SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DE FERRO ANCORADOS EM SÍLICA APLICADOS À OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

SARAH DA SILVA FERREIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
MARÇO DE 2013

SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DE FERRO ANCORADOS EM SÍLICA APLICADOS À OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

SARAH DA SILVA FERREIRA

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Horn Júnior

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
MARÇO DE 2013

SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DE FERRO ANCORADOS EM SÍLICA APLICADOS À OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

SARAH DA SILVA FERREIRA

Tese de doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais.

Comissão Examinadora:

_____

Profª. Dr.ª Elizabeth Roditi Lachter - UFRJ

_____

Profª. Drª. Nakédia Maysa Freitas Carvalho - UFRJ

_____

Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo - UENF

_____

Prof. Dr. Adolfo Horn Junior - UENF

(Orientador)

Aos meus pais, Dilson e Ilza, por me apoiarem e aconselharem sempre, depositando em mim a confiança de que eu tanto precisava.

AGRADECIMENTOS

Se existe algo a se aprender nesta vida, é que não chegamos a lugar algum sozinhos. E ao longo desses quatro anos essa lição foi constante. Este trabalho é fruto de muito apoio, muitas conversas, muitas colaborações e neste momento me volto a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para mais essa vitória em minha vida.

Inicialmente, agradeço à Deus. Em segundo agradeço aos meus pais Dílson e Ilza, e meus irmãos Arthur e Letícia, apesar de não existir palavras suficientes para expressar o quanto sou grata por todo apoio, incentivo, carinho e amor que recebi até hoje.

Ao Fábio, que sempre esteve ao meu lado me incentivando e encorajando. Obrigada pelo amor, paciência, pelo constante cuidado e dedicação.

Meu imenso obrigada ao meu orientador, Professor Adolfo, pela oportunidade de trabalho e aprendizado nesses anos e pelo incentivo e paciência de sempre! Um agradecimento especial à Profª. Christiane Fernandes pelo interesse, ajuda e contribuição na realização deste trabalho.

Ao Professor Alexandre Stumbo por toda colaboração e atenção dispensada.

À Professora Rosane San Gil pela colaboração nas análises de RMN.

Aos companheiros de laboratório cujo apoio e colaboração foram sempre valiosos: Bruna, Gláucia, Ruth e Thiago.

Àqueles cuja companhia se transformou em forte amizade: Clícia, Diógenes, Karen, Nathália, Paula e Wagner.

Agradeço especialmente à Marci por toda ajuda de valor incalculável para a realização desta tese, por todo o aprendizado a mim repassado e toda amizade.

Um agradecimento especial aos meus grandes amigos Albany, Diogo, Érika, Jonn, Marcelinha, Livinha, Lú, Michelle, Lugão, Renatinha, Thiaguinho e Umbelino.

À minha segunda família, Tia Penha, Sr. Luiz, Xelle Maria e Nique.

A todos os amigos e colegas que sempre me apoiaram e torceram pelo meu sucesso, meus mais sinceros agradecimentos. Para aqueles cujos nomes não foram aqui registrados saibam que sempre serei muito grata!

RESUMO

Este trabalho apresenta as sínteses e caracterizações de quatro complexos de ferro ancorados em sílica e suas atividades na oxidação do cicloexano e cicloexeno. Os catalisadores (SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe) foram preparados pela reação dos ligantes L1=2-(piridin-2-ilmetilamino)etanol, L2=1-(piridin-2-ilmetilamino)propan-2-ol, L3=3-(piridin-2-ilmetilamino)propanamida e L4=3-[(piridin-2-ilmetil)amino]propanoato de metila com o agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano. Posteriormente, os mesmos foram ancorados em sílica gel SiO_2, formando as sílicas organofuncionalizadas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4. A reação destas sílicas organofuncionalizadas com o $FeCl_3.6H_2O$ levou à formação dos catalisadores de interresse. Os mesmos foram caracterizados por análises físico-químicas, como espectroscopias de infravermelho e eletrônica, análise termogravimétrica e elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C e medidas de área dadas pelas isotermas de adsorção-dessorção de N_2. Estudos de oxidação do cicloexano e cicloexeno foram realizados na presença de dois oxidantes, H_2O_2 e iodosilbenzeno, empregando diferentes razões catalisador:substrato:oxidante. Foi verificado que na presença de iodosilbenzeno os catalisadores foram pouco efetivos na oxidação do cicloexano, entretanto na oxidação do cicloexeno por iodosilbenzeno os catalisadores foram mais eficientes, formando como produtos de oxidação a cicloex-2-en-1-ona, o cicloex-2-en-1-ol, e ainda o epóxido 7-oxabicilo[4,1,0]heptano. Quando se utilizou o H_2O_2 como oxidante, os catalisadores foram eficientes na oxidação tanto do cicloexano quanto do cicloexeno. Os produtos de oxidação do primeiro foram a cicloexanona, o cicloexanol e hidroperóxido de cicloexila. Enquanto os produtos de oxidação do cicloexeno foram a cicloex-2-en-1-ona, o cicloex-2-en-1-ol, o hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila e ainda o 7-oxabicilo[4,1,0]heptano. De maneira geral, os hidroperóxidos de cicloexila e cicloex-2-en-1-ila foram os produtos majoritariamente formados na oxidação do cicloexano e cicloexeno, respectivamente. O complexo SiL4Fe se destacou como um catalisador eficiente na oxidação dos substratos em questão, tendo, portanto, sua capacidade de reuso testada. Os resultados mostraram que o catalisador foi eficiente no reuso tanto nas reações com H_2O_2 quanto naquelas que utilizaram o iodosilbenzeno como oxidante.

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos, Ferro, Sílica, Oxidação de hidrocarbonetos

ABSTRACT

This work presents results concerning the synthesis, characterization and catalytic properties of four silicas containing iron complexes (SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe and SiL4Fe) and the evaluation of their catalytic properties on cyclohexane and cyclohexene oxidation in the presence of H_2O_2 or iodosylbenzene, where L1=2-(pyridin-2-ylmethylamine)ethanol, L2=1-(pyridin-2-ylmethylamine)propan-2-ol, L3=3-(pyridin-2-ylmethylamine)propanamide and L4=3-[(pyridin-2-ylmethyl)amine] methylpropanoate. The catalysts were prepared in a two-step reaction: the reaction between the ligands (L1-L4) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, in the first step, following a reaction with silica gel (SiO_2), in the second step. The organofunctionalized silicas were reacted with $FeCl_3.6H_2O$, rendering the catalysts of interest SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe and SiL4Fe, whose formation was characterized by infrared and electronic spectroscopy, thermogravimetric analysis, elemental analysis of carbon, hydrogen and nitrogen, nuclear magnetic resonance for ^{29}Si and ^{13}C and surface areas given by the adsorption and desorption isotherms of N_2. Catalytic studies were performed in the presence of the catalysts, oxidant (H_2O_2, .iodosylbenzene) and substrate (cyclohexane, cyclohexene) at different ratio. In the presence of iodosylbenzene, the catalysts do not show any significant activity concerning the cyclohexane oxidation. On the other hand, the catalysts show a good activity related with cyclohexene oxidation in the presence of this oxidant, resulting in the formation of products such as cyclohex-2-en-1-one, cyclohex-2-en-1-ol and cyclohexenoxide. When H_2O_2 was employed as oxidant, the catalysts were able in promoting the oxidation of both cyclohexane and cyclohexene, rendering cyclohexanone, cyclohexanol and cyclohexylhydroperoxide for the fomer and cyclohex-2-en-1-one, cyclohex-2-en-1-ol, cyclohex-2-en-1-yl hydroperoxide and cyclohexenoxide for the latter. The catalyst SiL4Fe was the most active in the oxidation reactions and, due to this, recycling studies were carried out with this catalyst. It was observed that even after the sixth cycle, the catalyst keeps some activity in the oxidation process.

Keywords: Heterogeneous catalysts, Iron, Silica, Hydrocarbons oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Síntese do nylon-6 e nylon-6,6. 2

Figura 2. Tipos de grupos silanóis encontrados na superfície das sílicas. 6

Figura 3. Formação de grupos siloxanos com o aumento da temperatura de aquecimento da sílica..... 6

Figura 4. Unidade tetraédrica formadora da rede inorgânica da sílica 6

Figura 5. Esquema ilustrativo das maneiras de como o agente sililante pode se ligar à superfície da sílica: mono (a), bi (b) e tridentada (c). 8

Figura 6. Estrutura da (a) metaloporfirina de ferro [Fe(TPP)Cl] e (b) zeólita Y. 11

Figura 7. Seletividade observada para o reuso do catalisador [Fe(TPP)Y] na oxidação do cicloexano após 4 ciclos de reação. 12

Figura 8. Estruturas das metaloporfirinas [Fe(TDFSPP)Na_4]Cl e [Fe(TPFPP)]Cl. 13

Figura 9. Retrosíntese da L-DOPA a partir do isosafrol. 14

Figura 10. Síntese dos catalisadores VO(salen)Y-1 e VO(salen)Y-3..... 15

Figura 11. Oxidação do isosafrol. 15

Figura 12. Síntese do catalisador 4. Em (a) 190 ºC, 24h; (b) $HSi(OEt)_3$, PtO_2, 85 ºC, 20h; (c) (i) *o*-fenilenodiamina, EtOH, 60 ºC, 30 min. (ii) $CoCl_2.6H_2O$, 60 ºC, 15 min. (iii) $Si(OEt)_4$, H_2O, NH_4OH, 5 dias e depois 110 ºC por 2 dias. 17

Figura 13. Síntese dos catalisadores Catal.1 – Catal.4 (V) a partir dos complexos (IIIa) e (IIIb). Onde: X = H para IIIa e Cl para IIIb; R = OCH3; R' = outras unidades ancoradas; S = SiO_2 para Catal.1 ou Catal.2 e Al_2O_3 para Catal.3 ou Catal.4. 19

Figura 14. Teste de reutilização do catalisador Catal.2 (Adaptado de MISHRA et al., 2012). 21

Figura 15. Estrutura da metaloporfirina [Fe(TDFSPP)Na_4]Cl e esquema de síntese do catalisador Al-Si[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl..... 22

Figura 16. Representação esquemática dos complexos porfirínicos de ferro(III)..... 23

Figura 17. Preparação do ligante HL e a imobilização em sílica gel. 25

Figura 18. Proposta estrutural para os catalisadores de ferro ancorados em sílica C1 e

C2. 26

Figura 19. Ligantes bipodais que serão utilizados neste projeto 29

Figura 20. Curva analítica construída para quantificação do cicloexanol. 35

Figura 21. Curva analítica construída para quantificação do cicloexanona. 35

Figura 22. Curva analítica construída para quantificação do cicloex-2-en-1-ol. 37

Figura 23. Curva analítica construída para quantificação do 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano. 37

Figura 24. Síntese do iodosilbenzeno 38

Figura 25. Rota sintética utilizada para o ligante L1 39

Figura 26. Rota sintética utilizada para o ligante L2 40

Figura 27. Rota sintética utilizada para o ligante L3 41

Figura 28. Rota sintética utilizada para o ligante L4 42

Figura 29. Síntese das sílicas organofuncionalizadas SiL1 – SiL4. 44

Figura 30. Rota sintética emprega na primeira etapa da síntese da sílica organofuncionalizada SiL1 45

Figura 31. Rota sintética emprega na segunda etapa da síntese da sílica organofuncionalizada SiL1 45

Figura 32. Sílicas organofuncionalizadas SiL1-SiL4 com suas fotos e respectivas propostas estruturais. 46

Figura 33. Síntese dos compostos de ferro ancorados em sílicas a partir das sílicas organofuncionalizadas. 47

Figura 34. Rota sintética empregada para obtenção do composto de ferro SiL1Fe 48

Figura 35. Propostas de estrutura para os complexos de ferro ancorados em sílicas com suas respectivas fotos. 49

Figura 36. Análise cromatográfica da mistura obtida na oxidação do alcano. 51

Figura 37. Cromatograma típico de uma mistura de reação obtida na oxidação do cicloexano 52

Figura 38. Cromatograma típico obtido após teste de oxidação do cicloexano 53

Figura 39. Cromatograma típico obtido para o estudo de oxidação do cicloexeno 55

Figura 40. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L1-L4 obtido em pastilha de KBr..... 58

Figura 41. Espectro de RMN ^{1}H para os ligantes L1, L2, L3 e L4 em $CDCl_3$..... 60

Figura 42. Espectros de infravermelho obtidos em pastilha de KBr para a sílica SiO_2 e para as sílicas organofuncionalizadas: SiL1, SiL1Fe, SiL2, SiL2Fe, SiL3, SiL3Fe, SiL4 e SiL4Fe. Em destaque as bandas dos ligantes orgânicos. 67

Figura 43. Espectro de RMN ^{29}Si para a sílica gel SiO_2 69

Figura 44. Sítios Q2, Q3 e Q4 69

Figura 45. Espectro de RMN ^{29}Si para a sílica SiL1 70

Figura 46. Sítios T2 e T3. 70

Figura 47. Espectros de RMN ^{29}Si para as sílicas SiL2, SiL3 e SiL4 71

Figura 48. Espectros de RMN de ^{13}C das sílicas SiL1, SiL2, SiL3, SiL4a e SiL4..... 74

Figura 49. Curvas da análise termogravimétrica das sílicas SiO_2, SiL1, SiL2, SiL3, SiL4, SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe. 76

Figura 50. Curva termogravimétrica da sílica pura (SiO_2) e sua respectiva derivada ... 78

Figura 51. Curvas termogravimétricas das sílicas organofuncionalizadas e suas respectivas derivadas: SiL1; SiL2; SiL3; SiL4; SiL1Fe; SiL2Fe; SiL3Fe e SiL4Fe. 79

Figura 52. Espectroscopia eletrônica para a sílica pura SiO_2 e para as sílicas organofuncionalizadas SiL1 e SiL1Fe, obtida em óleo mineral..... 83

Figura 53. Espectroscopia eletrônica para a sílica pura SiO_2 e para as sílicas organofuncionalizadas SiL2 e SiL2Fe, obtida em óleo mineral..... 83

Figura 54. Espectroscopia eletrônica para a sílica pura SiO_2 e para as sílicas organofuncionalizadas SiL3 e SiL3Fe, obtida em óleo mineral..... 84

Figura 55. Espectroscopia eletrônica para a sílica pura SiO_2 e para as sílicas organofuncionalizadas SiL4 e SiL4Fe, obtida em óleo mineral..... 84

Figura 56. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 obtida para a sílica gel SiO_2 a 77 K. 87

Figura 57. Distribuição de tamanhos de poros para a sílica gel SiO_2 obtida pelo método BJH; na inserção, a região ampliada. 88

Figura 58. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas para as sílicas (A): SiL1 e

(B): SiL1Fe a 77 K. 89

Figura 59. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas para as sílicas SiL2, SiL2Fe, SiL3, SiL3Fe, SiL4 e SiL4Fe a 77 K..... 90

Figura 60. Distribuição de tamanhos de poros para as sílicas organofuncionalizada (A): SiL1, na inserção a região ampliada; e (B) SiL1Fe, na inserção a região ampliada; obtidas pelo método BJH. 91

Figura 61. Distribuição de tamanhos de poros para as sílicas SiL2, SiL2Fe, SiL3, SiL3Fe, SiL4 e SiL4Fe obtidas pelo método BJH. 92

Figura 62. Testes de oxidação realizados para os catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe, mostrando os oxidantes e substratos utilizados. 95

Figura 63. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com iodosilbenzeno como oxidante. 98

Figura 64. Gráfico com as seletividades na formação dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com iodosilbenzeno como oxidante para o catalisador SiL2Fe. 100

Figura 65. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com iodosilbenzeno como oxidante. 101

Figura 66. Gráfico com as seletividades na formação dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com iodosilbenzeno..... 103

Figura 67. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com iodosilbenzeno como oxidante nos testes de reuso. 104

Figura 68. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com H_2O_2 como oxidante. 107

Figura 69. Gráfico com as seletividades na formação dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com H_2O_2. 107

Figura 70. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com H_2O_2 como oxidante e catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe e C1-C2. 108

Figura 71. Gráfico com as seletividades na formação dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com H_2O_2 e catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe e C1-C2. 109

Figura 72. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do

substrato cicloexano com H_2O_2 como oxidante e catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe e C3-C5 homogêneos. 110

Figura 73. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com H_2O_2 como oxidante. 111

Figura 74. Gráfico com as seletividades na formação dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com H_2O_2. 113

Figura 75. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com H_2O_2 como oxidante nos testes de reuso. 114

Figura 76. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com H_2O_2 como oxidante e catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe e C1-C2. 115

Figura 77. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com H_2O_2 como oxidante e catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe e C3-C5 homogêneos. 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Combinações de fases na catálise heterogênea. 4

Tabela 2. Classificação das principais peneiras moleculares 5

Tabela 3. Substratos cicloexanol e cicloexano e seus produtos de oxidação obtidos na presença da [Cr]MCM-41 e [Cr]MCM-48 sob atmosfera de O_2.[a] 9

Tabela 4. Efeito do catalisador na oxidação do cicloexano. 10

Tabela 5. Oxidação do cicloexano catalisada por [Fe(TPP)Y]. 12

Tabela 6. Oxidação do cicloocteno e cicloexano, na presença do oxidante iodosilbenzeno, catalisada pelas metaloporfirinas suportadas.[a] 13

Tabela 7. Oxidação do *n*-heptano, na presença do oxidante Iodosilbenzeno, catalisada pelas metaloporfirinas suportadas.[a] 14

Tabela 8. Oxidação do isosafrol na presença de H_2O_2 utilizando catalisadores de vanádio suportados em zeólita Y.[a] 16

Tabela 9. Substratos e seus produtos de oxidação obtidos na presença do complexo (4) sob atmosfera de O_2.[a] 18

Tabela 10. Oxidação do *n*-hexano e *n*-heptano na presença do oxidante O_2, catalisada por Catal.1–Catal.4.[a] 20

Tabela 11. Oxidação do cicloocteno e cicloexano, na presença do oxidante iodosilbenzeno, catalisada pela metaloporfirina Al-Si[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl.[a] 22

Tabela 12. Oxidação do *n*-heptano, na presença do oxidante Iodosilbenzeno, catalisada pelas metaloporfirinas ancoradas.[a] 23

Tabela 13. Oxidação do cicloocteno, cicloexano e cicloexeno promovida pelo iodosilbenzeno em meio homogêneo e heterogêneo.[a] 24

Tabela 14. Produtos de oxidação do cicloexeno obtidos pelos catalisadores de ferro Fe/SBA^L, Fe/SiO_2^{Le} e Fe/SiO_2^{Lf}.[a] 26

Tabela 15. Produtos de oxidação do cicloexano na presença dos catalisadores C1 e C2. 27

Tabela 16. Produtos de oxidação do cicloexeno na presença dos catalisadores C1 e

C2. 28

Tabela 17. Pontos utilizados na construção da curva de calibração para os produtos de oxidação do cicloexano: cicloexanol e cicloexanona. 34

Tabela 18. Pontos utilizados na construção da curva de calibração para os produtos de oxidação do cicloexeno: cicloex-2-en-1-ol e 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano. 36

Tabela 19. Proporções entre catalisador:substrato:oxidante utilizada em cada teste. 50

Tabela 20. Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho dos ligantes L1, L2, L3 e L4. 59

Tabela 21. Dados para espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C para o ligante L1 61

Tabela 22. Dados para espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C para o ligante L2 63

Tabela 23. Dados para espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C para o ligante L3 64

Tabela 24. Dados para espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C para o ligante L4 65

Tabela 25. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho das sílicas: SiO_2, SiL1, SiL1Fe, SiL2, SiL2Fe, SiL3, SiL3Fe, SiL4 e SiL4Fe. 68

Tabela 26. Dados do espectro de RMN de ^{29}Si para as sílicas SiL1-SiL4 72

Tabela 27. Razão das quantidades relativas dos sítios (Q2 + Q3)/Q4 para a sílica gel SiO2 e para as sílicas SiL1 – SiL4. 73

Tabela 28. Dados dos espectros de RMN de ^{13}C para as sílicas SiL1, SiL2, SiL3, SiL4a e SiL4 75

Tabela 29. Percentuais de perdas de massa (Δm) relacionadas à variação de temperatura (ΔT) da sílica SiO_2 e das sílicas organofuncionalizadas: SiL1, SiL2, SiL3, SiL4, SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe. 80

Tabela 30. Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e grau de imobilização das moléculas ancoradas. 82

Tabela 31. Dados dos espectros eletrônicos para as sílicas organofuncionalizadas: SiL1, SiL2, SiL3, SiL4, SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe. 85

Tabela 32. Resultados da caracterização das sílicas organofuncionalizadas pela análise de adsorção-dessorção de N_2. 93

Tabela 33. Valores de área específica observados e calculados para as sílicas SiO_2, SiL1-SiL4 e SiL1Fe-SiL4Fe. 94

Tabela 34. Resultados dos produtos de oxidação dos substratos cicloexano e cicloexeno na presença das sílicas organofuncionalizadas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4 e do iodosilbenzeno como oxidante. 96

Tabela 35. Resultados dos produtos de oxidação dos substratos cicloexano e cicloexeno na presença das sílicas organofuncionalizadas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4 e do H_2O_2 como oxidante. 97

Tabela 36. Resultados dos produtos de oxidação do substrato cicloexano na presença dos compostos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe nas condições dos Testes I-IV com iodosilbenzeno como oxidante. 99

Tabela 37. Resultados dos produtos de oxidação do substrato cicloexeno na presença dos compostos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe nas condições dos Testes I-IV com iodosilbenzeno como oxidante. 102

Tabela 38. Resultados dos produtos de oxidação do substrato cicloexano na presença dos compostos SiL1Fe-SiL4Fe nas condições dos Testes I – IV com H_2O_2 como oxidante. 105

Tabela 39. Resultados dos produtos de oxidação do substrato cicloexeno na presença dos compostos SiL1Fe-SiL4Fe nas condições dos Testes I – IV com H_2O_2 como oxidante. 112

SUMÁRIO

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 1

1.1. Introdução 1

1.1. Classificação dos sistemas catalíticos 3

1.2. Principais matrizes sólidas utilizadas na catálise heterogênea 4

1.3. Catalisadores heterogêneos 8

2. OBJETIVOS 29

2.1. Geral 29

2.2. Específicos 29

3. PARTE EXPERIMENTAL 30

3.1. Reagentes utilizados 30

3.2. Técnicas empregadas 30

3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho 30

3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear 30

3.2.3. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio 31

3.2.4. Espectroscopia Eletrônica 31

3.2.5. Análise termogravimétrica 31

3.2.6. Cromatografia Gasosa 32

3.2.7. Medidas de área específica 32

3.2.8. Construção da curva de calibração para quantificação dos produtos de oxidação do cicloexano e cicloexeno 33

3.3. Síntese e caracterização dos compostos orgânicos 38

3.3.1. Síntese e caracterização do iodosilbenzeno 38

3.3.2. Síntese e caracterização do 2-(piridin-2-ilmetilamino)etanol (L1) 39

3.3.3. Síntese e caracterização do 1-(piridin-2-ilmetilamino)propan-2-ol (L2) 40

3.3.4. Síntese e caracterização do 3-(piridin-2-ilmetilamino)propanamida (L3) 41

3.3.5. Síntese e caracterização do 3-[(piridin-2-ilmetil)amino]propanoato de metila (L4) 42

3.4. Síntese das sílicas organofuncionalizadas 43

3.4.1. Síntese das sílicas organofuncionalizada SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4 43

3.4.2. Síntese dos compostos de ferro suportados em sílica 47

3.5. Avaliação da atividade catalítica 50

3.5.1. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexano 52

3.5.2. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexeno 55

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 57

4.1. Caracterização dos compostos orgânicos 57

4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho 57

4.1.2. Espectroscopia de RMN ^{1}H e ^{13}C 60

4.2. Caracterização das sílicas organofuncionalizadas e dos respectivos compostos de ferro suportados em sílica 66

4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho 66

4.2.2. Ressonância Magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C 69

4.2.3. Análise termogravimétrica 76

4.2.4. Análise elementar 81

4.2.5. Espectroscopia eletrônica 83

4.2.6. Análise de adsorção-dessorção de nitrogênio 86

5. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA 95

5.1. Avaliação da atividade catalítica dos complexos na oxidação do cicloexano e cicloexeno utilizando iodosilbenzeno como oxidante 98

5.2. Avaliação da atividade catalítica dos complexos na oxidação do cicloexano e cicloexeno utilizando H_2O_2 como oxidante 104

6. CONCLUSÃO 117

7. REFRÊNCIAS BIBILOGRÁFICAS 120

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Introdução

A transformação de hidrocarbonetos em produtos oxigenados de maior valor, como por exemplo, alcoóis, cetonas e ácidos carboxílicos, tem atraído grande atenção dos pesquisadores (MISHRA et al., 2012). Com este objetivo, catalisadores homogêneos contendo íons metálicos tem sido desenvolvidos. Entretanto estes possuem algumas desvantagens em seus usos, como degradação, solubilidade, toxicidade e dificuldade de reutilização. Uma alternativa que pode ser utilizada para sobrepor estes problemas que envolvem o uso dos catalisadores homogêneos seria imobilizar os mesmos em um suporte (LUECHINGER, KIENHÖFER e PIRNGRUBER, 2006; AKASHI et al., 2013).

Tem-se considerado que catalisadores metálicos suportados em sistemas sólidos possuem várias vantagens frente aos homogêneos, como a facilidade de remoção do mesmo do sistema catalítico, seletividade das reações, baixa toxicidade e possibilidade de reutilização (MISHRA et al., 2012; AMARASEKARA et al., 2007; LEADBEATER e MARCO, 2002; FAN et al., 2002; JAL et al., 2004). Para isso, verifica-se na literatura tanto o uso de suportes orgânicos como inorgânicos. São exemplos dos primeiros materiais poliméricos tais como o poliéster, a poliamina, a uretana, a celulose, a dextrana e a agarose. Com relação aos inorgânicos, merecem destaque as sílicas, peneiras moleculares e zeólitas, argilas, o vidro, óxidos metálicos entre outros (PARIDA et al., 2006). Entre tais suportes utilizados para a obtenção de catalisadores heterogêneos, a sílica gel se destaca, já que este material inorgânico substitui os polímeros orgânicos com vantagens tecnológicas, como elevada área específica, insolubilidade, estabilidade térmica e mecânica e boa acessibilidade, em que os grupos orgânicos podem ser ancorados à superfície (DEOLIVEIRA et al., 2006; MISHRA et al., 2012; SAKTHIVEL e SELVAM, 2002; JAL et al., 2004).

Reações de oxidação seletivas usando catalisadores heterogêneos são de grande importância para a química industrial moderna. Por exemplo, a cicloexanona

e o cicloexanol, produtos de oxidação do cicloexano, podem ser utilizados como solventes para lacas, goma-lacas e envernizadores, assim como estabilizantes e homogeneizadores para sabonetes e emulsões de detergentes sintéticos. Outro uso da cicloexanona é como material de partida para a síntese de inseticidas, herbicidas e produtos farmacêuticos (SAKTHIVEL e SELVAM, 2002). Além disso, a cicloexanona e o cicloexanol são utilizados como material de partida à produção de fibras sintéticas, especialmente nylon-6 (obtido a partir da polimerização a altas temperaturas da caprolactama) e nylon-6,6 (produzido pela condensação do ácido adípico e da hexametilenodiamina) (LAHA e GLÄSER, 2007; YAO et al., 2006; BOND, 1987; SAKATHIVEL e SELVAM, 2002). Estas reações são mostradas na Figura 1.

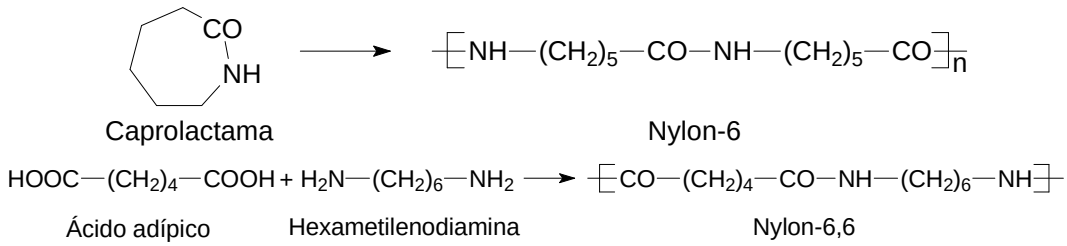


Figura 1. Síntese do nylon-6 e nylon-6,6.

Atualmente a oxidação do cicloexano em cicloexanol e cicloexanona apresenta um pequeno rendimento de 4% e embora a seletividade seja de 85% para formação do álcool, é necessário reciclar 96% do substrato. Portanto, existe uma demanda tecnológica por um sistema mais eficiente e que opere sob condições mais brandas (OLSEN et al, 2005; ANISIA e KUMAR, 2004a; INGOLD, 1989). Além disso, esta reação pode gerar muitos subprodutos como ácido mono- e di-carboxílico, ésteres, aldeídos e cetonas (SAKTHIVEL e SELVAM, 2002).

Outra classe de hidrocarbonetos de grande importância é a classe dos alcenos, os quais são principalmente oxidados a álcool, cetona e epóxido. (MAURYA et al, 2011). Os produtos de oxidação dos mesmos tem grande importância para a indústria farmacêutica, como na obtenção do fármaco L-DOPA a partir do piperonal, produto da oxidação do isosafrol (ALVAREZ et al, 2007) e também para as indústrias de perfumaria, flavorizantes alimentares, e agroquímicos, como os produtos derivados da oxidação do limoneno (CUBILLOS et al., 2010). Destacam-se também os produtos de oxidação do cicloexeno.

Nesta revisão será abordada a catálise heterogênea aplicada à oxidação de hidrocarbonetos. Dentre os vários trabalhos encontrados na literatura serão focados aqueles que tratam dos hidrocarbonetos usualmente mais utilizados nos testes catalíticos (cicloexano, cicloexeno, cicloocteno, *n*-hexano e *n*-heptano) juntamente com os seguintes principais oxidantes: O_2, ar, H_2O_2, iodosilbenzeno. Como dito anteriormente, vários suportes podem ser utilizados na catálise heterogênea e, nesse sentido nos restringiremos a abordar a utilização das sílicas e peneiras moleculares como principais suportes.

1.1. Classificação dos sistemas catalíticos

É possível dividir os sistemas catalíticos em duas diferentes categorias. Quando o catalisador está na mesma fase que os reagentes e nenhuma outra fase existe, dizemos se tratar de um catalisador homogêneo. Como exemplos de catálise homogênea podem-se citar:

- em fase gasosa, a oxidação do dióxido de enxofre catalisada pelo óxido de nitrogênio;

- em fase líquida, mutarotação da glucose catalisada por ácidos e bases.

Quando uma fase distinta separa o catalisador dos reagentes, este é classificado como catalisador heterogêneo. Nesse caso, algumas combinações de fases podem existir como é mostrado na Tabela 1. Outras combinações de fases raramente ocorrem na catálise (BOND, 1987).

Tabela 1. Combinações de fases na catálise heterogênea.

Catalisador	Reagentes	Exemplos
Líquido	Gás	Polimerização de alcenos catalisado pelo ácido fosfórico
Sólido	Líquido	Decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo ouro
Sólido	Gás	Síntese da amônia catalisada pelo ferro
Sólido	Líquido + Gás	Hidrogenação do nitrobenzeno a anilina catalisada pelo paládio

FONTE: adaptado de Bond, 1987

1.2. Principais matrizes sólidas utilizadas na catálise heterogênea

Compostos inorgânicos como a sílica gel, argilas, peneiras moleculares, vidro, óxidos metálicos, entre outros, tem sido constantemente investigados como matrizes para imobilização de ligantes orgânicos e complexos metálicos (PARIDA et al., 2006; OLSEN et al., 2005; MISHRA et al., 2012; NAKAGAKI et al., 2004).

As peneiras moleculares são uma classe de silicatos com alto grau de ordenação a nível microscópico. Dentro deste grupo se encontram as zeólitas microporosas, alumínio fosfatos ou seus análogos com substituintes metálicos ou de silício e outros (SCHWARZ et al, 1995).

Sítios ativos podem ser incorporados à estrutura das peneiras moleculares, se encontrando distribuídos de forma organizada por todo o sólido, incluindo suas estruturas internas. Neste grupo de materiais, todo o sólido está envolvido na catálise e não apenas a sua superfície externa. Devido à dimensão e aos arranjos estruturais destes materiais, é possível selecionar as moléculas que terão contato com ele, baseadas no seu tamanho. Desta característica, surge o termo peneiras

moleculares. A Tabela 2 apresenta as principais características que diferem os diferentes tipos de peneiras moleculares.

Tabela 2. Classificação das principais peneiras moleculares

Classificação das peneiras moleculares		
	Exemplo	Tamanho de poros característico (Å)
Microporosas – Zeólitas	Zeólita A; Erionita	< 5
	TS-1; ZSM-5; AlPO-11; ZSM-12	5 – 6
	AlPO-5 Zeólitas X, Y, β	6 – 9
	AlPO8; VPI-5; Cloverita	> 9
Mesoporosas	MCM-41; MCM-48; HMS; Alumino-silicatos; alumino-fosfatos	> 20

Adaptado de AGUIAR et al., 2002 e OLIVEIRA et al., 2006.

Outra matriz inorgânica de grande importância é a sílica gel, constituinte da maioria das rochas existentes e considerada uma das substâncias mais comuns encontradas no planeta. A superfície da sílica é formada por grupos ativos silanóis (≡Si-OH), podendo formar facilmente ligações de hidrogênio com moléculas como a água ou moléculas orgânicas polares (PARIDA et al., 2006), desde que um centro básico esteja disponível, como o representado pelo par de elétrons na molécula (:B) na reação:

$$\equiv\text{Si-OH} + :\text{B} \longrightarrow \equiv\text{Si-OH}\cdots:\text{B}$$

Os grupos silanóis podem ser de três diferentes tipos: os silanóis vicinais, o silanol isolado e os silanóis geminais (AIROLDI E FARIAS, 2000). Uma representação dos grupos silanóis é mostrada na Figura 2.

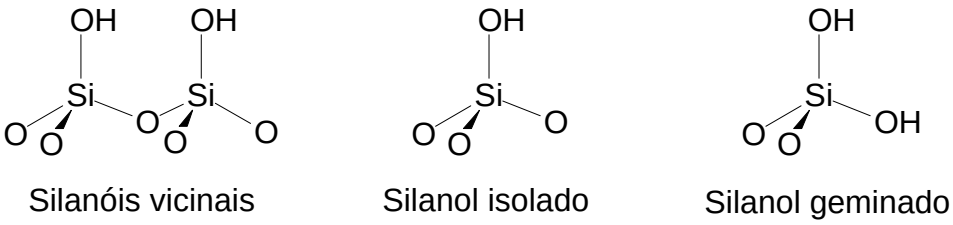


Figura 2. Tipos de grupos silanóis encontrados na superfície das sílicas.

Quando as sílicas são aquecidas de forma pronunciada os seus grupos silanóis podem se condensar, levando à formação dos grupos siloxanos, idênticos aos existentes no interior das sílicas (AIROLDI e FARIAS, 2009) como mostra a Figura 3

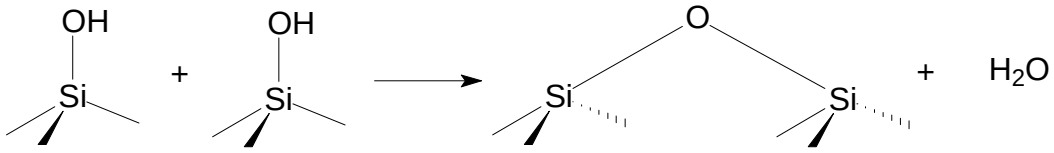


Figura 3. Formação de grupos siloxanos com o aumento da temperatura de aquecimento da sílica

As diferentes formas estruturais da sílica são formadas por pontes de siloxanos dando origem a unidades tetraédricas, nas quais se observa que quatro átomos de oxigênio rodeiam cada átomo de silício, como mostrado na Figura 4. Na natureza a sílica ocorre como uma fase cristalina, e está presente em minerais como o quartzo, e em plantas como o bambu, o arroz e a cevada. Entretanto, a maioria da sílica usada em aplicações químicas tem origem sintética (PARIDA et al., 2006; YANG e WANG, 2006).

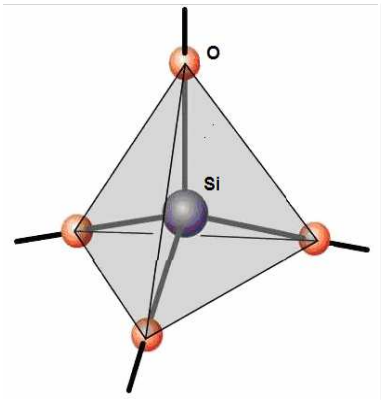


Figura 4. Unidade tetraédrica formadora da rede inorgânica da sílica

Um dos grandes desafios dos pesquisadores na área de Química tem sido modificar estas superfícies inorgânicas, aparentemente inertes, no sentido de tirar proveito das propriedades físicas ou químicas dos materiais resultantes tornando-os úteis em várias aplicações tecnológicas.

Existem algumas técnicas para se transformar compostos metálicos homogêneos em heterogêneos usando para este fim os suportes inorgânicos como as sílicas. Encontram-se na literatura métodos de funcionalização destes materiais por adsorção ou troca iônica. No entanto, tais técnicas apresentam desvantagens relacionadas à lixiviação dos sítios ativos. Com o intuito de assegurar que ligações covalentes estejam envolvidas nestas funcionalizações, surgiram as técnicas de ancoramento (MURESEANU et al, 2009). Estas ligações covalentes são conseguidas pelo uso dos chamados agentes sililantes (AIROLDI e FARIAS, 2009).

Para o efetivo ancoramento, ou imobilização, dos grupos orgânicos na sílica, é necessária a eliminação de moléculas de água eventualmente ligadas nos grupos silanóis. Isto pode ser feito com o emprego de temperatura, facilitando a interação dos grupos silanóis com as moléculas orgânicas de interesse, formando uma ligação covalente entre as mesmas, chamada de organofuncionalização da sílica (AIROLDI e FARIAS, 2009; AIROLDI e FARIAS, 2000; JAL et al., 2004).

A efetividade da organofuncionalização depende do teor de sítios ácidos de Bronsted disponíveis na superfície da sílica. Isto é conseguido após a ativação da sílica pelo seu aquecimento. No entanto, cuidados devem ser tomados, já que um aquecimento muito pronunciado pode levar à formação de grupos siloxanos (AIROLDI e FARIAS, 2009).

Modificações químicas da sílica que levam à formação de híbridos inorgânico-orgânicos são feitas pelo processo de imobilização do agente sililante na superfície da sílica. O termo silanização refere-se à fixação no suporte de um composto triorganossilil na superfície, obtendo-se compostos silanos organofuncionalizados. Esses grupos silanos pode ser representados por Y_3-Si-R-X, em que X representa o grupo funcional reativo da molécula orgânica, R o espaçamento da cadeia, (CH_2), entre o átomo de silício e o grupo terminal X e Y pode ser cloro ou um alcóxido (OR) (AIROLDI e FARIAS, 2009).

É a disponibilidade dos grupos silanóis que irá marcar a efetividade de

ancoramento do grupo orgânico na superfície da sílica gel. Este ancoramento se dá pela formação de ligações covalentes com o agente sililante. Estas ligações podem ocorrer de maneira monodentada, bidentada ou tridentada, sendo que as formas mono e bidentadas são as mais comuns. É possível observar na Figura 5 um esquema que apresenta as maneiras de como pode acontecer a ligação do agente sililante na superfície da sílica. Os grupos alcóxidos remanescentes, que não reagem com os grupos silanóis, provavelmente sofrem hidrólise durante procedimentos de tratamento e lavagem do produto final (SALES et al., 2002).

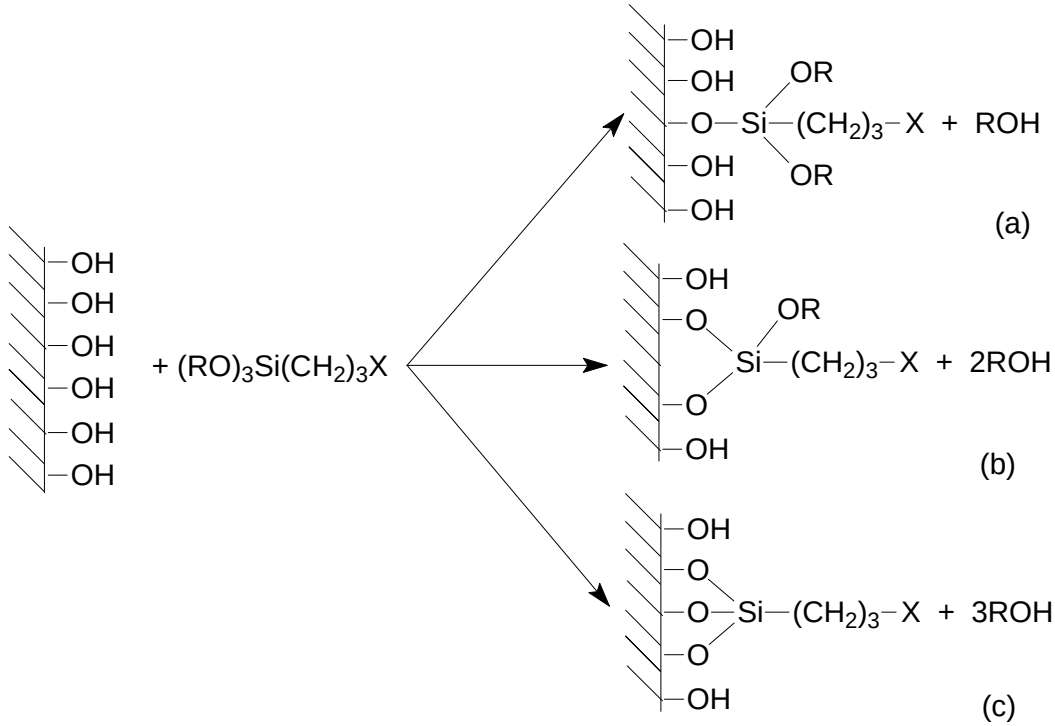


Figura 5. Esquema ilustrativo das maneiras de como o agente sililante pode se ligar à superfície da sílica: mono (a), bi (b) e tridentada (c).

1.3. Catalisadores heterogêneos

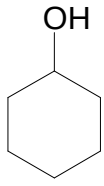
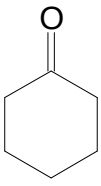
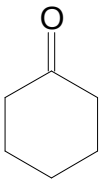
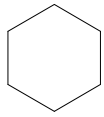
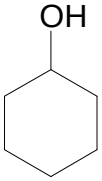
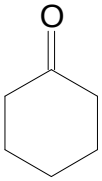
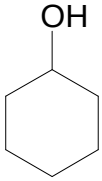
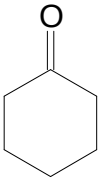
Os catalisadores heterogêneos podem ser formados de algumas maneiras distintas. Existem aqueles que podem conter ligantes ou complexos metálicos suportados numa matriz sólida ou aqueles que possuem apenas o metal suportado. Há ainda aqueles em que o ligante ou o complexo esta ancorado à matriz sólida através do uso de agentes sililantes, os quais são capazes de formar ligações covalentes com o ligante ou complexo adicionados (JAL et al., 2004).

Como exemplos de catalisadores que possuem metais suportados, pode-se citar os sílicatos e peneiras moleculares contendo metais principalmente de transição. Como exemplos, podemos citar os seguintes materiais microporosos contendo cromo: [Cr]Silicato-1; [Cr]-APO-5 (alumino-fostato); [Cr]APO-11 (alumino-fosfato); [Cr]-Beta (zeólita beta) e outros mesoporosos [Cr]HMS (sílica hexagonal mesoporosa); [Cr]MCM-41 (*Mobil Composition of Matter* nº 41) e [Cr]MCM-48 (*Mobil Composition of Matter* nº 48) (SAKTHIVEL e SELVAM, 2002; LAHA e GLÄSER, 2007).

Com relação às peneiras moleculares do tipo [Cr]MCM, em seu trabalho, Laha e Gläser (2007) estudaram as atividades da [Cr]MCM-41 e [Cr]MCM-48 na oxidação do cicloexanol e cicloexano na presença de oxigênio. Os resultados obtidos da oxidação aeróbica do cicloexanol e cicloexano por estas peneiras moleculares são comparados na Tabela 3. Os resultados de oxidação do cicloexanol mostram uma porcentagem de conversão de 5 % sendo seletivo para a formação da cicloexanona (97 % e 97,5 % para [Cr]MCM-41 e [Cr]MCM-48, respectivamente).

A oxidação do cicloexano também foi seletiva para a formação da cicloexanona (70 %) frente ao cicloexanol (15 %). Com relação a conversão do cicloexano alcançou-se os valores de 4 % tanto para a [Cr]MCM-41 quanto para a [Cr]MCM-48.

Tabela 3. Substratos cicloexanol e cicloexano e seus produtos de oxidação obtidos na presença da [Cr]MCM-41 e [Cr]MCM-48 sob atmosfera de O_2.[a]

Substrato (% conversão)	Produtos (% seletividade)	
	[Cr]MCM-41	[Cr]MCM-48
 (5)	 (97)	 (97,5)
 (4)	 (15)  (70)	 (15)  (70)

[a] Condições: m(Cicloexano)=7,0 g; m(Catalisador)=0,5 g; pO_2=10 bar; T=115 ºC; t=6h.

A MCM-41 dopada com outros metais também vem sendo estudada como catalisador na oxidação de hidrocarbonetos, especialmente para a oxidação do cicloexano. Estas peneiras moleculares podem conter metais bivalentes (Co, Zn), trivalentes (B, Al, Ga, Cr, Fe), tetravalentes (Ti, V, Mn, Sn, Zr) ou o metal monovalente Ag (ZHAO et al., 2006; YAO et al., 2006).

As peneiras moleculares [Ce]MCM-41 e [Fe]MCM-41 foram testadas frente ao cicloexano na presença do oxidante H_2O_2 (YAO et al., 2006). O ácido acético foi utilizado como solvente na oxidação do cicloexano e o cicloexanol foi encontrado como produto majoritário com relação à cicloexanona e o acetato de cicloexila. Uma possível explicação para a presença do acetato de cicloexila é devido a reações terminais entre o cicloexil e radicais acetoxi remanescentes e/ou por uma possível reação entre o cicloexanol e o ácido acético presente. Os resultados obtidos são resumidos na Tabela 4.

Pelos resultados apresentados pode-se observar ainda que o catalisador [Ce]MCM-41 teve bom desempenho no seu reuso (91,7% de conversão para o primeiro reuso e 90,2% para o segundo). Além disso, comparado com o catalisador [Fe]MCM-41, observa-se que o catalisador de cério apresenta melhores conversões do cicloexano.

Tabela 4. Efeito do catalisador na oxidação do cicloexano.

Catalisador[a]	Conversão[b] (%)	TON[c]	Seletividade (%)		
			Cicloexanol	Cicloexanona	Acetato de Cicloexila
[Ce]MCM-41	94,6	177	82,4	6,6	11
[Ce]MCM-41 1º reuso	91,7	171	85,1	11,7	3,2
[Ce]MCM-41 2º reuso	90,2	169	85,6	10,3	4,1
MCM-41	0	0	0	0	0
[Fe]MCM-41	58,4	106	67,2	29,2	3,6

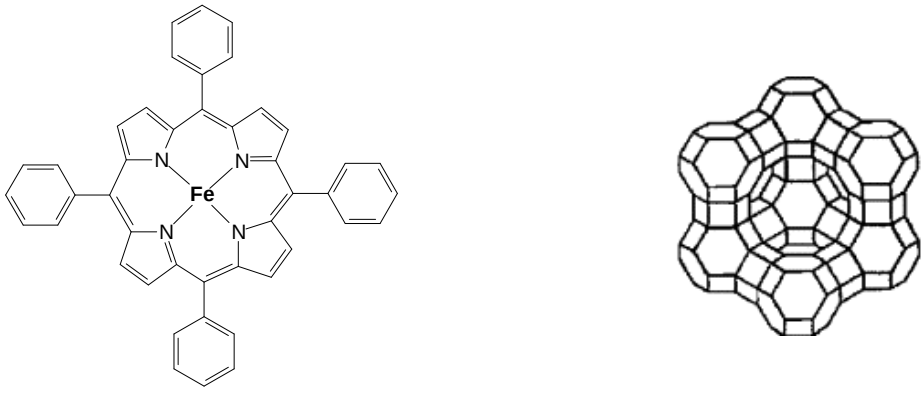
[a]Condições: substrato/oxidante=0,77, catalisador =400 mg, T =100 ºC, t =12h; [b]Calculado com base no cicloexano inicial; [c] mmol de produto por mmol de metal no catalisador.

Além dos catalisadores de metais suportados em matriz sólida, destacam-se os catalisadores de complexos metálicos suportados ou ancorados em matriz sólida.

A principal diferença entre os catalisadores de complexos suportados e ancorados é a presença do agente sililante necessário para a formação de ligações covalentes no segundo caso.

As metaloporfirinas tem sido aplicadas como sistemas bioinspirados na enzima citocromo P-450 e utilizadas em reações catalíticas homogêneas de oxidação do cicloexano, com resultados muito promissores. No entanto, pelo fato de ser um tipo de composto muito caro, não tem sido muito aplicado em escala industrial (MACHADO et al., 2012; MACHADO et al., 2008; MAKRIS et al., 2006; OLSEN et al., 2005). Assim, como uma alternativa interessante, tem-se utilizado o sistema “ship in a bottle”, no qual o composto é sintetizado e fica encapsulado (suportado) dentro de uma zeólita, facilitando o reuso do catalisador após os ciclos catalíticos.

Neste sentido, a metaloporfirina de ferro suportada em zeólita Y: [Fe(TPP)Y], mostrada na Figura 6, foi testada como catalisador na oxidação do hidrocarboneto cicloexano na presença de H_2O_2 e *t*-BuOOH (*terc*-butil-hidroperóxido) como oxidantes. Além disso, os testes foram realizados tanto na presença de acetonitrila (CH_3CN) como solvente, quanto na presença de CO_2 supercrítico ($scCO_2$) (OLSEN et al., 2005).



(a) **(b)**

Figura 6. Estrutura da (a) metaloporfirina de ferro [Fe(TPP)Cl] e (b) zeólita Y.

Os resultados obtidos para os testes de oxidação do cicloexano catalisada por [Fe(TPP)Y] são mostrados na Tabela 5. Como pode ser visto, os testes em CH_3CN na presença do oxidante H_2O_2 não foram muito promissores e por esse motivo o H_2O_2 não foi utilizado em condições supercríticas. Na presença de $scCO_2$ utilizou-se

apenas o *t*-BuOOH como oxidante.

Tabela 5. Oxidação do cicloexano catalisada por [Fe(TPP)Y].

Condições	Oxidante	Rendimento		Turnover[c]	Turnover/h^{-1}
		% Cicloexanol	% Cicloexanona		
CH_3CN[a]	H_2O_2	0,47	0,25	12,24	6,12
CH_3CN[a]	*t*-BuOOH	0,93	2,01	24,94	12,47
0,732[b]	*t*-BuOOH	2,50	nd	8,79	4,39

[a] catalisador:oxidante:substrato, 1:1100:1100; [substrato]=0,77 $mol.L^{-1}$; 2h.
[b] $\rho(CO_2)$, $g.cm^{-3}$; catalisador:oxidante:substrato, 1:1100:1100; [substrato]=0,33 $mol.L^{-1}$; 2h.
nd = não detectado; [c] mol de cicloexanol e cicloexanona por mol de catalisador.

Os resultados obtidos para a oxidação do cicloexano na presença de *t*-BuOOH em acetonitrila mostraram baixa seletividade, diferente do teste realizado em $scCO_2$, o qual apresentou seletividade para formação do cicloexanol frente à cicloexanona. O turnover para a condição supercrítica, no entanto, apresentou-se com baixos valores comparados à condição realizada em CH_3CN.

O reuso do catalisador [Fe(TPP)Y] foi estudado e, de acordo com a Figura 7, pode-se observar que em CH_3CN até 4 ciclos são possíveis, inclusive com boa seletividade para formação da cicloexanona do segundo reuso em diante. Entretanto, o reuso na condição supercrítica de $scCO_2$, mostrou-se eficiente apenas para 3 ciclos, mantendo a formação exclusivamente de cicloexanol.

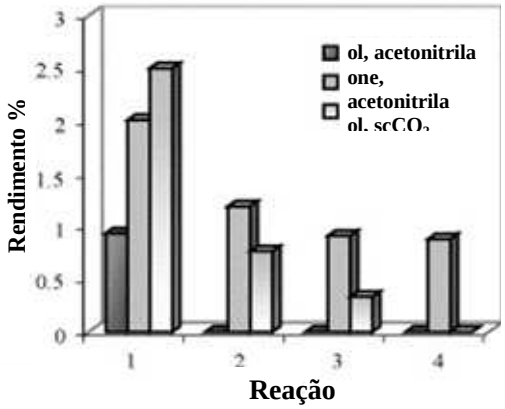


Figura 7. Seletividade observada para o reuso do catalisador [Fe(TPP)Y] na oxidação do cicloexano após 4 ciclos de reação.

Ainda com relação à utilização de metaloporfirinas em reações de oxidação, as metaloporfirinas de ferro $[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl$ e [Fe(TPFPP)]Cl (MACHADO et al.,

2008; NAKAGAKI et al., 2006), que apresentam as estruturas mostradas na Figura 8, foram estudadas como catalisadores na oxidação de hidrocarbonetos nas suas formas suportadas em haloisita Hallo[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl e caulinita KUH[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl e KUH[Fe(TPFPP)]Cl.

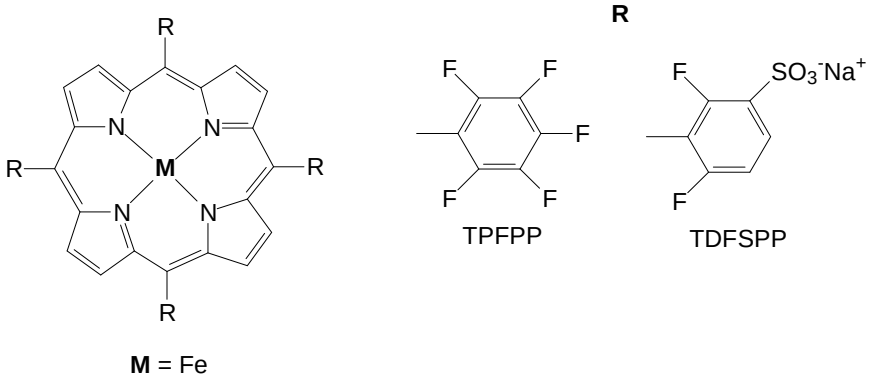


Figura 8. Estruturas das metaloporfirinas [Fe(TDFSPP)Na_4]Cl e [Fe(TPFPP)]Cl.

Para os estudos catalíticos de oxidação, os catalisadores suportados Hallo[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl, KUH[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl e KUH[Fe(TPFPP)]Cl foram testados frente aos hidrocarbonetos *n*-heptano, cicloexano e/ou cicloocteno, na presença de iodozilbenzeno como oxidante.

Os resultados obtidos para a oxidação do cicloocteno e cicloexano são resumidos na Tabela 6. As metaloporfirinas suportadas mostram seletividade com relação ao cicloexanol na reação de oxidação do cicloexano, sendo que a Hallo[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl apresentou um excelente resultado de 99% de conversão do cicloocteno (corrida 1).

Tabela 6. Oxidação do cicloocteno e cicloexano, na presença do oxidante iodosilbenzeno, catalisada pelas metaloporfirinas suportadas.[a]

Catalisador	Corrida	Oxidação do Cicloocteno[b]	Oxidação do Cicloexano[b]	
		Óxido de Cicloocteno (%)	Cicloexanol (%)	Cicloexanona (%)
Hallo[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl	1	99	39	3
KUH[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl	2	-[c]	8	0
KUH[Fe(TPFPP)]Cl	3	-[c]	69	5

[a] Condições catalisador:oxidante:substrato=1:20:2000; [b]Rendimento calculado com base no iodosilbenzeno; [c]Teste não realizado.

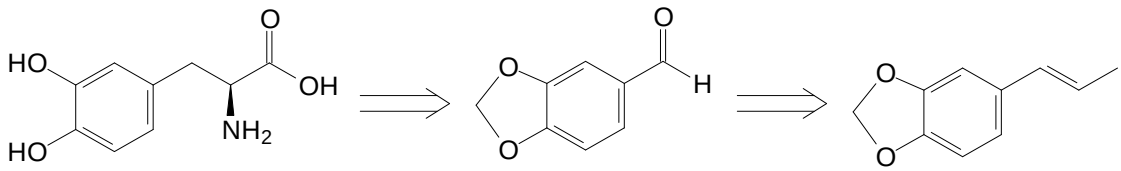
Com relação à oxidação do *n*-heptano, os testes mostram-se bem promissores e seletivos para heptanol (Tabela 7). Os estudos de regiosseletividade revelam que a cetona é sempre formada no carbono 3 (C-3), enquanto que a posição do grupo álcool varia entre C-2 e C-3. Interessante ressaltar o resultado da corrida 1, em que se observa para a (Hallo[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl) uma boa conversão do *n*-heptano, já o catalisador KUH[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl (corrida 2), o qual possui a mesma metaloporfirina, não oxidou o substrato em questão.

Tabela 7. Oxidação do *n*-heptano, na presença do oxidante Iodosilbenzeno, catalisada pelas metaloporfirinas suportadas.[a]

		Oxidação do *n*-heptano					
				Regiosseletividade (%)			
				C-2		C-3	
Catalisador	Corrida	Heptanol (%)	Heptanona (%)	ol	ona	ol	ona
Hallo[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl	1	55	8	60	0	40	100
KUH[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl	2	0	0	-	-	-	-
KUH[Fe(TPFPP)]Cl	3	79	4	61	0	39	100

[a] Condições catalisador:oxidante:substrato=1:20:2000

Alvarez e colaboradores (2007) apresentaram o estudo da oxidação do isosafrol, um hidrocarboneto de grande importância econômica, sendo o precursor do piperonal, utilizado nas indústrias de perfumaria e na síntese de drogas como a L-DOPA (Figura 9).



L-DOPA Piperonal Isosafrol

Figura 9. Retrosíntese da L-DOPA a partir do isosafrol.

A oxidação do isosafrol foi catalisada por um complexo de vanádio com ligante salen suportado em matriz sólida de zeólita Y por troca iônica e impregnação (Figura 10), na presença de H_2O_2 como oxidante sob micro-ondas.

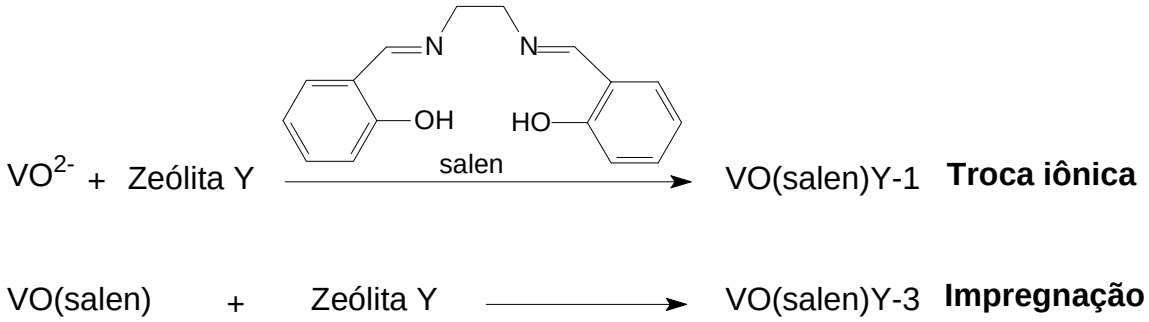


Figura 10. Síntese dos catalisadores VO(salen)Y-1 e VO(salen)Y-3.

Os resultados obtidos para a oxidação do isosafrol são apresentados na Tabela 8 e mostram que, dos produtos que poderiam ser formados, houve a formação do époxido e da cetona, conforme a Figura 11.

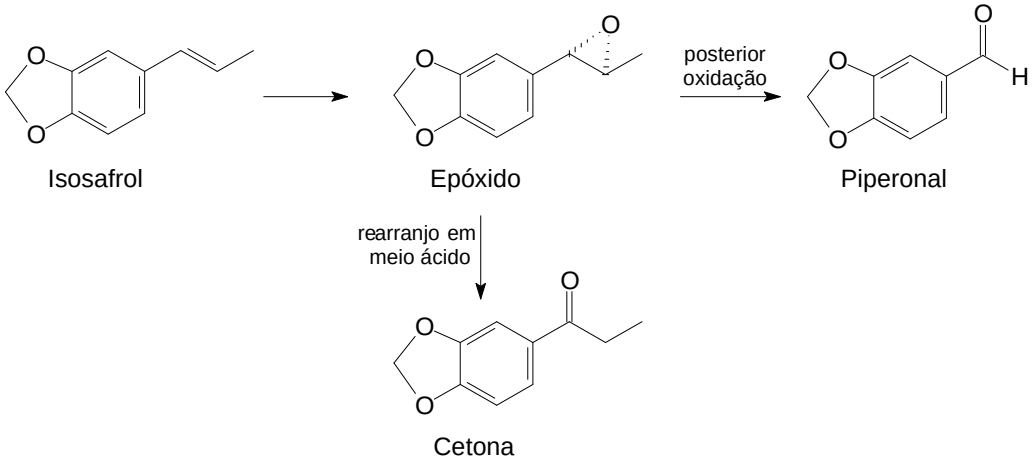


Figura 11. Oxidação do isosafrol.

Pela análise da Tabela 8, pode-se observar que o catalisador VO(salen)Y-1 teve maior conversão total que o VO(salen)Y-3. Entretanto VO(salen)Y-3 foi muito mais seletivo para a formação do epóxido. Isso mostra que a metodologia utilizada na síntese do catalisador pode influenciar na sua seletividade, visto que o catalisador VO(salen)Y-3, sintetizado por impregnação, apresenta grupos vanádio mais disponíveis que o catalisador VO(salen)Y-1, sintetizado por troca iônica, e portanto possui vanádio incorporado em seus poros. Além disso, ainda devido às suas diferentes metodologias de síntese, o catalisador VO(salen)Y-3 possui maior área que VO(salen)Y-1. Esses dois fatores são importantes para a produção do epóxido, justificando a melhor seletividade do catalisador VO(salen)Y-3.

Tabela 8. Oxidação do isosafrol na presença de H_2O_2 utilizando catalisadores de vanádio suportados em zeólita Y.[a]

Catalisador	Turnover[b]	Conversão (%)	Seletividade (%)
VO(salen)Y-1	21	67	19 (cetona) 79(epóxido)
VO(salen)Y-3	18	51	8 (cetona) 90 (epóxido)

[a]Condições: isosafrol =4 mmol, suporte =0,2 g, H_2O_2(30%) =4,5 mmol, micro-ondas=150W, T=110-130 ºC;[b] mol de produto por mol de vanádio.

Com relação ao desenvolvimento de catalisadores possuindo ligantes ancorados em suportes poliméricos, é sabido que este desenvolvimento tem levado à produção de sistemas catalíticos muito interessantes (AMARASEKARA et al., 2007).

Estes catalisadores contendo grupos ancorados em matrizes poliméricas mostram tempo de vida relativamente elevado e alta eficiência, quando comparados com catalisadores homogêneos, devido ao fato de poderem ser facilmente separados dos reagentes e produtos nas reações catalisadas (AMARASEKARA et al., 2007). Os catalisadores heterogêneos possuem maior tamanho e melhor seletividade posicional que os homogêneos, já que os suportes poliméricos impõem um ambiente especialmente projetado ao redor do sítio catalítico. Além disso, a imobilização pode prevenir eventos de agregação de moléculas ou reações bimoleculares auto-destrutivas, as quais levam à desativação do sítio catalítico (AMARASEKARA et al., 2007).

Para a imobilização dos centros catalíticos metálicos nos suportes sólidos, três diferentes caminhos são conhecidos. O primeiro envolve o uso de matrizes poliméricas orgânicas como o poliestireno. O segundo processo de imobilização envolve o uso de suportes inorgânicos. Por exemplo, a organofuncionalização de grupos hidroxil de superfícies de sílicas e aluminas. O terceiro caminho, mais recente, envolve o desenvolvimento da matriz sólida por processo sol-gel (AMARASEKARA et al., 2007).

O cobalto (III) ancorado em matrizes sólidas de sílica é muito conhecido por suas aplicações em processos de oxidação em escala industrial. Como exemplo,

podemos citar sua utilização na oxidação de alcanos a alcoóis e compostos carbonílicos, oxigenação de alcenos para formação de uma variedade de compostos como epóxidos, alcoóis, dióis e compostos carbonílicos (AMARASEKARA et al., 2007; KHANDAR, NEJATI e RESVANI, 2005).

Amarasekara e colaboradores (2007) desenvolveram o catalisador de cobalto (**4**) mostrado na Figura 12.

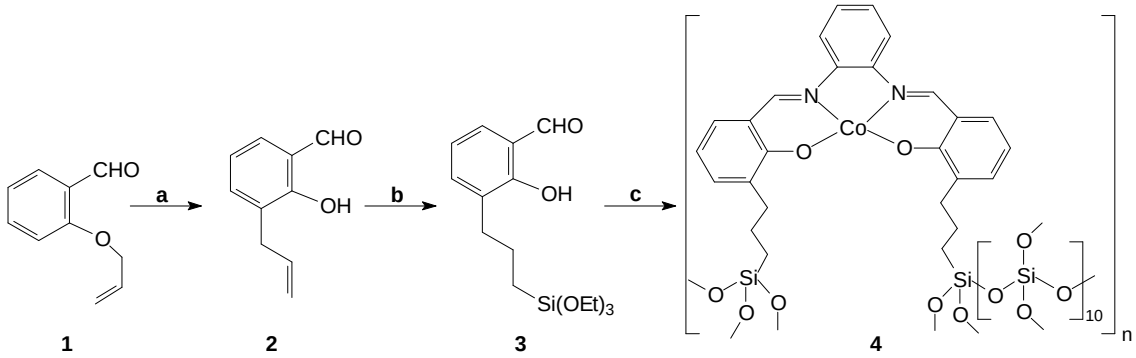


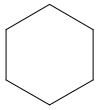
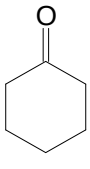
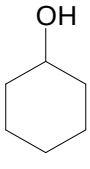
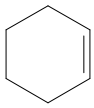
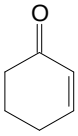
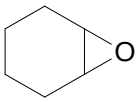
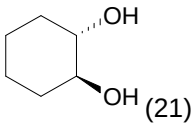
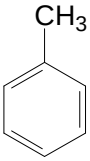
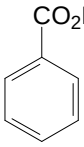
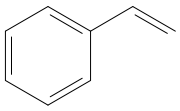
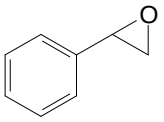
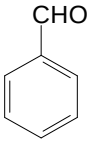
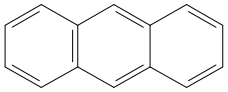
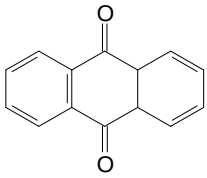
Figura 12. Síntese do catalisador **4**. Em (**a**) 190 ºC, 24h; (**b**) $HSi(OEt)_3$, PtO_2, 85 ºC, 20h; (**c**) (i) *o*-fenilenodiamina, EtOH, 60 ºC, 30 min. (ii) $CoCl_2.6H_2O$, 60 ºC, 15 min. (iii) $Si(OEt)_4$, H_2O, NH_4OH, 5 dias e depois 110 ºC por 2 dias.

A atividade do catalisador (**4**) foi testada frente a cinco substratos orgânicos: cicloexano, cicloexeno, tolueno, estireno e antraceno. Para ativar o centro metálico de cobalto(II) a cobalto(III), o mesmo foi oxidado pelo butilaldeído. As reações de oxidação seguiram o seguinte modelo:

$$\text{Substrato} + \text{butilaldeído} + (\mathbf{4}) \xrightarrow[O_2,16h]{CH_3CN} \text{Produtos de oxidação}$$

Os resultados obtidos na oxidação catalisada pelo complexo (**4**) podem ser observados na Tabela 9. A oxidação do cicloexano levou à formação da cicloexanona como produto majoritário em relação ao cicloexanol. Os produtos cicloex-2-en-1-ona, óxido de cicloexeno e trans-cicloexan-1,2-diol foram obtidos pela oxidação do substrato cicloexeno. A oxidação do tolueno produziu o ácido benzóico, no entanto não foi observada a formação do benzaldeído como observado em trabalhos anteriores (GUO et al., 2005). Quando se realizou a oxidação do estireno obteve-se uma mistura do epóxido de estireno e benzaldeído. A antraquinona foi observada como produto da oxidação do antraceno.

Tabela 9. Substratos e seus produtos de oxidação obtidos na presença do complexo (4) sob atmosfera de O_2.[a]

Substrato	Produtos (% composição)		% Conversão
	 (77)	 (23)	24[b]
	 (45)	 (34)	 (21) 71[c]
			57[c]
	 (64)	 (36)	58[c]
			14[c]

[a] Condições: substrato =1 mmol, butilaldeído = 2 mmol, catalisador =14 mg, pO_2 = 1 atm, t =16h; [b]usando GC; [c]usando ^{1}H RMN

Recentemente Mishra e co-autores (2012) avaliaram a atividade de um complexo de Cu(II) ancorado frente a oxidação de *n*-alcanos. Este estudo tem grande relevância, já que os *n*-alcanos são hidrocarbonetos mais inertes e normalmente apresentam baixa conversão e seletividade em reações de oxidação. Além disto, em seu estudo Mishra e colaboradores (2012) utilizaram o O_2 como oxidante, o que é de grande importância, tendo em vista que é um agente de baixo custo, disponível no ar e ambientalmente benigno se comparado a outros oxidantes.

Os complexos de Cu(II) Cu[Sal(PMeOSi)DPTA] (**IIIa**) e Cu[Cl-Sal(PMeOSi)DPTA] (**IIIb**) foram covalentemente ancorados em SiO_2 ou Al_2O_3, conforme Figura 13, formando os catalisadores **Catal.1**–**Catal.4**. Onde (**IIIa**) em SiO_2 gerou **Catal.1**, (**IIIb**) em SiO_2 gerou **Catal.2**, (**IIIa**) em Al_2O_3 gerou o **Catal.3** e por fim

(**IIIb**) em Al_2O_3 levou à formação de **Catal.4**.

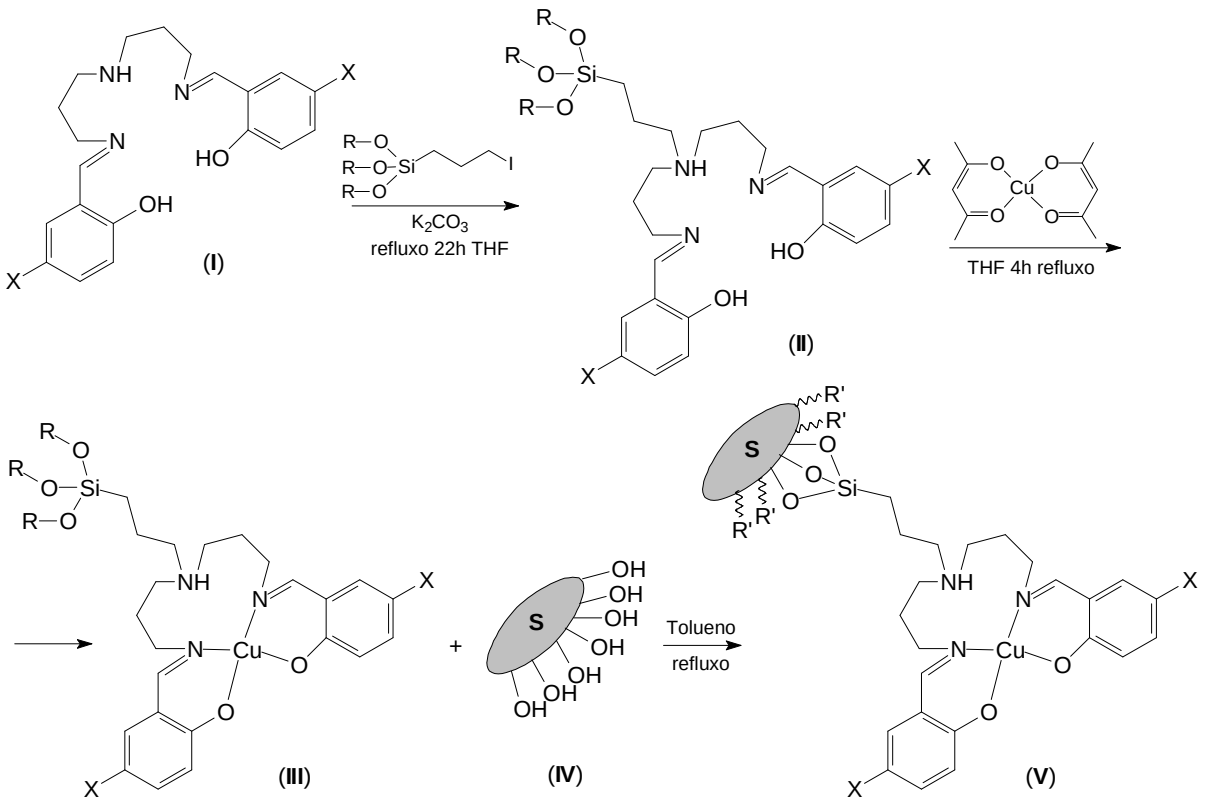


Figura 13. Síntese dos catalisadores **Catal.1** – **Catal.4** (**V**) a partir dos complexos (**IIIa**) e (**IIIb**). Onde: X = H para **IIIa** e Cl para **IIIb**; R = OCH3; R' = outras unidades ancoradas; **S** = SiO_2 para **Catal.1** ou **Catal.2** e Al_2O_3 para **Catal.3** ou **Catal.4**.

Os catalisadores **Catal.1**–**Catal.4**, assim como os seus respectivos complexos de Cu(II) (**IIIa** e **IIIb**) tiveram suas atividades testadas frente aos substratos *n*-hexano e *n*-heptano na presença de O_2, sob condições reacionais relativamente brandas (aproximadamente 150 ºC e 10 atm).

Inicialmente foram realizados testes com os complexos não ancorados e os resultados obtidos para IIIa e IIIb mostraram baixa conversão dos substratos utilizados: IIIa = 8,3% *n*-hexano e 7,1% *n*-heptano; IIIb = 10,2% *n*-hexano e 8,4% *n*-heptano. Por outro lado, os catalisadores ancorados tiveram altos valores de TONs (número de Tunover), assim como notáveis porcentagens de conversão dos substratos. Um resumo dos resultados obtidos é mostrado na

Tabela **10**.

Tabela 10. Oxidação do *n*-hexano e *n*-heptano na presença do oxidante O_2, catalisada por **Catal.1**–**Catal.4**.[a]

Substrato	Catalisador	TONs[b]	Conversão (%)[c]				
			Total[d]	Hex-2-ol	Hex-3-ol	Hex-2-ona	Ácido-hex
n-hexano	**Catal.1**	2203	23,3	8,6	5,1	6,3	1,6
	Catal.2	2422	25,2	10,2	5,0	6,2	2,0
	Catal.3	1882	17,7	6,8	4,0	3,9	1,0
	Catal.4	1931	20,6	7,9	4,2	5,3	1,2
			Total	Hept-2-ol	Hept-3-ol	Hept-2-ona	Ácido-hept
n-heptano	**Catal.1**	1753	18,2	10,1	3,3	2,3	1,0
	Catal.2	1968	20,1	11,0	4,0	2,8	1,4
	Catal.3	1468	12,0	6,2	2,3	2,1	0,6
	Catal.4	1597	14,5	8,1	2,4	2,0	0,8

[a] Catalisador=25mg, n-hexano=23,8mmol, 150ºC, 12atm por 8h e n-heptano=17,6mmol, 160ºC, 10atm por 8h; [b]TONs = mols de produtos (álcool + cetona) por mols de complexo de Cu ancorado; [c]Calculado por número de mols de produto formado por mol de reagente; [d]Produtos principais + subprotudos.

Os melhores resultados foram obtidos através do uso do catalisador **Catal.2**, o qual levou a uma conversão total de 25,2 % para *n*-hexano e 20,1 % para *n*-heptano. É interessante ressaltar que para todas as conversões do *n*-hexano houve uma seletividade para a formação do hexanol com relação à hexanona e ao ácido hexanóico. Assim como para a conversão do *n*-heptano, o produto majoritariamente formado foi o heptanol, frente à heptanona e ao ácido heptanóico.

Mishra e colaboradores (2012) realizaram estudos que avaliaram a reutilização do catalisador **Catal.2**. Observando o gráfico apresentado na Figura 14, pode-se concluir que o catalisador ainda possui atividade após sua reciclagem. Os ciclos foram estendidos até o 7º ciclo, quando o catalisador ainda possuía alguma atividade catalítica.

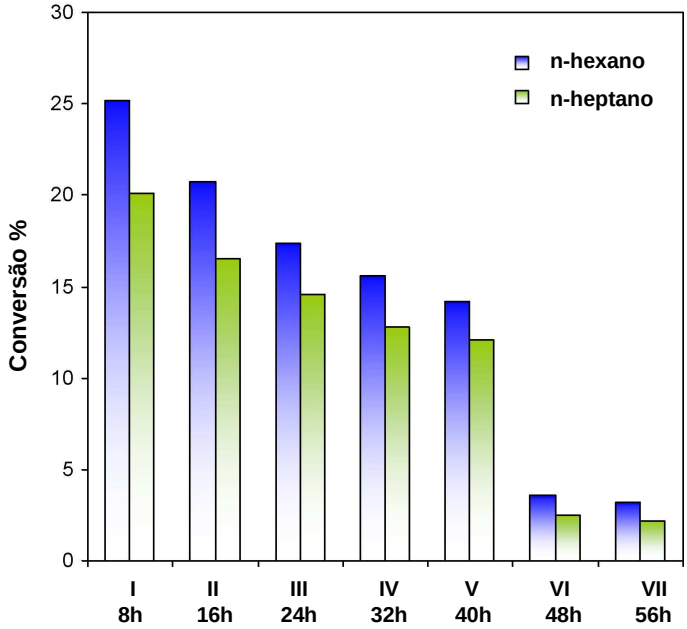


Figura 14. Teste de reutilização do catalisador **Catal.2** (Adaptado de MISHRA et al., 2012).

Acredita-se que a perda do metal não é único fator responsável pela diminuição da atividade catalítica, mas alguns outros fatores também podem ser responsáveis. Dentre eles uma possível mudança estrutural do catalisador, como sugerido pela mudança de cor observada durante os testes, e a carbonização na superfície do catalisador, observada pela deposição de material preto.

Como dito anteriormente, as metaloporfirinas têm sido muito utilizadas em reações catalíticas heterogêneas, exemplificando, a metaloporfirina de ferro [Fe(TDFSPP)Na_4]Cl (MACHADO et al., 2009) foi ancorada em matriz sólida de alumino-silicato de acordo com o mecanismo esquemático mostrado na Figura 15. O catalisador heterogêneo obtido: Al-Si[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl teve sua atividade catalítica na oxidação de hidrocarbonetos testada frente ao cicloocteno, cicloexano e n-heptano, na presença de iodozilbenzeno como oxidante.

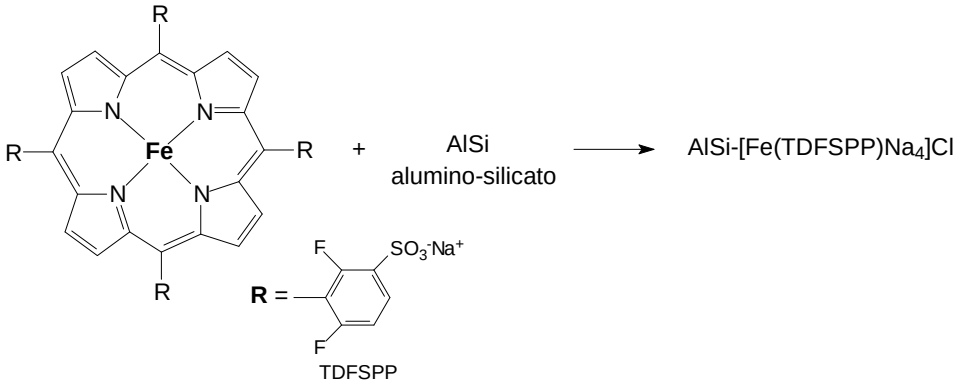


Figura 15. Estrutura da metaloporfirina [Fe(TDFSPP)Na_4]Cl e esquema de síntese do catalisador Al-Si[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl.

Os resultados obtidos para a oxidação do cicloocteno e cicloexano são resumidos na Tabela 11, na qual se observa que Al-Si[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl foi bastante eficiente nas reações de oxidação (corridas 1 e 2), inclusive no teste de reuso (corrida 2), sendo que na oxidação do cicloexano, mostrou-se seletivo para a produção do cicloexanol, não formando a cicloexanona.

Tabela 11. Oxidação do cicloocteno e cicloexano, na presença do oxidante iodosilbenzeno, catalisada pela metaloporfirina Al-Si[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl.[a]

Catalisador	Corrida	Oxidação do Cicloocteno[b]	Oxidação do Cicloexano[b]	
		Óxido de Cicloocteno (%)	Cicloexanol (%)	Cicloexanona (%)
Al-Si[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl	1	90	25	0
Al-Si[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl 1º reuso	2	77	23	0

[a] Condições catalisador:oxidante:substrato = 1:20:2000; [b]Cálculo com base no oxidante.

Com relação à oxidação do *n*-heptano, os testes mostram-se bem promissores e seletivos para a formação do heptanol (corrida 1) (Tabela 12). Os estudos de regiosseletividade revelam que a cetona é sempre formada no carbono 3 (C-3), enquanto que a posição do grupo álcool varia. A avaliação do reuso também foi feita e os resultados mostraram que o catalisador ainda possui atividade no 1º reuso (corrida 2).

Tabela 12. Oxidação do *n*-heptano, na presença do oxidante Iodosilbenzeno, catalisada pelas metaloporfirinas ancoradas.[a]

		Oxidação do *n*-heptano[b]					
				Regiosseletividade (%)			
				C-2		C-3	
Catalisador	Corrida	Heptanol (%)	Heptanona (%)	ol	ona	ol	ona
Al-Si[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl	1	23	11	48	0	52	100
Al-Si[Fe(TDFSPP)Na_4]Cl 1º reuso	2	15	8	50	0	50	100

[a] Condições catalisador:oxidante:substrato = 1:20:2000; [b]Cálculo com base no oxidante.

Ainda com relação a complexos de ferro ancorados em matriz de sílica, mais especificamente metaloporfirinas, os complexos FePor1, FePor2 e FePor3 (Figura 16) foram ancorados em sílica pelo processo sol-gel ácido (SGA) e básico (SGB) formando os catalisadores FePor1-SGA, FePor1-SGB, FePor2-SGA, FePor2-SGB, FePor3-SGA e FePor3-SGB. Estes catalisadores foram testados frente a oxidação dos substratos (*Z*)-cicloocteno, cicloexeno e cicloexano por iodosilbenzeno como oxidante (CASTRO et al., 2010).

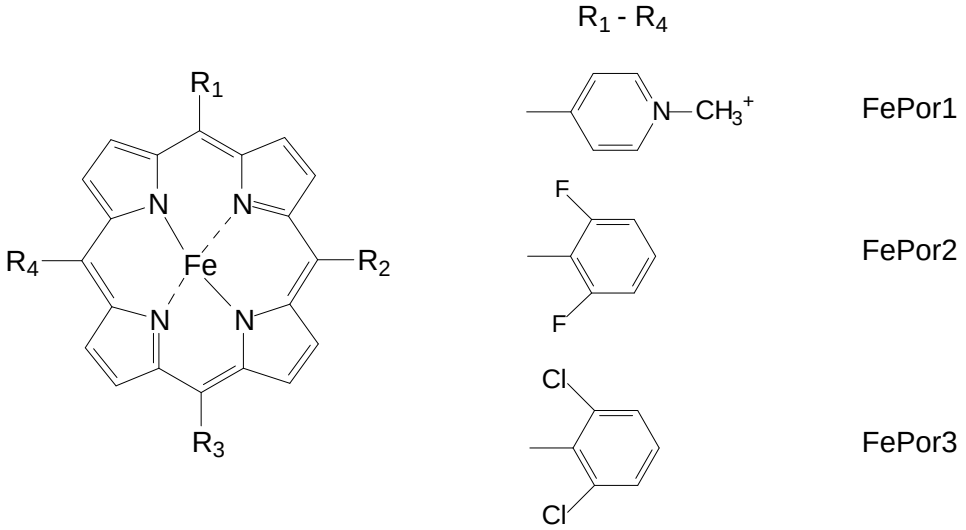
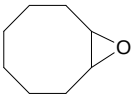
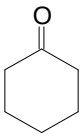
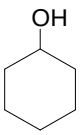
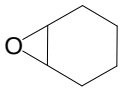
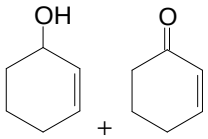


Figura 16. Representação esquemática dos complexos porfirínicos de ferro(III).

Os resultados das reações de oxidação dos substratos cicloocteno, cicloexano e cicloexeno na presença do oxidante iodosilbenzeno são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Oxidação do cicloocteno, cicloexano e cicloexeno promovida pelo iodosilbenzeno em meio homogêneo e heterogêneo.[a]

Catalisador [b]	Oxidação do cicloocteno (%)	Oxidação do cicloexano (%)		Oxidação do cicloexeno (%)	
					
FePor1	66	1	6	36	40
FePor1-SGA	28	-	7	16	>100
FePor1-SGB	44	1	2	26	>100
FePor2	79	1	55	13	36
FePor2-SGA	97	-	4	34	22
FePor2-SGB	69	14	3	57	>100
FePor3	83	2	37	35	42
FePor3-SGA	75	20	2	21	>100
FePor3-SGB	83	7	7	72	>100

[a] Tempo de reação = 24h, temperatura=25ºC; [b] as porcentagens de oxidação foram calculadas com base no iodosilbenzeno; razão catalisador:iodosilbenzeno:substrato = 1:50:5000

Observando os resultados para a oxidação do cicloocteno apresentados na Tabela 13, verifica-se que a imobilização do complexo FePor2 na sílica ácida para a formação do FePor2-SGA foi eficiente, com aumento do rendimento do produto de oxidação formado. Entretanto, a imobilização do mesmo em sílica básica, gerando o catalisador FePor2-SGB, não foi muito eficiente visto que o rendimento caiu de 79% para 69% como a imobilização. O complexo FePor3 teve o comportamento contrário a FePor2, tendo o catalisador ancorado FePor3-SGB mantido a eficiência comparado com o complexo não imobilizado, enquanto complexo FePor3-SGA foi menos efetivo na oxidação do cicloocteno. Para o caso dos catalisadores heterogêneos FePor1-SGA e FePor1-SGB, a imobilização não resultou em rendimentos melhores na oxidação do cicloocteno.

Com relação à oxidação do cicloexano, com exceção dos catalisadores FePor2-SGB, FePor3-SGA e FePor3-SGB, os demais catalisadores foram mais seletivos para a formação do cicloexanol frente à cicloexanona.

Ainda com relação à oxidação do cicloexano, observa-se que os catalisadores

homogêneos foram mais efetivos nas reações de oxidação quando comparados com seus análogos heterogêneos.

Castro e colaboradores (2010) obtiveram como produtos de oxidação do cicloexeno três compostos: epóxido 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano, o cicloex-2-en-1-ol e a cicloex-2-en-1-ona. No entanto, observando os rendimentos das reações, verifica-se que foram, em alguns casos, maiores do que 100%. Segundo os autores, seria devido à presença de oxigênio do ar nas reações, o qual estaria atuando como agente oxidante, juntamente com o iodosilbenzeno.

Utilizando a sílica gel (SiO_2) e a sílica SBA-15 como suportes para o ligante HL, Akashi e colaboradores (2013) sintetizaram um novo catalisador de ferro, a partir do $FeCl_3.6H_2O$, capaz de promover a oxidação do cicloexeno na presença de H_2O_2 como agente oxidante. O esquema de síntese do ligante HL, assim como de sua imobilização nas sílicas, é mostrado na Figura 17.

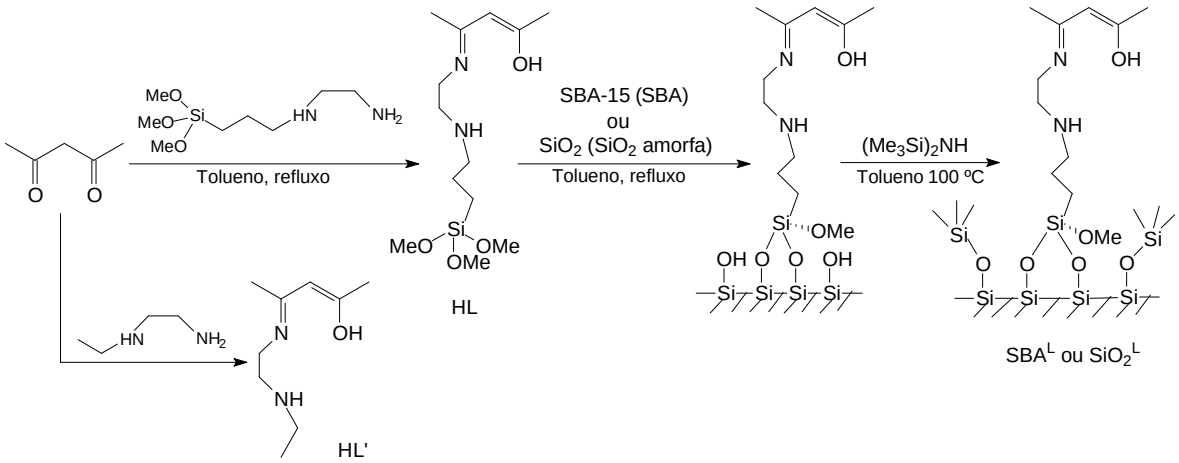
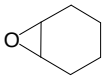
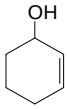
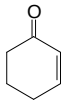


Figura 17. Preparação do ligante HL e a imobilização em sílica gel.

Quando a sílica gel SiO_2 foi utilizada como suporte, a quantidade de ligante adicionado foi controlada, para que se obtivessem dois catalisadores distintos, um com baixa quantidade de ligante, Fe/SiO_2^{Le} (quantidade de ligante = 0,11 $mmol.g^{-1}$ de sílica), e outro com alta quantidade de ligante Fe/SiO_2^{Lf} (quantidade de ligante = 0,63 $mmol.g^{-1}$ de sílica).

Os catalisadores Fe/SBA^{L}, Fe/SiO_2^{Le} e Fe/SiO_2^{Lf} foram testados na oxidação do cicloexeno na presença de H_2O_2 e os resultados são apresentados na Tabela 14.

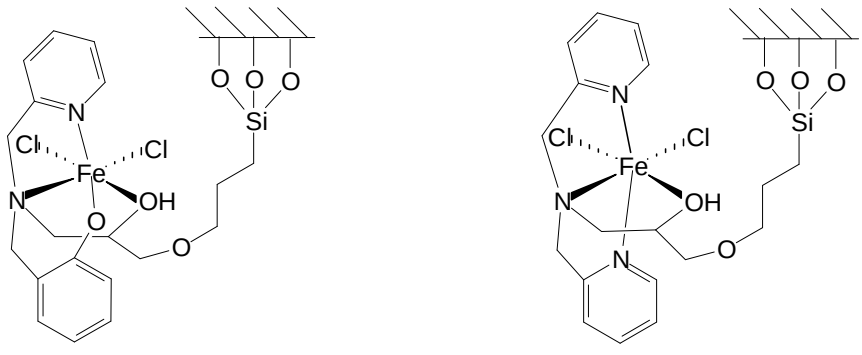
Tabela 14. Produtos de oxidação do cicloexeno obtidos pelos catalisadores de ferro Fe/SBA^{L}, Fe/SiO_2^{Le} e Fe/SiO_2^{Lf}.[a]

Catalisador	Produtos (μmol)				
				Total	TON [b]
Fe/SBA^{L}	7,70	3,30	14,4	25,4	8,3
Fe/SiO_2^{Le}	6,11	2,87	8,50	17,48	5,2
Fe/SiO_2^{Lf}	8,63	4,01	8,68	21,32	1,0
SBA^{L}	Traços	0	0	Traços	-
SBA-15	Traços	0	0	Traços	-

[a] T=25ºC, t=3h; Número de Turnover (óxido de cicloexeno+ cicloex-2-en-1-ol + 2×cicloex-2-en-1-ona) / ferro.

Os resultados obtidos mostram que o catalisador Fe/SBA^{L} foi mais eficiente que os catalisadores ancorados na sílica SiO_2: Fe/SiO_2^{Le} e Fe/SiO_2^{Lf}, no entanto a quantidade de produto total pode ser comparada com a formada na reação com o catalisador Fe/SiO_2^{Lf}, apesar de o TON ser maior para a reação com o catalisador Fe/SBA^{L}. Quando comparados os catalisadores Fe/SiO_2^{Le} e Fe/SiO_2^{Lf} mostraram diminuição no TON sugerindo um aumento de sítios $[Fe(L)_2]^+$ inativos no catalisador Fe/SiO_2^{Lf}.

Os complexos de ferro contendo ligante piridina e/ou fenol ancorados em sílica mostrados na Figura 18 foram estudados como catalisadores na oxidação do cicloexano e cicloexeno utilizando como agente oxidante o H_2O_2 (TIRADENTES, 2012).



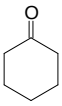
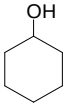
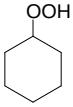
C1 C2

Figura 18. Proposta estrutural para os catalisadores de ferro ancorados em sílica C1 e C2.

Os resultados obtidos por Tiradentes (2012) nas reações de oxidação são apresentados na Tabela 15 e mostram que estes catalisadores tem atividade na oxidação do cicloexano e como produtos desta oxidação foram obtidos a cicloexanona, o cicloexanol e o hidroperóxido de cicloexila. De forma geral observa-se que nos testes com 1000 equivalentes de H_2O_2 os rendimentos totais das reações foram maiores do que nos testes que utilizam 100 equivalentes do oxidante.

A análise dos resultados mostra que C1 e C2 são, de forma geral, mais seletivos para a formação do hidroperóxido de cicloexila, exceto para as reações de C1 na condição do teste II e C2 no teste IV. Nesses dois casos o produto majoritariamente formado foi o cicloexanol.

Tabela 15. Produtos de oxidação do cicloexano na presença dos catalisadores C1 e C2.

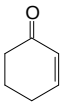
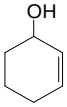
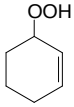
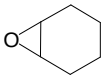
Cat.	Razão cat:subst.:H_2O_2 [b]	Rendimento (%) [a]				TON [c]
					Total	
C1	Teste I	0,26	0,20	4,00	4,47	1,16
C2	1:1000:1000	0,39	0,77	6,77	7,93	4,29
C1	Teste II	0,19	2,89	2,15	5,22	1,14
C2	5:1000:1000	0,28	1,01	5,83	7,12	4,86
C1	Teste III	1,05	0,01	2,63	3,69	0,19
C2	1:1000:100	0,68	3,02	3,44	7,13	2,86
C1	Teste IV	0,35	0,10	1,92	2,37	0,11
C2	5:1000:100	0,29	2,73	0,61	3,63	0,57

[a] Rendimento calculado com base na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante H_2O_2; [b] Razão catalisador:substrato:oxidante; [c] Número de Turnover (mol de substrato convertido por mol de catalisador).

Com relação à oxidação do cicloexeno, os produtos obtidos foram a cicloex-2-en-1-ona, o cicloex-2-en-1-ol, o hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila e o epóxido 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano, conforme apresentado na Tabela 16. Observa-se que as reações de oxidação do cicloexeno foram mais seletivas para a formação do hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila, destacando-se o catalisador C2 com

rendimentos totais superiores aos de C1 em todos os testes realizados.

Tabela 16. Produtos de oxidação do cicloexeno na presença dos catalisadores C1 e C2.

Cat.	Razão cat:subst.:H_2O_2 [b]	Rendimento (%)[a]					TON [c]
						Total	
C1	Teste I	0,11	0,06	2,24	0,08	2,49	1,43
C2	1:1000:1000	0,22	0,10	3,65	0,23	4,20	2,86
C1	Teste II	0,49	0,10	3,83	0,19	4,61	1,14
C2	5:1000:1000	1,11	0,11	5,73	0,76	7,71	2,29
C1	Teste III	1,35	0,55	10,70	0,98	13,58	1,43
C2	1:1000:100	3,91	0,59	17,19	1,55	23,24	4,29
C1	Teste IV	4,02	1,99	5,43	1,18	12,62	0,86
C2	5:1000:100	11,75	0,08	13,68	3,56	29,07	2,57

[a] Rendimento calculado com base na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante H_2O_2; [b] Razão catalisador:substrato:oxidante; [c] Número de Turnover (mol de substrato convertido por mol de catalisador).

Dessa forma, devido ao histórico do grupo de pesquisa no desenvolvimento de catalisadores de ferro voltados à oxidação de hidrocarbonetos (TIRADENTES, 2012; LUBE, 2011; PARRILHA, 2010), este trabalho foi voltado ao desenvolvimento de novos catalisadores de ferro e avaliação das suas atividades na oxidação do cicloexano e cicloexeno.

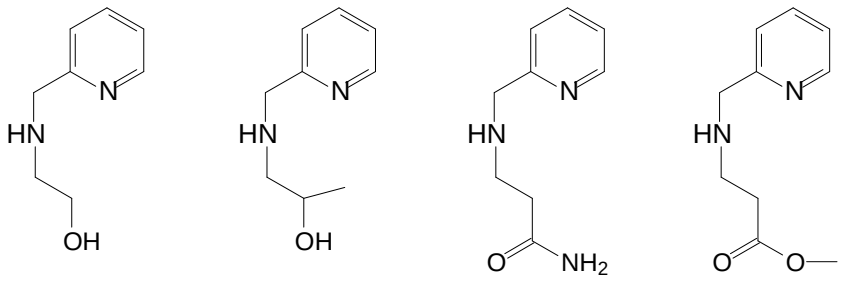
2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Sintetizar catalisadores heterogêneos de ferro suportados em sílica e avaliar sua capacidade de oxidar hidrocarbonetos (cicloexano e cicloexeno) na presença de peróxido de hidrogênio ou iodosilbenzeno.

2.2. Específicos

- Sintetizar ligantes bipodais (Figura 19) contendo grupos N, O doadores e caracterizá-los por espectroscopia de infravermelho e RMN ^{1}H e ^{13}C;
- Funcionalização da sílica (SiO_2) pela incorporação dos ligantes bipodais na sua estrutura;
- Síntese e caracterização de compostos de ferro formados a partir das sílicas organofuncionalizadas;
- Caracterização das sílicas organofuncionalizadas e dos complexos imobilizados por análise elementar de C, H e N, RMN de ^{29}Si e ^{13}C, espectroscopias de infravermelho e eletrônica, análise termogravimétrica e adsorção-dessorção de N_2.
- Estudar a atividade dos compostos suportados em sílica frente à oxidação do cicloexano e cicloexeno.



(L1) (L2) (L3) (L4a)

Figura 19. Ligantes bipodais que serão utilizados neste projeto

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes utilizados

Os solventes e reagentes foram utilizados sem prévio tratamento com exceção do cicloexeno, o qual foi previamente e periodicamente destilado para garantir sua pureza e eliminar os efeitos de sua auto-oxidação e do H_2O_2, o qual foi periodicamente titulado.

3.2. Técnicas empregadas

3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho

As análises de espectroscopia no infravermelho dos compostos sintetizados foram realizadas utilizando-se o espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu FT-IR 8300 (Laboratório de Ciências Químicas - UENF). As amostras sólidas foram analisadas sob a forma de pastilhas de KBr, já as líquidas foram analisadas sob a forma de filme sobre pastilhas de KBr. A região do espectro analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1}.

3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ^{1}H e de ^{13}C (APT) foram registrados em um espectrômetro Jeol modelo eclipse+ 400 (Laboratório de Ciências Químicas - UENF), operando a 400 MHz para ^{1}H e 100 MHz para ^{13}C. Os espectros foram obtidos utilizando-se $CDC\ell_3$ para a dissolução das amostras. Como padrão interno para ^{1}H empregou-se tetrametilsilano (TMS).

Para as amostras sólidas de sílicas organofuncionalizadas, utilizou-se o equipamento Bruker (Instituto de Química – UFRJ), DRX-300 (7,05 Tesla); Sonda 4 mm; rotor ZrO_2 4 mm com tampa de Kel-F (^{29}Si CPMAS) e Bruker Avance III 400 (9,4 Tesla); Sonda 3,2 mm; rotor ZrO_2 3,2 mm com tampa de Marcor (^{13}C CPMAS). Referencias utilizadas nas análises foram; Caulinita para ^{29}Si e Adamantano para ^{13}C.

3.2.3. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

As análises de teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um analisador elementar Thermo Scientific, modelo FLASH 2000 CHNS/O Analyzer (LCQUI-UENF).

3.2.4. Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro de UV-Vis Varian, modelo Cary 50 Bio, (LCQUI-UENF). As leituras foram efetuadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, utilizando como solvente acetonitrila de grau espectroscópico ou óleo mineral, este último no caso das análises das sílicas.

3.2.5. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho termogravimétrico SII Nano Technology Inc. modelo EXSTAR (TG/DTA 6300), utilizando-se massas entre 5,0 e 10,0 mg de cada amostra. Foram obtidas as curvas de perda de massa, que são referentes à matéria orgânica incorporada nas reações de funcionalização. As análises foram efetuadas na faixa de temperatura entre a temperatura ambiente até 1000 ºC, a uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min, em atmosfera de ar sintético.

3.2.6. Cromatografia Gasosa

As análises quantitativas dos produtos da oxidação do cicloexano e cicloexeno foram executadas em um cromatógrafo gasoso VARIAN modelo GC-430-FID equipado com detector de ionização por chama equipado com uma coluna Varian CP-WAX 58, 30 m x 0,25 mm, com diâmetro interno de 0,25 μm (LCQUI-UENF) utilizando-se um método com as seguintes especificações:

- Temperatura do injetor: 200 °C
- Temperatura do detector: 200 °C
- Gás de arraste: Nitrogênio
- Pressão na coluna:
  - N_2 – 29 $cm^3.min^{-1}$
  - H_2 – 30 $cm^3.min^{-1}$
  - Ar – 300 $cm^3.min^{-1}$
- Coluna: Capilar CP-Wax 58 (25 m x 0,25 mm x 0,39 mm)
- Fluxo da coluna: 1 $cm^3.min^{-1}$
- Programa de temperatura para a coluna:
- 40 °C (5 min) $\rightarrow$ (20 ºC.min^{-1}) $\rightarrow$ 200 ºC (0 min)

Split: 1:50

3.2.7. Medidas de área específica

As isotermas de absorção de N_2 foram realizadas em um Autosorb 1C Quantachrome (LCQUI-UENF), utilizando para o pré-tratamento aquecimento de 200 ºC sob vácuo por duas horas. As medidas foram feitas por adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K aplicando-se o método de Brunaumer-Emmett-Teller (BET) para as medidas de área, e o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para as medidas de porosidade.

3.2.8. Construção da curva de calibração para quantificação dos produtos de oxidação do cicloexano e cicloexeno

Uma análise quantitativa por CG envolve a obtenção do cromatograma da amostra, a medida da área dos picos de interesse e o cálculo da quantidade de matéria (concentração em mol/dm^3) correspondente a cada um dos picos. Este cálculo deve ser feito empregando uma curva de calibração: um gráfico correlacionando a área do pico com a concentração (mol/dm^3) do composto. A curva de calibração é obtida pela cromatografia de padrões contendo massas conhecidas dos compostos a serem quantificados. Para cada substância, deve ser feita uma curva de calibração própria, já que cada composto responde de maneira diferente ao detector.

Para contornar possíveis problemas de injeção pode-se usar a chamada padronização interna, onde a cada solução a ser injetada adiciona-se uma quantidade exatamente igual de um composto que seja separável dos componentes da amostra, e que não exista nela (padrão interno). Como para todas as soluções, tanto das amostras como dos padrões existe a mesma massa do padrão interno, a área do seu pico deverá ser a mesma. Este fato faz com que este pico possa ser usado para corrigir a área dos picos dos constituintes da amostra e dos padrões, eliminando-se, pelo menos parcialmente muitas deficiências da injeção.

Na construção da curva de calibração, foi adotado o método de padronização interna, relacionando a razão entre a área do composto a ser analisado e a substância utilizada como padrão, neste caso o 2-etilexanol (LUBE, 2011).

A curva analítica para quantificação dos produtos de oxidação do cicloexano foi construída a partir da obtenção de seis pontos, utilizando-se soluções com uma mistura de cicloexanol e cicloexanona em concentrações diferentes para cada ponto da curva que podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 17. Pontos utilizados na construção da curva de calibração para os produtos de oxidação do cicloexano: cicloexanol e cicloexanona.

Ponto	Concentração de cada analito ($mol.dm^{-3}$)	Conversão correspondente (%)
1	$3,5.10^{-1}$	50
2	$7,0.10^{-2}$	10
3	$3,5.10^{-2}$	5,0
4	$7,0.10^{-3}$	1,0
5	$3,5.10^{-3}$	0,5
6	$7,0.10^{-4}$	0,1

A injeção de cada ponto na curva era composta por uma solução com as seguintes substâncias e suas respectivas quantidades:

- Solução dos padrões (cicloexanol e cicloexanona) = $5,0x10^{-2}$ cm^3;
- Solução do padrão interno (2-etilexanol) = $4,5x10^{-1}$ cm^3 (na concentração de $7,0x10^{-2}$ $mol.dm^{-3}$ em acetonitrila).

Cada ponto da curva construída foi analisado em triplicata sendo as condições cromatográficas as mesmas apresentadas no item 3.2.6.

Os gráficos resultantes das curvas analíticas construídas para a quantificação dos produtos de oxidação, cicloexanol e cicloexanona, são respectivamente apresentados na Figura 20 e na Figura 21.

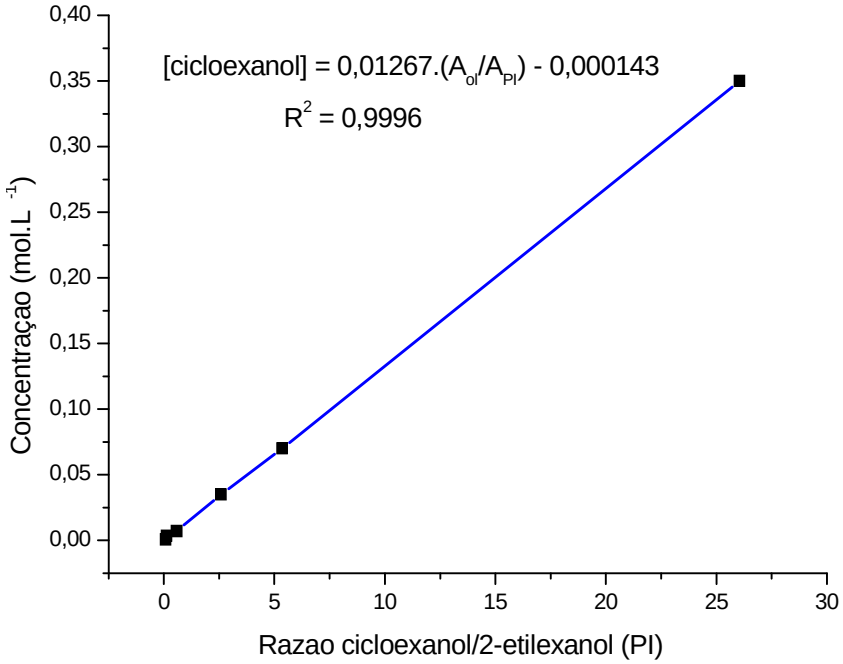


Figura 20. Curva analítica construída para quantificação do cicloexanol.

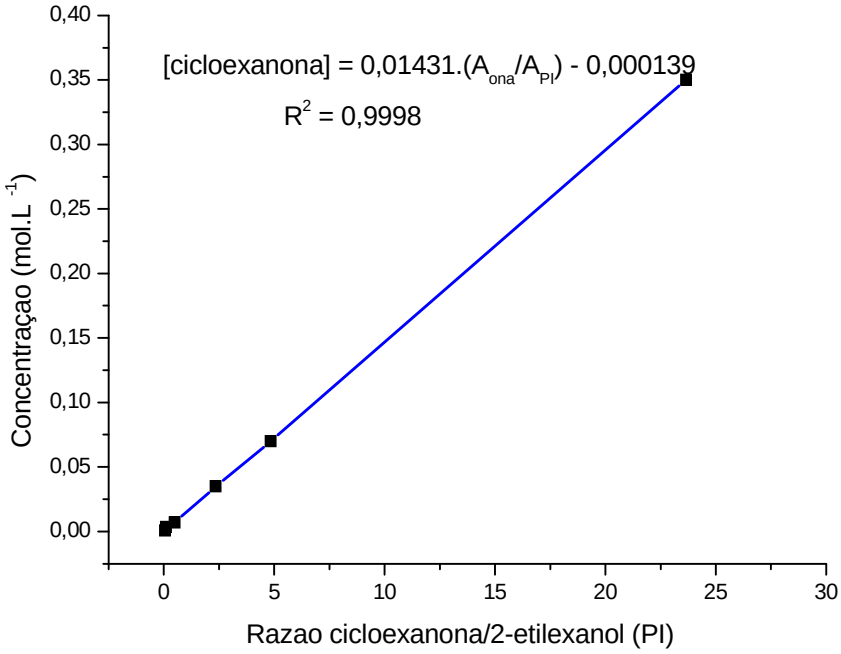


Figura 21. Curva analítica construída para quantificação do cicloexanona.

Para a quantificação dos produtos de oxidação do cicloexeno foram construídas duas curvas analíticas, uma para a quantificação do cicloex-2-en-1-ol e outra para 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano. Foram obtidos seis pontos em concentrações

diferentes de cada analito, os quais são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Pontos utilizados na construção da curva de calibração para os produtos de oxidação do cicloexeno: cicloex-2-en-1-ol e 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano.

Ponto	Concentração de cada analito ($mol.dm^{-3}$)	Conversão correspondente (%)
1	$3,50x10^{-1}$	50
2	$3,50x10^{-2}$	5,0
3	$1,75x10^{-2}$	2,5
4	$3,50x10^{-3}$	0,50
5	$1,75x10^{-3}$	0,25
6	$3,50x10^{-4}$	0,05

Cada ponto da curva foi obtido injetando-se uma solução com as seguintes substâncias e suas respectivas quantidades:

- Solução dos padrões (cicloex-2-en-1-ol e 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano) = $5,0x10^{-2}$ cm^3;
- Solução do padrão interno (2-etilexanol) = $4,5x10^{-1}$ cm^3 (na concentração de $7,0x10^{-2}$ $mol.dm^{-3}$ em acetonitrila).

Todos os pontos da curva construída foram analisados em triplicata sendo as condições cromatográficas as mesmas apresentadas no ítem 3.2.6.

As curvas analíticas obtidas para a quantificação dos produtos de oxidação do cicloexeno, cicloex-2-en-1-ol e 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano, são respectivamente apresentadas na Figura 22 e na Figura 23.

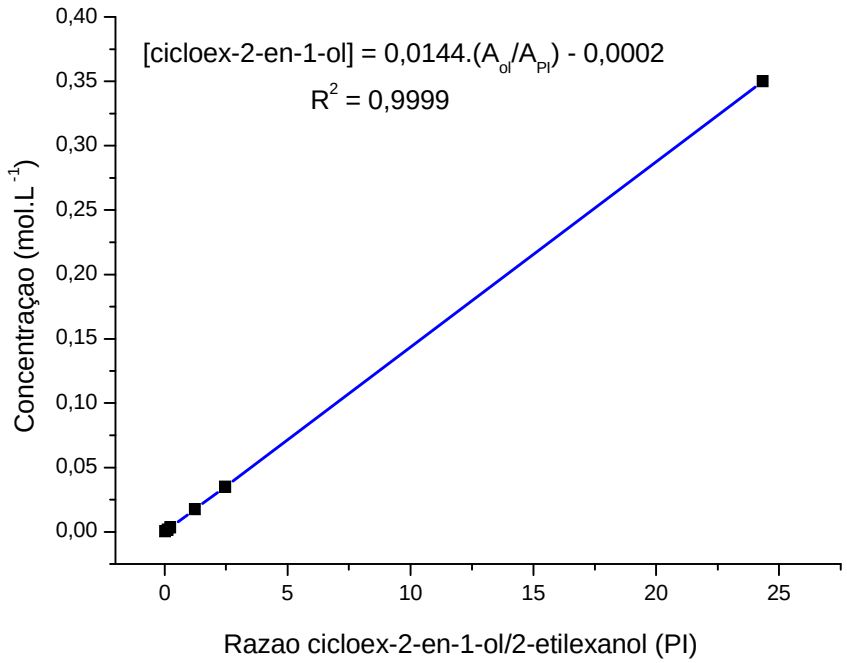


Figura 22. Curva analítica construída para quantificação do cicloex-2-en-1-ol.

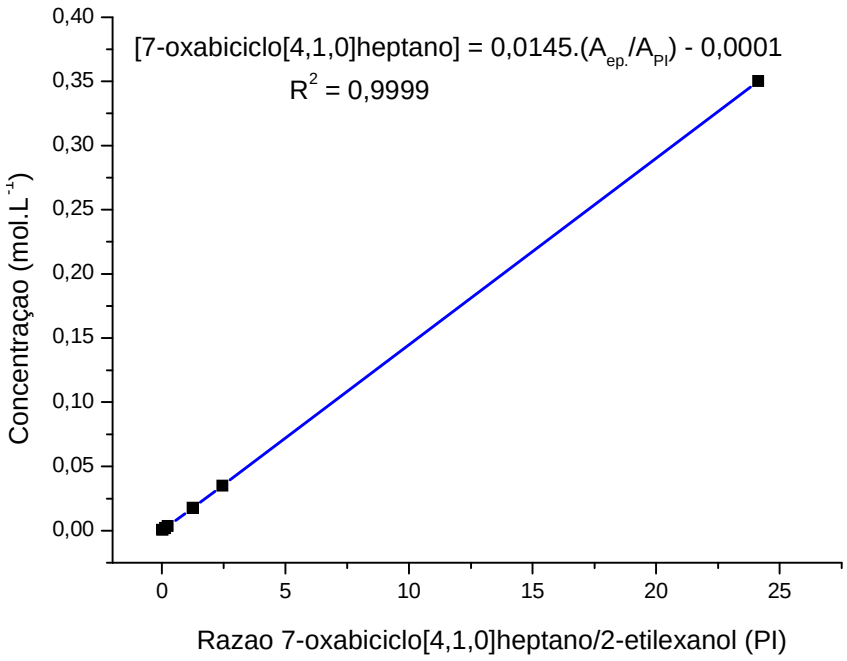


Figura 23. Curva analítica construída para quantificação do 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano.

3.3. Síntese e caracterização dos compostos orgânicos

Neste item são apresentadas as rotas sintéticas dos compostos orgânicos utilizados sendo estes o iodosilbenzeno - agente oxidante utilizado nos testes de avaliação da atividade catalítica dos complexos de ferro sintetizados - e os ligantes - os quais foram utilizados nas organofuncionalização da sílica e posteriormente na síntese dos compostos de ferro que serão apresentados em item seguinte. As sínteses e caracterizações dos ligantes L1 e L2 já foram realizadas e descritas anteriormente por Ferreira (2008) e as dos ligantes L3 e L4 por Tiradentes (2008) e Rocha e colaboradores (2008), respectivamente.

3.3.1. Síntese e caracterização do iodosilbenzeno

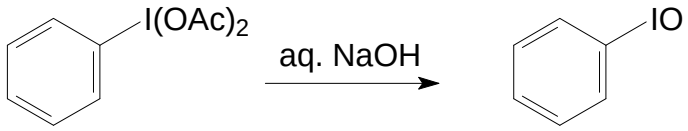
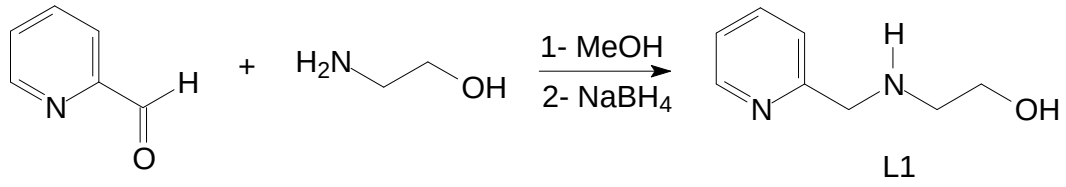


Figura 24. Síntese do iodosilbenzeno

A síntese do iodosilbenzeno foi realizada a partir da reação de diacetato de iodobenzeno (0,05 mol; 16,1g) com o NaOH (75 mL de uma solução 3 $mol.dm^{-3}$) (SALTZMAN e SHAREFKIN, 1973), adicionado lentamente ao diacetato de iodobenzeno e sob agitação vigorosa. O sólido formado foi triturado e a reação mantida sob agitação por mais 45 minutos. Após isto foram adicionados 50 mL de água e novamente a solução foi deixada sob agitação para posterior filtração à vácuo. O sólido retido é então misturado e triturado com mais 100 mL de água e novamente filtrado à vácuo e posto a secar num dessecador sob vácuo. Ponto de fusão: 210 ºC, explosivo.

3.3.2. Síntese e caracterização do 2-(piridin-2-ilmetilamino)etanol (L1)



L1

Figura 25. Rota sintética utilizada para o ligante L1

O ligante L1 (Figura 25) foi sintetizado a partir da condensação entre piridin-2-carbaldeído e 2-aminoetan-1-ol (adaptado de STRIENGLER e DITTEL, 2005). Para a reação adicionou-se 10,0 cm^3 (11,2 g; 104,6 mmol) de piridin- 2-carbaldeído em 50 cm^3 de metanol sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se lentamente 6,4 cm^3 (6,46 g; 104,6 mmol) de 2-amino-1-etanol. A reação ficou sob agitação por 2 horas. Em seguida, o meio reacional foi resfriado com banho de gelo e então, adicionou-se lentamente 3,96 g (104,6 mmol) de $NaBH_4$. A reação ficou sob agitação por mais 2 horas. Ao fim desse tempo, adicionou-se 50 cm^3 de água e a reação foi concentrada em um evaporador rotatório até atingir o volume de aproximadamente 50 cm^3. Em seguida, foi adicionada 50 cm^3 de $CH_2C\ell_2$ e executou-se sucessivas extrações da fase orgânica com solução saturada de NaCℓ até que a fase aquosa se apresentasse incolor. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e levada ao evaporador rotatório a 50 ℃ para remoção do solvente, resultando em 12,35 g de um óleo amarelo claro. Rendimento: 78%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm^{-1}): 3296 (ν OH); 3015 (ν $CH_{aromático}$); 2926 (ν_{as} CH_2); 2850 (ν_{as} CH_2); 1593, 1574, 1477, 1435 (ν C=C e ν C=N); 1053 (ν C-O); 1151 (ν C-N); 764 (deformação angular γ -$CH_{piridina}$ ou β -anel). RMN ^{1}H (em $CDC\ell_3$), δ (ppm): 8,47–7,23 (4H; pir-**H**); 3,87 (2H, s; pir-C**H$_2$**NH-); 3,61 (2H, t, *J* = 5,27 Hz; -NHCH_2C**H$_2$**OH); 3,32 (1H, s; -N**H**-); 2,76 (2H, t, *J* = 5,27 Hz; -NHC**H$_2$**CH_2OH). RMN ^{13}C (em $CDC\ell_3$), δ (ppm): 156,0; 149,0; 137,0; 122,8; 122,6 ($C_{aromático}$); 59,0 (HO-**C**H_2CH_2NH-); 53,0 (HO-CH_2**C**H_2NH-); 50,0 (pir-**C**H_2NH).

3.3.3. Síntese e caracterização do 1-(piridin-2-ilmetilamino)propan-2-ol (L2)

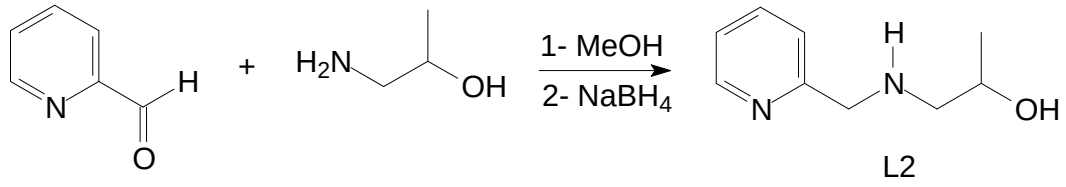


Figura 26. Rota sintética utilizada para o ligante L2

O ligante L2 (Figura 26) foi sintetizado a partir da condensação entre piridin-2-carbaldeído e 1-aminopropan-2-ol (adaptado de STRIENGLER e DITTEL, 2005). Em um balão de fundo redondo contendo 50 cm^3 de metanol foi adicionado 5,0 cm^3 (5,6 g; 52,3 mmol) de piridin-2-carbaldeído e 4,1 cm^3 (3,94 g; 52,4 mmol) de 1-aminopropan-2-ol. A reação ficou sob agitação por 2 horas. Adicionou-se lentamente 1,98g (52,3 mmol) de $NaBH_4$ sob banho de gelo. A reação ficou sob agitação por 2 horas e em seguida, adicionou-se 20 cm^3 de água, concentrou-se em um evaporador rotatório até atingir o volume de aproximadamente 20 cm^3, diluiu-se com 30 cm^3 de $CH_2C\ell_2$ e executou-se sucessivas lavagens da fase orgânica com solução saturada de NaCℓ até que a fase aquosa se apresentasse incolor. A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro. O solvente foi então evaporado, resultando em 4,63 g de um óleo castanho. Rendimento 53,2%.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm^{-1}): 3315 (ν OH); 3012 (ν $CH_{aromático}$); 2966 (ν_s CH_3); 2926 (ν_{as} CH_2); 2847 (ν_s CH_2); 1593, 1574, 1477, 1435 (ν C=C e ν C=N); 1150 (ν C-N); 1113 (ν C-O); 764 deformação angular γ -$CH_{piridina}$ ou β -anel). RMN ^{1}H (em $CDCl_3$), δ (ppm): 8,54– 7,15 (4H; pir-**H**); 3,91 (2H, s; pir-C**H$_2$**NH-); 3,81 (1H, m; HO-C**H**(CH_3)CH_2NH-); 2,74 (1H, dd; *J* = 12,08 Hz e *J* = 2,23 Hz) e 2,71 (1H, dd; *J* = 12,08 Hz e *J* = 9,52 Hz) (HO-CH(CH_3)C**H$_2$**NH-); 1,13 (3H, d; *J* = 6,22 HO-CH(C**H$_3$**)CH_2NH-). RMN ^{13}C (em $CDCl_3$), δ (ppm): 159,52; 149,16; 136,59; 122,28; 122,06 ($C_{aromático}$); 65,63 (HO-**C**H(CH_3)CH_2NH-); 56,73 (HO-CH(CH_3)**C**H_2NH-); 54,57 (pir-**C**H_2NH-); 20,38 (HO-CH(**C**H_3)CH_2NH-).

3.3.4. Síntese e caracterização do 3-(piridin-2-ilmetilamino)propanamida (L3)

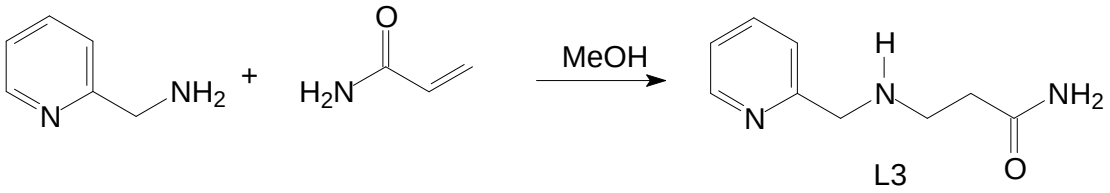


Figura 27. Rota sintética utilizada para o ligante L3

Para a síntese do ligante L3 (Figura 27) a um balão equipado com agitação magnética, contendo 9 cm^3 (9,450 g, 87 mmol) de 2-aminometilpiridina e 50 cm^3 de metanol, adicionou-se lentamente 1,24 g (17,4 mmol) de acrilamida (adaptado de TIRADENTES, 2008). A reação ficou sob agitação por 12 horas. Ao fim desse tempo, o excesso de 2-aminometilpiridina foi retirado por destilação sob pressão reduzida (42 ºC, 1 mmHg) resultando em um óleo marrom, o qual foi submetido a uma purificação em coluna de sílica gel empacotada com hexano, tendo como eluentes hexano e metanol (1:1). O produto resultante da purificação teve o solvente evaporado, resultando em 2,8 g de um óleo amarelo escuro. Rendimento: 90% baseado na acrilamida.

Dados de caracterizações - Infravermelho (Filme sobre KBr, cm^{-1}): 3329 (ν NH); 3198, 3181 (ν NH_2); 3016 (ν $CH_{aromático}$); 2928 (ν_{as} CH_2); 2847 (ν_s CH_2); 1668 (ν C=O) 1597, 1577, 1474, 1435 (ν C=C e ν C=N); 1150 (ν C-N); 764 (deformação angular γ - $CH_{piridina}$ ou β -anel). RMN ^1H (em $CDCl_3$), δ (ppm): 8,56–7,18 (4H; pir-H); 5,95 (2H, s; $NHCH_2CH_2C(=O)NH_2$); 3,92 (2H, s; pir-CH_2NH-); 2,92 (2H, t; *J* = 6,22 $NHCH_2CH_2C(=O)NH_2$); 2,42 (2H, t; *J* = 5,86; $NHCH_2CH_2C(=O)NH_2$). RMN ^{13}C (em CDCl3), δ (ppm): 175,13 ($NHCH_2CH_2C(=O)NH_2$); 158,90; 149,19; 136,48; 122,24; 122,03 ($C_{aromático}$); 54,43 (piridina-CH_2NH-); 44,96 ($NHCH_2CH_2C(=O)NH_2$); 35,44 ($NHCH_2CH_2C(=O)NH_2$).

3.3.5. Síntese e caracterização do 3-[(piridin-2-ilmetil)amino]propanoato de metila (L4)

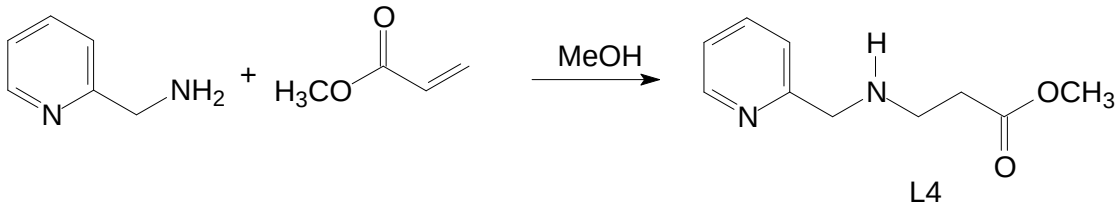


Figura 28. Rota sintética utilizada para o ligante L4

O composto L4 (Figura 28) foi obtido através da adição de 2-aminometilpiridina ao acrilato de metila conforme proposto por Rocha e colaboradores (2008). Em um balão de fundo redondo equipado com agitação magnética e banho de gelo, contendo 10 cm^3 (10,5 g, 96,7 mmol) de 2-aminometilpiridina, adicionou-se 9 cm^3 (8,32 g, 96,7 mmol) de acrilato de metila. A reação permaneceu em agitação por uma semana. Após este tempo, o meio reacional foi diluído em 50 cm^3 de diclorometano. Foram realizadas sucessivas lavagens da fase orgânica com uma solução saturada de NaCℓ. Foi adicionado Na_2SO_4 anidro à fase orgânica e após 15 minutos, a solução foi filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida à 50 ℃. O produto re sultante foi submetido a uma purificação em coluna de sílica gel empacotada com acetato de etila, tendo como eluente uma mistura de acetato de etila e metanol (percentual variou gradativamente sendo iniciada a purificação com 95 % de acetato de etila, seguida de 90 % e finalmente de 70%). O produto resultante da purificação teve o solvente evaporado, resultando em 8,4 g de um óleo amarelo escuro. Rendimento global: 44,8 %.

Dados de caracterizações - Infravermelho (KBr, cm^{-1}): 3296 (ν NH); 3011 (ν $CH_{aromático}$), 2922 (ν_{as} CH_2); 2845 (ν_s CH_2); 1593, 1435 (ν (C=O)O), 764 (γ -CHpiridina ou β -anel). RMN ^1H (em $CDCl_3$), δ (ppm): 8,55–7,16 (4H; pir-**H**); 3,93 (2H, s; pir-C**H₂**NH-); 3,69 (2H, s; $NHCH_2CH_2C(=O)OC\mathbf{H_3}$); 2,95 (2H, t; *J* = 6,23; $NHC\mathbf{H_2}CH_2C(=O)OCH_3$); 2,57 (2H, t; *J* = 6,23; $NHCH_2C\mathbf{H_2}C(=O)OCH_3$). RMN ^{13}C (em $CDCl_3$), δ (ppm): 172,41 ($NHCH_2CH_2\mathbf{C}(=O)OCH_3$); 159,07; 149,14; 136,46; 121,78; 121,13 ($C_{aromático}$); 54,59 (piridina-$\mathbf{C}H_2NH$-); 45,14 ($NH\mathbf{C}H_2CH_2C(=O)OCH_3$); 35,92 ($NHCH_2\mathbf{C}H_2C(=O)OCH_3$); 47,55 ($NHCH_2CH_2C(=O)O\mathbf{C}H_3$).

3.4. Síntese das sílicas organofuncionalizadas

3.4.1. Síntese das sílicas organofuncionalizada SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4

As sínteses das sílicas organofuncionalizadas SiL1 – SiL4 foram realizadas de maneira similar. Os ligantes L1 – L4 foram reagidos com o agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano na presença de metanol e, posteriormente, o intermediário formado em cada reação foi posto na presença do solvente tolueno e da sílica gel SiO_2, (sílica gel 60; 0,2 – 0,5 mm) previamente tratada termicamente numa estufa a 100 ºC por 12 horas. A Figura 29 apresenta as estruturas dos ligantes utilizados e as propostas estruturais das sílicas obtidas.

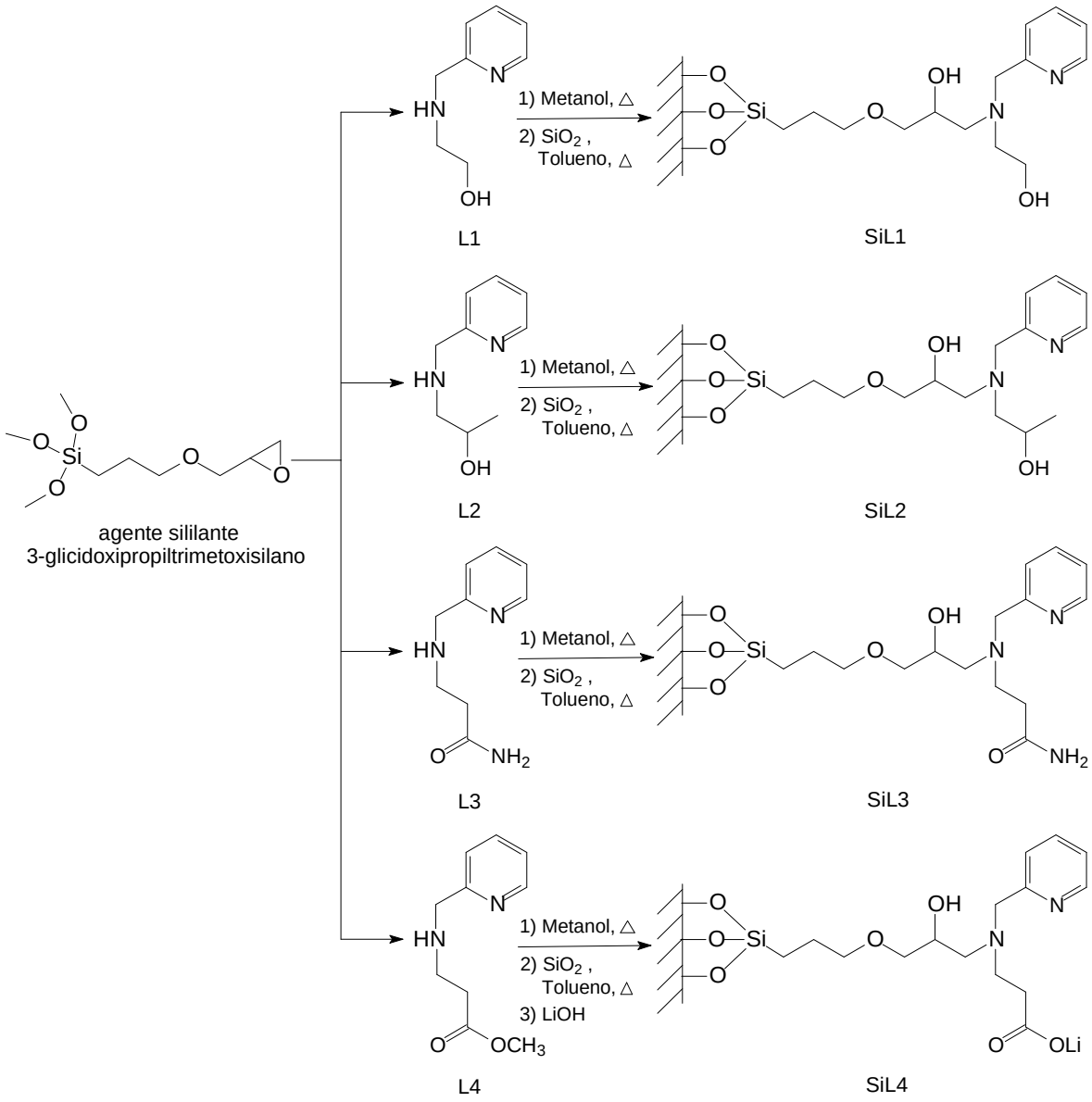


Figura 29. Síntese das sílicas organofuncionalizadas SiL1 – SiL4.

Como as sínteses são similares descreve-se a seguir o procedimento detalhado para a obtenção da sílica SiL1.

Primeiramente reagiu-se, em metanol (100 cm^3) o agente sililante 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (5,0 cm^3; 23 mmol) e o ligante L1 (3,4 g) em quantidade equimolar, segundo rota sintética apresentada na Figura 30. A mistura foi mantida sob agitação mecânica e aquecimento a 50 ℃, sob at mosfera de argônio por 72 horas (adaptado de MELO, 2008).

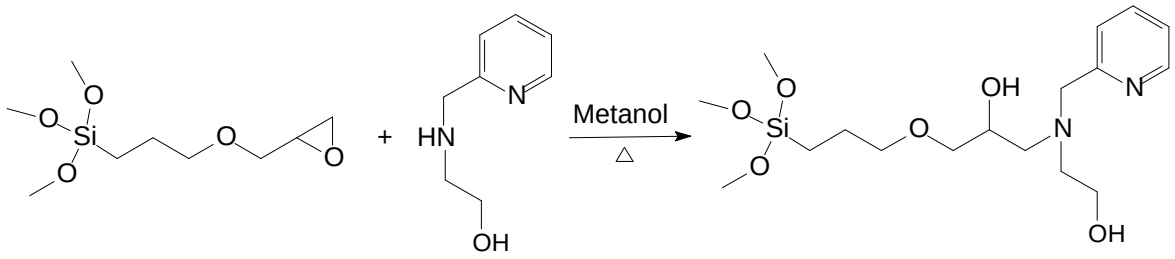


Figura 30. Rota sintética emprega na primeira etapa da síntese da sílica organofuncionalizada SiL1

A solução reacional resultante foi adicionada a uma suspensão de 12,5 g de sílica (SiO_2, sílica gel 60 0,2 – 0,5 mm) em 100 cm^3 de tolueno e mantida sob aquecimento, agitação mecânica e atmosfera de argônio seco durante 72 horas à temperatura de 50 ℃ (Figura 31).

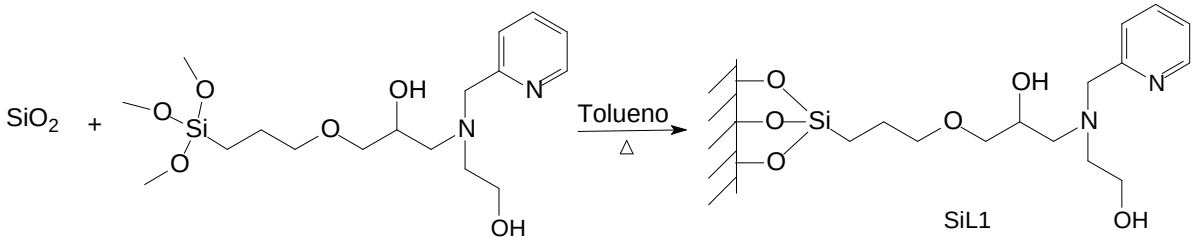


Figura 31. Rota sintética emprega na segunda etapa da síntese da sílica organofuncionalizada SiL1

Após este período, o sólido obtido foi filtrado em funil de placa porosa e lavado com etanol em extração Soxhlet por 72 horas. Posteriormente, secou-se o material, denominado SiL1, na estufa a 90 ℃ durante 24 horas, obtendo-se um sólido de coloração bege (Figura 32) e uma massa final de 12,7 g.

As fotos das sílicas obtidas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4, assim como as propostas estruturais, são mostrados na Figura 32.

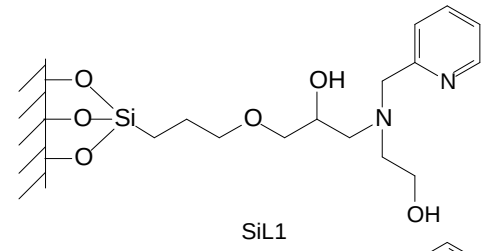
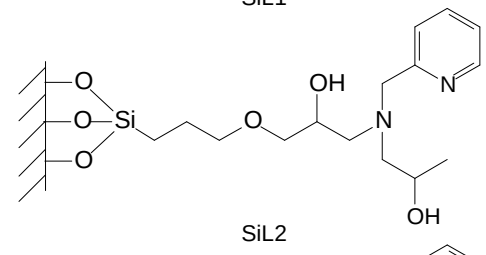
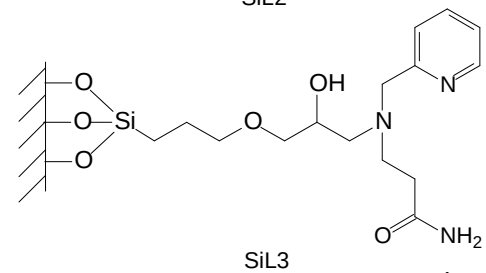
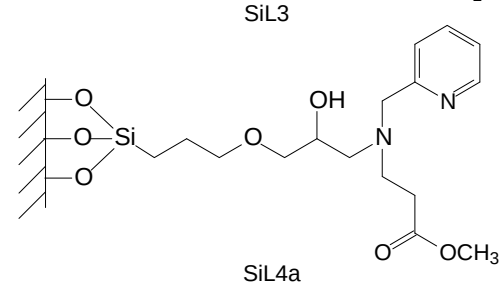
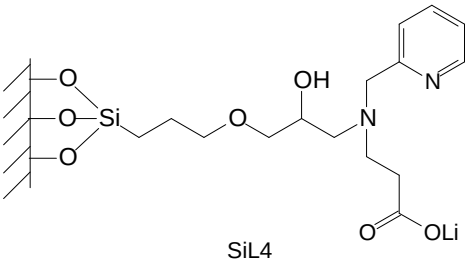
Complexos	Foto
 SiL1	
 SiL2	
 SiL3	
 SiL4a	
 SiL4	

Figura 32. Sílicas organofuncionalizadas SiL1-SiL4 com suas fotos e respectivas propostas estruturais.

3.4.2. Síntese dos compostos de ferro suportados em sílica

As sínteses dos compostos de ferro foram realizadas reagindo-se as sílicas organofuncionalizadas correspondentes com excesso de cloreto de ferro ($FeC\ell_3.6H_2O$) na presença de metanol como solvente reacional. Na Figura 33 são apresentadas as propostas para as estruturas dos complexos ancorados em sílica.

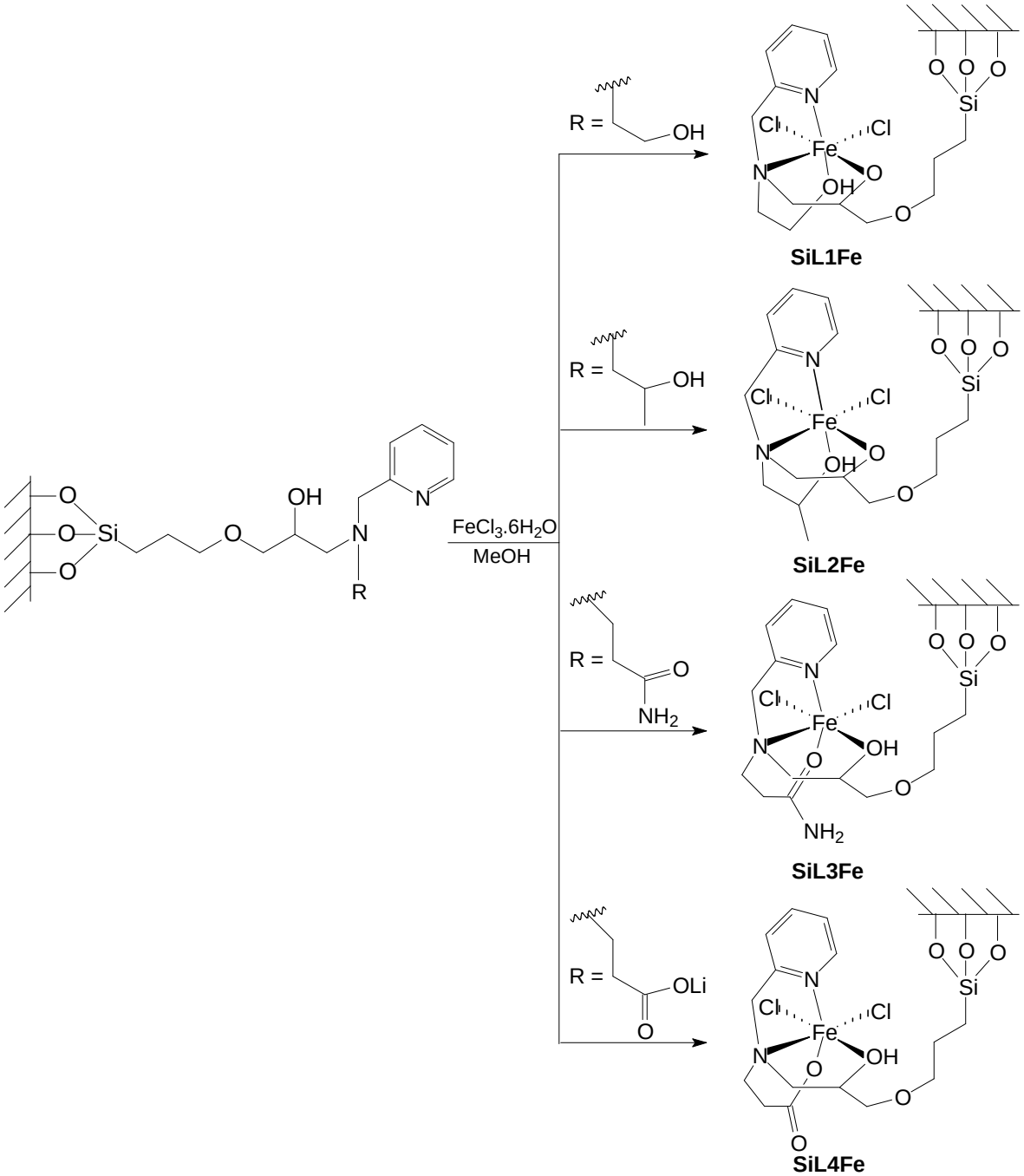


Figura 33. Síntese dos compostos de ferro ancorados em sílicas a partir das sílicas organofuncionalizadas.

Como as sínteses dos quatro compostos de ferro são similares descreve-se a seguir o procedimento detalhado para a obtenção do composto SiL1Fe, mostrado na Figura 34.

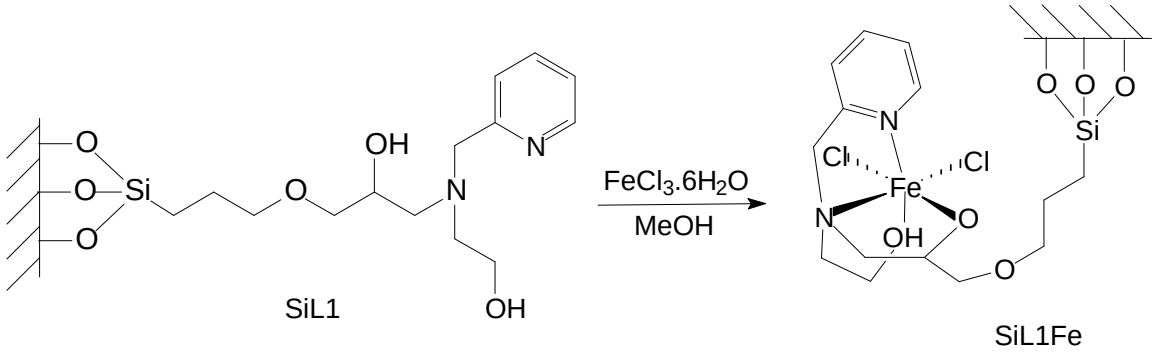


Figura 34. Rota sintética empregada para obtenção do composto de ferro SiL1Fe

A obtenção do composto de ferro SiL1Fe foi realizada reagindo-se a sílica SiL1 (10,0 g – G.I [*] = $3{,}65.10^{-4}$ $mol.g^{-1}$) com excesso de cloreto férrico (2,0 g de $FeC\ell_3.6H_2O$) em 50 cm^3 de metanol (Figura 34). A reação permaneceu sob agitação por 24 horas. Após este período o sólido obtido denominado SiL1Fe foi filtrado e lavado com etanol em extração Soxhlet por 72 horas. Posteriormente, secou-se o material (SiL1Fe) na estufa a 90 ℃ por um período de 24 horas. Foi obtido um sólido de coloração amarela, o qual pode ser observado na Figura 35.

As fotos dos complexos de ferro SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe assim como as respectivas propostas estruturais são mostrados na Figura 35.

[*] G.I = Grau de imobilização, calculado com base nos dados de análise elementar de CHN.

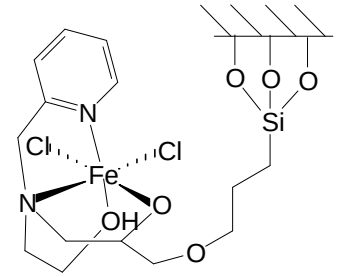
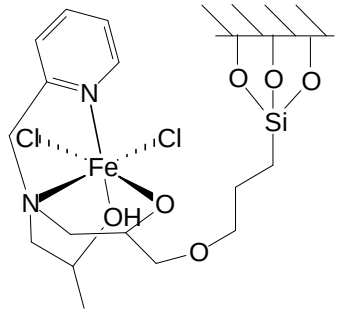
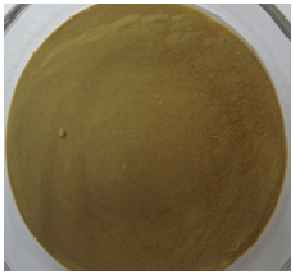
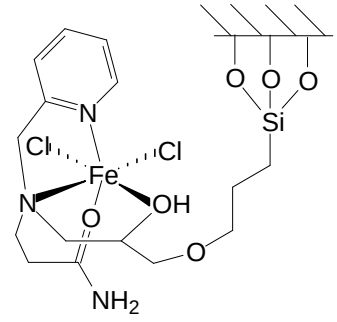
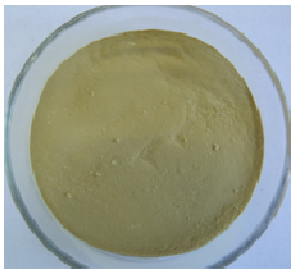
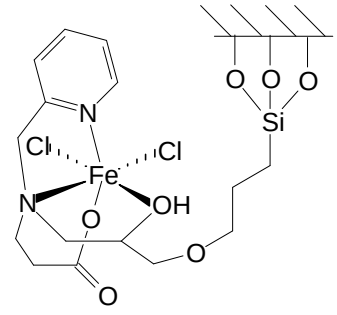
Complexos	Fotos
 **SiL1Fe**	
 **SiL2Fe**	
 **SiL3Fe**	
 **SiL4Fe**	

Figura 35. Propostas de estrutura para os complexos de ferro ancorados em sílicas com suas respectivas fotos.

3.5. Avaliação da atividade catalítica

Nesse item serão apresentados os protocolos experimentais de avaliação da atividade catalítica das reações de oxidação de hidrocarbonetos catalisadas pelos compostos de ferro suportados em sílica.

Os compostos de ferro sintetizados a partir das sílicas organofuncionalizadas foram testados frente à oxidação dos substratos cicloexano e cicloexeno, sendo empregados como catalisadores heterogêneos, utilizando-se como agentes oxidantes o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou o iodosilbenzeno (C_6H_5IO). As reações foram mantidas à temperatura constante de 25 ºC, utilizando-se um banho termostatizado Micro Química (MQBTC). As reações foram realizadas em acetonitrila (ou sem solvente em alguns dos testes com o iodosilbenzeno como oxidante) sendo mantidas em agitação por 24 horas; a razão molar catalisador:substrato:oxidante para cada teste realizado é apresentada na Tabela 19.

Tabela 19. Proporções entre catalisador:substrato:oxidante utilizada em cada teste.

Teste	catalisador:substrato:oxidante
Teste I	1:1000:1000
Teste II	5:1000:1000
Teste III	1:1000:100
Teste IV	5:1000:100
Teste V[a]	1:14000:100
Teste VI[a]	5:14000:100

[a] Condições sem solvente, em que o volume foi completado com o próprio substrato a ser testado.

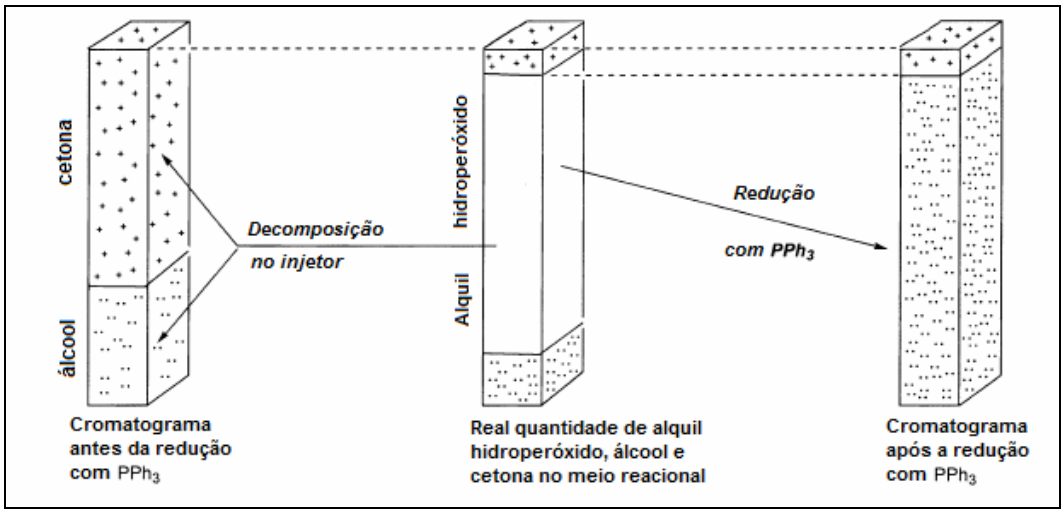
Para as reações com H_2O_2, após 24 horas de reação a solução foi centrifugada e em seguida retirada a solução sobrenadante. 50 μL desta solução foram adicionados a um vial contendo 450 μL do padrão interno 2-etilexanol na concentração de $7{,}0 \times 10^{-2}$ mol.dm^{-3} em acetonitrila para que os produtos de oxidação fossem quantificados por cromatografia gasosa (CG-FID).

Já as reações que utilizaram o iodosilbenzeno como oxidante, o meio

reacional além de centrifugado e de ser retirada a solução sobrenadante, o sólido remanescente foi lavado com acetonitrila (3x de 200 μL). As soluções das lavagens foram acrescidas à solução inicialmente retirada. Após isto, 50 μL desta solução foram adicionados a um vial contendo 450 μL do padrão interno 2-etilexanol na concentração de $7{,}0x10^{-2}$ $mol.dm^{-3}$ em acetonitrila.

A quantificação dos produtos de oxidação foi feita por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG-FID). Dentre os produtos formados na oxidação do cicloexano e cicloexeno há a formação dos correspondentes hidroperóxidos, os quais são instáveis em altas temperaturas, o que prejudica sua quantificação direta por este cromatógrafo. Estes compostos se decompõem principalmente nos álcoois e cetonas correspondentes. Devido a isso, fica difícil quantificar com precisão a quantidade de álcool e cetona que vieram diretamente da reação de oxidação ou que são provenientes da decomposição do hidroperóxido em uma única análise.

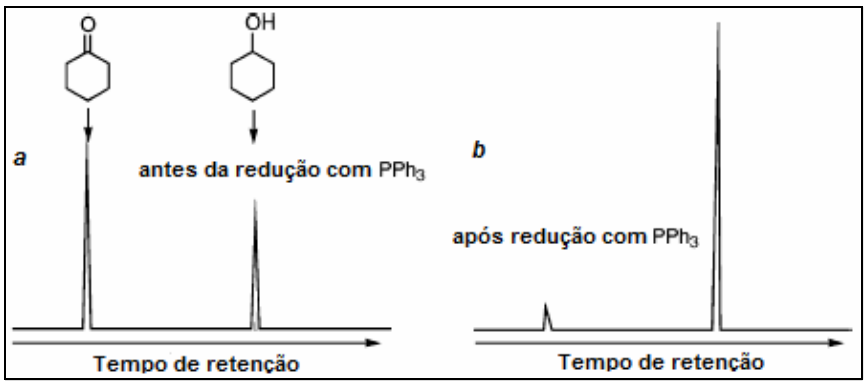
Este fato pode ser contornado baseado na comparação dos cromatogramas obtidos para a solução reacional antes e após o tratamento da amostra com trifenilfosfina (PPh_3). A trifenilfosfina é capaz de reduzir quantitativamente alquilperóxidos em seu álcool correspondente, como pode ser exemplificado na Figura 36 (SHUL'PIN, 2001).



Adaptado de SHUL'PIN, 2001
Figura 36. Análise cromatográfica da mistura obtida na oxidação do alcano.

Este método permite estimar as concentrações reais do hidroperóxido de

alquila, cetona e álcool presente na solução reacional após a oxidação de alcanos e alcenos. A Figura 37 apresenta um cromatograma típico que pode ser obtido deste tipo de mistura.



Adaptado de SHUL'PIN, 2001
Figura 37. Cromatograma típico de uma mistura de reação obtida na oxidação do cicloexano

Percebe-se que após a redução com PPh_3, o pico de cicloexanol aumenta enquanto a intensidade do pico de cicloexanona diminui, atestando que, a mistura na realidade contém hidroperóxido de cicloexila como o principal produto (quantidade de cicloexanol no cromatograma *b* corresponde à soma de hidroperóxido de cicloexila e cicloexanol realmente presente na mistura) e só uma pequena quantidade de cicloexanona (sua concentração real pode ser determinada no cromatograma *b*) (SHUL'PIN, 2001)

3.5.1. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexano

No estudo realizado para o cicloexano, os resultados de oxidação apresentados nesse trabalho foram interpretados da seguinte maneira:

- Cromatograma antes da adição de PPh_3: fornece a área da cicloexanona (A_{ona-a}) formada pela oxidação do cicloexano (A_{ona}) e a área da cicloexanona vinda da decomposição do hidroperóxido de cicloexila ($A_{ona/h}$); fornece ainda a área do álcool vindo da oxidação (A_{ol}) somado ao álcool proveniente da decomposição do hidroperóxido ($A_{ol/h-a}$).

- Cromatograma após a adição de PPh_3: fornece a área que representa a quantidade real de cicloexanona provinda da oxidação do cicloexano (A_{ona-b}) e a área das quantidades de cicloexanol vindo da oxidação (A_{ol}) somada a quantidade de cicloexanol proveniente da redução quantitativa do hidroperóxido de cicloexila a cicloexanol ($A_{ol/h-b}$).

A Figura 38 apresenta um cromatograma típico para o resultado de oxidação do cicloexano promovida pelos compostos SiL1Fe-SiL4Fe.

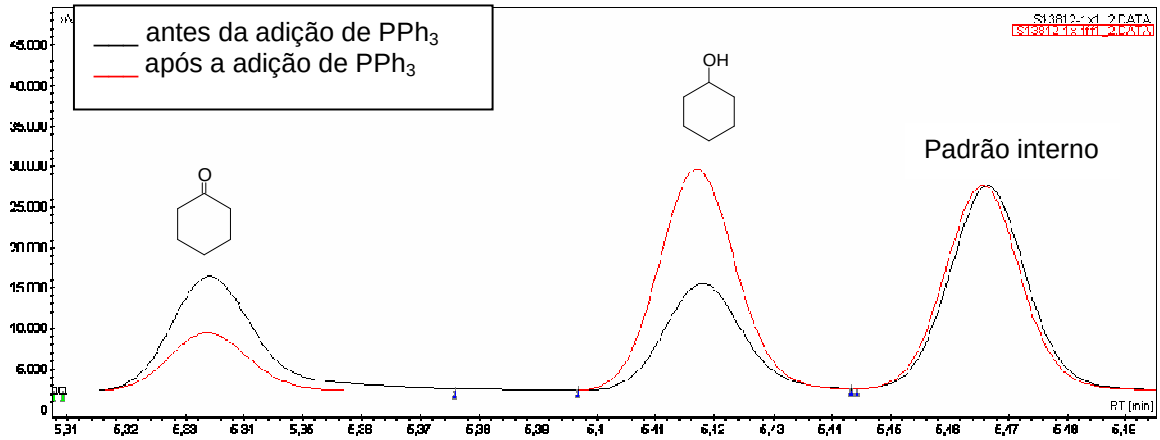


Figura 38. Cromatograma típico obtido após teste de oxidação do cicloexano

Como já foi dito a análise da quantidade de cetona, pode ser diretamente determinada pela razão de área entre o pico referente à cetona (do cromatograma após a adição de PPh_3) e o padrão interno. Já para quantificar o hidroperóxido de alquila e o álcool, é necessário realizar previamente um estudo para determinar a que razão o hidroperóxido se decompõe em cetona e álcool. Esta análise (de decomposição do hidroperóxido no cromatograma) forneceu que a razão de área entre o álcool proveniente da decomposição e a cetona de mesma origem é igual a 0,9 ($R_{álcool/cetona}$ = A / $A_{ona/h}$ = 0,9). Este valor foi, portanto, utilizado para se determinar que fração da área do pico referente ao álcool era proveniente da decomposição do hidroperóxido (LUBE, 2011). Dessa forma, abaixo são apresentadas as equações que foram utilizadas para se calcular as concentrações dos produtos de oxidação do cicloexano, como cicloexanona, cicloexanol e hidroperóxido de cicloexila.

Observação: em todas as análises trabalhou-se com a razão entre a área do

composto e a área do padrão interno (método do padrão interno - PI) para se eliminar possíveis erros analíticos.

- Razão de área de cicloexanona: $\mathbf{A_{ona\text{-}b} = A_{cicloexanona}}$
- Razão de área de cicloexanona proveniente da decomposição do hidroperóxido: $\mathbf{A_{ona/h} = A_{ona\text{-}a} - A_{ona\text{-}b}}$
- Razão de área de cicloexanol proveniente da decomposição de hidroperóxido: $\mathbf{A_{ol/h} = A_{ona/h} x 0,9}$
- Razão de área de hidroperóxido de cicloexila: $\mathbf{A_{hidroperóxido} = A_{ona/h} + A_{ol/h}}$
- Razão de área de cicloexanol: $\mathbf{A_{cicloexanol} = A_{ol/h\text{-}b} - A_h}$

A partir desses resultados, as reais concentrações de cicloexanol e cicloexanona foram calculadas com base na equação obtida da curva de calibração construída:

- [cicloexanol] = 0,01267 $mol.L^{-1} x(A_{cicloexanol})$ – 0,000143 $mol.L^{-1}$ (Figura 20);

  [cicloexanona] = 0,01431 $mol.L^{-1} x(A_{cicloexanona})$ – 0,000139 $mol.L^{-1}$ (Figura 21).

Com relação ao meio reacional para os testes, o mesmo foi preparado considerando-se o grau de imobilização de cada catalisador para que a parte orgânica existente em cada um estivesse numa concentração de 7.10^{-4} $mol.dm^{-3}$ ou $3,5.10^{-3}$ $mol.dm^{-3}$. Utilizou-se acetonitrila como solvente e o substrato cicloexano na concentração 7.10^{-1} $mol.dm^{-3}$ (1000 equivalentes em relação ao catalisador) e o agente oxidante, H_2O_2 nas concentrações de 7.10^{-2} ou 7.10^{-1} $mol.dm^{-3}$ (respectivamente, 100 e 1000 equivalentes em relação ao catalisador) e 7.10^{-2} $mol.dm^{-3}$ para o agente oxidante iodosilbenzeno (100 equivalentes em relação ao catalisador).

Para a avaliação da oxidação do cicloexano foi adicionado em um frasco vial, equipado com agitação magnética e banho termostatizado em 25 ℃, o catalisador, a acetonitrila e o agente oxidante (H_2O_2 29,4% ou Iodosilbenzeno – C_6H_5IO) de forma que a solução resultante seja uma mistura de 10,0 cm^3 contendo 1 ou 5 equivalentes molares de complexo, 1000 equivalentes molares do substrato cicloexano e 1000

equivalentes molares de oxidante H_2O_2. A avaliação catalítica também foi realizada com 100 equivalentes dos oxidantes H_2O_2 e iodosilbenzeno. Após a preparação da solução, o frasco vial foi lacrado e mantido em agitação por 24 horas.

Para a análise dos produtos de oxidação $5{,}0.10^{-2}$ cm^3 foram amostrados do meio reacional e adicionados à $4{,}5.10^{-1}$ cm^3 de uma solução de 2-etilexanol $7{,}0.10^{-4}$ mol/dm^3, usado como padrão interno. A solução resultante foi analisada em duplicata em um cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama. Para os testes que utilizam o H_2O_2 como oxidante as análises foram realizadas antes e depois da adição de trifenilfosfina, $(C_6H_5)_3P$, reagente que reduz hidroperóxidos orgânicos aos alcoóis correspondentes (SHUL'PIN, 2002).

3.5.2. Avaliação da atividade catalítica na oxidação do cicloexeno

O estudo realizado para o cicloexeno, foi feito de maneira similar ao descrito para o cicloexano. A Figura 39 apresenta um cromatograma típico dos produtos de oxidação do cicloexeno formados antes e após a adição de trifenilfosfina.

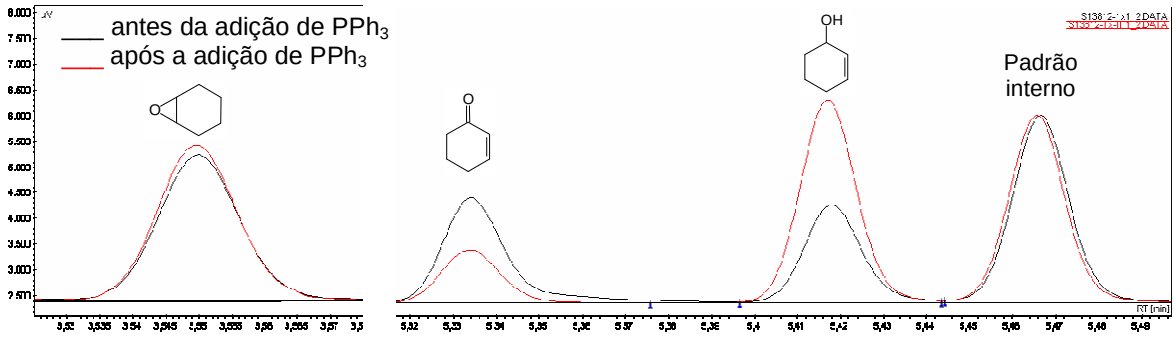


Figura 39. Cromatograma típico obtido para o estudo de oxidação do cicloexeno

Esta metodologia, como dito anteriormente é muito útil para quantificar com precisão a concentração real dos respectivos álcoois, cetonas e hidroperóxidos. Entretanto a quantificação do composto 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano, foi calculada diretamente pelas razões de área do composto *versus* padrão interno, utilizando-se a equação obtida na curva analítica construída para tal composto (LUBE, 2011). Da mesma forma, utilizou-se também equação obtida da curva construída para a

quantificação do cicloex-2-en-1-ol. As equações obtidas são as apresentadas abaixo:

- [cicloex-2-en-1-ol] = 0,0145 $mol.L^{-1}x(A_{ol}/A_{PI})$ – 0,0002 $mol.L^{-1}$ (Figura 22);
- [7-oxabiciclo[4,1,0]heptano] = 0,0144 $mol.L^{-1}x(A_{ep}./A_{PI})$ + 0,0001 $mol.L^{-1}$ (Figura 23).

Como não foi possível a construção da curva analítica para quantificação da cicloex-2-en-1-ona, os cálculos de concentração foram estimados levando-se em consideração a resposta analítica do equipamento para a curva construída para o cicloex-2-en-1-ol.

Com relação ao teste de oxidação do cicloexeno o procedimento foi semelhante ao procedimento da oxidação do cicloexano, apenas os volumes do substrato e solvente sofreram uma pequena alteração devido à diferença de densidade do cicloexeno em relação ao cicloexano.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos compostos orgânicos

4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos ligantes L1-L4, apresentados na Figura 40, confirmam a presença do anel aromático, o qual é verificado pelas vibrações características do esqueleto do anel (C=C, C=N) próximo a 1593, 1576, 1476 e 1435 cm^{-1}. O padrão de absorção da deformação angular fora do plano de C–H (γ-CH) e de deformação angular do anel (β-anel) dos heteroaromáticos é determinado pelo número de átomos de hidrogênio adjacentes que se deformam em fase. As absorções de deformação angular fora do plano de C–H e do anel para piridinas 1,2-dissubstituídas encontram-se próximo a 762 cm^{-1}(SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). A presença de grupos metilênicos é confirmada pelo aparecimento do estiramento de C-H alifáticos em 2926 e 2850 cm^{-1}. Na região de 3012 cm^{-1} é observada, em todos os espectros, a banda de deformação axial de C-H aromático.

Os espectros de infravermelho dos ligantes L1 e L2 (Figura 40) possuem uma banda próxima a 3300 cm^{-1}, característica de deformação axial de –OH. Seria esperada a observação da vibração N-H de amina secundária para estes ligantes assim como foi observado para os ligantes L3 e L4 (3329 e 3296 cm^{-1}, respectivamente). Provavelmente esta se encontra encoberta pela vibração do grupo –OH. Em 1053 cm^{-1}, o espectro de L1 apresenta uma banda característica de álcool primário, presente na proposta de sua estrutura, enquanto L2 apresenta uma banda em 1113 cm^{-1} característica de álcool secundário (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

O espectro de L3 mostra em 1668 cm^{-1} uma banda característica do estiramento C=O de carbonila de amida e em 3329 e 3180 cm^{-1} duas bandas decorrentes do estiramento da ligação N-H da amida. Já o ligante L4 apresenta em 1593 e em 1435 cm^{-1} duas bandas decorrentes do estiramento da ligação O⎓C⎓O do

éster, além de uma banda em 1732 cm^{-1} característica de estiramento C=O de carbonila.

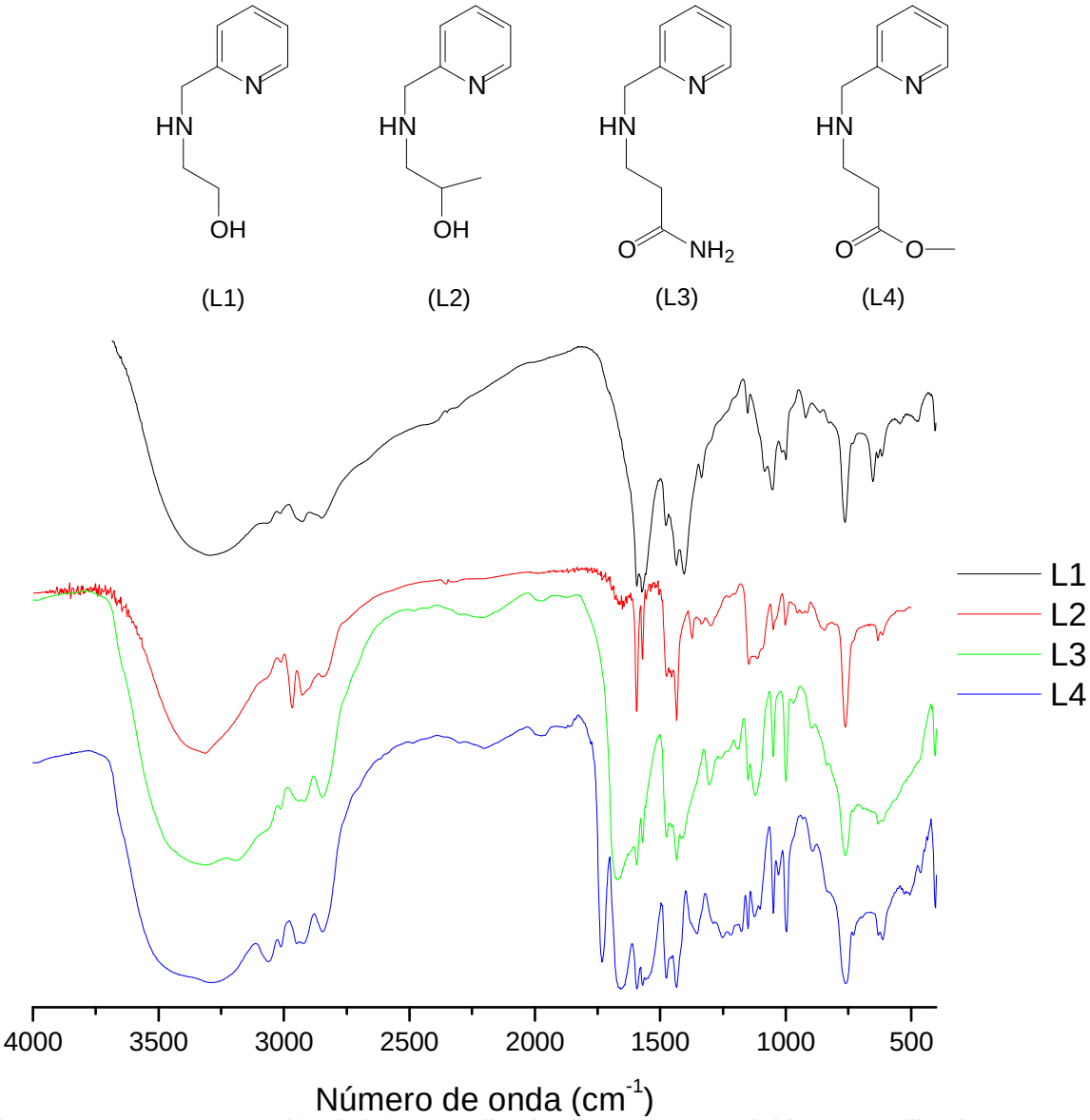


Figura 40. Espectro na região do infravermelho dos ligantes L1-L4 obtido em pastilha de KBr

Os dados das análises dos espectros de infravermelho para os ligantes L1, L2, L3 e L4 são encontrados na Tabela 20.

Tabela 20. Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho dos ligantes L1, L2, L3 e L4.

Atribuição	Absorção cm^{-1}			
	L1	**L2**	**L3**	**L4**
ν OH	3296	3315		
ν C=C; ν C=N	*1593, 1574, 1477, 1435*	*1593, 1574, 1477, 1435*	*1593, 1574, 1477, 1435*	*1593, 1574, 1477, 1435*
$\nu CH_{aromático}$	*3015*	*3012*	*3011*	*3011*
$\nu_{as}CH_2$ e ν_sCH_2	*2926, 2850*	*2926, 2847*	*2928, 2847*	*2922, 2845*
νCH_3		*2966*		*2949*
ν C-N	*1151*	*1148*	*1150*	*1149*
γ-CH; β-anel	*764*	*764*	*760*	*762*
ν C-O	*1053* [a]	*1113* [b]		
ν NH			*3329*	*3296*
ν NH_2 amida			*3198, 3180*	
ν C=O			*1668* [c]	*1732* [d]
ν_s e ν_{as}				*1593, 1435*

[a] Deformação axial de C-O de alcoóis primários; [b] Deformação axial de C-O de alcoóis secundários;
[c] Estiramento C=O de carbonila de amida; [d] Estiramento C=O de carbonila de ésteres;

4.1.2. Espectroscopia de RMN ^{1}H e ^{13}C

Os espectros de RMN ^{1}H dos ligantes L1, L2, L3 e L4 foram realizados em clorofórmio deuterado e são apresentados na Figura 41.

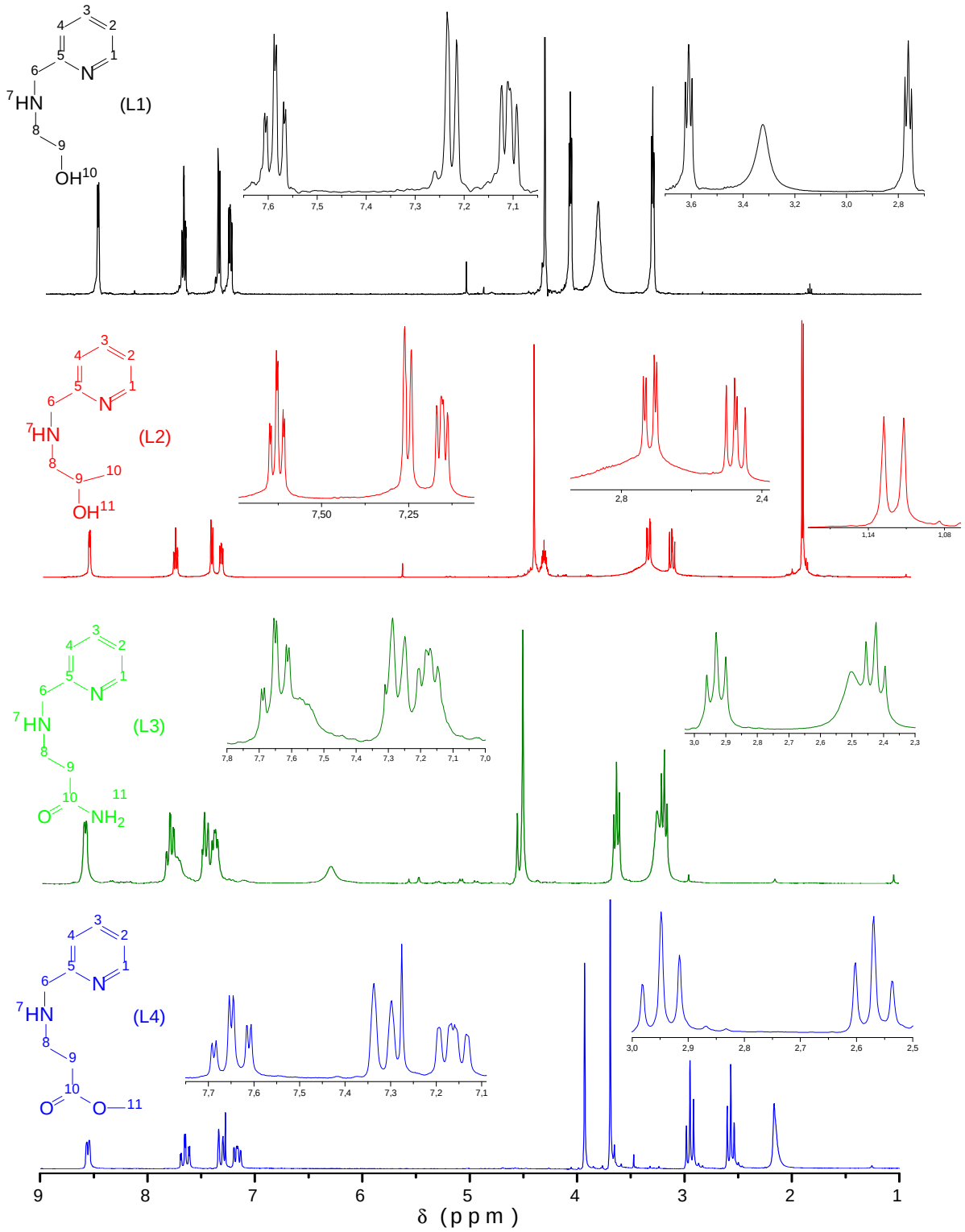


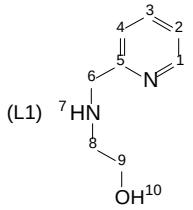
Figura 41. Espectro de RMN ^{1}H para os ligantes L1, L2, L3 e L4 em $CDCl_3$

O espectro de RMN ^{1}H do ligante L1 (Figura 41) apresenta os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos entre 8,47 e 7,11 ppm. O hidrogênio do metileno 6 é observado como um simpleto em 3,87 ppm. O tripleto em 3,61 ppm refere-se aos hidrogênios do carbono metilênico 9. O sinal referente aos hidrogênios 8, observado em 2,76 ppm é visto como um tripleto. Observa-se também um simpleto alargado em 3,32 ppm, atribuído ao hidrogênio N-H. Este perfil alargado evidencia a baixa velocidade de troca do hidrogênio N-H com o meio (SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000). Em 5,47 observa-se um simpleto, o qual é atruibuído à presença de diclorometano residual (GOTTLIEB et al, 1997).

O espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante L1, apresenta oito sinais, sendo que os carbonos aromáticos (1, 2, 3 e 4) encontram-se entre 156 e 122,6 ppm. Os sinais dos carbonos secundários, carbonos 6, 8 e 9, encontram-se no espectro de RMN ^{13}C (APT) na região de 59 a 50 ppm, enquanto o quaternário 5 encontra-se em 156 ppm.

Os dados do espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C para o ligante L1 são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Dados para espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C para o ligante L1

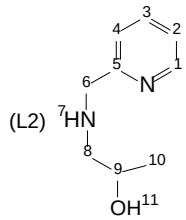
Atribuição	Hidrogênio				Carbono
(L1) 	$\delta_{observado}$ (ppm)	Multiplicidade	$J_{observado}$ (Hz)	Número de hidrogênios	$\delta_{observado}$ (ppm)
1	8,47	Multipleto	-	1	149
2	7,11	Duplo dupleto	J_{2-3} = 7,69 ; J_{2-1} = 4,40	1	122,8
3	7,59	Duplo tripleto	$J_{3-2} = J_{3-4}$ = 7,69 J_{3-1} = 1,46	1	137
4	7,23	Dupleto	J_{4-3} = 7,69	1	122,6
5	-	-	-	-	156
6	3,87	Simpleto	-	2	50
7	3,32	Simpleto	-	1	-
8	2,76	Tripleto	J_{8-9} = 5,27	2	53
9	3,61	Tripleto	J_{9-8} = 5,27	2	59

O espectro de RMN ^{1}H do ligante L2 (Figura 41) apresenta entre 8,54 e 7,15 ppm os picos referentes aos hidrogênios aromáticos, os quais ocupam as posições 1, 2, 3 e 4, do anel, observados como um multipleto, duplo dupleto, duplo tripleto e dupleto, respectivamente. Em 3,91 ppm observa-se um simpleto, o qual é atribuído aos hidrogênios do metileno ligado ao anel (6). O multipleto referente ao hidrogênio do carbono terciário alifático (9) é visto na região de 3,84 a 3,77 ppm. Dois duplos dupletos são observados em 2,74 e 2,71 ppm, sendo atribuídos aos hidrogênios do metileno ligado à amina alifática (8). Este comportamento pode ser atribuído à uma possível ligação de hidrogênio entre a amina alifática e o grupo O-H, o que impede a rotação da molécula, tornando o ambiente químico dos hidrogênios 8 e 8' diferentes. Os hidrogênios do grupo metila (10) apresentam-se como um dupleto em 1,13 ppm. Diferente de L1, no espectro de L2 não se observa o sinal referente ao hidrogênio do grupo –NH.

O espectro de RMN ^{13}C (APT) para o ligante L2 apresenta nove sinais, sendo que os carbonos aromáticos encontram-se entre 159,52 e 122,06 ppm. Os sinais dos carbonos 5, 6 e 8 podem ser observados em 159,52; 54,57 e 56,73, respectivamente, enquanto que os demais sinais, referentes ao carbono 9 e o carbono primário 10, encontram-se em intensidades positivas em 65,63 e 20,38, respectivamente.

Os dados do espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Dados para espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C para o ligante L2

Atribuição	Hidrogênio				Carbono
	$\delta_{observado}$ (ppm)	Multiplicidade	$J_{observado}$ (Hz)	Número de hidrogênios	$\delta_{observado}$ (ppm)
1	8,54	Multipleto	-	1	149,16
2	7,15	Duplo dupleto	J_{2-3} = 7,69 J_{2-1} = 4,76	1	122,06
3	7,63	Duplo tripleto	$J_{3-2} = J_{3-4}$ = 7,69 J_{3-1} = 1,83	1	136,59
4	7,26	Dupleto	J_{4-3} = 7,69	1	122,28
5	-	-	-	-	159,52
6	3,91	Simpleto	-	2	54,57
8	2,74	Duplo dupleto	$J_{8-8'}$ = 12,08 J_{8-9} = 2,23	1	56,73
8’	2,71	Duplo dupleto	$J_{8'-8}$ = 12,08 $J_{8'-9}$ = 9,52	1	
9	3,81	Multipleto	-	1	65,63
10	1,13	Dupleto	J_{10-9} = 6,22	3	20,38

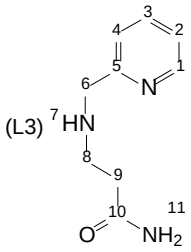
Os dados obtidos do espectro de RMN ^{1}H do ligante L3 (Figura 41) mostram sinais referentes aos hidrogênios aromáticos na região entre 8,56 e 7,18 ppm. O hidrogênio do metileno 6 é observado como um simpleto em 3,92 ppm. O tripleto em 2,92 e 2,42 ppm referem-se aos hidrogênios dos carbonos metilênicos 8 e 9, respectivamente. Diferente dos demais ligantes o ligante L3 apresenta um simpleto alargado em 5,95 ppm, atribuído aos hidrogênios -NH_2 (SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000).

O espectro de RMN ^{13}C para o ligante L3, apresenta nove sinais, sendo que os carbonos aromáticos (1, 2, 3 e 4) encontram-se entre 158,90 e 122,03 ppm. Os sinais dos carbonos quartenários e terciário, carbonos 5 e 10 encontram-se no espectro de RMN ^{13}C em 158,90 e 175,13 ppm. Os sinais dos carbonos alifáticos 6,

8 e 9 foram observados em 54,43; 44,96 e 35,44 ppm, respectivamente.

Os dados do espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C para o ligante L3 são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Dados para espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C para o ligante L3

Atribuição	Hidrogênio				Carbono
	$\delta_{observado}$ (ppm)	Multiplicidade	$J_{observado}$ (Hz)	Número de hidrogênios	$\delta_{observado}$ (ppm)
1	8,56	Dupleto	$J_{1-2} = 4,80$	1	149,19
2	7,18	Duplo dupleto	$J_{2-3} = 7,22$ $J_{2-1} = 4,80$	1	122,03
3	7,62	Duplo tripleto	$J_{3-2} = J_{3-4} = 7,22$ $J_{3-1} = 1,70$	1	136,48
4	7,25	Dupleto	$J_{4-3} = 7,22$	1	122,24
5	-	-	-	-	158,90
6	3,92	Simpleto	-	2	54,43
8	2,92	Tripleto	$J_{8-9} = 6,15$	2	44,96
9	2,42	Tripleto	$J_{9-8} = 6,15$	2	35,44
10	-	-	-	-	175,13
11	5,95	Simpleto	-	2	-

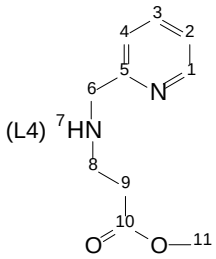
O ligante L4 apresenta em seu espectro de RMN ^{1}H (Figura 41) entre 8,55 e 7,16 ppm os picos referentes aos hidrogênios aromáticos. Em 3,93; 2,95 e 2,57 ppm os sinais – observados como simpleto, tripleto e tripleto – são atribuídos aos hidrogênios metilênicos 6, 8 e 9. Os hidrogênios do grupo metila (11) apresentam-se como um simpleto em 3,69 ppm. Em 2,17 observa-se um simpleto, o qual é atruibuído à presença de acetona residual da limpeza (GOTTLIEB et al, 1997).

O espectro de RMN ^{13}C para o ligante L4 apresenta dez sinais, sendo que os carbonos aromáticos encontram-se entre 159,07 e 121,13 ppm. