

Raquel Vieira Busto

Oxidação e Foto-oxidação de Cicloexanol Utilizando o  
Sistema  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ácido 2-pirazínico}$

Aluna: Raquel Vieira Busto

Orientador: Dalmo Mandelli

Santo André

Abril de 2013

Raquel Vieira Busto

Oxidação e Foto-oxidação de Cicloexanol Utilizando o  
Sistema  $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ácido 2-pirazínico}$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como parte dos requisitos para conclusão  
do Curso de Bacharelado em Química

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Dalmo Mandelli

Orientador

Centro de Ciências Naturais e Humanas – UFABC

Santo André

Abril de 2013

## Resumo

Devido ao aquecimento global, várias propostas têm surgido no intuito de se utilizar outras formas de energia em diferentes processos. Dentro desta linha, a oxidação de compostos orgânicos com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) catalisada por complexos metálicos e ativadas por luz (foto-oxidação) é um processo relativamente novo e tem sido muito estudado, pois leva à obtenção de produtos de grande aplicação na indústria farmacêutica, de plásticos e fragrâncias. Visto que se utiliza  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, esses processos levam a uma pequena quantidade de subprodutos e resíduos de reação, inserindo-se no contexto da química-verde. A oxidação de alcoóis para obtenção de aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos é de grande importância em síntese orgânica. A foto-oxidação de alcoóis utilizando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um método útil e interessante visto que os processos normalmente ocorrem à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Assim, este processo é considerado ambientalmente correto e abre a possibilidade de uso de energia solar na ativação destes sistemas. Neste trabalho, estudou-se a oxidação de cicloexanol com  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por cloreto de ferro(III) ( $\text{FeCl}_3$ ) e ácido 2-pirazínico (PCA) na ausência ou presença de luz. Verificou-se que o aumento na quantidade de PCA aumenta o rendimento da reação quando presente em até duas vezes mais do que  $\text{FeCl}_3$ ; o número de *turnover* passa de 284 (reação apenas com ferro) para 486 (reação Fe:PCA=1:2) após 6 h de reação. Para as reações com luz verificou-se que a melhor condição também ocorre na razão 1:2 (Fe:PCA), no entanto, as variações do número de *turnover* são menores, passando de 472 para 556. Por fim, verificou-se que as reações induzidas por luz foram mais eficientes, fornecendo maiores concentrações de produtos, número de *turnover* e velocidade inicial da reação.

## Sumário

Resumo .....	3
Sumário .....	4
1 Introdução .....	5
1.1 Catálise .....	6
1.2 Oxidação de alcoóis .....	8
1.3 Fotocatálise .....	9
2 Objetivos .....	11
3 Parte Experimental .....	11
3.1 Reagentes .....	11
3.2 Metodologia .....	11
4 Resultados e Discussão .....	13
4.1 Oxidação de cicloexanol com $\text{FeCl}_3$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ na ausência de luz: efeito da adição de PCA .....	13
4.2 Oxidação de cicloexanol com $\text{FeCl}_3$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ na presença de luz: efeito da adição de PCA .....	16
4.6 Aspectos Mecanísticos .....	21
5 Conclusões .....	22
6 Referências Bibliográficas .....	23

## 1 Introdução

A ideia de que as reações são ativadas data de 1834. Faraday propôs que as reações químicas não são espontâneas devido a uma barreira elétrica, e postulou que as moléculas eram separadas por uma força elétrica e que era preciso superar essa força para que a reação acontecesse. Em 1889, Arrhenius propôs a 'Lei de Arrhenius', na qual a barreira de ativação foi associada com a energia que as moléculas precisavam adquirir para ficar "quentes" o suficiente para reagir. Mais tarde Bodenstein notou que todas as reações ocorrem por uma série de etapas elementares onde ligações são quebradas e formadas. Ele também mostrou que a Lei de Arrhenius é aplicável somente às reações elementares. Em 1935, Polanyi e Evans discutiram a idéia de que o estiramento das ligações durante uma reação elementar causa uma barreira, assim como a quebra de ligações. Recentemente, estudos indicam que a ativação de barreiras é sutil [1].

Existem muitas razões do porque barreiras de ativação surgem durante reações químicas elementares, as principais causas são:

- Ligações precisam se estender ou distorcer durante a reação; isso custa energia e é uma das maiores causas das barreiras de reação;
- Devido às moléculas terem que se aproximar o suficiente para reagir, estas devem superar as repulsões de Pauli (isto é, repulsões elétron-elétron) e outros efeitos estéricos; as repulsões de Pauli são outras das maiores causas das barreiras de reação;
- Em algumas reações especiais, existem efeitos quânticos que evitam que as ligações dos reagentes se convertam facilmente dos reagentes para os produtos. Efeitos quânticos podem produzir barreiras extras de reação;

- Existem alguns casos especiais onde os reagentes precisam ser promovidos a um estado excitado que a reação possa ocorrer. A energia de excitação provém de uma barreira de reação adicional [1].

## **1.1 Catálise**

Industrialmente, os desvios da Lei de Arrhenius são muito importantes [1]. Estima-se que 1/6 do valor dos bens manufaturados na indústria e laboratório utilizam catalisadores, cujas reações não seguem esta lei [1, 2]. A cinética das reações catalíticas é diferente da cinética de reações simples em solução [1].

Ostwald definiu um catalisador como “uma substância que adicionada a uma reação química aumenta a velocidade de reação sem que seja consumido”. Na verdade, os catalisadores são participantes ativos na reação. O catalisador geralmente reage com o reagente para formar um complexo relativamente estável e então este complexo se rearranja para a geração dos produtos e regeneração do catalisador (este conjunto de etapas dá origem ao ciclo catalítico da reação) [1].

A escolha do solvente e do catalisador é de fundamental importância para a reação. Se for escolhido o solvente errado, não se conseguirá muito do produto desejado. Geralmente, solvente e catalisador são cuidadosamente escolhidos para maximizar a velocidade de produção dos produtos desejados e eliminar reações secundárias. Tipicamente, as velocidades aumentam por um fator de  $10^3$ - $10^9$  para catalisadores gasosos e de  $10^{10}$ - $10^{20}$  para catalisadores sólidos ou líquidos [1].

Outro importante fator experimental é que o catalisador não trabalha sobre uma ampla faixa de condições. Por exemplo, a altas temperaturas os catalisadores são ineficientes. Existe um máximo para a velocidade de reação a temperaturas

intermediárias, que então decaem. A altas temperaturas, o catalisador desacelera a reação pela promoção de reações terminais [1].

Um catalisador aumenta as velocidades dos processos, pois introduz caminhos de reação novos com energias de ativação de Gibbs menores,  $\Delta^\ddagger G$ . É importante considerar o perfil da energia de Gibbs de uma reação catalítica e não apenas no perfil da entalpia ou energia, uma vez que em uma reação catalisada as entropias de ativação são muito diferentes. Um catalisador não afeta a energia de Gibbs da reação global,  $\Delta_r G^\ominus$  porque  $G$  é uma função de estado. Não são observados no perfil da energia de Gibbs picos altos, vales profundos ou complexos estáveis [2].

Embora a velocidade aumentada de uma reação catalítica ser importante, outros fatores como seletividade e tempo de vida do catalisador são importantes. Um catalisador é seletivo quando produz uma quantidade elevada do produto desejado e poucos produtos secundários; o tempo de vida do catalisador se refere ao número de ciclos que o catalisador sobrevive, uma vez que este pode ser destruído por reações secundárias ao ciclo catalítico ou pela presença de impurezas [2].

Existem dois tipos de catalisadores: homogêneos e heterogêneos. Catalisadores homogêneos são aqueles que se dissolvem em um líquido ou gás para promover uma reação. Incluem ácidos e bases, enzimas íons de metais de transição e alquilas; em alguns casos, solventes podem agir como catalisadores homogêneos. Um catalisador heterogêneo é um sólido (geralmente um pó ou pastilha) que, adicionado ao meio reacional não se dissolve, mas é capaz de promover uma reação ou série de reações desejada.

Uma vantagem da utilização de catalisadores homogêneos é a de que o mecanismo das reações é mais acessível para investigação porque a interpretação de dados de velocidade é frequentemente mais fácil; a catálise homogênea também é mais seletiva e prefere-se utilizar catalisadores homogêneos para reações exotérmicas porque é mais fácil dissipar o calor de uma solução do que de um leito sólido de um catalisador heterogêneo [1, 2].

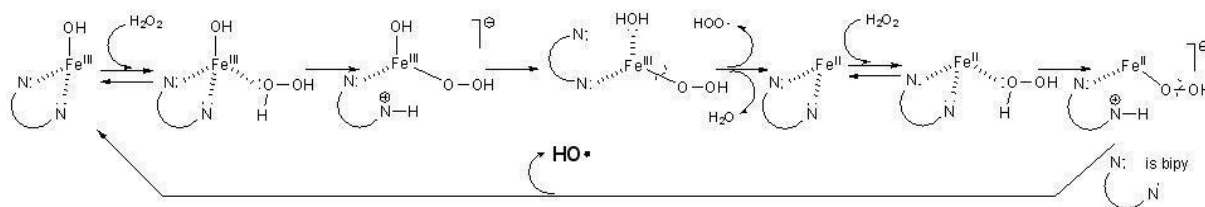
## **1.2 Oxidação de alcoóis**

A oxidação de alcoóis para obtenção de aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos é de grande importância em síntese orgânica. Vários compostos realizam estas transformações, como óxido de cromo ou  $\text{KMnO}_4$  [6]. A desvantagem destes métodos é que para cada molécula de álcool oxidada gera-se uma molécula de óxido metálico como subproduto. Uma alternativa é o emprego de diferentes sais e óxidos de metais na forma de catalisadores homogêneos ou heterogêneos [7]. No entanto, na maioria das reações utilizam-se solventes tóxicos como o  $\text{CCl}_4$  e perácidos como agente oxidante. Apesar de sua capacidade de atuar na transferência de oxigênio, os perácidos têm como inconveniente que para cada molécula oxidada também é produzida uma molécula de ácido carboxílico como subproduto [8]. A substituição deste oxidante por  $\text{H}_2\text{O}_2$  aquoso é muito interessante, já que se produz  $\text{H}_2\text{O}$  como subproduto da reação [5].

Também já foi mostrado que o sistema  $\text{FeCl}_3$ -bipiridina em acetonitrila catalisa eficientemente a oxidação de diferentes alcanos, levando a formação majoritária de hidroperóxidos de alquila, com NT de 400 após 1 h a 60 °C. Assumiu-se que a bipiridina favorece a abstração de um próton do  $\text{H}_2\text{O}_2$  coordenada ao átomo



de Fe, gerando radicais hidroxila que atacam a molécula do alcano, como mostrado na Figura 1 [9]:



**Figura 1: Ciclo catalítico proposto para a oxidação de alcanos catalisada pelo sistema FeCl<sub>3</sub>-bipiridina-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [9].**

Compostos de ferro também são ativos na oxidação de alcoóis. O FeCl<sub>3</sub>, também é ativo na oxidação de 2-cianoetanol, mas menos que seu derivado de Os (rendimento de 67% e NT de 135). A oxidação de isopropanol gera acetona (rendimento de 53%) e ácido acético (rendimento de 11%). Outros derivados de Os e Fe mostram atividades bem menores na oxidação de alcoóis com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [10].

### 1.3 Fotocatálise

Transformações de compostos orgânicos catalisadas por complexos metálicos sob irradiação de luz visível são atrativas do ponto de vista prático porque muitos processos podem utilizar energia solar. Reações “verdes” fotocatalisadas com oxigênio molecular ou ar são especialmente interessantes [11, 12].

A oxidação de hidrocarbonetos saturados por oxigênio molecular para produção de produtos de valor (peróxidos, cetonas, alcoóis, etc) é um campo muito importante da química contemporânea do ponto de vista industrial e ciência acadêmica. Nas últimas décadas, em adição aos processos de auto-oxidação já conhecidos, novos métodos tem sido desenvolvidos e permitem a oxigenação de alcanos sob condições muito brandas e seletividade incomum. A oxidação aeróbica fotooxidativa de hidrocarbonetos saturados (tanto quanto a de outros compostos), a

qual é frequentemente promovida por certos compostos metálicos solúveis, parecem ser um método muito promissor para a transformação química. De fato, algumas oxidações usualmente procedem à pressão atmosférica de  $O_2$  ou mesmo ar a temperatura ambiente [12].

Vários cloretos metálicos podem ser usados como catalisadores de transformações de alcanos e arilalcanos nos correspondentes hidroperóxidos, mas o cloreto de ferro(III) tem sido o fotocatalisador mais eficiente na oxidação de compostos orgânicos. Certos derivados de ferro têm mostrado induzir a foto-oxidação. A irradiação de uma emulsão aquosa de cicloexano na presença de um sal de ferro(III),  $Fe(ClO_4)_3$ , por exemplo, leva a formação de cicloexanona ao invés de uma mistura de hidroperóxido de cicloexila e cicloexanol [11, 12].

Outros sais de metais de transição, como  $CuCl_2$ ,  $AuCl_4^-$ ,  $PtCl_6^{2-}$ ,  $PtBr_6^{2-}$ ,  $RhCl_3$ ,  $RuCl_3$  e  $CrCl_3 + PhCH_2NEt_3Cl$  também catalisam eficientemente a oxidação aeróbica de alcanos em acetonitrila, cloreto de metileno ou ácido acético sob irradiação de luz [11].

Além da oxidação de alcanos, reações competitivas entre estes e alcoóis foram estudadas e verificou-se que o aumento da concentração de alcano do meio minimiza a oxidação do álcool, apesar destes serem mais susceptíveis de reagirem [13, 14]. No entanto, o uso deste sistema para ser usado diretamente na oxidação de alcoóis não foi explorado completamente, sendo passível de ser otimizado e seu mecanismo melhor compreendido.

Mais especificamente, catalisadores à base de ferro podem ser utilizados na foto-oxidação completa de poluentes e corantes orgânicos [15, 16,17].

## 2 Objetivos

- Estudar a oxidação de cicloexanol com  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por  $\text{FeCl}_3$ ;
- Estudar o efeito da presença de luz nos sistemas catalíticos, avaliando-se o efeito na velocidade inicial das reações;
- Estudar o efeito da presença de ácido 2-pirazínico como cocatalisador dos sistemas catalíticos, avaliando-se o efeito na velocidade inicial das reações;
- Enfatizar os aspectos mecanísticos envolvidos nas reações.

## 3 Parte Experimental

### 3.1 Reagentes

Acetonitrila - MeCN (Carlo Erba – 99,9+%), peróxido de hidrogênio -  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Peróxidos do Brasil – 70%), cicloexanol (Aldrich – 99%), cicloexanona (Aldrich – 99+%), nitrometano -  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (Riedel-de Haën – 99%), cloreto de ferro(III) hexahidratado -  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Acrós Organics – 97+%), ácido 2-pirazínico - PCA (Aldrich – 99%), cicloexan-1,4-diol (Aldrich).

### 3.2 Metodologia

São descritas a seguir as condições reacionais para as reações realizadas. Em uma reação típica adicionou-se cicloexanol (0,5 mol/L),  $\text{FeCl}_3$  ( $1 \times 10^{-4}$  mol/L), PCA ( $1 \times 10^{-4}$  a  $4 \times 10^{-4}$  mol/L),  $\text{H}_2\text{O}_2$  70% (0,5 mol/L),  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (padrão interno para cromatografia gasosa – CG, 0,37 mol/L) e completou-se o volume para 5 mL com MeCN. A temperatura do sistema foi mantida em 60 °C.

Estas mesmas reações também foram realizadas na presença de luz. Para tanto, utilizou-se um vaso cilíndrico de Pyrex<sup>®</sup> imerso em água termostaticada à

temperatura desejada (60 °C). Foi utilizada a luz ( $\lambda > 300$  nm) de uma lâmpada fluorescente de rua (500 W) para a irradiação.

