

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA**

Dissertação de Mestrado

***“Oxidação do Cicloexeno a Cicloexanona  
pelo Processo Wacker”***

Marisa Simone Melgo

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

**2004**





*Em memória*  
*à minha querida mãe.*

## *Agradecimentos*

Gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

- ao CNPq e à Fapesp, pelo suporte técnico e financeiro;
- ao Prof. Ulf Schuchardt, pela orientação e amizade;
- aos professores e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, pela ajuda e colaboração;
- à todos os amigos do Laboratório Phoenix: Bob, Camila, Chiquinho, Cleber, Dalmo, Estela, Fábio, Guerreiro, Henrique, Icaro, Jean, Jordan, Jorge, Juliana, Marcelo, Mércia, Pinhal, Pipoca, Rafa, Rafael, Renato, Roberto, Vera, e todos os outros, pela grande ajuda e amizade;
- às minhas amigas (Val, Luciane e Glaucia) e ao Gustavo, pelo carinho e paciência;
- à minha família, que sempre me deu muita força e todas as etapas da minha vida.

## ***Currículo***

Marisa Simone Melgo

### ***FORMAÇÃO ACADÊMICA***

Mestrado em Química na Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, “Oxidação do Cicloexeno a Cicloexanona pelo Processo Wacker”, orientada pelo Prof. Dr. Ulf Schuchardt, agosto de 2001 a outubro de 2004.

Bacharelado e Licenciatura em Química na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 1994 a 2000.

Técnico em Química na Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antônio Prado” - ETECAP, Campinas–SP, 1990 a 1992.

### ***TRABALHO, ESTÁGIOS E INICIAÇÃO CIENTÍFICA***

Estagiária de química, nível superior, na Fibra DuPont – Sudamérica S.A. Atuação no laboratório de controle de qualidade e em projeto de pesquisa para a otimização das análises de *nylon-6* utilizando métodos quimiométricos e espectrometria de infravermelho-próximo, maio a dezembro de 2000.

Professora plantonista de química no Colégio e Curso Pré-Vestibular - INTEGRAL, julho de 1998 a julho de 1999.

Iniciação Científica no Instituto de Química da UNICAMP  
“Estudo do transporte de espécies através de membranas líquidas hidrofóbicas utilizando métodos quimiométricos de análise e UV-visível”, orientada pelo Prof. Dr. Pedro L. O. Volpe, agosto de 1997 a agosto de 1998.

Estagiária de química, nível técnico, na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Auxílio em vários trabalhos de pesquisa do Laboratório de Preparação e Testes com Catalisadores (LPTC), janeiro de 1993 a janeiro de 1994.

*TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS*

M. S. Melgo, A. M. Antunes, J. M. Granjeiro, S. L. F. Silva e P. L. O. Volpe, "Heat of complexation of potassium nitrophenolates with a crown ether and its transport rate in a bulk liquid membrane system", *International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics*, Campinas (SP), 1998.

M. S. Melgo, A. M. Antunes, P. L. O. Volpe, "Utilização de membranas líquidas hidrofóbicas contendo aerosol OT no transporte de aminoácidos", *21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas (MG), 1998.

M. S. Melgo, A. M. Antunes, P. L. O. Volpe, "Transport of organic potassium salts through a chloroform membrane using a crown ether - type carrier", *14th International Conference on Physical Organic Chemistry*, Florianópolis (SC), 1998.

M. S. Melgo, U. Schuchardt, "Obtenção de ciclohexanona pela oxidação catalítica do cicloexeno", *26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas (MG), 2003.

M. S. Melgo e U. Schuchardt, "Oxidação Wacker de cicloexeno para ciclohexanona utilizando o sistema catalítico Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CuSO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>", *12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos Reis (RJ), 2003.

M. S. Melgo e U. Schuchardt, "Oxidação de cicloexeno para ciclohexanona com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CuSO<sub>4</sub>/HPA", *27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Salvador (BA), 2004.

M. S. Melgo e U. Schuchardt, "Cyclohexene to cyclohexanone oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CuSO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>", *13<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, Paris (França), 2004.

## PUBLICAÇÕES

A. M. Antunes, M. M. C. Ferreira, M. S. Melgo e P. L. O. Volpe, “Potassium transport through liquid membranes using spectral and chemometric methods”, *Journal of Molecular Structure* 480/481 (1999) 563.

M. M. C. Ferreira, A. M. Antunes, M. S. Melgo e P. L. O. Volpe, “Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial”, *Química Nova* 22 (1999) 563.

M. S. Melgo e U. Schuchardt, “Oxidação Wacker de cicloexeno para cicloexanona utilizando o sistema catalítico  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ”, *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise* (2003) 808.

M. S. Melgo, A. Lindner e U. Schuchardt, “Wacker oxidation of cyclohexene in the presence of  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ”, *Applied Catalysis A: General* 273 (2004) 217.

## ***Oxidação do Cicloexeno a Cicloexanona pelo Processo Wacker***

Autora: Marisa Simone Melgo

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154, 13084-971, Campinas, SP, Brasil

### **Resumo**

A cicloexanona é um importante intermediário industrial, normalmente produzido juntamente com o cicloexanol pela oxidação do cicloexano com catalisadores homogêneos a base de cobalto. A conversão não pode ultrapassar de 4% para manter a seletividade alta. Neste trabalho, estudamos a síntese da cicloexanona através da oxidação Wacker do cicloexeno utilizando o sistema catalítico, livre de cloreto,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . O sistema foi investigado sob diferentes pressões de ar, temperaturas, solventes e concentrações de catalisador. Os resultados mostraram que este sistema é muito eficiente e altamente seletivo. Após 1 h de reação a 80°C e sob pressão de 50 bar de ar sintético, foi obtida uma conversão de 80% de cicloexeno e uma seletividade superior a 99% para cicloexanona. Utilizando peróxido de hidrogênio aquoso, sem qualquer pressão externa, a oxidação foi mais rápida, alcançando 80% de conversão em 30 min e 95% de conversão após 1 h de reação, sem a formação de qualquer subproduto. Foram estudados outros heteropoliácidos como reoxidantes do sistema, mas que não se mostraram tão eficientes como o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

## *Wacker oxidation of cyclohexene to cyclohexanone*

Author: Marisa S. Melgo

Advisor: Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

P.O. Box. 6154, 13084-971, Campinas, SP, Brazil.

### **Abstract**

Cyclohexanone is an important industrial intermediate which is normally obtained together with cyclohexanol by cyclohexane oxidation using homogeneous cobalt catalysts. The conversion is limited to 4% in order to keep the selectivity high. In this work, we studied the synthesis of cyclohexanone by Wacker oxidation of cyclohexene using the chloride ion-free catalytic system  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . The system was investigated at different air pressures, temperatures, solvents and catalyst concentrations. The results show that this system is very efficient and highly selective. After 1 h of reaction at 80 °C and an air pressure of 50 bar, a conversion of 80% and a selectivity of more than 99% for cyclohexanone was obtained. Using aqueous hydrogen peroxide and no external pressure, the oxidation was more rapid, giving 80% conversion already after 30 min and 95% conversion after 60 min without the formation of any byproducts. Other Keggin heteropolyacids were studied as reoxidants of the system, but they did not show to be efficient as the  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1: Esquema de reações do processo de produção de <i>nylon-6</i> .....	1
Figura 2: Mecanismo de oxidação do cicloexano via radicalar para a formação do cicloexil-hidroperóxido .....	3
Figura 3: Mecanismo catalítico Haber-Weiss para a decomposição do cicloexil-hidroperóxido por íons de cobalto. Etapas de propagação radicalar e terminação de Russel. R = cicloexil.....	3
Figura 4: Clivagem do radical cicloexiloxo e formação do radical n-hexanal que pode dar origem ao ácido n-hexanóico e uma série de ácidos e ésteres. ....	4
Figura 5: Ataque ao carbono- $\alpha$ da cicloexanona levando à formação do ácido adípico.....	4
Figura 6: Formação do peremicetal a partir da reação da cicloexanona com cicloexil-hidroperóxido, com a consequente formação do ácido cicloexil-oxi-capróico a partir dos radicais formados. ....	5
Figura 7: Esquema do ciclo catalítico para a oxidação Wacker do etileno. ....	8
Figura 8: Esquema de reações prováveis na etapa final do mecanismo de oxidação Wacker do etileno: transferência do hidrogênio, formação do carbocátion, formação do acetaldeído e redução do Pd(II). ....	11
Figura 9: a) O grupo $M_3O_{10}$ da estrutura de Keggin para $M = Mo^{+6}, W^{+6}, V^{+5}$ ; b) A estrutura de Keggin dos heteropoliácidos.....	14
Figura 10: Cromatograma típico da reação. a) etanol (presente no éter); b) éter e acetonitrila; c) acetato de etila; d) cicloexano; e) cicloexeno; f) propionato de etila (presente no acetato de etila); g) cicloexanona; h) ciclooctano. ....	26
Figura 11: Difratomogramas de raios-X dos sais de amônio dos heteropoliácidos sintetizados e o difratograma simulado segundo dados de Nanni e Ferrari <sup>60</sup> para o sal $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ . ....	28
Figura 12: Termogramas dos heteropoliácidos sintetizados.....	30
Figura 13: Conversão de cicloexeno em função da pressão de ar sintético. Sistema $Pd(NO_3)_2/CuSO_4/H_3PMo_{12}O_{40}$ (0,14:0,56:0,56) a 80°C. Tempo de reação: 1h. ....	31

Figura 14: Conversão de cicloexeno em função da temperatura. Sistema Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CuSO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> dissolvido em acetonitrila/água 1:2, utilizando 50 bar de ar sintético. Tempo de reação: 1 h. ....	33
Figura 15: Conversão de cicloexeno de acordo com a porcentagem de acetonitrila na solução, utilizando Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CuSO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> a 80°C e 50 bar de pressão de ar. Tempo de reação: 1h. ....	35
Figura 16: Quantidade de cicloexeno consumido e de cicloexanona produzida em função do tempo de reação. Sistema Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CuSO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (0,14:0,56:0,56) dissolvido em acetonitrila/água 1:2, 50 bar de ar sintético e 80°C. ....	36
Figura 17: Esquema do ciclo catalítico da reação. ....	39
Figura 18: Conversão de cicloexeno em função do tempo, utilizando o sistema catalítico Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CuSO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , na presença de 50 bar de ar sintético ou de 67,5 mmol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Tempo de reação: 1h. ....	40
Figura 19: Conversão de cicloexeno em função do HPA utilizado no sistema catalítico, (Pd:Cu:HPA = 0.14:0.56:0.56 mmol, 1h, 80°C, 50 bar of ar ou 67.5 mmol of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). Selectividade para cicloexanona >99%. ....	41
Figura 20: Mecanismo de formação dos radicais HO• e HOO• por heteropoliácidos que contêm vanádio e posterior decomposição em água e oxigênio. ....	43

---

---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Potenciais de redução (relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio) para alguns heteropoliácidos.....	17
Tabela 2: Quantidades de sais utilizados para a síntese de 25 mmol de cada heteropoliácido. ....	23
Tabela 3: Fórmulas moleculares obtidas para os heteropoliácidos sintetizados .....	29
Tabela 4: Resultados da oxidação do cicloexeno utilizando diferentes solventes orgânicos (33%) em fase aquosa. Pd:Cu:PMo <sub>12</sub> = 0,14:0,56:0,56. Pressão de 50 bar de ar sintético e temperatura de 80°C.....	34
Tabela 5: Valores de conversão de cicloexeno e número de <i>turnover</i> obtidos pelo acompanhamento cinético da reação. ....	37
Tabela 6: Influência da proporção dos componentes do sistema catalítico na conversão de cicloexeno e na frequência de <i>turnover</i> comparados com valores da literatura.....	38
Tabela 7: Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os de outros sistemas de oxidação Wacker de cicloexeno para cicloexanona, livres de cloreto, descritos na literatura.....	45

## ÍNDICE

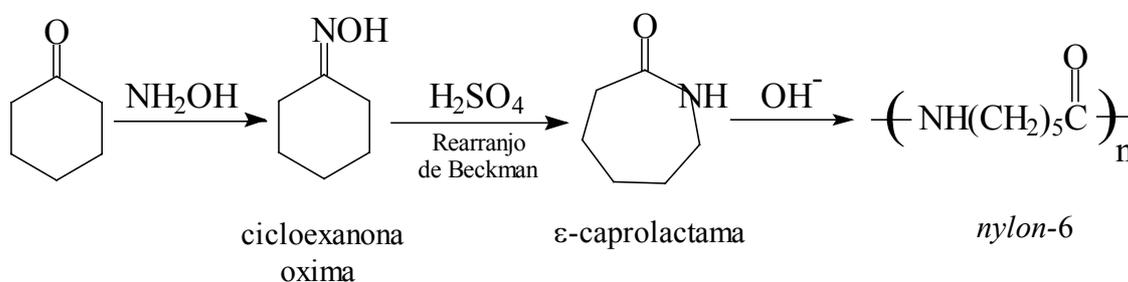
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Produção de Cicloexanona .....	2
1.2. Processo de Oxidação Wacker .....	7
1.3. Heteropoliácidos .....	13
1.4. Oxidação Wacker do Cicloexeno .....	19
2. OBJETIVOS .....	21
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	22
3.1. Reagentes utilizados .....	22
3.2. Síntese dos Heteropoliácidos .....	23
3.3. Caracterização dos Heteropoliácidos .....	24
3.4. Reações de Oxidação .....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
4.1. Síntese dos Heteropoliácidos .....	27
4.2. Caracterização dos Heteropoliácidos .....	27
4.2.1. Difractometria de Raios-X .....	27
4.2.2. Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado .....	29
4.2.3. Análise Termogravimétrica .....	30
4.3. Oxidação do Cicloexeno .....	31
4.3.1. Variação da Pressão de Ar .....	31
4.3.2. Variação da Temperatura .....	33
4.3.3. Estudo da Influência do Solvente .....	34

4.3.4. Acompanhamento Cinético da Reação .....	36
4.3.5. Variação da Proporção dos Componentes do Sistema Catalítico ....	37
4.3.6. Reações com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Diferentes Heteropoliácidos .....	40
4.3.7. Comparação com os Resultados da Literatura .....	44
5. CONCLUSÕES.....	48
6. BIBLIOGRAFIA.....	49

## 1. INTRODUÇÃO

A cicloexanona é utilizada na síntese de muitos compostos orgânicos, tais como fármacos, inseticidas e herbicidas, além de ser um excelente solvente para lacas, resinas e polímeros.<sup>1</sup> No entanto, a sua maior aplicação está na indústria do nylon. Mais de 96% da sua produção é utilizada na obtenção da  $\epsilon$ -caprolactama, monômero do *nylon-6*, e de ácido adípico, monômero componente do *nylon-6,6*.

No processo mais utilizado para a produção da caprolactama, a cicloexanona é convertida na oxima, a qual é rearranjada com ácido sulfúrico para a  $\epsilon$ -caprolactama, com uma eficiência de 97%.<sup>1,2</sup> Estima-se que sejam produzidos, anualmente, cerca de 4 milhões de toneladas de *nylon-6* no mundo.<sup>3</sup>



**Figura 1:** Esquema de reações do processo de produção de *nylon-6*.

A oxidação de cicloexanona com ácido nítrico leva à formação do ácido adípico. Porém, esta reação não é específica para a cicloexanona, podendo ser realizada também a partir do cicloexanol. Neste caso, uma mistura de cicloexanol/cicloexanona é geralmente utilizada, pois torna-se mais prático para os métodos de produção que vêm sendo empregados industrialmente.<sup>3</sup>

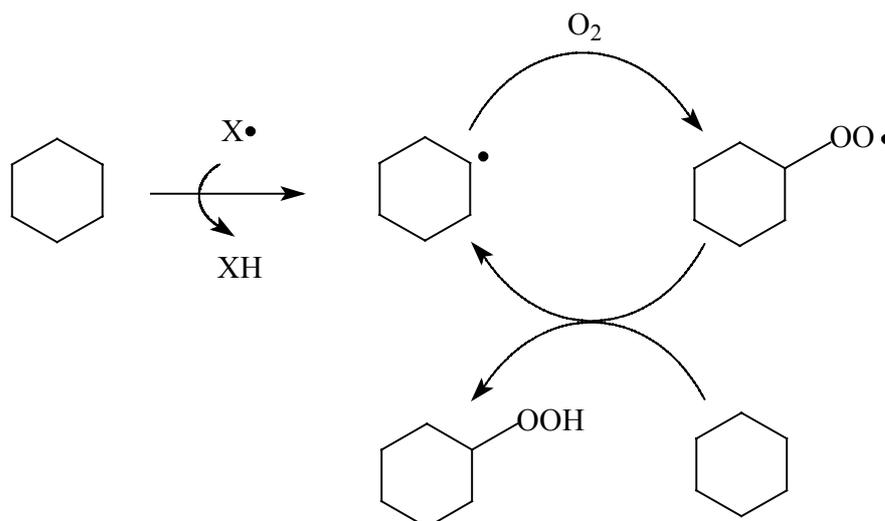
## 1.1. Produção de Cicloexanona

A cicloexanona foi preparada pela primeira vez pela destilação seca de pimelato de cálcio.<sup>1</sup> Em escala industrial foi primeiramente produzida, juntamente com o cicloexanol, pela hidrogenação do fenol. Atualmente, mais de dois terços da produção mundial de cicloexanona é feita a partir do cicloexano e a rota alternativa é realizada a partir do fenol.<sup>2</sup>

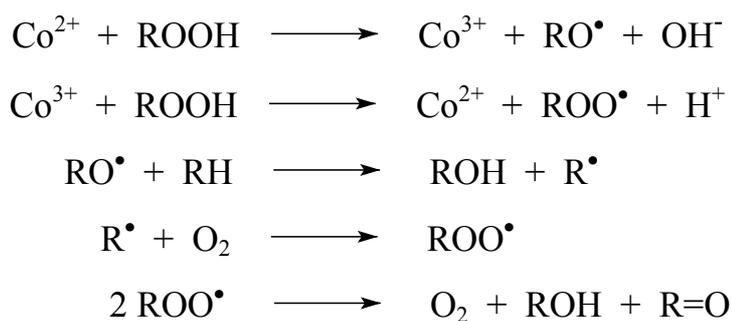
O processo de oxidação do cicloexano foi desenvolvido em 1940 e vem sendo utilizado até os dias atuais, mesmo sendo considerado como um dos processos químicos industriais de menor eficiência.<sup>4</sup> A oxidação é usualmente realizada a 160°C, com 15 bar de pressão de ar e a na presença de catalisadores de cobalto em fase homogênea. Após 40 min, é produzida uma mistura de cicloexanona/cicloexanol (razão molar 1:2) com 80% de seletividade para uma conversão de 4% de cicloexano. Os 20% restantes correspondem a produtos da sobre-oxidação.<sup>5,6</sup>

A oxidação do cicloexano ocorre via radicalar.<sup>7</sup> Na etapa inicial, a geração de radicais ocorre via clivagem homolítica da ligação R-H por intermédio de uma molécula iniciadora conforme Figura 2. O produto inicial formado, cicloexil-hidroperóxido, é decomposto pelo catalisador de cobalto produzindo radicais cicloexiloxo ( $RO^\bullet$ ) e cicloexilperoxo ( $ROO^\bullet$ ) pelo mecanismo de Haber-Weiss, considerando R = cicloexil, conforme Figura 3. Na etapa de propagação, o radical cicloexiloxo reage via abstração do átomo de hidrogênio da molécula do substrato, que resulta na formação de cicloexanol e de um radical cicloexila, o qual rapidamente sofre a adição de oxigênio molecular, formando mais um radical cicloexilperoxo ( $ROO^\bullet$ ). Por fim, ocorre a chamada terminação de Russel<sup>8,9</sup> pela combinação dos dois

radicais cicloexilperoxos gerados, formando um intermediário tetróxido, o qual sofre rearranjo e resulta na formação de uma molécula de cicloexanol, uma molécula de cicloexanona e uma molécula de oxigênio.

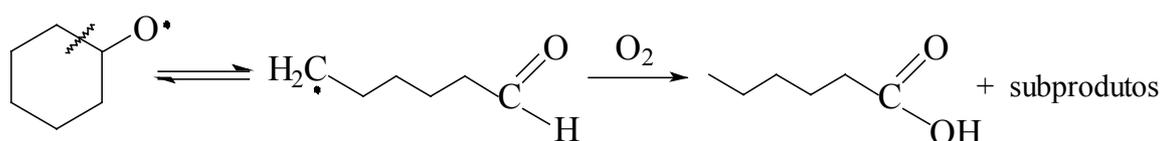


**Figura 2:** Mecanismo de oxidação do cicloexano via radicalar para a formação do cicloexil-hidroperóxido.<sup>7</sup>



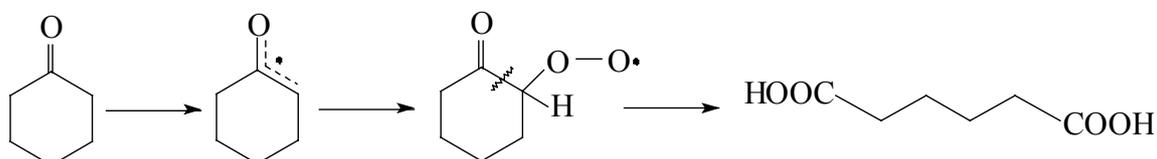
**Figura 3:** Mecanismo catalítico Haber-Weiss para a decomposição do cicloexil-hidroperóxido por íons de cobalto. Etapas de propagação radicalar e terminação de Russel. R = cicloexil.<sup>7</sup>

A reação é realizada com baixa conversão a fim de se maximizar a seletividade, pois os produtos, cicloexanona e cicloexanol, são mais susceptíveis a oxidação que o próprio substrato. Além disso, devido ao processo ser radicalar podem ocorrer muitas reações paralelas, como a clivagem da ligação C-C do radical cicloexiloxo (Figura 4), resultando num radical 6-*n*-hexanal que pode reagir produzindo o *n*-hexanal (aldeído caprício), o qual pode ser oxidado ao ácido *n*-hexanóico (ácido caprício) juntamente com a formação de ácido adípico e uma série de outros ácidos e ésteres.<sup>5,10</sup>



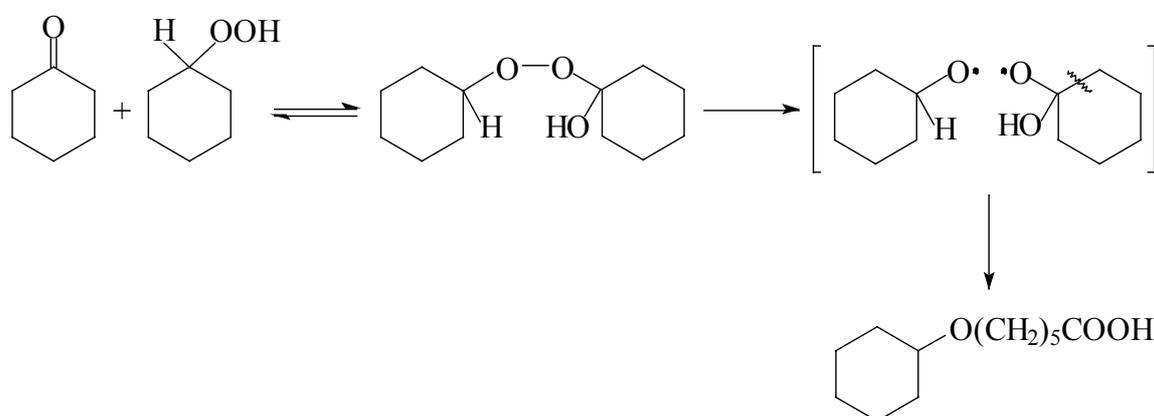
**Figura 4:** Clivagem do radical cicloexiloxo e formação do radical *n*-hexanal que pode dar origem ao ácido *n*-hexanóico e a uma série de outros ácidos e ésteres.

A sobre-oxidação da cicloexanona ocorre pelo ataque ao carbono- $\alpha$ , conforme mostrado na Figura 5, uma vez que os átomos de hidrogênio próximos à carbonila são mais facilmente abstraídos devido à estabilização do radical formado.<sup>5,7</sup>



**Figura 5:** Ataque ao carbono- $\alpha$  da cicloexanona levando à formação de ácido adípico.

A cicloexanona pode ainda reagir com o cicloexil-hidroperóxido e formar peremicetais, conforme Figura 6. Devido à energia de ligação O-O no peremicetal ser bem mais baixa que no peróxido, os radicais do cetal são formados facilmente e a reação entre eles resulta no ácido cicloexil-oxi-capróico.<sup>11</sup> Porém, evidentemente, estes radicais podem reagir no meio e formar cicloexanona e cicloexanol, como também todos os subprodutos já mencionados anteriormente.



**Figura 6:** Formação do peremicetal a partir da reação da cicloexanona com cicloexil-hidroperóxido, com a conseqüente formação do ácido cicloexil-oxi-capróico a partir dos radicais formados.<sup>11</sup>

Enfim, na oxidação de somente 4% de cicloexano são gerados cerca de 20% de subprodutos, os quais consistem de uma grande variedade de ácidos orgânicos. A baixa conversão e a alta sobre-oxidação acarretam ainda outros problemas para o processo, como a grande quantidade de cicloexano que deve ser reciclada, a necessidade de uma grande quantidade de base para neutralização dos ácidos, além de muita dificuldade na separação e utilização dos subprodutos gerados.<sup>5</sup>

Uma alternativa utilizada para se aumentar a conversão de cicloexano é a adição de ácido bórico que permite uma conversão de 10%, com 90% de seletividade para a mistura cicloexanona/cicloexanol (razão molar 1:9). A sobre-oxidação é bastante reduzida devido à formação de precipitados que o ácido bórico forma com o cicloexanol e com o seu hidroperóxido. Por outro lado, esse processo produz uma quantidade de cicloexanona ainda menor e apresenta um custo operacional muito mais alto, devido à grande quantidade de sólido que precisa ser separado e decomposto, bem como de ácido bórico que deve ser reciclado. O *Institut Français du Pétrole* é a única companhia que utiliza este processo.<sup>5</sup>

Como nos processos de oxidação do cicloexano é obtida uma maior quantidade de cicloexanol do que de cicloexanona, o álcool deve ser ainda convertido para a cetona, a menos que seja utilizado para outro fim. A conversão do cicloexanol para a cicloexanona pode ser feita sem a presença de catalisador sob temperaturas de 400-450°C ou sob condições mais brandas de reação com a opção de uma variedade de catalisadores.<sup>6</sup> Os mais utilizados são os catalisadores de cobre, como Cu-Mg e Cu-Zn-Al, sob temperaturas entre 220 e 280°C, que obtêm conversões de 50-60% de cicloexanol, com seletividades superiores a 99% para a cicloexanona.<sup>12</sup>

A segunda rota de produção de cicloexanona é feita pela hidrogenação do fenol, que pode ser realizada em fase líquida, catalisada por paládio sobre carbono ou alumina; ou na fase vapor, utilizando catalisadores de níquel.<sup>13</sup> Dos dois processos, o da fase líquida é o mais seletivo e requer menor quantidade de catalisador. No entanto, a conversão deve ser mantida em torno de 10% para se obter uma seletividade para a cicloexanona superior a 95%. Embora, este processo seja mais seletivo que a oxidação do cicloexano, é

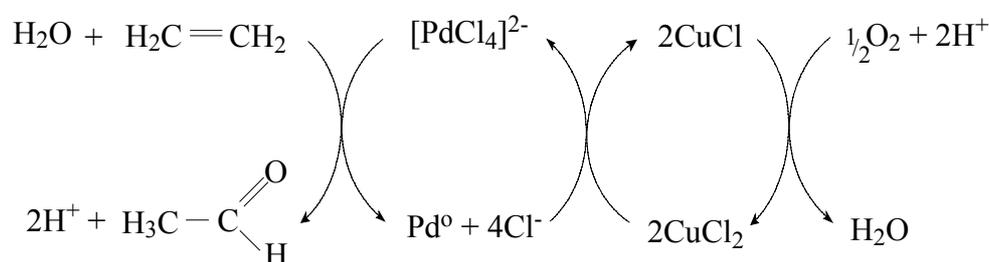
menos utilizado devido ao custo da matéria-prima ser mais alto que o do próprio produto.<sup>14</sup>

Um nova rota, desenvolvida por Asahi Chemical para a produção de cicloexanona, parte da hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno, com a subsequente hidratação do cicloexeno à cicloexanol e posterior desidrogenação deste para a cicloexanona.<sup>15,13</sup> O processo de hidrogenação parcial do benzeno utiliza como catalisador partículas não-suportadas de rutênio em um sistema bifásico água/benzeno. É importante a adição de  $ZnSO_4$ , que é quimicamente adsorvido pela superfície da partícula de rutênio, mudando a sua característica hidrofóbica para hidrofílica. Isto favorece a desorção do cicloexeno da superfície do catalisador, aumentando a sua seletividade. A reação obtém 48% de rendimento de cicloexeno para uma conversão de 60% de benzeno.<sup>15</sup> A hidratação do cicloexeno é realizada na presença de zeólita ZSM-5, com uma razão  $SiO_2/Al_2O_3$  maior que 20, fornecendo seletividades superiores a 99% para o cicloexanol.<sup>16,17</sup> A desidrogenação do cicloexanol utiliza catalisadores de cobre, conforme mencionado anteriormente.

## **1.2. Processo de Oxidação Wacker**

Uma vez que a hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno se apresenta bem desenvolvida, a oxidação Wacker do cicloexeno pode ser uma alternativa bastante interessante a ser estudada, a fim de tornar a produção de cicloexanona mais eficiente, viável e realizada em uma única etapa.

A reação foi descoberta no laboratório de pesquisa da Wacker-Chemie em 1956 e o processo industrial desenvolvido posteriormente em parceria com a Hoechst para a oxidação do etileno a acetaldeído.<sup>2</sup> O sistema Wacker clássico utiliza o conjunto catalítico PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub> em solução aquosa na presença de ar ou oxigênio. O Pd(II) é o catalisador do sistema, enquanto o Cu(II) funciona como reoxidante do Pd(0) e o oxigênio, por sua vez, regenera as espécies de Cu(II), conforme o ciclo catalítico mostrado na Figura 7.<sup>18</sup>

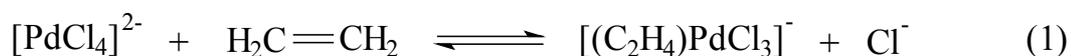


**Figura 7:** Esquema do ciclo catalítico para a oxidação Wacker do etileno.<sup>18</sup>

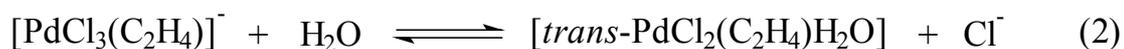
O processo utiliza pH inferior a 2,0 e a concentração de cloreto livre nunca inferior a 0,2 mol.L<sup>-1</sup>, assim a espécie de Pd(II) predomina em solução sob a forma do complexo [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>19</sup>

Um grande número de mecanismos foram propostos por diferentes autores, baseados em dados experimentais e tratamentos teóricos, porém ainda existem muitas dúvidas e controvérsias sobre vários detalhes do mecanismo.

Não há dúvidas, porém, de que o passo inicial corresponde à troca de um íon cloreto do complexo [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> por uma molécula de etileno<sup>9</sup>, conforme a Equação (1). Além do mais, já é bem conhecido que os complexos π Pd-olefina são bastante estáveis devido às ligações σ-dativa carbono-metal do orbital π e π-retrodativa metal-carbono para o orbital π\*.<sup>19</sup>

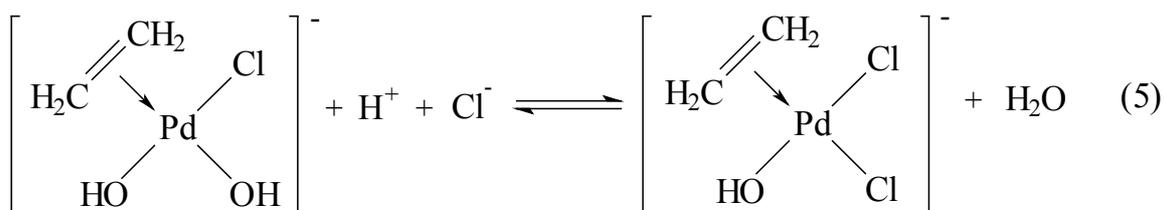
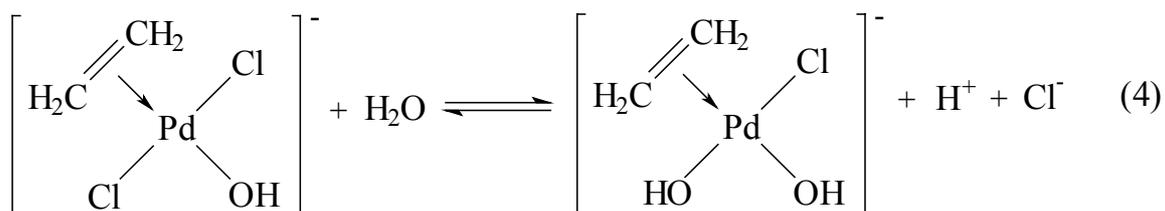


Alguns estudos mostraram que a ligação  $\sigma$  do metal com o etileno enfraquece a ligação com o cloro na posição *trans*.<sup>9</sup> Assim, numa solução ácida o íon cloreto seria facilmente substituído por uma molécula de água, com a subsequente dissociação de um próton, conforme as Equações (2) e (3).

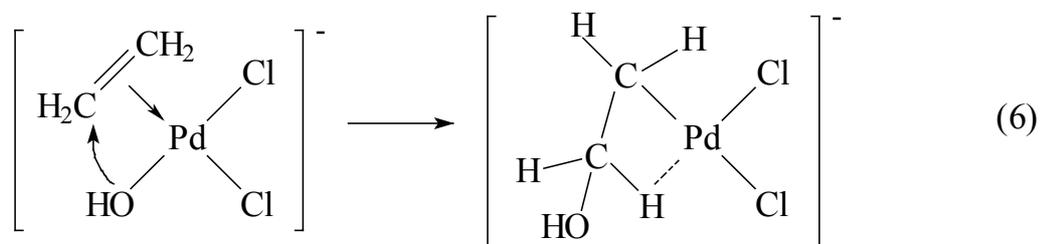


O ponto de maior discussão do mecanismo é a etapa de adição da hidroxila ao etileno: se ocorre a migração de uma hidroxila do complexo de paládio ou se o ataque se dá externamente, por uma molécula de água.

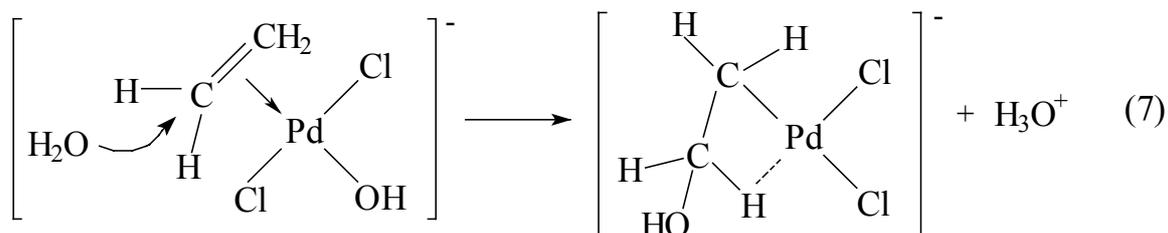
A migração do  $\text{OH}^-$  ligado ao paládio é baseada em estudos cinéticos, que mostraram que os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$  podem inibir e acelerar a reação.<sup>9,20</sup> Foi proposto que ocorre uma isomerização *trans-cis*, através da troca de mais um ligante cloro por uma molécula de água, seguida pela dissociação do  $\text{H}^+$ , mostrado na Equação (4). O efeito acelerador permitiria a troca da hidroxila na posição *trans* por um íon  $\text{Cl}^-$ , conforme a Equação (5).



O complexo  $[cis\text{-PdCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{OH}]$  é o que apresenta todos os pré-requisitos para a inserção do ligante hidroxila: a posição do  $\text{OH}^-$  bem próxima para uma interação com a olefina, a ativação da ligação  $\pi$  da olefina pelo enfraquecimento da ligação metal-olefina e a rotação da olefina devido à influência *trans* do cloro (Equação 6).<sup>9</sup>

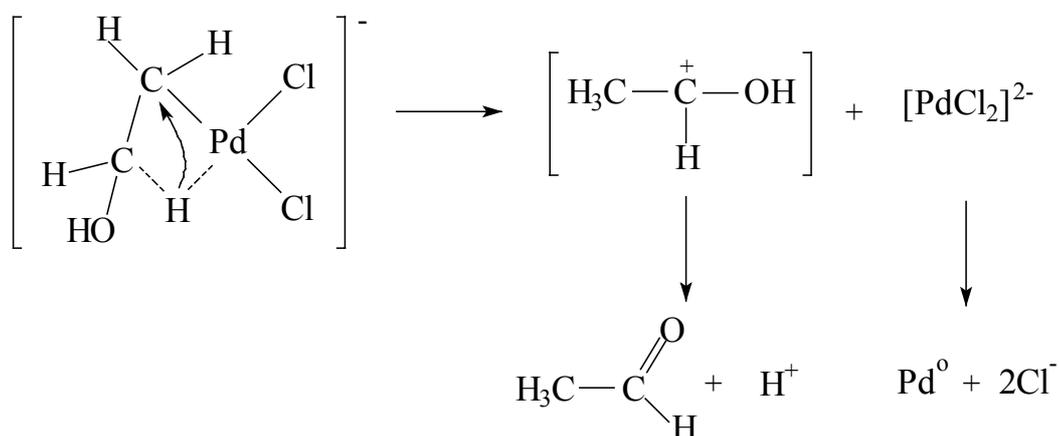


O ataque externo da água é consistente com estudos estereoquímicos utilizando *cis* ou *trans*  $\text{CHD}=\text{CHD}$ <sup>21,22</sup>, que explicam que a formação de um complexo  $[cis\text{-PdCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{OH}]$  teria a inibição de íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}^+$ , e por isso seria mais provável que o mecanismo ocorresse conforme Equação 7.<sup>9</sup>



Um aspecto importante que já foi constatado na oxidação Wacker é que nenhum dos hidrogênios do produto final provém do solvente. Em estudos realizados com  $\text{D}_2\text{O}$  em vez de  $\text{H}_2\text{O}$ , não foi observada a presença de deutério no produto final.<sup>9,23</sup> Isto evidencia que o hidrogênio é transferido de um carbono para o outro na esfera de coordenação do paládio, conforme mostrado na Figura 8.

Após a transferência do hidrogênio, um dos mecanismos mais aceitos<sup>9</sup> é a formação do carbocátion que daria origem ao acetaldeído pela saída do hidrogênio ácido da hidroxila, com a simultânea redução do Pd(II) a Pd(0).

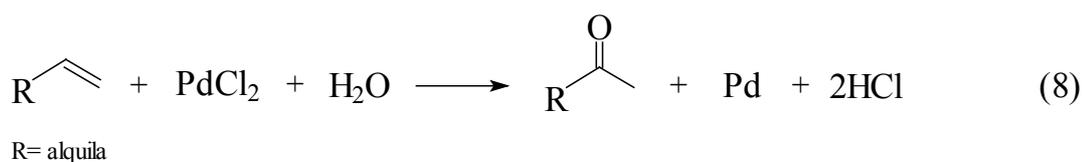


**Figura 8:** Esquema de reações prováveis na etapa final do mecanismo de oxidação Wacker do etileno: transferência do hidrogênio, formação do carbocátion, formação do acetaldeído e redução do Pd(II).<sup>9</sup>

Evidentemente, os íons cloreto apresentam um papel fundamental na estabilização dos complexos de cobre e de paládio. No entanto, a necessidade de uma alta concentração desses íons leva à formação de compostos clorados. No caso do etileno, podem ser formados, embora em pequenas quantidades, os subprodutos 2-cloroetanol, cloreto de etila, ácido acético e cloroacetaldeídos.<sup>24</sup>

A seletividade da oxidação Wacker do etileno é de 94% para o acetaldeído. A taxa de conversão depende do tipo de planta industrial utilizada:<sup>2</sup> (a) conversão de 45%, quando a reação e a regeneração do catalisador ocorrem em um único reator, utilizando O<sub>2</sub> como agente oxidante; ou (b) conversão total, quando a reação e a regeneração do catalisador são realizadas em dois reatores separadamente, e neste caso pode ser utilizado ar como oxidante. O segundo tipo de planta é bem mais vantajoso, embora exija um maior investimento de capital.

A reação Wacker pode ser aplicada a olefinas em geral ou compostos que contenham grupos olefínicos. Na oxidação de olefinas terminais, a oxidação é regioespecífica. O OH<sup>-</sup> se liga ao carbono segundo orientação Markovnikov, formando metil-cetonas, conforme Equação (8). Na oxidação de olefinas internas (ou dissubstituídas), a regioseletividade vai depender do efeito eletrônico dos grupos ligantes e da disponibilidade do átomo de hidrogênio alílico a dupla ligação, podendo formar produtos segundo orientação Markovnikov ou anti-Markovnikov.<sup>25,26</sup>



Entretanto, o sistema Wacker clássico, PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub>, mostrou ser efetivo somente na produção industrial de acetaldeído e acetona, a partir de etileno e propeno, respectivamente. Na oxidação de olefinas cíclicas e internas, tal sistema mostra baixas atividade e seletividade, conduzindo à formação de grande quantidade de compostos clorados.<sup>18</sup> Por esta razão, oxidações Wacker livres de cloreto têm sido intensamente estudadas através da implementação de novos reoxidantes no sistema catalítico tais como quinonas<sup>27</sup> e heteropoliácidos,<sup>28,29</sup> ou mesmo de novos complexos de paládio.<sup>30,31</sup> O meio reacional também tem sido objeto de estudo, a fim de tornar hábil a oxidação de olefinas maiores, pela adição de solventes orgânicos<sup>32,33</sup>, surfactantes<sup>34,35</sup>, ciclodextrinas<sup>36,37</sup> ou calixarenos<sup>38</sup> no meio aquoso.

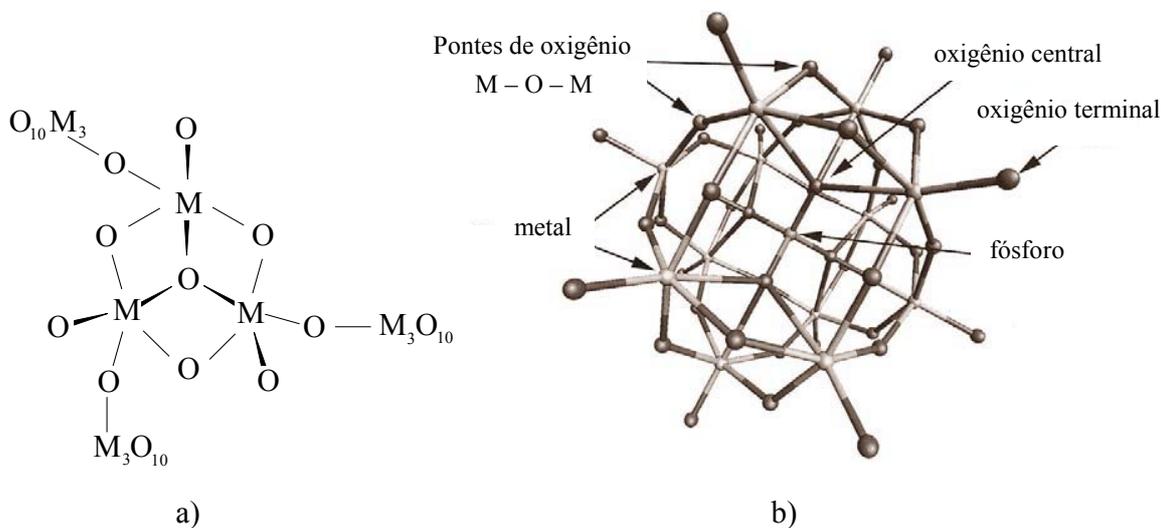
### 1.3. Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos (HPAs) têm se mostrado como a grande revelação em catálise dos últimos anos, devido à sua eficiência como catalisadores e cocatalisadores em diversos tipos de reações, inclusive em oxidações tipo Wacker livres de cloreto.<sup>28</sup> Além de eficientes oxidantes e fortes ácidos de Brønsted, os HPAs apresentam as vantagens de serem altamente solúveis em solventes polares e possuem grande estabilidade térmica e química sob condições extremas de reação. São compostos também bastante atrativos do ponto de vista econômico e ambiental.<sup>39</sup>

Os HPAs são compostos ácidos, constituídos por ânions polioxometalatos, que correspondem a octaedros de metal-oxigênio (MO<sub>6</sub>) ligados a um heteroátomo (P, Si, Ge, Sn, etc.). Os mais estudados e aplicados

em catálise são os heteropoliácidos que apresentam a estrutura de Keggin, cuja fórmula geral pode ser escrita como  $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$ , onde o heteroátomo (X) é normalmente  $P^{5+}$  ou  $Si^{4+}$  (mas pode ser também  $As^{+5}$  ou  $Ge^{4+}$ ), e o metal (M),  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $V^{5+}$ , entre outros.

A unidade básica de construção desses HPAs é um octaedro formado por um metal cercado por seis átomos de oxigênios ( $MO_6$ ); três desses octaedros se juntam de modo que cada um divide uma face com os outros dois, formando a estrutura secundária  $M_3O_{10}$  (Figura 9a), na qual um átomo de oxigênio é compartilhado pelos três átomos metálicos; é esse oxigênio que se liga ao heteroátomo. Quatro grupos  $M_3O_{10}$  circundam o heteroátomo em coordenação tetraédrica, e cada um deles compartilha os átomos de oxigênio dos vértices com os outros três, formando assim o HPA, cuja estrutura está mostrada na Figura 9b.<sup>40,41</sup>



**Figura 9.** a) O grupo  $M_3O_{10}$  da estrutura de Keggin para  $M = Mo^{+6}$ ,  $W^{+6}$ ,  $V^{+5}$ ; b) A estrutura de Keggin dos heteropoliácidos.

Existem alguns casos de isomeria (estruturas  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  e  $\epsilon$ ) da estrutura  $\alpha$  de Keggin quando um ou mais grupos de octaedros sofrem rotação de  $60^\circ$ . Essas estruturas são menos estáveis que o isômero  $\alpha$ , devido ao aumento da repulsão eletrostática entre os átomos metálicos de octaedros adjacentes. Na prática, somente o isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  foram observados, os outros são apenas possibilidades teóricas. A formação do isômero  $\alpha$  ou  $\beta$  depende do heteroátomo e das condições utilizadas na síntese. Quando o fósforo é o heteroátomo, o isômero  $\beta$  é muito instável e a tendência é a formação somente do isômero  $\alpha$ .<sup>42</sup>

Pode ocorrer também a isomeria de posição quando o HPA apresenta dois metais diferentes na sua composição, como por exemplo,  $H_6PMo_9V_3O_{40}$ . Os átomos de vanádio podem se localizar no mesmo grupo  $M_3O_{10}$  ou em grupos diferentes, sendo impossível de se controlar a posição que esses átomos irão ocupar na estrutura do HPA.<sup>43</sup>

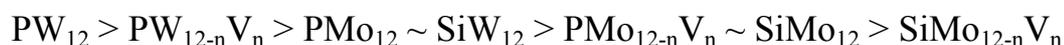
Os heteropoliácidos são bastante estáveis até temperaturas em torno de  $300-450^\circ C$ , dependendo da sua composição. HPAs de silício são mais estáveis que os de fósforo, e de tungstênio são mais estáveis que de molibdênio. A inserção de átomos de vanádio diminui a estabilidade da estrutura do HPA, tanto é que estruturas de Keggin contendo exclusivamente vanádio não foram observadas.<sup>28,43</sup>

O aumento do pH de uma solução de HPA também pode diminuir sua estabilidade. Os heteropoliácidos de fósforo com tungstênio ou molibdênio são estáveis a  $pH \leq 2$ . Acima desse valor eles podem sofrer hidrólise e formar estruturas lacunares de Keggin devido à perda de uma ou mais unidades de  $M=O$ .<sup>43</sup>

Os heteropoliácidos são altamente solúveis em água e solventes orgânicos polares, porém insolúveis em solventes apolares. A solubilidade segue a ordem:  $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n > \text{PMo}_{12} > \text{PW}_{12} > \text{SiMo}_{12}$ . No caso dos sais de HPA, a solubilidade depende do contra-íon: quanto mais mole o contra-íon, menos solúvel é o composto. Como por exemplo, os sais de amônio são menos solúveis que os sais de sódio.<sup>44</sup>

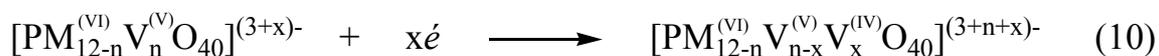
Outra característica importante é que os HPAs são ácidos de Brønsted muito fortes, sendo mais fortes que até mesmo alguns ácidos inorgânicos, como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou mesmo  $\text{HClO}_4$ . A alta acidez se deve às cargas negativas estarem deslocalizadas sobre um número muito maior de átomos de oxigênio no HPA. Assim, a carga efetiva sobre cada centro acceptor de prótons é muito menor do que em qualquer outro ácido, tornando muito menor a atração dos prótons pelo heteropoliânion.<sup>28,44</sup>

A acidez decresce na ordem:



Os HPAs de tungstênio são mais ácidos que os de molibdênio, e os de fósforo são mais ácidos que os de silício. De acordo com a teoria de atração eletrostática, o aumento da carga negativa total do ânion provoca uma diminuição na acidez, o que explica a menor acidez dos heteropoliácidos contendo  $\text{V}^{5+}$  em substituição a  $\text{W}^{6+}$  ou  $\text{Mo}^{6+}$ .

Além de ácidos de Brønsted fortes, os HPAs são também oxidantes fortes, capazes de participar de reações redox envolvendo mais de um elétron. Após serem reduzidos durante a reação de oxidação, eles podem ser reoxidados com oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio ou ozônio. A redução dos HPAs pode ser representada pelas Equações 9 e 10.<sup>43</sup>



M = Mo ou W,  $x \leq n$

Entretanto, processos envolvendo acima de 8 elétrons são questionáveis, pois experimentos demonstram que quando muito reduzido, o HPA perde a estrutura, e conseqüentemente a habilidade de ser reoxidado.<sup>45</sup>

Tanto o heteroátomo quanto os metais de transição influenciam o potencial de óxido-redução. Os potenciais redox dos HPAs de silício são menores que os de fósforo. Quanto aos metais, o potencial redox segue a ordem:  $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n > \text{PMo}_{12} > \text{PW}_{12}$ .<sup>46</sup> Na Tabela 1 estão mostrados os valores de potencial de redução de alguns heteropoliácidos.

**Tabela 1:** Potenciais de redução (relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio) para alguns heteropoliácidos.<sup>46</sup>

HPA	SiW <sub>12</sub>	PW <sub>12</sub>	SiMo <sub>12</sub>	PMo <sub>12</sub>	PMo <sub>11</sub> V	PMo <sub>9</sub> V <sub>3</sub>
E (V)	- 0,05	0,15	0,63	0,65	0,68	0,70

A ordem dos potenciais de oxidação é inversa à ordem de acidez, isto é, são mais facilmente oxidados aqueles que possuem a menor acidez de Brönsted. A fim de explicar esse comportamento, alguns autores<sup>46,47</sup> defendem que o HPA deve estar protonado para ser reoxidado pelo oxigênio molecular, liberando uma molécula de água. Essa idéia é coerente também com a forma pela qual o potencial de oxidação do HPA varia com o pH. O

potencial é maior, quanto menor o pH, pois o excesso de prótons desloca o equilíbrio de dissociação para as formas não ionizadas.<sup>48</sup>

Devido às suas propriedades físico-químicas, os HPAs têm sido muito estudados como catalisadores ou cocatalisadores em diversos tipos de reações. Uma das primeiras aplicações de HPAs em escala industrial foi na oxidação em fase gasosa de metacroleína a ácido metacrílico, utilizando  $(\text{NH}_4)_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  como catalisador. O processo foi patenteado em 1975, mas industrializado somente em 1982.<sup>49</sup> Várias outras reações têm sido pesquisadas com HPAs sólidos ou suportados em materiais tais como MCM-41,<sup>50</sup> sílica,<sup>51</sup> alumina<sup>52</sup> ou carvão.<sup>53</sup>

Em sistemas homogêneos os HPAs vêm sendo utilizados numa grande variedade de reações, oferecendo fortes opções de processos mais eficientes, “limpos” e menos corrosivos, comparados aos que utilizam ácidos minerais convencionais.<sup>28,49</sup> Por apresentarem alta solubilidade em solventes polares e serem insolúveis em hidrocarbonetos apolares, os heteropoliácidos podem ser aplicados em sistemas bifásicos, que são muito interessantes pela facilidade de separação do produto do meio reacional. Como exemplos de processos industriais que utilizam HPAs como catalisadores em sistemas bifásicos, podemos citar a hidratação do isobutileno a álcool t-butílico (para a posterior oxidação deste a ácido metacrílico) e a polimerização de tetraidrofurano (THF) em politetrametilenoglicol (PTMG). Estes processos além de eficientes, são considerados altamente “verdes”.<sup>43</sup>

Nos processos de oxidação Wacker, os heteropoliácidos têm revelado boa performance como cocatalisadores. Um sistema já testado em planta industrial, desenvolvido pela Catalytica para a oxidação do etileno, utiliza  $\text{PdCl}_2\text{-}[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$ .<sup>18,28</sup> Este sistema ainda não é totalmente livre de

cloreto, mas já utiliza uma concentração de  $\text{Cl}^-$  muito mais baixa do que no sistema Wacker convencional e consegue eliminar mais de 99% dos subprodutos clorados. No entanto, este sistema não é tão eficiente na oxidação de olefinas maiores. Várias pesquisas têm sido realizadas combinando heteropoliácidos com novos complexos, solventes e reoxidantes, a fim de garantir a estabilidade do paládio(II) e a alta velocidade da reação, na total ausência de cloreto.

#### 1.4. Oxidação Wacker do Cicloexeno

Utilizando o sistema Wacker convencional,  $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ , Takehira *et al.*<sup>33</sup> estudaram a oxidação do cicloexeno para a cicloexanona com álcool etílico ao invés de água e obtiveram, após 2 h de reação, 27% de conversão de cicloexeno, com seletividade de 70% para a cicloexanona. Não há comentários sobre a formação de produtos clorados mas ocorre a formação de subprodutos como 2-cicloexeno-1-ona e 3-etoxi-2-cicloexeno-1-ona.

Na oxidação Wacker do cicloexeno na ausência de cloreto, a utilização de heteropoliácidos se destaca como uma alternativa bastante interessante, mas que ainda não produziu resultados satisfatórios para uma aplicação em escala industrial. Yokota *et al.*<sup>54</sup> utilizaram o sistema  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{benzoquinona}/(\text{NH}_4)_x\text{H}_{3-x+n}\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$  e obtiveram 58% de rendimento em cicloexanona após 20 h de reação, com frequência de turnover de apenas  $0,6 \text{ h}^{-1}$ . Ogawa *et al.*<sup>55</sup>, utilizando o sistema  $\text{PdSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$ , obtiveram 85% de conversão de cicloexeno, com seletividade  $>99\%$  para a cicloexanona, mas a frequência de turnover ainda é muito baixa ( $6 \text{ h}^{-1}$ ). Miller

e Wayner<sup>56</sup> estudaram o sistema Pd(OAc)<sub>2</sub>/benzoquinona, e obtiveram 100% de conversão em cicloexanona em 1 h de reação (frequência de turnover de 100 h<sup>-1</sup>), no entanto a quantidade de benzoquinona empregada foi praticamente a mesma que a de cicloexanona produzida. Os melhores resultados na oxidação Wacker do cicloexeno, livre de cloreto, foram publicados por Kim *et al.*<sup>57</sup>, que utilizaram o sistema catalítico Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CuSO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> em solução aquosa de acetonitrila, a 80°C e 10 bar de O<sub>2</sub>, e obtiveram 49% de conversão, com 97% de seletividade para a cicloexanona (frequência de turnover de 173 h<sup>-1</sup>). Entretanto, até o momento, não foi publicado mais nenhum estudo sobre esse sistema.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a oxidação Wacker do cicloexeno para a cicloexanona, na ausência de cloreto, utilizando o sistema catalítico  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  em solução aquosa de acetonitrila, a fim de torná-lo mais eficiente e seletivo. Isto tornaria o processo uma alternativa atraente para a substituição dos métodos atuais de produção de cicloexanona. A oxidação será efetuada na presença de ar sintético e peróxido de hidrogênio. Serão feitos estudos sobre a influência de variáveis como a temperatura, a pressão de ar, o tempo de reação, o solvente e a proporção dos componentes do sistema catalítico. Além disso, será avaliada a performance do sistema catalítico utilizando outros heteropoliácidos que possuem a estrutura de Keggin, como os que contêm vanádio e tungstênio.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes utilizados

- Acetato de Etila (p.a., Merck)
- Acetonitrila (99,8%, EM Science)
- Ácido clorídrico (37%, Merck)
- Ácido sulfúrico concentrado (96%, Merck)
- Ar Sintético (O<sub>2</sub> 20±0,5%, N<sub>2</sub> 80±0,5%, White Martins)
- Cicloexano (>99%, cedido pela Nitrocarbono S.A.)
- Cicloexeno (>99%, Merck)
- Ciclooctano (>99%, Aldrich)
- Cloreto de amônio (p.a., Vetec)
- Dimetilformamida (p.a., Merck)
- Éter etílico (p.a., Ecibra)
- Fosfato de sódio bibásico heptaidratado (p.a., Synth)
- Metavanadato de sódio (>98%, GPR)
- Molibdato de sódio diidratado (p.a., Synth)
- Nitrato de paládio diidratado (99,9%, Strem Chemicals)
- Peróxido de hidrogênio (70%, Peróxidos do Brasil)
- Sulfato cúprico pentaidratado (p.a., Cinética Química)
- Sulfato de magnésio anidro (p.a., Synth)
- Tetraidrofurano (p.a., Merck)
- Tungstato de sódio (99%, Aldrich)

Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

### 3.2 Síntese dos Heteropoliácidos

Foram sintetizados os seguintes heteropoliácidos:

- ácido dodecamolibdofosfórico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ),
- ácido undecamolibdovanádiofosfórico ( $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ ),
- ácido nonamolibdotrivanadiofosfórico ( $\text{H}_6\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}$ ),
- ácido dodecatungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ),
- ácido hexamolibdohexatungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ )
- ácido nonanonatungstotrivanadiofosfórico ( $\text{H}_6\text{PV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ ).

Os heteropoliácidos foram preparados a partir dos sais: fosfato ácido de sódio ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), molibdato de sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) e metavanadato de sódio ( $\text{NaVO}_3$ ). Os sais foram utilizados em quantidades estequiométricas de acordo com a composição do HPA, conforme mostrado na Tabela 2. Somente o sal de vanádio foi utilizado com um excesso de 20%.

**Tabela 2:** Quantidades de sais utilizados para a síntese de 25 mmol de cada heteropoliácido.

	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{Na}_2\text{WO}_4$ (mmol)	$\text{NaVO}_3$ (mmol)
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	25	300	---	---
$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	25	275	---	30
$\text{H}_6\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}$	25	225	---	90
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	25	---	300	---
$\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$	25	150	150	---
$\text{H}_6\text{PV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$	25	---	225	90

Na preparação de cada HPA, os sais foram dissolvidos separadamente, de modo que a quantidade total de água utilizada não ultrapassasse 300 mL para uma formulação de 25 mmol do HPA. As soluções foram então misturadas e, em seguida, o meio acidificado até pH 2 com cerca de 11 mL (0,18 mol) de ácido sulfúrico concentrado. A solução acidificada foi deixada sob refluxo por 1 h e depois resfriada até a temperatura ambiente. O HPA foi extraído em funil de separação com 250 mL de éter etílico e simultânea adição de cerca de 60 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Depois de evaporado o éter, o HPA foi recristalizado em água e seco a 50°C sob pressão reduzida por 24 horas.

### 3.3 Caracterização dos Heteropoliácidos

Os HPAs foram caracterizados por difratometria de raios-X, espectrometria de emissão ótica e por análise termogravimétrica (TGA).

A estrutura dos HPAs foi determinada por difratometria de raios-X em um aparelho Shimadzu XRD6000, utilizando os sais de amônio dos HPAs. Os sais de amônio foram preparados pela adição de solução saturada de cloreto de amônio a pequenas quantidades de HPA. Após a precipitação, os sais foram lavados com água gelada e secos a 50°C sob pressão reduzida por 24 horas.

A composição dos HPAs foi determinada por espectrofotometria de emissão ótica por plasma com acoplamento induzido – aparelho Perkin Elmer 3000DV. Foram feitas soluções dos heteropoliácidos em HCl 1M e construídas curvas de calibração para análise de P, Mo, W e V a partir de soluções dos seus respectivos sais em HCl 1 M, na faixa de 0,1 a 20 ppm.

As análises termogravimétricas foram realizadas no aparelho TA-instruments modelo 2050.

### 3.4 Reações de Oxidação

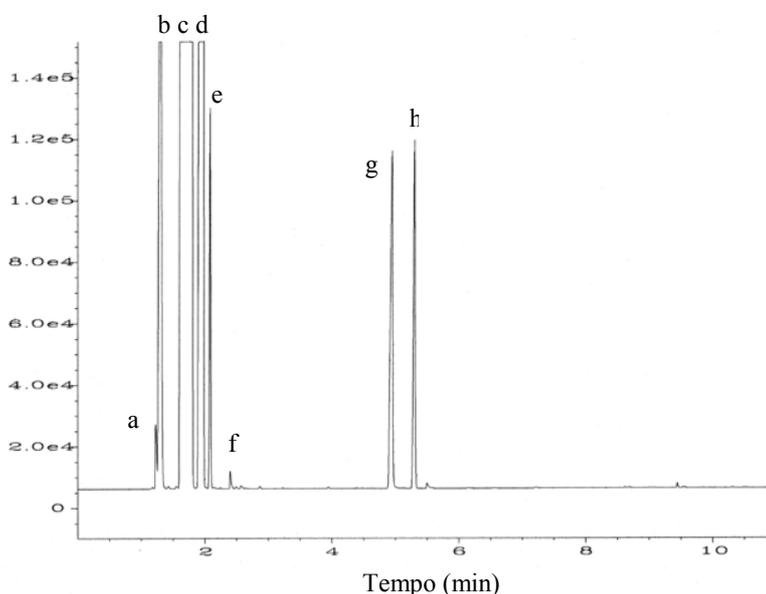
As reações foram realizadas em autoclave Parr modelo 4565 de 100 cm<sup>3</sup>, equipada com copo de Teflon®, agitação mecânica, manômetro e sistema controlador de temperatura. Numa reação típica foram dissolvidos  $3,74 \cdot 10^{-2}$  g (0,14 mmol) de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,  $1,40 \cdot 10^{-1}$  g (0,56 mmol) de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O e 1,10 g (0,56 mmol) do HPA em 15 mL de solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3% (pH 2) e 7,5 mL de acetonitrila, que foram colocados no reator juntamente com 3,70 g (45 mmol) de cicloexeno e 1,70 g de ciclooctano (padrão interno para a cromatografia).

O reator foi pressurizado com ar sintético. Em seguida, foi submetido a uma agitação de 150 rpm e aquecido até a temperatura de 80°C. Após cerca de 15-20 min, o sistema alcançou 80°C e aumentou-se a rotação para 600 rpm, indicando o início do tempo da reação. Após o término, o reator foi colocado em banho de gelo e resfriado até a temperatura ambiente. A fase orgânica foi separada por extração com cicloexano (5x15mL) e éter etílico (1x20mL). A fase etérea foi destilada em um microdestilador e depois combinada às de cicloexano. Essa mistura foi seca com sulfato de magnésio anidro. Posteriormente, uma alíquota de 1 mL foi diluída com acetato de etila p.a. e analisada por cromatografia gasosa utilizando um equipamento HP5890 com detector por ionização em chama e uma coluna HP-5 (25 m x 0,20 mm x 0,33 μm) nas seguintes condições: volume injetado de 0,5 μL; pressão do gás de arraste (nitrogênio) de 10 psi; *split* de 20 mL.min<sup>-1</sup> e temperatura programada de 40°C por 2,5 min, 25°C.min<sup>-1</sup> até 70°C (constante por 1 min), 30°C.min<sup>-1</sup> até 230°C (constante por 1 min). Um cromatograma típico está mostrado na Figura 2.

Foram feitas reações variando-se o tempo de reação, a pressão de ar, a temperatura, o solvente, a quantidade de acetonitrila e a proporção dos componentes sistema catalítico.

Além disso, foram realizadas também reações com  $H_2O_2$  ao invés de ar sintético. Todos os reagentes foram colocados na autoclave Parr conforme descrito acima para as reações com ar sintético. No entanto, antes da autoclave ser fechada, foram adicionadas 3,30 g de peróxido de hidrogênio 70% (70 mmol). Não houve qualquer pressurização com ar sintético e o sistema foi submetido a uma agitação de 150 rpm e aquecido até  $80^\circ C$ . A  $80^\circ C$ , a agitação foi aumentada para 600 rpm, indicando o início do tempo da reação. As etapas seguintes de extração e análise cromatográfica foram realizadas da mesma maneira que com ar sintético.

A maioria das reações foram realizadas em duplicatas ou triplicatas.



**Figura 10:** Cromatograma típico da reação. a) etanol (presente no éter); b) éter e acetonitrila; c) acetato de etila; d) cicloexano; e) cicloexeno; f) propionato de etila (presente no acetato de etila); g) cicloexanona; h) ciclooctano.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese dos Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos foram preparados segundo o método de Polotebnova *et al.*<sup>58</sup>, diferindo apenas na utilização de 20% de excesso de vanádio, com o objetivo de garantir a introdução dos átomos de vanádio na estrutura do HPA, o que, segundo Tsigdinos e Hallada<sup>59</sup>, não ocorre de modo tão fácil como para os átomos de molibdênio e de tungstênio. O controle do pH e o período de refluxo são fatores importantes para a obtenção da estrutura desejada e para evitar a formação de outros isômeros.

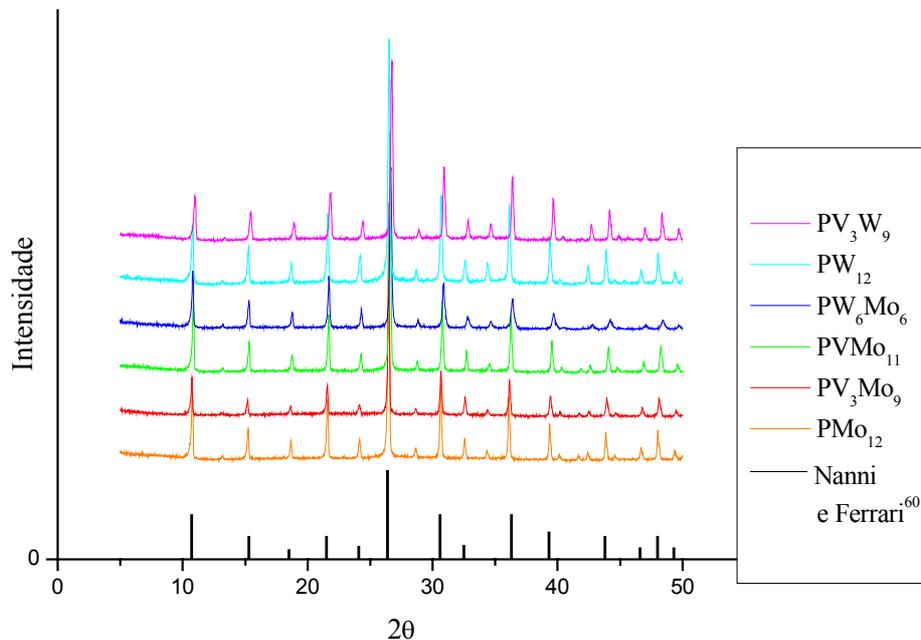
O rendimento das reações foi em torno de 90% para os heteropoliácidos  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_3PW_{12}O_{40}$  e  $H_3PW_6Mo_6O_{40}$  e de 75% para  $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ ,  $H_6PV_3W_9O_{40}$  e  $H_4PV_1Mo_{11}O_{40}$ . O rendimento mais baixo na síntese do heteropoliácido de vanádio se deve, provavelmente, à maior dificuldade de incorporação dos átomos de vanádio na estrutura. Além disso, HPAs contendo vanádio são mais solúveis em água, o que torna mais difícil a sua total extração com éter.

### 4.2 Caracterização dos Heteropoliácidos

#### 4.2.1 Difratomia de raios-X

Para se verificar a estrutura dos HPAs sintetizados, foram realizadas análises por difratometria de raios-X. Assim, foram preparados os sais de amônio dos heteropoliácidos para que os difratogramas destes pudessem ser

comparados com o difratograma construído a partir dos dados de distâncias e intensidades referentes à estrutura de Keggin do sal de amônio do  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , apresentados num estudo realizado por Ferrari e Nanni.<sup>60</sup>



**Figura 11.** Difratogramas de raios-X dos sais de amônio dos heteropoliácidos sintetizados e o difratograma simulado segundo dados de Nanni e Ferrari<sup>60</sup> para o sal  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Conforme podemos observar na Figura 11, os difratogramas apresentaram todos os picos esperados para um HPA com a estrutura de Keggin. O difratograma dos heteropoliácidos de formulação mista são semelhantes aos de molibdênio ( $\text{PMo}_{12}$ ) e de tungstênio ( $\text{PW}_{12}$ ), indicando que houve uma perfeita acomodação entre os diferentes átomos metálicos na estrutura cristalina.

## 4.2.2 Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

A espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado é potencialmente uma das técnicas de maior sensibilidade para a determinação quantitativa de metais em solução. A Tabela 3 mostra a proporção molar de átomos desejada e a determinada por espectroscopia de emissão ótica.

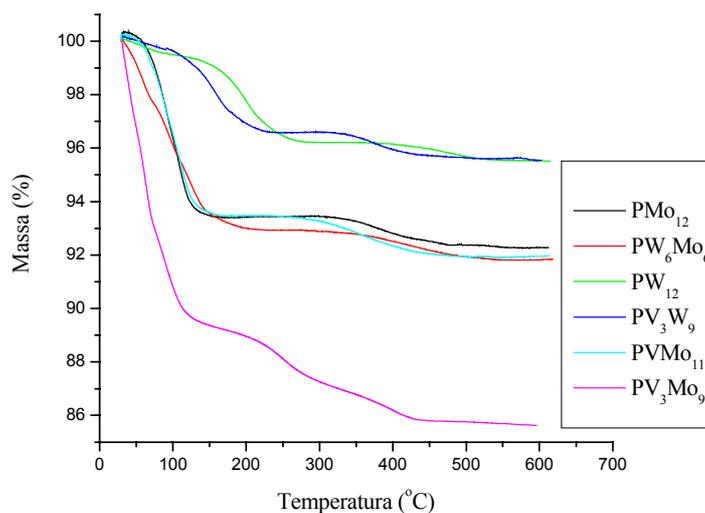
**Tabela 3.** Fórmulas moleculares obtidas para os heteropoliácidos sintetizados.

<b>Heteropoliácido desejado</b>	<b>Proporção molar obtida</b>
$\text{PMo}_{12}$	$\text{PMo}_{12,4}$
$\text{PW}_{12}$	$\text{PW}_{12,2}$
$\text{PW}_6\text{Mo}_6$	$\text{PW}_{6,3}\text{Mo}_{5,8}$
$\text{PVMo}_{11}$	$\text{PVMo}_{10,5}$
$\text{PV}_3\text{Mo}_9$	$\text{PV}_{2,8}\text{Mo}_{9,5}$
$\text{PV}_3\text{W}_9$	$\text{PV}_{2,6}\text{W}_{9,2}$

A proporção molar obtida foi bem próxima da desejada para todos os HPAs, mostrando que o método utilizado para a síntese foi eficiente. Para os HPAs que possuem dois metais diferentes em sua estrutura, a fórmula representa apenas uma média da proporção total entre os átomos, pois não é possível controlar-se o número de átomos de cada metal que são inseridos em uma unidade de Keggin. Por exemplo, para o  $\text{PV}_3\text{Mo}_9$ , a maioria das estruturas terá três átomos de vanádios, porém, podem ser obtidas estruturas contendo de 0 a 6 átomos de vanádio, conforme uma distribuição de Gauss.<sup>61</sup>

### 4.2.3 Análise Termogravimétrica

Após a secagem sob pressão reduzida por cerca de 24 horas, os HPAs foram submetidos à análise termogravimétrica para se determinar a quantidade de água de cristalização contida em cada um. Os termogramas das amostras dos heteropoliácidos estão mostrados na Figura 12.



**Figura 12.** Termogramas dos heteropoliácidos sintetizados.

Os heteropoliácidos perdem a água de cristalização até cerca de 100°C, e a partir de aproximadamente 350°C começam a se decompor, liberando P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> até a formação do produto final MoO<sub>3</sub> e/ou WO<sub>3</sub>. Somente o heteropoliácido PV<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub> começou a se decompor já em cerca de 250°C. Esse HPA foi sintetizado novamente, mas o termograma apresentou o mesmo perfil, indicando ser realmente o mais instável termicamente.

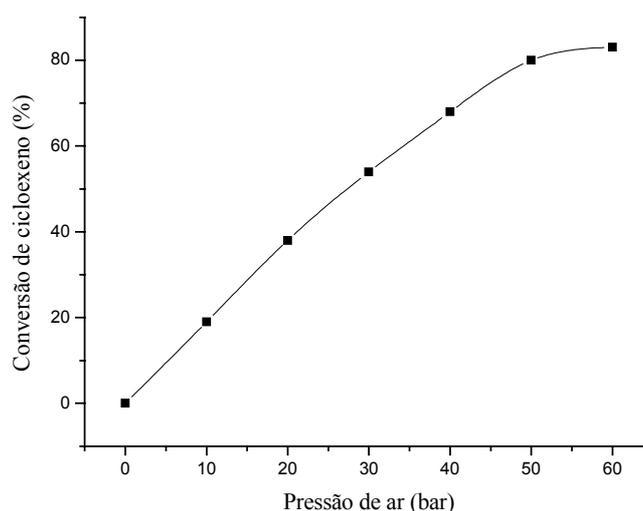
Os heteropoliácidos apresentaram as seguintes quantidades de água de cristalização: H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.7H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.7H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>PW<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>40</sub>.10H<sub>2</sub>O, H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>.7H<sub>2</sub>O, H<sub>6</sub>PV<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>.5H<sub>2</sub>O e H<sub>6</sub>PV<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub>O<sub>40</sub>.12H<sub>2</sub>O.

### 4.3 Oxidação do Cicloexeno

O estudo da oxidação Wacker do cicloexeno para a cicloexanona foi realizado, inicialmente, utilizando o sistema catalítico  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  na presença de ar sintético. Foi estudada a influência da pressão de ar, da temperatura, do solvente, do tempo de reação e da proporção dos componentes do sistema catalítico. Posteriormente, foram testados também os outros heteropoliácidos sintetizados e realizadas reações com peróxido de hidrogênio.

#### 4.3.1 Variação da Pressão de Ar

No estudo da influência da pressão de ar sobre a reação utilizando o sistema  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , foram realizadas reações de 1 h sob diferentes pressões de ar sintético, e a curva obtida está apresentada na Figura 13.



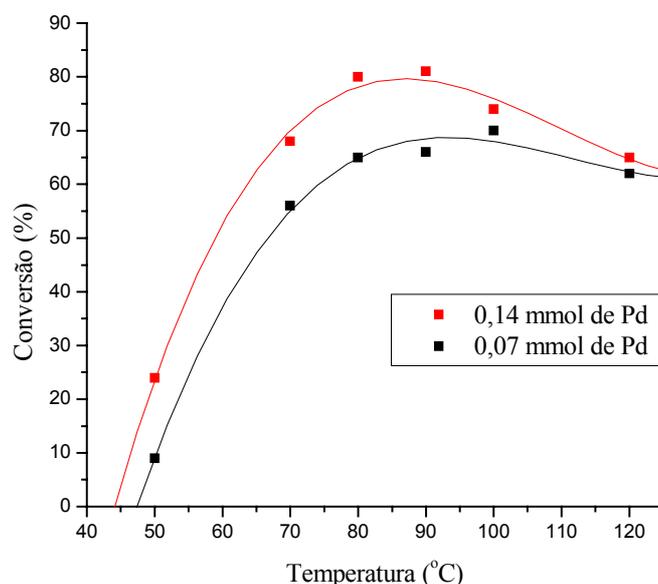
**Figura 13.** Conversão de cicloexeno em função da pressão de ar sintético. Sistema  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (0,14:0,56:0,56) a  $80^\circ\text{C}$ . Tempo de reação: 1h.

A conversão de cicloexeno apresentou um aumento linear com a pressão até 50 bar, apresentando uma relação de primeira ordem com relação ao oxigênio. Sob pressão de 50 bar de ar foi obtida uma conversão de 80%. Acima disso, o aumento da pressão não exerceu mais efeito sobre a reação, indicando uma saturação de oxigênio no sistema. Sob pressão de 60 bar, a conversão aumenta apenas para 83%. A seletividade da reação não foi alterada com o aumento da pressão, permanecendo >99% para a cicloexanona em toda a faixa estudada. Após o término dos experimentos com 50 e 60 bar, foi verificada uma perda de cerca de 5 bar de ar, indicando que aproximadamente metade do oxigênio foi consumido.

Comparando os resultados que foram obtidos utilizando 50 bar de pressão de ar (conv. 80%, *turnover* 260), com os obtidos por Kim *et al.*<sup>57</sup> utilizando 10 bar de O<sub>2</sub> (conv. 49%, *turnover* 166), podemos observar que, para um mesmo tempo de reação, a conversão de cicloexeno teve um aumento de 30% e a seletividade para cicloexanona também foi favorecida (de 97% para >99%). Supondo, a princípio, que a alta pressão de ar seria a responsável pelo aumento da velocidade da reação, repetimos a mesma reação utilizando 10 bar de O<sub>2</sub> ao invés de 50 bar de ar sintético. No entanto, o resultado foi a obtenção de uma conversão muito similar (78%). Assim, descartada a primeira hipótese, analisamos os dois sistemas e observamos que a maior eficiência seria devido a uma maior quantidade de oxigênio molecular presente em nosso sistema, e que nos experimentos de Kim *et al.*<sup>57</sup> não havia quantidade de oxigênio suficiente para a reação. Para um mesmo tamanho de reator, usamos somente metade das quantidades de reagentes utilizadas por Kim *et al.*<sup>57</sup>. Portanto, usando a mesma pressão de O<sub>2</sub> (10 bar), temos uma quantidade muito maior de oxigênio dentro do sistema.

### 4.3.2 Variação da Temperatura

Foram realizadas reações a diferentes temperaturas, sob a pressão de 50 bar de ar e utilizando o sistema  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  nas proporções 0,14:0,56:0,56 e 0,07:0,56:0,56. A dependência da conversão com relação à temperatura está mostrada na Figura 14, para ambas as proporções.



**Figura 14.** Conversão de cicloexeno em função da temperatura. Sistema  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  dissolvido em acetonitrila/água 1:2, utilizando 50 bar de ar sintético. Tempo de reação: 1 h.

Até 90°C, o comportamento de ambas as curvas foi semelhante. Não se observa um aumento significativo na conversão entre 80°C e 90°C. Na reação utilizando 0,07 mmol de Pd, a 100°C, observamos um pequeno aumento para 70%, enquanto que, na reação com o dobro de paládio, a conversão já começa a diminuir nessa temperatura. As temperaturas mais altas geram alguma instabilidade no sistema levando a uma diminuição da atividade catalítica. Esse efeito é mais pronunciado nas reações que apresentam a maior

concentração de paládio, e se deve, provavelmente, a alguma decomposição do complexo cataliticamente ativo, com a formação de paládio metálico. A ocorrência de alterações no sistema é bem visível após o término da reação, pelo escurecimento e aumento da viscosidade da fase aquosa, onde se encontra o sistema catalítico.

#### 4.3.3 Estudo da Influência do Solvente

O sistema catalítico foi estudado na presença de outros solventes no lugar da acetonitrila. Foram testados tetraidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) e acetato de etila. Os resultados de conversão e as quantidades de cicloexanona obtida e de cicloexeno recuperado estão mostrados na Tabela 4.

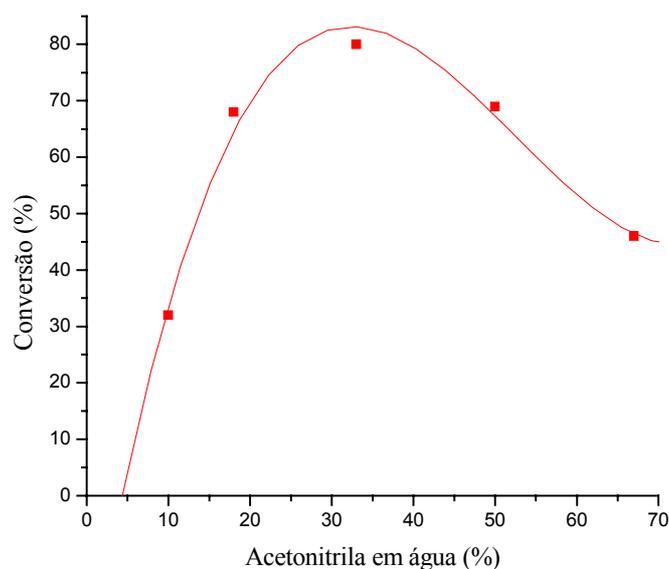
**Tabela 4.** Resultados da oxidação do cicloexeno utilizando diferentes solventes orgânicos (33%) em fase aquosa. Pd:Cu:PMo<sub>12</sub> = 0,14:0,56:0,56. Pressão de 50 bar de ar sintético e temperatura de 80°C.

Solvente	Cicloexeno <sup>a</sup> (mmol)	Cicloexanona (mmol)	Conversão (%)
Acetonitrila	9,0	36,5	80
THF	36,8	3,2	6,7
DMF	38,0	1,7	3,5
Acetato de Etila	38,5	1,5	3,2

<sup>a</sup> quantidade de cicloexeno recuperado.

Os resultados mostram a grande importância da acetonitrila no meio reacional. Provavelmente, a acetonitrila forma complexos estáveis com o paládio, de modo a deixá-lo numa forma cataliticamente ativa e evitar a precipitação de paládio metálico.

Foi feito um estudo variando-se a concentração de acetonitrila em água (a pH 2), de modo que se obteve a curva mostrada na Figura 15.



**Figura 15.** Conversão de cicloexeno em função da porcentagem de acetonitrila na solução, utilizando  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  a  $80^\circ\text{C}$  e 50 bar de pressão de ar. Tempo de reação: 1h.

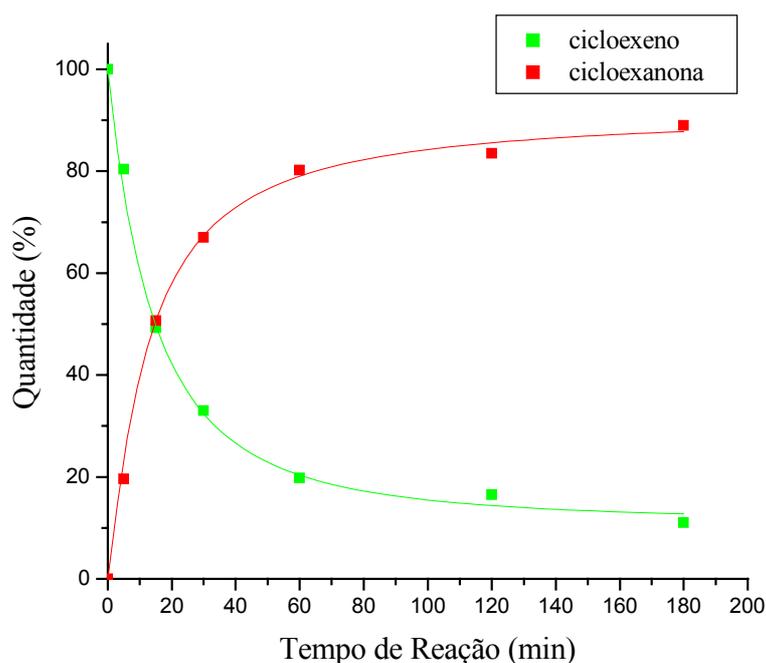
Podemos observar que o emprego de concentrações maiores que 33% de acetonitrila provocam uma diminuição da conversão de cicloexeno. Isto enfatiza a necessidade de uma grande quantidade de água na reação, que além do papel de nucleófilo, é também importante na dissolução do conjunto catalítico.

A redução de 33% para 18% de acetonitrila provoca uma queda de cerca de 10% na conversão. Todavia, a utilização de apenas 18% de acetonitrila não deixa de ser atraente do ponto de vista ambiental por empregar

muito menos solvente. No entanto, para que a reação atinja a sua máxima eficiência a proporção ideal de acetonitrila/água é de 1:2 (33% de acetonitrila).

#### 4.3.4 Acompanhamento Cinético da Reação

Foi realizado um acompanhamento cinético da reação utilizando o sistema  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (0,14:0,56:0,56) dissolvido em acetonitrila/água 1:2, sob a pressão de 50 bar de ar sintético e  $80^\circ\text{C}$ . A curva obtida está mostrada na Figura 16 e os valores de conversão e número de *turnover* podem ser visualizados na Tabela 5.



**Figura 16.** Quantidade de cicloexeno consumido e de cicloexanona produzida em função do tempo de reação. Sistema  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (0,14:0,56:0,56) dissolvido em acetonitrila/água 1:2, 50 bar de ar sintético e  $80^\circ\text{C}$ .

**Tabela 5.** Valores de conversão de cicloexeno e número de *turnover* obtidos pelo acompanhamento cinético da reação.

Tempo (min)	Cicloexeno (mmol)	Cicloexanona (mmol)	Conversão (%)	Número de <i>Turnover</i>	Freq. de <i>Turnover</i> (h <sup>-1</sup> )
5	36,0	9,0	20	64	771
15	22,2	22,8	50	163	652
30	14,8	30,0	67	214	428
60	9,0	36,4	80	260	260
120	7,5	38,2	84	273	137
180	5,0	40,6	89	290	97

Podemos observar que a oxidação do cicloexeno, nestas condições, é uma reação bastante rápida. Em apenas 15 minutos ocorreu a produção de 22,8 mmol de cicloexanona, o que corresponde a uma conversão de 50% de cicloexeno (*turnover* de 163). Após uma hora, a reação já estava praticamente completa, alcançando uma conversão de 80% e *turnover* de 260. Após três horas, a conversão chegou a 89%, com *turnover* de 290.

Além de bastante eficiente, o sistema catalítico mostrou ser altamente seletivo para a cicloexanona (>99%) em todos os tempos de reação. A frequência de *turnover*, que é inicialmente alta (771 h<sup>-1</sup>), diminui rapidamente com o tempo pelo alcance do equilíbrio da reação e pela formação de paládio metálico.

#### 4.3.5 Variação da Proporção dos Componentes do Sistema Catalítico

Para uma melhor análise do sistema e na tentativa em se diminuir a quantidade de catalisador, foram realizadas algumas reações de 1 h, sob pressão de 50 bar e 80°C, variando-se as quantidades dos componentes do sistema catalítico, conforme a Tabela 6.

**Tabela 6.** Influência da proporção dos componentes do sistema catalítico na conversão de cicloexeno e na frequência de *turnover* comparados com valores da literatura<sup>57</sup>.

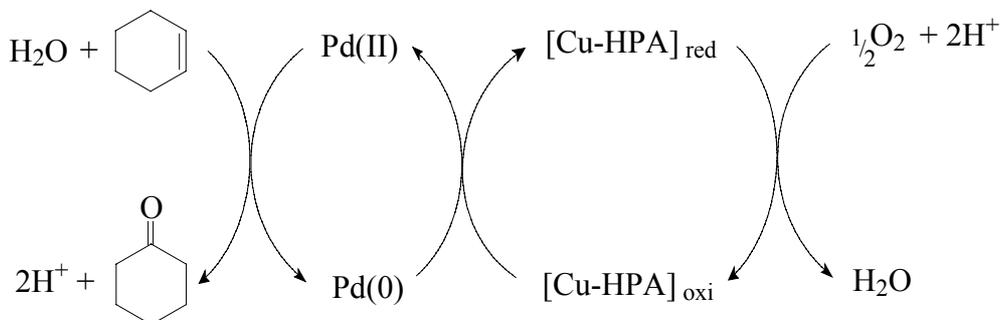
#	Pd:Cu:PMo <sub>12</sub> (mmol)	Cicloexeno <sup>a</sup> (mmol)	Cicloexanona (mmol)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Conv. (S <sup>b</sup> ) (%)	Conv. (S <sup>b</sup> ) Lit. <sup>57</sup> (%)
1	0,14 : 0,56 : 0,56	8,5	36,5	260	80 (>99)	49 (97)
2	0,14 : 0,28 : 0,28	11,0	34,0	242	76 (98)	47 (94)
3	0,14 : 0,14 : 0,14	24,2	17,0	121	42 (97)	---
4	0,14 : 0,28 : 0	34,6	7,8	56	18 (98)	13 (50)
5	0,14 : 0 : 0,28	34,5	7,5	53	18 (98)	6 (96)
6	0,07 : 0,56 : 0,56	15,5	28,0	400	65 (97)	---
7	0,07 : 0,28 : 0,28	16,5	25,7	367	62 (96)	---
8	0,07 <sup>c</sup> : 0,56 : 0,56	20,8	21,0	300	53 (95)	---

<sup>a</sup>Quantidade de cicloexeno que não reagiu. <sup>b</sup>Seletividade para cicloexanona. <sup>c</sup>Pd(OAc)<sub>2</sub>.

Conforme mostrado anteriormente, a Reação 1 na qual se utilizou a proporção Pd:Cu:PMo<sub>12</sub> 0,14:0,56:0,56 permitiu uma conversão de 80%, com frequência de *turnover* de 260. Reduzindo em 50% as quantidades dos reoxidantes, sulfato de cobre e PMo<sub>12</sub>, foi observada uma queda de apenas 4% na conversão e a seletividade continuou alta (Reação 2). Já a utilização de uma proporção 0,14:0,14:0,14 (Reação 3), apresentou uma queda de cerca de 50% na conversão de cicloexeno com relação à reação 1.

A utilização de somente sulfato de cobre ou de PMo<sub>12</sub> (Reações 4 e 5), como reoxidante do paládio, resulta numa grande diminuição da conversão de cicloexeno, o que mostra que a presença de ambos é importante para a eficiência do sistema. Isto confirma os estudos realizados por Kim *et al.*<sup>57</sup> que mostraram que a interação entre o cobre e o heteropoliácido (HPA) é

fundamental para a reoxidação do Pd(0) a Pd(II), propondo que o ciclo catalítico seja escrito conforme o esquema mostrado na Figura 17.



**Figura 17.** Esquema do ciclo catalítico da reação.<sup>57</sup>

A fim de se dobrar a razão cicloexeno/Pd, foi feita a redução da quantidade de paládio pela metade (Reações 6 e 7), e foram obtidos resultados bastante satisfatórios, pois houve uma diminuição de somente 15% na conversão de cicloexeno e um aumento da frequência de *turnover* para 400 h<sup>-1</sup>.

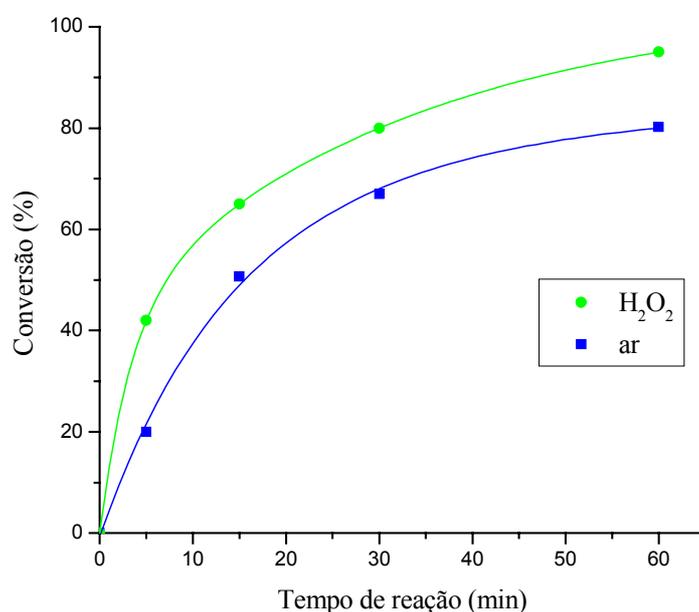
A Reação 8 foi testada com acetato de paládio, Pd(OAc)<sub>2</sub>, ao invés do nitrato, e o resultado foi uma diminuição de mais de 10% na conversão. Isto se deve provavelmente, a uma menor dissociação deste sal no meio reacional.

Os valores de conversão e de seletividade obtidos foram bem mais altos, comparados aos resultados de Kim *et al.*<sup>57</sup>, provavelmente devido ao maior volume de oxigênio utilizado em nossos experimentos, e que mostra ser fundamental para fornecer altas conversões de cicloexeno e alta seletividade para a cicloexanona.

### 4.3.6 Reações com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Diferentes Heteropoliácidos

A fim de se testar a performance do sistema com outro oxidante e aumentar a quantidade de oxigênio disponível no sistema catalítico, foram feitas reações utilizando peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ao invés de ar sintético. Embora a utilização de ar como oxidante seja mais econômica, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também pode ser uma opção interessante, pois apresenta uma elevada quantidade de oxigênio ativo e é um oxidante “limpo”, formando apenas água como subproduto.

A oxidação do cicloexeno utilizando Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CuSO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> com peróxido de hidrogênio foi bem mais rápida do que com ar sintético. As curvas obtidas para ambos oxidantes podem ser observadas na Figura 18.

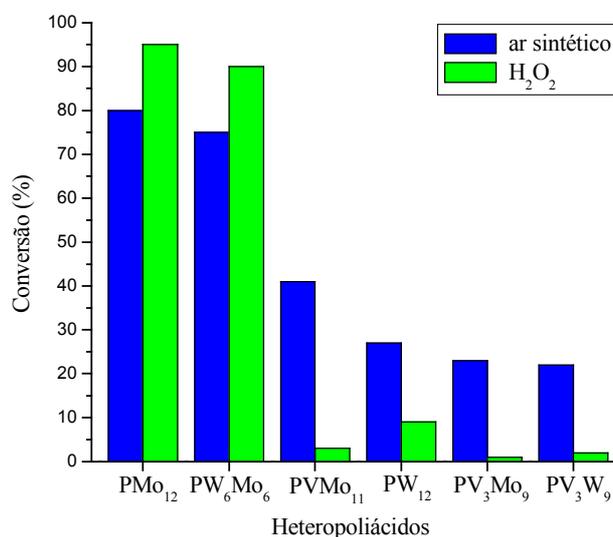


**Figura 18:** Conversão de cicloexeno em função do tempo, utilizando o sistema catalítico Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CuSO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, na presença de 50 bar de ar sintético ou de 67,5 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tempo de reação: 1h.

A oxidação com peróxido de hidrogênio forneceu 65% de conversão de cicloexeno após 15 min (frequência de *turnover* de 836 h<sup>-1</sup>) e 80% de conversão após 30 min (frequência de *turnover* de 517 h<sup>-1</sup>). Depois de 60 min, a reação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcança 95% de conversão (frequência de *turnover* de 308 h<sup>-1</sup>) em contraposição a 80% de conversão (frequência de *turnover* de 260 h<sup>-1</sup>) obtida na presença de ar sintético. Além disso, na oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a seletividade para a cicloexanona também foi igualmente superior a 99% em todos os tempos de reação.

As reações com água oxigenada não foram otimizadas, mas certamente podem fornecer frequências de turnover ainda maiores se forem reduzidas as quantidades de catalisador e de reoxidantes.

Foi estudada também a performance de outros hetereropoliácidos de Keggin no sistema catalítico, tanto na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como de ar sintético. Os resultados estão mostrados na Figura 19.



**Figura 19.** Conversão de cicloexeno em função do HPA utilizado no sistema catalítico, (Pd:Cu:HPA = 0,14:0,56:0,56 mmol, 1h, 80°C, 50 bar of ar ou 67,5 mmol of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Seletividade para cicloexanona >99%.

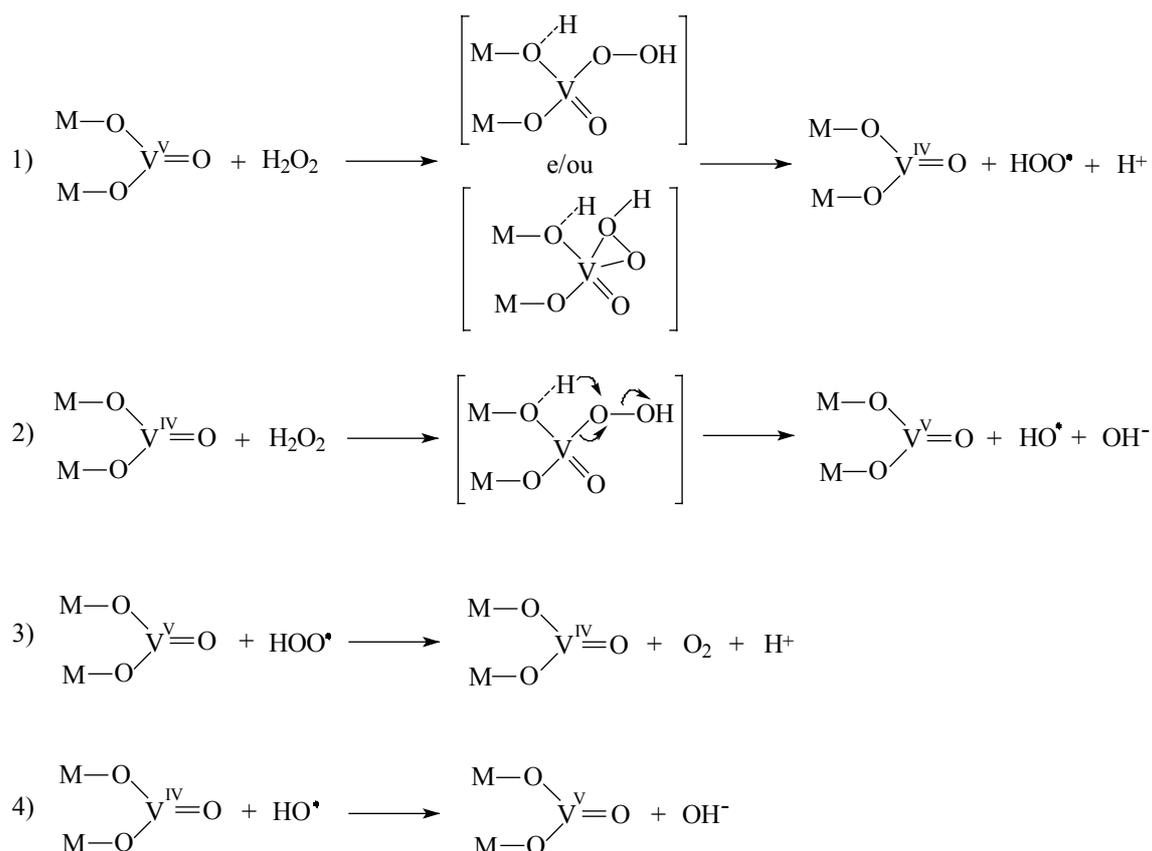
O  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  foi o mais eficiente reoxidante em ambos os sistemas, embora o  $\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$  também tenha produzido bons rendimentos de cicloexanona (75% com ar e 90% com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A presença dos átomos de tungstênio pode ter influenciado no desempenho do heteropoliácido, de modo a diminuir a sua eficiência no sistema. Isto pode ser confirmado pelo uso do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , que apresentou um desempenho ainda mais baixo em ambos os sistemas. Embora o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  seja mais estável, é menos solúvel em água e possui um menor potencial redox que o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Os sistemas que utilizaram heteropoliácidos contendo vanádio na presença de ar sintético obtiveram conversões de cicloexeno mais baixas. O  $\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  forneceu 40% de conversão, metade da obtida com o  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . No entanto, os heteropoliácidos com mais átomos de vanádio na estrutura tiveram ainda menor atividade.

Acreditava-se que, na presença de ar, os heteropoliácidos contendo vanádio fossem dar melhores resultados devido ao seu maior potencial de oxidação e maior solubilidade em água. Porém, não mostraram um bom desempenho no sistema, possivelmente porque não tiveram uma boa interação com as espécies de cobre, ocasionando uma reoxidação mais lenta. Todavia, seria necessário um melhor estudo do sistema com estes HPAs para uma melhor conclusão dos resultados.

Na presença de peróxido de hidrogênio, os HPAs que continham vanádio se mostraram realmente não apropriados para o sistema, provavelmente, porque decompõem o oxidante. Alguns estudos<sup>62,63</sup> mostraram que heteropoliácidos contendo vanádio promovem a clivagem do peróxido de hidrogênio em radicais  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{HOO}^\bullet$  (Figura 20), e que HPAs que não contêm vanádio apresentam muito pouca decomposição do peróxido de

hidrogênio. Além disso, Thompson *et al.*<sup>64,65</sup>, utilizando capturadores de radicais, demonstraram que não existe o envolvimento destas espécies radiculares durante as reações de oxidação utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sais de Mo ou W sem vanádio, em pH baixo.



**Figura 20:** Mecanismo de formação dos radicais HO<sup>•</sup> e HOO<sup>•</sup> por heteropoliácidos que contêm vanádio e posterior decomposição em água e oxigênio.<sup>63</sup>

Como a oxidação Wacker não ocorre via radicalar, a formação de tais radicais destrói a ação oxidante do peróxido de hidrogênio no ciclo catalítico, impedindo a reoxidação do Pd(0) a Pd(II) e assim, a ocorrência da reação. Quando a quantidade de água oxigenada vai se tornando baixa, os radicais

inicialmente formados vão sendo decompostos pelo heteropoliácido formando água e oxigênio, conforme as reações 3 e 4 da Figura 20. A formação de O<sub>2</sub> no meio não chega a produzir efeito algum, uma vez que já houve a precipitação de paládio metálico.

#### 4.3.7 Comparação com os Resultados da Literatura

Alguns dos resultados obtidos neste trabalho, juntamente com os obtidos por outros sistemas homogêneos de oxidação Wacker de cicloexeno para cicloexanona publicados na literatura, estão mostrados na Tabela 7.

Para um mesmo tempo de reação de 1 h, obtivemos em nossos experimentos com 50 bar de pressão de ar, uma conversão de 80% de cicloexeno (*turnover* de 260), enquanto Kim *et al.*<sup>57</sup>, utilizando 10 bar de O<sub>2</sub>, obtiveram uma conversão de 49% (*turnover* de 166). Obtivemos um aumento de 31% na conversão de cicloexeno, além de um aumento da seletividade para cicloexanona de 97% para >99%. Conforme foi discutido anteriormente na seção 4.3.1, a maior eficiência seria devido à maior quantidade de oxigênio molecular presente em nosso sistema. Foi verificado ainda que nos experimentos de Kim *et al.*<sup>57</sup> não havia quantidade de oxigênio suficiente para a reação. Na tabela 7 é possível se observar a diferença nas quantidades de reagentes através da quantidade de cicloexeno utilizadas por ambos, uma vez que as proporções cicloexeno/Pd e entre os outros componentes foram as mesmas. Utilizamos metade das quantidades de reagentes e solventes empregados por Kim *et al.*<sup>57</sup> em um reator de 100 cm<sup>3</sup>. Assim, para uma mesma pressão de O<sub>2</sub> (10 bar), temos um volume maior de oxigênio presente em nosso sistema.

**Tabela 7.** Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os de outros sistemas de oxidação Wacker de cicloexeno para cicloexanona, livres de cloreto, descritos na literatura.

	Melgo e Schuchardt <sup>a</sup>	Kim <i>et al.</i> <sup>57</sup>	Ogawa <i>et al.</i> <sup>55</sup>	Miller e Wayner <sup>56</sup>	Yokoda <i>et al.</i> <sup>54</sup>
<b>Catalisador</b>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PdSO <sub>4</sub>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Pd(OAc) <sub>2</sub>
<b>Reoxidantes</b>	CuSO <sub>4</sub> /PMo <sub>12</sub>	CuSO <sub>4</sub> /PMo <sub>12</sub>	PMo <sub>6</sub> W <sub>6</sub>	HQ <sup>b</sup>	HQ/NPMoV <sup>c</sup>
<b>Razão molar Reoxidante/Pd<sup>e</sup></b>	4:4	4:4	4	90	4:0,4
<b>Solvente</b>	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (1:2)	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (1:2)	NMF <sup>d</sup> /H <sub>2</sub> O (1:4)	CH <sub>3</sub> CN/ H <sub>2</sub> O (7:1)	Etanol/H <sub>2</sub> O (19:1)
<b>Acidificação</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	não usa	HClO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H
<b>Temperatura (°C)</b>	80	80	30	23	50
<b>Pressão (bar)</b>	50 (ar)	10 (O <sub>2</sub> )	1 (O <sub>2</sub> )	1 (ar)	1 (O <sub>2</sub> )
<b>Cicloexeno (mmol)</b>	45	98	1,5	10	2
<b>Razão molar cicloexeno/Pd</b>	321 642	350	100	100	20
<b>Tempo (h)</b>	1 1	1	24	1	20
<b>Conversão (%)</b>	80 65	49	85	100	58
<b>Seletividade (%)</b>	>99 97	97	>99	>99	>99
<b>Turnover</b>	260 400	166	85	100	12
<b>Freq. turnover (h<sup>-1</sup>)</b>	260 400	166	6	100	0,6

<sup>a</sup>Este trabalho. <sup>b</sup>Hidroquinona. <sup>c</sup>Mistura de molibdovanadofosfatos (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>H<sub>3-x+n</sub>PMo<sub>12-n</sub>V<sub>n</sub>O<sub>40</sub>. <sup>d</sup>N-metilformamida. <sup>e</sup>Proporção molar dos reoxidantes com relação a 1 mol de Pd.

Em nossos experimentos, mesmo com a diminuição da quantidade de paládio pela metade (razão cicloexeno/Pd de 642), os resultados obtidos foram ainda melhores que os da literatura: 65% de conversão, com 97% de

seletividade para cicloexanona e frequência de *turnover* de 400 h<sup>-1</sup>. A utilização de ar sintético ao invés de O<sub>2</sub> também é mais interessante por possuir um custo mais baixo e representar um menor risco de explosão em uma planta industrial.

A reação na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sem pressurização do sistema, revelou-se ainda mais rápida, com 95% de conversão e frequência de *turnover* de 308 h<sup>-1</sup>, conforme mostrado anteriormente na Figura 18. Neste caso, a eficiência da reação não foi devido somente à grande disponibilidade de oxigênio no meio, mas também à facilidade de reoxidação do H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> pelo peróxido. Afinal, o aumento da quantidade de oxigênio pelo aumento da pressão de ar para 60 bar (Figura 13) não representou um aumento significativo da conversão.

Os outros sistemas encontrados na literatura (Tabela 7) foram realizados sob condições mais brandas de temperatura e pressão, no entanto, utilizaram quantidades de catalisador muito altas (relações molares de cicloexeno/Pd baixas) e mesmo assim obtiveram oxidações muito lentas.

Ogawa *et al.*<sup>55</sup>, utilizando o sistema PdSO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PMo<sub>6</sub>W<sub>6</sub>O<sub>40</sub>, alcançaram 85% de conversão de cicloexeno somente depois de 24 h de reação (frequência de *turnover* 6 h<sup>-1</sup>). Pelos nossos estudos, vários fatores como a ausência de sais de cobre, baixa temperatura e tipo de solvente devem ter sido a causa de tão baixa velocidade. Em nosso sistema, utilizando esse mesmo heteropoliácido (Figura 19), as conversões obtidas foram de 75% com ar e 90% de com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 1 h de reação.

Yokoda *et al.*<sup>54</sup>, utilizando Pd(OAc)<sub>2</sub>/HQ/NPMoV, obtiveram 58% de conversão somente após 20 horas de reação, mesmo na presença de grande quantidade de catalisador (razão cicloexeno/Pd de 20). Miller e Winner<sup>56</sup>

obtiveram 100% de conversão em apenas 1 h de reação, porém utilizaram uma razão de cicloexeno/Pd de somente 100 e uma quantidade extremamente alta do reoxidante (hidroquinona), além de um grande volume de acetonitrila que não seria atraente do ponto de vista ambiental.

## 4. CONCLUSÕES

Com conversões de cicloexeno de 80% e seletividades superiores a 99% para a cicloexanona, o sistema  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{CuSO}_4/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  se revela como uma alternativa interessante para a substituição dos processos utilizados industrialmente. Como o processo alternativo desenvolvido pela Asahi Chemical requer duas etapas (hidratação do cicloexeno e posterior desidrogenação a cicloexanona), a oxidação direta do cicloexeno para a cicloexanona poderia simplificar o processo. A utilização de ar como oxidante é a opção mais atraente pelo menor custo. Ainda que os melhores resultados tenham sido obtidos com o peróxido de hidrogênio, estes só serão de interesse industrial se realmente as altas conversões e seletividades compensarem o custo do oxidante.

O estudo das variáveis do sistema revela que o processo pode ser ainda otimizado pela diminuição das quantidades de solvente, catalisador e reoxidantes, sem diminuir muito a conversão e a seletividade da reação. Desse modo, pode-se aumentar o número de turnover e tornar o processo mais viável economicamente.

A reutilização do conjunto catalítico é um ponto que precisa ser investigado, mas acreditamos que não deverá fornecer grandes dificuldades, uma vez que já existem alguns processos industriais que utilizam heteropoliácidos.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger e G. T. Seaborg, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons, New York, 1978, Vol 7, p. 410.
- <sup>2</sup> K. Weissermel e H. –J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2<sup>a</sup> edição, VCH Publishers, Weinheim, 1993, p. 344.
- <sup>3</sup> M. I. Kohan, *Nylon Plastic Handbook*, Hanser Publishers, New York, 1995, p. 518.
- <sup>4</sup> K. U. Ingold, *Aldrichim. Acta* 22 (1989) 69.
- <sup>5</sup> U. Schuchardt, W. A. Carvalho e E. V. Spinacé, *Synlett* 10 (1993) 713.
- <sup>6</sup> M. T. Musser em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Publisher, 5<sup>a</sup> edição, Weinheim, 1987, Vol. A8, p. 217.
- <sup>7</sup> R. A. Sheldon e J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981, p. 340.
- <sup>8</sup> G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3871.
- <sup>9</sup> B. Cornils e W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH Publisher, Weinheim, 1996, Vol. 1, p. 374, 571.
- <sup>10</sup> A. L. J. Beckwith e B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2674.
- <sup>11</sup> C. L. Hill, *Activation and Functionalization of Alkanes*, John Wiley & Sons, New York, 1989, p. 303.
- <sup>12</sup> V. Z. Fridman e A. A. Davydov, *J. Catal.* 195 (2000) 20.
- <sup>13</sup> U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacé, E. L. Pires, *App. Catal. A.: Gen.* 211 (2001) 1.
- <sup>14</sup> W. Jordan, H. Barneveld, O. Gerlich, M. Kleine-Boymann e J. Ullrich em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Publisher, 5<sup>a</sup> edição, Weinheim, 1987, Vol. A19, p. 299.
- <sup>15</sup> H. Nagahara, M. Ono, M. Konishi e Y. Fufuoka, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 448.

- 
- <sup>16</sup> H. Zhang, S. M. Mahajani, M. M. Sharma e T Sridhar, *Chem. Eng. Science* 57 (2002) 315.
- <sup>17</sup> O. Mitsui e Fukuoka, US Pat No. 4558846 (1986).
- <sup>18</sup> J. A. Cusumano, *Chemtech* 22 (1992) 482.
- <sup>19</sup> R. Ciola, *Fundamentos da Catálise*, Editora da USP, São Paulo, 1981, p. 357.
- <sup>20</sup> N. Gregor, K. Zaw e P. M. Henry, *Organometallics* 3 (1984) 1251.
- <sup>21</sup> J. -E. Backvall, B. Akermarck e S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2411.
- <sup>22</sup> J. K. Sille e R. Divakaruni, *J. Organomet. Chem.* 169 (1979) 169.
- <sup>23</sup> P. H. Espeel, M. C. Tielen e P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 669.
- <sup>24</sup> G. W. Parshall e S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, 2<sup>a</sup> edição, New York, 1992, p. 139.
- <sup>25</sup> M. J. Gaunt, J. Yu e J. B. Spencer, *Chem. Commun.* (2001) 1844.
- <sup>26</sup> H. Pellissier, P. -Y. Michellys e M. Santelli, *Tetrahedron* 53 (1997) 10733.
- <sup>27</sup> J. -E. Bäckvall, R. B. Hopkins. H. Grennberg, M. M. Mader e A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5160.
- <sup>28</sup> I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171.
- <sup>29</sup> T. Yokota, A. Sakakura, M. Tani, S. Sakagushi e Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 8887.
- <sup>30</sup> H. Mimoun, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2389.
- <sup>31</sup> G. -J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, G. Papadogianakis e R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A: Gen.* 194 (2000) 435.
- <sup>32</sup> J. Tsuji, H. Nagashima e H. Nemoto, *Org. Syn.* 62 (1984) 9.
- <sup>33</sup> K. Takehira, I. H. OH, V. C Martinez, R. S. Chavira, T. Hayakawa, H. Orita, M. Shimidzu e T. Ishikawa, *J. Mol. Catal.* 42 (1987) 237.
- <sup>34</sup> C. Lapinte e H. Riviere, *Tetrahedron Lett.* 43 (1977) 3917.
- <sup>35</sup> T. P. Murtha e T. K. Shioyama US Pat 4434082 (1984).

- <sup>36</sup> E. Monflier, S. Tilloy, E. Blouet, Y. Barbaux e A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* 109 (1996) 27.
- <sup>37</sup> E. Monflier, E. Blouet, Y. Barbaux e A. Mortreux, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2100.
- <sup>38</sup> E. Karakhanov, T. Buchneva, A. Maximov e M. Zavertyaeva, *J. Mol. Catal. A* 184 (2002) 11.
- <sup>39</sup> M. Misono, I. Ono, G. Koyano e A. Aoshima, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1305.
- <sup>40</sup> I. V. Kozhevnikov, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 37 (1995) 311.
- <sup>41</sup> C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 407.
- <sup>42</sup> J. D. H. Strickland, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 862.
- <sup>43</sup> F. Cavani, *Catal. Today* 41 (1998) 73.
- <sup>44</sup> I. V. Kozhevnikov e K. I. Matvee, *Russ. Chem. Rev.* 51 (1982) 1075.
- <sup>45</sup> B. Keita e L. Lando, *J. Electroanal. Chem.* 191 (1995) 411.
- <sup>46</sup> I. V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev.* 56 (1987) 811.
- <sup>47</sup> M. Misono e N. Mizuno, *J. Mol. Catal. A* 86 (1994) 319.
- <sup>48</sup> E. G. Zhizhina, L. I. Kuznetsova, S. N. Pavlova e K. I. Matveev, *J. Mol. Catal.* 38 (1986) 345.
- <sup>49</sup> M. Misono, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 29 (1987) 269.
- <sup>50</sup> L. C. Passoni, F. J. Luna, M. Wallau, R. Buffon, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A* 134 (1998) 229.
- <sup>51</sup> A. W. Stobbe-Kreemers, M. van der Zon, M. Makkee e J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal. A* 107 (1996) 247.
- <sup>52</sup> K. Nowinska, M. Sopa, D. Dudko e M. Mocna, *Catal. Lett.* 49 (1997) 43.
- <sup>53</sup> L.R. Pizzio, P. G. Vazquez, C. V. Caceres e M. N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 125.
- <sup>54</sup> T. Yokota, S. Fujibayashi, Y. Nishiyama, S. Sakagushi e Y. Ishii, *J. Mol. Catal. A* 114 (1996) 113.
- <sup>55</sup> H. Ogawa, H. Fujinami, K. Taya e S. Teratani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1908.

- <sup>56</sup> D. G. Miller e D. D. M. Wayner, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 2924.
- <sup>57</sup> Y. Kim, H. Kim, J. Lee; K. Sim, Y. Han e H. Park, *J. Appl. Cat. A* 155 (1997) 15.
- <sup>58</sup> N. A. Polotebnova, N. V. Cheu e V. V. Kal'nibolotskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* 18 (1973) 216.
- <sup>59</sup> G. A. Tsigdinos e C. J. Hallada, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 437.
- <sup>60</sup> A. Ferrari e O. Nanni, *Gazz. Chim. Ital.* 69 (1939) 301.
- <sup>61</sup> L. Pettersson, I. Andersson, A. Sellin e J. H. Grate, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 982.
- <sup>62</sup> M. L. Bianchi, R. Crisol e U. Schuchardt, *Biores. Technol.* 68 (1999) 17.
- <sup>63</sup> R. Neumann e M. la Vega, *J. Mol. Cat. A* 84 (1993) 93.
- <sup>64</sup> K. M. Thompson, W. P. Griffith e M. Spiro, *J. Chem. Faraday Trans.* 90 (1994) 1105.
- <sup>65</sup> K. M. Thompson, M. Spiro e W. P. Griffith, *J. Chem. Faraday Trans.* 92 (1996) 2535.