

OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SOBRE  
COMPLEXOS DE Cu(II)

Chaline Detoni

EQ/UFRJ

M.Sc.

Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

Octávio Augusto Ceva Antunes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2008

## OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SOBRE COMPLEXOS DE Cu(II)

Chaline Detoni

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Aprovada por:

---

Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc.

---

Prof. Octávio Augusto Ceva Antunes, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Selma Gomes Ferreira Leite D.Sc.

---

Prof. Robson de Souza Monteiro, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Sibebe Berenice Castellã Pergher, D.Sc.

RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2008

DETONI, CHALINE

Oxidação de Hidrocarbonetos sobre complexos de Cu(II)/Chaline Detoni, Rio de Janeiro, 2008.

xvi, 85 f.:il

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, 2008.

Orientadores: Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda

Prof. Octávio Augusto Ceva Antunes

1. Oxidação de Hidrocarbonetos. 2. Complexos de Cu(II). 3. Química – Teses.

I. Aranda, Donato Alexandre Gomes; Antunes, Octávio Augusto Ceva (Orient.) II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Daltro e Wilma, e ao Fred, com amor e gratidão.

## AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho exigiu conhecimento, estudo e muito esforço. Porém, de nada serviriam se não pudéssemos contar com a ajuda de pessoas que ao longo desta jornada contribuíram de modo indispensável para o desenvolvimento dessa dissertação de mestrado. Gostaria, portanto de agradecer:

A Deus.

Aos meus pais Daltro e Wilma, e a minha irmã Suélen pelo amor e apoio incondicional durante mais essa etapa.

Ao Fred, pelas discussões e sugestões ao longo do desenvolvimento desse trabalho e por sua inesgotável paciência.

Aos meus orientadores, Octávio e Donato, pelas sugestões, críticas e orientação. Obrigada pela confiança em mim depositada.

À funcionária Leonice do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química de UFRJ pelas análises de Infravermelho e Análise Elementar de CHN.

À Carol e a Sílvia do laboratório de Análise de Aromas do Instituto de Química pelas análises de Espectrometria de Massas.

Agradeço à Heidy pela ajuda na interpretação dos Espectros de Massas.

A todos do Laboratório 641 do Instituto de Química da UFRJ pela agradável convivência e pelos bons momentos. Agradeço especialmente à Nakédia pela ajuda e disponibilidade, ao Rodrigo pelas sugestões e críticas ao longo da construção desta dissertação e à Giselle pelos toques especiais e algumas coordenadas. Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da tese apresentada à EQ/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SOBRE COMPLEXOS DE Cu(II)

Chaline Detoni

Agosto de 2008

Orientadores: Donato Alexandre Gomes Aranda

Octávio Augusto Ceva Antunes

Programa: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

A oxidação catalítica de hidrocarbonetos é hoje uma atividade em plena expansão devido à abundância dessa classe de compostos. Estes compostos são facilmente encontrados no petróleo e sua baixa reatividade torna-se um obstáculo para seu aproveitamento. A descoberta de catalisadores eficientes para sua oxidação seletiva, sob condições brandas, é ainda um desafio para os químicos. O fenol é a maior fonte de baquelite e de resinas fenólicas, utilizadas como matéria prima em muitos processos industriais no mundo. E a direta oxidação de benzeno a fenol, em um processo de uma só etapa tem despertado muito interesse. A oxidação de cicloexano através de uma reação com alta conversão e seletividade é de grande importância para a indústria de produção de nylon. Além disso, a oxidação do cicloexano é muito usada como modelo para oxidação de hidrocarbonetos. Neste contexto, o uso de complexos

de Cu(II) e o ligante 2,2'-bipiridina: ( $[\text{Cu}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ ) e Cu(II) e o ligante 1,10-fenantrolina: ( $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ ) foram testados como catalisadores, em condições brandas, para oxidação de benzeno. Para as reações de oxidação do cicloexano apenas os complexos de Cu(II) e o ligante 1,10-fenantrolina foram testados. As reações de oxidação do benzeno foram conduzidas a 25°C e 50°C, utilizando como oxidantes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e hidroperóxido de *terc*-butila. Para oxidação do cicloexano utilizou-se apenas  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante em diferentes temperaturas (25°C, 50°C, 60°C e 70°C). Todos os complexos foram capazes de oxidar ambos os substratos, sendo que maiores conversões foram obtidas com o sistema  $[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]/\text{H}_2\text{O}_2/50^\circ\text{C}$  para oxidação do benzeno e  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}_2/70^\circ\text{C}$  para oxidação do cicloexano.

Abstract of Thesis presented to EQ/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## HYDROCARBONS OXIDATION ON Cu(II) COMPLEXES

Chaline Detoni

August of 2008

Advisors: Donato Alexandre Gomes Aranda

Octávio Augusto Ceva Antunes

Department: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Hydrocarbons oxidation is an activity in full expansion, due to abundance of these compounds, easily found in petroleum. The low reactivity of these compounds becomes an obstacle to its use. The discovery of efficient catalysts to selective oxidation, under mild conditions, is still a challenge for the chemical researchers. Phenol is the largest source of bakelite and phenolic resins, used as raw materials in many industrial processes in the world and the direct oxidation of benzene to phenol, in a single step process, has arisen great interest. Cyclohexane oxidation with high conversion and selectivity is of great importance for the nylon production industry. Also, cyclohexane oxidation is very used as a model to hydrocarbons oxidation. In this context, the use of Cu(II) and 2,2'-bipyridine ligand:  $[\text{Cu}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,



[Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] and Cu(II) and 1,10-phenantroline ligand: ([Cu(phen)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, [Cu(phen)<sub>2</sub>Cl]Cl·5H<sub>2</sub>O, [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>]) complexes were tested as catalyst, in mild conditions, in benzene oxidation. To cyclohexane oxidation just [Cu<sup>II</sup>(1,10-phenantroline)] were used as catalysts. The reactions for benzene oxidation were performed at 25°C and 50°C, using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and *tert*-butyl hydroperoxide as oxidant agents. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was used as oxidant at different temperatures (25°C, 50°C, 60°C and 70°C) for the cyclohexane oxidation. All complexes were able to oxidize both substrates and higher conversion was obtained with the system [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/50°C for benzene oxidation and [Cu(phen)<sub>2</sub>Cl]Cl/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/70°C for cyclohexane oxidation.

## ÍNDICE GERAL

<b>Resumo</b> .....	vi
<b>Abstract</b> .....	viii
<b>Índice de Esquemas</b> .....	xii
<b>Índice de Figuras</b> .....	xiii
<b>Índice de Tabelas</b> .....	xv
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>2.1 Catálise</b> .....	4
<b>2.2 Metaloenzimas em Catálise</b> .....	5
2.2.1 Complexos metálicos como modelos biomiméticos .....	6
<b>2.3 Oxidação de Benzeno a fenol</b> .....	6
2.3.1 Processo Hock: oxidação do cumeno .....	7
2.3.2 Oxidação por O <sub>2</sub> .....	8
2.3.3 Oxidação por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	10
2.3.4 Oxidação por N <sub>2</sub> O .....	11
<b>2.4 Oxidação do cicloexano</b> .....	12
<b>3. EXPERIMENTAL</b> .....	14
<b>3.1 Reagentes e solventes</b> .....	14
<b>3.2 Síntese dos complexos</b> .....	14
3.2.1 Síntese do complexo [Cu(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ( <b>1</b> ) .....	14
3.2.2 Síntese do complexo [Cu(bipy) <sub>2</sub> Cl]Cl ( <b>2</b> ) .....	15
3.2.3 Síntese do complexo [Cu(bipy)Cl <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ) .....	15

3.2.4 Síntese do complexo [Cu(phen) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> (4) .....	16
3.2.5 Síntese do complexo [Cu(phen) <sub>2</sub> Cl]Cl (5) .....	16
3.2.6 Síntese do complexo [Cu(phen)Cl <sub>2</sub> ] (6) .....	17
<b>3.3 Caracterização dos complexos</b> .....	<b>17</b>
3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho (IV) .....	17
3.3.2 Análise Elementar de CHN .....	18
<b>3.4 Reações de oxidação</b> .....	<b>19</b>
3.4.1 Reações de oxidação do benzeno .....	20
3.4.2 Reações de oxidação do cicloexano .....	20
3.4.3 Análise dos Produtos de Reação .....	21
3.4.3.1 Cromatografia Gasosa de Alta Resolução .....	21
3.4.3.2 Espectrometria de Massas .....	27
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1 Caracterização dos complexos</b> .....	<b>28</b>
4.1.1 Complexos de Cu(II) e 2,2'-bipiridina .....	28
4.1.2 Complexos de Cu(II) e 1,10-fenantrolina .....	36
<b>4.2 Testes catalíticos</b> .....	<b>42</b>
4.2.1 Reações de oxidação do benzeno .....	42
4.2.2 Reações de oxidação do cicloexano .....	60
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>70</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>71</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>72</b>

**ÍNDICE DE ESQUEMAS**

<b>Esquema 1.</b> Produção de fenol pelo processo cumeno .....	7
<b>Esquema 2.</b> Esquema de reação da oxidação de benzeno por NO <sub>2</sub> .....	11
<b>Esquema 3.</b> Produção de cicloexanol .....	12
<b>Esquema 4.</b> Titulação do ácido adípico .....	23
<b>Esquema 5.</b> Reação de oxidação do benzeno .....	43
<b>Esquema 6.</b> Mecanismo de reação de oxidação do benzeno por .....	44
peróxido de hidrogênio baseado no mecanismo proposto por Klinman	
<b>Esquema 7.</b> Mecanismo de reação de oxidação do benzeno por.....	44
peróxido de hidrogênio baseado no ciclo de Haber-Weiss.	
<b>Esquema 8.</b> Reação de formação do ácido peroxicarboximídico .....	49
<b>Esquema 9 .</b> Reação de oxidação do cicloexano .....	61
<b>Esquema 10.</b> Proposta de mecanismo para oxidação de .....	61
cicloexano, baseado no esquema proposto por Smirnov e Roth.	
<b>Esquema 11.</b> Redução do intermediário cicloexilhidroperóxido por PPh <sub>3</sub> .....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Coordenada de reação: relação entre a energia ..... 4 de ativação ( $E_a$ ) e a entalpia de formação ( $\Delta H$ )	
<b>Figura 2.</b> Representação esquemática das estruturas ..... 29 dos complexos de Cu(II) com o ligante 2,2'-bipiridina	
<b>Figura 3.</b> Espectro de infravermelho na região do <i>mid</i> ..... 30 do ligante 2,2'-bipiridina	
<b>Figura 4.</b> Espectro de infravermelho na região do <i>mid</i> do complexo <b>1</b> ..... 31	
<b>Figura 5.</b> Espectro de infravermelho na região do <i>mid</i> do complexo <b>2</b> ..... 32	
<b>Figura 6.</b> Espectro de infravermelho na região do <i>mid</i> do complexo <b>3</b> ..... 34	
<b>Figura 7.</b> Representação esquemática dos complexos de Cu(II) ..... 36 e 1,10-fenantrolina	
<b>Figura 8.</b> Espectro de Infravermelho, na região do <i>mid</i> , do ligante ..... 37 1,10-fenantrolina	
<b>Figura 9.</b> Espectro de Infravermelho, na região do <i>mid</i> , do complexo <b>4</b> ..... 38	
<b>Figura 10.</b> Espectro de Infravermelho, na região do <i>mid</i> , do complexo <b>5</b> ..... 39	
<b>Figura 11.</b> Espectro de Infravermelho, na região do <i>mid</i> , do complexo <b>6</b> ..... 41	
<b>Figura 12.</b> Cromatograma típico para a reação de oxidação ..... 46 do benzeno usando $H_2O_2$ como oxidante	
<b>Figura 13.</b> Espectro de massas do fenol ..... 47	
<b>Figura 14.</b> Espectro de massas da 1,4-benzoquinona ..... 48	
<b>Figura 15.</b> Espectro de massas da hidroquinona ..... 48	

<b>Figura 16.</b> Acompanhamento da reação em função do ..... tempo com o catalisador 1	55
<b>Figura 17.</b> Acompanhamento da reação em função ..... do tempo com o catalisador 2	56
<b>Figura 18.</b> Acompanhamento da reação em função ..... do tempo, catalisador 3	57
<b>Figura 19.</b> Acompanhamento da reação em função ..... do tempo com o catalisador 4	58
<b>Figura 20.</b> Acompanhamento da reação em função ..... do tempo com o catalisador 5	59
<b>Figura 21.</b> Acompanhamento da reação em função ..... do tempo com o catalisador 6	60
<b>Figura 22.</b> Cromatograma típico da reação de oxidação do cicloexano .....	62
<b>Figura 23.</b> Espectro de massas do cicloexanol .....	63
<b>Figura 24.</b> Espectro de massas do cicloexanona .....	64
<b>Figura 25.</b> Espectro de massas do hidroperóxido de cicloexila .....	65
<b>Figura 26.</b> Acompanhamento da reação oxidação do cicloexano ..... em relação ao tempo, a 70°C	69

**ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Principais bandas do espectro de infravermelho ..... 18 a serem observadas nos complexos de Cu(II)	18
<b>Tabela 2.</b> Fatores de resposta para os produtos de reação ..... 26 da oxidação do benzeno	26
<b>Tabela 3.</b> Fatores de resposta para os produtos de reação ..... 26 da oxidação do cicloexano	26
<b>Tabela 4.</b> Principais bandas do Espectro de infravermelho ..... 30 do ligante 2,2'-bipiridina	30
<b>Tabela 5.</b> Principais bandas do Espectro de infravermelho ..... 32 do complexo 1	32
<b>Tabela 6.</b> Principais bandas do Espectro de infravermelho ..... 33 do complexo 2	33
<b>Tabela 7.</b> Principais bandas do Espectro de infravermelho ..... 34 do complexo 3	34
<b>Tabela 8.</b> Dados da análise CHN para os complexos de ..... 35 Cu(II) e 2,2'-bipiridina	35
<b>Tabela 9.</b> Principais bandas do Espectro de infravermelho ..... 37 do ligante 1,10-fenantrolina	37
<b>Tabela 10.</b> Principais bandas do Espectro de infravermelho ..... 39 do complexo 4	39
<b>Tabela 11.</b> Principais bandas do Espectro de infravermelho ..... 40 do complexo 5	40

<b>Tabela 12.</b> Principais bandas do Espectro de infravermelho ..... 41 do complexo <b>6</b>	41
<b>Tabela 13.</b> Dados da Análise Elementar de CHN para os complexos ..... 42 de Cu(II) e 2,2'-bipiridina	42
<b>Tabela 14.</b> Resultados das reações de oxidação do benzeno, ..... 52 catalisadas pelos complexos de Cu(II), com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 24h	52
<b>Tabela 15.</b> Resultados das reações de oxidação do cicloexano ..... 67	67



## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A oxidação catalítica de hidrocarbonetos é hoje uma atividade em plena expansão devido à abundância dessa classe de compostos facilmente encontrados no petróleo e seus derivados. Porém, a baixa reatividade destes compostos torna-se um obstáculo para seu aproveitamento. A descoberta de catalisadores eficientes na oxidação seletiva de moléculas orgânicas, sob condições brandas, é ainda um desafio para os químicos.<sup>1</sup>

A conversão de hidrocarbonetos em derivados oxigenados como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos tem sido extensivamente estudada por décadas, devido ao alto valor industrial destes produtos.<sup>2,3</sup> Entretanto, os processos industriais de oxidação exibem limitações em termos de seletividade, conversão e demanda de energia.

As transformações de hidrocarbonetos promovidas por sólidos metálicos e seus óxidos desempenham papel importante na indústria química. Catalisadores heterogêneos contendo metais são extensivamente empregados para reações de oxidação, desidrogenação, craqueamento, isomerização e muitos outros processos. Porém essas reações somente ocorrem a altas temperaturas (>200 °C), o que acarreta alto custo energético.<sup>1</sup>

O principal desafio na oxidação de hidrocarbonetos é a seletividade. Muitos catalisadores clássicos apresentam o inconveniente de oxidar os produtos de reação preferencialmente aos substratos, já os catalisadores biomiméticos apresentam seletividade vantajosa. Como a oxidação total de hidrocarbonetos a CO<sub>2</sub> e água é termodinamicamente favorecida, faz-se necessária utilização de catalisadores que sejam seletivos às primeiras etapas da oxidação, para que os produtos desejados se mantenham, não sendo

oxidados em reações subseqüentes. O problema também pode ser abordado sob o ponto de vista cinético: a velocidade de rompimento de uma ligação C-H tende a variar inversamente com a força desta, portanto se os produtos de oxidação possuem uma ou mais ligações C-H mais fracas que as presentes no substrato, é desejável que se obtenham baixas conversões, evitando a competição destes produtos com o substrato. <sup>4</sup>

O fenol é a maior fonte de baquelite - resina quimicamente estável e resistente ao calor - e de resinas fenólicas, utilizadas como matéria prima em muitos processos industriais no mundo. <sup>5</sup> Suas propriedades anti-sépticas promovem adicional aplicação industrial e na medicina. <sup>6</sup> Atualmente mais de 90% do fenol consumido no mundo provém de um processo industrial composto de três etapas, denominado de processo cumeno. Este por sua vez apresenta baixo rendimento e produz em quantidades estequiométricas acetona como subproduto. A direta oxidação de benzeno a fenol, em um processo de uma só etapa é uma alternativa a esse processo. Estudos sobre oxidação de benzeno em fase líquida, com temperaturas em torno de 80°C e usando como oxidantes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> vêm sendo desenvolvidos e apresentam-se como uma alternativa.

A oxidação de cicloexano é uma importante reação para a indústria de produção de nylon. Além disso, a oxidação do cicloexano é muito usada como modelo para oxidação de hidrocarbonetos. Como exemplo pode-se citar a oxidação do metano que é muito atraente, pois o metanol pode ser usado como matéria-prima para o DME (dimetil-éter), um combustível alternativo ao óleo diesel e com menor impacto ambiental. <sup>7</sup>

A oxidação biomimética para funcionalização de hidrocarbonetos, entre eles o cicloexano e benzeno, com complexos como catalisadores tem sido extensivamente estudados por nosso grupo de pesquisa.

Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar a oxidação de benzeno e cicloexano utilizando complexos de Cu(II). Esse objetivo pode ser dividido em quatro objetivos específicos:

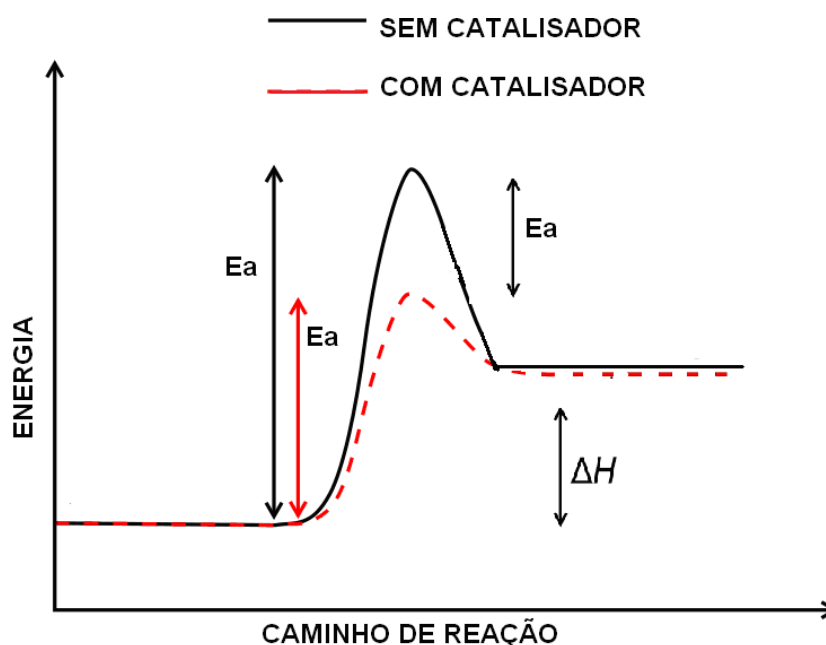
- Sintetizar e caracterizar os complexos de Cu(II) com os ligantes 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina;
- Avaliar a influência do número de ligantes coordenados ao metal na eficiência de oxidação;
- Testar a atividade catalítica dos complexos de Cu(II) na oxidação do benzeno empregando três diferentes oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , t-BuOOH e  $\text{O}_2$ ) e diferentes temperaturas (25°C e 50°C);
- Testar a atividade catalítica dos complexos de Cu(II) com o ligante 1,10-fenantrolina na oxidação do cicloexano empregando peróxido de hidrogênio como oxidante e diferentes temperaturas.

Nos capítulos a seguir, serão apresentados uma revisão concisa da literatura, a metodologia empregada no desenvolvimento do trabalho experimental, os resultados alcançados e sua discussão, finalizando com as principais conclusões e sugestões para os trabalhos futuros para oxidação de benzeno e cicloexano utilizando os complexos de Cu(II).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CATÁLISE

Catalisadores são substâncias que aumentam as taxas de reação, aproximando-as do equilíbrio, sem serem consumidos no processo. O fenômeno ocorrido quando há a atuação de um catalisador é chamado de catálise.<sup>8</sup> O catalisador atua diminuindo a energia de ativação da etapa limitante da velocidade de reação (Figura 1).<sup>9</sup>



**Figura 1.** Coordenada de reação: relação entre a energia de ativação ( $E_a$ ) e a entalpia de formação ( $\Delta H$ ).