Número da reação	Descrição
1	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por FeCl <sub>3</sub> em MeCN.
2	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por FeCl <sub>3</sub> e PCA 0,1 mmol L <sup>-1</sup> (1:1) em MeCN.
3	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por FeCl <sub>3</sub> e PCA 0,2 mmol L <sup>-1</sup> (1:2) em MeCN.
4	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por FeCl <sub>3</sub> e PCA 0,3 mmol L <sup>-1</sup> (1:3) em MeCN.
5	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por FeCl <sub>3</sub> e PCA 0,4 mmol L <sup>-1</sup> (1:4) em MeCN.
6	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em MeCN.
7	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por FeCl <sub>3</sub> em MeCN na presença de luz.
8	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por FeCl <sub>3</sub> e PCA 0,1 mmol L <sup>-1</sup> (1:1) em MeCN na presença de luz.
9	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por FeCl <sub>3</sub> e PCA 0,2 mmol L <sup>-1</sup> (1:2) em MeCN na presença de luz.
10	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por FeCl <sub>3</sub> e PCA 0,3 mmol L <sup>-1</sup> (1:3) em MeCN na presença de luz.
11	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalisada por FeCl <sub>3</sub> e PCA 0,4 mmol L <sup>-1</sup> (1:4) em MeCN na presença de luz.
12	Oxidação de cicloexanol com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em MeCN na presença de luz.

Para a análise dos produtos, foram retiradas alíquotas em diferentes tempos de reação: cinco gotas do meio reacional foram diluídas em 1 mL de MeCN; trifetilfosfina foi adicionada para decompor o  $H_2O_2$  e parar a reação.

Todas as misturas reacionais foram analisadas por cromatografia em fase gasosa (CG) utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu, uma coluna capilar polar de polietileno-glicol (SGE BP-20, 30 m, 250  $\mu$ m, 0,25  $\mu$ m) e um detector por ionização em chamas.

A identificação dos produtos foi feita por CG com adição de uma amostra padrão autêntica e, quando não foi possível por este método, utilizou-se espectrometria de massas acoplada a cromatografia gasosa (EM-CG).

### **3.2.1 Construção da Curva de Calibração**

A quantificação de produtos foi realizada por meio de uma curva de calibração. Para tanto, manteve-se a quantidade de padrão interno  $CH_3NO_2$  aproximadamente constante e variou-se a quantidade de produto. Pôde-se então, calcular: Rendimento percentual (razão entre a quantidade de produto obtido e a quantidade de substrato inicial multiplicada por 100) e Número de *turnover* (razão entre a quantidade de produto formado e a quantidade de catalisador utilizada).

## **4 Resultados e Discussão**

### **4.1 Oxidação de cicloexanol com $FeCl_3$ e $H_2O_2$ na ausência de luz: efeito da adição de PCA**

Inicialmente foi estudada a oxidação de cicloexanol catalisada por  $FeCl_3$  com  $H_2O_2$  como oxidante na ausência de luz (reação 1). Os produtos são mostrados na Figura 2:

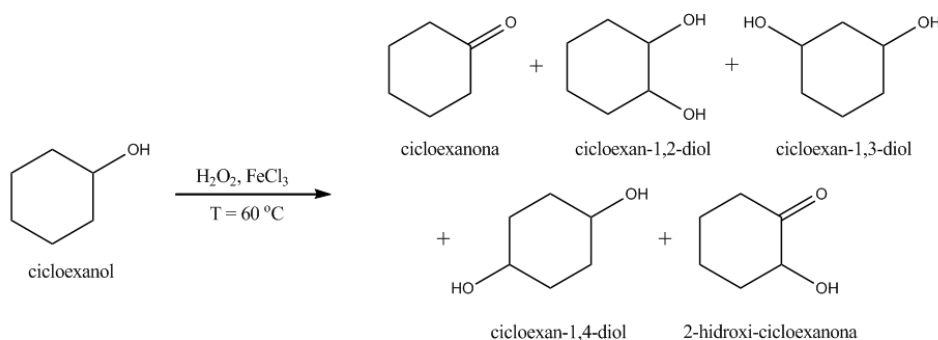


Figura 2: Reação de oxidação de cicloexanol catalisada por  $\text{FeCl}_3$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Nos gráficos mostrados a seguir são indicadas apenas as quantidades de produtos principais, isto é, cicloexanona e a mistura de cicloexan-1,3-diol+cicloexan-1,4-diol (dióis). Estas reações foram realizadas em triplicata.

A Figura 3 ilustra o perfil de reação obtido para esta reação. São mostrados apenas os produtos com os maiores rendimentos:

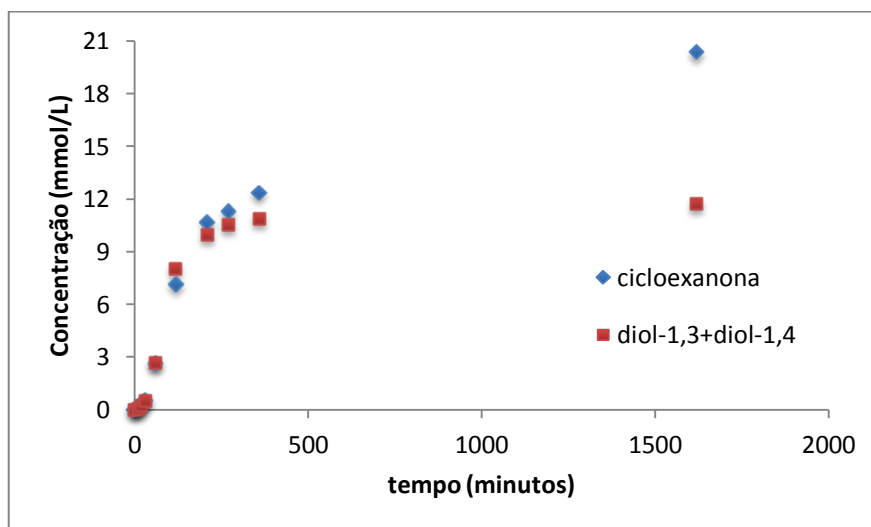
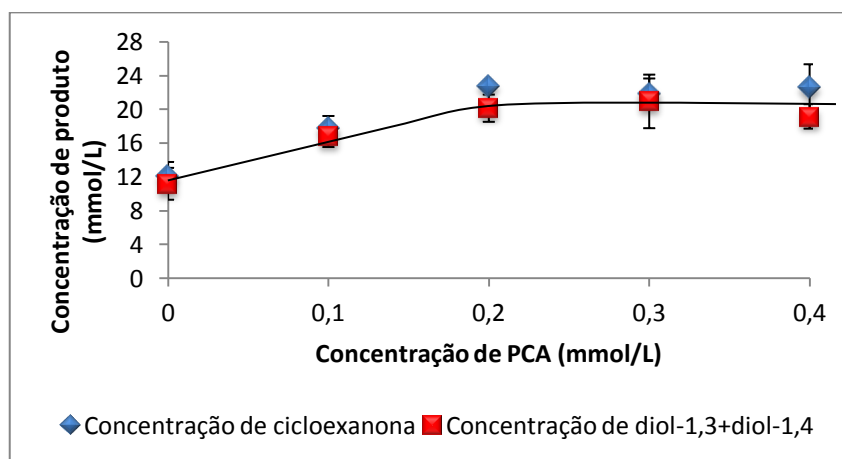


Figura 3: Reação 1 – Concentração de produtos na oxidação de cicloexanol com  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por  $\text{FeCl}_3$  na ausência de luz. Condições reacionais: cicloexanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{FeCl}_3$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   $0,37 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  70 %  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , Temperatura:  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Também foi avaliado o efeito da adição de PCA na reação. Sabe-se que ligantes nitrogenados podem aumentar a atividade em sistemas à base de ferro para a oxidação de alcoóis [9].

Um teste na ausência de catalisador (branco) indicou a ausência de produtos após 6 h de reação.

A Figura 4 compara as concentrações médias (e desvio-padrão) dos produtos principais obtidas segundo a reação após 6 horas:



**Figura 4: Média e desvio-padrão para a concentração de produtos após 6 horas de reação. Condições reacionais: cicloexanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{FeCl}_3$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   $0,37 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  70 %  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , Temperatura:  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

Observa-se que o aumento na quantidade de PCA leva a um aumento na concentração de produtos obtidos até  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de PCA e depois mantém-se praticamente constante. Nesta condição reacional, o número de *turnover* atinge o valor de 493 (o NT obtido para a reação sem adição de PCA foi de 284).

As velocidades iniciais ( $W_0$ ) para formação de ciclohexanona e cicloexan-1,3-diol+cicloexan-1,4-diol também foram calculadas. Os valores foram obtidos a partir do coeficiente angular da reta gerada no gráfico de concentração de produto ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) por tempo (minutos) apenas para os pontos iniciais da reação (que formavam uma reta). O gráfico da Figura 5 compara os valores obtidos:

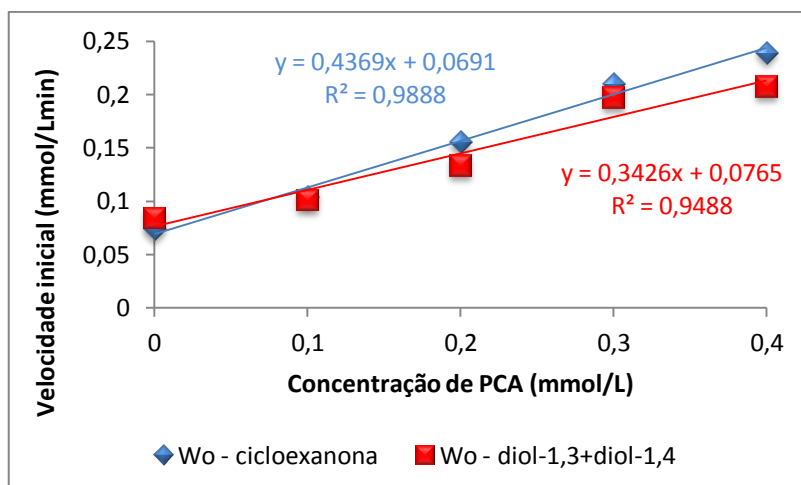


Figura 5: Valores de velocidade inicial para formação de cicloexanona e da mistura cicloexan-1,3-diol+cicloexan-1,4-diol. Condições reacionais: cicloexanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{FeCl}_3$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   $0,37 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  70 %  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , Temperatura:  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

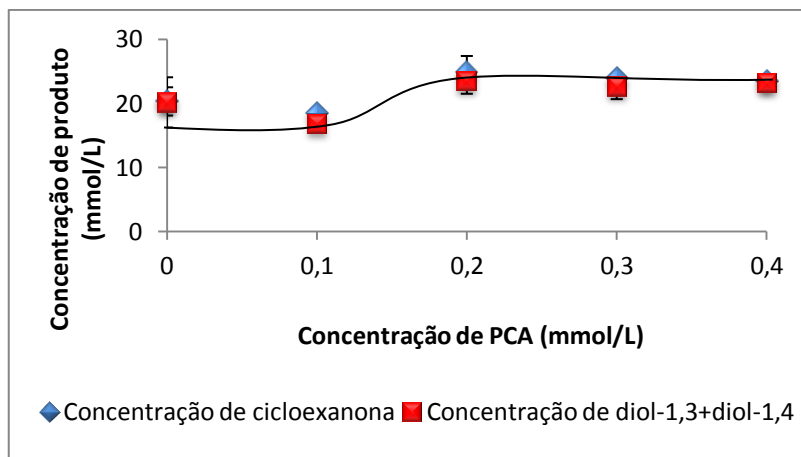
Observa-se aumento linear da velocidade inicial na formação dos produtos conforme se aumenta a quantidade de PCA adicionada ao sistema, sendo o aumento mais significativo para a formação de cicloexanona, conforme indica o coeficiente angular das retas obtidas (Figura 5).

#### **4.2 Oxidação de cicloexanol com $\text{FeCl}_3$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ na presença de luz: efeito da adição de PCA**

Também foram realizadas reações para verificar o efeito da adição de luz aos sistemas anteriormente estudados. Neste caso, as reações foram feitas em duplicata.

O gráfico da Figura 6 compara as concentrações médias (e desvio-padrão) dos produtos cicloexanona e da mistura cicloexan-1,3-diol+cicloexan-1,4-diol obtidas segundo a reação após 6 horas para as reações 07 a 11:





**Figura 6:** Média e desvio-padrão para as concentrações de produtos após 6 horas de reação. Condições reacionais: cicloexanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{FeCl}_3$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   $0,37 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  70 %  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , Temperatura:  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ao contrário das reações feitas na ausência de luz, o aumento na quantidade de PCA não afeta significativamente a concentração de produtos formados, sugerindo que a ativação principal se deva a algum efeito fotoquímico. Apesar disto, os melhores resultados também ocorreram para PCA  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ , na qual o número de *turnover* atingiu valor de 556 (sendo igual a 472 na ausência de PCA).

Também não foram obtidos produtos após 6 h de reação para o branco das reações na presença de luz (sem catalisador).

Por fim, o gráfico da Figura 7 compara os valores de velocidade inicial de formação dos produtos cicloexanona e da mistura de dióis:

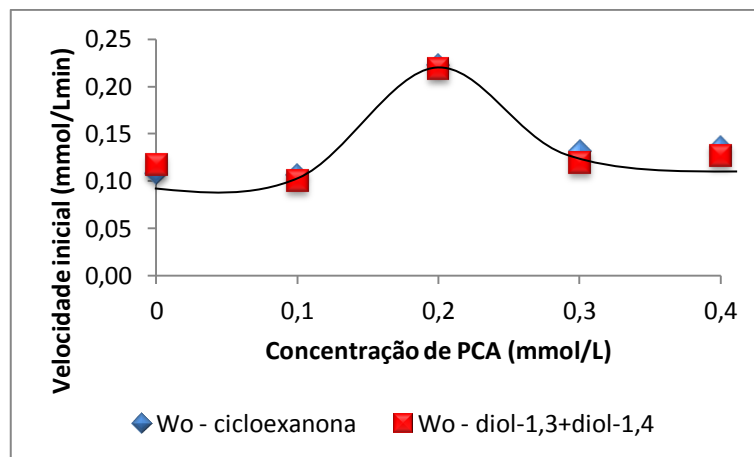
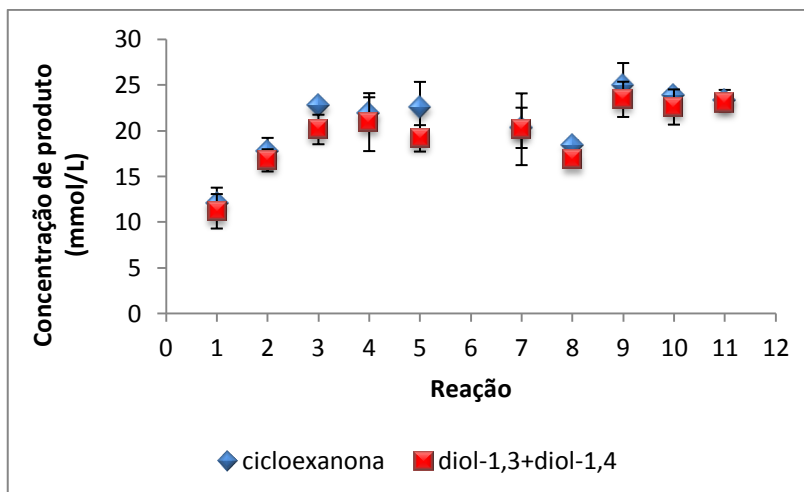


Figura 7: Valores de velocidade inicial para formação de cicloexanona e da mistura cicloexan-1,3-diol+cicloexan-1,4-diol. Condições reacionais: cicloexanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{FeCl}_3$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   $0,37 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  70 %  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , Temperatura:  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A análise do gráfico da Figura 7 mostra que a adição de quantidade de PCA ao sistema aumenta a velocidade inicial na formação dos produtos apenas para PCA  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ . Nesta condição, a velocidade inicial obtida para cicloexanona foi de  $0,223 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e de  $0,219 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  para a mistura de dióis.

As Figuras 8 e 9 comparam as concentrações médias (e desvio-padrão) dos produtos cicloexanona e da mistura cicloexan-1,3-diol+cicloexan-1,4-diol e as velocidades iniciais obtidas, respectivamente, segundo a reação após 6 horas para todas as reações, exceto os brancos.

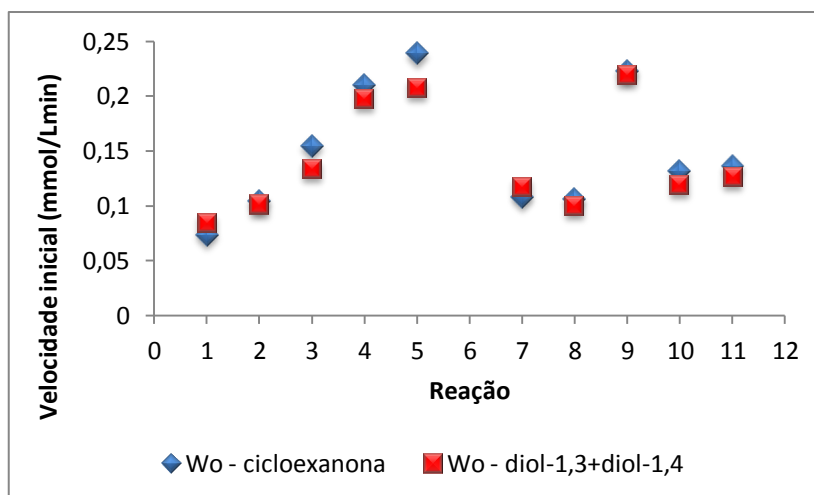


**Figura 8: Média e desvio-padrão para a concentração de produtos após 6 horas de reação. Condições reacionais: cicloexanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{FeCl}_3$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   $0,37 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  70 %  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , Temperatura:  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Reações 01 e 07: ausência de PCA; reações 02 e 08: PCA  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; reações 03 e 09: PCA  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; reações 04 e 10: PCA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; reações 05 e 11: PCA  $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .**

A Figura 8 pode ser utilizada para avaliação do efeito da luz na concentração de produtos obtidos após 6 h em uma reação com mesmas condições reacionais. Observa-se que para as reações em que não se utilizou PCA (reações 1 e 7) a concentração de cicloexanona obtida na reação com luz é 67,9 % maior em relação à observada na reação equivalente sem luz. Para a concentração de dióis, esse valor corresponde a um aumento de 80,1 % em relação à reação 1.

Comparando-se as reações 2 e 8, na qual a concentração de PCA é de  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ , houve aumento de 4,0 % na concentração de cicloexanona e de 0,54 % para a mistura de dióis, quando luz foi utilizada. Para PCA  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  (reações 3 e 9), a utilização de luz aumentou as concentrações de cicloexanona e da misturas de dióis em 9,6 % e 16,3 %, respectivamente. Utilizando-se PCA em concentração de  $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$  (reações 04 e 10), as reações induzidas por luz forneceram 9,6 % mais cicloexanona e 7,9 % mais diol.

O aumento mais significativo no número de *turnover* devido à utilização de luz ocorre para a reação na qual apenas ferro está presente (reações 1 e 7). Há um aumento de 66,5 % neste valor devido à presença de luz. Para as reações com PCA, os aumentos mais significativos ocorrem para a utilização de PCA  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  (reações 3 e 9) na qual há aumento de 12,6 %.



**Figura 9:** Valores de velocidade inicial para formação de produtos. Condições reacionais: cicloexanol  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{FeCl}_3$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   $0,37 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  70 %  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , Temperatura:  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Reações 01 e 07: ausência de PCA; reações 02 e 08: PCA  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; reações 03 e 09: PCA  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; reações 04 e 10: PCA  $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; reações 05 e 11: PCA  $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

A adição de luz aos sistemas estudados também causou variações na velocidade inicial das reações. Para as reações com Fe (reações 1 e 7), houve aumento de 46,5 % e 39,2 % na velocidade inicial de formação de cicloexanona e mistura de dióis, respectivamente. Quando PCA  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  (reações 3 e 9) é utilizado, os aumentos são de 43,8 % e 63,8 %.

Quando a concentração de PCA aumenta, no entanto, verifica-se redução na velocidade inicial da reação quando as reações são realizadas na presença de luz. Para concentração de  $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$  (reações 4 e 10), há redução de 37,3 % para formação de cicloexanona e de 39,6 % para a mistura de dióis. Para concentração

0,4 mmol L<sup>-1</sup> (reações 5 e 11), a redução é de 43,0 % para cicloexanona e 39,0 % para diol-1,3+diol-1,4.

#### 4.6 Aspectos Mecanísticos

O mecanismo proposto para a reação de oxidação de cicloexanol é mostrado na Figura 10.

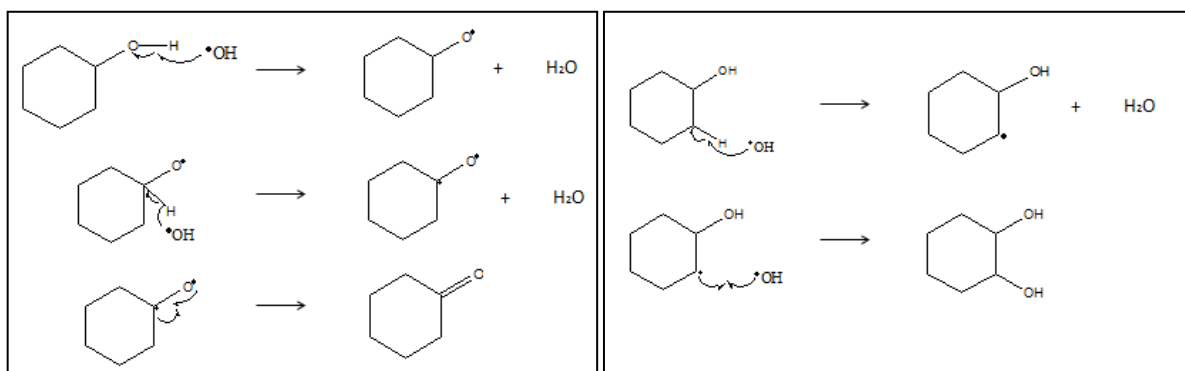


Figura 10: Mecanismo proposto para a formação de cicloexanona (esquerda) e cicloexan-1,2-diol (direita).

Para a formação de cicloexanona, um radical hidroxila provoca a clivagem homolítica da ligação oxigênio-hidrogênio do cicloexanol, formando o radical correspondente. Este mesmo radical é atacado por outro radical hidroxila, havendo a clivagem homolítica da ligação carbono-hidrogênio. Por fim, a espécie diradicalar formada é rapidamente convertida na cicloexanona pela ligação dos dois elétrons desemparelhados. A formação de diol passa por um mecanismo semelhante, conforme ilustrado na Figura 10.

## 5 Conclusões

O catalisador de  $\text{FeCl}_3$  mostrou-se ativo na oxidação de cicloexanol com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , observando-se número de *turnover* em torno de 500. A adição de PCA como agente complexante de íons Fe aumenta os rendimentos da reação quando presente em até duas vezes mais do que estes íons, e também aumenta a velocidade inicial de formação de produtos.

A presença de luz nestes sistemas também se mostrou vantajosa: ocorre aumento de até 67,9 % na concentração de cicloexanona e de 80,1 % na concentração de cicloexan-1,3-diol+cicloexan-1,4-diol. Também há aumento significativo na velocidade inicial das reações: para as reações apenas com ferro, os aumentos são de até 46,5 % (para cicloexanona) e para as reações utilizando 0,2 mmol  $\text{L}^{-1}$  de PCA, há aumento de 63,8 % para a formação de cicloexan-1,3-diol+cicloexan-1,4-diol, embora os resultados sugerem que a ativação principal para os sistemas estudados se deva a algum efeito fotoquímico. Assim, os resultados abrem a possibilidade de utilização de energia solar para ativação neste tipo de sistema.

## 6 Referências Bibliográficas

- [1] R. I., Masel. *Chemical Kinetics and Catalysis*. Wiley-Interscience: New York, 2001. 952 p.
- [2] Atkins, P.W., Shriver, D.F. *Química Inorgânica*, 3ª ed.; Porto Alegre: Bookman, 2003. 816 p.
- [3] Shilov, A. E., Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.*, 1997, vol. 97, n. 8, 2879-2932.
- [4] Kirillova, M. V., Kirillov, A. M. et al. *J. of Catalysis*, 2010, 272, 9–17.
- [5] Mandelli, D., Chiacchio K. C., Kozlov Y. N., Shul'pin, G. B. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49, 6693–6697.
- [6] Corey, E. J. e Schmdt, G. *Tetrahedron Letters*, 1979, 399.
- [7] Shul'pin, G. B., Suss-Fink, G., Shul'pina, L. S., *J. Mol. Catal. A: Chem*, 2001, 170, 17.
- [8] Palombi, L., Bonadies, F., Scettri, A., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 1999, 140, 47.
- [9] Shul'pin, G. B., Golfeto, C. C., Suss-Fink, G., Shul'pina, L. S., Mandelli, D., *Tetrahedron Letters*, 2005, 46, 4563.
- [10] L. S. Shul'pina, D. Veghini, A. R. Kudinov e G. B. Shul'pin, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, 88, 157.
- [11] Mandelli D., Shul'pina, L. S., Bizarra, M. K. G., Shul'pin, G. B. Oxidation of alcohols with molecular oxygen or air catalyzed by FeCl<sub>3</sub> and other iron compounds under visible light irradiation. 6<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis.
- [12] Shul'pin, G. B., Nizova, G. V., Kozlov, Y. N. *New J. Chem.*, 1996, 20, 1243-1256.
- [13] Shulpin, G. B. e Druzhinina, A. N., *Bull. Acad. Sci., Ser. Chem. Sci.*, 1992, 41, 346.
- [14] Shulpin, G. B. e Druzhinina, A. N., *Mendeleev Comum*. 1992, 36.
- [15] Cho, D. W.; Latham, J. A.; Park, H. J., et al. *J. of Organic Chemistry*, 2011, 115.
- [16] Monteagudo, J. M., Duran, A., Martin, I. S., et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95.
- [17] Wang, Z. P.; Huang, L. Z., Du, L., et al. *J. of Environmental Engineering-ASCE*, 2010, 136.