da catálise”, pois a maioria desses compostos são obtidos por processos catalíticos.^{14,15,16,17,18,19}

Nas décadas de 40 e 50 surgiram vários processos envolvendo a oxidação de hidrocarbonetos, a maioria deles utilizando catalisadores heterogêneos. Na década de 50 surgiram os primeiros processos de oxidação, economicamente viáveis, utilizando-se catalisadores homogêneos, como a obtenção de ácido tereftálico a partir de *p*-xileno,¹⁴ mostrada na equação (2) e a obtenção de



acetaldeído catalisada por PdCl₂ (processo Wacker) mostrada na equação(3).¹⁴



¹⁴ Sheldon, R. A. e Kochi, J. K., “Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds”, Academic Press, N. York, 1981.

¹⁵ Heck, R.M., *Catal. Today*, **53** (1999) 519

¹⁶ Ghosh M.K., Maiti S., *J. Pol. Mat.* **16**: (1999) 113.

¹⁷ Yadav G.D., Nair J.J., *Mic. Mes. Mat.*, **33** (1999) 1.

¹⁸ Zaera F., *Israel J. Chem.*, **38** (1998) 293.

¹⁹ Clark J.H., Macquarrie D.J., *Org. Proc. Res. Dev.*, **1** (1997) 149.

A desvantagem dos sistemas homogêneos com relação aos heterogêneos, é que na catálise heterogênea, os catalisadores podem ser facilmente separados ao término da reação, pois estão em outra fase, enquanto que, na catálise homogênea, o catalisador e o meio reacional estão na mesma fase (normalmente a fase é líquida), o que dificulta a separação ao término da reação.¹⁴

A oxidação catalítica é uma área de grande importância tanto para a catálise homogênea como para a heterogênea, e ambos os processos são muito utilizados, como pode ser visto na Tabela 2.¹¹

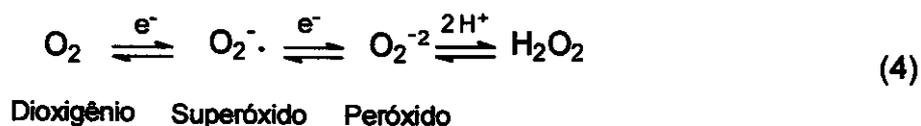
Tabela 2: Processos de Oxidação Catalítica Utilizados Industrialmente

Produto	Reagente	10 ⁶ ton/ano	Oxidante	Processo
Ácido Tereftálico	<i>p</i> -Xileno	10,1	O ₂	Homogêneo
Óxido de Etileno	Etileno	8,5	O ₂	Heterogêneo
Fenol	Tolueno, Benzeno/Propileno	4,2	O ₂	Homogêneo
Formaldeído	Metanol	3,9	O ₂	Heterogêneo
Acetaldeído	Etileno	3,0	O ₂	Homogêneo
Acetato de Vinila	Etileno/ Ácido Acético	2,6	O ₂	Heterogêneo
Ácido Acético	Acetaldeído Parafinas leves	2,3	O ₂	Homogêneo
Óxido de Propileno	Propileno	1,3	<i>t</i> -BuOOH PhCH(OOH)CH ₃	Homogêneo

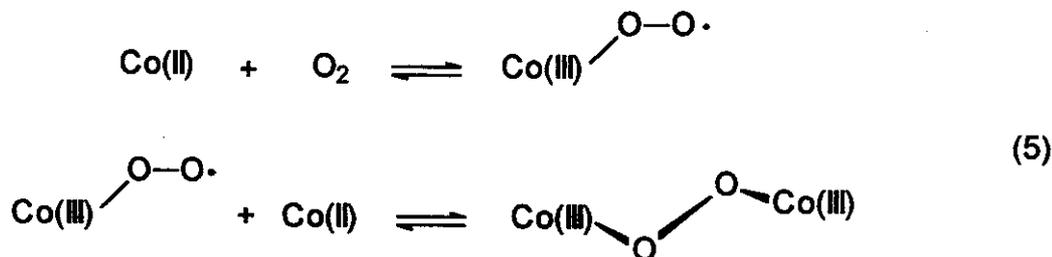
1.3.1 Ativação de Oxigênio Molecular por Complexos Metálicos

A participação direta do O₂ na oxidação de compostos orgânicos, quando efetuada com auxílio de metais de transição, é conhecida como ativação de oxigênio. O melhor exemplo de transferência de oxigênio mediada por metal é a epoxidação de eteno catalisada por Ag, envolvendo um complexo Ag-O-O.⁷ Na verdade, há uma grande variedade de metais de transição que formam adutos estáveis com dióxigênio, conhecidos como complexos metal-dioxigênio. Este tipo

de interação pode levar a uma transferência sucessiva de elétrons a partir do metal, formando complexos do tipo *superoxo* e *peroxo*, MO₂ e MOOM, respectivamente¹⁴. De acordo com Vaska,²⁰ os termos *superoxo* e *peroxo* são mais utilizados para ligantes, enquanto que superóxido e peróxido são empregados para os íons livres O₂⁻ e O₂²⁻, respectivamente, como mostrado na equação (4).¹⁴



Por exemplo, complexos de *superoxocobalto(III)* são formados pela transferência de um elétron do Co(II) para o dioxigênio. Em muitos casos as espécies *superoxocobalto(III)* são apenas intermediárias, sendo rapidamente reduzidas por um outro átomo de Co(II), formando um complexo μ -*peroxocobalto(III)*, como mostrado na equação (5).¹⁴



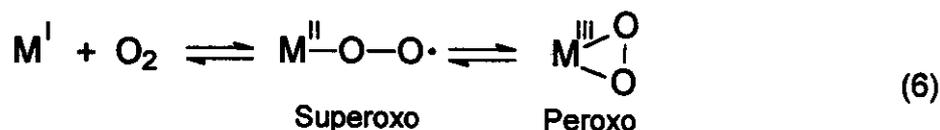
Quando existe um estado de oxidação mais alto para metal, forma-se o complexo *diahapto peroxo*, como ocorre para Co(I), Ir(I), Pd(0) e Pt(0), nos quais o ligante está coordenado lateralmente, como mostrado na equação (6).^{14,21,22,23}

²⁰ Vaska, L., *Accts. Chem. Res.* **9** (1976) 175.

²¹ Barbaro P., Bianchini C., Laschi F., Midollini S., Moneti S., Scapacci G., Zanello P., *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 1622.

²² Davies M. S., Hambley T. W., *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 5408.

²³ Palade D. M., Shapovalov V. V., *Russ. J. Coord. Chem.*, **25**: (1999) 525.



1.3.2 Princípios de Ativação do Peróxido de Hidrogênio

Nos processos mostrados na Tabela 2, utiliza-se O₂ em condições drásticas. Industrialmente, é interessante utilizar reações em condições mais brandas, o que pode ser feito utilizando-se os oxidantes mostrados na Tabela 1.

O peróxido de hidrogênio é o oxidante "ideal" pretendido pela indústria química, sendo obtido em escala industrial pelo processo da antraquinona. Uma alquil-antraquinona é reduzida com H₂/catalisador para a hidroquinona, e a oxidação desta com O₂ retorna ao material de partida, liberando o peróxido de hidrogênio como subproduto (Figura 4).²⁴ Recentemente foi desenvolvido um processo similar, utilizando CO₂ supercrítico como solvente, eliminando problemas de transferência de massa, bem como contaminação da fase aquosa pelo solvente, durante o isolamento do H₂O₂.²⁵

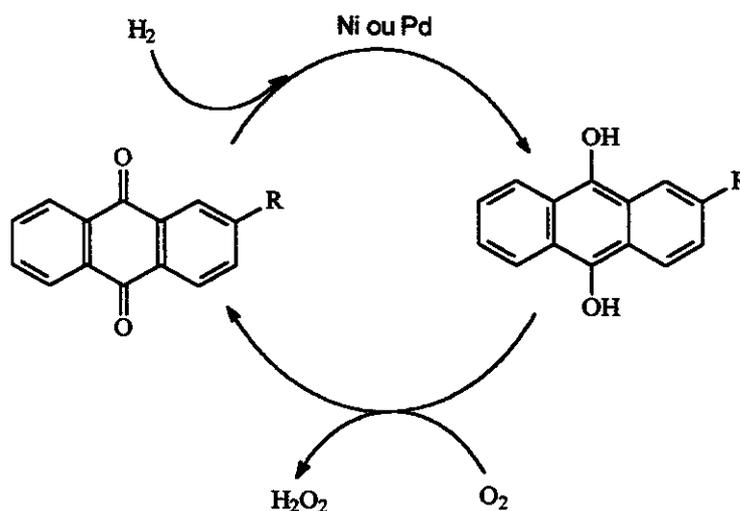


Figura 4: Método industrial para produção de peróxido de hidrogênio.²⁴

²⁴ Goor, G., "Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant", Strukul, G. (ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.

²⁵ Hancu, D e Beckman, E. J., Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 2824.

Apesar de possuir vantagens sobre outros oxidantes, o peróxido de hidrogênio ainda é pouco usado industrialmente. Em muitos casos, a presença de água é indesejável podendo desativar o catalisador ou mesmo reagir com o substrato e/ou produtos de reação. Outra desvantagem é a instabilidade com relação a alguns metais que tem atividade analoga à da catalase, decompondo cataliticamente H_2O_2 em H_2O e O_2 , como o Fe (II e III).²⁶ Portanto, torna-se um desafio encontrar sistemas catalíticos capazes de oxidar seletivamente hidrocarbonetos utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, o que levaria a uma reação muito mais limpa.

O H_2O_2 é relativamente estável em solução, sendo necessária uma espécie orgânica ou um metal de transição para ativá-lo. Esta ativação pode ser feita de diferentes maneiras:¹¹

- a) Reagindo-se H_2O_2 com espécies metálicas capazes de gerar espécies metal-*peroxo* ou metal-*hidroperoxo*, como Ti(IV), V(V), Mo(VI), Nb (V), W(VI) e Re(VII).
- b) Usando H_2O_2 como doador de um oxigênio, produzindo espécies *metal-oxo*, que são muito reativas. Nesses casos, utilizam-se sistemas baseados em Fe(III), Mn(II) e Ru(II). Contudo, para esses sistemas os doadores de oxigênio mais eficientes são iodossil-arenos, hipoclorito, *t*-butil-hidroperóxido, sendo que o peróxido de hidrogênio é utilizado apenas em poucos processos.
- c) Através da decomposição radicalar de H_2O_2 utilizando pares redox do tipo Fe(II)/Fe(III) ou Ti(III)/Ti(IV). Esses sistemas são conhecidos como *Fenton* e *Udenfriend*, e levam à formação de radicais $\cdot OH$ que, apesar de muito reativos e pouco seletivos, têm aplicações importantes.

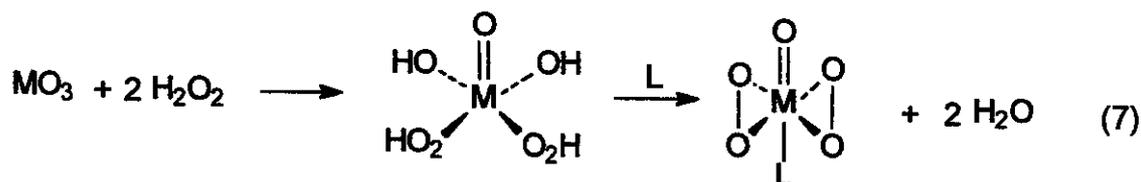
O complexo metal-*peroxo* formado a partir de dioxigênio na equação (6) é análogo estruturalmente aos complexos *peroxo* formados a partir da reação com vários oxidantes inorgânicos²⁷. Por exemplo, Mimoun *et al.*²⁸ prepararam pela

²⁶ Tachiev G, Roth J. A., Bowers A. R., Int. J. Chem. Kinet., 32 (2000) 24.

²⁷ Connor, J. A. e Ebsworth, E. A. V., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6 (1964) 279.

²⁸ Mimoun, H., Roch, S., Sajus, L., Bul. Soc. Chim. France, (1969) 1481.

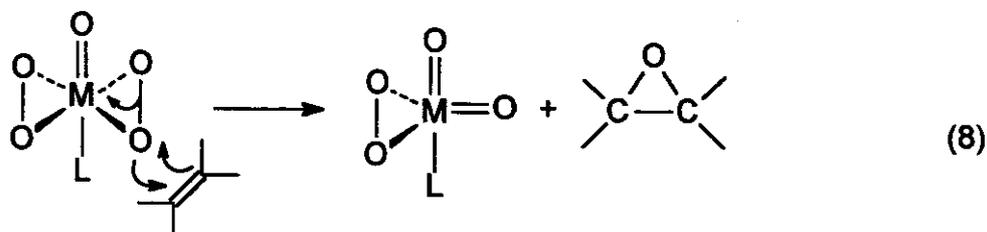
primeira vez uma série de complexos pela reação de MoO₃ e WO₃ com H₂O₂, na presença de bases, como indicado na equação (7).



onde M=Mo, W e L= py.

Estes complexos são chamados de metal-*peroxo* e são típicos dos metais do início das séries de transição (Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Th e Re).¹¹

Os complexos metal-dioxigênio são formados a partir de oxigênio molecular, enquanto que os metal-*peroxo* são provenientes do peróxido de hidrogênio. Entretanto, esta distinção é arbitrária, visto que ambos têm a mesma estrutura. Estes complexos *peroxo* são capazes de transferir um átomo de oxigênio, como mostrado na equação (8) para a epoxidação de olefinas.¹¹



1.3.3 Oxidação de Hidrocarbonetos Saturados

A oxidação de hidrocarbonetos saturados leva a obtenção de produtos de grande aplicação industrial, como álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos¹. Assim, vários trabalhos têm sido realizados no sentido de se desenvolver novos catalisadores ativos e seletivos, para oxidação de hidrocarbonetos.

A oxidação de cicloexano por oxigênio molecular é responsável pela produção mundial de cerca de $2,8 \times 10^6$ ton de cicloexanol e cicloexanona,²⁹ utilizados para a fabricação de *Nylon-6* (Figura 1). Porém, este é um dos

²⁹ M.T. Musser, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (B. Elvers, S. Hawkins, eds.), vol. A 8, VCH, Weinheim, 1987, p. 217.

processos químicos industriais de menor eficiência.³⁰ Através do processo da Dutch State Mines (DSM), utilizado no Brasil pela Nitrocarbono S. A., cicloexano é oxidado pelo ar a 160°C (aproximadamente 80°C acima do seu ponto de ebulição) em grandes reatores pressurizados (8-10 bar) usando sais solúveis de Co(II) como catalisadores. Devido ao fato dos produtos de oxidação desejados, cicloexanona e cicloexanol, serem mais susceptíveis à oxidação que o próprio cicloexano nestas condições, a reação é realizada com apenas 4% de conversão, o que significa a reciclagem de 30 ton de cicloexano para cada ton de cicloexanol e cicloexanona produzida. Apesar da baixa taxa de conversão, os compostos de interesse correspondem a apenas 80% dos produtos.³¹

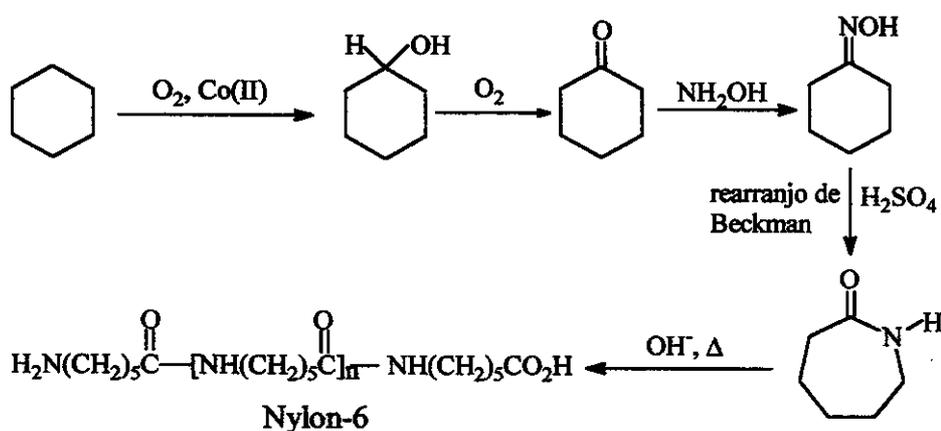


Figura 5: Produção de Nylon-6 a partir do cicloexano³¹.

1.3.4 Oxidação de Hidrocarbonetos Aromáticos

A oxidação de hidrocarbonetos aromáticos para ácidos carboxílicos, compostos hidroxilados e quinonas é um desafio para a química. Os ácidos carboxílicos aromáticos, como o ácido tereftálico, são utilizados como matéria-prima para obtenção de polímeros, plásticos e intermediários para síntese de fármacos e produtos agrícolas.³² O principal método de obtenção desses ácidos é

³⁰ Ingold, K.U., *Aldrichim. Acta* **22** (1989) 69.

³¹ Schuchardt, U., Carvalho, W. A. e Spinacé E. V., *SYNLETT*, **10** (1993) 713

³² Fischer, R. W. e Röhrscheid, F., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Cornils B. e Herrmann, W. A. (eds), VHS – Berlin, 1997.

através da oxidação com ar, utilizando um sistema a base de acetatos de cobalto e manganês, ácido bromídrico em ácido acético e O₂ como oxidante.^{14,33}

Os fenóis e quinonas são produtos valiosos para a indústria, sendo intermediário de compostos que possuem bioatividade pronunciada.^{34,35} O método industrial para produção desses compostos é baseado na sulfonação dos derivados fenólicos, seguido por oxidação estequiométrica, usando oxidantes como MnO₂,³⁶ CrO₃/H₂SO₄,³⁷ nitrato ou sulfato cérico amoniacal,³⁸ entre outros. Em todos estes casos, são produzidos grandes quantidades de subprodutos da redução do oxidante. Portanto, têm-se tentado fazer estas reações de forma mais "limpa" utilizando catalisadores como Pd(II).³⁹ Quando utiliza-se H₂O₂ como oxidante, sua ativação é feita com hexafluoracetona⁴⁰ ou com catalisadores a base de metais de transição, como o Re.⁴¹

1.3.5 Epoxidação de Olefinas

Um dos principais reagentes obtidos na oxidação de hidrocarbonetos insaturados são os epóxidos, utilizados como matéria-prima para obtenção de uma grande variedade de produtos químicos como polímeros, dióis e aminoácidos.⁴² Como dito anteriormente, a oxirana mais simples, o óxido de etileno, é obtida por oxidação em fase gasosa de etileno, com ar, usando um catalisador heterogêneo de prata.⁷ Entretanto este método não pode ser aplicado a olefinas com ligações C-H alílicas, devido à oxidação preferencial nesta posição, levando a uma grande variedade de produtos. A epoxidação com perácidos é ainda o método mais utilizado na indústria para obtenção de epóxidos, sendo utilizado na epoxidação de α -olefinas, óleos vegetais, ésteres e ácido insaturados,

³³ Amoco - Schwartz, M. M. *et al*, US 4.675.438, 1987.

³⁴ Rodriguez, J., Quinoá, E., Riguera, R., Peters, B. M., Abrel, L. M., Crews, P., *Tetrahedron*, **48** (1992) 6667

³⁵ Suttie, J. W., *Biofactors* **1** (1988) 55

³⁶ Takehira, K., *Selective Oxidations*, Centi, G., Trifiró, F. (eds.), Elsevier, N. York, 1990, p133.

³⁷ Sheldon, R. A. e Dakka, J., *Catal. Today* **19** (1994) 215.

³⁸ Ho, T. L., *Synth. Commun.* **237** (1979) 9.

³⁹ Yamaguchi, Inuo, M. e Enomoto, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **59** (1986) 2884.

⁴⁰ Adam, W. e Ganeshpure, P. A., *Synthesis* (1993) 280.

⁴¹ Hermann, W. A., Fischer, R. W., Correia, J. D. G., *J. Mol. Catal.*, **94** (1994) 213.

⁴² K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3^a ed., 1980, vol. 9, p. 251.

polímeros naturais e sintéticos. O principal inconveniente deste método é que para cada molécula de epóxido, também é produzido uma molécula de ácido carboxílico como subproduto. Uma alternativa que tem sido muito pesquisada é o uso catalisadores homogêneos a base de metais de transição como Mo^{43,44}, Re⁴⁵, W⁴⁶ e Mn⁴⁷, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

1.4 Rênio como catalisador em Reações de Oxidação

O rênio é um dos elementos mais recentes da tabela periódica, sendo o último descoberto pelos métodos químicos convencionais, em 1925.⁴⁸ Em 1928, o primeiro grama do metal foi isolado, e em 1933 o KReO₄ (perrenato de potássio) foi produzido industrialmente por uma empresa alemã, a partir de resíduos de molibdênio recuperado de minério de cobre.⁴⁹ Compostos de rênio têm um grande potencial em reações de oxidação, podendo existir em 11 diferentes estados de oxidação, de -3 até +7, como mostrado na Tabela 3.

Até 20 anos atrás, os compostos a base de rênio eram pouco utilizados como catalisadores em reações de oxidação. Esta situação começou a ser modificada na década de 80, quando um novo complexo organometálico de Re, (η^5 -C₅Me₅)ReO₃, foi sintetizado.^{50,51} O método de síntese utilizado permitiu a obtenção de *metiltrioxorênio* (CH₃ReO₃) através de uma rota bem mais simples do que aquela descrita anteriormente por Beattie e Jones,⁵² que obtiveram este

⁴³ Wahl G., Kleinhenz D., Schorm A., Sundermeyer J., Stowasser R., Rummey C., Bringmann G., Fickert C., Kiefer W., *Chem. Eur. J.*, **5** (1999) 3237.

⁴⁴ Sheldon R. A., Arends I. W. C. E., Lempers H. E. B., *Coll. Czech. Chem. J. Comm.*, **63** (1998) 1724.

⁴⁵ Hermann, W. A., Fischer, R. W., Marz, D. W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 1638.

⁴⁶ C. Venturello and R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.*, **53** (1988) 1553.

⁴⁷ D.E. De Vos, B.F. Sels, M. Reynaers, Y. V. S. Rao and P.A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.*, **39** (1998) 3221

⁴⁸ Noddack I. e Noddack, W., "Das Rhenium", Voss, Leipzig, 1933, em "The Chemistry of Technetium and Rhenium, Peacock, R. D., Elsevier Publishing Company, N. York, 1966.

⁴⁹ Peacock, R. D., *The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Elsevier Publishing Company, N. York, 1966.

⁵⁰ Hermann, W. A., Serrano, R., e Bock, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 383.

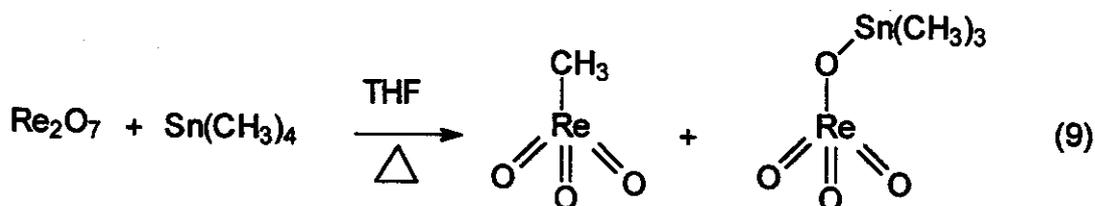
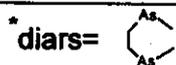
⁵¹ Klahn-Oliva, A. H e Sutton, D., *Organometallics*, **3** (1984) 1313.

⁵² Beattie, I. R. e Jones, P. J., *Inorg. Chem.*, **18** (1978) 2318.

composto acidentalmente. W. A. Herrmann *et al.*⁵³ utilizaram o fato de que $\text{ReO}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ são eficientes catalisador e co-catalisador, respectivamente, em reações de metátese de olefinas, e reagiram Re_2O_7 e $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ em THF sob refluxo, obtendo CH_3ReO_3 , segundo a equação (9).

Tabela 3: Compostos de rênio mostrando os estados de oxidação de -3 a +7.^{49,54}

Valência	Compostos
+7	Re_2O_7 , NH_4ReO_4 , ReO_3Cl , ReOF_5 , ReF_7 , $(\text{ReF}_8)^-$
+6	ReO_3 , ReOF_4 , ReCl_6 , $\text{Re}(\text{CN})_8^{-2}$, $\text{Re}(\text{CH}_3)_6$
+5	Re_2O_5 , ReOF_3 , ReF_6^- , ReBr_5 ,
+4	ReO_2 , ReI_4 , ReCl_6^{-2}
+3	$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$, Re_3Cl_9 , LiReO_2
+2	$(\text{diars})_2\text{ReCl}_2^+$
+1	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$, $\text{Re}(\text{CO})_6^+$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$
0	Re , $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$
-1	$\text{Re}(\text{CO})_5^-$
-2	—
-3	$\text{Re}(\text{CO})_4^{-3}$



Atualmente, tem crescido o número de trabalhos envolvendo complexos de rênio como catalisadores na oxidação de compostos orgânicos, sendo descritos

⁵³ Herrmann, W. A., Kuchler, J. G., Wagner, W., Felixberger, K., Herdtweck, E., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **27** (1988) 394.

⁵⁴ Herrmann, W. A., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **27** (1988) 1297.

sistemas do tipo NBu_4ReO_4 ⁵⁵, CpReO_3 ⁵⁶ e CH_3ReO_3 ⁵⁵, este último o mais ativo, foi utilizado nas oxidações de olefinas,^{55,57} fenóis e anisóis,^{58,59,60} naftalenos,^{61,62} ácidos carboxílicos e ésteres,⁶³ derivados de piridina,⁶⁴ álcoois e alguns alcanos contendo ligações C-H terciárias fracas.⁶⁵ Re_2O_7 , quando utilizado em condições anidras, possui atividade semelhante à do CH_3ReO_3 em reações de oxidação de compostos aromáticos e epoxidação de olefinas.^{66,67} Recentemente também foi mostrado que o uso de trifluoretanol como solvente aumenta a atividade do CH_3ReO_3 na epoxidação de olefinas.⁶⁸

CH_3ReO_3 reage inicialmente com uma molécula de peróxido de hidrogênio, formando um complexo *peroxo*. Com outra molécula de H_2O_2 , observa-se a formação do complexo diperoxo, cuja estrutura foi caracterizada por difração de raios-X (Figura 6). Esta espécie é considerada como sendo ativa nas reações de oxidação.⁶⁹

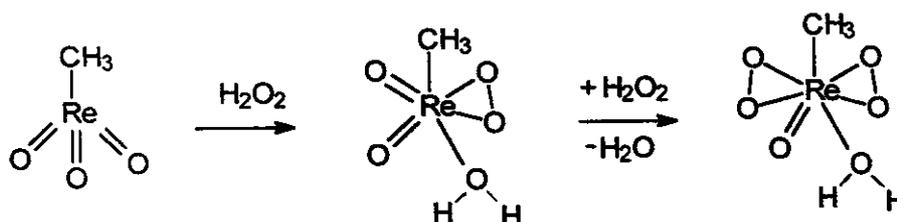


Figura 6: Complexos peroxo formado na reação entre CH_3ReO_3 e H_2O_2 .⁶⁹

⁵⁵ Herrmann, W.A., Fischer, R. W., Rauch, M. U., Scherer, W. J., *J. Mol. Catal.*, **86** (1994) 243.

⁵⁶ Herrmann, W.A., Taillefer, M., Bellefon, C. M. e Behm, J., *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 3247.

⁵⁷ Adam, W. e Mitchell, C. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) 533.

⁵⁸ Karasevich, E. I., Nikitin, A. V., Rubailo, V. L., *Kinetika i Kataliz*, **35** (1994) 878

⁵⁹ Adam, W., Herrmann, W. A., Lin, J., Saha-Möller, C. R., *J. Org. Chem.* **59** (1994) 8281.

⁶⁰ Adam, W., Herrmann, W. A., Saha-Möller, C. R. e Shimizu, M., *J. Mol. Catal. A*, **97** (1995) 15

⁶¹ Adam, W., Herrmann, W. A., Lin, J., Saha-Möller, C. R., Fischer, R. W., Correia, J. D. G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 2475.

⁶² Herrmann, W. A., Haider, J.J. e Fischer, R.W., *J. Mol. Catal. A*, **138** (1999) 115.

⁶³ Tan, H. S. e Espenson, J. H., *J. Mol. Catal. A*, **142** (1999) 333.

⁶⁴ Copéret, C., Adolffson, H., Chiang, J. P., Yudin, A. K. e Sharpless, K. B., *Tetrahedron Letters*, (1998) 761.

⁶⁵ Murray, R. W., Iyanar, K., Chen, J. e Wearing, J. T., *Tetrahedron Lett.* **36** (1995) 6415

⁶⁶ Herrmann, W. A., Correia, W. A., Kuhn, F. E., Artus, G. R. J. e Romão, C. C., *Chem. Eur. J.*, **2** (1996) 169.

⁶⁷ Yudin, A. K. e Sharpless, K. B., *Chem. Commun.*, **119** (1997) 11536.

⁶⁸ Van Vliet, M. C. A., Arends, I. W. C. E. e Sheldon, R. A., *Chem. Commun.*, (1999) 821.

⁶⁹ Herrmann, W. A., Fischer, R. W., Scherer, W. e Rauch, M. U., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**(1993)1157

A reação entre Re_2O_7 e peróxido de hidrogênio também leva à formação de um complexo peroxo, $\text{H}_4\text{Re}_2\text{O}_{13}$ (Figura 7)⁶⁶.

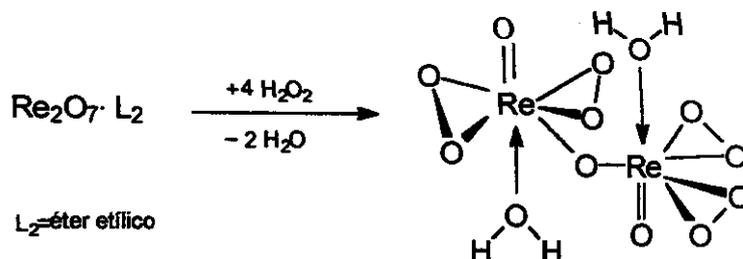


Figura 7: Complexo diperoxo formado na reação entre Re_2O_7 e H_2O_2 .⁶⁶

Este complexo é igualmente ativo na epoxidação de olefinas, porém mais sensível à umidade: enquanto a adição de H_2O_2 ao produto de hidrólise do composto $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ regenera a espécie ativa, a hidrólise do complexo *peroxo* obtido a partir de Re_2O_7 forma HOREO_3 , que reage apenas com H_2O_2 anidro, não sendo ativo na presença de excesso de água. HOREO_3 possui uma constante de dissociação elevada gerando, em solução aquosa, ReO_4^- que é inativo na oxidação. Adicionalmente, mesmo utilizando-se peróxido de hidrogênio anidro na epoxidação de olefinas, a acidez de Brønsted do HOREO_3 promove a abertura do anel epóxido, formando-se diol como único produto.

1.4.1 Base de Lewis como ligante: efeito na seletividade e atividade

Um dos problemas encontrados na utilização de CH_3ReO_3 ou Re_2O_7 em reações de epoxidação está na baixa seletividade, devido à acidez do centro metálico que leva à formação de dióis.^{55,70} Este problema tem sido minimizado de diferentes maneiras. Quando se trabalha com CH_3ReO_3 , a substituição do peróxido de hidrogênio pelo seu aduto com uréia⁵⁷ acarreta um aumento na seletividade. O peróxido de bis(trimetilsilila) também pode ser usado como oxidante, possibilitando, além do CH_3ReO_3 , o uso do Re_2O_7 .⁶⁷ Outra alternativa é a utilização de bases externas para aumentar a seletividade. Para o CH_3ReO_3 ,

quando se trabalha com sistemas anidros (H_2O_2 em $t\text{-BuOH}$) a adição de bases, como a biperidina, leva a um aumento na seletividade e uma diminuição na atividade.^{55,71} Uma descoberta importante foi publicada recentemente em dois trabalhos^{64,72} nos quais se observaram excelentes atividade e seletividade trabalhando-se com H_2O_2 aquoso, na presença de excesso de derivados de piridina.