Na catálise homogênea, o catalisador se encontra na mesma fase dos reagentes e, geralmente, essa fase é líquida. Na catálise heterogênea, o catalisador apresenta uma superfície na qual o substrato é adsorvido e então reage.<sup>9</sup>

## 2.2 METALOENZIMAS EM CATÁLISE

Enzimas são moléculas protéicas grandes e complexas que atuam como catalisadores em sistemas biológicos. Metaloenzimas são enzimas com centros metálicos responsáveis por catalisar reações de diversos substratos orgânicos. A natureza utiliza as propriedades especiais dos íons metálicos para realizar uma ampla variedade de funções específicas associadas a processos bioquímicos.<sup>10</sup> O comportamento do íon metálico nessas proteínas determina sua estrutura e propriedades funcionais, no primeiro caso fornecendo estabilidade à cadeia protéica e no segundo sendo responsável pela atividade catalítica desempenhada pela enzima.<sup>11</sup> Muitas reações químicas são catalisadas por metaloenzimas. Em algumas dessas reações, átomos de oxigênio são transferidos para as moléculas do substrato. Como exemplo, pode-se citar a tirosinase, que catalisa a oxidação de fenol a *o*-difenol (atividade cresolase) e a oxidação de *o*-difenol (catecol) a *o*-quinona (atividade catecolase).<sup>12</sup> As metaloenzimas que catalisam esse tipo de reação são classificadas como oxigenases, que oxidam moléculas de interesse usando dióxigênio (O<sub>2</sub>) como oxidante. Estas metaloenzimas se subdividem em mono e dioxigenases. As monooxigenases caracterizam-se por inserir no substrato apenas um átomo de oxigênio da molécula de O<sub>2</sub>, reduzindo o outro a água. As dioxigenases oxidam o substrato através da transferência dos dois átomos de oxigênio da molécula de O<sub>2</sub>.<sup>13</sup>

O grupo de enzimas monooxigenases inclui, além das enzimas de ferro, enzimas de cobre. O cobre faz parte do sítio ativo de diversas enzimas que desempenham papéis fundamentais em sistemas vivos. Este metal coordena-se à proteína formando complexos mononucleares (dopamina-β-

monooxigenase), binucleares (tirosinase, hemocianina), trinucleares (lacases) ou tetranucleares (óxido nítrico redutase). Muitas dessas enzimas estão envolvidas no metabolismo do oxigênio e, desta forma, o cobre pode ser encontrado no estado reduzido Cu(I), oxidado Cu(II) ou com valência mista.<sup>14</sup>

### 2.2.1 Complexos metálicos como modelos biomiméticos

A seletividade e eficiência das reações catalisadas por enzimas assim como as condições de reação suaves em que elas trabalham, indicam uma metodologia alternativa para processos tradicionais de oxidação utilizados na indústria. Porém, não é fácil adaptar estes catalisadores biológicos às condições industriais. Em virtude disso, tornam-se de grande importância estudos relacionados ao desenvolvimento de catalisadores inorgânicos que mimetizem a atividade catalítica de enzimas.<sup>15, 16</sup>

Reações químicas capazes de quebrar a ligação C-H em alcanos são normalmente conduzidas sob altas temperaturas e pressões devido às dificuldades de se quebrar essas ligações, que são extremamente fortes. Complexos metálicos podem certamente ativar essas ligações sob condições brandas a temperatura ambiente e pressão atmosférica.<sup>15</sup>

## **2.3 Oxidação de benzeno a fenol**

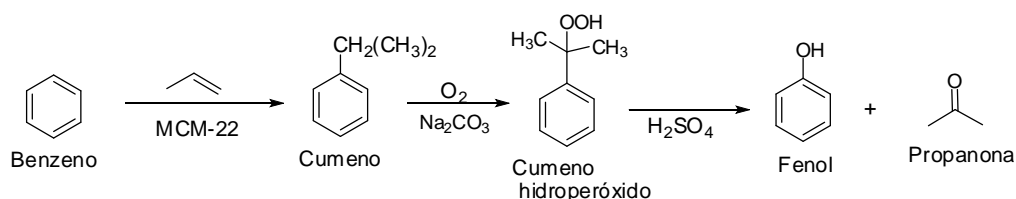
O fenol é um dos mais importantes intermediários químicos para diversas indústrias, incluindo a de produção de resinas. A demanda industrial de fenol cresce anualmente e sua produção excede 7,2 megatoneladas por ano.

Em estudos prévios, muitos oxidantes têm sido usados na síntese direta de fenol a partir de benzeno, como  $O_2$ ,<sup>17,18, 19, 20</sup>  $H_2O_2$ ,<sup>21, 22, 23, 24, 25, 26</sup>  $N_2O$ <sup>27, 28, 29</sup> e  $H_2 + O_2$ .<sup>30</sup> A seguir, encontram-se descritos alguns destes estudos, bem como o processo Hock ou cumeno,<sup>31</sup> responsável pela produção da maior parte do fenol consumido no mundo.

### 2.3.1 Processo Hock: oxidação do cumeno

A demanda por fenol tem crescido todos os anos e sua produção hoje excede 7,2 megatoneladas por ano, sendo que 99% da produção mundial de fenol é obtida por um processo bastante conhecido composto por três etapas, denominado processo Hock, também conhecido como processo cumeno. Neste processo, o insumo inicial é o benzeno, facilmente obtido da reforma de petróleo. A síntese direta de fenol a partir de benzeno, que poderia substituir o processo cumeno, tem sido objeto de intensas pesquisas.<sup>32</sup>

No processo cumeno (Esquema 1) a primeira etapa consiste na reação de benzeno com propeno utilizando catalisadores ácidos como MCM-22 (etapa 1). Na segunda etapa, promove-se a oxidação do cumeno obtido (etapa 2), formando o composto explosivo cumeno hidroperóxido e, finalmente, a decomposição deste último a fenol e acetona na presença de ácido sulfúrico (etapa 3), como pode ser visto no esquema abaixo:<sup>5</sup>



**Esquema 1.** Produção de fenol pelo processo cumeno.

Esse processo consome grande quantidade de energia e é ambientalmente desfavorável, além de apresentar desvantagens sob o ponto de vista operacional: na primeira etapa são utilizadas grandes quantidades de benzeno, que precisa ser recuperado para reciclo.<sup>31</sup> Outra desvantagem ( que pode tornar-se uma vantagem, já que a viabilidade econômica do processo depende fortemente do preço da acetona) é a formação, de maneira estequiométrica, de acetona como subproduto e a viabilidade do processo depende fortemente do preço deste subproduto, que varia consideravelmente. Além disso, o intermediário cumeno hidroperóxido se decompõe explosivamente e não pode estar concentrado na etapa final, resultando em baixos rendimentos de fenol (5% baseados na quantidade de benzeno inicialmente utilizados).<sup>5</sup> Deste modo, a síntese direta de fenol a partir de benzeno, em uma reação de apenas uma etapa com maiores conversões e seletividade a fenol, é desejável do ponto de vista ambiental e econômico.

### 2.3.2 Oxidação por O<sub>2</sub>

Oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) é o melhor oxidante para formação de fenol a partir de benzeno, devido a seu baixo custo e significativas vantagens do ponto de vista ambiental. Porém, altas seletividades a fenol podem ser obtidas quando o O<sub>2</sub> está associado a um agente redutor (como H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, ácido ascórbico, etc.).<sup>20, 18, 19</sup> A direta oxidação de benzeno a fenol por oxigênio molecular sem a necessidade de um agente redutor seria de grande valor para a indústria.<sup>20</sup>



Cloreto de Cu(I) promove a oxidação de benzeno a fenol com oxigênio molecular.<sup>33</sup> Tsuruya *et al*<sup>18, 19, 34</sup> reportaram a oxidação em fase líquida do benzeno a fenol, com oxigênio molecular e Cu-zeolitas como catalisadores. Entretanto, as conversões a fenol são baixas, são necessárias grandes quantidades de Cu e ácido ascórbico é usado em quantidade estequiométrica como co-redutor.

Gao e Xu,<sup>35</sup> promoveram a oxidação de benzeno a fenol utilizando óxido de vanádio suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador. Primeiramente o V<sup>5+</sup> foi reduzido a V<sup>4+</sup> (VO<sup>2+</sup>) por ácido ascórbico, que se oxida a ácido dehidroascórbico. O vanádio tetravalente ativa o oxigênio que ataca o benzeno para formar fenol. Com uma concentração de 8 mmol de redutor, a conversão obtida foi de 4,7% com uma seletividade de 99%.

Miyahara *et al*<sup>18</sup> promoveram a direta oxidação de benzeno em fase líquida sobre condições brandas, usando diferentes quantidades de cobre suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisadores, em solução aquosa de ácido acético como solvente. Oxigênio gasoso e ácido ascórbico foram usados como oxidante e redutor, respectivamente. Porém, o cobre suportado foi consideravelmente lixiviado durante a oxidação do benzeno, o que explica as baixas conversões apresentadas: 0,9% de conversão com 90% de seletividade.

O catalisador Pd(OAc)<sub>2</sub>-fenantrolina foi usado para oxidação de benzeno a fenol na presença de oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) a 15 atm de pressão e CO (a 15 atm de pressão) como agente redutor, apresentando um rendimento a fenol de 4,2 %.<sup>36</sup>

### 2.3.3 Oxidação por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Peróxido de hidrogênio em solução (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% em água) é a forma ecologicamente correta, limpa e conveniente para diferentes oxidações em fase líquida.<sup>24</sup> Os melhores resultados têm sido obtidos na hidroxilação de benzeno com peróxido de hidrogênio ou uma mistura de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, usando zeólitas modificadas com metais como catalisadores.<sup>37</sup> Segundo Davis,<sup>38</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é o oxidante mais usado, pois apresenta grande quantidade de oxigênio ativo e forma água como subproduto.

Shul'pin *et al*<sup>39</sup> promoveram a oxidação de benzeno a fenol usando (*n*-Bu)<sub>4</sub>NVO<sub>3</sub> e peróxido de hidrogênio, na presença de ácido ascórbico sólido. Piridina, ácido carboxílico-2-pirazina e ácido acético foram usados como mediadores na transferência de prótons e elétrons.

Argilas pilarizadas com alumínio (Al-PILCs) com cobre suportado foram usadas como catalisadores e apresentaram alta atividade catalítica para a direta hidroxilação de benzeno a fenol usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Foram testados também outros suportes (SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e metais (Fe, V) e o melhor resultado foi obtido com a utilização de argila pilarizada como suporte com 5% de Cu impregnados, com 55% de conversão e 80% de seletividade.<sup>40</sup>

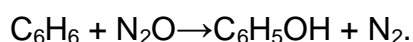
A oxidação, sob condições homogêneas, de benzeno a fenol, catalisada por metavanadato de sódio (NaVO<sub>3</sub>) usando peróxido de hidrogênio como oxidante, foi proposta por Jian *et al*<sup>41</sup>. Eles estudaram também a influência da acidez e verificaram que um pH<1 favorece o rendimento da reação que, sob

condições otimizadas, ofereceu um rendimento de 13,5% com seletividade a fenol de 94%.

Esmelindro *et al*<sup>42</sup> promoveram a oxidação de benzeno a fenol usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante e o complexo [Cu(BTMEA)<sub>2</sub>Cl]Cl como catalisador. Os melhores resultados foram obtidos usando acetonitrila como solvente e a 40°C, com um rendimento a fenol de 2,2%, porém o sistema estudado apresentou-se mais ativo para oxidação de benzeno a 1,4-benzoquinona com um rendimento de 6,7%.

#### 2.3.4 Oxidação por N<sub>2</sub>O

A alternativa mais usual para o tradicional processo cumeno é a oxidação em uma etapa de benzeno a fenol com óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) catalisado por zeólitas (Esquema 2):



#### **Esquema 2.** Esquema de reação da oxidação de benzeno por N<sub>2</sub>O.

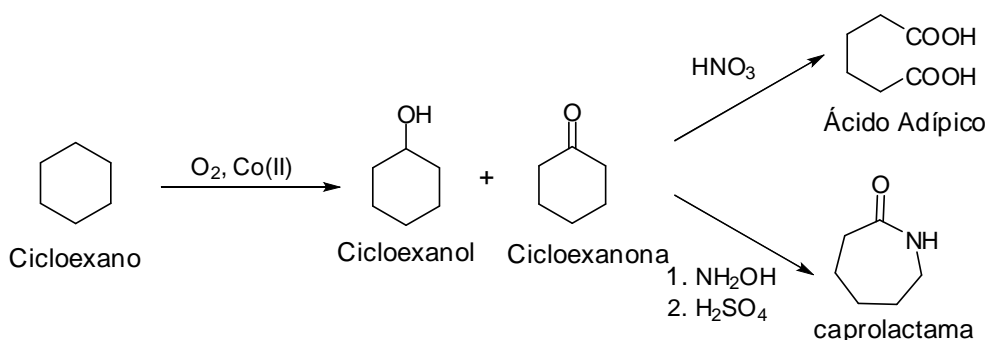
A hidroxilação de benzeno por N<sub>2</sub>O é geralmente realizada em fase gasosa, usando a zeólita ZSM-5 como catalisador e temperaturas entre 350 e 400 °C. Este processo apresenta 90% de seletividade a fenol e conversões de benzeno entre 20–30%.<sup>43</sup> Porém, apesar das vantagens, esse processo alternativo está associado a sérios problemas, como a rápida desativação dos catalisadores devido à formação de coque, que resulta em baixas conversões e

o curto tempo de vida do catalisador <sup>44, 45, 46</sup> além da alta temperatura de operação das plantas. <sup>47</sup>

## 2.4 Oxidação do cicloexano

A oxidação do cicloexano é de especial interesse para a indústria. O produto ácido adípico tem amplo emprego para fabricação de poliamidas como nylon-6 e nylon-66, espumas de uretano, aditivos para lubrificantes, produção de intermediários farmacêuticos, inseticidas e bactericidas. <sup>50</sup>

Nos processos industriais usuais, o cicloexano é primeiro oxidado a cicloexanol e cicloexanona e, a partir destes produtos, ácido adípico (AA) ou  $\epsilon$ -caprolactama são obtidos (Esquema 3). <sup>48</sup>



**Esquema 3.** Oxidação de cicloexano.

A produção de derivados industriais do cicloexano envolve sistemas que usam naftenato de cobalto, oxigênio molecular, temperatura de 160°C e alta pressão (15 bar), com conversões em torno de 4% e seletividades de 80% para cicloexanol e cicloexanona numa proporção de 1:2, respectivamente. <sup>49</sup> A subsequente oxidação a ácido adípico usa ácido nítrico como oxidante, devido a seu baixo preço de mercado, porém este não é um reagente menos

impactante para o meio ambiente.<sup>50</sup> O desenvolvimento de catalisadores que não consumam muita energia e que utilizem oxidantes menos nocivos sob o ponto de vista ambiental está geralmente baseado em compostos biomiméticos.<sup>1</sup>

Muito esforço tem sido empregado na tentativa de se oxidar alcanos de forma seletiva, especialmente cicloexano, sob condições brandas, usando diferentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio, t-BuOOH e oxigênio molecular.<sup>48</sup> Usando oxidantes ambientalmente menos agressivos, como peróxido de hidrogênio ou oxigênio molecular, o interesse pela oxidação de cicloexano tende a aumentar.<sup>48, 51</sup>

Canhota *et al*<sup>52</sup> promoveram a oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona utilizando complexos de Cu(II) e 2,2'-bipiridina, os mesmo utilizados no presente trabalho para oxidação do benzeno, e foram obtidos 43,7% de conversão com o sistema [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 50°C.

Silva *et al*<sup>53</sup>, apresentaram a oxidação de cicloexano catalisada por complexos de Cu(II), [Cu(BMPA)Cl<sub>2</sub>] e {[Cu(BMPA)Cl<sub>2</sub>][Cu(BMPA)(H<sub>2</sub>O)Cl] [Cu(BMPA)Cl][CuCl<sub>4</sub>]}, usando peróxido de hidrogênio e hidroperóxido de terc-butila como oxidantes em acetonitrila. Ambos complexos foram hábeis para a oxidação do cicloexano em cicloexanol, cicloexanona e hidroperóxido de cicloexila e ácido adípico. Porém, o melhor resultado foi obtido com o sistema {[Cu(BMPA)Cl<sub>2</sub>][Cu(BMPA)(H<sub>2</sub>O)Cl] [Cu(BMPA)Cl][CuCl<sub>4</sub>]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentando uma conversão de 68,9%, sendo 52,9% de rendimento a cicloexanol.

Carvalho *et al*<sup>54</sup> usou complexos de Fe (III) como catalisadores na oxidação do cicloexano, com peróxido de hidrogênio e terc-butilhidroperóxido como oxidantes, obtendo conversões de aproximadamente 30% com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram adquiridos da Aldrich Chemical Company Inc., Vetec, Química Fina e Merck. Os reagentes foram usados sem posterior purificação. Os gases utilizados foram comprados da White–Martins, Praxair Inc.

#### 3.2 Síntese dos complexos

Neste item são apresentados os passos realizados para a obtenção dos complexos de Cu(II) utilizados nas reações de oxidação do benzeno e cicloexano. Os complexos foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito por Sotomayor *et al*<sup>55</sup> com algumas modificações, sendo estas especificadas abaixo. Os complexos foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho e Análise Elementar de CHN.

##### 3.2.1 Síntese do complexo 1: [Cu(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>

Para a síntese do complexo 1, foram reagidos 3 equivalentes de 2,2'-bipiridina (3 mmol, 0,47 g), solubilizados em 10 mL de etanol, com um equivalente de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1 mmol, 0,17 g), também previamente solubilizado em etanol (10 mL). A solução de sal de Cu(II) foi adicionada lentamente à solução de 2,2'-bipiridina e foi deixada sob agitação por 5 minutos. Observou-

se a formação de uma solução transparente de cor azul, que foi deixada descansar até a formação de pequenos cristais de cor azul cobalto.

### 3.2.2 Síntese do complexo 2: $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{Cl}$

O complexo **2** foi sintetizado como descrito para o complexo **1**, porém com relação molar ligante:sal de 2:1. Foram reagidos 2 equivalentes de 2,2'-bipiridina (2 mmol, 0,31 g), solubilizados em 10 mL de etanol, com um equivalente de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol, 0,17 g), também solubilizado em etanol (10 mL). À solução de sal de Cu(II) foi adicionada a solução de 2,2'-bipiridina, essa solução foi submetida à agitação por 5 minutos. Observou-se a formação de uma solução azul, que permaneceu descansando até que se observasse a formação de pequenos cristais retangulares de cor azul turquesa.

### 3.2.3 Síntese do complexo 3: $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$

Na síntese do complexo **3**, o procedimento adotado foi semelhante ao descrito para a síntese dos complexos **1** e **2**. Reagiu-se 1 equivalente de 2,2'-bipiridina (1 mmol, 0,16g), solubilizados em 10 mL de etanol, com um equivalente de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol, 0,17 g), também em solução etanólica (10 mL). Então, à solução de sal de Cu(II) foi adicionada lentamente e sob agitação a solução de 2,2'-bipiridina. Após 5 minutos de agitação observou-se a formação de um precipitado de cor verde claro. A solução foi então filtrada, e o sólido seco a temperatura ambiente.

### 3.2.4 Síntese do complexo 4: $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$

Para a síntese do complexo **4**, foram reagidos 3 equivalentes de 1,10-fenantrolina (3 mmol, 0,54 g), solubilizados em 10 mL de etanol, com um equivalente de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol, 0,17 g) também em solução. A solução de sal de Cu(II) foi adicionada lentamente e sob agitação à solução de 1,10-fenantrolina. Observou-se, após 5 minutos de agitação, a formação de uma solução verde levemente escura, que foi deixada descansar para evaporação do solvente e cristalização. Observou-se a formação de cristais retangulares de cor verde escuro.

### 3.2.5 Síntese do complexo 5: $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$

O complexo **5** foi sintetizado como descrito para a síntese do complexo **4**, porém usando-se uma relação molar ligante:sal de 2:1. Foram reagidos 2 equivalentes de 1,10-fenantrolina (3 mmol, 0,36 g), solubilizados em 10 mL de etanol, com um equivalente de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol, 0,17 g) também em solução de etanol (10 mL). A solução de sal de Cu(II) foi adicionada lentamente, sob agitação, à solução de 1,10-fenantrolina. Após 5 minutos de agitação observou-se a formação de uma solução verde, que foi deixada descansar para cristalização. Observou-se a formação de cristais irregulares de cor verde.



### 3.2.6 Síntese do complexo 6: [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>]

Na síntese deste complexo, o procedimento adotado foi semelhante ao descrito para a síntese do complexo 4, reagiu-se 1 equivalente de 1,10-fenantrolina (3 mmol, 0,18 g), solubilizados em 10 mL de etanol, com um equivalente de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (1 mmol, 0,17 g) também previamente solubilizados. A solução de ligante foi adicionada lentamente, sob agitação, à solução de sal de Cu(II). Observou-se a formação de um precipitado de cor verde claro, no instante em que o ligante e o sal entraram em contato. A solução foi então filtrada, e o sólido seco a temperatura ambiente.

Todas as reações de complexação foram realizadas a temperatura pressão ambiente.

## **3.3 Caracterização dos complexos**

Os catalisadores preparados foram caracterizados por técnicas complementares. A seguir são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas, bem como a especificação dos equipamentos.

### 3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier Nicolet Magna-IR 760. Todas as amostras foram analisadas na região de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, região conhecida como do infravermelho próximo ou *mid*. As amostras dos complexos foram preparadas em pastilhas de KBr.

O principal objetivo do uso dessa técnica para a caracterização dos complexos foi determinar a presença, ou não, de determinados grupos químicos na estrutura dos catalisadores. As principais bandas a serem observadas são as bandas referentes ao ligante, e estão listadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Principais bandas do espectro de infravermelho, região do *mid*, a serem observadas nos complexos de Cu(II).<sup>56</sup>

( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional
3000-3100	Deformação axial de C-H aromático
1600-1585 e 1500-1400	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
900-675	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel

### 3.3.2 Análise Elementar de CHN

Utilizou-se um analisador elementar Perkin-Elmer 2400 CHN, balança Perkin-Elmer AD-4 Autobalance e cápsulas de estanho. As amostras utilizadas para análise elementar foram previamente recristalizadas, quando necessário.

A análise por CHN foi utilizada para caracterização dos complexos, determinando a composição dos mesmos, uma vez que se trata de uma técnica de quantificação de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

### 3.4 Reações de oxidação

Nas reações catalíticas de oxidação do benzeno e do cicloexano, foram empregados os complexos de Cu(II) sintetizados previamente. Como solvente foi utilizada uma mistura de acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{N}$ ) e água (3,5:1).

Durante as reações de oxidação do benzeno, as quantidades de substrato (0,77 mol/L), oxidante (0,77 mol/L), solventes (3,5:1 de  $\text{CH}_3\text{N}:\text{H}_2\text{O}$  em volume) e catalisador ( $7 \times 10^{-4}$  mol/L) foram mantidas constantes. Como oxidantes foram utilizados peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30% em água), hidroperóxido de terc-butila (t-BuOOH, 70 % em água) e atmosfera de  $\text{O}_2$ . As variáveis estudadas foram o tipo de catalisador, a temperatura (25°C e 50°C) e tipo de oxidante.

Para as reações de oxidação do cicloexano, as quantidades de substrato (0,77 mol/L),  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução aquosa 30% (0,77 mol/L), solventes (3,5:1 de  $\text{CH}_3\text{N}:\text{H}_2\text{O}$  em volume) e catalisador ( $7 \times 10^{-4}$  mol/L) foram mantidas constantes, variando-se o tipo de catalisador e a temperatura (25°C, 50°C, 60°C e 70°C) em que as reações foram realizadas.

Foram realizadas reações sem a presença do catalisador (reação controle) a fim de avaliar o papel do catalisador na reação de oxidação.

As reações com melhores rendimentos, para cada catalisador, foram submetidas a testes para avaliar o comportamento da reação em relação ao tempo.

O meio reacional das oxidações foi estocado sob refrigeração para posterior análise por cromatografia gasosa.

### 3.4.1 Reações de oxidação do benzeno

As reações de oxidação do benzeno seguiram o procedimento descrito por Esmelindro *et al*<sup>42</sup> com algumas modificações descritas abaixo.

As reações conduzidas à temperatura ambiente foram realizadas em balão de fundo redondo de 5 mL. Ao balão adicionou-se o catalisador (**1 - 6**) e o solvente, e este foi vedado com septo de borracha e fez-se uma purga com argônio para retirar do balão o ar e conseqüentemente o oxigênio residual. Adicionou-se então o substrato e em seguida o oxidante. A reação foi interrompida após 24 horas, com adição de sulfito de sódio anidro ( $\text{NaSO}_3$ ) em banho de gelo. Após a finalização das reações a mistura reacional foi filtrada, e “seca” com sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). As reações a 50°C foram realizadas em balão encamisado a um volume de 10 mL, seguindo o procedimento descrito acima.

Para as reações utilizando atmosfera de  $\text{O}_2$ , a purga foi realizada com oxigênio.

### 3.4.2 Reações de oxidação do cicloexano

As reações de oxidação do cicloexano seguiram o procedimento descrito por Carvalho *et al*<sup>54</sup>.

As reações foram realizadas utilizando os complexos de Cu(II) e o ligante 1,10-fenantrolina (complexos **4**, **5 e 6**), uma vez que os catalisadores de Cu(II) e o ligante 2,2'-bipiridina já foram usados para a oxidação do cicloexano.<sup>52</sup> O procedimento experimental seguiu o descrito acima para as

reações de oxidação do benzeno, porém as reações de oxidação do cicloexano foram finalizadas como descrito a seguir: após 24 horas de reação, adicionou-se 10 mL de uma solução 0,4 mol/L de sulfato de sódio ( $\text{NaSO}_4$ ), seguido pela extração com 10 mL de éter dietílico. A lâmina de éter foi seca com sulfato de sódio anidro. A concentração de ácido adípico foi determinada ao fim das reações por titulação da fase aquosa com solução de hidróxido de sódio (0,1 mol/L). As reações a 50°C, 60°C e 70°C foram realizadas em balão encamisado com um volume de 10 mL, seguindo o procedimento já descrito.

### 3.4.3 Análise dos Produtos de Reação

#### 3.4.3.1 Cromatografia Gasosa de Alta Resolução (CGAR)

As amostras provenientes das reações de oxidação do benzeno e do cicloexano foram submetidas a análises por cromatografia gasosa de alta resolução. As análises de CG foram realizadas em um cromatógrafo HP 5890 com coluna HPDB5 (5%difenil/95%difenilsiloxano, 30 metros de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de 0,25  $\mu\text{m}$ ). O gás de arraste utilizado foi  $\text{H}_2$  (pressão de 140 kPa) e os gases de alimentação da chama e do detector (detector por ionização de chama - FID) foram o  $\text{H}_2$  e ar medicinal (pressão de 140kPa e 200 kPa, respectivamente). A programação de análise utilizada foi a seguinte:

Temperatura do detector: 260°C

Temperatura do injetor: 240°C

Condições de análise:

- Para benzeno: de 50°C a 60°C, com uma taxa de aquecimento de 1,5°C/minuto; de 60°C a 200°C, com taxa de 10°C/minuto. Tempo total de análise: 20,6 minutos; volume total de injeção: 1µL. Os padrões de 1,4-benzoquina, fenol e hidroquinona foram analisados nas condições acima, e seus fatores de correção das áreas foram determinados. Os tempos de retenção foram de aproximadamente: 8,6 minutos, 10,5 minutos e 16,3 minutos, respectivamente.
- Para cicloexano: de 50°C a 60°C, com uma taxa de aquecimento de 1,5°C/minuto; de 60°C a 127°C, com taxa de 5°C/minuto. Tempo total de análise: 20,6 minutos; volume total de injeção: 1µL. Os padrões de cicloexanol e cicloexanona foram analisados nas condições acima, bem como seus fatores de resposta, exceto o cicloexilhidroperóxido que não possui padrão no mercado. Os tempos de retenção foram de aproximadamente: 7,6 para cicloexanol, 7,9 para cicloexanona e 13,8 para o cicloexilhidroperóxido.

### Cálculos para avaliação das conversões e seletividades das reações de oxidação

As conversões foram calculadas usando as áreas corrigidas (considerando os fatores de correção das áreas para cada produto) de acordo com a equação (1):

$$Convers\tilde{a}o\% = \frac{\mathit{Área}_{(produto)}}{\mathit{Área}_{total(substrato+ produto)}} \times 100 \quad (1)$$

Os rendimentos para cada produto foram calculados de acordo com a equação (2).

$$Rendimento\% = \frac{Área_{(produto)}}{Área_{total(substrato+ produto)}} \times 100 \quad (2)$$

As seletividades correspondentes a cada produto de oxidação foram calculadas de acordo com a equação (3):

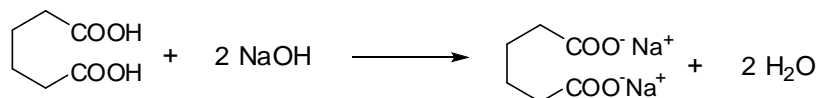
$$Seletividade\% = \frac{Rendimento}{Conversão_{total}} \times 100 \quad (3)$$

Os números de Turnover (TON) correspondentes a cada reação de oxidação foram calculados de acordo com a equação (4):

$$TON = \frac{mol_{produtos}}{mol_{catalisador}} \quad (4)$$

#### Quantificação do Ácido Adípico

A fase aquosa, proveniente da extração com solução de sulfato de sódio, foi avolumada a 25 mL e uma alíquota de 3 mL foi utilizada para titulação com NaOH (0,09245 mol/L), usando fenolftaleína como indicador (2 gotas). Os cálculos utilizados para se chegar à conversão a Ácido Adípico seguem abaixo. O esquema 4 apresenta como se dá, quimicamente, o processo de titulação do ácido adípico.



**Esquema 4.** Titulação do ácido adípico.

$$2.M_{AA}.V_{AA}=M_{NaOH}.V_{NaOH} \quad (4)$$

onde :  $M_{AA}$  = concentração em mols de ácido adípico (AA);

$M_{\text{NaOH}}$  = concentração em mols de hidróxido de sódio;

$V_{\text{AA}}$  = volume (mL) da solução contendo AA;

$V_{\text{NaOH}}$  = volume (mL) da solução de NaOH utilizada para titular a solução de AA.

$$n_{\text{AA}} = M_{\text{AA}} \cdot V_{\text{sol}} \quad (5)$$

Onde:  $n_{\text{AA}}$  = número de mols de ácido adípico;

$V_{\text{sol}}$  = volume total de solução (25 mL).

Logo, a conversão percentual de ácido adípico obtido é igual a:

$$C_{\text{AA}} \% = \frac{n_{\text{AA}}}{n_{\text{Cy}}} \times 100 \quad (6)$$

Onde:  $n_{\text{AA}}$  = número de mols de ácido adípico;

$n_{\text{Cy}}$  = número de mols inicial de cicloexano;

Como aproximação, admitiu-se que a conversão total é igual à soma dos rendimentos de cada produto de oxidação analisado.

#### Cálculo do Fator de Correção das Áreas (FR)

Para uma quantificação mais precisa e confiável dos produtos de reação foram realizadas padronizações externas dos produtos de reação. O procedimento foi baseado no cálculo do fator de correção das áreas de cada um dos produtos, bem como dos substratos, com a utilização de um padrão interno. No caso da padronização das reações de oxidação do benzeno, o padrão interno foi a bifelina. Para a oxidação do cicloexano, o



padrão interno foi a ciclopentanona. A partir dos resultados destas análises, observou-se que a resposta do cromatógrafo era diferente para cada substância.

- Para o benzeno, fenol, 1,4-benzoquinona e hidroquinona:

Foram preparadas quatro soluções de concentrações conhecidas e iguais contendo uma dessas substâncias e o padrão interno, nas mesmas concentrações.

Exemplo: em um balão volumétrico de 10 mL foram adicionados a bifenila e o benzeno (ou bifenila + fenol; ou bifenila + 1,4-benzoquinona; ou e bifenila + hidroquinona) com concentração igual a 0,385 mol/L para cada substância. O conteúdo foi avolumado até 10 mL com acetonitrila. Essa solução foi analisada por cromatografia gasosa, e o cálculo para obtenção do fator de correção das áreas ou Fator de Resposta (FR) do benzeno foi feito da seguinte forma:

$$FR = \frac{A_b \times n_p}{A_p \times n_b} \quad (7)$$

Onde:  $A_b$ = área do benzeno;

$m_p$ =massa do padrão interno;

$A_p$ = área do padrão interno;

$m_b$ =massa do benzeno.

A partir do cálculo do FR do substrato promoveu-se uma correção das áreas dos produtos, multiplicando-se a razão  $FR_{\text{Produto}}/FR_{\text{Substrato}}$  pela área do substrato nos cálculos de rendimento (equação 1). A seguir, na Tabela 2, encontram-se os fatores de correção das áreas para as substâncias mencionadas acima:

**Tabela 2.** Fatores de resposta para os produtos de reação da oxidação do benzeno.

<b>Substância</b>	<b>Fator de correção das áreas</b>
Benzeno	0,5
Fenol	1,8
1,4-Benzoquinona	1,0
Hidroquinona	1,0

- Para o cicloexano, cicloexanol e cicloexanona:

Procedeu-se da mesma forma para a obtenção dos FR dos produtos da oxidação do cicloexano. Preparando-se soluções de concentrações conhecidas e iguais (0,385 mol/L) de cicloexano + ciclopentanona, cicloexanol + ciclopentanona e cicloexanona + ciclopentanona. Essas soluções foram analisadas por cromatografia gasosa, seus respectivos FR (fator de correção das áreas) foram calculados de acordo com a equação 7 (Tabela 3) e promoveu-se a correção das áreas.

**Tabela 3.** Fatores de resposta para os produtos de reação da oxidação do cicloexano.

<b>Substância</b>	<b>Fator de correção das áreas</b>
Cicloexano	0,5
Cicloexanol	1,2
Cicloexanona	1,1

### 3.4.3.2 Espectrometria de Massas

Os espectros de massa foram obtidos em um aparelho Agilent 5973 com detector seletivo de massa acoplado a um cromatógrafo HP 6890. As condições de análise foram as mesmas utilizadas para as análises de cromatografia gasosa, com exceção do gás de arraste utilizado, neste caso He, e da coluna, uma HPDB-1.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho, bem como a discussão dos mesmos. São apresentados os resultados referentes à caracterização dos complexos de Cu(II) pelas técnicas descritas anteriormente e a discussão dos resultados obtidos através da utilização dos complexos como catalisadores nas reações de oxidação do benzeno e cicloexano.

### 4.1 Caracterização dos complexos

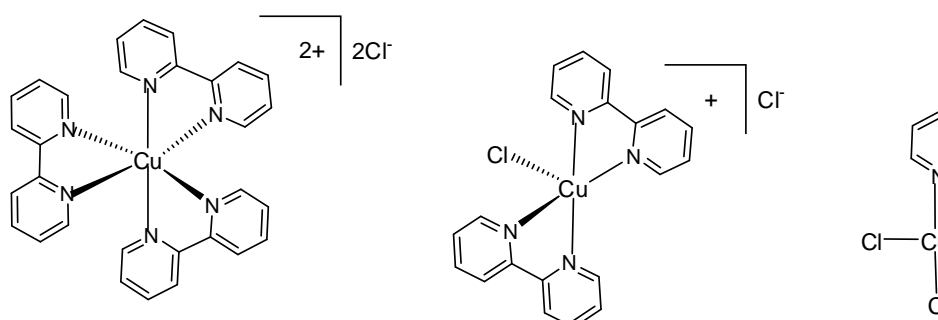
Os complexos foram caracterizados por técnicas complementares, que juntas permitiram concluir que os materiais de interesse foram realmente obtidos. Uma vez que estes complexos apresentam-se bem caracterizados na literatura, utilizou-se apenas a espectroscopia de infravermelho e a análise elementar de CHN para confirmar a obtenção do produto desejado.

#### 4.1.1 Complexos de Cu(II) e 2,2'-bipiridina

Os complexos de Cu(II) e 2,2'-bipiridina obtidos são conhecidos na literatura e se diferem uns dos outros pelo número de ligantes coordenados ao cobre, e pela geometria de coordenação, como representado na Figura 2.

No complexo **1**,  $[\text{Cu}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ , o cobre é hexacoordenado, assumindo uma geometria octaédrica.<sup>55</sup> O cobre está coordenado às três moléculas de 2,2'-bipiridina e dois átomos de cloro estão presentes como contra-íon para neutralizar o complexo dicatiônico. O complexo **2**,  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ , é

pentacoordenado e apresenta uma geometria de bipirâmide trigonal, onde o cobre está coordenado a duas moléculas de 2,2'-bipiridina e a um íon cloreto. Outro íon cloreto está presente na estrutura como contra-íon.<sup>57</sup> A literatura apresenta duas geometrias possíveis para o complexo **3**,  $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2]$ , sendo uma geometria de pirâmide de base quadrada distorcida, onde o cobre está coordenado a uma molécula do ligante e a dois íons cloreto. Um destes íons cloreto está interagindo com o cobre de outra molécula de complexo, originando desta forma um polímero,<sup>58</sup> A outra geometria descrita é octaédrica, onde os dois átomos de cloro interagem com o cobre vizinho, originando também um polímero.<sup>59</sup>

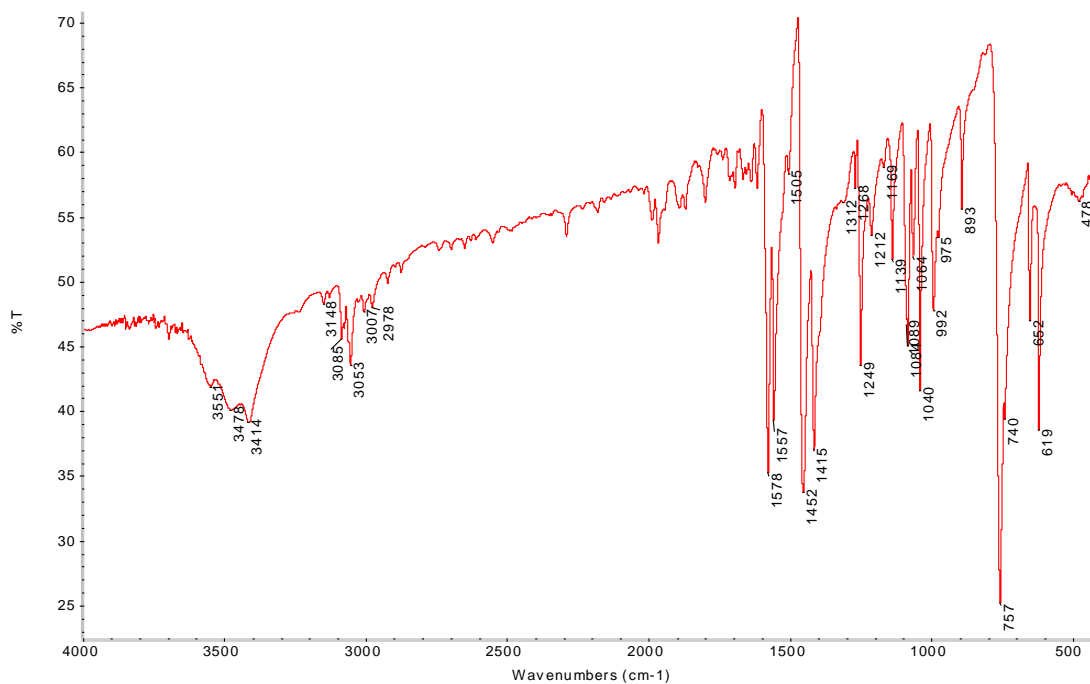


**Figura 2.** Representação esquemática das estruturas dos complexos de Cu(II) com o ligante 2,2'-bipiridina.

### Espectroscopia de Infravermelho

A integridade do ligante após a reação de complexação pode ser verificada pela presença de suas bandas características no espectro do complexo. A confirmação da coordenação do ligante ao Cu(II) se dá através de pequenas mudanças no número de onda das bandas características do ligante no espectro do complexo.

A Figura 3 apresenta o espectro de infravermelho (IV) da 2,2'-bipiridina, e as principais bandas estão representadas na Tabela 4.



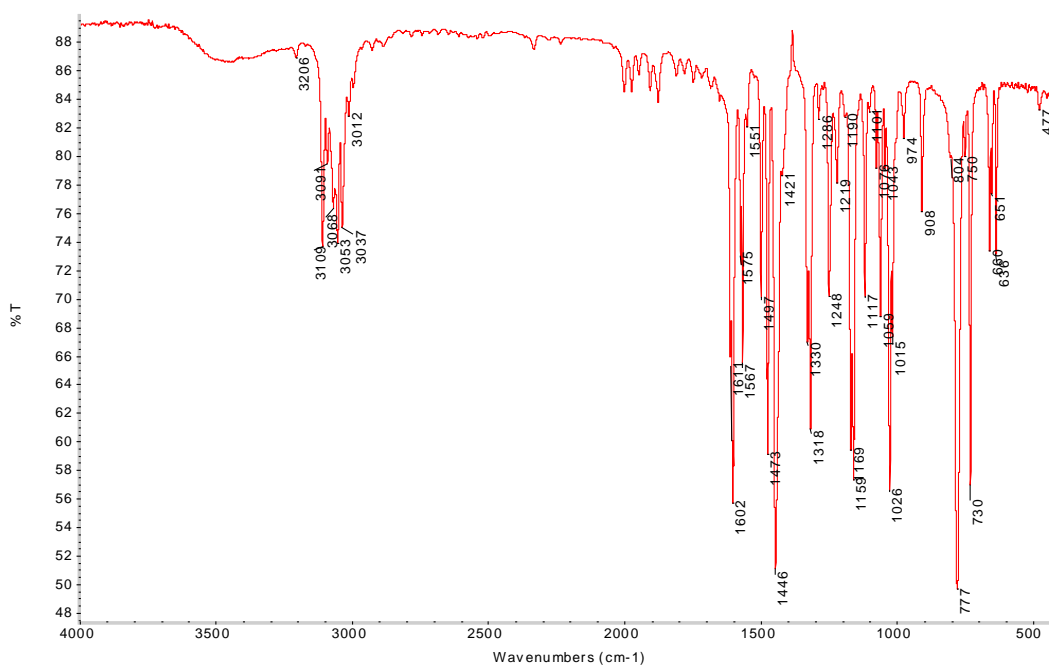
**Figura 3.** Espectro de infravermelho na região do *mid* do ligante 2,2'-bipiridina.

**Tabela 4.** Principais bandas do Espectro de IV do ligante 2,2'-bipiridina.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3085, 3053, 3007	Deformação axial de C-H aromático
1587, 1557, 1452, 1415	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
757, 740	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel aromático

Na Figura 4 é apresentado o espectro de infravermelho do complexo **1**, [Cu(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>, onde se pode observar as bandas características do ligante 2,2'-bipiridina. A presença destas bandas indica que o ligante manteve sua

integridade após a reação de complexação. É possível observar também um deslocamento das bandas. Isto está diretamente ligado à coordenação dos ligantes ao cobre. As vibrações de deformação axial do grupo C-H aromático aparecem no espectro do ligante em  $3085\text{ cm}^{-1}$  e  $3053\text{ cm}^{-1}$  e deslocam-se, respectivamente, para  $3109\text{ cm}^{-1}$ ,  $3068\text{ cm}^{-1}$  e  $3037\text{ cm}^{-1}$ . As vibrações de deformação axial do anel também sofreram mudanças, passando de  $1587\text{ cm}^{-1}$ ,  $1557\text{ cm}^{-1}$ ,  $1452\text{ cm}^{-1}$ ,  $1415\text{ cm}^{-1}$  para  $1602\text{ cm}^{-1}$ ,  $1567\text{ cm}^{-1}$ ,  $1473\text{ cm}^{-1}$ ,  $1446\text{ cm}^{-1}$ . A banda de deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel também sofreu alteração, passando de  $757\text{ cm}^{-1}$  para  $777\text{ cm}^{-1}$ .



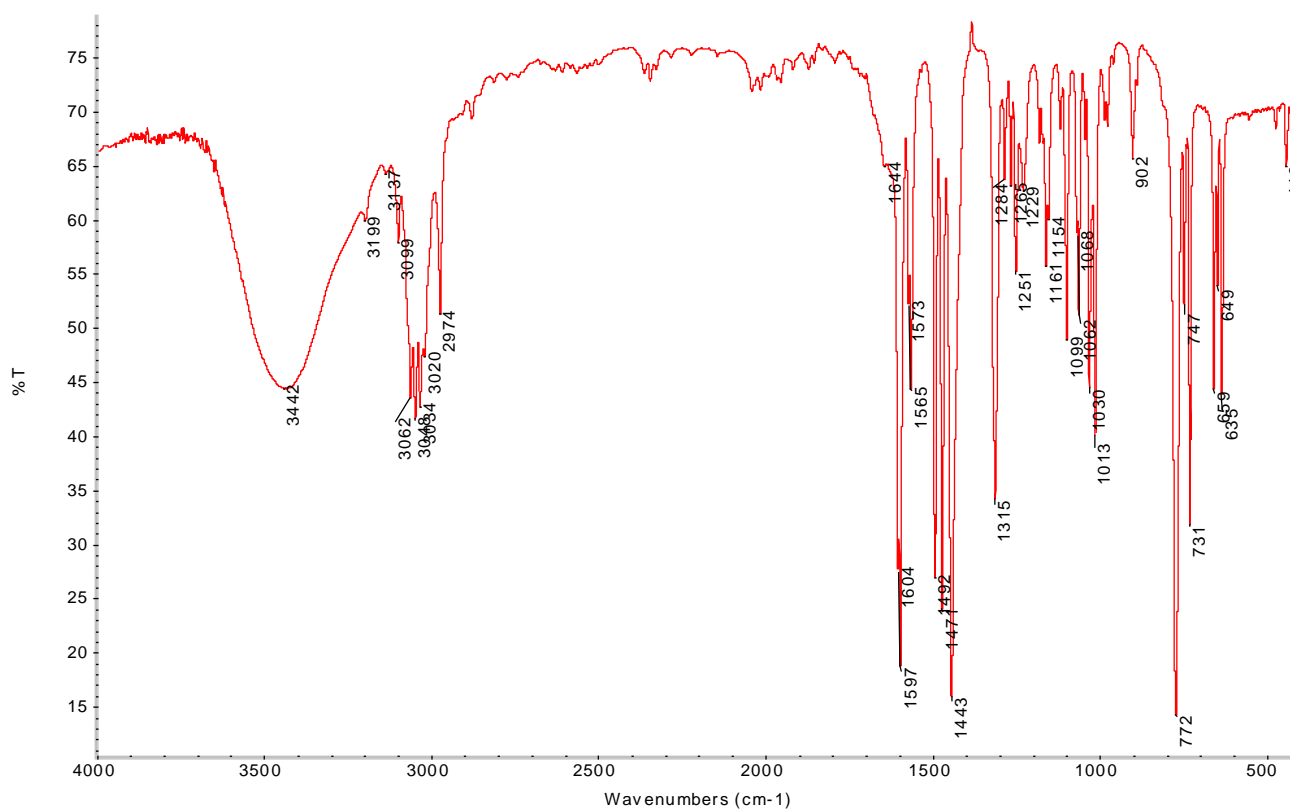
**Figura 4.** Espectro de infravermelho na região do *mid* do complexo **1**.

Na Tabela 5 são apresentadas as principais bandas do complexo **1** e suas atribuições.

**Tabela 5.** Principais bandas do Espectro de IV do complexo **1**.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3109, 3068, 3037	Deformação axial de C-H aromático
1602, 1567, 1473, 1446	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
777, 730	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel aromático

A Figura 5 apresenta o espectro de IV do complexo **2**, [Cu(bipy)<sub>2</sub>Cl]Cl, onde podem ser observadas as bandas do ligante 2,2'-bipiridina, comprovando que o ligante não se decompôs durante a complexação com o metal. É possível observar também um deslocamento das bandas características do ligante, o que evidencia a coordenação dos ligantes ao cobre.

**Figura 5.** Espectro de infravermelho na região do *mid* do complexo **2**.

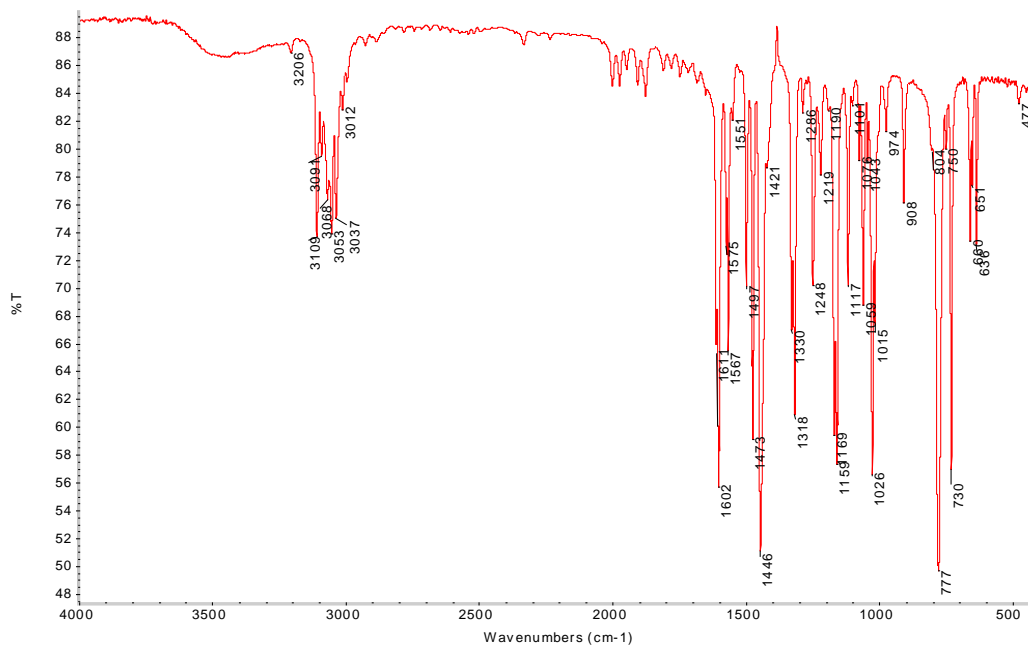


Na Tabela 6 são apresentadas as principais bandas do complexo **2** e suas atribuições.

**Tabela 6.** Principais bandas do Espectro de IV do complexo **2**.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3442	Deformação devido ao resíduo de solvente
3137, 3062, 3048	Deformação axial de C-H aromático
1604, 1565, 1471, 1443	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
772, 731	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel aromático

A Figura 6 apresenta os espectros de infravermelho para o complexo **3**, [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>]. No espectro, as bandas do ligante apresentam algumas mudanças devido à coordenação, porém a presença destas confirma a coordenação ao átomo de cobre, sem decomposição ou alteração em sua estrutura.



**Figura 6.** Espectro de infravermelho na região do *mid* do complexo **3**.

A Tabela 7 apresenta as principais bandas do complexo **3** e suas atribuições.

**Tabela 7.** Principais bandas do Espectro de IV do complexo **3**.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3109, 3068, 3053, 3037	Deformação axial de C-H aromático
1602, 1567, 1473, 1446	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
777, 730	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel aromático

### Análise Elementar de CHN

A análise elementar de CHN permite que carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos sejam quantificados percentualmente, para que estes

valores sejam comparados aos calculados para a estrutura esperada. Ao realizar essa comparação, foi possível concluir que os valores calculados estão em concordância com os valores calculados para as estruturas propostas na Figura 2. Abaixo, na Tabela 8, são apresentados os valores calculados e os obtidos experimentalmente para os complexos de Cu(II) e o ligante 2,2'-bipiridina.

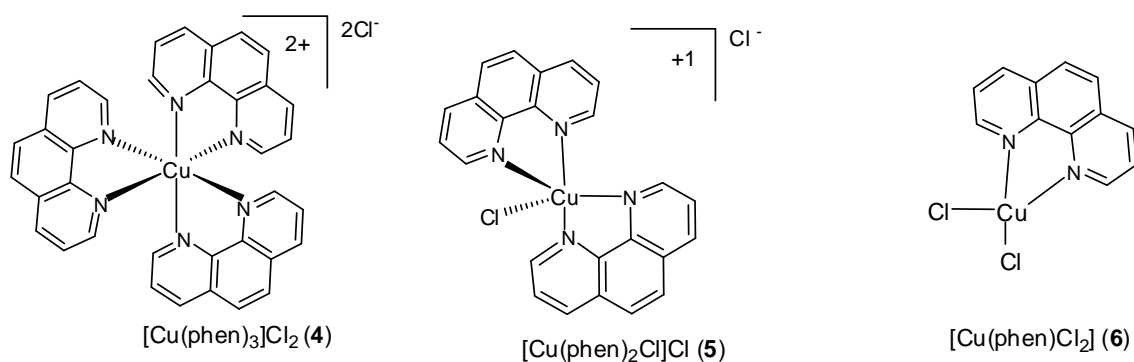
**Tabela 8.** Dados da análise CHN para os complexos de Cu(II) e 2,2'-bipiridina.

Complexo	Elemento	% Teórico	% Obtido
(1) [Cu(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> Cu,	C	49,30	49,51
	H	5,20	5,41
	N	11,50	11,33
2) [Cu(bipy) <sub>2</sub> Cl]Cl·5H <sub>2</sub> O C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> Cu,	C	44,70	44,75
	H	4,84	4,70
	N	10,43	10,35
3) [Cu(bipy)Cl <sub>2</sub> ] C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu,	C	41,30	41,10
	H	2,75	2,60
	N	9,63	9,52

#### 4.1.2 Complexos de Cu(II) e 1,10-fenantrolina

Os complexos de Cu(II) e 1,10-fenantrolina, assim como os de Cu(II) e 2,2'-bipiridina, são conhecidos na literatura e se diferem uns dos outros pelo número de ligantes coordenados ao cobre, como está representado na Figura 7.

O complexo **4**,  $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ , apresenta três fenantrolinas coordenadas ao cobre, resultando num arranjo octaédrico com seis ligações Cu-N, e dois átomos de cloro compensando cargas.<sup>60</sup> O complexo **5** apresenta uma geometria de pirâmide de base quadrada, trigonal bipiramidal.<sup>61</sup> Para o complexo **6**, admite-se que o cobre seja hexacoordenado, com uma fenantrolina e dois cloros em um plano e com dois cloros perpendiculares ao plano e compartilhados por outros íons cobre, originando desta forma um polímero.<sup>62</sup>

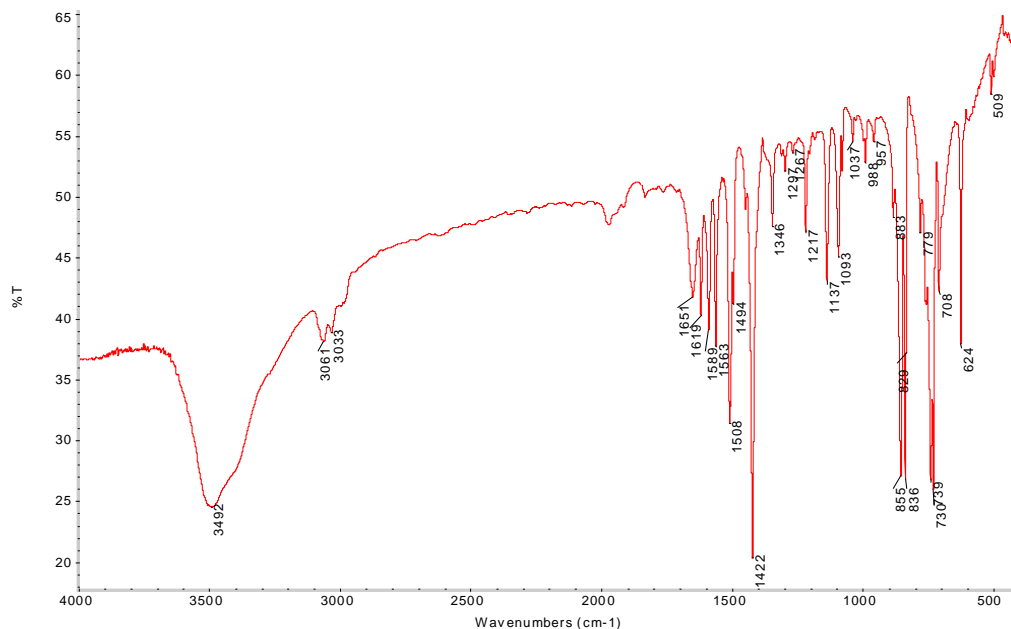


**Figura 7.** Representação esquemática dos complexos de Cu(II) e 1,10-fenantrolina.

### Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 8 apresenta o espectro de infravermelho para o ligante 1,10-fenantrolina. A observação crítica do espectro de IV torna possível a identificação de bandas características do ligante. A integridade do ligante após a reação de complexação é verificada pela presença das bandas deste no espectro do complexo. A confirmação da coordenação do ligante ao Cu(II) pode ser verificada através de deslocamentos das bandas no espectro do complexo.

A Figura 8 apresenta o espectro de infravermelho (IV) da 1,10-fenantrolina e as bandas características deste ligante estão representadas na Tabela 9.



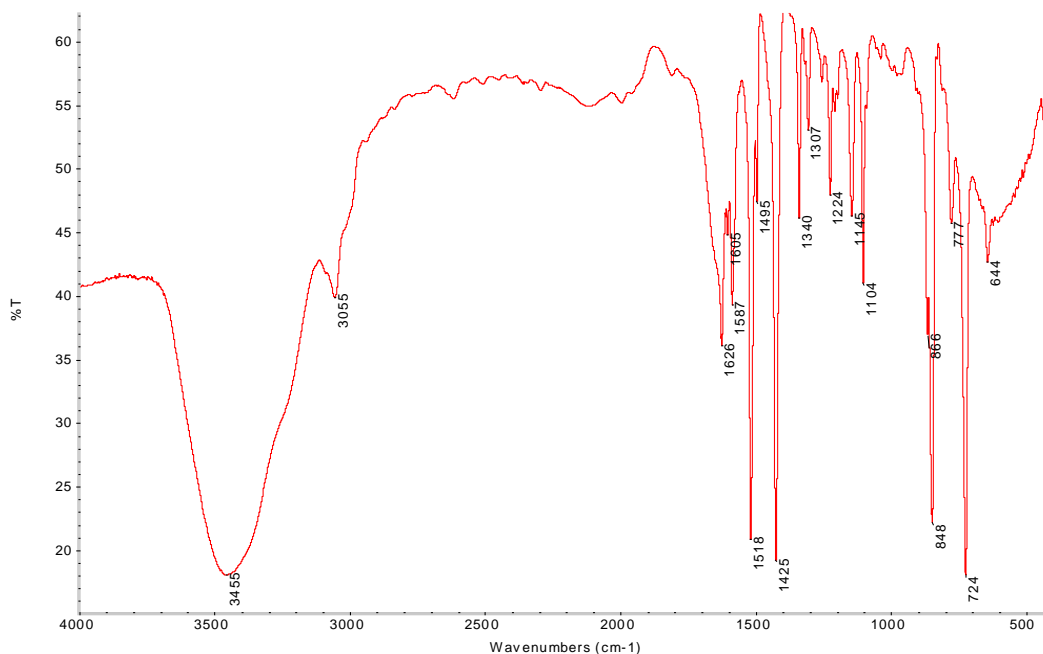
**Figura 8.** Espectro de Infravermelho, na região do *mid*, do ligante 1,10-fenantrolina.

Na Tabela 9 são apresentadas as principais bandas correspondentes ao ligante 1,10-fenantrolina e suas respectivas atribuições.

**Tabela 9.** Principais bandas do Espectro de IV do ligante 1,10-fenantrolina.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3061	Deformação axial de C-H aromático
1589, 1563, 1508, 1422	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
855, 836, 739, 730	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel aromático

A Figura 9 apresenta o espectro de infravermelho para o complexo **4**,  $[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ . Devido à coordenação do ligante ao metal, é possível observar um deslocamento das bandas características ao metal. Esse deslocamento significa que houve complexação do ligante. A presença destas bandas mostra que o ligante não se decompôs ao se ligar ao metal. A vibração de deformação axial de C-H aromático se desloca de  $3061\text{ cm}^{-1}$  no ligante para  $3055\text{ cm}^{-1}$  no complexo. As bandas de deformação axial de C=C e C=N do anel aromático também sofrem deslocamentos, passando de  $1589\text{ cm}^{-1}$ ,  $1563\text{ cm}^{-1}$ ,  $1508\text{ cm}^{-1}$ ,  $1422\text{ cm}^{-1}$  no ligante para  $1626\text{ cm}^{-1}$ ,  $1587\text{ cm}^{-1}$ ,  $1518\text{ cm}^{-1}$  e  $1425\text{ cm}^{-1}$  no complexo. Na banda de deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel, observou-se uma variação de  $836\text{ cm}^{-1}$  para  $848\text{ cm}^{-1}$  e de  $739\text{ cm}^{-1}$  para  $724\text{ cm}^{-1}$ .



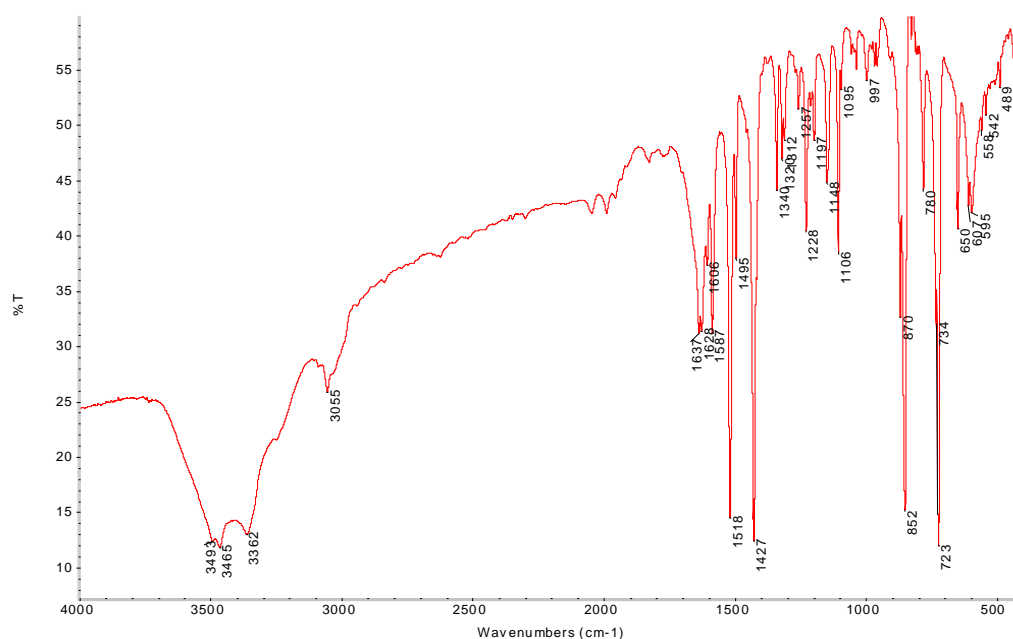
**Figura 9.** Espectro de Infravermelho, na região do *mid*, do complexo **4**.

Na Tabela 10 estão as principais bandas observadas no espectro de infravermelho do complexo **4** e suas atribuições.

**Tabela 10.** Principais bandas do Espectro de IV do complexo **4**.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3055	Deformação axial de C-H aromático
1526, 1587, 1518 e 1425	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
848, 724	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel aromático

Na Figura 10 está representado o espectro de infravermelho do complexo **5**, [Cu(phen)<sub>2</sub>Cl]Cl. Através das bandas apresentadas nesta figura é possível observar que o ligante não se decompôs ao se coordenar ao metal e que há uma mudança nos números de onda característicos ao ligante, o que confirma a coordenação.



**Figura 10.** Espectro de Infravermelho, na região do *mid*, do complexo **5**.

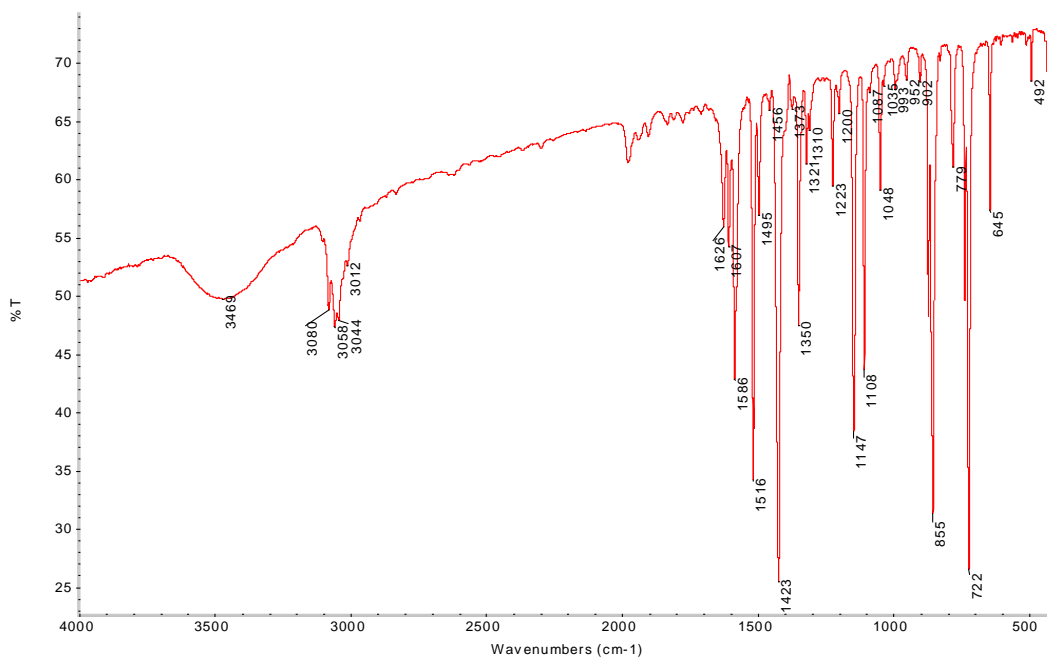
Na Tabela 11 são apresentadas as principais bandas observadas no espectro de infravermelho do complexo **5** e suas atribuições.

**Tabela 11.** Principais bandas do Espectro de IV do complexo **5**.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3055	Deformação axial de C-H aromático
1637, 1587, 1518, 1427	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
852, 723	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel aromático

Na Figura 11 está representado o espectro de infravermelho do complexo **6**, [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>]. As bandas da figura abaixo mostram o ligante não se degradou ao se coordenar ao metal, e observa-se também que ocorreu um deslocamento das bandas referentes ao ligante, evidenciando a complexação do ligante com o cobre.





**Figura 11.** Espectro de Infravermelho, na região do *mid*, do complexo **6**.

A Tabela 12 mostra o as principais bandas do complexo **6** e suas atribuições.

**Tabela 12.** Principais bandas do Espectro de IV do complexo **6**.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3058	Deformação axial de C-H aromático
1626, 1586, 1516, 1423	Deformação axial de C=C e C=N do anel aromático
855, 722	Deformação angular simétrica fora do plano das ligações C-H do anel aromático

Através da Análise Elementar de CHN foi possível observar que as estruturas obtidas estão de acordo com as propostas na Figura 7. A Tabela 13 apresenta os valores calculados e os obtidos para os complexos de Cu(II).

**Tabela 13.** Dados da análise CHN para os complexos de Cu(II) e 1,10-fenantrolina.

Complexo	Elemento	% Teórico	% Obtido
[Cu(phen) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O, C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	C	53,90	53,64
	H	4,74	4,96
	N	10,40	10,34
[Cu(phen) <sub>2</sub> Cl]Cl.5H <sub>2</sub> O, C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	C	49,26	49,25
	H	4,44	4,40
	N	9,58	9,43
[Cu(phen)Cl <sub>2</sub> ], C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	C	45,78	45,59
	H	2,54	2,53
	N	8,90	8,78

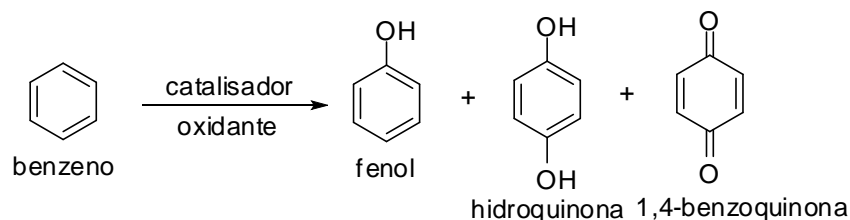
## 4.2 Testes catalíticos

Os produtos obtidos nas reações de oxidação foram analisados por cromatografia gasosa. A identificação dos produtos foi realizada através da análise dos produtos de reação por espectrometria de massas e pela análise de padrões idênticos aos produtos obtidos.

### 4.2.1 Reações de oxidação do benzeno

Os testes catalíticos de oxidação do benzeno foram realizados utilizando os complexos **1**, **2**, **3**, **4**, **5** e **6**. Os testes foram realizados para avaliar o comportamento dos catalisadores com diferentes oxidantes e em diferentes temperaturas. Foram realizados testes para avaliar o comportamento da reação em relação ao tempo. A quantificação dos compostos obtidos foi feita através

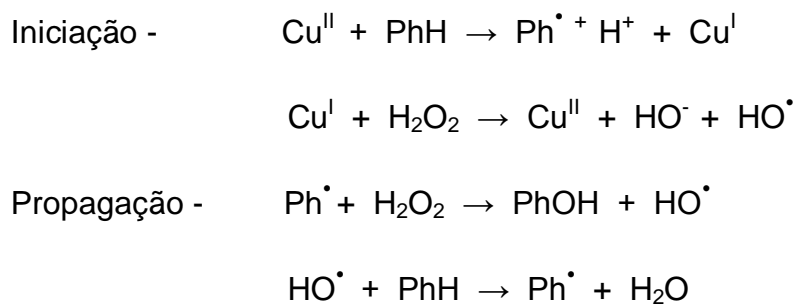
da padronização externa, pelo método de correção das áreas, utilizando como padrão interno a bifenila. O esquema 5 apresenta a reação da oxidação do benzeno.



**Esquema 5.** Reação de oxidação do benzeno.

Os esquemas 6 e 7 apresentam os mecanismos propostos para a oxidação do benzeno por peróxido de hidrogênio e Cu(II).

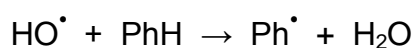
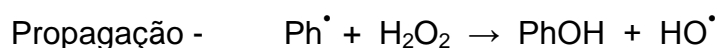
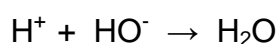
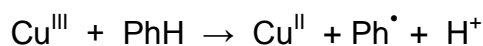
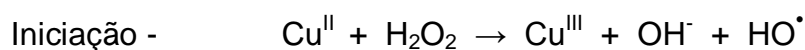
O mecanismo proposto no Esquema 6 é baseado no proposto por Klinman.<sup>63</sup> É possível observar que a reação começa quando Cu(II) se reduz a Cu(I) e um radical fenila é formado. O Cu(I) reduz o peróxido de hidrogênio ao ânion OH<sup>-</sup> e em um radical <sup>•</sup>OH. O radical fenila gera fenol por reação com o peróxido de hidrogênio e um radical hidroxila, que por sua vez ataca o benzeno formando um radical fenila. A terminação consiste no acoplamento entre os radicais fenila e hidroxila.





**Esquema 6.** Mecanismo de reação de oxidação do benzeno por peróxido de hidrogênio baseado no mecanismo proposto por Klinman.<sup>63</sup>

Como alternativa um mecanismo tipo Haber-Weiss (Esquema 7) pode também ser proposto.<sup>64</sup> Esse mecanismo propõe que as reações de oxidação ocorrem através de reações em cadeia. O mecanismo via radicalar baseia-se no ciclo Haber-Weiss,<sup>65</sup> onde há decomposição do peróxido pelo catalisador.



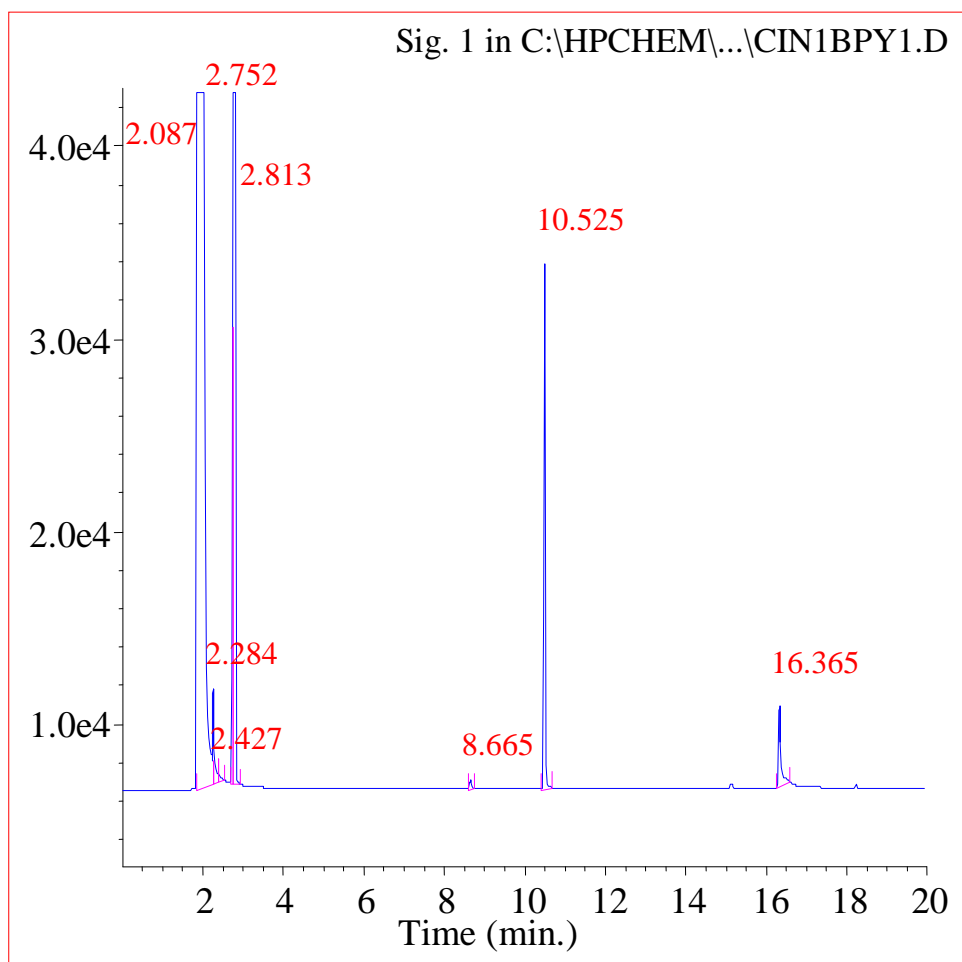
**Esquema 7.** Mecanismo de reação de oxidação do benzeno por peróxido de hidrogênio baseado no ciclo de Haber-Weiss.

Na literatura alguns trabalhos apresentam 1,4-benzoquinona como o produto de oxidação da hidroquinona.<sup>66,67,68</sup> Para melhor compreensão dos caminhos de reação a oxidação do fenol e hidroquinona foram investigados. Estas reações foram conduzidas sob as mesmas condições das reações de

oxidação do benzeno. O complexo **1** foi utilizado como catalisador e  $H_2O_2$  foi utilizado como agente oxidante, a reação foi conduzida a  $50^\circ C$  por 24 horas. Quando fenol foi usado como substrato, hidroquinona foi obtida como único produto, com uma conversão de 22 %. Já na oxidação da hidroquinona apenas 1,3 % de conversão a benzoquinona foi obtido.

#### Análise dos produtos da reação de oxidação do benzeno por cromatografia gasosa e espectrometria de massas

As reações de oxidação do benzeno foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução, e os padrões de benzeno, fenol, 1,4-benzoquinona e hidroquinona foram analisados a fim de determinar seus respectivos tempos de retenção. Em um cromatograma típico, Figura 12, é possível observar o benzeno em  $t_R=2,8$  minutos, 1,4-benzoquinona em  $t_R=8,6$  minutos, fenol em  $t_R=10,5$  minutos e hidroquinona em  $t_R=16,3$ .

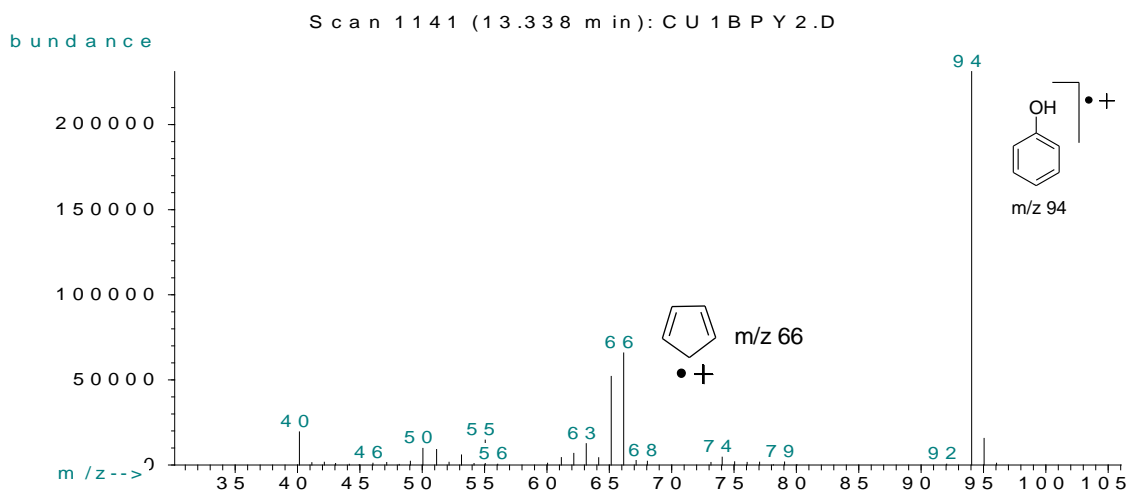


**Figura 12.** Cromatograma típico para a reação de oxidação do benzeno usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante.

Para confirmar a formação dos produtos já citados, amostras de reação foram analisadas por espectrometria de massas. A análise da reação por espectrometria de massas confirmou a presença dos produtos 1,4-benzoquinona, fenol e hidroquinona, para as reações utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante. Nas Figuras 13, 14 e 15 são apresentados os espectros de massas para o fenol, 1,4-benzoquinona e hidroquinona, respectivamente.

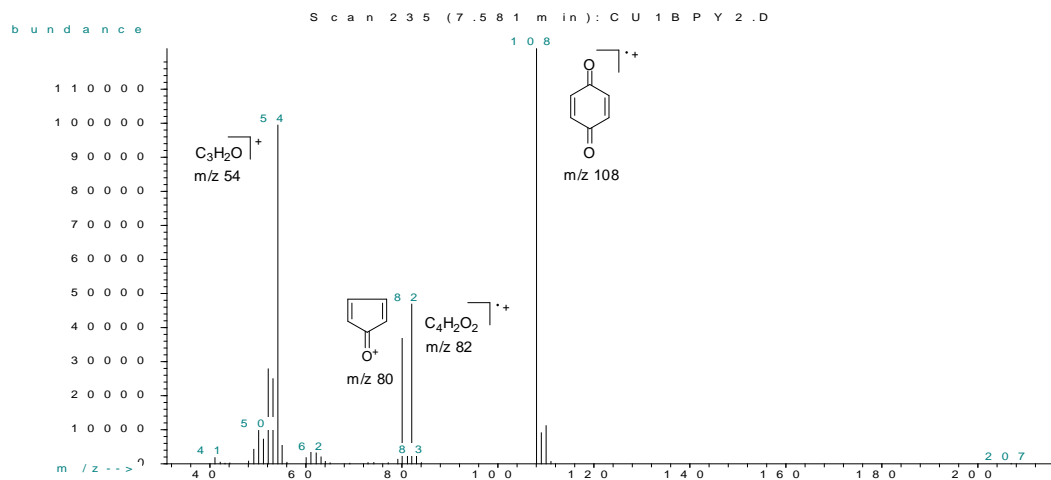
Na Figura 13, pode se observar o espectro de massas do fenol, bem como a fragmentação proposta para a molécula. O pico do íon molecular aparece em  $M^+$  94 e apresenta-se intenso. Um pico em  $m/z$  66 pode ser

observado, indicando a perda de uma molécula de CO pelo íon molecular, originando assim o íon-radical  $C_5H_6^{\bullet+}$ . Este íon se fragmenta no íon  $C_5H_5^+$ , pela perda de um radical  $H^{\bullet}$ , como pode ser observado pela presença do pico em m/z 65.



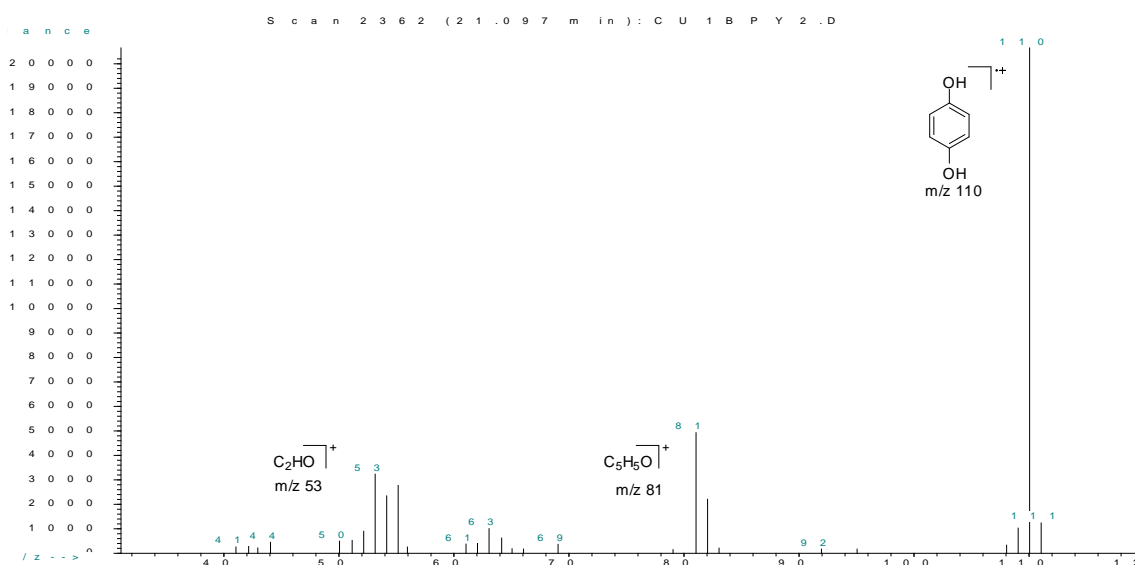
**Figura 13.** Espectro de massas do fenol.

A Figura 14 apresenta o espectro de massas para a 1,4-benzoquinona e a proposta de fragmentação desta. Como pode ser observado, o pico do íon molecular é intenso e aparece em  $M^+$  108, este com a perda de uma molécula  $C_2H_2$ , origina o pico do íon-radical  $C_4H_2O_2^{\bullet+}$  em m/z 82. Esse fragmento perde um radical  $^{\bullet}CO$  e origina o íon  $C_3H_2O^+$ , correspondente a m/z 54. Porém, para a 1,4-benzoquinona, outra fragmentação é possível. Partindo do íon molecular ( $M^+$  108) e com a perda de um radical  $^{\bullet}CO$ , obtém-se o íon  $C_5H_4O^+$ , de m/z 80. Este íon, após a perda de uma molécula de  $C_2H_2$ , converge para o ponto de m/z 54, correspondente ao íon  $C_3H_2O^+$ .



**Figura 14.** Espectro de massas da 1,4-benzoquinona.

A Figura 15 apresenta o espectro de massas para a hidroquinona. É possível observar que o íon molecular aparece com intensidade em  $M^+$  110. Este após a perda de um radical  $\cdot CHO$ , origina o íon  $C_5H_5O^+$  e este, por sua vez, ao perder uma molécula de  $C_2H_2$ , origina o íon  $C_3H_3O^+$  em m/z 55 que, ao perder uma molécula de  $H_2$ , origina o íon  $C_2HO^+$  de m/z 53.



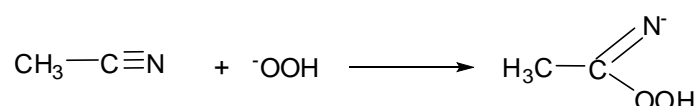
**Figura 15.** Espectro de massas da hidroquinona.



### Oxidação do benzeno

As reações de oxidação do benzeno foram conduzidas utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% em água), *t*-BuOOH (hidroperóxido de terc-butila–70% em água) e atmosfera de  $\text{O}_2$  como oxidantes. Além da variação nos agentes oxidantes, duas temperaturas foram testadas, 25°C e 50°C. Os melhores resultados foram obtidos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 50°C.

Acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) foi escolhida como solvente por apresentar bons resultados para oxidação de benzeno<sup>42</sup> e cicloexano<sup>48, 69</sup> em trabalhos da literatura. Alguns artigos relatam que os bons resultados obtidos com acetonitrila como solvente se devem, provavelmente, a ativação da acetonitrila pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formando o ânion peridoxil ( $\text{OOH}^-$ ). Este ânion é responsável pelo ataque nucleofílico à acetonitrila e geração do intermediário ácido peroxicarboxílico (Esquema 8), que é um bom agente de transferência de oxigênio.<sup>70, 71</sup>



**Esquema 8.** Reação de formação do ácido peroxicarboximídico.

As reações de oxidação que usaram *t*-BuOOH como oxidante não apresentaram conversão a fenol, 1,4-benzoquinona e hidroquinona, apresentando conversão a outros produtos não identificados, com conversões totais de aproximadamente 1%. Isso pode ser explicado pelo fato do núcleo aromático ser resistente à oxidação, devido à sua estabilização de ressonância.

Então, a oxidação de compostos aromáticos quase que invariavelmente requer oxidantes altamente reativos.<sup>72</sup>

Nas reações de oxidação do benzeno usando atmosfera de O<sub>2</sub> como oxidante, não se observou conversão alguma. Shilov *et al*<sup>2</sup> afirmam que se O<sub>2</sub> é utilizado como oxidante, um agente redutor precisa tomar parte na reação.

Para avaliar o real papel do catalisador na reação de oxidação do benzeno, foi realizada uma reação sem a presença de um catalisador (reação controle), com peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Essa reação não apresentou conversão a nenhum produto, confirmando a necessidade da presença do catalisador na reação.

Além dos produtos descritos, outros foram formados durante a reação de oxidação do benzeno com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém em poucas quantidades e com conversões muito baixas que, quando somadas, foram inferiores a 1%. Como estes subprodutos não foram identificados, assumiu-se um fator de resposta igual ao do benzeno, para que a conversão total pudesse ser calculada.

A Tabela 14 apresenta os resultados das reações de oxidação do benzeno com peróxido de hidrogênio e 24 horas de reação, nas temperaturas investigadas. Pode-se observar que maiores conversões foram obtidas nas reações conduzidas a 50°C. Porém, há a formação de subprodutos e, como consequência, uma perda na seletividade a fenol. É possível observar também que os complexos Cu(II) e o ligante 2,2'-bipiridina são mais seletivos que os Cu(II) e o ligante 1,10'-fenantrolina, porém apresentando menores conversões. O número de ligantes coordenados ao metal tem influência direta na conversão e seletividade das reações, pois os complexos com apenas um ligante (complexos **3** e **6**) são mais ativos, enquanto os com três ligantes coordenados

ao metal (complexos **1** e **4**) são mais seletivos. Através desses resultados, vê-se que a seletividade e a conversão são inversamente proporcionais, ou seja, nos sistemas estudados, quanto menor número de ligantes coordenados ao metal, maior será a conversão, ao contrário da seletividade, que é aumentada quando três ligantes estão coordenados ao metal. O aumento da temperatura evidencia o efeito do número de ligantes coordenados ao metal na conversão do sistema. Isso pode ser melhor observado analisando-se os resultados das reações de oxidação com os complexos de Cu(II) e o ligante 1,10-fenantrolina (entradas 7-12).

**Tabela 14.** Resultados das reações de oxidação do benzeno, catalisadas pelos complexos de Cu(II), com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 24h.

Entrada	Catalisador	T (°C)	Conversão total (%)	Seletividade (%)			TON <sup>3</sup>
				Fenol	BQ <sup>1</sup>	HQ <sup>2</sup>	
1	[Cu(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> 1	25	4,0	100	0.0	0.0	44
2	[Cu(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> 1	50	7,0	100	0.0	0.0	77
3	[Cu(bipy) <sub>2</sub> Cl]Cl 2	25	5,0	59	0.0	41	55
4	[Cu(bipy) <sub>2</sub> Cl]Cl 2	50	8,0	78	23	0.0	88
5	[Cu(bipy)Cl <sub>2</sub> ] 3	25	4,0	59	17	34	44
6	[Cu(bipy)Cl <sub>2</sub> ] 3	50	9,0	60	0.0	33	99
7	[Cu(phen) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> 4	25	4,0	85	15	0.0	44
8	[Cu(phen) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> 4	50	12,0	64	20	0.0	132
9	[Cu(phen) <sub>2</sub> Cl]Cl 5	25	6,0	40	13	38	66
10	[Cu(phen) <sub>2</sub> Cl]Cl 5	50	15,0	57	0.0	14	165
11	[Cu(phen)Cl <sub>2</sub> ] 6	25	8,0	35	40	25	88
12	[Cu(phen)Cl <sub>2</sub> ] 6	50	22	48	0.0	35	242

<sup>1</sup> 1,4 –benzoquinona; <sup>2</sup> Hidroquinona; <sup>3</sup> Número de Turnover

Ainda observando-se a Tabela 14, é possível notar que os três complexos de Cu(II) com o ligante 2,2'-bipiridina apresentaram praticamente a mesma atividade, com uma tendência na diminuição das conversões com o aumento no número de ligantes. O mesmo comportamento pode ser observado

para os complexos de Cu(II) e o ligante 1,10-fenantrolina, porém de forma mais acentuada. Estes resultados tornam possível relacionar a atividade catalítica dos complexos (**1- 6**) com o número de ligantes coordenados ao metal para o sistema benzeno/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos são semelhantes aos obtidos por Canhota *et al*,<sup>52</sup> onde mais baixas conversões são obtidas com o complexo **1**. Isso se deve, provavelmente, ao fato de a esfera de coordenação do cobre estar completa, com ligantes fortemente coordenados ao metal. A saturação da primeira esfera de coordenação obstrui o acesso do oxidante ou do substrato ao centro metálico e, conseqüentemente, a oxidação não ocorre de forma eficiente. Outra possibilidade é a estabilização do estado de oxidação (Cu<sup>2+</sup>) pelos três ligantes, tornando impossível a rápida transferência de elétrons, necessária para a oxidação. Por outro lado, os complexos [Cu(L)<sub>2</sub>Cl]Cl e [Cu(L)Cl<sub>2</sub>], onde L=ligante, tem vacâncias livres e posições ocupadas por ligantes mais lábeis, como o cloro, podendo sofrer mais rápidas transferências de elétrons.

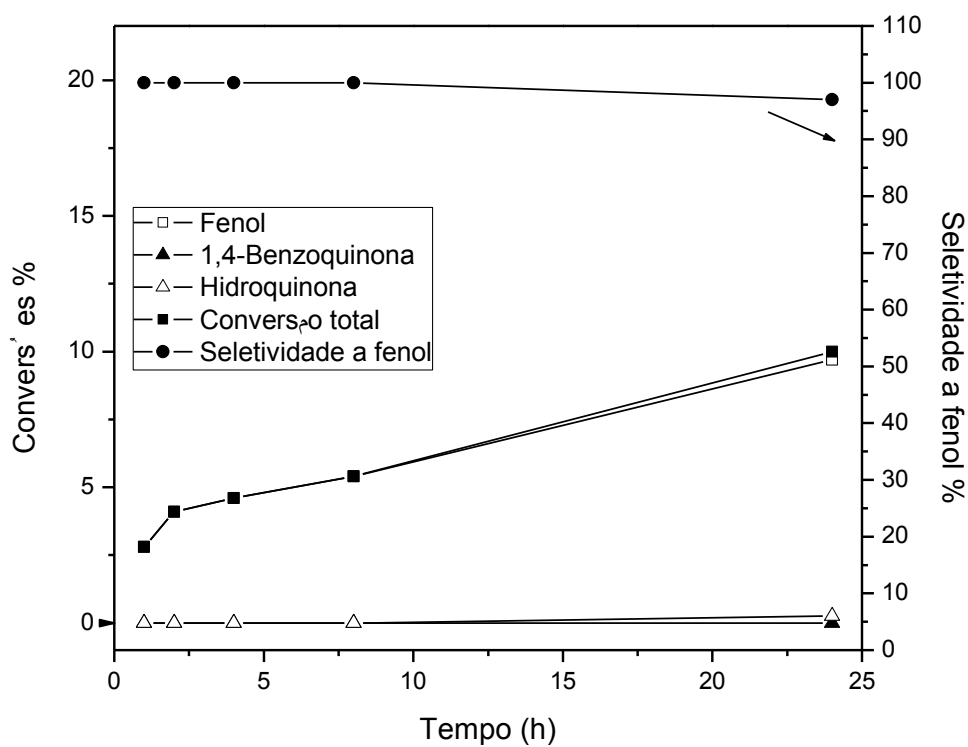
Pode-se observar que bons resultados foram obtido em termos de conversão, com seletividades de até 100%. Esse valores são muito interessantes uma vez que para processos industriais altas seletividades despertam mais interesse do que processos com altas conversões e não seletivos ao produto de interesse.

Ainda na Tabela 14 são apresentados os respectivos Números de Turnover (TON) para cada reação, este resultado permite avaliar a eficiência dos catalisadores. O TON é usado para avaliar a eficiência de sistemas homogêneos, e consiste na razão entre o número de mols de produto formado por mol de catalisador presente no sistema reacional. Essa unidade tem por

objetivo quantificar o número de vezes que cada sítio catalítico operou. Observa-se que mais altas temperaturas favorecem a atividade catalítica e que os catalisadores de Cu(II) com o ligante 1,10-fenantrolina apresentam mais altos TON, ou seja, são mais hábeis para ativação da ligação C-H do anel aromático.

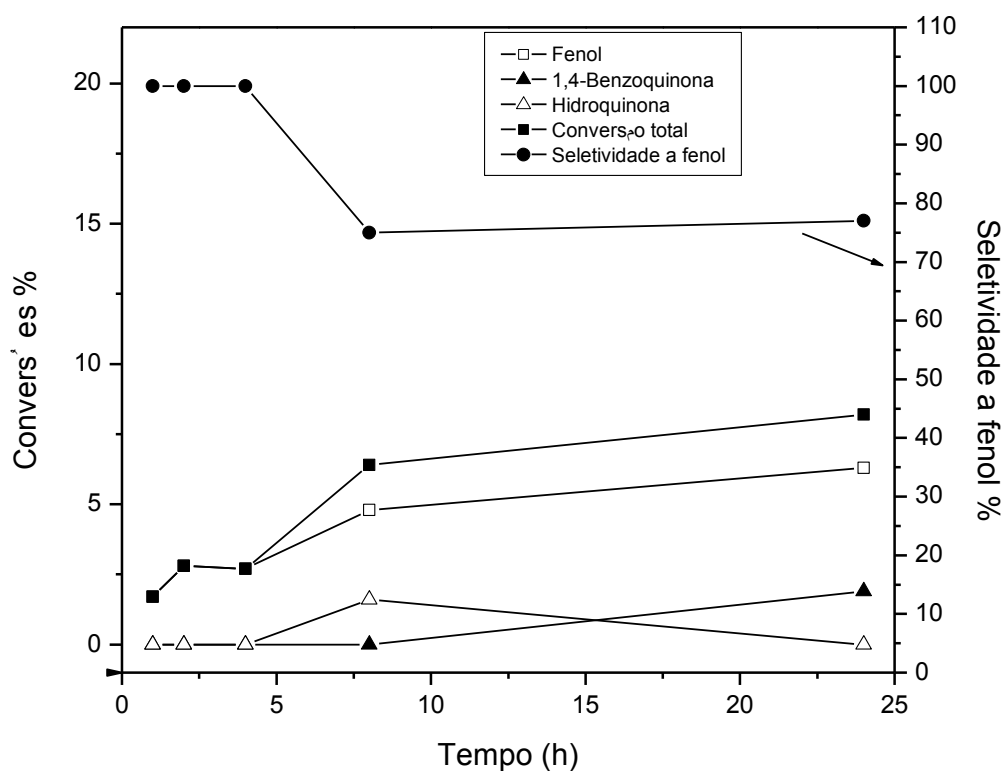
Reações para avaliar a seletividade e conversão em relação ao tempo (com peróxido de hidrogênio como oxidante e a 50°C) também foram feitas. A seguir estão representados graficamente os resultados dessas reações.

Na Figura 16, pode-se observar o comportamento da reação com complexo **1** ao longo do tempo. Observa-se que, ao longo das 24 horas de reação, muito pouco subproduto foi formado e que o catalisador manteve-se altamente ativo e seletivo ao longo da reação. Pode-se observar que este sistema apresentou aproximadamente 10 % de conversão com seletividade superior a 95%, valores estes superiores aos obtidos atualmente na produção comercial de fenol, que apresenta um rendimento de 5% na etapa final com seletividade a fenol de 50%. É possível observar também que não houve desativação do catalisador até o tempo estudado.



**Figura 16.** Acompanhamento da reação em função do tempo com o catalisador **1**, 50°C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

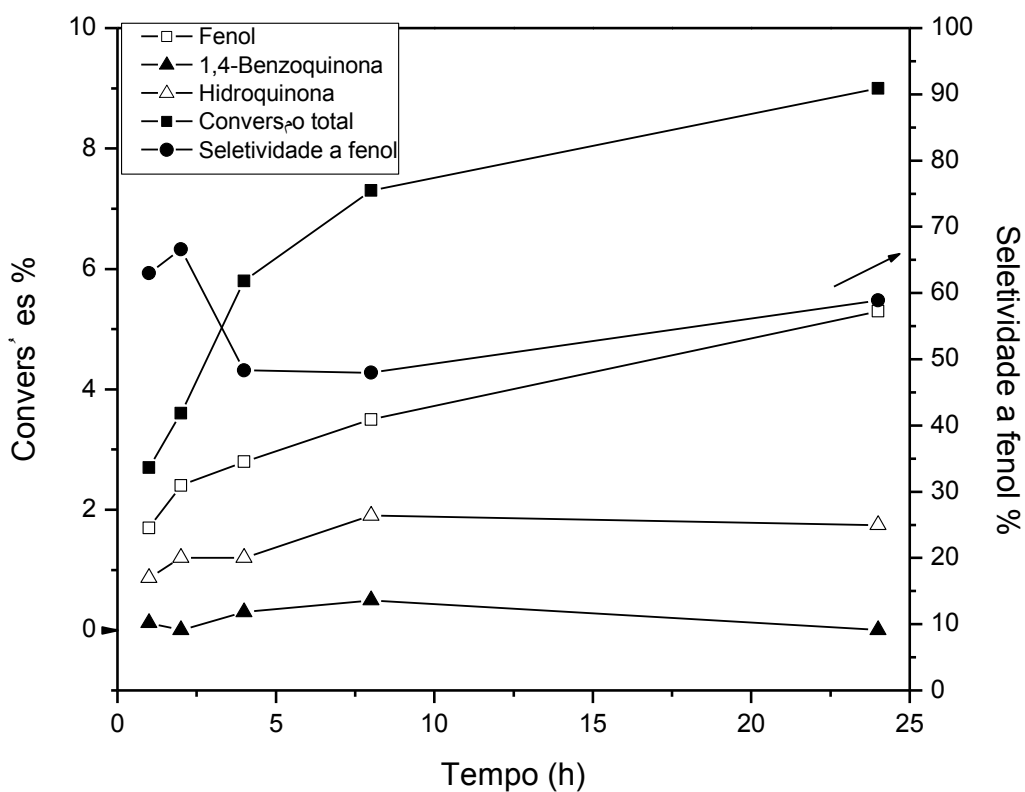
A Figura 17 apresenta o comportamento da reação com o complexo **2** ao longo das 24 horas e pode-se observar que maiores tempos de reação conduzem a maiores conversões. Porém, é observada uma perda na seletividade a fenol, diretamente associada à formação da hidroquinona, um subproduto.



**Figura 17.** Acompanhamento da reação em função do tempo com o catalisador **2**, 50°C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

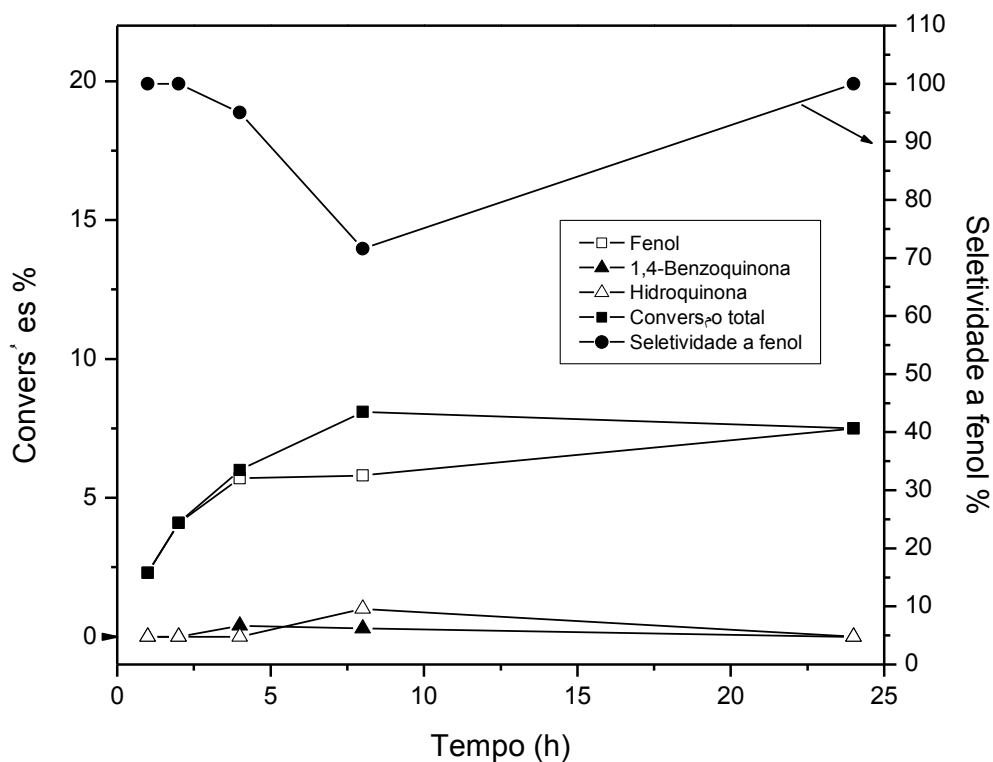
A Figura 18 apresenta a evolução da reação com o tempo, utilizando o catalisador **3**. É possível observar que não houve desativação do catalisador até 24 horas de reação e que a perda de seletividade está relacionada ao aumento da conversão a hidroquinona, um produto da oxidação do fenol. É possível observar também que até 8 horas, os produtos de reação apresentam um aumento em sua conversão, porém, após esse período, apenas fenol continua a ser produzido.





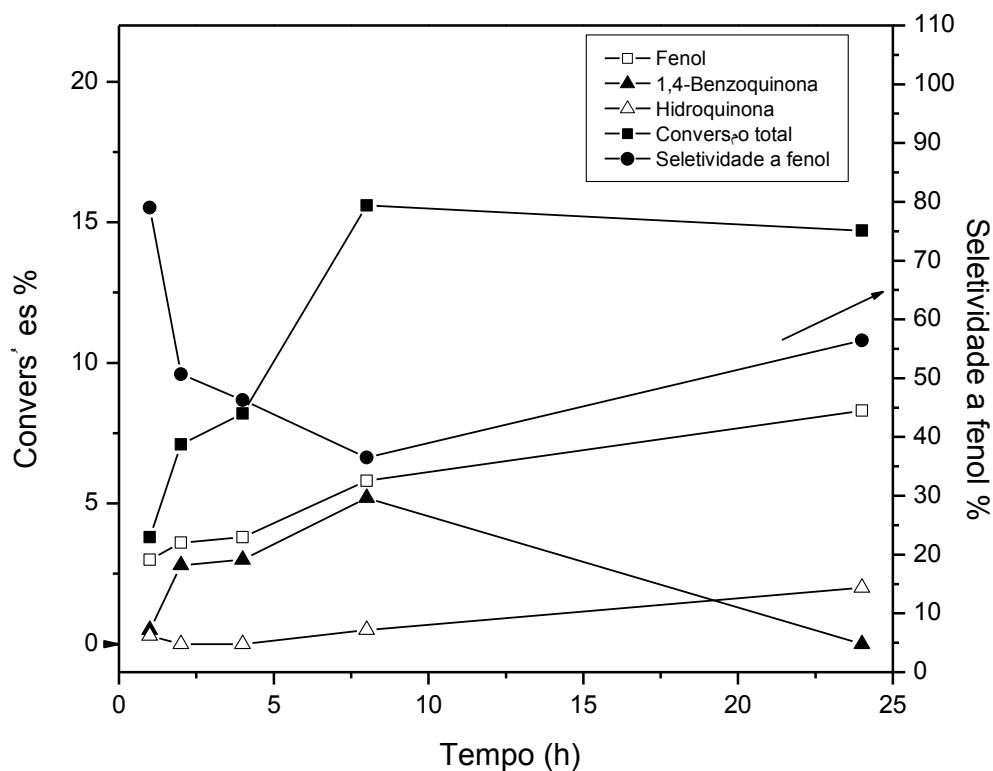
**Figura 18.** Acompanhamento da reação em função do tempo, catalisador **3**, 50°C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A Figura 19 mostra o progresso da reação ao longo do tempo, utilizando o complexo **4**. Pode-se observar que, após 8 horas de reação, a atividade do sistema diminui, ocasionando uma perda na seletividade a fenol. Isto pode ser explicado de duas formas: houve parcial desativação do catalisador, ou boa parte do oxidante presente na reação já havia sido consumido.



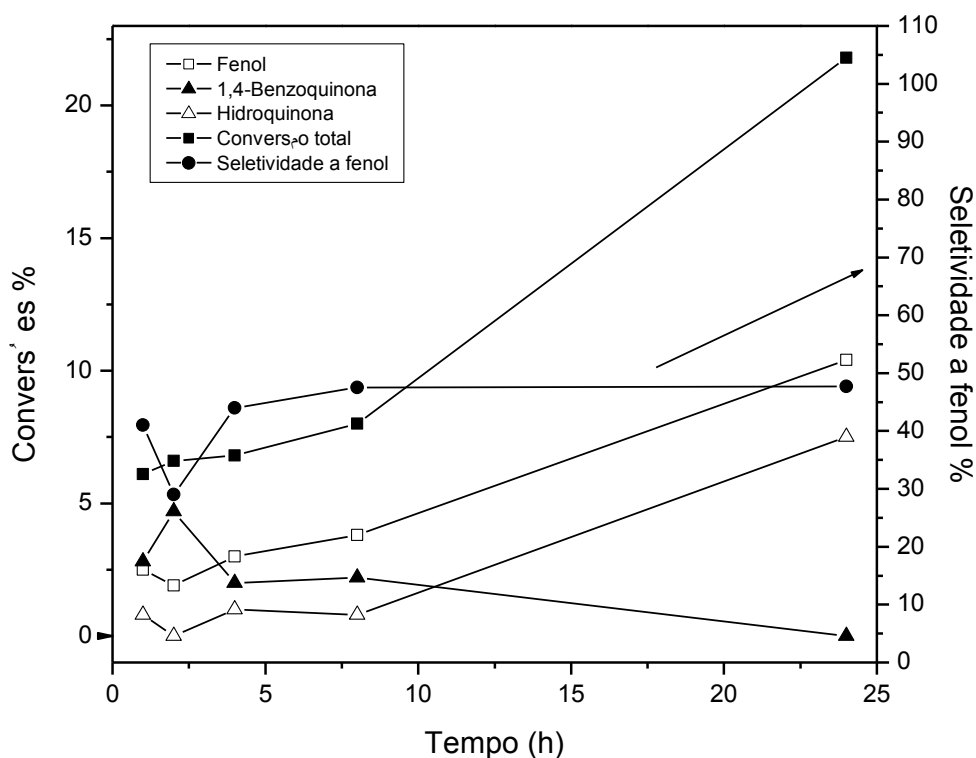
**Figura 19.** Acompanhamento da reação em função do tempo com o catalisador **4**, 50°C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A Figura 20 apresenta o gráfico de acompanhamento da reação de oxidação do benzeno em relação ao tempo, com o complexo **5**. O gráfico mostra a uma perda de seletividade em relação ao gráfico anterior (Figura 19), porém com aumento na conversão. É possível ver também que o catalisador não sofreu desativação ao longo da reação, até o tempo estudado. Pode-se observar que a perda de seletividade está relacionada à formação de 1,4-benzoquinona e hidroquinona, e não à diminuição do rendimento a fenol. Este produto continua a ser formado, porém moléculas de fenol presentes na reação são oxidadas a outros produtos.



**Figura 20.** Acompanhamento da reação em função do tempo com o catalisador **5**, 50°C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O complexo **6** apresentou a maior conversão em relação outros catalisadores e, como pode ser visto na Figura 21, a alta conversão está associada a uma perda na seletividade a fenol, o produto de interesse. Observa-se também que até 24 horas de reação o catalisador não havia sido desativado e que fenol e hidroquinona continuavam a ser formados.

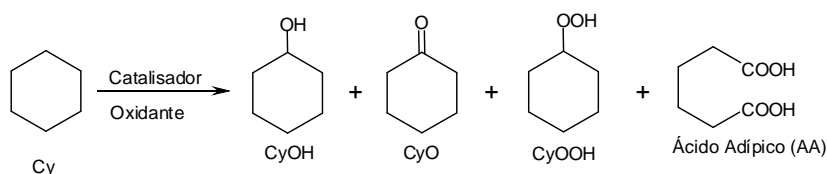


**Figura 21.** Acompanhamento da reação em função do tempo com o catalisador **6**, 50°C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.2.2 Reações de oxidação do cicloexano

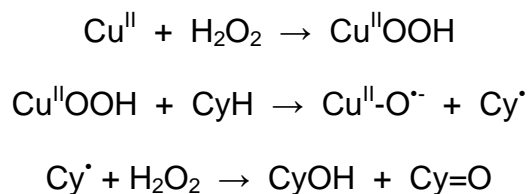
Os testes catalíticos de oxidação do cicloexano foram realizados utilizando os complexos **4**, **5** e **6**, uma vez que os complexos de Cu(II) com o ligante 2,2'-bipiridina já foram usados por Canhota *et al*<sup>52</sup> para a oxidação deste substrato. Os testes foram realizados para avaliar o comportamento dos catalisadores com diferentes temperaturas (25°C, 50°C, 60°C e 70°C) e utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante. A melhor condição foi escolhida para avaliar o comportamento da reação em relação ao tempo. A quantificação dos compostos obtidos foi feita através da padronização externa,

pelo método de correção das áreas, utilizando como padrão interno a ciclopentanona. O esquema 9 apresenta de reação da oxidação do cicloexano.



**Esquema 9.** Reação de oxidação do cicloexano.

O mecanismo proposto para complexos biomiméticos de cobre envolve a formação de uma espécie  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -oxil, através do radical  $\text{O}^{\cdot-}$ . Esta espécie é formada a partir do  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -OOH, como mostra o Esquema 10.

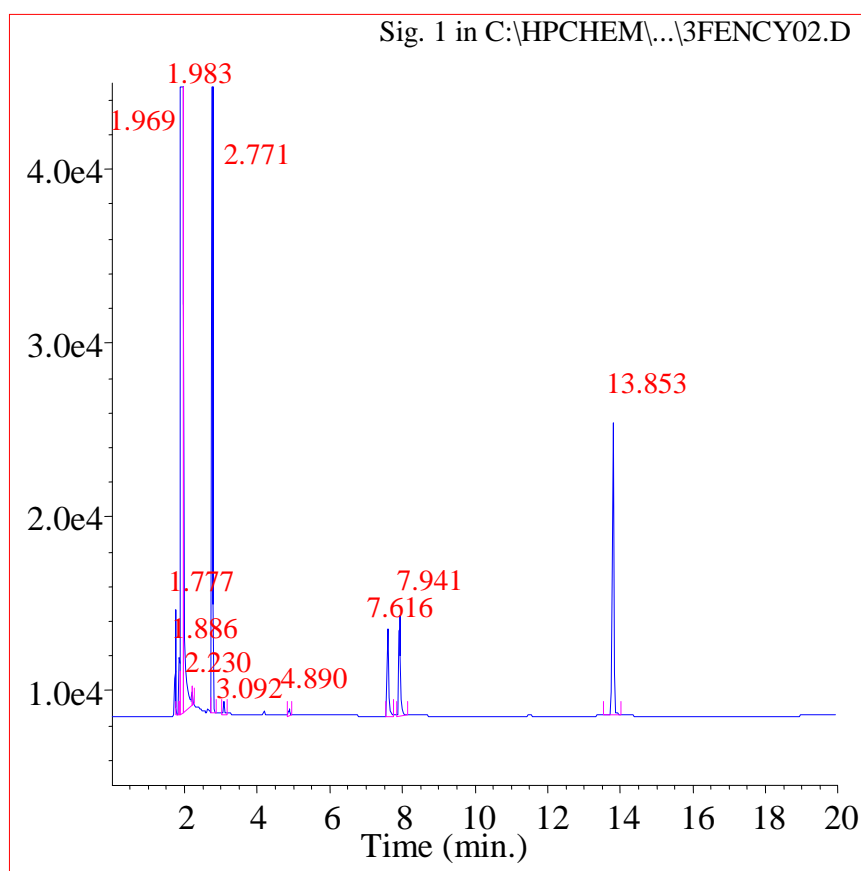


**Esquema 10.** Proposta de mecanismo para oxidação de cicloexano, baseado no esquema proposto por Smirnov e Roth.<sup>73</sup>

### Análise dos produtos da reação de oxidação do cicloexano por cromatografia gasosa e espectrometria de massas

As reações de oxidação do cicloexano foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução e os padrões de cicloexano, cicloexanol e cicloexanona foram analisados a fim de determinar seus respectivos tempos de retenção. Num cromatograma típico, como observado na Figura 22, é possível observar o cicloexano em aproximadamente  $t_R=2,7$

minutos, cicloexanol em  $t_R=7,6$  minutos, cicloexanona em  $t_R= 7,9$  minutos e hidroperóxido de ciclohexila em  $t_R=13,8$  minutos.

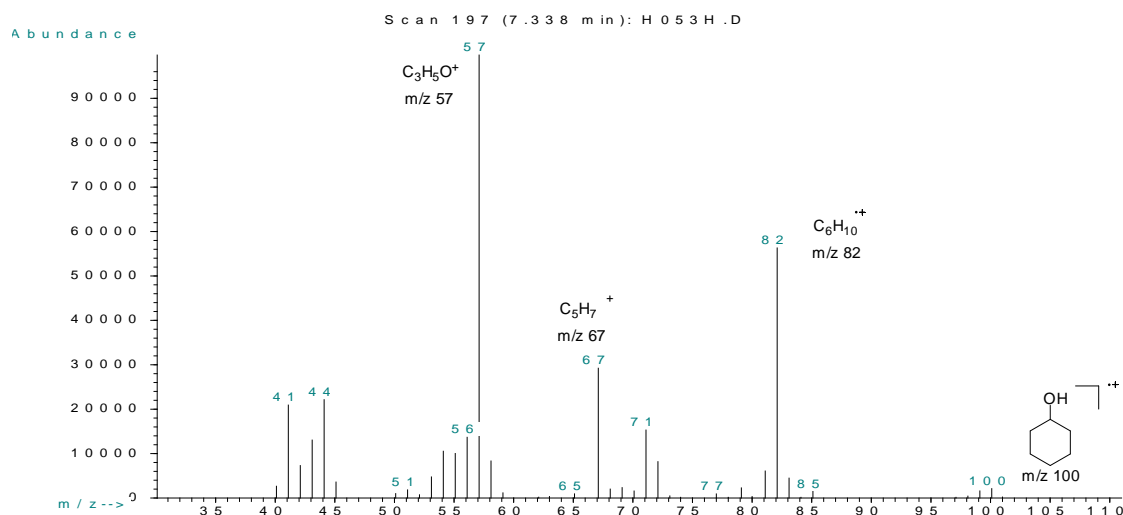


**Figura 22.** Cromatograma típico da reação de oxidação do cicloexano.

Para confirmar a presença dos produtos de oxidação mencionados, as reações foram analisadas por espectrometria de massas. A análise da reação por espectrometria de massas confirmou a presença dos produtos cicloexanol, cicloexanona e hidroperóxido de cicloexila. Nas Figuras 23, 24 e 25, são apresentados os espectros de massas para os produtos cicloexanol, cicloexanona e hidroperóxido de cicloexila, respectivamente.

A Figura 23 apresenta o espectro de massas para o cicloexanol. Pode-se observar que o pico do íon molecular aparece em  $M^+100$ , este com a perda de uma molécula de água origina o pico em  $m/z$  82, correspondente ao íon

radical  $C_6H_{10}^{\cdot+}$ . Esse íon radical, ao perder um radical  $\cdot CH_3$ , dá origem ao íon  $C_5H_7^+$ , de  $m/z$  67, que com a perda do radical  $\cdot C_2H_5$  origina o cátion  $C_4H_7O^+$ , de  $m/z$  71. Este cátion ao perder um grupo  $C_2H_4$  forma o cátion  $C_2H_4O^+$ , correspondente a  $m/z$  44. O pico base aparece em  $m/z$  57 e corresponde a perda de um radical  $\cdot C_3H_7$ , pelo íon molecular, e se refere ao cátion  $C_3H_5O^+$ .

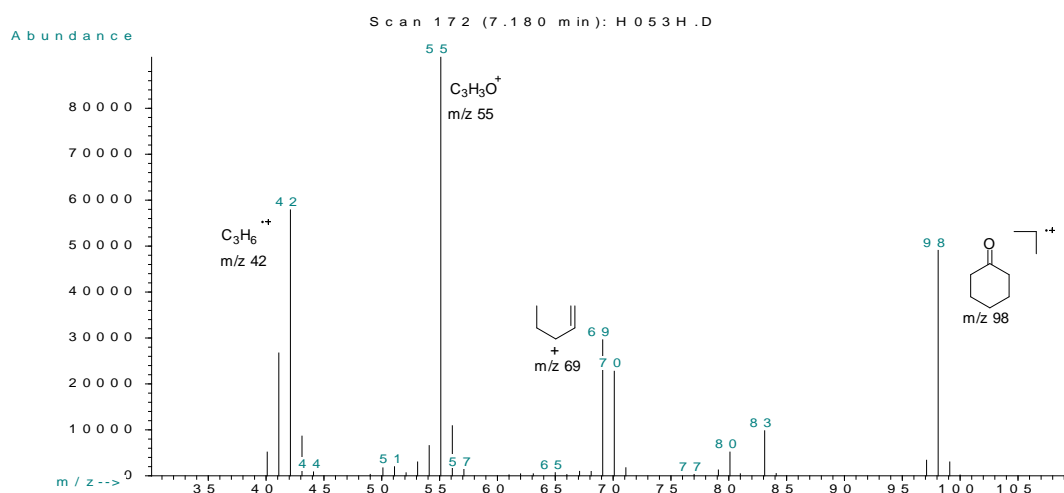


**Figura 23.** Espectro de massas do cicloexanol.

A Figura 24 apresenta o espectro de massas para a cicloexanona. O pico do íon molecular aparece em  $M^+$  98 e apresenta-se bastante intenso, uma característica de cetonas cíclicas.<sup>56</sup> Numa primeira etapa, ocorre a quebra da ligação adjacente ao grupo  $C=O$  do íon molecular e a fragmentação é conduzida de três formas distintas:

- (1) a molécula formada perde um grupo  $C_2H_4$  e, depois, um grupo  $CO$ , originando assim o fragmento  $C_3H_6^{\cdot+}$  de  $m/z$  42.
- (2) a molécula formada perde o radical  $C_3H_7^{\cdot}$ , gerando o fragmento de  $m/z$  55, o pico base.

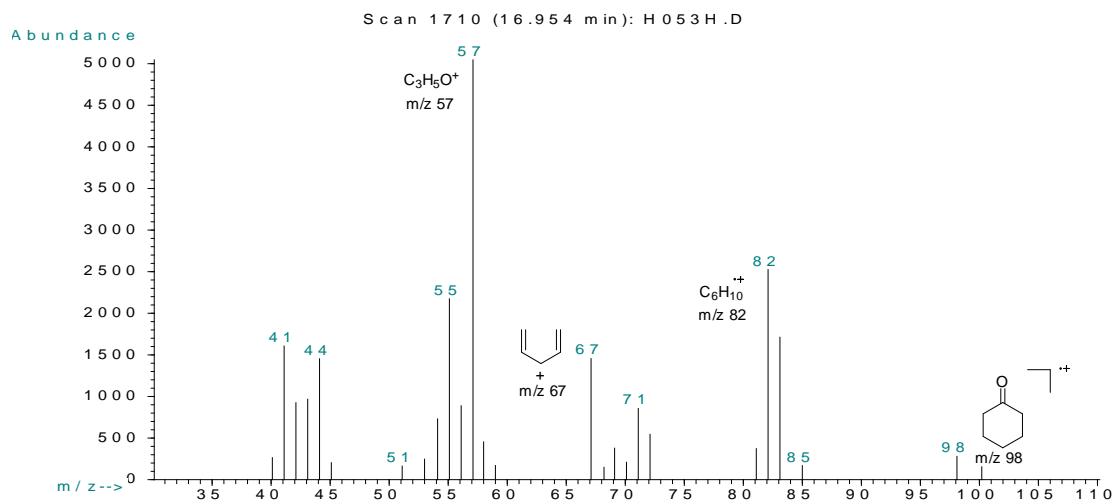
(3) a molécula pode também perder o radical  $\cdot\text{CH}_3$  ou o radical  $\cdot\text{CHO}$  dando origem aos picos correspondentes a  $m/z$  83 e  $m/z$  69, respectivamente.



**Figura 24.** Espectro de massas do ciclohexanona.

Nas reações de oxidação do ciclohexano por peróxido de hidrogênio, o pico em aproximadamente  $t_R=13,8$  minutos corresponde a um intermediário de reação, o cicloexilhidroperóxido. A Figura 25 apresenta o espectro de massas para essa substância. O pico do íon molecular não foi observado devido à sua instabilidade, porém é possível acompanhar sua fragmentação. Este produto é fragmentado gerando o pico correspondente ao íon molecular da ciclohexanona de  $m/z$  98, através da perda de uma molécula de água. Este também pode ser fragmentado através da perda de um oxigênio gerando o íon molecular do ciclohexano, de  $m/z$  100. Esse pico não é observado no espectro, mas pode-se observar sua fragmentação, presente em  $m/z$  67,  $m/z$  44,  $m/z$  71,  $m/z$  82 e o pico base em  $m/z$  57. Desta forma, o espectro de massas do Cy-OOH contém todos os fragmentos gerados pelos produtos cicloexanol e ciclohexanona.





**Figura 25.** Espectro de massas do hidroperóxido de cicloexila.

### Oxidação do cicloexano

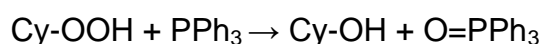
As reações de oxidação do cicloexano foram conduzidas utilizando  $H_2O_2$  (30% em água), e diferentes temperaturas: 25°C, 50°C, 60°C e 70°C. Os melhores resultados foram obtidos a 70°C.

Com o objetivo de avaliar a importância do catalisador na reação de oxidação do cicloexano, foi realizada uma reação controle, ou seja, sem a presença de catalisador, com peróxido de hidrogênio como agente oxidante, a 70°C. Não foi observada a oxidação do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona, porém houve uma conversão de 4% a hidroperóxido de cicloexila. A formação deste subproduto sugere que o mecanismo segue via radicalar.

A Tabela 15 apresenta os resultados das oxidações do cicloexano nas diferentes temperaturas durante 24 horas. Pode-se observar que maiores

conversões foram obtidas com os catalisadores com dois ligantes coordenados ao metal. É possível observar também que mais altas temperaturas conduzem a maiores conversões e a uma redução na conversão do hidroperóxido de cicloexila no meio reacional. Através das razões CyOH/CyO, é possível ver que os sistemas estudados apresentam uma leve tendência a maiores seletividades a cicloexanona. As conversões a ácido adípico não foram altas, permanecendo em torno de 4%. Isso se deve provavelmente as condições brandas de reação.

A formação do intermediário hidroperóxido de cicloexila (CyOOH) é mais acentuada em sistemas mais brandos, ou seja, com temperaturas mais baixas e com o catalisador **4** (entradas **1**, **4**, **7** e **10**). A literatura relata que a observação deste produto por cromatografia gasosa é difícil, devido a sua decomposição antes da detecção.<sup>74</sup> A adição de um agente redutor como PPh<sub>3</sub> (trifenilfosfina), proposta por Shul'Pin,<sup>75</sup> promove a redução deste intermediário a cicloexanol, aumentando a conversão e a seletividade da reação a este produto. A seguir, esquema 11, está uma representação da reação proposto para a redução do CyOOH pela PPh<sub>3</sub>:



**Esquema 11.** Redução do intermediário cicloexilhidroperóxido por PPh<sub>3</sub>.

Ainda na Tabela 15, pode-se observar que o catalisador **6** (entradas **3**, **6**, **9**, **12**) apesar não ter se apresentado como o mais ativo para os sistemas estudados (cicloexano/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a diferentes temperaturas) foi mais seletivo a oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona.

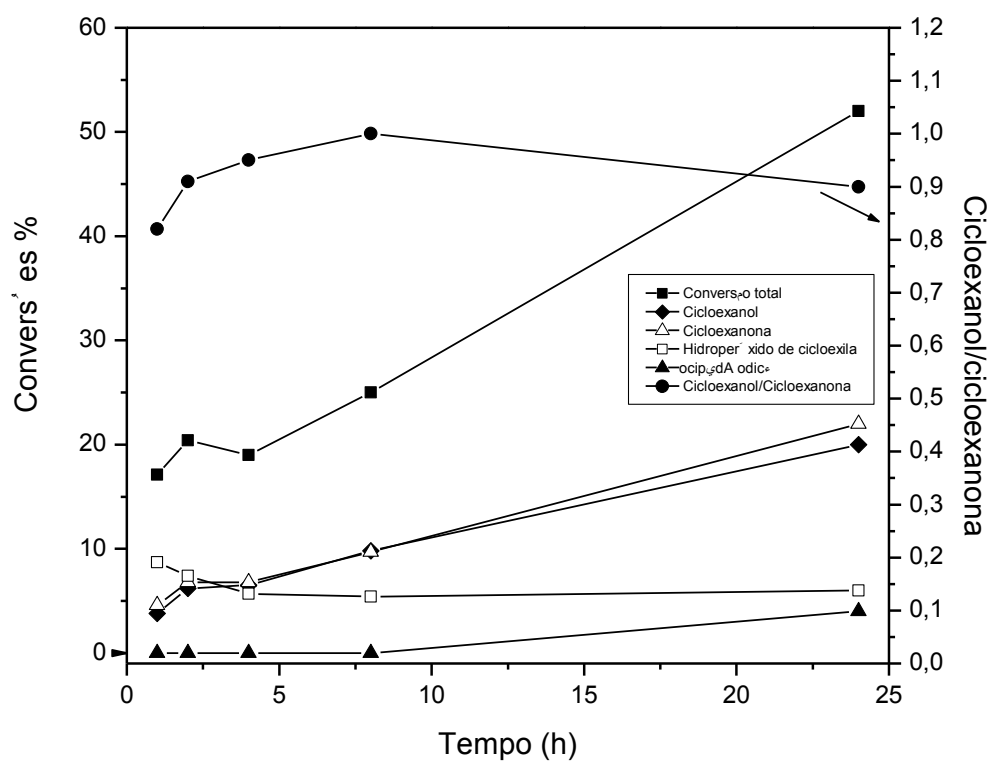
Através do TON (número de Turnover), usado em sistemas homogêneos para avaliar a eficiência dos catalisadores, pode-se ver que maiores temperaturas levam a uma maior atividade dos catalisadores. Fazendo-se uma comparação entre os três complexos utilizados nas reações de oxidação do cicloexano, é possível ver que o mais ativo foi o  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  (**5**) em todas as temperaturas estudadas. Pode-se observar também que mais altas temperaturas, para o sistema estudado, conduzem a uma maior seletividade aos produtos de interesse.

**Tabela 15.** Resultados das reações de oxidação do cicloexano.

Entrada	Catalisador	T (°C)	Conversão total (%)	Seletividade (%)				TON
				cyOH <sup>1</sup>	cyO <sup>2</sup>	cyOOH <sup>3</sup>	AA <sup>4</sup>	
1	$[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ <b>4</b>	25°C	18	12	15	73	0,0	198
2	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ <b>5</b>	25°C	37	19	21	60	0,0	407
3	$[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ <b>6</b>	25°C	26	29	49	22	0,0	286
4	$[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ <b>4</b>	50°C	37	21	22	46	11	407
5	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ <b>5</b>	50°C	50	26	34	32	8	550
6	$[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ <b>6</b>	50°C	33	31	36	24	9	363
7	$[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ <b>4</b>	60°C	61	25	32	38	5	671
8	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ <b>5</b>	60°C	63	34	39	21	6	693
9	$[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ <b>6</b>	60°C	57	38	42	13	7	627
10	$[\text{Cu}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ <b>4</b>	70°C	61	35	44	19	2	671
11	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ <b>5</b>	70°C	67	40	45	9	6	737
12	$[\text{Cu}(\text{phen})\text{Cl}_2]$ <b>6</b>	70°C	60	45	48	0,0	7	660

<sup>1</sup> cicloexanol; <sup>2</sup> cicloexanona; <sup>3</sup> cicloexilhidroperóxido; <sup>4</sup> ácido adípico e <sup>5</sup> razão entre os rendimentos de cicloexano e cicloexanona; TON = número de turnover

A Figura 26 apresenta um acompanhamento da reação em relação ao tempo, a 70°C, utilizando o catalisador **5**. Pode-se observar que maiores tempos de reação conduzem a maiores conversões e que o catalisador permaneceu ativo até 24 horas de reação. Pode-se observar também que o aumento da conversão a cicloexanol e cicloexanona são acompanhados por uma perda no rendimento a hidroperóxido de cicloexila. Isso acontece porque se trata de um intermediário de reação, pouco estável. Ácido adípico começa a ser formado a partir de 8 horas de reação e é possível que seja necessário que a reação se estenda além de 24 horas e que mais oxidante seja adicionado ao meio reacional para que se obtenha uma maior concentração deste produto ao final da reação. Observa-se também que a razão cicloexanol/cicloexanona sofre uma redução após 8 horas de reação. Isso se deve à perda de cicloexanol, uma vez que este pode ser oxidado a cicloexanona no meio reacional.



**Figura 26.** Acompanhamento da reação oxidação do cicloexano em relação ao tempo, a 70°C, catalisador 5.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir das reações de oxidação do benzeno e cicloexano permitiram que algumas conclusões fossem obtidas:

- As rotas sintéticas empregadas para obtenção dos complexos de Cu(II) foram adequadas, uma vez que permitiram a obtenção dos catalisadores desejados, o que foi confirmado através das técnicas de caracterização empregadas (espectrofotometria de infravermelho e análise elementar de CHN);
- As reações de oxidação do benzeno com melhores resultados foram realizadas em 50°C e com peróxido de hidrogênio como oxidante;
- Os melhores resultados obtidos para a oxidação do cicloexano foram com as reações conduzidas a 70°C;
- O complexo **6** foi o mais eficiente, em termos de conversão, na oxidação do benzeno, resultando em TON = 242, a 50°C;
- O complexo **5** foi o mais eficiente, em termos de conversão, na oxidação do cicloexano, resultando em TON = 737, a 70°C ;
- Os catalisadores estudados são ativos e seletivos para oxidação de hidrocarbonetos, como benzeno e cicloexano.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Encapsular, em materiais zeolíticos, os complexos sintetizados e aplicar nas reações de oxidação do benzeno e cicloexano avaliando a atividade catalítica em sistema heterogêneo;
2. Realizar estudos sobre o reciclo dos complexos encapsulados em reações de oxidação do benzeno e cicloexano;
3. Estudar a oxidação do benzeno e cicloexano utilizando oxigênio molecular pressurizado como oxidante e na presença de um agente redutor, avaliando a influência destas variáveis na estabilidade dos catalisadores.

## 7. REFERÊNCIAS

---

- <sup>1</sup> Esmelindro, M.C. **Síntese, Caracterização e atividade Catalítica de complexos de Ferro(III) e Cobre(II): Modelos Sintéticos para oxigenases de Ferro e Cobre.** 2005. 15 p. Tese (Doutorado em Bioquímica) – Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- <sup>2</sup> Shilov, A.E., and Shul'pin, G.B., 1997, "Activation of C–H Bonds by Metal Complexes", **Chemical Reviews**, v.97, pp 2879–2932.
- <sup>3</sup> Crabtree, R.H., 2001, "Alkane C-H activation and functionalization with homogeneous transition metal catalysts: a century of progress-a new millennium in prospect", **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, v.17, pp. 2437-2450
- <sup>4</sup> Labinger, J.A., 2004, "Selective alkane oxidation: hot and cold approaches to a hot problem", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** , v. 220, pp. 27–35.
- <sup>5</sup> Tada, M.; Bal, R.; Sasaki, T.; Uemura, Y.; Inada, Y.; Tanaka, S.; Nomura, M., and Iwasawa, Y., 2007, "Novel Re-Cluster/HZSM-5 Catalyst for Highly Selective Phenol Synthesis from Benzene and O<sub>2</sub>: Performance and Reaction Mechanism", **J. Phys. Chem. C**, v.111, pp. 10095-10104.
- <sup>6</sup> Kubacka, A.; Wang, Z.; Sulikowski, B., and Corberán, V.C., 2007, "Hydroxylation/oxidation of benzene over Cu-ZSM-5 systems: Optimization of the one-step route to phenol", **Journal of Catalysis**, v.250, pp. 184–189.



---

<sup>7</sup> Tijm, P.J.A., Waller, F.J., Brown, D.M., 2001, "Methanol technology developments for the new millennium", **Applied Catalysis A: General**, v.221, pp. 275-282.

<sup>8</sup> Bond, G.C., "**Heterogeneous Catalysis**", Oxford, Claredon Press, 1974.

<sup>9</sup> Russel, J.B., "**Química Geral**", São Paulo, Mcgraw-Hill do Brasil, 1982.

<sup>10</sup> Lippard, S.J., and Berg, J.M., "**Principles of Bioinorganic Chemistry**", Mill Valley, California, University Science Books, 1994.

<sup>11</sup> Fenton, D.E., "**Biocoordination Chemistry**", New York, Oxford Chemistry Primers, 1995.

<sup>12</sup> Fernandes, C., Neves, A., Bortoluzia, A.J., Mangrich, A.S., Rentschler, A., Szpoganicza, B., Schwingeld, E., "A new dinuclear unsymmetric copper(II) complex as model for the active site of catechol oxidase", 2001, **Inorganica Chimica Acta**, v. 320 , pp.12–21.

<sup>13</sup> Tshuva, E.Y., and Lippard, S., 2004, "Synthetic Models for Non-Heme Carboxylate- Bridged Diiron Metalloproteins: Strategies and Tactics", **Chemical Reviews**, v. 104, pp.987-1012.

<sup>14</sup> Kaim, W., Schwederski, B., "**Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide**", New York, John Willey and Sons, 1991.

---

<sup>15</sup> Bromberg, S.E., Yang, H.; Asplund, M.C.; Lian, T.; McNamara, B.K.; Ktz, K.T.; Yeston, J.S.; Wilkens, M.; Frei, H.; Bergman, R.G., and Harris, C.B., 1997, "The Mechanism of a C-H Bond Activation Reaction In Room-Temperature Alkane Solution", **Science**, v. 278, pp. 260-263.

<sup>16</sup> Prigge, S.T.; Kolhekar, A.S.; Eipper, B.A.; Mains, R.E., and Amzel, L.M., 1997, "Amidation of Bioactive Peptides: The Structure of Peptidylglycine  $\alpha$ -Hydroxylating Monooxygenase, **Science**, v. 278, pp. 1300 – 1305.

<sup>17</sup> Seo, Y. J.; Mukai, Y.; Tagawa, T., and Goto, S., 1997, "Phenol synthesis by liquid-phase oxidation of benzene with molecular oxygen over iron-heteropoly acid", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v.120, pp.149-154.

<sup>18</sup> Miyahara, T.; Kanzaki, H.; Hamada, R.; Kuroiwa, S.; Nishiyama, S., and Tsuruya, S., 2001, "Liquid-phase oxidation of benzene to phenol by CuO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by co-precipitation method", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v.176, pp141–150.

<sup>19</sup> Yamanaka, H.; Hamada, R.; Nibuta, H.; Nishiyama, S., and Tsuruya, S., 2002, "Gas-phase catalytic oxidation of benzene over Cu-supported ZSM-5 catalysts: an attempt of one-step production of phenol", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v.178, pp 89–95.

<sup>20</sup> Liu, Y.; Murata, K., and Inaba, M., 2006, "Direct oxidation of benzene to phenol by molecular oxygen over catalytic systems containing Pd(OAc)<sub>2</sub> and

---

heteropolyacid immobilized on HMS or PIM”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, pp. 247–255.

<sup>21</sup> Bremner, D.H.; Burgess, A.E., and Li, F.B., 2000, “Coupling of chemical, electrochemical and ultrasonic energies for controlled generation of hydroxyl radicals Direct synthesis of phenol by benzene hydroxylation”, **Applied Catalysis A: General**, v. 203, pp. 111–120.

<sup>22</sup> Jian, M.; Zhu, L.; Wang, J.; Zhang, J.; Li, G., and Hu, C., 2006, “Sodium metavanadate catalyzed direct hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide in acetonitrile medium”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.253, pp. 1–7.

<sup>23</sup> Molinari, R.; Poerio, T., and Argurio, P., 2006, “One-step production of phenol by selective oxidation of benzene in a biphasic system”, **Catalysis Today**, v. 118, pp. 52–56.

<sup>24</sup> Kuznetsova, N.I.; Kirillova, N.V. ; Kuznetsova, N.V.; Smirnova, M.Yu., and Likholobov, V.A., 2007, “Hydrogen peroxide and oxygen–hydrogen oxidation of aromatic compounds in catalytic systems containing heteropoly compounds”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, pp. 569–576.

<sup>25</sup> Zhong, Y.; Li, G.; Zhu, L.; Yan, Y.; Wu, G., and Hu, C., 2007, “Low temperature hydroxylation of benzene to phenol by hydrogen peroxide over

---

Fe/activated carbon catalyst”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 272, pp. 169–173.

<sup>26</sup> Tanarungsun, G.; Kiatkittipong, W.; Prasertthdam, P.; Yamada, H.; Tagawa, T., and Assabumrungrat, S., 2008, “Hydroxylation of benzene to phenol on Fe/TiO<sub>2</sub> catalysts loaded with different types of second metal”, **Catalysis Communications**, v. 9, pp. 1886–1890.

<sup>27</sup> Ivanov, A.A.; Chernyavsky, V.S.; Gross, M.J.; Kharitonov, A.S.; Uriarte, A.K., and Panov, G.I., 2003, “Kinetics of benzene to phenol oxidation over Fe-ZSM-5 catalyst”, **Applied Catalysis A: General**, v. 249, pp. 327–343.

<sup>28</sup> Gopalakrishnan, S.; Yada, S.; Muench, J.; Selvam, T.; Schwieger, W.; Sommer, M., and Peukert, W., 2007, “Wet milling of H-ZSM-5 zeolite and its effects on direct oxidation of benzene to phenol”, **Applied Catalysis A: General**, v. 327, pp. 132–138.

<sup>29</sup> Chernyavsky, V.S.; Pirutko, L.V.; Uriarte, A.K.; Kharitonov, A.S., and Panov, G.I., 2007, “On the involvement of radical oxygen species O<sup>-</sup> in catalytic oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide”, **Journal of Catalysis**, v. 245, pp. 466–469.

---

<sup>30</sup> Ehrich, H.; Berndt, H.; Pohl, M.M.; Jähnisch, K., and Baerns, M., 2002, "Oxidation of benzene to phenol on supported Pt-VOx and Pd-VOx catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 230, pp. 271–280.

<sup>31</sup> Yadav, G.D., Asthana, N.S., 2003, "Selective decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone by a novel cesium substituted heteropolyacid on Clay" **Applied Catalysis A: General**, v. 244, pp. 341-357.

<sup>32</sup> Bahidsky, M., and Hronec, M., 2004, "DIRECT HYDROXYLATION OF BENZENE TO PPHENOL", **Petroleum & Coal**, v. 46, pp. 49-55.

<sup>33</sup> Kunai, A., Wani, T., Uehara, Y., Iwasa, F., Kuroda, Y., Ito, S. and Sasaki, K., 1989, "Catalytic Oxygenation of Benzene - Catalyst Design and its Performance", **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 62, pp.2613-2617

<sup>34</sup> Okamura, J., Nishiyama, S., Tsuruya, S., and Masai, M., 1998, "Formation of Cu-supported mesoporous silicates and aluminosilicates and liquid-phase oxidation of benzene catalyzed by the Cu-mesoporous silicates and aluminosilicates" **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.135, pp.133–142.

<sup>35</sup> Gao, X. and Xu, J., 2006, "The oxygen activated by the active vanadium species for the selective oxidation of benzene to phenol", **Catalysis Letters**, v. 111, pp. 203-205.

- 
- <sup>36</sup> Jintoku. T., Takaki, K., Fujiwara, Y., Fuchita, Y. and Hiraki, K., 1990, "Palladium Oxidation of Benzene with Molecular Oxygen to Phenol", **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.63, pp. 438-441.
- <sup>37</sup> Pârvulescu, V.I.; Dumitriu, D., and Poncelet, G., 1999, "Hydrocarbons oxidation with hydrogen peroxide over germanic faujasites catalysts", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.140, pp. 91–105.
- <sup>38</sup> Davis, M.E., 1993, "News vistas in zeolite and molecular sieve catalysis", **Accounts Chemical Research**, v. 26, pp. 111-115.
- <sup>39</sup> Shul'pin, G. B. and Lachter, E.R., 2003, "Aerobic hydroxylation of hydrocarbons catalysed by vanadate ion", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 197, pp. 65–71
- <sup>40</sup> Pan, J., Wang, C., Guo, S., Li, J. and Yang, Z., 2008, "Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol", **Catalysis Communications**, v. 9, pp. 176–181.
- <sup>41</sup> Jian, M., Zhu, L., Wang, J., Zhang, J., Li, G. and Changwei Hu, 2006, "Sodium metavanadate catalyzed direct hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide in acetonitrile médium", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 253 pp. 1–7.

---

<sup>42</sup> Esmelindro, M.C.; Oestreicher, E.G.; Caovilla, M.; Lessa, J.A.; Fernandes, C.; Dariva, C.; Egues, S.M., Bortoluzzi, A.J., and Antunes, O.A.C., 2006, "Synthesis, Characterization and Benzene Oxidation Promoted by a New Monomolecular Copper(II) complex [Cu(BTMEA)<sub>2</sub>Cl]Cl", **J. Braz. Chem. Soc.** V.17, pp.1551-1557.

<sup>43</sup> Panov, G.I.; Kharitonov, A.S., and Sobolev, V.I., 1993, "Oxidative hydroxylation using dinitrogen monoxide: a possible route for organic synthesis over zeolites", **Applied Catalysis: A General**, v. 98, pp. 01-20.

<sup>44</sup> Panov, G.I.; Uriarte, A.K.; Rodkin, M.A., and Sobolev, V.A., 1998, "Generation of active oxygen species on solid surfaces. Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites", **Catalysis Today**, v. 41, pp. 365-385.

<sup>45</sup> Burch, R., and Howitt, C., 1993, "Investigation of zeolite catalysts for the direct partial oxidation of benzene to phenol", **Applied Catalysis A: General**, v. 103, pp. 135-162.

<sup>46</sup> Häifele, M.; Reitzmann, A.; Roppelt, D., and Emig, G., 1997, "Hydroxylation of benzene with nitrous oxide on H-Ga-ZSM5 zeolite", **Applied Catalysis A: General**, v. 150, pp. 153-164.

---

<sup>47</sup> Lemke, K.; Ehrich, H.; Lohse, U.; Berndt, H. and Jähnisch, K., 2003, "Selective hydroxylation of benzene to phenol over supported vanadium oxide catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 243, pp. 41–51.

<sup>48</sup> Schuchardt, U., Cardoso D., Sercheli, R., Pereira, R., de Cruz, R.S., Guerreiro, M.C., Mandelli, D., Spinace, E.V. and Fires E.L., 2001, "Cyclohexane oxidation continues to be a challenge", **Applied Catalysis A: General**, v. 211, pp. 1-17.

<sup>49</sup> Sheldon, R.A., Kochi, J.K., "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Wiley-VCH, New York, 1981.

<sup>50</sup> Yuan, Y., Ji, H.B., Chen, Y.X., Han, Y., Song, X.F., She, Y.B., Zhong, R.G., 2004, "Oxidation of cyclohexane to adipic acid using Fe-porphyrin as a biomimetic catalyst", **Organic Process Research & Development**, v. 8, pp. 418-420.

<sup>51</sup> Thomas, J. M., Raja, R., Sankar, G. and BELL, R. G., 2001, "Molecular Sieve Catalysts for the Regioselective and Shape-Selective Oxyfunctionalization of Alkanes in Air", **Accounts of Chemical Research**, v. 34, pp.191-200.

<sup>52</sup> Canhota, F. P., Salomão, G. C., Carvalho, N. M. F. and Antunes, O.A.C., 2008, "Cyclohexane oxidation catalyzed by 2,2'-bipyridil Cu(II) complexes" **Catalysis Communication**, v. 9, pp. 182-185.



---

<sup>53</sup> Silva, A. C., Fernández, T. L., Carvalho, N. M. F., Herbst, M. H., Bordinhão, J., Horn Jr. A., Wardell, J. L., Oestreicher, E. G. and Antunes, O. A. C., 2007, "Oxidation of cyclohexane catalyzed by bis-(2-pyridylmethyl)amine Cu(II) complexes", **Applied Catalysis A: General**, v. 317, pp.154–160.

<sup>54</sup> Carvalho, N.M.F.; Horn, A. Jr., and Antunes, O.A.C., 2006, "Cyclohexane oxidation catalyzed by mononuclear iron(III) complexes", **Applied Catalysis A: General**, v. 305, pp. 140-145.

<sup>55</sup> Sotomayor, M.D.P.T., Tanaka, A.A., and Kubota, L.T., 2003, "Development of an amperometric sensor highly selective for dopamine and analogous compounds determination using bis(2,2'-bipyridyl) copper(II) chloride complex", **Electroanalysis**, v. 15, pp. 787-796.

<sup>56</sup> Silverstein, R. M., and Webster, F. X., "**Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**", 6<sup>o</sup> Ed., Rio de Janeiro, LTC, 2000.

<sup>57</sup> Stephens, F.S. and Tucker, P.A., 1973, "Crystal and Molecular-Structure of Chlorobis(2,2'-bipyridyl)Copper(II) Chloride Hexahydrate", **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions** , v. 21, pp. 2293-2297.

---

<sup>58</sup> Molina, M.-H., Platas, J.-G., Perez, C.-R., Lloret, F. and Julve, M., 1999, "Crystal structure and magnetic properties of the single- $\mu$ -chloro copper(II) chain [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] (bipy=2,2'-bipyridine)", **Inorganica Chimica Acta**, v. 284, pp. 258-265.

<sup>59</sup> Garland, M.T., Grandjean, D., Spodine, E., Atria, A.M. and Manzur, J., 1988, "Structures of Catenated-di- $\mu$ -chloro-Di- $\mu$ -Bromo-(2,2-bipyridine)Copper(II) and Catenated-DI-MU-Bromo-(2,2-bipyridine)Copper(II)", **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v. 44, pp. 1209-1212.

<sup>60</sup> Jian F.F., Lin, J.H. and Zhang, S.S., 2001, "Structure of bischloro tris(1,10-phenanthroline) copper (II) dichloromethane solvate nonahydrate: [Cu (phen)<sub>(3)</sub> Cl<sub>2</sub> center dot CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> center dot 9H<sub>(2)</sub>O]", **Chinese Journal of Chemistry**, v.19, pp. 772-777.

<sup>61</sup> Murphy, G., O'Sullivan, C., Murphy, B. and Hathaway, B., 1997, "Comparative Crystallography. 5. Crystal Structures, Electronic Properties, and Structural Pathways of Five [Cu(phen)<sub>2</sub>Br][Y] Complexes, Y = [Br]-H<sub>2</sub>O, [ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [NO<sub>3</sub>]-H<sub>2</sub>O, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, and [BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup>", **Inorganic Chemistry**, v. 37, pp. 240-248.

<sup>62</sup> Faye, G.H., 1966, "The Correlation of Absorption Spectra and Structure of Pseudo-Octahedral and Trigonal Bipyramidal Copper(II)-1,10-phenanthroline Complexes in Acetone Solutions", **Canadian Journal of Chemistry**, v. 44, pp. 2165-2171.

---

<sup>63</sup> Klinman, J., 2006, "The Cooper-Enzyme Family of Dopamine  $\beta$ -Monooxygenase and Peptidylglycine  $\alpha$ -Hydroxylating Monooxygenase: Resolving the Chemical Pathway for Substrate Hydroxylation", **The Journal of Biological Chemistry**, v. 281, pp. 3013-3015.

<sup>64</sup> Dunford, H. B., 2002, "Oxidations of iron(II)/(III) by hydrogen peroxide: from aquo to enzyme", **Coordination Chemistry Reviews**, v. 233- 234, pp. 311-318.

<sup>65</sup> Koppenol, W.H., 2001, "The Haber-Weiss cycle - 70 years later", **Redox Report**, v. 6, pp. 229-234.

<sup>66</sup> Quintanilla, A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., and Rodríguez, J.J., 2006, "Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst" **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, pp. 206-216.

<sup>67</sup> Duprez, D., Delanoë, F., Barbier Jr, J., Isnard, P. and Blanchard, G., 1996, "Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media", **Catalysis Today**, v. 29, pp. 317-322.

<sup>68</sup> Alejandre, A., Medina, F., Fortuna, A., Salagre, P. and Sueiras, J.E., 1998, "Characterisation of copper catalysts and activity for the oxidation of phenol aqueous solutions", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, pp. 53-67.

---

<sup>69</sup> Silva, G. C., Parrilha, G. L., Carvalho, N. M. F., Drago, V., Fernandes, C., Horn Jr., A. and Antunes, O. A. C., 2008, "A bio-inspired Fe(III) complex and its use in the cyclohexane oxidation", **Catalysis Today**, v. 133–135, pp. 684–688.

<sup>70</sup> Pillai, U. R. and Sahle-Demessie, 2004, "Selective Oxidation of Alcohols Over Vanadium Phosphorus Oxide Catalyst Using Hydrogen Peroxide", **Applied Catalysis A: General**, v. 276, pp. 139-144.

<sup>71</sup> Nizova, G. V., Kozlov, Y. N. and Shul'Pin, 2004, "Effect of Acetonitrile on the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Vanadium Ions and Conjugated Oxidation of Alkanes", **Russian Chemical Bulletin**, v. 53, pp. 2231-2234.

<sup>72</sup> Punniyamurthy, T., Velusamy, S., and Iqbal, J., 2005, "Recent advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen", **Chemical Reviews**, v. 105, pp. 2329-2363.

<sup>73</sup> Smirnov, V. V. and Roth, J. P., 2006, "Evidence for Cu-O<sub>2</sub> Intermediates in Superoxide Oxidations by Biomimetic Copper(II) Complexes", **Journal of American Chemical Society**, v. 128, pp. 3683-3695.

<sup>74</sup> Shul'Pin, G. B., Süss-Fink, G. and Smith, J. R. L., 1999, "Oxidations by the System Hydrogen Peroxide-Manganese (IV)Complex-Carboxylic Acid Part.3

---

Oxygenation of Ethane, Higher Alkanes, Alcohols, Olefins and Sulfides”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 170, pp.17-34.

<sup>75</sup> Shul'Pin, G. B., 2002, “Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives: a review”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.189, pp. 39–66.