A adição de bases externas como a biperidina também influencia o efeito catalítico de compostos de Re em reações de oxidação de hidrocarbonetos aromáticos.⁶⁶ Este mesmo efeito é observado em sistemas de vanádio, onde a adição de ácido 2-pirazínico (PCA), uma base Lewis, aumenta a atividade catalítica, provavelmente devido à formação de espécies queladas, que aumentam a densidade eletrônica da espécie ativa.⁷³ Esse comportamento também ocorre em catalisadores do tipo vanádio/ácido picolínico (Figura 8).⁷⁴

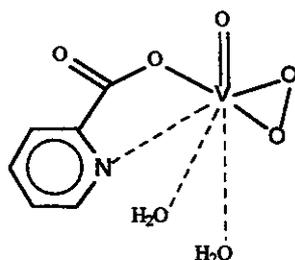


Figura 8: Espécie bidentada formada em sistemas contendo vanádio/ácido picolínico.⁷⁴

1.5 Estudo e Otimização de Sistemas por Métodos Multivariados: Planejamento Fatorial

Para estudar um sistema químico qualquer pode-se utilizar métodos univariados. Estuda-se inicialmente uma variável qualquer mantendo-se as outras constantes. Ao encontrar a condição "ótima" para esta variável, fixa-se este valor no estudo de uma próxima variável, e assim sucessivamente. Porém, isto pode

⁷⁰ Warwel, S., Klaas, M. R. e Sojka, M., *J. Chem. Soc, Chem. Comm.* (1991), 1578.

⁷¹ Herrmann, W. A., Correia, J. D. G., Rauch, M. U., Artus, G. R. J. e Kuhn, F. E., *J. Mol. Catal. A*, **118** (1997) 33.

⁷² Rudolph, J, K. Reddy,,J. P. Chiang e K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc*, **119** (1997) 6189

⁷³ Shul'pin, G.B., Guerreiro, M.C. e Schuchardt, U., *Tetrahedron*, **52** (1996) 13051

⁷⁴ Bonchio, M., Conte, V., Di Furia, F., Modena, G. e Moro, S., *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 6262

levar a conclusões errôneas, pois está se assumindo que a maximização do valor de uma variável é independente das outras. Uma maneira de evitar este problema é através do uso dos métodos multivariados, como por exemplo os planejamento fatoriais^{75,76} Para executar esses planejamentos, é necessário especificar os níveis em que cada em que cada variável será estudada. Pode-se por exemplo estudar a variável temperatura em quatro níveis (50, 60, 70 e 80°C) e a variável catalisador em três níveis (catalisador A, B e C). Para efetuar um planejamento fatorial completo deve-se executar os experimentos com todas as combinações possíveis destes níveis. Havendo 4 níveis para uma variável e 3 para outra, seriam necessário $4 \times 3 = 12$ ensaios. Para estudar o efeito de qualquer variável, é necessário fazer no mínimo ensaios em dois níveis. Portanto, um planejamento fatorial mais simples é aquele onde todas as variáveis são estudadas em dois níveis. Havendo k variáveis, o planejamento em dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios, sendo chamado de planejamento fatorial 2^k .

Por exemplo, no estudo de um sistema com duas variáveis - temperatura (T) e catalisador (C) - em dois níveis, temos um planejamento 2^2 . Selecionam-se dois níveis para cada variável (Tabela 4) e realizam-se os experimentos, como mostrado na Tabela 5.⁷⁶

Tabela 4: Níveis alto (+) e baixo (-) escolhidos para T e tipo de catalisador.

variável	nível (+)	Nível (-)
T (°C)	40	60
catalisador	A	B

O uso de planejamentos fatoriais permite calcular os “efeitos das variáveis” estudadas. Para uma determinada variável (T, catalisador, etc) estes efeitos correspondem à diferença média entre os resultados obtidos no nível baixo dos

⁷⁵ Box, G. E. P., Hunter, W.G. e Hunter, J.S., “*Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*”, John Wiley & Sons, New York, 1978.

⁷⁶ Neto, B.B., Scaminio, I. S. e Bruns, R. E., “Planejamento e Otimização de Experimentos”, Ed. UNICAMP, Campinas, 1995.

obtidos no nível alto. Por exemplo, aumentar-se a T de 40 para 60°C leva a um aumento médio de 22,5% no rendimento, como mostrado na equação (10).

Tabela 5: Ensaios efetuados no planejamento 2².

Ensaio	T (°C)	catalisador	T x catalisador	Rendimento (%)
1	-	-	+	59
2	+	-	-	90
3	-	+	-	54
4	+	+	+	68

$$\text{Efeito (T)} = [R(T^+) - R(T^-)] = \frac{90+68}{2} - \frac{59+64}{2} = 22,5 \quad (10)$$

$R(T^+)$ e $R(T^-)$ são as médias das respostas obtidas com a variável T nos níveis alto e baixo, respectivamente. Este efeito também é conhecido como efeito principal ou efeito de 1ª ordem da variável T. Procede-se da mesma forma para a variável catalisador, como mostrado na equação (11), onde observa-se que o catalisador B têm um rendimento médio 13,5% pior do que o catalisador A.

$$\text{Efeito (catalisador)} = [R(\text{cat}^+) - R(\text{cat}^-)] = \frac{54+68}{2} - \frac{59+90}{2} = -13,5 \quad (11)$$

Uma das grandes vantagens do planejamento fatorial é a possibilidade de se calcular efeitos de interação entre duas variáveis. De acordo com a Tabela 5, quando se utiliza o catalisador A e se eleva a temperatura de 40 para 60°C (ensaios 1 e 2), o rendimento aumenta 31%, indo de 59 para 90%. Utilizando o catalisador B, a elevação é de 54% para 68%, aumentando 14% (ensaios 3 e 4). Portanto, o efeito da temperatura depende do catalisador utilizado. Da mesma forma, a influência do catalisador depende do nível da temperatura. A 40°C, a mudança de catalisador diminui o rendimento em 5% (ensaios 1 e 3), enquanto

que a 60°C, a diminuição é de 22% (ensaios 2 e 4). Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, essas duas variáveis interagem. Pode-se calcular o efeito de interação entre essas variáveis de maneira similar ao cálculo utilizado no cálculo dos efeitos principais das variáveis. Para isto, utiliza-se a coluna "T x catalisador" (Tabela 5), gerada pela multiplicação das colunas T e catalisador. Dessa forma, o efeito de interação seria de -8,5%, calculados como mostrado na equação (12).

$$\text{Efeito (T x cat)} = [R(\text{T x cat}^+) - R(\text{T x cat}^-)] = \frac{59+68}{2} - \frac{90+54}{2} = -8,5 \quad (12)$$

$R(\text{T x cat}^+)$ e $R(\text{T x cat}^-)$ são a média das respostas obtidas com a coluna da variável "T x catalisador" nos níveis alto e baixo, respectivamente (Tabela 5). Este efeito também é conhecido como efeito de interação entre duas variáveis ou efeito de 2ª ordem. Para ensaios envolvendo três ou mais variáveis também são calculados efeitos de interação entre 3 ou mais variáveis (efeitos de 3ª ordem ou superiores).⁷⁶

Alguns ensaios devem ser efetuados em replicata para avaliar-se o erro experimental e verificar se os valores dos efeitos calculados são significativos, ou seja, se ficam acima ou abaixo do erro experimental. Quando se estuda muitas variáveis, o uso de Planejamentos Fatoriais poderia ser prejudicado, devido ao grande número de ensaios. Por exemplo, um sistema com 7 variáveis exigiria $2^7 = 128$ ensaios. Nesses casos, pode-se utilizar também os Planejamentos Fatoriais Fracionários, em que alguns ensaios do planejamento completo são selecionados através de critérios matemáticos obtendo-se em muitos casos, a mesma quantidade de informação com um menor número de experimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Oxidação de Hidrocarbonetos com CH_3ReO_3 em Fase Homogênea

-Estudar o sistema catalítico $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ na oxidação de hidrocarbonetos saturados como cicloexano, ciclooctano e *n*-heptano, e de hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e etilbenzeno.

-Avaliar o efeito da adição de ácido 2-pirazínico (PCA) ao sistema $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

-Estudar a cinética da oxidação da *cis*- e *trans*-decalina, na presença e ausência de PCA, avaliando-se a sítiosseletividade e estereosseletividade da reação.

-Propor um mecanismo para a reação.

2.2 Epoxidação de Olefinas com Óxidos de Rênio Homogêneo e Heterogeneizado em Sólidos Inorgânicos

-Testar a atividade dos catalisadores Re_2O_7 e CH_3ReO_3 homogêneos e suportados em óxidos inorgânicos cristalinos (Wessalith[®], zeólita Y) ou amorfos (Al_2O_3 ou $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), em reações de epoxidação de olefinas cíclicas.

-Avaliar a estabilidade destes catalisadores com relação à lixiviação e reciclagem.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Re_2O_7 (Fluka - 99,9%), SnMe_4 (Fluka - 98%), NH_4ReO_4 (Fluka - 99,9%), tetra-hidofurano (Riedel - 99,9%), ciclooctano (Fluka - 99%), ácido acético (Merck - 99,9%), benzeno (Merck - 99,9%), etilbenzeno (Fluka - 99,9%), acetona (Merck - 99%), cicloexano (Nitrocarbano - 99,99%), octadeceno (Fluka - 95%), decano (Aldrich - 99%), cicloexeno (Aldrich - 99%), diclorometano (Merck - 99%), heptano (Aldrich - 99%), acetato de etila (Merck - 99,5%), acetonitrila (Aldrich - 99,9%), H_2O_2 (Peróxidos do Brasil - 60% e Merck - 30%), *t*-butil-hidroperóxido em cicloexano (Nitrocarbano - 82%), molibdato de amônio (Aldrich - 99,9%), amido solúvel (Reagen 99%), sulfato de magnésio (Riedel - 99%), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AKZO - 24,3% Al_2O_3 , volume poroso de $0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$ e área superficial de $374 \text{ m}^2/\text{g}$), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Strem - 13% Al_2O_3 , volume poroso de $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$, área superficial de $337 \text{ m}^2/\text{g}$), Al_2O_3 (Fluka para cromatografia, pH=7, Brockmanngrade=1), Wessalith® (Degussa - zeólita Y - volume poroso de $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ e área superficial de $700 \text{ m}^2/\text{g}$, Si/Al>100). Os gases utilizados foram: ar sintético super-seco (White Martins - 3 ppm água), N_2 super-seco (White Martins - 99,995%, 5 ppm água, 5 ppm O_2), argônio comercial (White Martins - tratado em coluna com $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Peneira Molecular Fluka 4Å).

3.2 Técnicas Utilizadas

3.2.1 Cromatografia a gás

As análises por cromatografia em fase gasosa foram efetuadas em um aparelho Hewlett-Packard 5890 II, equipado com detetor por ionização em chamas. Colunas capilares: Ultra 2 (dimetil 5% fenilsiloxano e fase ligada) (50m x 0,2mm x 0,33 μm), Carbowax 20M (25m x 0,2mm x 0,2 μm), HP-1 (25m x 0,3mm x 0,3 μm), coluna recheada: 10% Carbowax 20 M sobre Chromosorb WHP 80/100

(2,5m x 3,2mm). Os sinais foram registrados e integrados em um integrador Shimadzu CR-3A ou micro-processados através do software HP 3365.

3.2.2 Cromatografia a gás acoplada a Espectrômetro de Massas

A identificação dos produtos foi feita utilizando-se espectrometria de massas associada a cromatografia em fase gasosa. Os aparelhos utilizados foram: Shimadzu GC-17A-QP 5000 e Hewlett-Packard 5890-II. Os produtos foram identificados comparando-se os espectros de massas obtidos com os espectros das bibliotecas existentes nos equipamentos (biblioteca Wiley 139/Class-5000 Shimadzu e Wiley 275 BBM/HP). As análises foram efetuadas utilizando-se as mesmas condições e colunas cromatográficas capilares descritas acima.

3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos no Espectrômetro RMN Bruker AC-300/P de 7,05 T utilizando CCl_4 como solvente.

3.2.4 Espectroscopia no Ultra-Violeta (UV)

Os espectros de UV foram efetuados em um Espectrofotômetro de Arranjo de Diodos de Array HP 8452.

3.2.5 Medidas de Área Superficial

As medidas de área superficial foram efetuadas através do método BET,⁷⁷ utilizando-se um aparelho Micrometrics (Flowsorb II 2300) e N_2 e He como gases para adsorção.

3.3 Oxidação de Hidrocarbonetos com CH_3ReO_3 em Fase Homogênea

3.3.1 Síntese do CH_3ReO_3

3.3.1.1 Método 1^{53,78}

⁷⁷ Brunauer, S., Emmet, P. H. e Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 309.

O CH_3ReO_3 foi preparado num tubo de Schlenk, sob atmosfera de argônio, dissolvendo-se 1,2 g (2,4 mmol) de Re_2O_7 em 30 mL de tetrahidrofurano (THF) sob agitação vigorosa. Em seguida, adicionou-se 0,40 mL (2,8 mmol) de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ e conectou-se ao Schlenk um condensador de refluxo. Aqueceu-se o sistema a 85°C , mantendo-se sob refluxo por 4 h. Resfriou-se à temperatura ambiente, eliminando-se o THF do meio reacional a vácuo. O CH_3ReO_3 foi sublimado a vácuo (1 Pa) a 70°C , e recuperado em um Schlenk resfriado com N_2 líquido. O rendimento obtido foi de 150 mg (0,6 mmol), isto é, 50% da quantidade máxima de CH_3ReO_3 que pode ser obtida por este método, e 25% em relação ao Re total. O produto foi identificado por RMN de ^{13}C e ^1H . Foram observados sinais a $\delta=2,6$ (^1H) e a $\delta=19,0$ (^{13}C) referente ao grupo metila.⁷⁸

3.3.1.2 Método 2⁵⁵

A primeira etapa deste método é idêntica ao Método 1, porém partindo-se de 5 g (10 mmol) de Re_2O_7 . Numa segunda etapa, utilizou-se o $(\text{CH}_3)_3\text{SnOReO}_3$ obtido como sub-produto do método acima dissolvendo-se, em um Schlenk de 25mL, 0,8 g (1,9mmol) deste composto em 12mL de acetonitrila seca com peneira molecular 5 Å. Adicionou-se 0,35mL (1,9mmol) de anidrido tricloroacético, mantendo-se sob agitação magnética por 4h. Adicionou-se, em seguida, 0,3mL (2,2mmol) de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, mantendo-se a reação por 24h a 25°C , sob agitação magnética. O produto foi sublimado a vácuo (1 Pa), aquecendo-se entre 90 e 100°C , utilizando-se um dedo frio resfriado a 0°C , obtendo-se cristais preto-avermelhados. Os cristais foram transferidos para um tubo de Schlenk, adicionou-se *n*-pentano e deixou-se a mistura sob agitação magnética por 12h. A solução amarela foi filtrada, o *n*-pentano evaporado e o produto lavado com pentano gelado (0°C) e sublimado como descrito anteriormente. O cristais brancos obtidos nas duas etapas foram identificados por RMN ^1H e ^{13}C . O rendimento final foi de 70%, com relação ao total de Re.

⁷⁸ Herrmann, W. A., Kuchler, J. G., Weichselbaumer, G., Herdtweck, E. e Kiprof, P., *J. Organomet. Chem.*, **372** (1989) 371.

3.3.1.3 Método 3⁷⁹

Suspendeu-se 1 g de NH_4ReO_4 (3,7 mmol) em 20 mL de Acetonitrila (CH_3CN) em um Erlenmeyer de 50 mL. Após a adição de 0,78 mL de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (6,1 mmol) um precipitado branco foi formado imediatamente (NH_4Cl). À suspensão foi adicionado $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (0,43 mL, 3,07 mmol) e a mistura permaneceu sob agitação. Após 12 horas a 25°C , a mistura foi filtrada e a solução resultante foi evaporada utilizando-se um Schlenk sob pressão reduzida de 10 Pa. O resíduo foi então sublimado a vácuo de 1 Pa, mas não se obteve o CH_3ReO_3 . Visto que um dos problemas deste método é a baixa solubilidade do NH_4ReO_4 em acetonitrila, tentou-se adicionar H_2SO_4 à mistura reacional como sugerido pelo autor para solubilizar o sal de rênio, mas o resultado também foi negativo. Preparou-se também um derivado do NH_4ReO_4 mais solúvel no meio, o NEt_4ReO_4 . Este derivado foi preparado reagindo-se 1,0 mL de uma solução aquosa de NH_4ReO_4 (164 mg, 0,61 mmol), com 1,0 mL de solução aquosa de NEt_4OH (90 mg, 0,61 mmol). Após uma hora de reação, à temperatura ambiente, a água foi removida do sistema por evaporação a vácuo. Entretanto, apesar do NEt_4ReO_4 ser solúvel em acetonitrila, o método de síntese do CH_3ReO_3 usando este sal também não forneceu produto algum.

3.3.1.4 Método 4

Em um balão de 100 mL foram suspensos 3,00 g de Re_2O_7 (6,22 mmol) em 40 mL de Acetonitrila (CH_3CN). Adicionou-se 1,70 mL de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (13,20 mmol). Nesta etapa a solução possui coloração amarela, que vai escurecendo rapidamente. Adicionou-se, então, 1,85 mL (13,35 mmol) de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, e a solução tornou-se laranja escuro. Deixou-se agitando à temperatura ambiente por 24h. O solvente foi evaporado a vácuo (10 Pa) e o sólido obtido (marron-avermelhado) lavado com pentano. A solução amarela foi filtrada, o *n*-pentano evaporado e o produto lavado com *n*-pentano gelado (0°C) e sublimado como descrito anteriormente. Uma primeira fração de impurezas foi sublimada a 50°C e o

⁷⁹ Hermann, W. A, Kratzer R. M. e Fischer, R. W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 2652.

CH_3ReO_3 foi recolhido em um dedo frio a 0°C , aquecendo-se o balão entre 90 e 100°C . O rendimento foi de 70% com relação Re total.

3.3.2 Preparo de Peróxido de Hidrogênio em Acetonitrila

Foram tratados 4,6 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 170°C por 12 h sob fluxo de ar sintético super-seco. Transferiu-se o sólido para um balão contendo aproximadamente 2,5 mL de peróxido de hidrogênio 80%-90% em peso (obtido concentrando-se uma solução de peróxido de hidrogênio 30%, a vácuo e temperatura ambiente – CUIDADO EXPLOSIVO) e 60 mL de acetonitrila, chegando-se a uma solução aproximadamente 1,5 mmol/L. Quando utilizou-se peróxido de hidrogênio 30%, foram utilizados 9,4 mL da solução de peróxido e 6,4 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. As soluções foram padronizadas dissolvendo-se 100 mg das mesmas em 100 mL de H_2SO_4 0,5 mol/L, adicionando-se 10 mL de solução aquosa de KI (10%), 1 gota de molibdato de amônio 3% em água e titulando-se contra uma solução 0,10 mol/L de tiosulfato de sódio (padronizada com dicromato de potássio), usando amido como indicador.⁸⁰

3.3.3 Oxidação de Hidrocarbonetos Utilizando CH_3ReO_3 homogêneo

Testou-se o catalisador em diferentes substratos como heptano, ciclooctano, cicloexano, benzeno, tolueno e etilbenzeno. Como exemplo, em um balão de 50 mL foram adicionados 0,05 mL ($0,5\mu\text{mol}$) de uma solução 10 mmol/L de CH_3ReO_3 /acetonitrila (MeCN), 0,32 mL (2,35 mmol) de ciclooctano, 0,20 mL ($2\mu\text{mol}$) de uma solução 10,0 mmol/L de ácido 2-pirazínico (PCA)/MeCN, 0,67 mL (1 mmol) de H_2O_2 /MeCN 1,5 mol/L e 3,76 mL de MeCN, completando 5 mL de solução. O balão foi acoplado a um condensador de bolas e aquecido em um banho de óleo a 80°C . Nas reações sob atmosfera inerte, utilizou-se uma autoclave de aço revestida de teflon.

⁸⁰ Baccan, N., Andrade, J. C., Godinho, O. E. S. Barone, J. S. "Química Analítica Quantitativa Elementar", 1ª Ed, Editora da UNICAMP, Campinas, 1979, p196-203.

3.3.4 Análise dos Produtos de Oxidação

As misturas reacionais foram analisadas por cromatografia em fase gasosa (CG). A quantificação foi efetuada utilizando a técnica de padrão externo,⁸¹ injetando-se no cromatógrafo 3 µL de uma solução padrão e em seguida 3 µL da amostra desconhecida. As condições usadas para CG foram: T injetor e detetor = 250°C, fluxo do gás de arraste (He ou N₂) = 0,8-1 mL/min, razão de divisão da amostra = 1:20 a 1:40). Algumas reações foram efetuadas em duplicata para avaliar a reprodutibilidade do sistema e o erro médio obtido foi de 5%.

As amostras foram analisadas antes e após adicionar-se trifenilfosfina para quantificar-se o hidroperóxido formado. A trifenilfosfina reduz quantitativamente o hidroperóxido orgânico para o respectivo álcool (cicloexil-hidroperóxido para cicloexanol, por exemplo). Dessa forma, subtraindo-se a quantidade de álcool observada depois da adição de fosfina, da quantidade formada antes da adição de fosfina, pode-se obter a quantidade de hidroperóxido formado. A identificação foi efetuada através de um espectrômetro de massas acoplado a um cromatógrafo a gás (CG-EM), utilizando-se as mesmas condições de análise da CG com uma energia de ionização de 70eV. Os hidroperóxidos orgânicos foram identificados, comparando-se seus espectros de massas com os dos respectivos álcoois. Alguns compostos também foram identificados pela técnica de injeção de amostras autênticas.

3.3.4.1 Cicloexano: Decomposição do cicloexil-hidroperóxido (CHHP) no cromatógrafo

Os produtos de oxidação do cicloexano foram analisados em três diferentes colunas, duas colunas capilares (HP-1 e Carbowax 20M) e uma empacotada (Carboxaw 20M). As condições utilizadas para cada coluna são mostradas na Tabela 6.

⁸¹ Collins, C. H., Braga, G. L. e Bonato, P. S., "Introdução a Métodos Cromatográficos", Editora da UNICAMP, Campinas, 1993.

Tabela 6: Condições do Forno utilizadas no estudo da decomposição de CHHP no cromatógrafo utilizando-se diferentes colunas

Coluna	Condições do Forno do Cromatógrafo
Carbowax Capilar	45°C (10min); 45-120°C (5°C/min); 120°C (2min); limpeza a 190°C, p coluna = 10 ⁵ Pa (gás de arraste He)
HP-1 Capilar	45°C (14min); limpeza a 250°C. p coluna = 10 ⁵ Pa (gás de arraste N ₂)
Carbowax Empacotada	90°C (9min); 90-170°C (12°C/min); 170°C (10min); limpeza a 190°C. p coluna = 2 x 10 ⁵ Pa (gás de arraste N ₂)

Os cromatogramas típicos obtidos, nas análises com e sem trifetilfosfina são mostrados na Figura 9. Observa-se que o sinal relativo ao álcool aumenta após a adição de trifetilfosfina, devido à redução do CHHP.

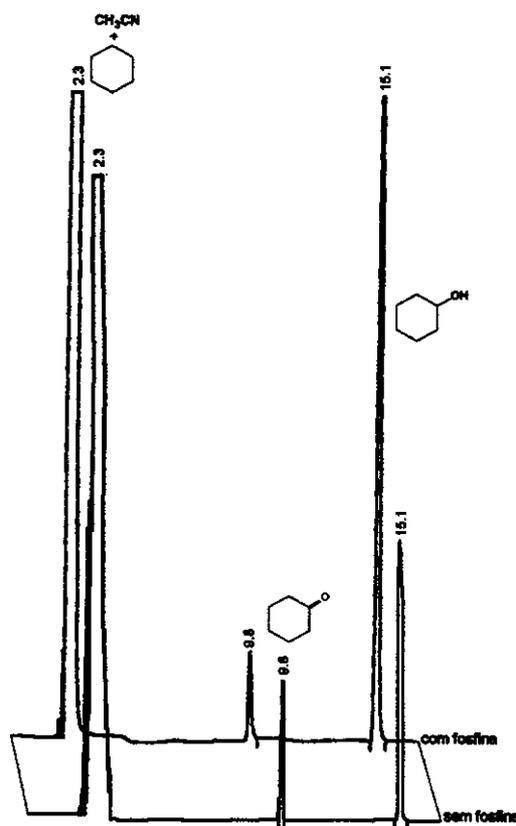


Figura 9: Cromatograma dos produtos de oxidação do cicloexano na presença e ausência de trifetilfosfina. Coluna Carbowax 20M (poli-etileno-glicol, 25m x 0,2mm x 0,2 µm), T injetor e detetor 250°C, T coluna = 45°C (10min); 45-120°C (5°C/min); 120°C (2min); limpeza a 190°C, p coluna 10⁵ Pa (gás de arraste He).

Visto que ocorre decomposição do CHHP no cromatógrafo, estudou-se o efeito da utilização de diferentes colunas na decomposição do mesmo. O CHHP foi preparado a partir de uma amostra do sal sódico do peróxido (Nitrocarbono S/A). Adicionou-se gota-a-gota ao sal uma solução 6 mol/L de HCl, em banho de gelo, até a formação de duas fases. O peróxido foi extraído com éter etílico e lavado com solução saturada de NaHCO₃. O produto obtido foi posteriormente purificado em coluna de SiO₂, utilizando-se uma mistura 9:1 de *n*-hexano e acetato de etila como eluente. Evaporou-se o solvente sob vácuo. A pureza do peróxido foi de 63,5%, determinada por RMN de ¹H, utilizando-se nitrobenzeno como padrão interno. Este resultado foi confirmado por titulação iodométrica, utilizando-se uma mistura ácido acético-clorofórmio como solvente, sob atmosfera de argônio.⁸² Os demais subprodutos são: cicloexanol (10,2%) e uma mistura de *n*-hexano/acetato de etila (26,3%). O CHHP foi decomposto em um cromatógrafo HP5890 II equipado com um detetor por ionização em chama e um injetor a 250°C.

3.3.4.2 Ciclooctano, *n*-heptano, *cis*- e *trans*- decalina, benzeno e tolueno.

Os produtos de oxidação do ciclooctano foram analisados por CG, utilizando-se uma coluna capilar Carbowax 20M. Um cromatograma típico obtido é mostrado na Figura 10. Os cromatogramas típicos da análise dos produtos de oxidação do *n*-heptano são mostrados na Figura 11. Já os produtos da oxidação da *cis*- e *trans*-decalina foram analisados apenas após a adição de trifenilfosfina. Os cromatogramas obtidos são mostrados na Figura 12. A análise dos produtos de oxidação do benzeno e tolueno foram feitas por CG, usando-se uma coluna HP-5. Cromatogramas típicos, são mostrados na Figura 13 e Figura 14.

⁸² Berezin I.V., *Kand. Dissert. Mosk. Gos. Univ.*, 1953, em "The Oxidation of Cyclohexane", Berezin, I.V., Denisov, E. T., e Emanuel N. M., Pergamin Press, London, 1966.

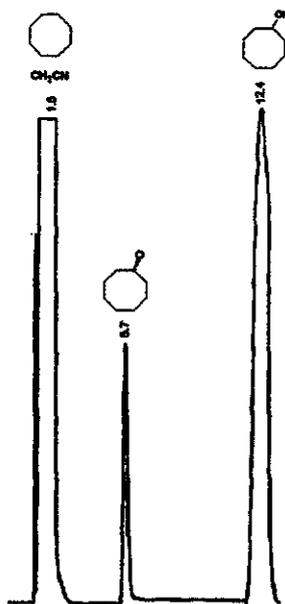


Figura 10: Cromatograma dos produtos de oxidação do ciclooctano. Coluna Carbowax 20M (poli-etileno-glicol, 25m x 0,2mm x 0,2 μ m), T injetor e detetor 250°C, T coluna 120°C (5min), 120-170°C (70°C/min), 170°C(10min), limpeza a 190°C, p coluna 10⁵ Pa (gás de arraste He).

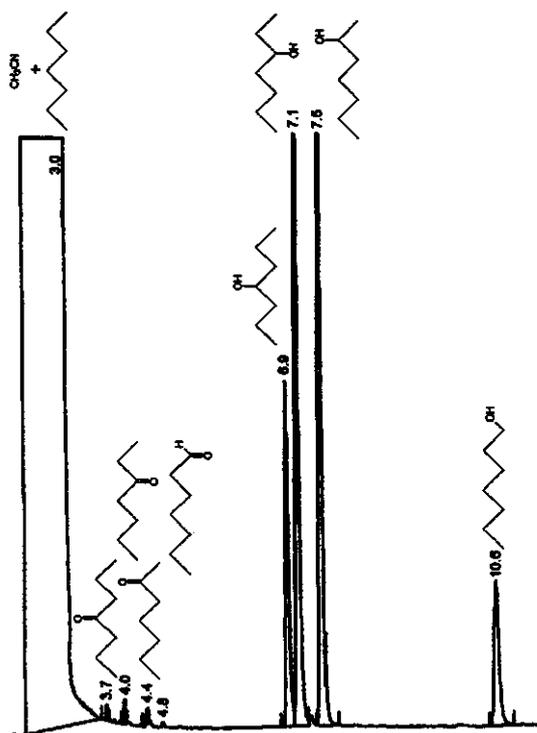
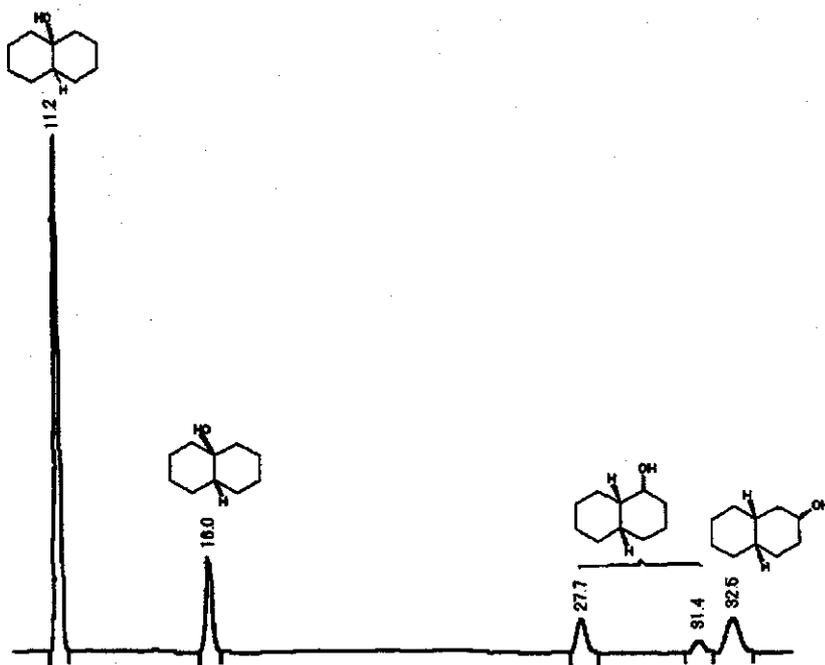
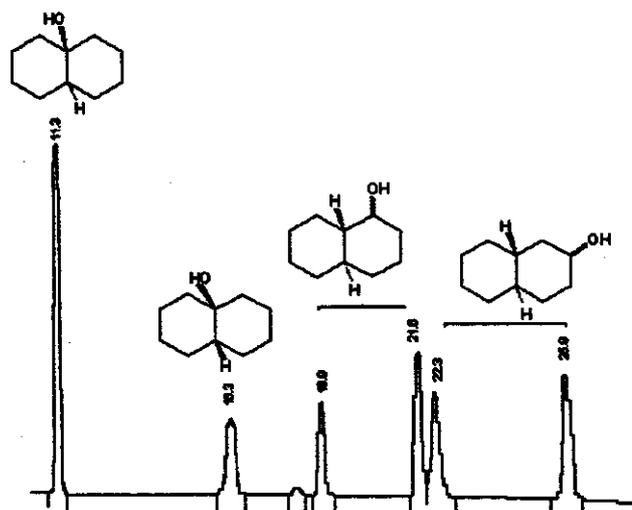


Figura 11: Cromatograma dos produtos de oxidação do *n*-heptano Coluna Carbowax 20M (poli-etileno-glicol, 25m x 0,2mm x 0,2 μ m), T injetor e detetor 250°C, T coluna 70°C (6min), 70-100°C (70°C/min), 100°C(9min), 100-190°C (70°C/min), 190°C(10min), p coluna 10⁵ Pa (gás de arraste N₂).



(a) *cis*-decalina



(b) *trans*-decalina

Figura 12: Cromatograma dos produtos de oxidação da *cis*- (a) e *trans*-decalina (b) na presença de trifetilfosfina. Coluna Carbowax 20M (poli-etileno-glicol, 25m x 0,2mm x 0,2 μ m), T injetor e detetor 250°C, T coluna = 90°C (10min); 90-120°C (10°C/min); 120°C (35min); limpeza a 190°C, p.coluna 10⁵ Pa (gás de arraste He).

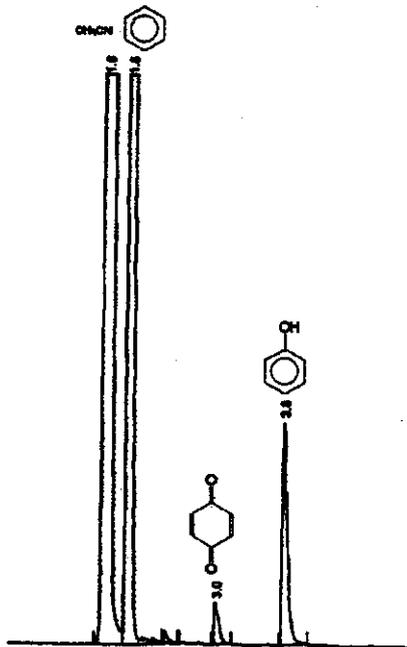


Figura 13: Cromatograma dos produtos de oxidação do benzeno. Coluna HP-5 (dimetil 5% fenilsiloxano 25m x 0,32mm x 0,3 μ m), T injetor e detetor 250°C, T coluna 100°C (9min), 100-230°C (70°C/min), p coluna 10⁵Pa (gás de arraste N₂).

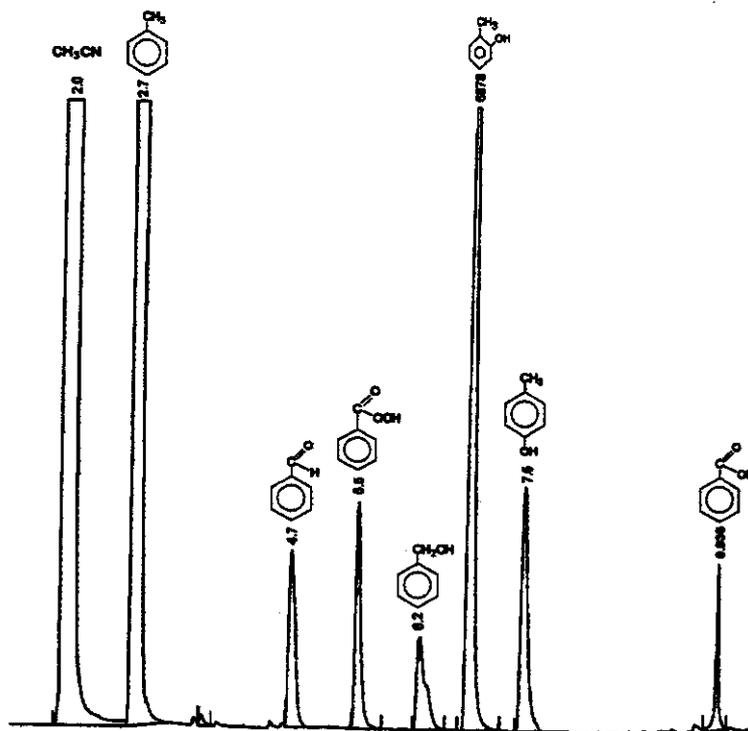


Figura 14: Cromatograma dos produtos de oxidação do tolueno. Coluna HP-5 (dimetil 5% fenilsiloxano 25m x 0,32mm x 0,3 μ m), T injetor e detetor 250°C, T coluna 100°C (9min), 100-230°C (70°C/min), p coluna 10⁵ Pa (gás de arraste N₂).

3.3.5 Estudo do Sistema Catalítico $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ na presença e ausência de ácido 2-pirazínico (PCA) por Espectroscopia UV na região de 250 a 650 nm

Foram adicionados em duas cubetas 0,88 mL (6,7 mmol) de uma solução de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MeCN}$ 7,6 mol/L, e em uma das cubetas 0,32 mL (32 μmol) de uma solução 10 mmol/L de PCA. Os volumes foram completados a 3,2 mL com MeCN e as cubetas foram colocadas no espectrofotômetro. Foram colhidos espectros, à T ambiente e considerados como o branco. Adicionou-se em cada cubeta 32 μL (0,32 μmol) de uma solução 10^{-2} mol/L de $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{acetonitrila}$ (MeCN) e registrou-se espectros nos seguintes tempos (min), descontando-se o branco: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 100, 120, 175, 235 e 300.

3.4 Epoxidação de Olefinas com Óxidos de Rênio Heterogeneizados

3.4.1 Preparo dos Catalisadores

3.4.1.1 $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Wessalith}^\circledast$ e $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{Wessalith}^\circledast$: Sublimação da Espécie Ativa sobre a $\text{Wessalith}^\circledast$

Os catalisadores foram preparados em ampolas seladas, segundo procedimento mostrado na Figura 15.

Na etapa 1, efetuou-se um estrangulamento do *break-seal*, onde seriam adicionados posteriormente Re_2O_7 ou CH_3ReO_3 . O *break-seal* foi soldado em um tubo para se trabalhar sob vácuo ou atmosfera de argônio (etapa 2), sendo o Re_2O_7 (30,9 mg - 63,8 μmol) ou CH_3ReO_3 (30,9 mg - 124 μmol) transferido em seguida, sob argônio, para o *break-seal*. O sistema foi selado a 10^{-2} Pa (etapas 3 e 4) e soldado em um reator onde 1 g de $\text{Wessalith}^\circledast$ (zeólita Y com $\text{Si}/\text{Al} > 100$) foi posteriormente aquecida por 20h em um forno a 500°C sob vácuo dinâmico de 10^{-2} Pa, onde a bomba de vácuo permanece conectada ao sistema durante o processo. Em seguida, o sistema foi resfriado a 25°C , colocado sob vácuo estático

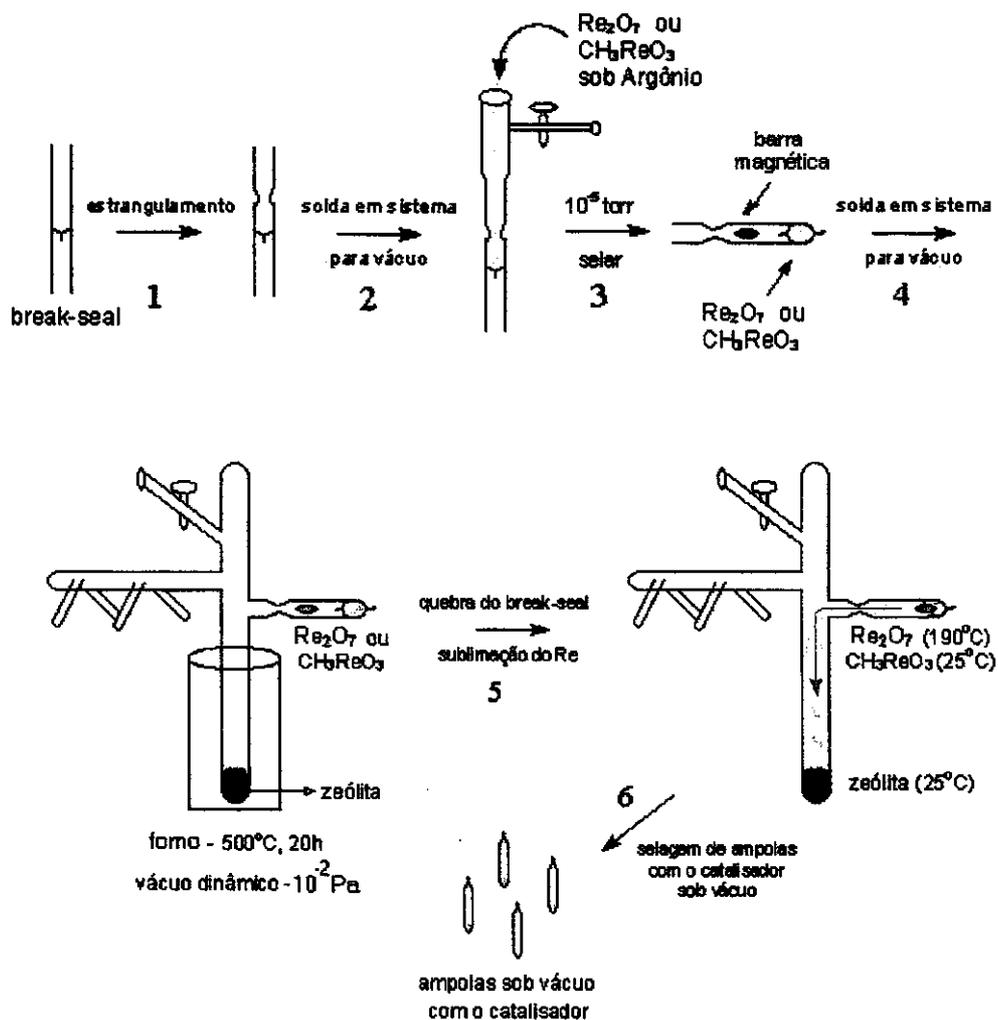


Figura 15: Preparação dos catalisadores $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Wessalith}^\circledast$ e $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{Wessalith}^\circledast$

onde efetua-se o vácuo no sistema, fechando em seguida a conexão com a bomba de vácuo) e o *break-seal* foi quebrado (etapa 5). A sublimação de CH_3ReO_3 na zeólita ocorre à temperatura ambiente observando-se uma mudança na coloração da *Wessalith*[®] de branca para marron claro. Para Re_2O_7 é necessário aquecer a região do *break-seal* a 190°C e a superfície da *Wessalith*[®] fica ligeiramente amarela, coloração característica do Re_2O_7 . Observa-se, também, que parte do Re_2O_7 é desproporcionado para ReO_3 e O_2 (*break-seal* fica azulado, após aquecimento sob alto vácuo). Na etapa 6 a zeólita contendo a espécie ativa é transferida para as ampolas, que são seladas, ainda sob vácuo estático.

Para os catalisadores suportados em Wessalith® neutralizada com Li, a zeólita foi previamente suspensa em uma solução 0,5 mol/L de LiOAc por 24h. A suspensão foi filtrada, lavada com excesso de água destilada e seca em estufa a 100°C por 12h, procedendo-se, em seguida, da mesma maneira como mostrado anteriormente.

3.4.1.2 O₃Re-O-Al₂O₃ e O₃Re-O-SiO₂-Al₂O₃

Foram impregnadas SiO₂-Al₂O₃ (13 e 24% Al₂O₃) e Al₂O₃, com solução aquosa de perrenato de amônio, NH₄ReO₄. Catalisadores contendo 3% de ReO₄⁻ foram obtidos adicionando-se 1,0 mL de solução aquosa contendo 33,3 mg (124,2 μmol) de NH₄ReO₄ em 1 g de suporte, secando-se em estufa a 100°C por 5 h. Devido à baixa solubilidade do NH₄ReO₄, catalisadores com mais do que 6% de ReO₄⁻ foram preparados por impregnações sucessivas. Os sólidos obtidos foram calcinados imediatamente antes das reações (500 °C, 15h sob fluxo de ar sintético super-seco, com vazão de 60 mL/min).

3.4.2 Preparo de H₂O₂/EtOAc

Aqueceu-se (banho de óleo a 90°C) 20 mL de H₂O₂ 60% e 140 mL EtOAc em um balão de 250 mL acoplado a um frasco de Deen-Stark, contendo uma torneira no tubo de coleta. As primeiras frações colhidas no Deen-Stark possuíam duas fases: água e acetato de etila. As últimas frações eram homogêneas, constituídas de uma mistura azeotrópica de água(3%) em EtOAc. Foram colhidas no total cinco frações de 18 mL. O resíduo, que não destilou a esta temperatura, continha uma solução anidra de H₂O₂/EtOAc (aproximadamente 7 mmol/g). Esta solução foi padronizada por iodometria.⁸⁰

3.4.3 Reações de Oxidação de Cicloocteno

Em um balão de duas bocas de 30 mL acoplado a um condensador de refluxo, foram adicionados 2,9 g de cicloocteno (25 mmol), 1 g de *n*-decano (7 mmol) como padrão interno para cromatografia a gás, 3,45 g de H₂O₂/EtOAc (25 mmol) e 25 mL de EtOAc. O sistema foi mantido por 1h a 90°C. Colheu-se uma

alíquota para análise (correspondente ao tempo zero) e adicionou-se o catalisador em estudo: Re_2O_7 (1,21 g - $5\mu\text{ mol Re}$), CH_3ReO_3 (1,25 g - $5\mu\text{ mol Re}$), $\text{Re}_2\text{O}_7(3\%)/\text{Wessalith}^\circledast$ (400 mg - $50\mu\text{ mol Re}$), $\text{CH}_3\text{ReO}_3(3\%)/\text{Wessalith}^\circledast$ (774 mg- $50\mu\text{ mol Re}$). Para os catalisadores $\text{NH}_4\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (400 mg - $50\mu\text{ mol de Re}$) ou $\text{NH}_4\text{ReO}_4/\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (400 mg - $50\mu\text{ mol de Re}$), efetuou-se a calcinação antes da reação de epoxidação, para ativar o catalisador.

O sistema foi mantido sob agitação magnética, à temperatura de refluxo do EtOAc, retirando-se alíquotas a diferentes tempos de reação e adicionando-se MnO_2 às mesmas, para decompor o H_2O_2 e interromper a reação e MgSO_4 para retirar o excesso de água.

3.4.4 Reações de Oxidação de Cicloexeno

Foram utilizados 2,07 g de cicloexeno (25 mmol), 0,71 g de heptano (1 mmol), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{EtOAc}$ (25 mmol) e 25 mL de EtOAc, procedendo-se da mesma maneira que na oxidação do cicloocteno. Em algumas reações adicionaram-se bases de Lewis externas como piridina e ácido nicotínico.

3.4.5 Testes de Lixiviação

Nos testes de lixiviação, o catalisador foi adicionado a uma solução de H_2O_2 em acetato de etila e mantido sob refluxo por 1h. Em seguida filtrou-se a quente, lavou-se com EtOAc quente, adicionou-se ao filtrado o substrato e o padrão interno, dando-se sequência à reação.

3.4.6 Análise dos Produtos

As misturas reacionais foram analisadas por cromatografia a gás (detetor por ionização em chamas, coluna capilar HP-5), utilizando-se a técnica do padrão interno e uma curva de calibração.⁸¹ A identificação foi efetuada através em um espectômetro de massas acoplado a um cromatógrafo a gás. As condições usadas para estas análises foram: T injetor e detetor = 250°C , fluxo do gás de arraste (N_2) = 0,8-1mL/min, razão de divisão da amostra = 1:15). Algumas reações foram efetuadas em duplicata para avaliar a reprodutibilidade do sistema e o erro médio obtido foi de 4%. Na Figura 16 e na Figura 17 estão mostrados

cromatogramas típicos obtido na epoxidação de cicloexeno e cicloocteno, respectivamente.

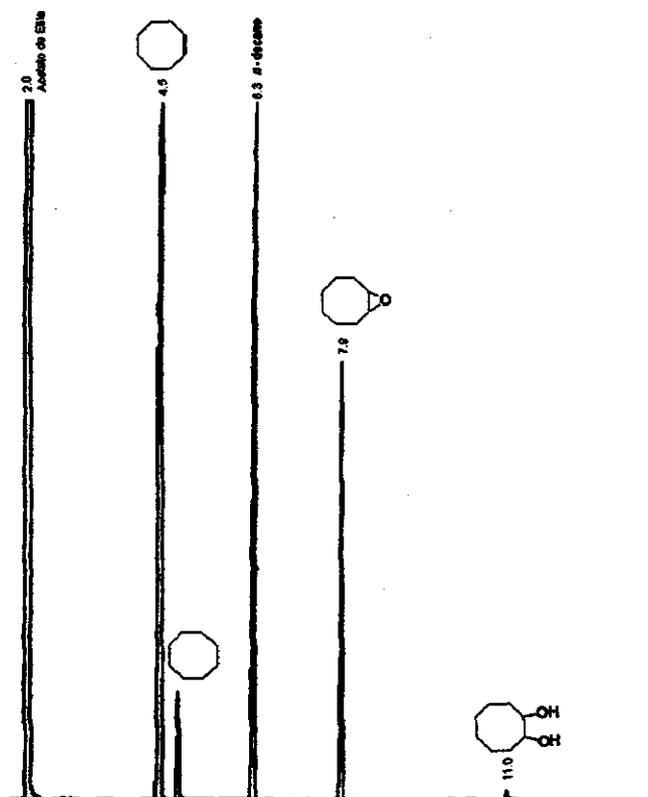


Figura 16: Cromatograma dos produtos de epoxidação do cicloocteno. Coluna HP-5 (dimetil 5% fenilsiloxano 25m x 0,32nm x0,3 μ m), T injetor e detetor 250°C, T coluna 80°C (3min), 80-160°C (10°C/min); limpeza a 250°C, p coluna 10⁵ Pa (gás de arraste N₂).

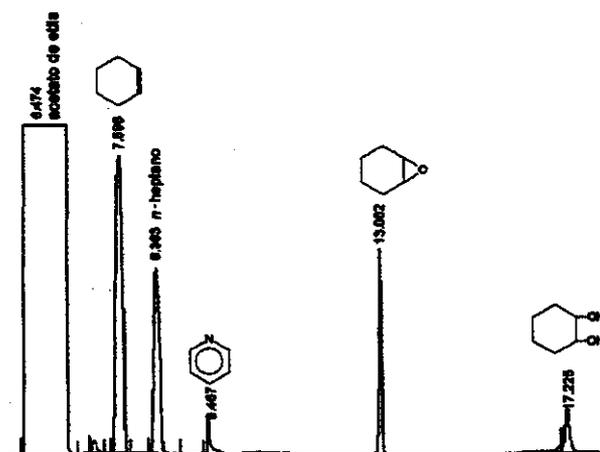


Figura 17: Cromatograma dos produtos de epoxidação do cicloexeno. Coluna HP-5 (dimetil 5% fenilsiloxano 25m x 0,32nm x0,3 μ m), T injetor e detetor 250°C, T coluna 60°C (9min), 60-135°C (70°C/min), 135°C (10min), p coluna 10⁵ Pa (gás de arraste N₂).

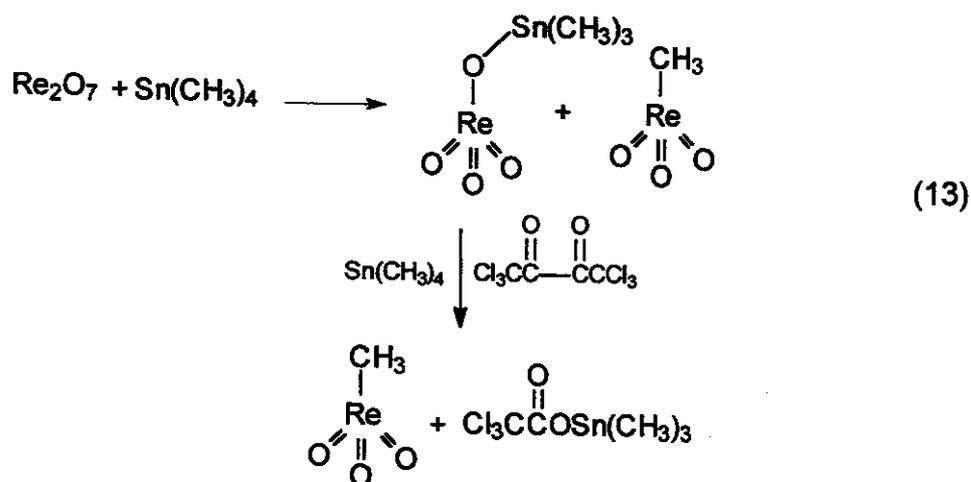
3.4.6.1 Determinação do H₂O₂ não Consumido na Epoxidação

A determinação do teor do H₂O₂ após a reação foi feita diluindo-se o meio reacional com igual volume de MeOH (para favorecer a solubilização do H₂O₂ no meio titulante), retirando-se uma alíquota de cerca de 3g e titulando-se com solução 0,1 M de tiosulfato de sódio.⁸⁰

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

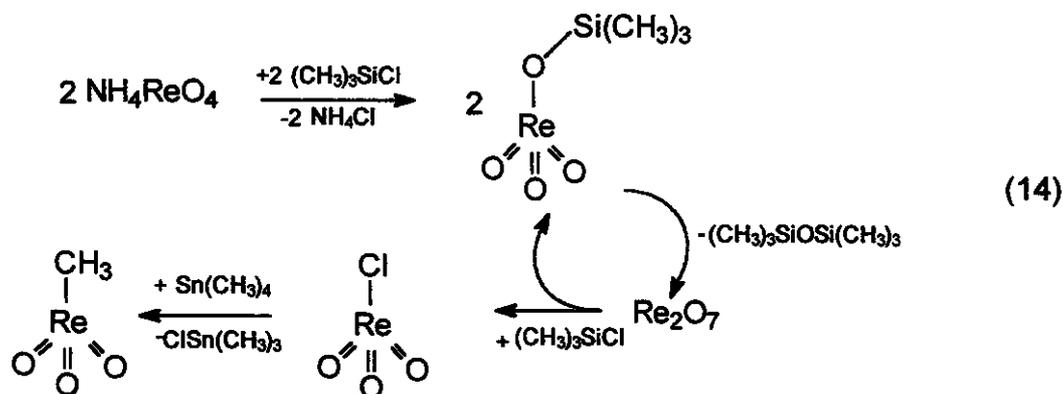
4.1 Preparo do CH_3ReO_3

CH_3ReO_3 foi sintetizado acidentalmente por Beattie e Jones em 1979,⁵² ao exporem $(\text{CH}_3)_3\text{ReO}_2$ ao ar por alguns dias. Desde a descoberta, por Herrmann *et al.*,⁵³ de uma nova rota de síntese deste composto baseada na reação de Re_2O_7 com $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, mostrada na Equação(9), alguns trabalhos têm sido publicados no sentido de aproveitar todo o Re utilizado na síntese, pois no método descrito acima, 50% do metal é perdido com a formação de $(\text{CH}_3)_3\text{SnOReO}_3$. A primeira inovação neste sentido foi também um trabalho de Herrmann *et al.*,⁵⁵ em que o éster de Re, obtido na primeira etapa, é transformado em CH_3ReO_3 por nova alquilação, na presença de anidrido tricloroacético e $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. A síntese do CH_3ReO_3 por este método está representada na Equação (13)



Este método foi utilizado neste trabalho com sucesso, mas um artigo publicado por Herrmann *et al.* em 1997⁷⁹ descrevendo uma rota economicamente mais viável para síntese de CH_3ReO_3 nos levou a uma nova tentativa de obtenção deste composto. De acordo com este método, CH_3ReO_3 poderia ser obtido utilizando diretamente sais de Re, como NH_4ReO_4 , AgReO_4 , NaReO_4 , etc, que possuem a vantagem de serem estáveis ao ar, diferentemente do Re_2O_7 , o que evitaria a necessidade de se efetuar a reação sob atmosfera inerte ou utilizar

solvente secos. A síntese de CH_3ReO_3 por este método está esquematizada na Equação (14)⁷⁹.



Entretanto, o artigo citado não descreve detalhadamente a síntese de CH_3ReO_3 utilizando-se NH_4ReO_4 como precursor, mas somente com outros sais, como AgReO_4 e $\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2$. As primeiras reações utilizando NH_4ReO_4 , que é o sal que possuíamos, não levaram ao CH_3ReO_3 . Verificou-se, nestas reações, que o NH_4ReO_4 era insolúvel em acetonitrila. Adicionou-se H_2SO_4 ao meio, como proposto pelo próprio autor para aumentar a solubilidade do sal.⁷⁹ Entretanto, apesar da solubilização do mesmo, não se obteve o produto desejado. Tentou-se, posteriormente, sintetizar um precursor mais solúvel em acetonitrila. Neste caso, optou-se pelo Et_4NReO_4 , que por possuir grupos etila ligados ao nitrogênio, se torna solúvel em solventes orgânicos. Entretanto, novamente não se chegou ao CH_3ReO_3 . A alternativa proposta aqui foi utilizar Re_2O_7 diretamente, reagindo-o com $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, como mostrado na parte inferior da equação (14). Desta forma, sintetizou-se CH_3ReO_3 com 70% de rendimento, utilizando-se solventes sem pré-tratamento e sem que fosse necessário fazer a reação sob atmosfera de argônio, mesmo utilizando-se Re_2O_7 .

4.2 Oxidação de Hidrocarbonetos com CH_3ReO_3 em Fase Homogênea

4.2.1 Análise dos produtos

Os principais produtos encontrados nas reações de oxidação efetuadas foram os álcoois, cetonas e alquil-hidroperóxidos. Um dos métodos de análise destes produtos é a cromatografia em fase gasosa. Entretanto a análise direta por CG é complicada, visto que ocorre decomposição dos peróxidos orgânicos no cromatógrafo, transformando-se em álcool e cetona. Para minimizar esta decomposição, deve-se utilizar no injetor um *liner* de quartzo e uma coluna capilar de sílica fundida. Entretanto, mesmo com estas precauções, a decomposição ainda é observada.⁷³

Normalmente, nos trabalhos descritos na literatura,^{83,84} as amostras são analisadas antes e após adicionar-se trifetilfosfina, que reduz quantitativamente o hidroperóxido orgânico para o respectivo álcool. Dessa forma, subtraindo-se a quantidade de álcool formada depois e antes da adição de fosfina, poderia se obter a quantidade de hidroperóxido formado. No entanto, a decomposição do peróxido orgânico no cromatógrafo mascara o resultado da quantidade de álcool produzido na reação, que é obtida simplesmente da injeção sem fosfina. Parte do peróxido orgânico se decompõe para o álcool, superestimando a quantidade deste produto, como será mostrado a seguir.

4.2.1.1 Análise dos Produtos de Oxidação do Cicloexano – decomposição do cicloexil-hidroperóxido no cromatógrafo

Visto que a oxidação do cicloexano é um processo muito estudado,³¹ avaliou-se em maior detalhe nesta etapa o processo de decomposição do cicloexil-hidroperóxido (CHHP) no cromatógrafo. O CHHP é um dos principais produtos obtidos na oxidação do cicloexano. Os outros produtos tipicamente obtidos são o cicloexanol e a cicloexanona. Vários grupos de pesquisas estudam esta reação, e

⁸³ Shul'pin, G.B., Attanasio, D., Suber, L., *J. Catal.* **142** (1991) 147.

⁸⁴ Vanoppen, D. L., DeVos, D. E., Genet, M. J., Rouxhet, P. G. e Jacobs, P. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34** (1995) 560.

a quantidade de produtos obtida é normalmente avaliada através de cromatografia em fase gasosa.^{83,84} Entretanto, um dos inconvenientes é a decomposição do CHHP no injetor, formando, de acordo com a literatura, cicloexanona e cicloexanol numa razão de aproximadamente 1:1.⁸⁵

Normalmente, em estudos envolvendo oxidação de hidrocarbonetos, as amostras são analisadas antes e após adicionar-se trifetilfosfina, que reduz quantitativamente o hidroperóxido orgânico para o respectivo álcool. Desta forma, na oxidação de cicloexano, o CHHP produzido na reação é reduzido quantitativamente para cicloexanol. Na literatura,^{83,84} o cálculo do total de CHHP, cicloexanona e cicloexanol é efetuado como mostrado na Figura 18, onde estão representados "cromatogramas" dos produtos da oxidação de cicloexano, na ausência e presença de trifetilfosfina. Estes cromatogramas foram construídos, supondo não haver decomposição do CHHP no cromatógrafo. A cicloexanona é obtida da amostra com trifetilfosfina (b), o cicloexanol da amostra injetada na ausência de trifetilfosfina (a), enquanto que o CHHP é obtido subtraindo-se as quantidades de cicloexanol das injeções com e sem trifetilfosfina

Entretanto, este tipo de análise tem um erro devido à decomposição do CHHP, que na injeção sem trifetilfosfina, é transformado parcialmente em cicloexanol e cicloexanona no cromatógrafo, como mostrado na Figura 19. O cálculo do cicloexanol obtido é errôneo (a), pois parte do álcool obtido na injeção sem fosfina provém da decomposição do CHHP nas partes aquecidas do cromatógrafo. Da mesma forma, o cálculo do total de CHHP (c) está errado, visto que ao subtrair-se o cicloexanol obtido das injeções com e sem fosfina (b-a), também subtrai-se o cicloexanol proveniente da decomposição do CHHP no cromatógrafo

Portanto, torna-se necessário conhecer a razão de cicloexanol e cicloexanona obtidos na decomposição do CHHP no cromatógrafo. Nesta parte do

⁸⁵ Galimova, L. G., Masleinniov, S. I. e Nikolaev, A. I., *Bull. Acad. Sci. USSR*, 29 (1980) 1731.

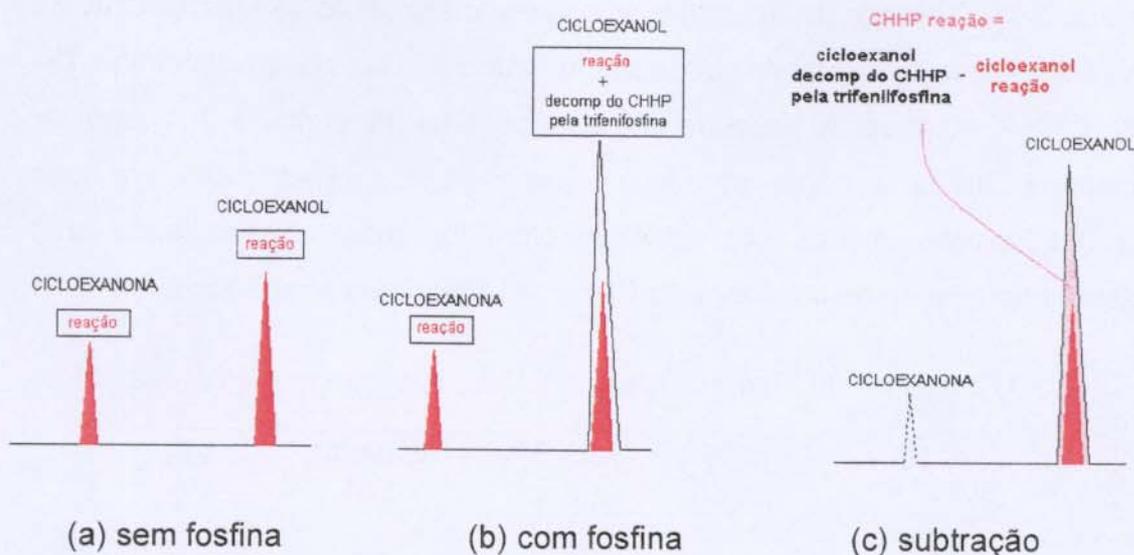


Figura 18: "cromatogramas" dos produtos da oxidação de cicloexano, na (a) ausência, (b) presença de trifenilfosfina e (c) subtração dos picos de cicloexanol na ausência e presença de trifenilfosfina. Estes cromatogramas foram construídos, supondo não haver decomposição do CHHP no cromatógrafo

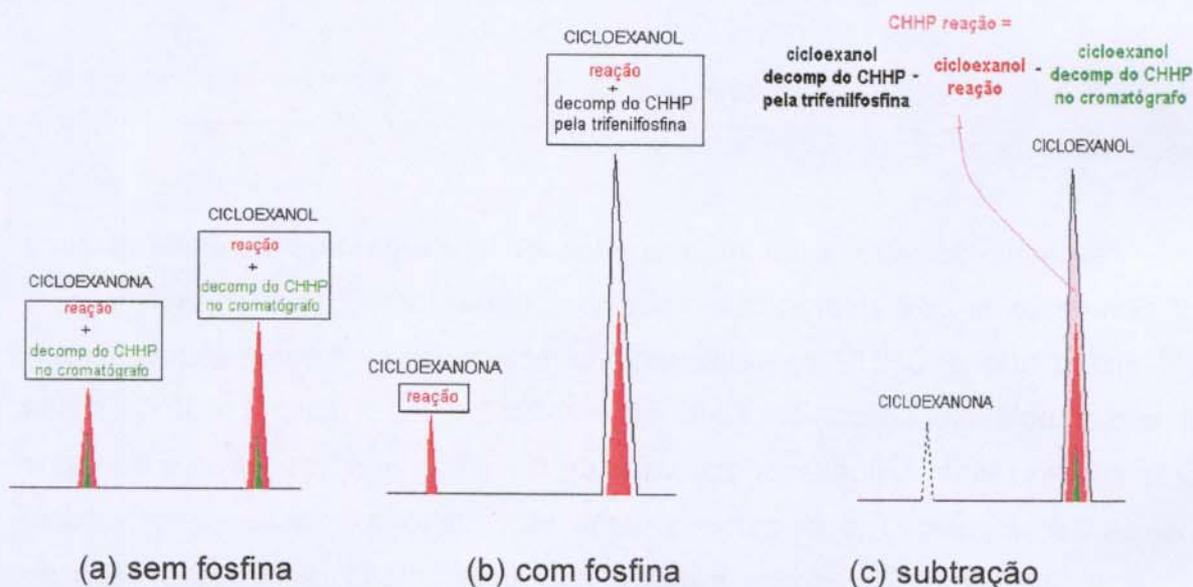


Figura 19: "cromatogramas" dos produtos da oxidação de cicloexano, na (a) ausência, (b) presença de trifenilfosfina e (c) subtração dos picos de cicloexanol na ausência e presença de trifenilfosfina. Estes cromatogramas foram construídos, levando-se em consideração a decomposição do CHHP no cromatógrafo.

trabalho estudou-se a decomposição do CHHP em um injetor cromatográfico a 250°C utilizando-se duas diferentes colunas capilares: Carbowax-20M (polietileno-glicol) e HP-1 (poli-dimetilsiloxano), e uma coluna recheada Carbowax-20M em

chromossorb-W. O estudo da decomposição foi feito utilizando-se uma solução de CHHP, padronizada por RMN de $^1\text{H}^{86}$ e por iodometria. Esta solução continha 194 μmol de CHHP, além de 36 μmol de cicloexanol como impureza, e 100 μmol de ciclooctanona, utilizada como padrão interno para a cromatografia em fase gasosa. Os valores obtidos nas análises cromatográficas, descontando-se o cicloexanol proveniente de impureza do CHHP, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Influência do Tipo de Coluna na Decomposição do CHHP na Análise Cromatográfica

Coluna	Produto	Com $\text{PP}\phi_3$ (μmol)	Sem $\text{PP}\phi_3$ (μmol)	Decompos. (%)	$\frac{\text{ona}}{\text{ol}}$															
Carbowax Empacotada	ona	-	105	79	2,2															
	ol	206	48			Carbowax Capilar	ona	-	77	58	2,1	ol	188	36	HP-1 Capilar	ona	-	42	28	3,2
Carbowax Capilar	ona	-	77	58	2,1															
	ol	188	36			HP-1 Capilar	ona	-	42	28	3,2	ol	198	13						
HP-1 Capilar	ona	-	42	28	3,2															
	ol	198	13																	

Ona: cicloexanona; ol: cicloexanol; $\text{P}\phi_3$ = trifenilfosfina

Os resultados são muito interessantes, pois divergem da literatura utilizada por grande parte dos autores que trabalham nesta área. Enquanto Galimova *et al.*⁸⁵ dizem que o CHHP se decompõe completamente (coluna empacotada - adipato de poli(etilenoglicol) em Chromaton N-AWD MCS, T coluna = 90°C), numa razão cicloexanona: cicloexanol que varia de 0,7 a 0,9, verificou-se aqui que esta taxa de decomposição, bem como a razão cicloexanona:cicloexanol, dependem da coluna utilizada. Quando se trabalha com uma coluna recheada a base de poli(etilenoglicol) (carbowax), a decomposição é maior (cerca de 79%), formando-se ona:ol numa razão de 2,2, similar à razão obtida por Franco Jr *et al.*⁸⁷

⁸⁶ Guerreiro, M. C., "Estudos Mecanísticos da Oxidação Seletiva de Hidrocarbonetos Funcionalizados pelo Sistema GIF", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

⁸⁷ Franco Jr., W. A., Prado Jr., A. L e Schuchardt, U., Anais do 5º Seminário Brasileiro de Catálise, Rio de Janeiro, p. 1503, 1989.

Trabalhando-se com uma coluna carbowax capilar, a decomposição diminui para 58%, mas a razão ona:ol permanece constante (2,1), mas quando se utiliza uma coluna contendo poli-dimetilsiloxano como fase estacionária (HP-1), a decomposição é menor (28%), e a razão cicloexanona:cicloexanol sobe para 3,2. Deve-se salientar que as temperaturas das colunas eram diferentes, devido à necessidade de se separar os picos e de se otimizar o tempo de análise. Por exemplo, as temperaturas iniciais da análise dos produtos foram 45, 45 e 90°C, quando se usavam as colunas HP-1, carbowax capilar e empacotada, respectivamente, o que provavelmente favorece a maior decomposição do CHHP encontrada nesta última coluna.

Efetuuou-se, em seguida, um estudo do efeito da variação da temperatura do injetor e da coluna na quantidade dos produtos encontrados, utilizando-se a coluna Carbowax empacotada. As condições estudadas e os resultados obtidos são mostrados na Figura 20.

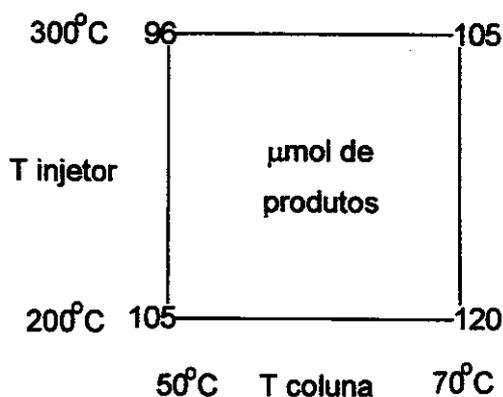


Figura 20: efeito da temperatura do injetor e coluna no total de produtos obtidos na decomposição do cicloexil-hidroperóxido (CHHP) no cromatógrafo. Coluna empacotada carbowax 20M/chromossorb.

O aumento na temperatura da coluna leva um aumento na decomposição do CHHP, enquanto que o aumento na temperatura do injetor leva a uma diminuição no total de produtos obtidos. Esta diminuição está relacionada com o menor tempo de contato da amostra com a coluna, visto que aumentando-se a temperatura do injetor, observa-se um aumento na pressão da cabeça da coluna empacotada. Isto mostra que a decomposição ocorre principalmente na coluna cromatográfica.

Visto que a coluna utilizada influencia os resultados, uma maneira de se calcular com exatidão os produtos formados seria manter uma solução de CHHP de concentração exatamente conhecida estocada em refrigerador, e utilizá-la para “calibrar” o cromatógrafo e as colunas a serem utilizadas. Desta forma, obteriam-se equações matemáticas que permitiriam calcular exatamente a quantidade dos produtos obtidos nas reações de oxidação de cicloexano (Tabela 8), fazendo-se duas análises cromatográficas: uma na presença e outra na ausência de trifetilfosfina e levando-se em consideração a razão cicloexanona/cicloexanol obtidos na decomposição.

Tabela 8: equações para o cálculo da quantidade de produtos obtidos na oxidação de cicloexano.

<i>Cicloexanona</i> =	<i>Cicloexanol</i> =	<i>Cicloexil-hidroperóxido</i> =
$onaF$	$ol - \left(\frac{ona - onaF}{f} \right)$	$olF - \left(ol - \left(\frac{ona - onaF}{f} \right) \right)$

onde: *ona*, *ol* = valores obtidos nas análises cromatográficas sem $P\phi_3$; *onaF*, *olF* = valores obtidos nas análises cromatográficas com $P\phi_3$ e *f* = razão cicloexanona: cicloexanol na decomposição do CHHP.

4.2.1.2 Análise dos Produtos de Oxidação do ciclooctano, *n*-heptano, decalina e compostos aromáticos.

Os produtos da oxidação do ciclooctano, do *n*-heptano e de compostos aromáticos (benzeno, tolueno e etil-benzeno) também foram determinados por cromatografia em fase gasosa. Nestes casos, realizaram-se duas injeções, na presença e ausência de trifetilfosfina. A quantidade de produtos foi obtida sem se levar em conta a decomposição dos peróxidos orgânicos no cromatógrafo.

Devido ao grande número de produtos possíveis, as reações de oxidação da decalina foram analisadas apenas após a adição de trifetilfosfina. Portanto, o total de produtos, neste caso, corresponde ao total de álcoois e peróxidos orgânicos formados, já que não foi observada a presença de cetonas.

4.2.2 Oxidação do cicloexano.

Na primeira etapa do trabalho estudou-se a oxidação de hidrocarbonetos saturados, utilizando CH_3ReO_3 em fase homogênea como catalisador. Este sistema tem sido pouco estudado na oxidação desses hidrocarbonetos, sendo aplicado apenas na oxidação de carbonos terciários,⁶⁵ que são mais facilmente oxidáveis. A adição de bases de Lewis ao sistema $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ aumenta a atividade e a seletividade destes catalisadores em reações de epoxidação de olefinas, como será discutido posteriormente, mas diminui a atividade na oxidação de compostos aromáticos.⁶⁶ No início deste trabalho, o efeito destas bases ainda era desconhecido na oxidação de hidrocarbonetos saturados catalisada por compostos de Re. Portanto, também foi estudado o efeito da adição de bases de Lewis, como a bipyridina e o ácido 2-pirazínico (PCA), na atividade do sistema. Sabe-se que bases de Lewis, como o PCA, atuam como co-catalisadores em sistemas a base de vanádio, aumentando a atividade na oxidação de cicloexano e de outros hidrocarbonetos.⁷³

Na temperatura de trabalho (80°C) pode ocorrer a oxidação do substrato pelos radicais provenientes da clivagem homolítica do peróxido de hidrogênio. Portanto, também foram feitas reações na ausência do catalisador. Para avaliar essas possibilidades, utilizou-se um planejamento fatorial 2^3 .⁷⁵ As variáveis estudadas foram: adição de CH_3ReO_3 , adição de PCA e tempo de reação. As condições experimentais e os resultados são mostrados nas tabelas abaixo:

Tabela 9: Variáveis e níveis selecionados para o estudo da oxidação do cicloexano utilizando-se um planejamento fatorial 2^3 .

Variável	Nível -	Nível +
CH_3ReO_3 (mmol/L)	0	0,1
PCA (mmol/L)	0	1,0
tempo de reação (h)	3,5	18

Tabela 10: Resultados das oxidações do cicloexano. Planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	CH ₃ ReO ₃	PCA	tempo de reação	Soma dos Produtos* (mmol/L)
1	-	-	-	2,3
2	+	-	-	5,8
3	-	+	-	2,2
4	+	+	-	8,6
5	-	-	+	5,8
6	+	-	+	15,2
7	-	+	+	7,1
8	+	+	+	10,6

*produtos: cicloexanol, cicloexanona, cicloexil-hidroperóxido. Condições experimentais: H₂O₂ (solução em MeCN)=1 mmol, cicloexano = 2,35 mmol, MeCN q.s.p. 5 mL, T = 80°C. Quando utilizados CH₃ReO₃ (solução em MeCN) = 0,5 μmol e PCA (solução em MeCN) = 5 μmol. Substrato:H₂O₂:PCA: CH₃ReO₃ = 4700:2000:10:1

Os valores de conversão obtidos nestes ensaios foram baixos: 0,7 a 3,2%, mas dentro da faixa apresentada pela indústria e outros grupos de pesquisa.³¹ Por exemplo, nos ensaios 6 e 8, obtiveram-se respectivamente 3,2 e 2,2% de conversão. Com relação à seletividade, no ensaio 6 no qual a conversão foi maior (com CH₃ReO₃, sem PCA), a seletividade para álcool e cetona foi de 4,7% para cicloexanona, 28,1% para cicloexanol, e 67,2% para cicloexil-hidroperóxido. No ensaio 8 (com CH₃ReO₃, com PCA), onde a conversão foi menor, a seletividade para álcool e cetona aumenta, com relação à reação sem PCA: 5,3% para cicloexanona, 39,5% para cicloexanol, e 55,2% para cicloexil-hidroperóxido.

Utilizando-se o planejamento fatorial, calcularam-se os efeitos de cada variável no total de produtos, mostrados na Tabela 11.

-Efeito do CH₃ReO₃: este valor corresponde à diferença média entre os ensaios efetuados na ausência e na presença de catalisador, e é calculado como mostrado na equação (15). A adição de CH₃ReO₃ leva a um aumento médio na quantidade de produtos de 5,7 mmol/L, mostrando sua atividade catalítica na reação.

Os efeitos do PCA e do tempo de reação foram calculados da mesma forma como mostrado para o CH_3ReO_3 na equação (15).

Tabela 11: Valor médio dos 8 ensaios e efeitos das variáveis no estudo da oxidação do cicloexano com CH_3ReO_3 -PCA através de um planejamento fatorial 2^3 .

Valor Médio dos Ensaios = $7,2 \pm 0,5$ mmol/L

Efeito CH_3ReO_3 = $5,7 \pm 1,0$ mmol/L

Efeito PCA = $-0,1 \pm 1,0$ mmol/L

Efeito tempo = $4,9 \pm 1,0$ mmol/L

Efeito $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \times \text{PCA}$ = $-0,7 \pm 1,0$ mmol/L

Efeito $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \times \text{tempo}$ = $0,7 \pm 1,0$ mmol/L

Efeito PCA \times tempo = $-1,5 \pm 1,0$ mmol/L

Efeito $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \times \text{PCA} \times \text{tempo}$ = $2,2 \pm 1,0$ mmol/L

O erro experimental foi estimado utilizando-se resultados da oxidação do cicloexano e um valor de *t* de Student para 99% de confiança ($\nu=12$) de 2,68.⁷⁵

$$\text{Efeito } (\text{CH}_3\text{ReO}_3) = [R(+)-R(-)] = \frac{5,8+8,6+15,2+10,6}{4} - \frac{2,3+2,2+5,8+7,1}{4} = 5,7 \quad (15)$$

onde R(+) e R(-) são as médias das somas dos produtos obtidas nos ensaios com e sem CH_3ReO_3 , respectivamente.

-Efeito do PCA: apesar do PCA não apresentar efeito significativo ($0,1 \pm 1,0$ mmol/L), posteriormente será mostrado pelo efeito de interação com o tempo de reação, que em tempos de reação menores, sua adição aumenta a atividade catalítica.

-Efeito do tempo de reação: aumentar-se o tempo de reação de 3,5 para 18h leva a um aumento médio na quantidade de produtos em 4,9 mmol/L. Isso mostra que, após 3 h, o catalisador ainda é ativo.

-Efeito de interação PCA \times tempo de reação: este efeito corresponde à diferença entre se adicionar o PCA em menor e em maior tempo de reação, sendo calculado de forma similar aos efeitos principais do CH_3ReO_3 e do PCA. Na Tabela

10, os sinais de cada coluna são usados no cálculo dos efeitos principais das variáveis CH_3ReO_3 , PCA e tempo de reação, como mostrado na equação (15). Os efeitos de interação são calculados utilizando-se colunas cujos valores (+ ou -) são gerados pela multiplicação de duas diferentes colunas, como mostrado na Tabela 12. Por exemplo, a coluna do efeito de interação $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \times \text{PCA}$, representada na Tabela 12 por 1 x 2, é gerada multiplicando-se os sinais das colunas CH_3ReO_3 e PCA, respectivamente.

Tabela 12: Colunas utilizadas nos cálculos dos efeitos principais e dos efeitos de interação do planejamento 2^{3^*}

CH_3ReO_3 (1)	PCA (2)	t reação (3)	1 x 2	1 x 3	2 x 3	1 x 2 x 3
-	-	-	+	+	+	-
+	-	-	-	-	+	+
-	+	-	-	+	-	+
+	+	-	+	-	-	-
-	-	+	+	-	-	+
+	-	+	-	+	-	-
-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+

*nesta tabela as variáveis CH_3ReO_3 , PCA e tempo de reação são representadas pelos números 1, 2 e 3, respectivamente, assim como seus efeitos de interação por 1x2, 1x3, 2x3 e 1x2x3.

O efeito de interação PCA x tempo de reação foi calculado pela diferença média da soma dos produtos nos experimentos onde o sinal da coluna obtida pelo produto das colunas 2 x 3 é (+) daqueles obtidos quando este produto é (-), como mostrado na equação (16).

$$(\text{Efeito PCA x t reação}) = [(R+) - (R-)] = \frac{2,3+5,8+7,1+10,6}{4} - \frac{2,2+8,6+5,8+15,2}{4} = -1,5 \quad (16)$$

onde R(+) e R(-) são as médias das somas dos produtos obtidas nos ensaios com a coluna 2x3 com sinais (+) e (-), respectivamente.

Este efeito pode ser melhor compreendido no diagrama mostrado na Figura 21. Os valores em cada vértice são as médias das somas dos produtos dos ensaios naquelas condições. Por exemplo, após 18h e com PCA (vértice superior direito) temos um valor médio de dois ensaios: um deles na presença e outro na ausência de CH_3ReO_3 , o que dá um resultado médio de resposta de $(10,6+7,1)/2 = 8,8$ mmol/L. Nesta figura observa-se que a adição de PCA leva a um aumento médio na quantidade de produtos, após 3,5 h de reação, e a uma diminuição após 18 h. Pode-se concluir que o PCA aumenta a atividade inicial do catalisador, mas influencia negativamente o resultado final da reação.

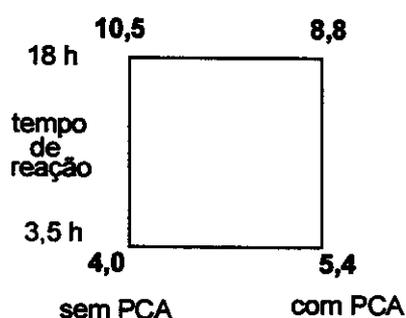


Figura 21: Efeito de interação PCA x tempo de reação na oxidação do cicloexano. Respostas em quantidade total de produtos (mmol/L de cicloexanol+cicloexanona+cicloexil-hidroperóxido). T=80°C; substrato: oxidante:PCA: $\text{CH}_3\text{ReO}_3 = 4700:2000:10:1$.

O efeito de interação CH_3ReO_3 x PCA x tempo foi calculado pela diferença média dos valores obtidos nos experimentos onde o sinal da coluna obtida pelo produto das colunas 1 x 2 x 3 é (+) daqueles obtidos quando este produto é (-) (Tabela 12). Este efeito de interação CH_3ReO_3 x PCA x tempo foi significativo, isto é, a interação entre CH_3ReO_3 e PCA é diferente, nos diferentes tempos estudados, o que pode ser melhor visualizado através da Figura 22 :

Na presença de CH_3ReO_3 , o PCA leva a um aumento na quantidade de produtos de 5,8 mmol/L para 8,6 mmol/L (3,5 h de reação), enquanto que após 18h ocorre uma diminuição de 15,2 mmol/L para 10,6 mmol/L. Na ausência de catalisador, observa-se, após 3,5 h, que o PCA não altera a atividade do catalisador (2,3 e 2,2 mmol/L), enquanto que após 18h, o PCA aumenta a quantidade de produtos de 5,8 para 7,1 mmol/L.

Para melhor compreender estes resultados, foram efetuados ensaios utilizando-se diferentes tempos de reação (1 e 6h) e ciclooctano, que é um substrato mais facilmente oxidável (ver item 4.2.3, pág. 59).

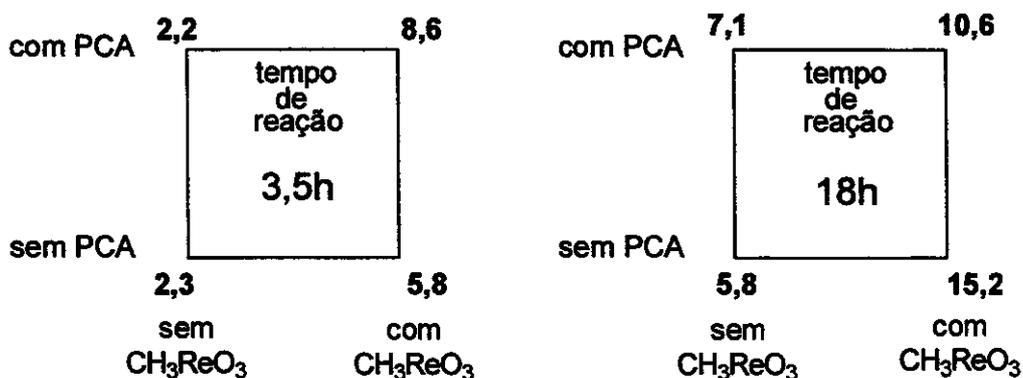


Figura 22: Resultados do planejamento fatorial 2^3 (oxidações de cicloexano). Resposta em quantidade total de produtos (mmol/L de cicloexanol+cicloexanona+cicloexil-hidroperóxido). T=80°C; substrato: oxidante: PCA:CH₃ReO₃ = 4700:2000:10:1

4.2.2.1 Utilização de *t*-BuOOH como oxidante e efeito da adição de água ao meio reacional.

O *t*-BuOOH é um oxidante muito estudado, como por exemplo na epoxidação de olefinas com Ti^{IV}/SiO₂.⁸⁸ Normalmente ele é aplicado em sistemas nos quais a H₂O inibe atividade catalítica, e desta forma o H₂O₂ não pode ser usado. O *t*-butil-hidroperóxido mostrou-se menos eficiente que o peróxido de hidrogênio, na oxidação do cicloexano. Os resultados são mostrados na Tabela 13. Essa menor eficiência poderia estar relacionada com algum impedimento estérico para formar o complexo *peroxo*, que deve ser um dos intermediários da reação.

A utilização de uma solução aquosa de H₂O₂ inibe fortemente a reação, e a diminuição na atividade com a adição de água é menos acentuada na reação efetuada com *t*-BuOOH. A água pode estar atuando como um sequestrador de radicais, inibindo a cadeia radicalar de reação.

Tabela 13: Oxidação do cicloexano catalisada por $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{PCA}$. Comparação entre H_2O_2 e $t\text{-BuOOH}$ como oxidantes e influência da presença de água no meio reacional.

Oxidante	cetona (mmol/L)	álcool (mmol/L)	hidroperóxido (mmol/L)	total de produtos (mmol/L)
H_2O_2	0,6	4,2	5,8	10,6
$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0
$t\text{-BuOOH}$	0,6	0,8	2,7	4,1
$t\text{-BuOOH}+\text{H}_2\text{O}$	0,2	0,2	0,9	1,3

Condições experimentais: CH_3ReO_3 (solução em MeCN)=0,5 μmol , PCA (solução em MeCN)=5 μmol , H_2O_2 (solução em MeCN)=1 mmol, H_2O =1 mmol $t\text{-BuOOH}$ (solução em cicloexano)=1 mmol, cicloexano=2,35 mmol, MeCN q.s.p. 5mL, tempo de reação=3,5 h; $T=80^\circ\text{C}$. substrato:oxidante:PCA: $\text{CH}_3\text{ReO}_3=4700:2000:10:1$.

4.2.2.2 Influência do vaso reacional: autoclave ou sistema aberto sob refluxo e o efeito da atmosfera reacional

Avaliou-se a quantidade de produtos da oxidação do cicloexano em autoclave e em sistema aberto sob refluxo. Avaliou-se também o efeito da atmosfera reacional, fazendo-se uma reação sob atmosfera de argônio. Os resultados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14: Influência do meio reacional na oxidação do cicloexano: autoclave (ar ou argônio) ou sistema aberto ao ar sob refluxo.

Sistema	cetona (mmol/L)	álcool (mmol/L)	hidroperóxido (mmol/L)	total de produtos (mmol/L)
Refluxo aberto ao ar	0,6	4,2	5,8	10,6
Autoclave sob ar	0,6	5,1	5,5	11,2
Autoclave sob Argônio	0,3	2,2	3,8	6,3

Condições experimentais: CH_3ReO_3 (solução em MeCN)=0,5 μmol , PCA (solução em MeCN)=5 μmol , H_2O_2 (solução em MeCN)=1mmol, cicloexano=2,35mmol, MeCN q.s.p. 5mL, tempo de reação=3,5h; $T=80^\circ\text{C}$. substrato: H_2O_2 :PCA: $\text{CH}_3\text{ReO}_3=4700:2000:10:1$.

⁸⁸ Sheldon, R. A., "Synthesis of Oxiranes" em Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Ed. Cornils, B. e Herrmann W. A. VHS – Berlín, 1997.

A quantidade de produtos diminui cerca de 50% quando a reação é efetuada em atmosfera de argônio, em auto-clave. Portanto, a presença de oxigênio do ar é importante para a oxidação, mostrando que deve haver participação de radicais na reação e que o oxigênio incorporado ao cicloexano provavelmente não provém somente do peróxido de hidrogênio.

Não existe diferença significativa entre efetuar-se a reação em sistema aberto ou fechado, desde que na presença de ar. Provavelmente, o aumento da pressão do sistema e o oxigênio liberado pela decomposição do peróxido de hidrogênio compensam a menor quantidade de oxigênio existente no sistema fechado ao ar, quando comparado ao sistema aberto, sob refluxo.

4.2.2.3 Variação do teor de PCA na oxidação do cicloexano

Complexos metálicos de vanádio e de ferro são conhecidos como catalisadores de oxidação.^{89,90} A adição de compostos do tipo ácido picolínico aumenta a atividade catalítica destes sistemas^{73,90,91} provavelmente através da formação de um complexo quelado. Estudou-se o efeito da variação do teor de PCA na oxidação do cicloexano catalisada por CH_3ReO_3 . Os resultados obtidos são mostrados na Figura 23.

Obtém-se uma quantidade máxima de produtos com uma razão molar PCA:Re de aproximadamente 4. Para razões maiores de PCA, provavelmente ocorre um bloqueio dos sítios ativos do Re, inibindo a atividade catalítica. Este mesmo comportamento foi observado na oxidação de cicloexano utilizando-se o sistema *Gif*.⁹¹ O PCA deve atuar como um ligante quelante, da mesma forma como nos sistemas contendo vanádio.⁷⁴ A α,α' -bipiridina também foi testada como co-catalisador, não se observando produtos de oxidação do cicloexano, como mostrado na Tabela 15.

A ausência de produtos está de acordo com o fato do nitrogênio doar elétrons com maior facilidade do que o oxigênio. Estudos envolvendo RMN de ^{17}O

⁸⁹ Shul'pin, G.B, Attanasio, D., Suber, L., *Russ. Chem. Bull.* **42** (1993) 55.

⁹⁰ Barton, D. H. R., Balavoine, G., Boivin, J. e Gref, A., *Tetrahedron Lett.*, **31** (1990) 659.

⁹¹ Spinacé, E. V. e Scuchardt, U, "Anais do 6^o Seminário Brasileiro de Catálise, 1991, p. 249.

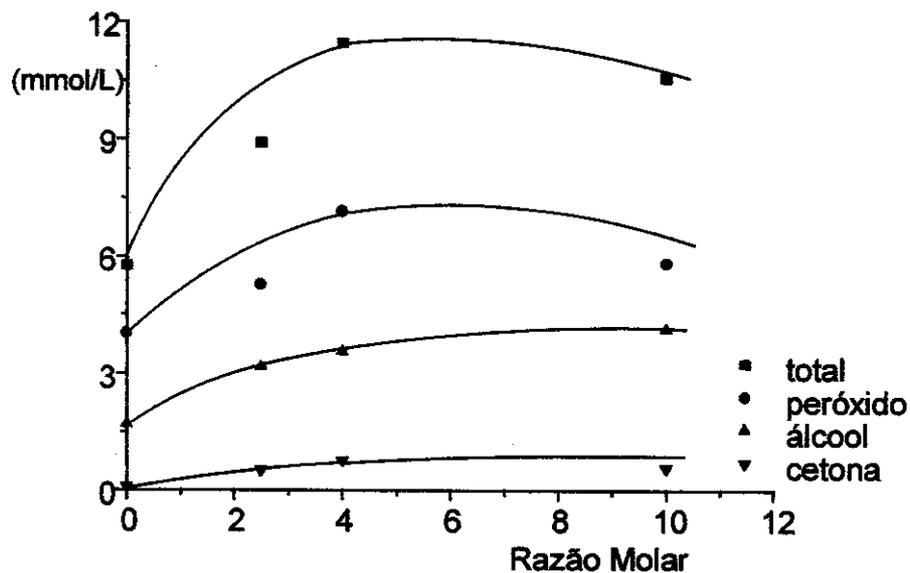


Figura 23: Efeito da variação do teor de PCA na oxidação do cicloexano. CH_3ReO_3 (solução em MeCN)=0,5 μmol , PCA (solução em MeCN), H_2O_2 (solução em MeCN)=1 mmol, cicloexano=2,35 mmol, MeCN q.s.p. 5 mL, tempo de reação=3,5 h; $T=80^\circ\text{C}$. substrato: H_2O_2 :PCA: $\text{CH}_3\text{ReO}_3=4700:2000:0 \rightarrow 10:1$

Tabela 15: Adição de biperidila como co-catalisador.

Sistema	Cetona mmol/L	álcool mmol/L	hidroperóxido mmol/L	total de produtos mmol/L
Biperidila (3,5h)	0	0	0	0
Biperidila (6 h)	0	0,1	0,1	0,2
Sem biperidila (6 h)	0,7	4,3	10,2	15,2

Condições experimentais: CH_3ReO_3 (solução em MeCN)=0,5 μmol , biperidina (solução em MeCN)=5 μmol , H_2O_2 (solução em MeCN)=1 mmol, cicloexano=2,35mmol, MeCN q.s.p. 5mL, $T=80^\circ\text{C}$. substrato: H_2O_2 :PCA: $\text{CH}_3\text{ReO}_3=4700:2000:10:1$

dos átomos de oxigênio do CH_3ReO_3 mostraram que a ligação N-Re é mais forte que a ligação O-Re.⁹², como mostrado na Figura 24.

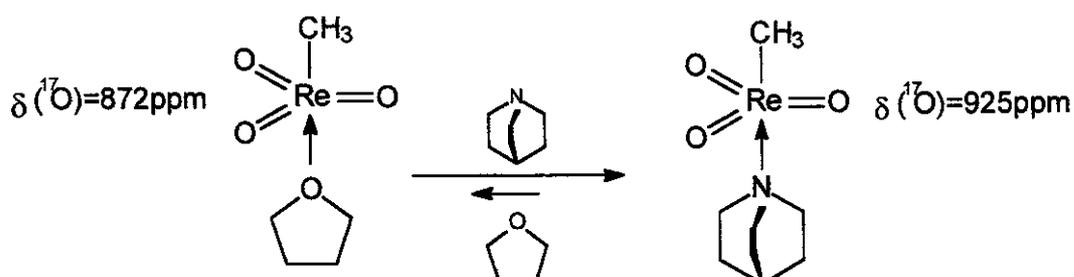


Figura 24: Equilíbrio entre complexos de CH_3ReO_3 contendo ligação Re-N e Re-O.⁹²

Para o íon pirazinato (formado a partir do PCA), que se coordena ao metal por um átomo de oxigênio e outro de nitrogênio, o sistema é mais ativo, enquanto que para a biperidina, que pode se ligar fortemente por dois átomos de nitrogênio, o catalisador é desativado.

4.2.2.4 Estudo Cinético da Oxidação de Cicloexano

Estudou-se a oxidação do cicloexano em função do tempo, utilizando-se uma razão PCA/Re=4. Os dados obtidos estão mostrados na Figura 25. Observa-se que a reação se completa após 6 h, formando-se 13,8 mmol de produtos, correspondendo a uma conversão de 3%. Também pode-se concluir que o álcool e cetona formados não são provenientes da decomposição do cicloexilhidroperóxido, visto que todos os produtos aumentam simultaneamente. Este comportamento é similar ao apresentado por sistemas de vanádio que não decompõem o CHHP.⁷³ Desta forma, o principal produto obtido é o cicloexilhidroperóxido. Já em sistemas à base de Fe, a quantidade de cicloexilhidroperóxido passa por um máximo, pois com tempos de reação mais prolongados o catalisador se decompõe em álcool e cetona.⁸⁶ Sabe-se que

⁹² Hermann, W. A., Kühn, F. E., Rauch, M. U., Correia, J. D. G., e Artus, G, *Inorg. Chem.*, **34** (1995) 2914.

catalisadores a base de Fe decompõe peróxidos.²⁶ Observou-se também a formação de uma maior quantidade de álcool, comparado com cetona. Desta

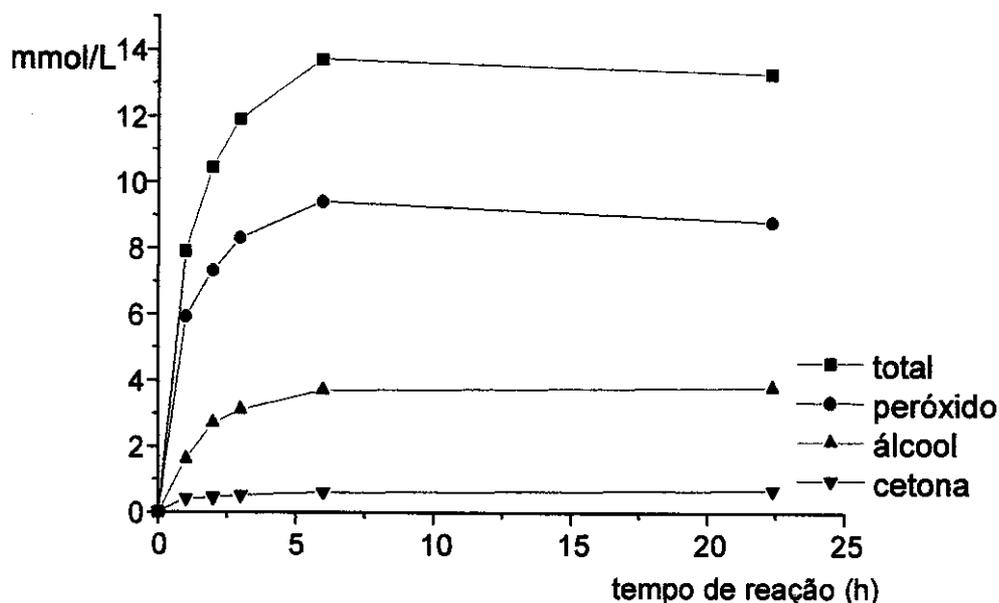


Figura 25: cinética da oxidação do cicloexano. Condições experimentais: CH_3ReO_3 (solução em MeCN)= $0,5 \mu\text{mol}$, PCA (solução em MeCN)= $2 \mu\text{mol}$, H_2O_2 (solução em MeCN)= 1 mmol , cicloexano= $2,35 \text{ mmol}$, MeCN q.s.p. 5 mL , $T=80^\circ\text{C}$. substrato: H_2O_2 :PCA: $\text{CH}_3\text{ReO}_3=4700:2000:4:1$

forma, radicais do tipo $\text{R}\cdot$ podem abstrair grupos $-\text{OH}$ ou $-\text{OOH}$ de espécies do tipo $\text{Re}^{\text{VI}}-\text{OOH}$, provavelmente formadas durante a reação, levando a uma maior quantidade de álcoois e peróxidos, em detrimento de cetonas. Adicionalmente, a decomposição de radicais $\text{ROO}\cdot$ em álcool e cetona, numa proporção 1:1 além de O_2 , conhecida como terminação de Russel,⁹³ não deve ocorrer de forma significativa na presença de CH_3ReO_3 , como será mostrado posteriormente no mecanismo proposto para esta reação.

⁹³ Russel, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1957) 3871.

4.2.3 Oxidação de Ciclooctano

Comparado com o cicloexano, o ciclooctano é um substrato mais facilmente oxidável, pois possui maior tensão no anel.⁹⁴ Para verificar o comportamento do sistema, avaliou-se o efeito da adição de CH_3ReO_3 e PCA em dois diferentes tempos de reação: 1 e 6 horas, de forma que em um deles a reação esteja em andamento e no outro, próxima do final. As condições experimentais e os resultados obtidos são mostrados nas tabelas abaixo:

Tabela 16: Variáveis e níveis selecionados para o estudo da oxidação de ciclooctano utilizando-se um planejamento fatorial 2^3 .

Variável	Nível -	Nível +
CH_3ReO_3 (μmol)	0	0,5
PCA (μmol)	0	2,0
tempo de reação (h)	1	6

Tabela 17: Resultados das oxidações do ciclooctano. Planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	CH_3ReO_3	PCA	tempo	álcool (mmol/L)	cetona (mmol/L)	peróxido (mmol/L)	total * (mmol/L)
1	-	-	-	0,1	0,3	1,2	1,6
2a/2b	+	-	-	2,4	1,1	5,1	8,6 \pm 0,5
3	-	+	-	0	0,1	0,4	0,5
4a/4b/4c	+	+	-	6,0	1,9	14,8	23,4 \pm 0,5
5	-	-	+	0,5	1,4	6,4	8,3
6a/6b	+	-	+	5,9	3,6	18,2	27,8 \pm 1,0
7a/7b	-	+	+	0,2	0,3	1,1	1,6 \pm 0,0
8a/8b/8c	+	+	+	5,8	3,7	17,4	26,9 \pm 0,2

*produtos: ciclooctanona, ciclooctanol, ciclooctil-hidroperóxido. Condições experimentais: H_2O_2 (solução em MeCN)=1 mmol, ciclooctano=2,35 mmol, MeCN q.s.p. 5 mL, $T=80^\circ\text{C}$. Quando utilizados, CH_3ReO_3 (solução em MeCN)=0,5 μmol e PCA (solução em MeCN)=2 μmol . Substrato: H_2O_2 :PCA: CH_3ReO_3 =4700:2000:4:1

⁹⁴ Morrison, R, e Boyd, R., "Química Orgânica", 12^a Ed, Fundação Calouste Gulbekian, 1992, p522-523.

A conversão do ciclooctano foi maior do que a observada para o cicloexano, mas a seletividade para os produtos foi similar. Por exemplo, na reação efetuada na presença de $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{PCA}$ (ensaio 8), obteve-se 26,9 mmol de produtos, correspondendo a uma conversão de 5,7%, com 65% de seletividade para o ciclooctil-hidroperóxido, 22% para o ciclooctanol e 14% para a ciclooctanona. Os efeitos do planejamento fatorial foram calculados somente para a soma total de produtos. Os resultados são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18: Valor médio dos 8 ensaios e efeitos das variáveis no estudo da oxidação do ciclooctano com $\text{CH}_3\text{ReO}_3\text{-PCA}$ através de um planejamento fatorial fracionário 2^3 .

Valor Médio dos Ensaios =	$12,4 \pm 0,3 \text{ mmol/L}$
Efeito CH_3ReO_3 =	$18,7 \pm 0,8 \text{ mmol/L}$
Efeito PCA =	$1,5 \pm 0,9 \text{ mmol/L}$
Efeito tempo =	$7,6 \pm 0,7 \text{ mmol/L}$
Efeito $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \times \text{PCA}$ =	$5,4 \pm 0,7 \text{ mmol/L}$
Efeito $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \times \text{tempo}$ =	$3,7 \pm 0,7 \text{ mmol/L}$
Efeito $\text{PCA} \times \text{tempo}$ =	$-5,3 \pm 0,7 \text{ mmol/L}$
Efeito $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \times \text{PCA} \times \text{tempo}$ =	$2,5 \pm 0,7 \text{ mmol/L}$

O erro experimental foi estimado utilizando-se resultados dos ensaios em replicata e um valor de t de Student = 2,68, para 99% de confiança ($\nu=12$).⁷⁵

Os valores confirmam os resultados obtidos na oxidação do cicloexano. Porém, como quase todos os ensaios foram efetuados em replicata e os valores das variáveis tempo e teor de PCA foram selecionados mais adequadamente, e os efeitos de interação entre as variáveis foram calculados com maior precisão. Os cálculos foram efetuados da mesma forma como mostrado anteriormente para a oxidação do cicloexano.

Efeito do CH_3ReO_3 : o CH_3ReO_3 leva a um aumento médio na quantidade de produtos de 18,7 mmol/L, confirmando sua atividade catalítica na reação, como observado na oxidação do cicloexano, onde se obteve um aumento médio de 5,7 mmol/L, com a adição do catalisador.

Efeito do PCA e interação PCA x tempo de reação: diferentemente da reação com cicloexano, o PCA apresentou efeito significativo, mas o valor está pouco acima do erro experimental ($1,5 \pm 0,9 \text{ mmol/L}$). A diferença, nos dois estudos

(cicloexano e ciclooctano), é que agora selecionou-se tempos de reação menores, (1h e 6h, contra 3,5h e 18h, para o cicloexano), minimizando a influência negativa do PCA para tempos de reação mais prolongados. Da mesma forma como verificado para o cicloexano, existe um efeito de interação do PCA com o tempo de reação (-5,3 mmol/L), como pode ser visualizado na Figura 26:

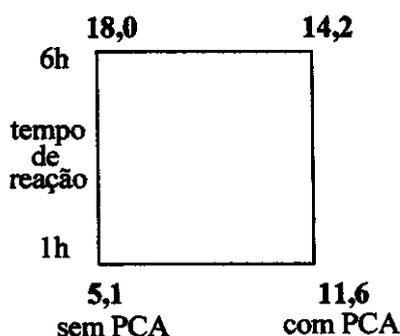


Figura 26: Efeito de interação PCA x tempo de reação; valores médios para oxidações de ciclooctano. Resposta em quantidade total de produtos (mmol/L de ciclooctanol+ciclooctanona+ciclooctil-hidroperóxido). T=80°C; substrato : oxidante: PCA: CH₃ReO₃ = 4700:2000:4:1

A adição de PCA leva a um aumento mais significativo na atividade do catalisador em tempos de reação menores (1h), do que após 6 h.

Efeito do tempo de reação: após 6 h de reação, observa-se cerca de 7,6 mmol/L de produtos a mais do que após 1h, mostrando que a formação de produtos continua ocorrendo, após 1h de reação.

Efeito de interação CH₃ReO₃ x PCA:

O PCA inibe a oxidação na ausência do catalisador e aumenta a quantidade de produtos na presença de CH₃ReO₃, como pode ser visto na Figura 27.

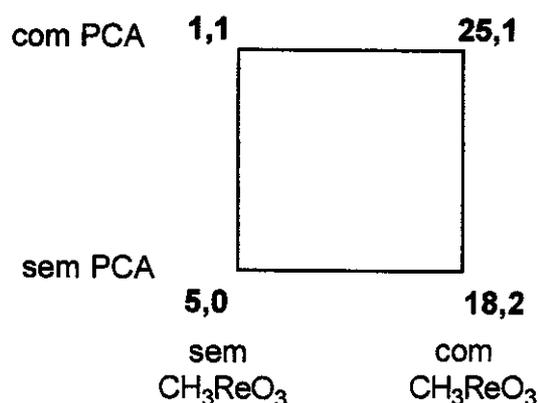


Figura 27: Efeito de interação CH₃ReO₃xPCA; valores médios para oxidações de ciclooctano. Resposta em quantidade total de produtos (mmol/L de ciclooctanol+ciclooctanona+ciclooctil-hidroperóxido). T=80°C; substrato : oxidante: PCA: CH₃ReO₃ = 4700:2000:4:1

O PCA poderia atuar como um captador de radicais ou inibidor da clivagem homolítica do peróxido de hidrogênio, diminuindo a quantidade de produtos na reação sem catalisador. Esse efeito não foi significativo no estudo com cicloexano, devido aos diferentes tempos de reação utilizados: em tempos mais baixos (1h - nível baixo para o ciclooctano), o efeito positivo do PCA é mais significativo do que após 3,5h (nível baixo para o cicloexano). Esses resultados são explicados, devido ao efeito de interação observado entre PCA x tempo.

Adicionalmente, o efeito da adição de CH₃ReO₃ é mais pronunciado na presença de PCA, o que indicaria a existência de um complexo contendo uma molécula de PCA coordenada ao Re, como mostrado na Figura 28.

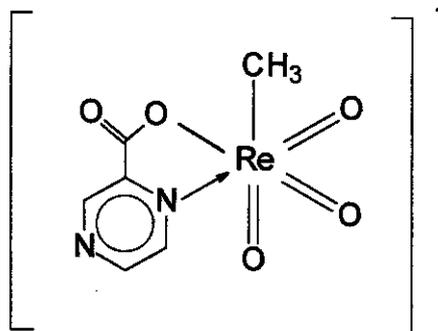


Figura 28: Possível espécie bidentada formada no sistema CH₃ReO₃/PCA

Estruturas similares, com outros ligantes bidentados como a bipyridina e 4,4'-di-terc-butil-2,2'-bipyridina já foram descritas na literatura.⁹² A metila ligada ao Re é de fundamental importância para a atividade catalítica.⁵⁵ Estudos utilizando-se RMN de ¹H e UV/Vis mostram que a desativação do catalisador ocorre com a perda do grupo metila, formando-se principalmente metanol e o íon perrenato (ReO₄⁻), inativo na oxidação.⁹⁵

A adição de PCA estabiliza a espécie *peroxo*, que é ativa na oxidação. Foi feito um estudo da estabilidade da espécie ativa com relação ao tempo, utilizando-se espectroscopia no UV. Os espectros foram colhidos de 0 até 5 h. Os resultados deste experimento na ausência e na presença de PCA são mostrados na Figura 29 e na Figura 30.

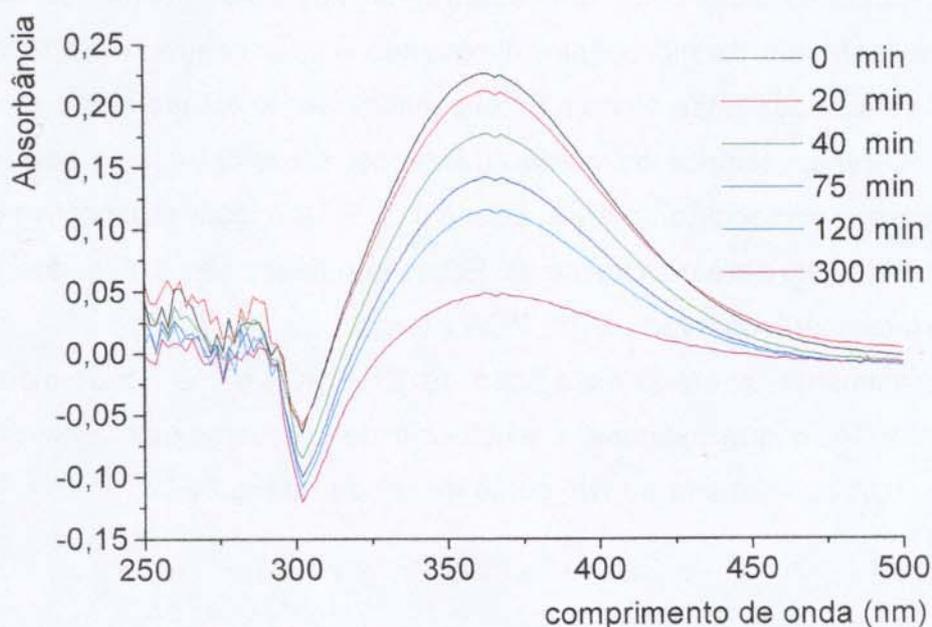


Figura 29: espectro de UV das espécies *peroxo* obtido com CH₃ReO₃/H₂O₂/MeCN em função do tempo.

⁹⁵ Abu-Omar, M. M., Hansen, P. J. e Espenson, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 4966.

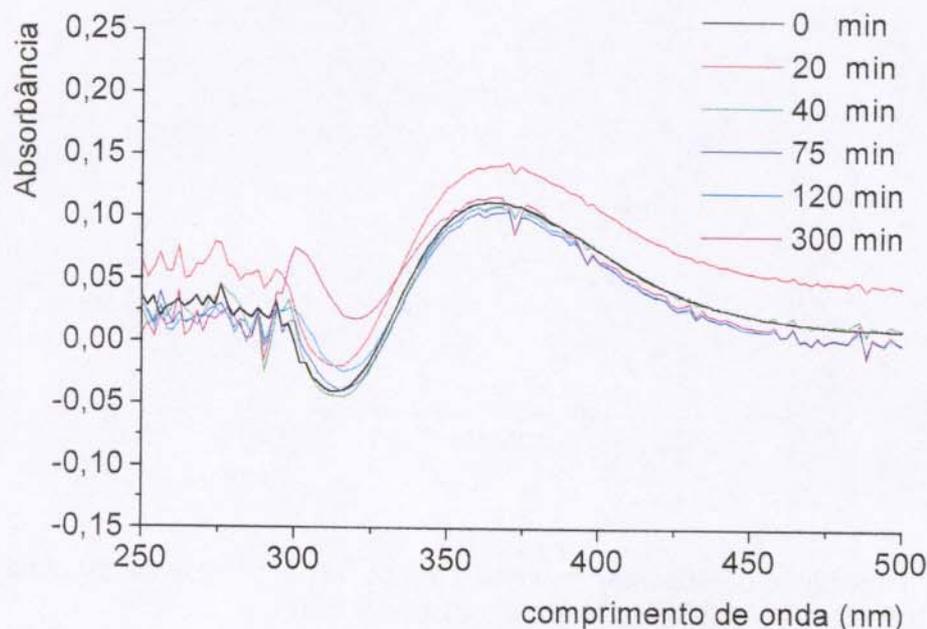


Figura 30: espectro de UV UV das espécies *peroxo* obtido com $\text{CH}_3\text{ReO}_3\text{-PCA/H}_2\text{O}_2/\text{MeCN}$ em função do tempo.

Nos dois espectros pode-se observar a banda entre 360-370nm característica da espécie *bisperoxo* $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2$, considerada ativa em reações de epoxidação de olefinas.^{69,95} Na ausência de PCA, esta banda aparece em 362 nm, com absorbância de 0,22. Na presença do co-catalisador, a banda é deslocada ligeiramente para um maior comprimento onda (370 nm) e apresenta menor absorbância (0,15), mostrando que o PCA se liga à espécie ativa. Neste espectro também se observa a espécie *monoperoxo* em 310nm.⁹⁵ Esta espécie é considerada por alguns autores como inativa na epoxidação de olefinas,⁶⁹ mas existem trabalhos que mostram sua importância na oxidação de outros substratos.^{96,97,98} Um gráfico do máximo de absorbância *versus* tempo é apresentado na Figura 31.

⁹⁶ Al-Ajlouni, A. M. e Espenson, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 9243.

⁹⁷ Espenson, J. H., Pestovsky, O., Huston, P., Staudt, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 2869.

⁹⁸ Vassel, K., Espenson, J. H., *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 5491.

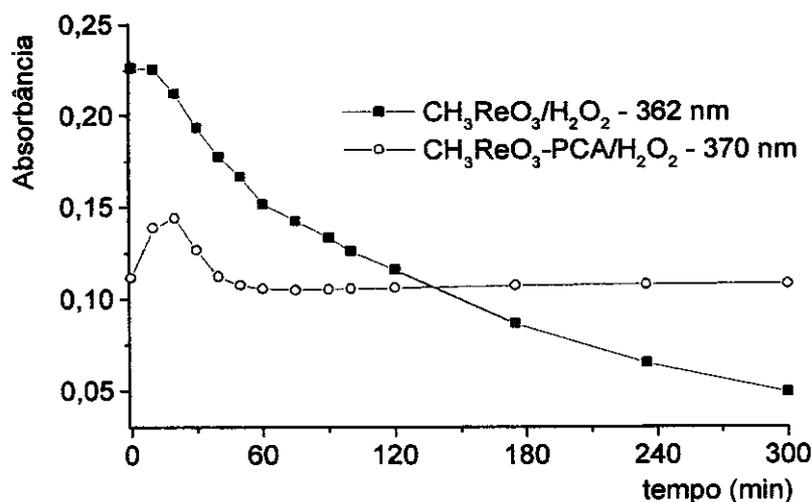


Figura 31: Máximo de absorbância *versus* tempo nos espectros de UV obtidos com CH₃ReO₃ e CH₃ReO₃-PCA/H₂O₂/MeCN em função do tempo.

Enquanto que na ausência de co-catalisador a concentração da espécie diminui proporcionalmente com o tempo, chegando próximo de zero, após 300 min, na presença de PCA, esta atinge um máximo após 20 min, caindo para a concentração inicial e permanecendo inalterada até 300 min. Este estudo mostra que o PCA estabiliza a espécie ativa peroxo envolvida na oxidação. Desta maneira, justifica-se a maior quantidade de produtos observadas na oxidação de cicloexano e ciclooctano, na presença deste co-catalisador no início das reações. Entretanto, para tempos de reações maiores (Figura 22, oxidação de cicloexano após 18h), o PCA possui efeito contrário, diminuindo a quantidade de produtos, o que poderia estar relacionado com uma maior decomposição do H₂O₂ na presença do co-catalisador.

Efeito de interação CH₃ReO₃ x tempo de reação:

O efeito da adição de CH₃ReO₃ é mais significativo após 6h de reação, observando-se um aumento de 22,4 mmol/L na quantidade de produtos, contra 14,6 mmol/L observados após 1h.

Para compreender melhor esses resultados, é necessário dividi-los em dois grupos e analisar o efeito de interação entre as três variáveis, como mostrado a seguir.

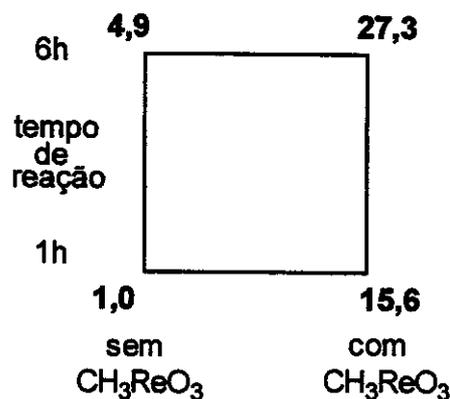


Figura 32: Efeito de interação CH₃ReO₃ x tempo de reação; valores médios para oxidações de ciclooctano. Resposta em quantidade total de produtos (mmol de ciclooctanol+ciclooctanona+ciclooctil-hidroperóxido). T=80°C; substrato : oxidante: PCA: CH₃ReO₃ = 4700:2000:4:1

Efeito de interação CH₃ReO₃ x PCA x tempo:

Observa-se na Figura 33, que após 1h de reação, a adição de CH₃ReO₃, na ausência de PCA, tem um efeito mais brando do que após 6h. A adição de PCA acelera a reação, levando a uma quantidade de produtos próxima da obtida após 6h. Esse comportamento é representado pelo efeito de interação de 3ª ordem entre as variáveis (2,5 mmol/L) e confirma os resultados obtidos na oxidação do cicloexano (vide Figura 22, pág.53).

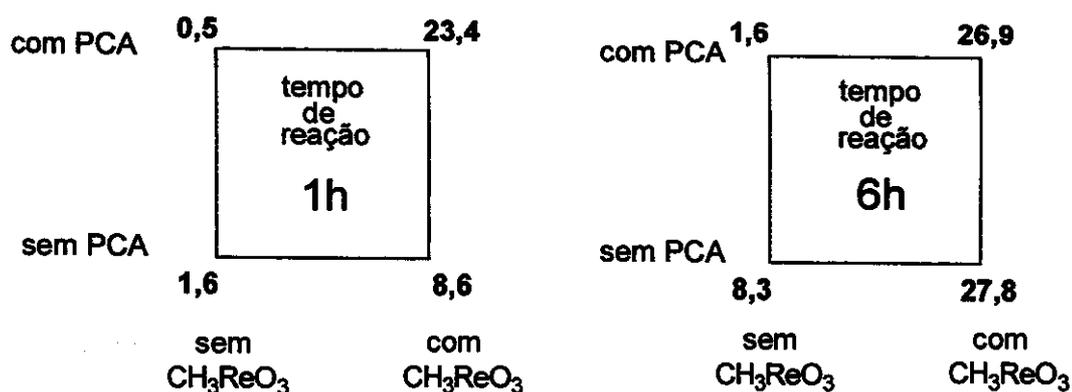


Figura 33: Resultados do planejamento fatorial 2³ (oxidações de ciclooctano). Resposta em quantidade total de produtos (mmol/L de ciclooctanol+ciclooctanona+ciclooctil-hidroperóxido). T=80°C; substrato:oxidante:PCA: CH₃ReO₃= 4700: 2000:4:1

4.2.4 Oxidação de decalina

Para compreender a sítio e estereosseletividade do sistema catalítico, foi estudada a oxidação de *trans*- e de *cis*-decalina, como esquematizado na Figura 34.

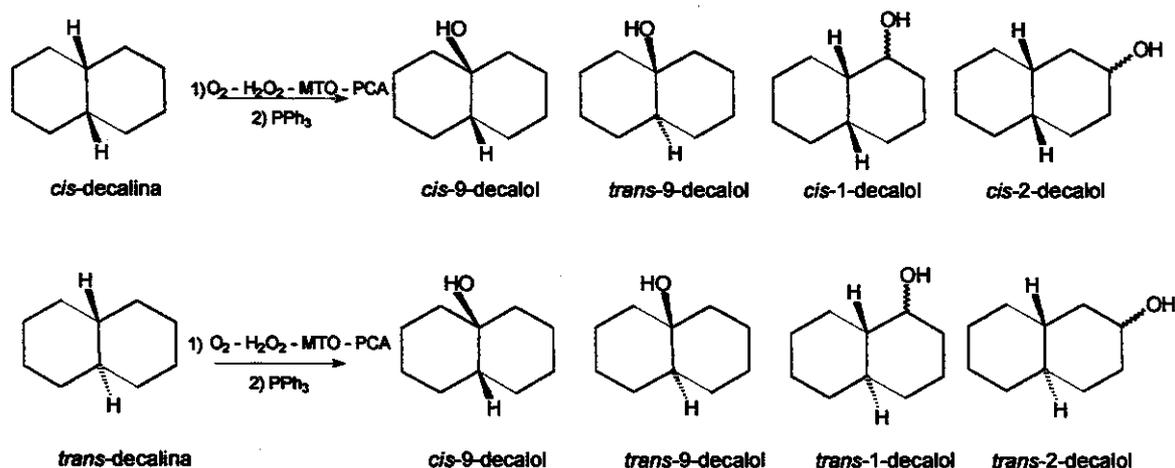
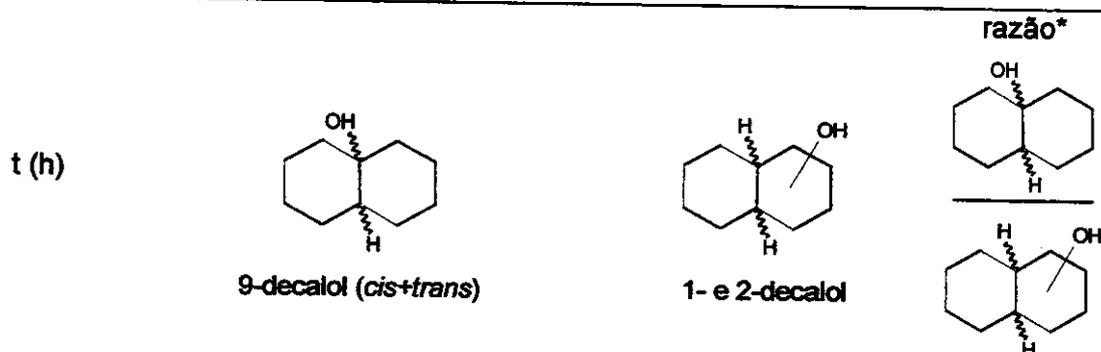


Figura 34: oxidação de *trans* e *cis*-decalina catalisada por CH_3ReO_3

As quantidades dos produtos formados são mostradas nas Tabelas 19 e 20. Apesar das conversões obtidas serem baixas (1 e 2%, após 8h, para *trans* e *cis*-decalina, respectivamente), podemos avaliar a sítiosseletividade das reações. Os principais produtos obtidos, quando normalizados pelos átomos de H, são os álcoois terciários. A relação normalizada entre os produtos oxidados nos carbonos terciários ($C_{terc.}$) e secundários ($C_{sec.}$) foi muito maior para a *cis*-decalina, visto que seu $C_{terc.}$ é mais disponível para reagir do que na *trans*-decalina. A razão $C_{terc.}/C_{sec.} = 5$ obtida na oxidação da *trans*-decalina é típica das obtidas com complexos do tipo *peroxo*, envolvidos neste tipo de reação, como o caso de Ti/MCM-41 que leva a uma razão $C_{terc.}/C_{sec.}$ de 6.⁹⁹ Portanto pode-se

⁹⁹ Carvalho, W. A. em "Oxidação Seletiva de Hidrocarbonetos Saturados Catalisada por Metais de Transição Incorporados em Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

Tabela 19: Oxidação de *trans*-decalina com $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ na ausência e presença de PCA.

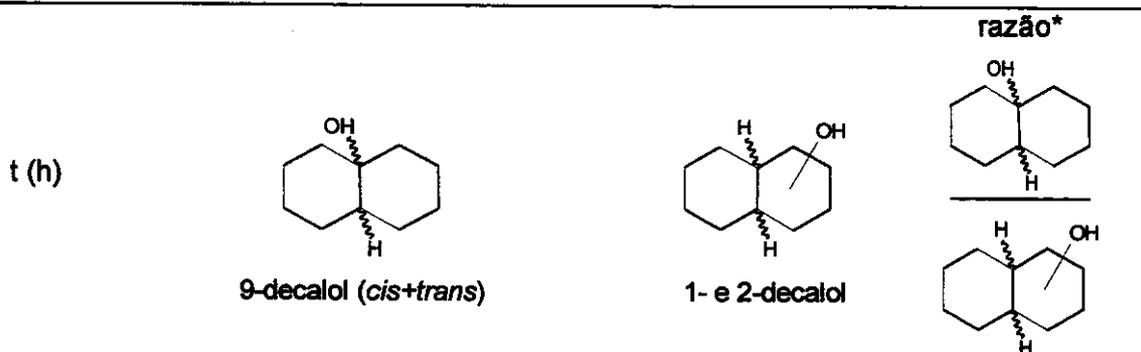


	com PCA		sem PCA-		com PCA	sem PCA	com PCA	sem PCA
	mmol L	razão cis/trans	mmol L	Razão cis/trans	mmol L	mmol L		
1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,6	0,3	5	5
2	0,5	0,2	0,4	0,2	0,8	0,4	5	6
4	0,8	0,2	0,5	0,2	1,3	0,9	5	5
6	1,2	0,2	1,0	0,2	2,1	1,6	5	5
8	1,7	0,2	1,4	0,2	2,8	2,3	5	5

*os valores desta razão foram normalizados levando-se em conta o número de átomos de H nos C terciários (2) e nos secundários (16). T=80°C; substrato:oxidante:PCA: $\text{CH}_3\text{ReO}_3=4700:2000:4:1$. Solvente: MeCN. Análise por CG após a adição de trifetilfosfina.

descartar a possibilidade de um mecanismo de ativação do peróxido de hidrogênio pelo Re, levando à formação de radicais $\cdot\text{OH}$ o que ocasionaria razões $C_{\text{terc.}}/C_{\text{sec.}}$ menores (*cis*-decalina razão $C_{\text{terc.}}/C_{\text{sec.}} = 4$ e *trans*-decalina = 2), como observado nos sistemas de vanádio ou em reações de oxidação utilizando peróxido de hidrogênio na ausência de catalisador e com radiação UV, para gerar os radicais $\cdot\text{OH}$.⁷³ Adicionalmente, o *trans*-9-decalol foi obtido em maior quantidade do que *cis*-9-decalol, para a *trans*- e para a *cis*-decalina, confirmando que a oxidação dos dois isômeros ocorre através de um intermediário comum. Os produtos formados pela oxidação dos carbonos secundários mantêm a configuração, isto é, somente foram observados isômeros *cis* quando utilizou-se a

Tabela 20: Oxidação de *cis*-decalina com $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ na ausência e presença de PCA.



	PCA		sem PCA-		PCA	sem PCA	PCA	sem PCA
	mmol L	razão cis/trans	mmol L	Razão cis/trans	mmol L	mmol		
1	1,6	0,2	1,7	0,3	0,5	0,6	25	21
2	2,4	0,2	2,0	0,3	0,8	0,8	24	20
4	3,9	0,3	3,2	0,3	1,4	1,3	22	20
6	4,8	0,3	4,5	0,3	1,7	2,0	22	19
8	7,0	0,3	6,8	0,3	2,6	3,0	22	18

*os valores desta razão foram normalizados levando-se em conta o número de átomos de H nos C terciários (2) e nos secundários (16). T=80°C; substrato:oxidante:PCA: $\text{CH}_3\text{ReO}_3=4700:2000:4:1$. Solvente: MeCN. Análise por CG após a adição de trifenilfosfina.

cis-decalina, e isômeros *trans*, para a *trans*-decalina. Não foi observada a formação de cetonas nestas reações. A adição de PCA praticamente dobra a quantidade total de produtos de oxidação de *trans*-decalina, após 1h de reação, enquanto que no caso da *cis*-decalina a adição de PCA não altera o total de produtos. Com relação à estereosseletividade, a adição de PCA não altera a razão *cis/trans* obtida nem a razão normalizada dos produtos *Cterc./Csec*. Também foi efetuada a oxidação da *trans*-decalina na ausência de catalisador. Os resultados mostraram que cerca de 20% dos produtos são provenientes da oxidação do substrato pelos radicais provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio.

4.2.5 Oxidação de *n*-heptano

O *n*-heptano foi oxidado na presença de $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{PCA}$, para se avaliar a sítiosseletividade do sistema. Também foi efetuado um teste na ausência de catalisador, que mostrou que, após 3h, a quantidade de produtos é cerca de 15

vezes menor do que com catalisador, enquanto que após 6 h este valor cai para 4. Os resultados são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21: Oxidação do *n*-heptano com CH₃ReO₃/PCA/H₂O₂

t (h)	4=O (mmol/L)	3=O (mmol/L)	2=O (mmol/L)	1=O (mmol/L)	Total =O (mmol/L)
1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,5
3	0,1 (traço)	0,3 (0,02)	0,1 (0,02)	0,1 (0,02)	0,8 (0,06)
6	0,2 (0,02)	0,4 (0,05)	0,2 (0,04)	0,2 (0,04)	1,0 (0,15)
22	0,2	0,5	0,2	0,2	1,2

t (h)	4-OH (mmol/L)	3-OH (mmol/L)	2-OH (mmol/L)	1-OH (mmol/L)	Total -OH (mmol/L)
1	0,2	0,4	0,3	Traço	1,0
3	0,3 (0,03)	0,6 (0,1)	0,4 (0,1)	0,01 (traço)	1,4 (0,2)
6	0,5 (0,2)	1,1 (0,40)	0,8 (0,30)	0,04 (0,01)	2,6 (0,91)
22	0,6	1,2	0,9	0,1	2,8

t (h)	4-OOH (mmol/L)	3-OOH (mmol/L)	2-OOH (mmol/L)	1-OOH (mmol/L)	Total -OOH (mmol/L)
1	0,4	1,1	1,4	0,15	3,0
3	0,8 (0,03)	1,7 (0,05)	2,3 (0,04)	0,4 (0,01)	5,2 (0,1)
6	1,7 (0,4)	3,9 (0,9)	3,6 (0,9)	0,5 (0,1)	9,7 (2,4)
22	1,8	4,0	3,7	0,6	10,1

t (h)	RAZÃO C1:C2:C3:C4	Total geral (mmol/L)	NT
1	1:11:10:8	4,5	45
3	1:10:10:9	7,4 (0,4)	74
6	1:9:11:10	13,3 (3,5)	133
22	1:8:10:9	14,1	141

Os valores entre parênteses correspondem à reação sem catalisador (branco). T=80°C; substrato:oxidante:PCA:CH₃ReO₃=4700:2000:4:1. Concentração heptano=0,47 mol/L. NT=número de *turnover* (mol de produtos/mol de catalisador)

Os principais produtos obtidos são os hidroperóxidos. Com relação à sítiosseletividade, o carbono C1 sofre menos oxidação devido à maior energia de

ligação C-H. Em tempos prolongados, os carbonos secundários atingem uma razão normalizada C2:C3:C4 de 1:1:1, mostrando que as energias de ligação C-H são muito semelhantes. Os valores de número de turnover (NT – mol produtos obtidos/mol catalisador) obtidos são elevados, chegando a 133 após 6h de reação. Nos sistemas à base de vanádio, são obtidos NT de 600, após 24h de reação, mas a seletividade é menor, chegando-se a uma razão C1:C2:C3:C4 de 1:4:4:4, visto que a espécie oxidante ativa é o radical $\cdot\text{OH}$, que é pouco seletivo.⁷³

4.2.6 Oxidação de Hidrocarbonetos Aromáticos

Arenos também são oxidados por peróxido de hidrogênio quando CH_3ReO_3 é utilizado como catalisador.^{58,59} Entretanto, não existe muita informação na literatura sobre oxidações de compostos aromáticos substituídos com grupos retiradores de elétrons, ou mesmo do benzeno. Por isso, foram estudadas a oxidação de benzeno e tolueno. A conversão do benzeno, após 20 h é baixa (aproximadamente 1%), e o principal produto é o fenol (Figura 35). A formação de benzoquinona, na oxidação de benzeno, pode ser explicada pela oxidação do fenol formado. Existem dados na literatura que mostram que, quando se utiliza ácido acético como solvente, as quinonas são os principais produtos da oxidação de fenóis e dos seus derivados.⁵⁹

No caso do tolueno (Figura 36), que é mais nucleofílico do que o benzeno, também prevalecem os produtos de hidroxilação do anel aromático, mas a conversão é maior (3,5%, após 20 h), evidenciando a eletrofilicidade do sistema catalítico. Este tipo de comportamento também foi observado na literatura, na oxidação do fenol e do 2,3,6-trimetil-fenol.⁵⁹ Trabalhando-se com $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido acético}$, o fenol tri-substituído é consumido muito mais rapidamente do que o fenol.

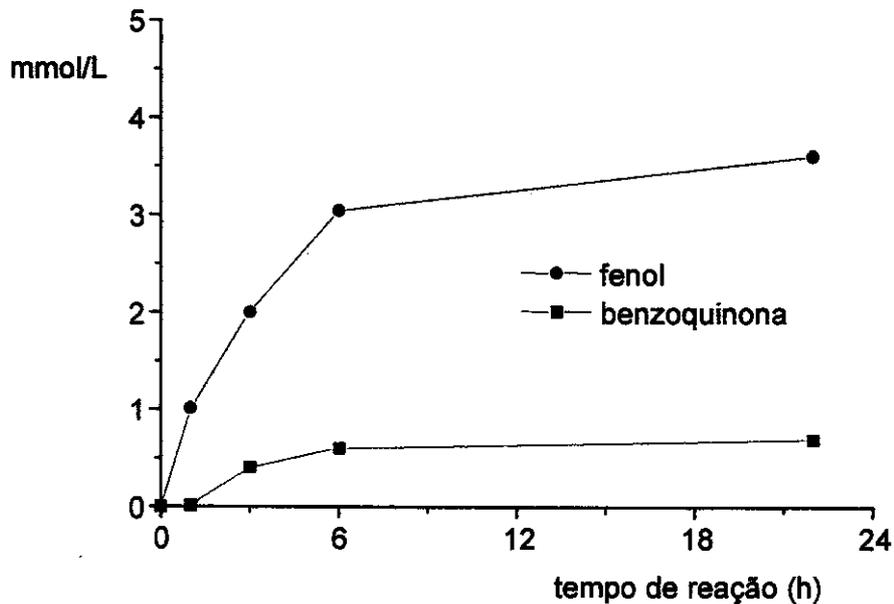


Figura 35: Oxidação do benzeno catalisada por $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{PCA}-\text{H}_2\text{O}_2$. $T=80^\circ\text{C}$; substrato:oxidante:PCA: $\text{CH}_3\text{ReO}_3=4700:2000:4:1$. Concentração inicial de benzeno=0,47 mol/L.

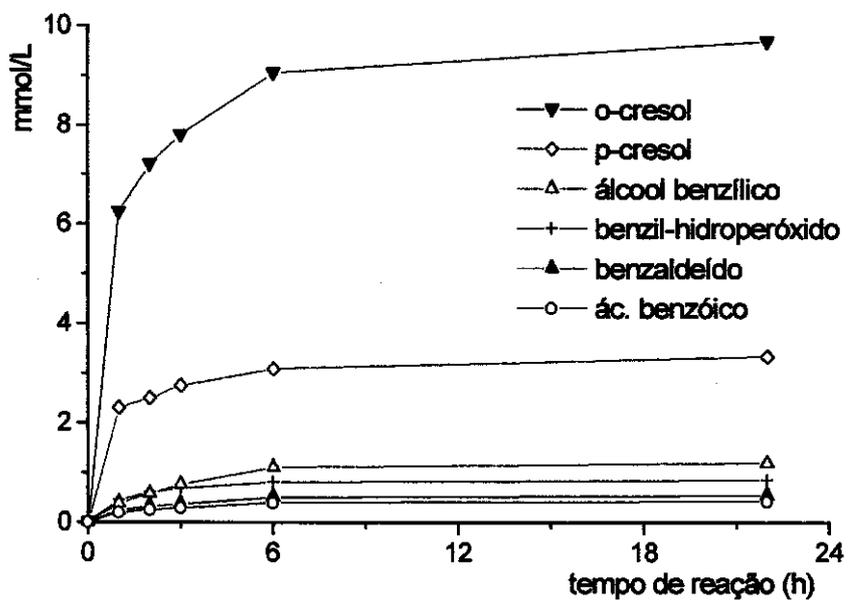


Figura 36: Oxidação do tolueno catalisada por $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{PCA}-\text{H}_2\text{O}_2$. $T=80^\circ\text{C}$; substrato:oxidante:PCA: $\text{CH}_3\text{ReO}_3=4700:2000:4:1$. Concentração areno=0,47 mol/L.

Na ausência de CH_3ReO_3 , as taxas de hidroxilação são cerca de 70 vezes menores. A geração de benzaldeído a partir do tolueno é 8 vezes menor na oxidação sem o catalisador. O NT obtido após 6h foi de 31, no caso do benzeno e 149 no do tolueno (razão *o:p*=74:26). O isômero *meta* não foi quantificado, já que seu tempo de retenção é idêntico ao *para*. Entretanto, dados da literatura indicam que este isômero não é formado.¹⁰⁰ O etilbenzeno também foi oxidado, fornecendo, após 6h, a 80°C *o*-etilfenol (5,0 mmol/L), *p*-etilfenol (2,1 mmol/L), acetofenona (1,1 mmol/L), 2-fenil-etanol (2,6 mmol/L), 2-fenil-etil-hidroperóxido (5,3 mmol/L), com um NT de 160 (razão *o:p*=69:31). A quantidade de produtos de oxidação da cadeia alifática é cerca de 3 vezes maior para o etil-benzeno do que para o tolueno. Estes dados estão de acordo com a ordem de reatividade da ligação C-H na oxidação de hidrocarbonetos aromáticos: C terciário > C secundário > C primário benzílico.¹⁰¹ Esta tendência está relacionada, principalmente, ao aumento da velocidade de terminação da reação, que segue a ordem inversa.

4.2.7 Mecanismos Propostos para Oxidação de Hidrocarbonetos Catalisada por CH_3ReO_3

4.2.7.1 Hidrocarbonetos Saturados

O mecanismo da oxidação de hidrocarbonetos saturados com peróxido de hidrogênio catalisada por CH_3ReO_3 ainda não é muito claro. Utilizando os resultados obtidos e conhecendo-se os mecanismos de epoxidação de olefinas,⁶⁹ bem como os de oxidação de compostos aromáticos⁶¹ envolvendo complexos do tipo *peroxo*, está sendo proposto um mecanismo em que um complexo de rênio desempenha uma função essencial, com o oxigênio molecular participando diretamente da reação, como mostrado na Figura 37.¹⁰²

¹⁰⁰ Karasevich, E. I., Nikitin, A. V. e Rubailo, V. L., *Kinet. Catal.*, **35** (1994) 878.

¹⁰¹ Howard, J. A., *Adv. Free-Radical Chem*, **4** (1972) 49.

¹⁰² Schuchardt, U. F., Mandelli D. e Shul'pin G. B., *Methyltrioxorhenium Catalyzed Oxidation of Saturated and Aromatic Hydrocarbons by H_2O_2 in Air*, *Tetrahedron Letters*, **37** (1996) 6487

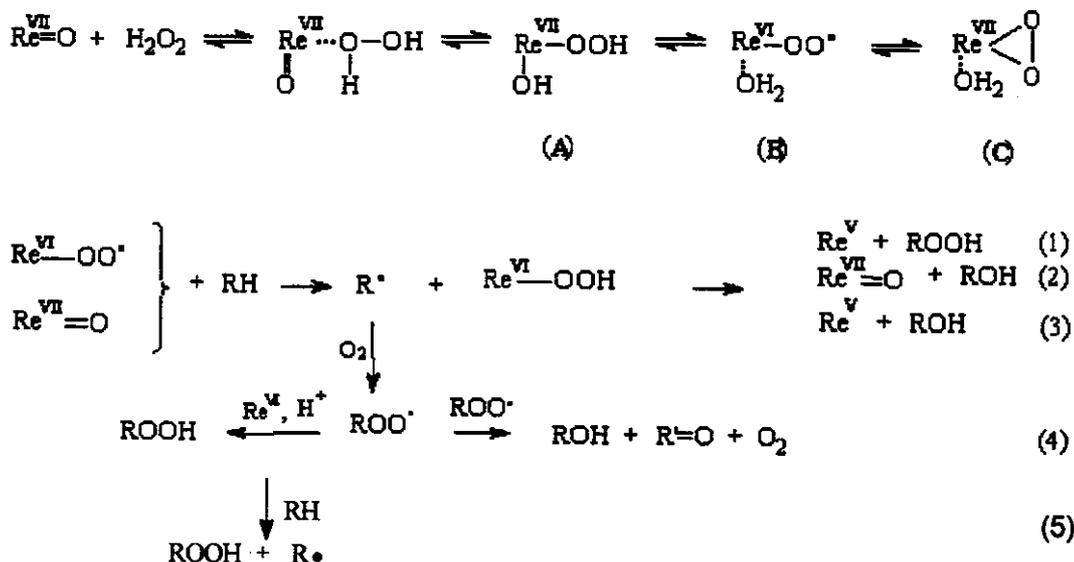


Figura 37: Mecanismo proposto para oxidação de hidrocarbonetos saturados catalisada por CH_3ReO_3 .

A adição de PCA aumenta a atividade desses sistemas, provavelmente através da formação de uma espécie *peroxo* η^2 , com o rênio (C). Sabe-se que espécies *peroxo* de Re são ativas na epoxidação de olefinas.⁶⁹ Na oxidação de hidrocarbonetos saturados, a espécie *peroxo* (C) está em equilíbrio com a espécie (B). Estas espécies, são capazes de retirar um átomo de hidrogênio do alcano RH, gerando radicais R \cdot . A interação de R \cdot com Re^{VI}OOH conduz a ROH (equações 2 e 3, respectivamente). Radicais R \cdot também podem reagir com O₂ (equação 4), formando ROO \cdot , que deve levar ao peróxido orgânico, que foi o produto majoritário na oxidação catalisada por CH_3ReO_3 . Outra hipótese seria sua decomposição em ROH, R=O e O₂ (terminação de Russel),⁹³ mostrada no lado direito da equação 4, que é menos provável, pois além do CHHP ser o produto majoritário, a quantidade de álcool produzida nas reações não foi igual à de cetona. Os peróxidos orgânicos também podem ser formados pelo caminho (1) ou pela redução dos radicais ROO \cdot por Re^{VI} (caminho 4, lado esquerdo). Outra importante rota de obtenção dos peróxidos orgânicos (ROOH), seria a reação do ROO \cdot com RH, formando o peróxido orgânico (ROOH) e um novo radical R \cdot , como mostrado no caminho (5).

A alta seletividade observada com respeito aos carbonos terciários na oxidação de decalinas, bem como aos carbonos C2, C3 e C4 na oxidação de *n*-heptano mostra que o Re forma espécies *peroxo*, que são seletivas, diferentemente dos sistemas de vanádio,⁷³ em que são gerados radicais OH· que são muito mais reativos, não distinguindo os diferentes carbonos presentes no substrato, diminuindo a seletividade do sistema. Portanto, espécies do tipo *peroxo* devem estar envolvidas no sistema CH₃ReO₃, como nos catalisadores de Ti.⁹⁹

4.2.7.2 Hidrocarbonetos Aromáticos

O mecanismo de oxidação de anéis aromáticos é mais conhecido e também envolve a formação de complexos *peroxo*. O complexo *bisperoxo* (Figura 6), obtido na reação do CH₃ReO₃ e H₂O₂, já foi isolado e reage quantitativamente com 2-metilnaftaleno, formando como produto a 1,4-naftoquinona⁶¹. Sabendo-se que o sistema CH₃ReO₃/H₂O₂ é um eficiente catalisador de epoxidação de olefinas, o mecanismo de oxidação de anéis aromáticos deve envolver a formação de um complexo *bisperoxo*, que transfere um oxigênio para o anel, formando um intermediário do tipo epóxido. O óxido de areno formado pode ser isomerizado na presença do CH₃ReO₃, que é um ácido de Lewis, levando ao produto hidroxilado, como mostrado na Figura 38.⁵⁹

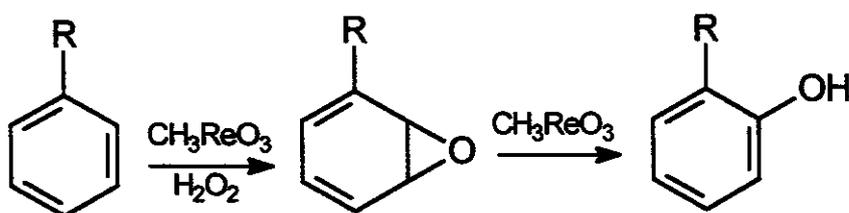


Figura 38: Mecanismo para formação de produtos hidroxilados na oxidação de anéis aromáticos⁵⁹

Outro caminho possível para a formação dos compostos hidroxilados pode ser visto na Figura 37. As espécies do tipo superoxo (B), em equilíbrio com as espécies *peroxo* (C), podem ser adicionadas ao anel benzílico com a subsequente eliminação de Re^{VII}=O e formação de fenol. Não se deve descartar a atuação de

espécies *monoperoxo* mostradas na Figura 6, que também são ativas para este tipo de reação.^{96,97,98}

Os produtos de oxidação dos grupos alquila devem ser obtidos por mecanismos semelhantes aos existentes na oxidação de hidrocarbonetos saturados, proposto na Figura 37. Deve-se salientar que não existem dados na literatura sobre a oxidação de grupos alquila de compostos aromáticos, nem sobre a formação de peróxidos orgânicos como produtos de oxidação catalisada por CH_3ReO_3 .

4.3 Epoxidação de Olefinas com Óxidos de Rênio Homogêneo e Heterogeneizado

Na segunda etapa, estudou-se a heterogeneização de catalisadores de rênio em Wessalith[®] (zeólita Y, $\text{Si}/\text{Al} > 100$), Al_2O_3 e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e sua utilização nas reações de epoxidação de cicloocteno e cicloexeno. A heterogeneização destes catalisadores facilitaria sua aplicação industrial, visto que podem ser facilmente separados ao término da reação.

4.3.1 Preparo dos Catalisadores de Re Heterogeneizados em Wessalith[®]

A Wessalith[®] é uma zeólita Y desaluminada, com uma rede tridimensional na qual tetraedros de TO_4 ($\text{T}=\text{Si}$ ou Al) são interconectados pelos átomos de oxigênio, levando a estruturas do tipo sodalita ou β , encontradas também nas zeólitas A ou X. As unidades sodalitas podem se agrupar, formando estruturas do tipo faujasita (FAU), com uma supercavidade de diâmetro de 1,2 nm, como mostrado na Figura 39. A entrada desta supercavidade possui diâmetro de 0,8 nm.¹⁰³

¹⁰³ Gianneto, G. P., "Zeólitas", Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1989.

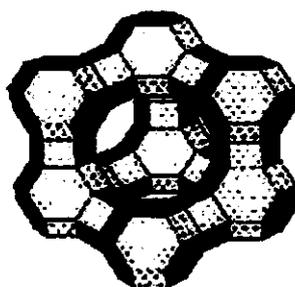


Figura 39: Estrutura da Wessalith[®], uma zeólita Y com a supercavidade.

A alta razão Si/Al da Wessalith[®] proporciona uma elevada hidrofobicidade. Os átomos de Al são os principais responsáveis pelo caráter hidrofílico das zeólitas, visto que para cada grupo AlO_4^- existente é necessário um cátion de compensação, aumentando a polaridade da zeólita. Neste trabalho, a Wessalith[®] foi testada como suporte de catalisadores de Re, pois sua alta hidrofobicidade manteria afastada as moléculas de água dos centros ativos de Re, minimizando a desativação do mesmo, além de evitar a reação de abertura do epóxido, que leva à formação de dióis.

O catalisador foi preparado sublimando-se a espécie ativa (Re_2O_7 ou CH_3ReO_3) diretamente sobre a zeólita pré-ativada. (pág 34, item 3.4.1.1). Para o CH_3ReO_3 , a sublimação não apresentou problemas, mas para o Re_2O_7 , que é um composto instável, ocorreu redução parcial para ReO_3 ,¹⁰⁴ detectado por uma coloração azul no *break-seal*. Desta forma, o Re_2O_7 não foi completamente sublimado para a superfície da Wessalith[®].

4.3.1.1 Epoxidação do Cicloocteno Catalisada por Re_2O_7 e CH_3ReO_3 homogêneos

Primeiramente, testaram-se os catalisadores Re_2O_7 e CH_3ReO_3 na epoxidação de cicloocteno. Nas condições de reação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{EtOAc}$, $T=80^\circ\text{C}$), estes dois catalisadores são solúveis no meio reacional. Após a adição de H_2O_2 , observou-se a formação de um complexo de coloração amarela, também solúvel. Os resultados são mostrados na Figura 40 e Figura 41.

¹⁰⁴ Scott, S. L., e Basset, J., *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 12069.

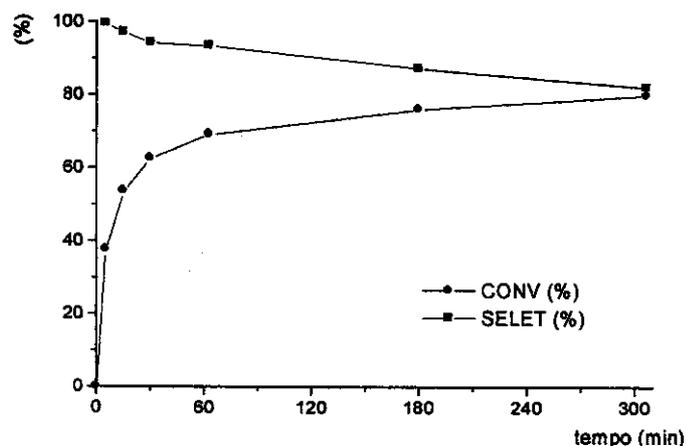


Figura 40: Epoxidação de cicloocteno catalisada por Re_2O_7 . $\text{Re}/\text{substrato}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5000/5000$, $T = 80^\circ\text{C}$.

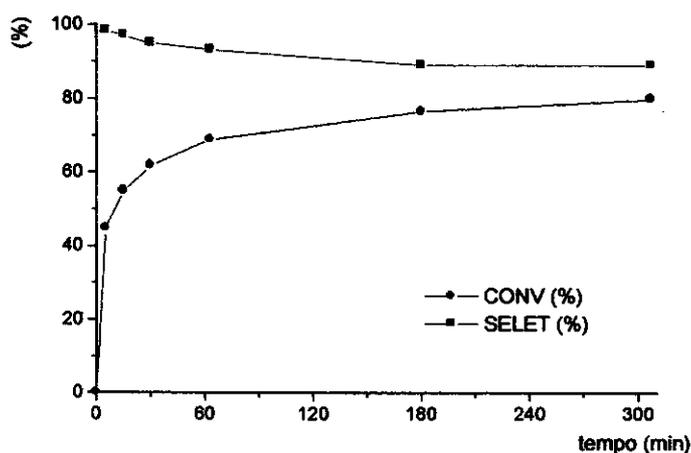


Figura 41: Epoxidação de cicloocteno catalisada por CH_3ReO_3 . $\text{Re}/\text{substrato}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5000/5000$, $T = 80^\circ\text{C}$.

O Re_2O_7 apresentou seletividade ligeiramente maior para o epóxido do que o CH_3ReO_3 , apesar de ser um pouco menos ativo; o produto secundário obtido é o diol. Observou-se cerca de 85% de conversão do H_2O_2 utilizado (determinado por iodometria), isto é, não houve decomposição do mesmo pelos catalisadores e praticamente todo o H_2O_2 consumido foi aproveitado na oxidação da olefina.

Catalisadores de rênio são conhecidos por não decomporem o peróxido de hidrogênio.⁵⁴

4.3.1.2 Epoxidação do Cicloocteno Catalisada por $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Wessalith}^\circledast$ e $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{Wessalith}^\circledast$

Os resultados obtidos na epoxidação de cicloocteno utilizando-se $\text{Re}_2\text{O}_7(3\%)/\text{Wessalith}^\circledast$ e $\text{CH}_3\text{ReO}_3(3\%)/\text{Wessalith}^\circledast$ estão mostrados na Figura 42 e na Figura 43.

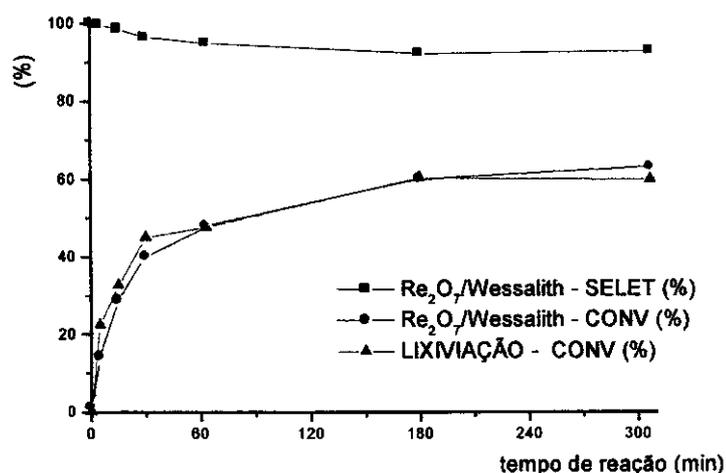


Figura 42: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Wessalith}^\circledast$. $\text{Re}/\text{substrato}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5000/5000$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Como observado nos sistemas homogêneos, o Re_2O_7 apresentou menor atividade e maior seletividade para o epóxido. Nos testes de lixiviação, o catalisador foi adicionado a uma solução de H_2O_2 em acetato de etila e mantido sob refluxo. Após 1h filtrou-se a quente e adicionou-se ao filtrado o substrato, prosseguindo-se a reação. A quantidade de produtos nestes testes de lixiviação foi igual ou maior do que na reação com catalisador. Para o CH_3ReO_3 , obteve-se no teste de lixiviação 75% de conversão após 300min, contra 60% na reação com o catalisador. Portanto, nos dois casos ocorreu lixiviação da espécie ativa. O grande

problema é que a Wessalith[®] contém alto teor de Si, e sabe-se que ligações do tipo Re-O-Si são fracas, comparadas com as ligações Re-O-Al.¹⁰⁵

Observou-se ainda, por iodometria, cerca de 85% de consumo do H₂O₂ para o Re₂O₇ e 75% para o CH₃ReO₃. Portanto, neste dois casos observou-se uma pequena decomposição do H₂O₂, visto que a conversão da epoxidação, em ambos os casos, foi de aproximadamente 60%. Esta decomposição é causada provavelmente pelo suporte.¹⁰⁶

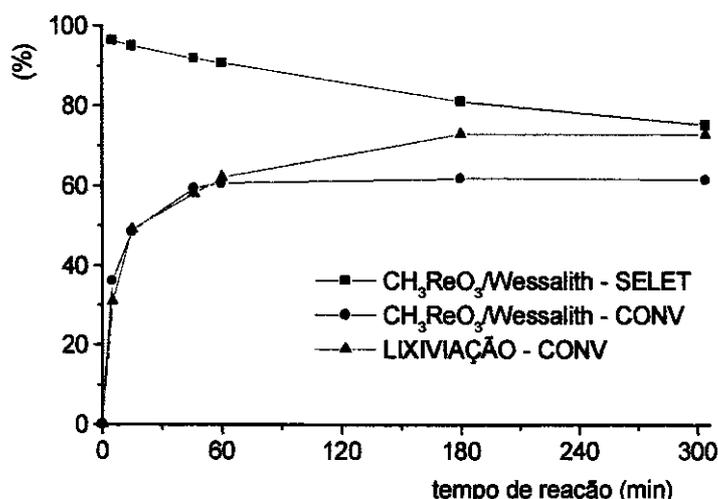


Figura 43: Epoxidação de cicloocteno catalisada por CH₃ReO₃/Wessalith[®]. Re/substrato/H₂O₂= 1/5000/5000, T= 80°C.

4.3.2 Preparo de Catalisadores de Rênio Heterogeneizados em Al₂O₃ e SiO₂·Al₂O₃

Devido aos problemas de lixiviação, tentou-se utilizar suportes que continham maiores teores de Al tais como aluminossilicatos e alumina amorfos (SiO₂·Al₂O₃ e Al₂O₃). O método de preparo destes catalisadores foi através de impregnação do suporte com NH₄ReO₄, e calcinação antes das reações.¹⁰⁵ Este método é utilizado na literatura para o preparo de catalisadores de metátese de olefinas, que utilizam uma solução aquosa de NH₄ReO₄ como precursor.^{107,108}

¹⁰⁵ Sibeijn, M e Mol, J. C., *Appl. Catal.* **67** (1991) 279..

¹⁰⁶ Rebek, J. e McCreedy, R., *Tetrahedron. Lett.*, **45** (1979) 4337.

¹⁰⁷ E. Verkuijlen, F. Kapteijn, J. C. Mol e C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 198.

Durante a ativação, ocorre a decomposição de NH_4ReO_4 e formação de espécies de rênio ligadas à superfície. Estudos envolvendo espectroscopia Raman e $\text{IV}^{109,110}$ indicam que estas espécies apresentam o metal sob a forma de tetraedros de ReO_4^- estabilizados através de ligações covalentes Re-O-Al e Re-O-Si , como mostrado na Figura 44.¹¹¹

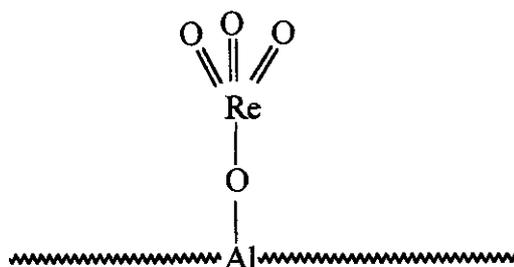


Figura 44: Espécies tetraedraédricas de ReO_4 de superfície formadas na calcinação de $\text{NH}_4\text{ReO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.¹¹¹

Estes catalisadores possuem diversas vantagens tais como a facilidade do preparo e manuseio, não sendo necessário trabalhar sob atmosfera de argônio nem sob alto vácuo. Adicionalmente a caracterização destes catalisadores está muito bem descrita na literatura, visto que desde 1972¹¹² têm sido utilizados em reações de metátese de olefinas.^{113,114,115} Deve-se salientar que não houve necessidade de se determinar o teor de rênio suportado, pois para estes suportes as perdas são mínimas durante a calcinação.¹¹⁶ Este método de preparo do catalisador também foi testado para a Wessalith®, mas os resultados não foram satisfatórios já que observou-se perda do rênio da superfície por sublimação durante o preparo do mesmo (calcinação à 500°C), identificada por uma forte coloração azul na extremidade do tubo calcinador.

¹⁰⁸ J. C. Mol, *Catalytic Metathesis of Alkenes* em "Catalysis-Science and Technology", vol. 8, J. R. Anderson and M. Boudart (Eds.), Springer Verlag, Berlin, 1987.

¹⁰⁹ Hardcastle, F. D., Wachs, I. E., Horsley, J. H. e Via, G. H., *J. Mol. Catal.*, **46** (1988) 15.

¹¹⁰ Vuurman, M. A., Stufkens, D. J., Oskan A. e Wachs, I. E., *J. Mol. Catal.*, **76** (1992) 263.

¹¹¹ Kim, D. S. e Wachs, I. W., *J. Catal.*, **141**(1993) 419.

¹¹² Mol, J. C., Moulijn, J. A. e Boelhouwer, C, *Chem. Commun.*, (1972) 633.

¹¹³ Moulijn, J. A. e Mol, J. C., *J. Mol. Catal.*, **46** (1988) 1.

¹¹⁴ Edreva-Kardjieva, R. M. e Andreev, A. A., *J. Catal.*, **94** (1985) 97.

¹¹⁵ Kim, S. D. e Wachs, I. E., *J. Catal.*, **141** (1993) 419.

¹¹⁶ Ellison, A., Coverdale, A. K. e Dearing, P. F., *J. Mol. Catal.*, **28** (1985) 141.

4.3.2.1 Epoxidação do Cicloocteno Catalisada por $O_3Re-O-SiO_2 \cdot Al_2O_3$ e $O_3Re-O-Al_2O_3$

Os resultados obtidos com $O_3Re-O-SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (3% ReO_4^-) contendo 13% ou 24% Al_2O_3 na epoxidação de cicloocteno estão mostrados na Figura 45 e na Figura 46.

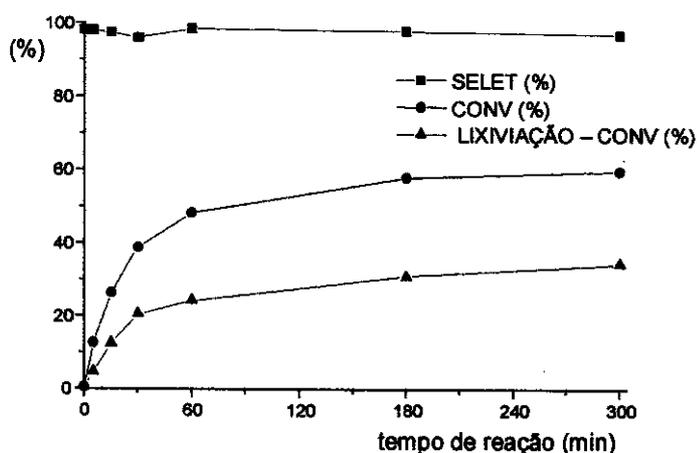


Figura 45: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $O_3Re-O-SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (3% ReO_4^- , 13% Al_2O_3). $Re/substrato/H_2O_2 = 1/500/500$, $T = 80^\circ C$.

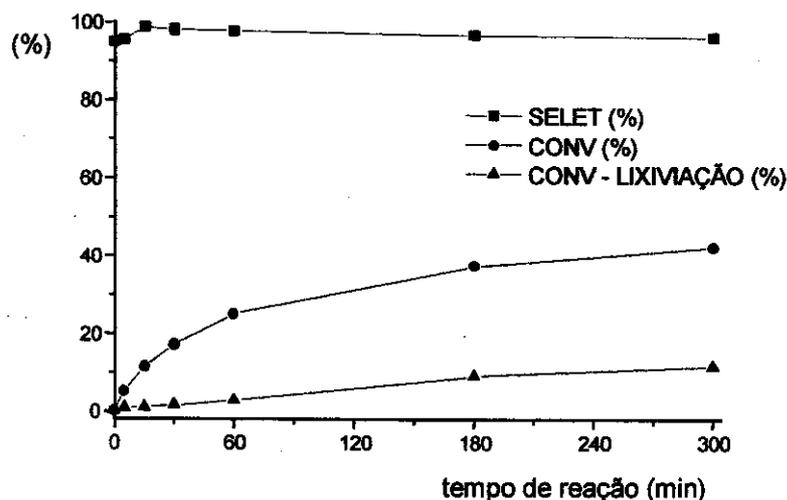


Figura 46: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $O_3Re-O-SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (3% ReO_4^- , 24% Al_2O_3). $Re/substrato/H_2O_2 = 1/500/500$, $T = 80^\circ C$.

Como a lixiviação diminui com o aumento do teor de Al_2O_3 na $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, testou-se Al_2O_3 como suporte. Os resultados obtidos com $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ ($3\%\text{ReO}_4^-$) na epoxidação de cicloocteno, como mostrado na Figura 47.

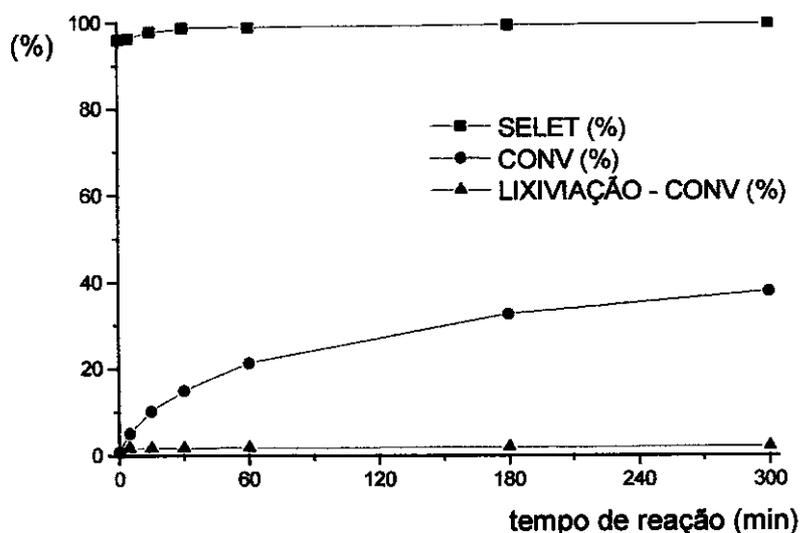


Figura 47: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ ($3\%\text{ReO}_4^-$). $\text{Re}/\text{substrato}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/500/500$, $T = 80^\circ\text{C}$.

As seletividades foram aproximadamente iguais para os três sistemas: cerca de 95% para o epóxido após 300 min. A comparação entre os resultados obtidos nos testes de lixiviação está mostrada na Figura 48.

Todos os suportes levaram a catalisadores mais estáveis do que a Wessalith® ($\sim 0\%$ de Al_2O_3), com relação à lixiviação. Para a alumina pura praticamente não se observou lixiviação, confirmando que esta diminui com o aumento no teor de Al_2O_3 no suporte. Com relação à decomposição do H_2O_2 , observou-se 82, 61 e 75% de consumo do oxidante para os catalisadores $\text{O}_3\text{Re-O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($3\%\text{ReO}_4^-$) contendo 13, 24 e 100% de Al_2O_3 . Esta conversão é maior do que a quantidade de produtos obtidos, mostrando que o suporte decompõe lentamente o H_2O_2 , em concordância com a literatura.¹⁰⁶

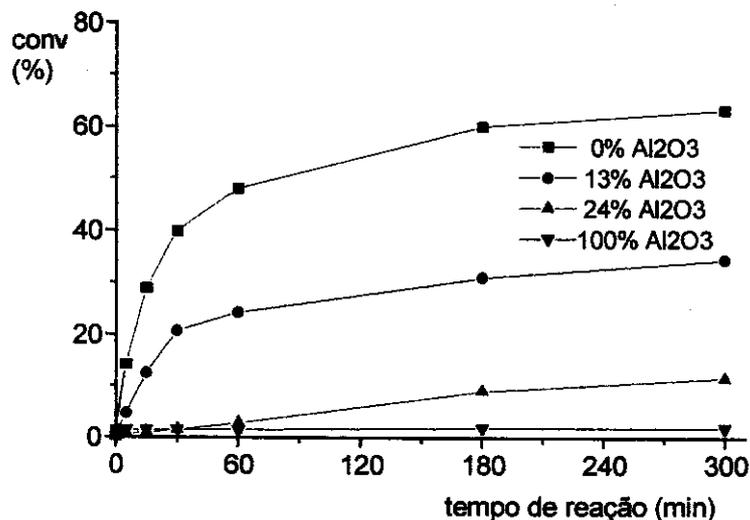


Figura 48: Conversão nos testes de lixiviação na epoxidação de cicloocteno catalisada por $O_3Re-O-SiO_2-Al_2O_3$ (3% ReO_4^-) nos suportes contendo diferentes teores de Al_2O_3 . $Re/substrato/H_2O_2 = 1/500/500$, $T = 80^\circ C$.

Como os catalisadores com maior teor de Al_2O_3 foram os mais estáveis, realizaram-se experimentos somente com Al_2O_3 e $SiO_2-Al_2O_3$ (24,3% Al_2O_3) na presença e ausência de ReO_4^- (teste em branco). Os resultados são mostrados na Figura 49 e na Figura 50.

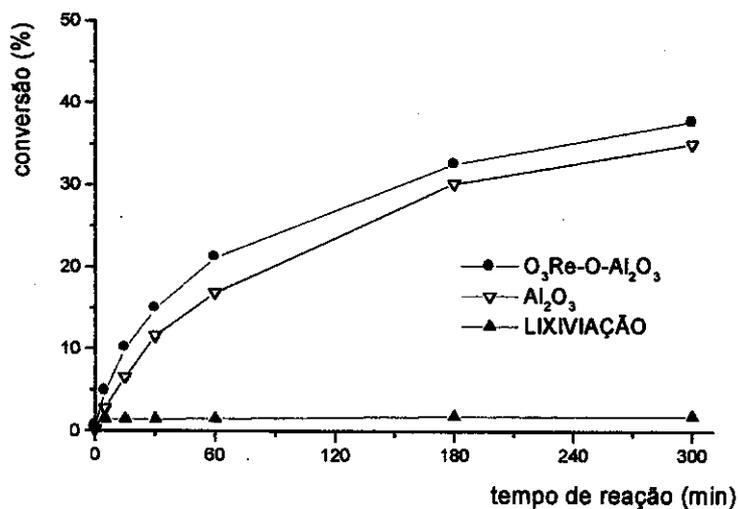


Figura 49: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $O_3Re-O-Al_2O_3$ (3% ReO_4^-). $Re/substrato/H_2O_2 = 1/500/500$, $T = 80^\circ C$.

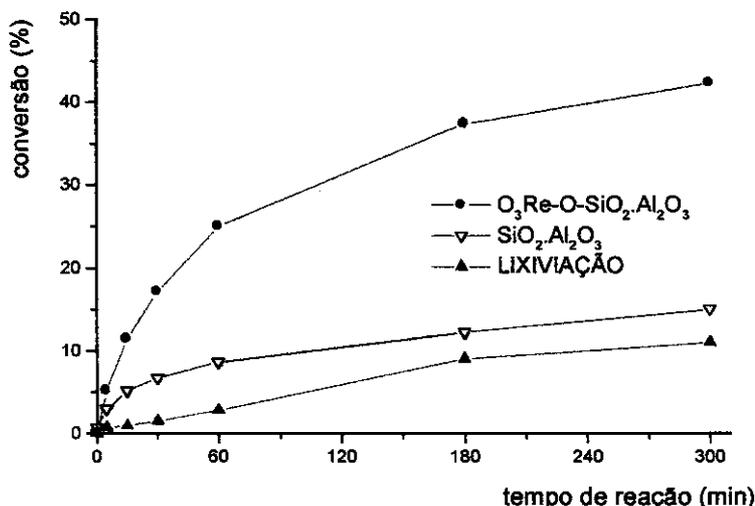


Figura 50: Epoxidação de cicloocteno catalisada por $O_3Re-O-SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (3% ReO_4^- , 24% Al_2O_3). $Re/substrato/H_2O_2 = 1/500/500$, $T=80^\circ C$.

Utilizando-se um teor de ReO_4^- de 3%, o metal não apresenta efeito catalítico nas reações com Al_2O_3 como suporte. Somando-se a quantidade de produtos obtida no teste de lixiviação e na reação com o suporte, obtemos praticamente o total de produtos da reação com catalisador, enquanto que para a $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (24% Al_2O_3) ainda temos uma diferença razoável. Portanto, a Al_2O_3 e $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ também promovem este tipo de reação. Resultado similar foi obtido por Rebek e McCready,¹⁰⁶ que obtiveram epóxido na presença de peróxido de hidrogênio, porém utilizando um grande excesso de Al_2O_3 .

Para maximizar o efeito do rênio na reação, foram preparados catalisadores com maior teor de ReO_4^- . Os resultados obtidos na epoxidação de cicloocteno, utilizando-se $O_3Re-O-Al_2O_3$ (12% ReO_4^-) são mostrados na Figura 51.

Os resultados são muito interessantes. Obteve-se 38% de conversão e 100% de seletividade para o epóxido após 5h. Descontando-se o resultado obtido na ausência de rênio (branco), tem-se 21% de conversão, e um NT de 205, mostrando a influência do catalisador de rênio na reação. No teste de lixiviação observou-se apenas 1% de conversão, após 300 min, mostrando que as espécies

de rênio praticamente não sofrem lixiviação da superfície. Existem apenas três

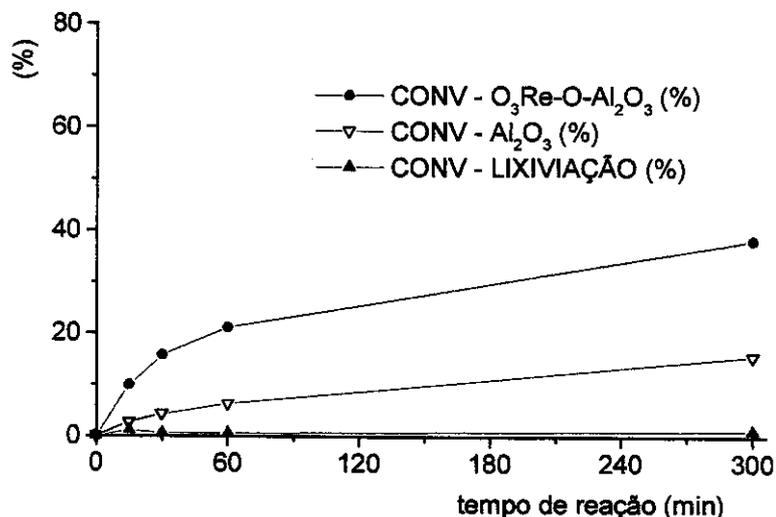


Figura 51: Epoxidação de cicloocteno catalisada por O₃Re-O-Al₂O₃ (12%ReO₄⁻). Re/substrato/H₂O₂= 1/500/500, T=80°C.

tipos de catalisadores heterogêneos à base de rênio utilizados em epoxidação, descritos na literatura: CH₃ReO₃ suportado em sílica modificada com poliéter,¹¹⁷ CH₃ReO₃/Nb₂O₅¹¹⁸ e CH₃ReO₃/poli(4-vinilpiridina),¹¹⁹ sendo que neste último caso apenas duas reciclagens são possíveis devido à oxidação do polímero pelo sistema CH₃ReO₃/H₂O₂.¹²⁰

A conversão final de 38% é menor do que as obtidas nos testes de lixiviação com os catalisadores O₃Re-O-Al₂O₃ (3%ReO₄⁻, 0% Al₂O₃) e O₃Re-O-Al₂O₃ (3%ReO₄⁻, 13% Al₂O₃) (Figura 48), visto que quando se usa O₃Re-O-Al₂O₃ (12%ReO₄⁻) as espécies ativas são verdadeiramente heterogêneas, e a coordenação de um grupo -O-Al provavelmente diminui a atividade do catalisador. Já as espécies lixiviadas são homogêneas, e portanto mais ativas.

¹¹⁷ Neumann, R. e Wang, T., *Chem. Commun.*, (1997) 1915.

¹¹⁸ Zhu, Z. e Espenson, J. H., *J. Mol. Catal. A*, **121** (1997) 139.

¹¹⁹ Hermann, W. A., Wagner, W., Kuchler, J. G., Weichselbaumer, G. e Fischer, R. W., *US Pat.* 5,155,247, 1992.

¹²⁰ Sales, H., Cesquini, R., Mandelli, D. e Schuchardt U., resultados não publicados

4.3.2.2 Epoxidação do Cicloexeno Catalisada por Re_2O_7 homogêneo

Testou-se também a eficiência do catalisador na formação de epóxidos menos estáveis, como o óxido de cicloexeno. Inicialmente, avaliou-se o comportamento do Re_2O_7 homogêneo nestas condições. Os resultados são mostrados na Figura 52.

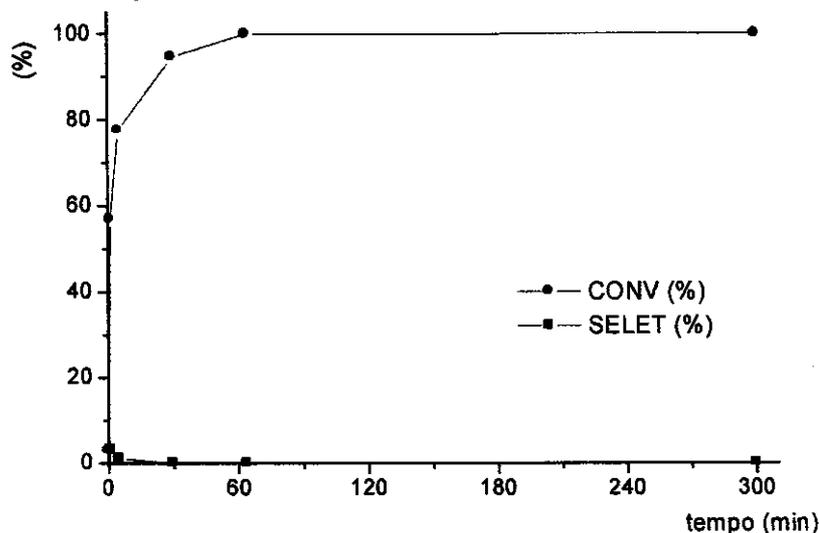


Figura 52: Epoxidação de cicloexeno catalisada por Re_2O_7 homogêneo. $\text{Re}/\text{substrato}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/500/500$, $T=80^\circ\text{C}$.

O Re_2O_7 é muito ativo, mas pouco seletivo nesta reação: após 1 minuto observa-se 57% de conversão com apenas 3% de seletividade para o epóxido (substrato/ Re =500). Com 15 minutos tem-se 88% de conversão, mas o único produto observado é o diol.

4.3.2.3 Epoxidação do Cicloexeno Catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$

Testaram-se também os catalisadores heterogêneos, contendo 12, 15 e 18% de ReO_4^- , avaliando-se sempre o efeito do suporte nos resultados de conversão e lixiviação. Os resultados encontram-se nas figuras abaixo.

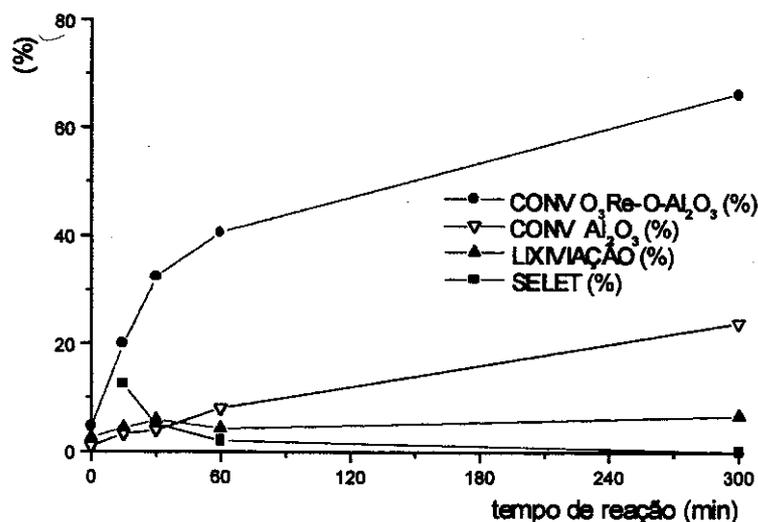


Figura 53: Epoxidação de cicloexeno catalisada por $O_3Re-O-Al_2O_3$ (12% ReO_4^-).
 $Re/substrato/H_2O_2 = 1/500/500$, $T=80^\circ C$.

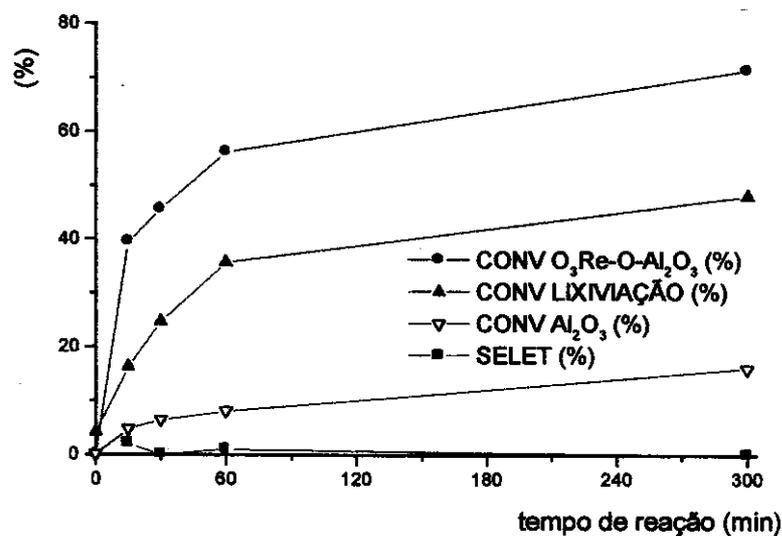


Figura 54: Epoxidação de cicloexeno catalisada por $O_3Re-O-Al_2O_3$ (15% ReO_4^-).
 $Re/substrato/H_2O_2 = 1/500/500$, $T=80^\circ C$.

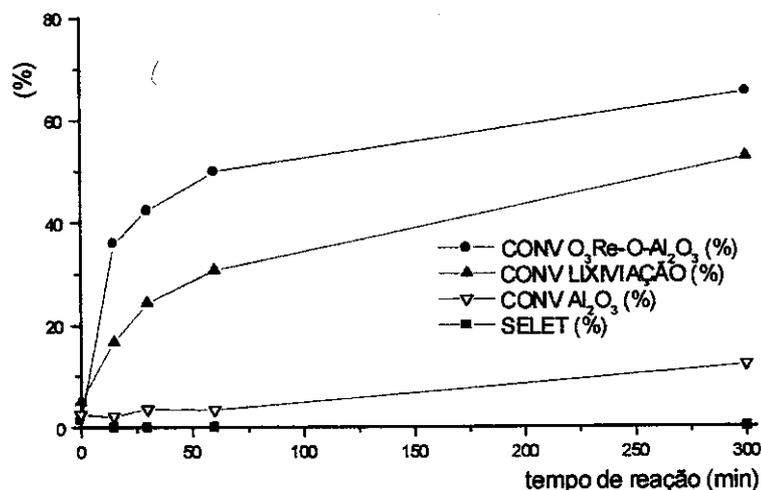


Figura 55: Epoxidação de cicloexeno catalisada por $O_3Re-O-Al_2O_3$ (18% ReO_4^-). $Re/substrato/H_2O_2 = 1/500/500$, $T=80^\circ C$.

Os três catalisadores (ReO_4^- 12%, 15 e 18%) mostraram-se ativos na epoxidação do cicloexeno. As conversões foram maiores que as observadas para o cicloocteno, pois o cicloexeno é um substrato mais reativo. Entretanto, a seletividade foi menor, pois o epóxido do cicloocteno é mais estável.

O catalisador contendo 15% de ReO_4^- foi o mais ativo, observando-se uma conversão de 58% após 1h, contra cerca de 41% e 50% para os catalisadores contendo 12 e 18% de ReO_4^- , respectivamente. Este resultado comprova que as espécies heterogêneas são menos ativas que as espécies lixiviadas, provavelmente porque ocorre a coordenação do átomo de oxigênio do suporte ao Re, o que diminui sua atividade. Ao se utilizar catalisadores com teores de ReO_4^- maiores que 12%, ocorre um aumento na lixiviação da espécie ativa. Enquanto que a conversão no teste de lixiviação para o catalisador contendo 12% de ReO_4^- foi de 2% após 5h, nos catalisadores contendo 15 e 18% de ReO_4^- este valor chegou 48 e 54%, respectivamente. Adicionalmente, no preparo do catalisador $O_3Re-O-Al_2O_3$ (18% ReO_4^-) observou-se uma coloração azulada na extremidade do tubo calcinador, o que indica perda de Re por volatilização durante a calcinação.

A lixiviação também influi na seletividade dos produtos. Enquanto que com o catalisador contendo 12% de ReO_4^- ainda se observa epóxido após 30 min de reação, ao se usar catalisadores mais concentrados, ocorre conversão total do epóxido no diol, provavelmente devido à acidez das espécies lixiviadas. A lixiviação foi confirmada pelos testes de reciclagem com $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (18% ReO_4^-), cujos resultados encontram-se na Figura 56, e indicam que a atividade diminui consideravelmente, principalmente da reação inicial para a primeira reciclagem, como pode ser observado nos tempos iniciais de reação. Esta diminuição está relacionada com a lixiviação da espécie ativa. Portanto, na 1ª reciclagem, o catalisador já possui um menor teor de Re. Da primeira para a segunda reciclagem a atividade diminui, mas em menor proporção. Provavelmente, fazendo-se novas reciclagens, a atividade do catalisador iria diminuir até o mesmo possuir um teor de ReO_4^- de 12%, quando as espécies de superfície são estáveis com relação a lixiviação e a atividade do catalisador deve permanecer constante.

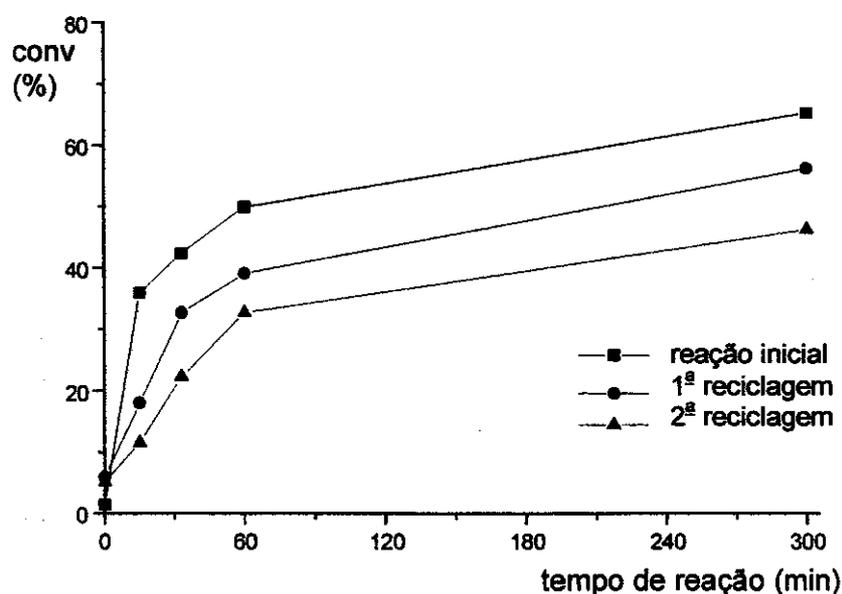


Figura 56: Testes de reciclagem na epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (18% ReO_4^-). $\text{Re}/\text{substrato}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/500/500$

A estabilidade do catalisador contendo 12% de ReO_4^- foi confirmada utilizando-se o mesmo teste, cujos resultados estão mostrados na Figura 57.

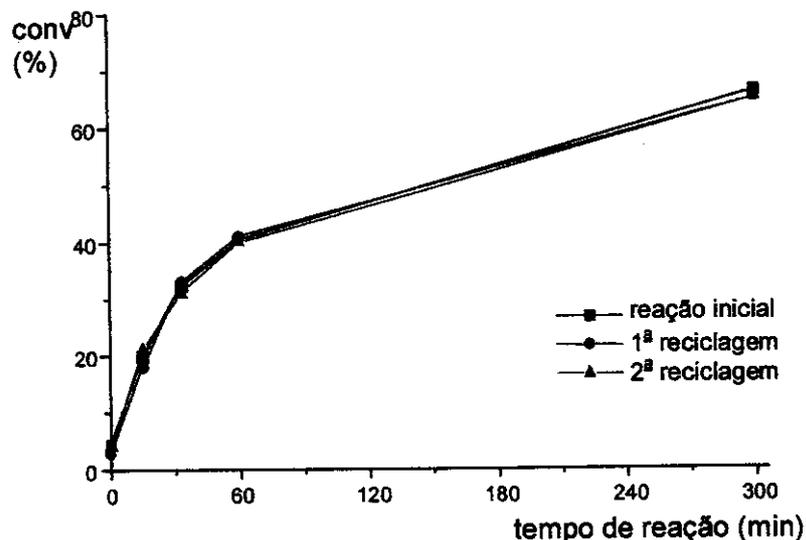


Figura 57: Testes de reciclagem na epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (12% ReO_4^-). $\text{Re}/\text{substrato}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/500/500$

Observa-se que, após duas reciclagens, sua atividade permanece praticamente a mesma. Para explicar a diferença na estabilidade ao se variar o teor de ReO_4^- , foi feita uma análise dos espectros no infravermelho, utilizando catalisadores de $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes teores de ReO_4^- . Estes espectros foram obtidos do trabalho de Sibeijn *et al*, que estudaram a metátese de olefinas catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$.¹²¹ Os espectros encontram-se ilustrados na Figura 58.

A Al_2O_3 possui sítios ácidos de Lewis, além de grupos $-\text{OH}$ ácidos de Brönsted, grupos $-\text{OH}$ básicos e neutros¹²². Estes três tipos de grupos $-\text{OH}$ podem ser vistos no espectro no IV, na região de vibração do $-\text{OH}$: 3775cm^{-1} (grupos $-\text{OH}$ básicos), 3730cm^{-1} (grupos $-\text{OH}$ neutros) e 3690cm^{-1} (grupos OH ácidos). Quando os teores de ReO_4^- são baixos (0-3%), os ReO_4^- não reagem com grupos $-\text{OH}$, mas são adsorvidos nos sítios ácidos de Lewis da Al_2O_3 . Esta adsorção poderia

¹²¹ Sibeijn, M. Spronk, R., van Veen, J. A. R. e Mol, J. C., *Catal. Lett.*, **8** (1991) 201.

resultar na formação de novos grupos -OH ligados ao Re, o que explicaria o ligeiro aumento na intensidade da absorbância em 3730cm^{-1} , para baixos teores de Re. Após adsorção em todos os sítios ácidos de Lewis, não se observa a formação de

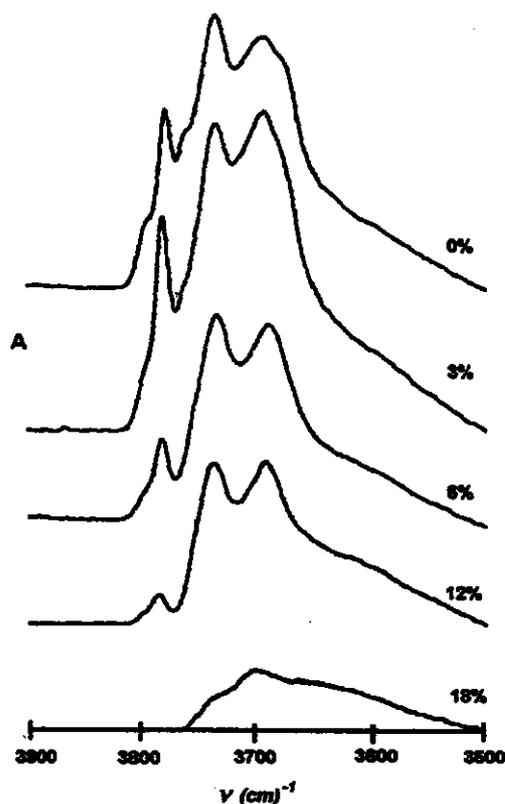


Figura 58: Espectros de infra-vermelho na região de vibração do OH de catalisadores do tipo $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes teores de ReO_4^- . Espectros obtidos após as amostras serem calcinadas a 550°C e evacuadas a 450°C , para obter melhor resolução na região de absorção do -OH.¹²¹

novos grupos Re-OH e os íons ReO_4^- começam a reagir com grupos -OH da superfície. Quando os teores de ReO_4^- encontram-se entre 3 e 12%, ocorre a reação com grupos -OH básicos e com alguns -OH neutros. Quando são empregados teores de Re acima de 12%, os íons ReO_4^- reagem preferencialmente com grupos -OH neutros e finalmente com ácidos de Brønsted, sendo que no material contendo 18% de Re, praticamente todos os grupos -OH já reagiram com os íons ReO_4^- .¹²¹ Portanto, conclui-se que os catalisadores mais estáveis com relação à lixiviação (teores de ReO_4^- de até 12%) são obtidos

¹²² Knözinger, H. e Ratnasamy, P., *Catal. Sev. Sci. Eng.*, 17 (1978) 31.

quando os íons ReO_4^- reagem com sítios ácidos de Lewis e com grupos $-\text{OH}$ básicos de superfície.

Também foram efetuadas medidas da área superficial dos catalisadores. Os resultados são mostrados na Figura 59. Observou-se uma pequena diminuição da área superficial com o aumento do teor de ReO_4^- . Portanto, a estabilidade do catalisador, com relação à lixiviação, não está relacionada com a diminuição da área superficial, pois se observou que catalisadores com teor de ReO_4^- menor do que 12% são mais estáveis.

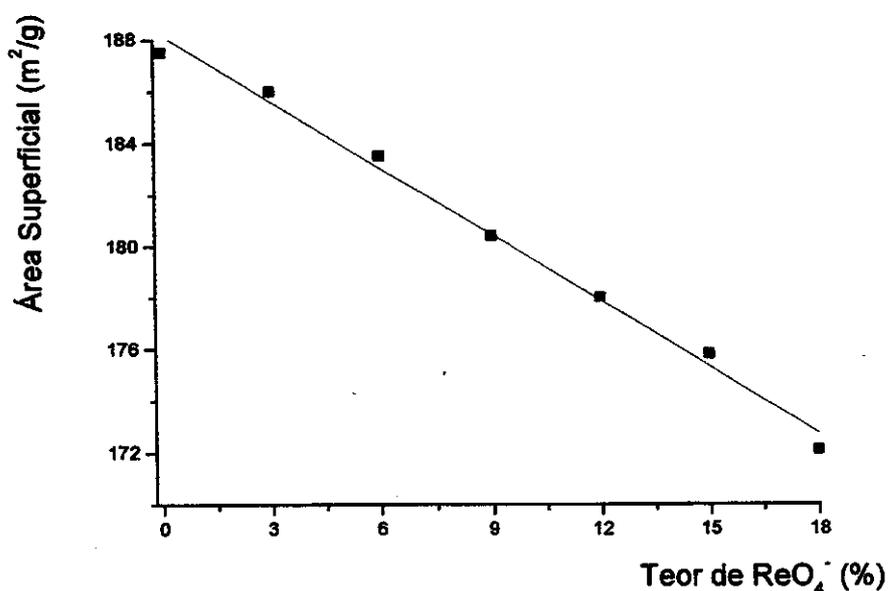


Figura 59: Área superficial de Catalisadores de $\text{ReO}_4^-/\text{Al}_2\text{O}_3$

Também foi efetuado um teste para verificar se o catalisador sofre desativação após o término da reação. Adicionou-se, após 5h, nova carga de cicloexeno e peróxido de hidrogênio. Os resultados são mostrados na Figura 60.

Após a adição do oxidante, observou-se novamente a formação de diol, praticamente na mesma quantidade do início, indicando que o catalisador ainda estava ativo. Entretanto, esta atividade deve diminuir após novas adições de oxidante, visto que o sistema $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ é sensível à água que se forma durante a oxidação.

Considerando-se os complexos *peroxo* e *diperoxo* formados nos sistemas homogêneos $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}_2$ (Figura 6 e Figura 7), bem como as espécies de superfície dos catalisadores de metátese ($\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ - Figura 44),

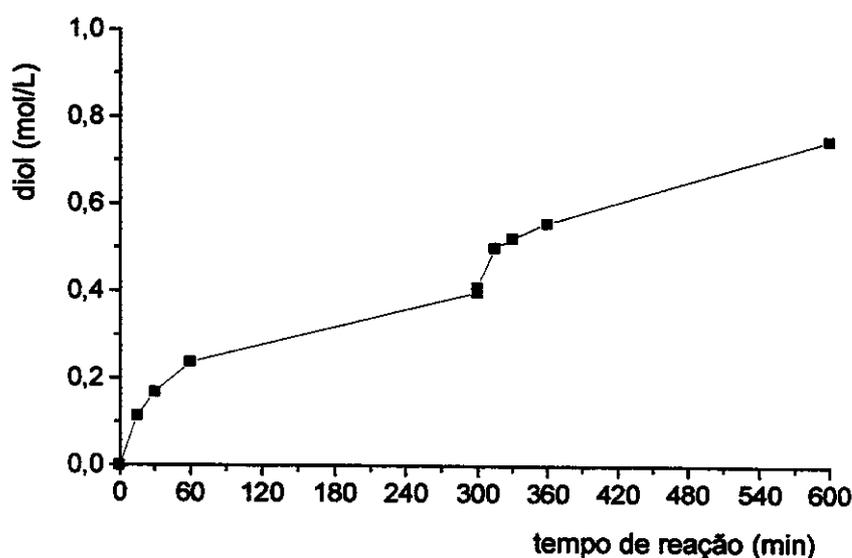


Figura 60: Epoxidação de cicloexeno catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (12% ReO_4^-). Adição de nova carga de H_2O_2 e cicloexeno após 300 min. [cicloexeno inicial]=0,74M, [cicloexeno nova carga]=0,74M; $\text{Re}/\text{substrato}/\text{H}_2\text{O}_2= 1/500/500$ (inicial),. $T=80^\circ\text{C}$.

propomos que a espécie ativa envolvida nesta catálise heterogênea seja do tipo *diperoxo* (3), mostrado na Figura 61.

Inicialmente o $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ (1) reagiria com uma molécula de H_2O_2 , formando o intermediário (2). Com adição de outra molécula de H_2O_2 , obtêm-se a espécie (3), que seria a espécie cataliticamente ativa. Em seguida, ocorreria um ataque da olefina ao átomo de oxigênio eletrofílico do complexo *peroxo*, que é transferido para o alqueno, formando o epóxido. Este mecanismo é similar ao proposto por Espenson *et al.*, na epoxidação de olefinas com CH_3ReO_3 homogêneo⁹⁶ e a transferência do átomo de oxigênio para a olefina é semelhante à ocorrida no mecanismo de oxidação de olefinas por perácidos.^{88,123}

¹²³ Adam, W., Mitchel, C. M. e Saha-Moler, C. R., *J. Org. Chem.*, **64** (1999) 3699.

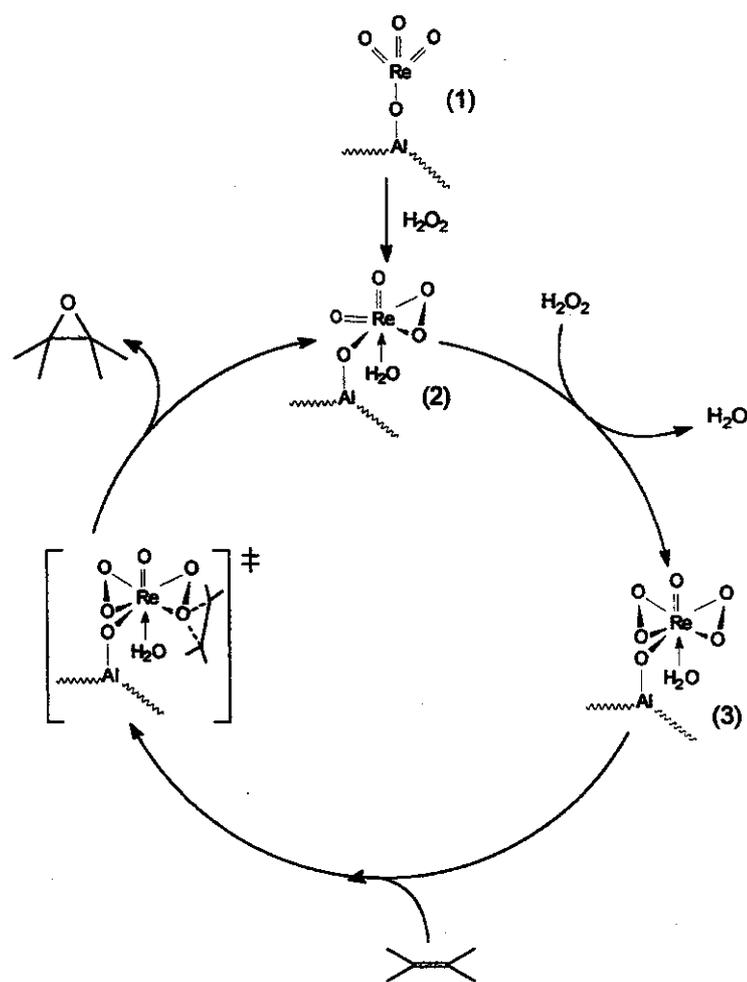


Figura 61: Ciclo catalítico proposto na epoxidação de olefinas com H_2O_2 catalisada por $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$.

4.3.3 Utilização de Bases Externas Para Aumentar a Seletividade

Um dos problemas dos catalisadores de Re é a baixa seletividade nas reações de epoxidação, devido à acidez dos centros de Re,⁵⁴ que catalisam a abertura do anel epóxido, levando ao diol.⁵⁵ Uma alternativa para aumentar a seletividade destes sistemas seria a utilização de bases⁵⁵, que diminuiria a acidez do sistema. Os primeiros trabalhos em que se utilizou CH_3ReO_3 como catalisador para epoxidação mostraram claramente que quando se trabalha com olefinas que formam epóxidos menos estáveis (por exemplo, o cicloexeno), observa-se a abertura do anel do epóxido e a formação do diol.^{55,45} Nestes trabalhos utilizavam-se uma solução anidra de H_2O_2 em solventes orgânicos como o *t*-butanol. A alternativa proposta pelos autores foi a adição de pequenas quantidades de bases

nitrogenadas, que diminuiriam a acidez do sistema e assim impediriam a abertura do anel do epóxido. Entretanto, observou-se também uma diminuição na atividade catalítica.

4.3.3.1 Catalisador homogêneo CH_3ReO_3 /Piridina

O uso de sistemas bifásicos (água+solvente orgânico) na epoxidação de olefinas catalisada por CH_3ReO_3 começou a ser investigado somente há dois anos atrás.^{64,72} Um dos melhores resultados envolvendo o CH_3ReO_3 para a epoxidação foi descrito recentemente por Rudolph *et al.*,⁷² que mostrou que a adição de um excesso de piridina ao CH_3ReO_3 leva a um grande aumento na seletividade sem diminuir a atividade do sistema, mesmo trabalhando-se com H_2O_2 aquoso.

A influência da piridina (Py) foi testada inicialmente aqui utilizando-se o catalisador homogêneo CH_3ReO_3 . Efetuou-se a epoxidação do oleato de metila, com uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio. Oleato e linoleato de metila estão presentes nos óleos vegetais. O produto da epoxidação desses óleos é utilizado como plastificantes para PVC, sendo atualmente obtidos através de perácidos.¹²⁴ Os resultados da epoxidação do oleato de metila, na presença e ausência de Py, estão mostrados na Figura 62.

Observou-se um aumento na atividade e seletividade do sistema com a adição de um excesso de piridina (Py/Re=23). Na ausência de base, a conversão foi de 61%, após 5h, contra 99%, na presença de piridina, enquanto que a seletividade aumentou de 67 para 99% com a adição da base.

Para compreender melhor o efeito da piridina no sistema, efetuou-se a oxidação do cicloexeno na presença de diferentes quantidades desta base. Os resultados são mostrados na Figura 63. Na ausência de base, a conversão foi de 51% após 30 minutos. A adição de pequena quantidade de piridina (Py/Re=6) levou a uma diminuição na atividade, obtendo-se 42% de conversão após 30 min. Entretanto, utilizando-se um excesso de base (Py/Re=23), a atividade do sistema

¹²⁴ Siemel, G., Rieth, R., Rowbottom, K. T., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Elvers, B., Hawkins, S e Shulz G. (eds.), VCH, Weinheim, 1991, Vol. A9, p541.

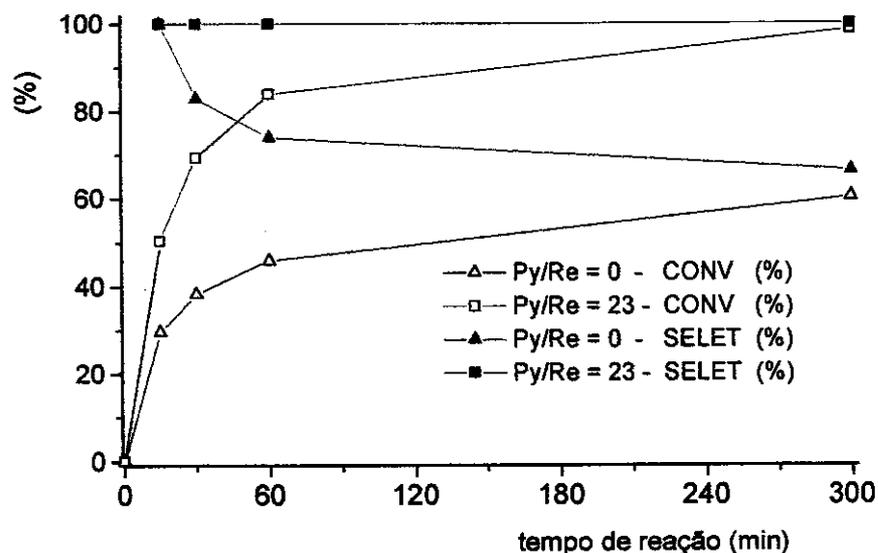


Figura 62: Efeito da piridina na epoxidação de oleato de metila catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquoso), piridina e CH_2Cl_2 como solvente. $\text{Re}/\text{substrato}/\text{H}_2\text{O}_2 \cong 1/200/300$. $T=25^\circ\text{C}$.

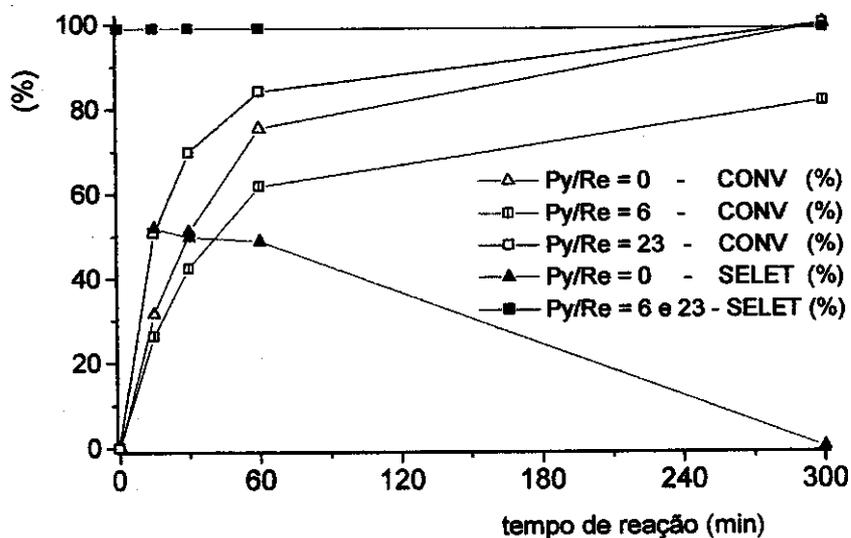


Figura 63: Efeito da piridina na epoxidação de cicloexeno catalisada por CH_3ReO_3 com H_2O_2 (30%, aquoso), piridina e CH_2Cl_2 como solvente. $\text{Re}/\text{substrato}/\text{H}_2\text{O}_2 \cong 1/200/300$. $T=25^\circ\text{C}$.

aumentou, levando a uma conversão de 70% após 30 minutos. Com relação à seletividade na presença de base ($\text{Py}/\text{Re}=6$ ou 23), obteve-se 99% de epóxido, após 5 h, enquanto que na ausência de Py , o único produto obtido foi o diol.

Portanto, um grande excesso de base (Py/Re=23) causa um aumento na atividade e na seletividade do sistema, enquanto que utilizando-se pequenas quantidades de piridina (Py/Re=6), observa-se um aumento na seletividade e a diminuição na atividade catalítica. Neste caso, a Py é rapidamente transformada no óxido de piridina,^{55,64,125} que apesar de levar a um aumento na seletividade, diminui a atividade do sistema. Quando se efetua a epoxidação de olefinas na presença de piridina, duas reações competitivas ocorrem, a epoxidação do alqueno e a oxidação da piridina para óxido de piridina, esta também catalisada por CH_3ReO_3 .⁶⁴ O efeito do óxido de piridina em reações de epoxidação também é conhecido,¹²⁵ e proporciona um aumento na seletividade para o epóxido, mas leva a uma diminuição considerável na atividade do sistema. Trabalhando-se com um excesso de base, em um sistema bifásico (Py/Re=23, Figura 63), grande parte do óxido de piridina formado é rapidamente transportado para a fase aquosa,¹²⁵ e a piridina permanece na fase orgânica, junto com o catalisador e o substrato, mantendo a atividade e a seletividade do sistema. Adicionalmente, a coordenação da piridina ao CH_3ReO_3 favorece a solubilização deste catalisador na fase orgânica visto que, na ausência desta base, o CH_3ReO_3 é mais solúvel em água do que em solventes orgânicos. Portanto, na presença de piridina, tem-se um maior contato entre o substrato e o catalisador, o que leva a um aumento na atividade catalítica.

4.3.3.2 Catalisador Heterogêneo: $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ / Piridina

Tentou-se melhorar a seletividade dos catalisadores heterogêneos adicionando bases ao sistema. Inicialmente, para verificar a importância do pH adicionou-se uma mistura piridina/ácido nicotínico. Apesar do problema da lixiviação, alguns testes foram efetuados com o catalisador $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ ($18\%\text{ReO}_4^-$), adicionando-se uma mistura 1:1 de piridina e ácido nicotínico. Os resultados são mostrados na Figura 64:

¹²⁵ Herrmann, W. A., Ding, H., Kratzer, R. M., Kühn, F. E., Haider, J. J. e Fischer, R. W., *J. Organomet. Chem.*, **549** (1997) 319.

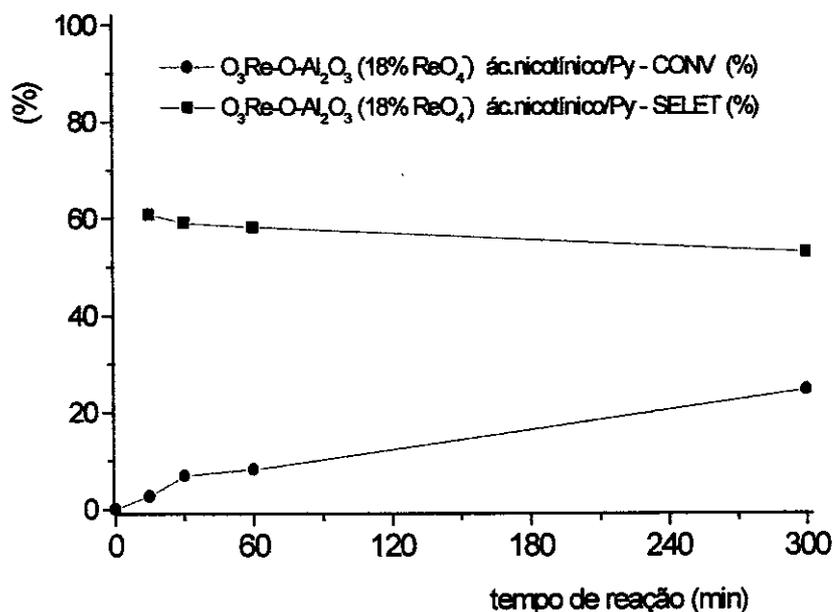


Figura 64: Epoxidação de cicloexeno Catalisada $O_3Re-O-Al_2O_3$ ($18\%ReO_4^-$) + ácido nicotínico e Py. $Re/\acute{a}c.nicotínico/Py/substrato/H_2O_2 = 1/5/5/500/500$. $T=80^\circ C$.

Comparando-se com a reação sem Py (Figura 55), observou-se um aumento na seletividade, mas uma diminuição na atividade. Após 5h, obteve-se uma conversão de 25% e uma seletividade de 53% para o epóxido.

De acordo com a literatura, a utilização de menor quantidade de solvente em sistemas a base de CH_3ReO_3 aumenta a quantidade de produtos.⁶⁴ Estudou-se o efeito da variação da quantidade de solvente na epoxidação de cicloexeno, utilizando-se o catalisador $O_3Re-O-Al_2O_3$ ($18\%ReO_4^-$). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 65.

Observou-se que a diminuição na quantidade do solvente (acetato de etila) leva a um aumento na atividade do sistema. Após 5h, tem-se uma conversão de 85% na reação com menos solvente (10mL), contra 65% utilizando 25mL de acetato de etila (Figura 55). A baixa seletividade está provavelmente relacionada com as espécies lixiviadas da superfície.

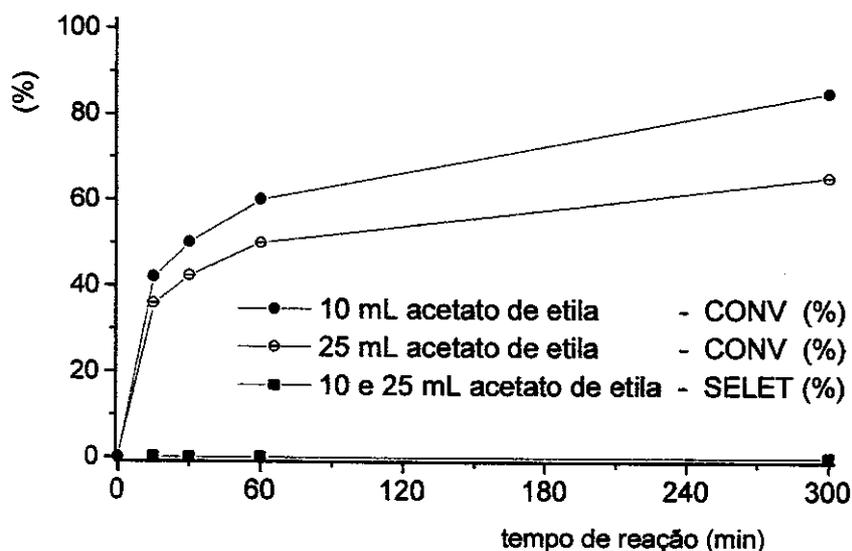


Figura 65: Efeito da quantidade de solvente na epoxidação de ciclohexeno catalisada por $O_3Re-O-Al_2O_3$ ($18\%ReO_4^-$), $Re/substrato/H_2O_2 = 1/500/500$. $T=80^\circ C$.

Na etapa seguinte, estudou-se o efeito da adição de piridina ao catalisador. Neste teste utilizou-se $O_3Re-O-Al_2O_3$ ($12\%ReO_4^-$), que é mais estável com relação à lixiviação do que o $O_3Re-O-Al_2O_3$ ($18\%ReO_4^-$) e 10 mL de acetato de etila. Avaliou-se, também, a quantidade de produtos obtida na reação sem rênio (apenas com Al_2O_3). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 66.

A seletividade após 5 h foi de 0% na ausência de base (25 mL de acetato de etila, Figura 53) para 67%, após a adição de piridina. Mesmo trabalhando-se com menos solvente (10 mL), a atividade é menor do que a reação sem base: 20% de conversão contra 66% da reação sem piridina (25 mL de acetato de etila, Figura 53). Adicionalmente, grande parte dos produtos é proveniente da reação feita na ausência de rênio (Al_2O_3/Py). Também foram feitas reações de epoxidação utilizando menores quantidades de piridina ($Py/Re=2, 4, 6$ e 8), mas as conversões, após 5h, foram próximas de 20%, indicando uma perda de atividade do sistema, mesmo com pequenas quantidades de base.

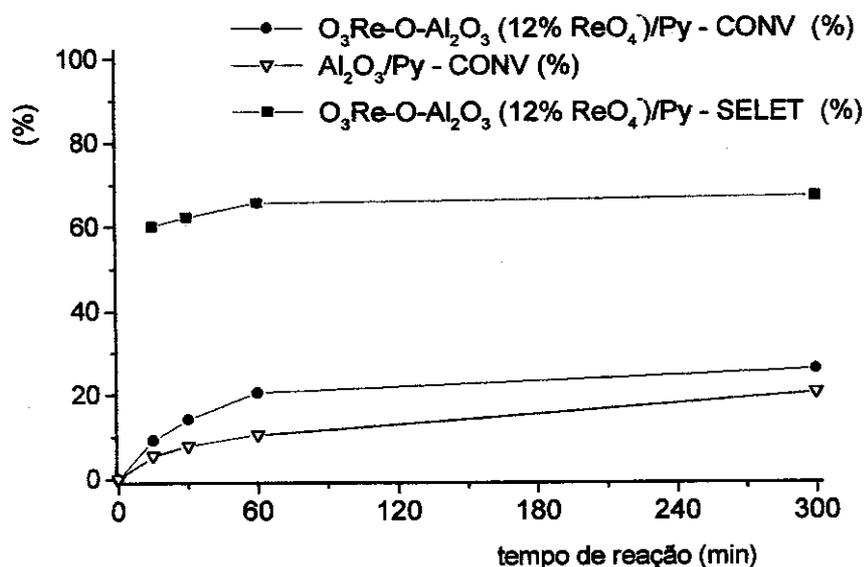


Figura 66: Epoxidação de cicloexeno catalisada por O₃Re-O-Al₂O₃ (12%ReO₄⁻) + piridina. Re/piridina/substrato/H₂O₂= 1/23/500/500, T=80°C, 10 mL de EtOAc.

4.3.4 Atividade de alquilrênio suportado

O grupo metila tem uma função importante na atividade e estabilidade do CH₃ReO₃.^{55,123} Sabendo-se que o CH₃ReO₃ é obtido a partir de Re₂O₇ e Sn(CH₃)₄,⁵³ tentou-se obter alguma espécie organometálica de Re *in situ*, adicionando-se SnMe₄ ao sistema O₃Re-O-Al₂O₃ (12%ReO₄⁻), exatamente como é feito nos catalisadores de metátese ativados por alquilestanhos.¹²⁶ Inicialmente foram feitas algumas reações de epoxidação à temperatura ambiente usando-se um sistema similar ao de Rudolph *et al.*,⁷² H₂O₂ aquoso, piridina e CH₂Cl₂ como solvente à temperatura ambiente (Re/Sn/piridina/H₂O₂/cicloexeno≅1/4/23/300/200). Apesar do único produto formado ser o epóxido, a conversão foi muito baixa: 4%, após 5h. Avaliou-se, ainda à temperatura ambiente, um sistema anidro (H₂O₂ em EtOAc, Re/Sn/piridina//H₂O₂/cicloexeno≅1/4/23/500/500), na ausência de piridina, para tentar uma atividade melhor. Em ambos os casos (com e sem SnMe₄) a conversão, após 5h, foi de 5%, com 100% de seletividade para o

¹²⁶ Mol, J. C., *J. Mol. Catal.*, **65** (1991) 145.

epóxido, mostrando que temperaturas mais baixas desfavorem a reação de abertura do anel da oxirana, mas levam a uma forte queda na atividade. Também foi feito um teste a 80°C, usando-se $O_3Re-O-Al_2O_3$ (18% ReO_4^-), $Sn(CH_3)_4$ e H_2O_2 em acetato de etila. Os resultados estão na Figura 67.

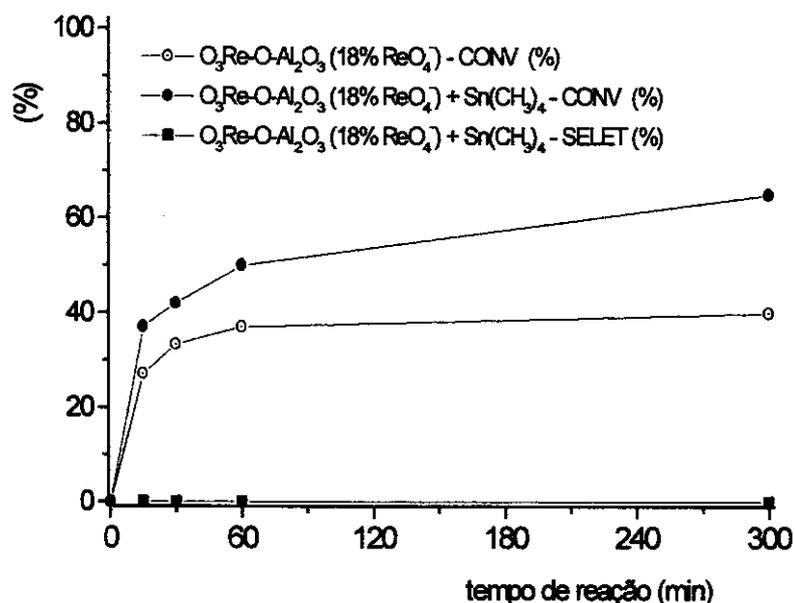


Figura 67: Epoxidação de cicloexeno catalisada por $Re_2O_7(18\%)/Al_2O_3$, Efeito da adição de $Sn(CH_3)_4$. $Re/Sn/substrato/H_2O_2 \cong 1/4/500/500$.

Entretanto, a atividade do sistema com $SnMe_4$ foi menor do que na sua ausência, e o único produto formado foi o diol. De acordo com a literatura,¹²⁷ quando se reage $Sn(CH_3)_4$ com o sistema $O_3Re-O-Al_2O_3$, ocorre a liberação de metano. Portanto, neste caso não se formariam espécies de superfície similares ao CH_3ReO_3 , que proporcionariam melhor atividade catalítica.

¹²⁷ Buffon, R. e Schuchardt, U., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91** (1995) 3511.

5 CONCLUSÕES

5.1 Oxidação de Hidrocarbonetos com CH_3ReO_3 Homogêneo

-O sistema catalítico $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{PCA}/\text{H}_2\text{O}_2$ mostrou-se ativo na a oxidação de hidrocarbonetos saturados tais como cicloexano, ciclooctano, decalina e *n*-heptano. Estes são os primeiros relatos da ativação deste tipo de compostos por complexos de rênio, na presença de ácido 2-pirazínico (PCA). O sistema também é ativo na oxidação de hidrocarbonetos aromáticos com grupos retiradores de elétrons, como tolueno e etilbenzeno ou mesmo benzeno

-A adição de PCA leva a um aumento na atividade do sistema $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, provavelmente devido à formação de um complexo quelato, estabilizando a espécie *peroxo*, que é ativa na oxidação

-Utilizando os resultados de seletividade obtidos na oxidação de decalina, e *n*-heptano, foi proposto um mecanismo na reação envolvendo complexos do tipo

5.2 Epoxidação de Olefinas com Óxidos de Rênio Homogêneo e Heterogeneizado

-Mostramos, pela primeira vez, que óxido de rênio heterogeneizado em Al_2O_3 é um catalisador ativo e seletivo na epoxidação de cicloocteno com peróxido de hidrogênio. Adicionalmente, este catalisador é estável com relação à lixiviação, desde que o teor de ReO_4^- seja menor que 12%. Quando se utiliza $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como suporte sempre se observa lixiviação, proporcional ao teor de SiO_2 no suporte.

-Devido à acidez do metal, o sistema $\text{O}_3\text{Re-O-Al}_2\text{O}_3$ não é seletivo quando se trabalha com olefinas que formam epóxidos pouco estáveis, como cicloexeno, sendo o principal produto formado o diol correspondente. A adição de bases, como a piridina, leva a um aumento na seletividade do sistema, e a uma diminuição drástica na atividade. A presença de H_2O no H_2O_2 também diminui fortemente a atividade do sistema heterogêneo, ao contrário do observado para CH_3ReO_3

homogêneo, no qual o uso de um sistema aquoso, na presença de excesso de piridina leva a valores maiores de conversão e seletividade para o epóxido.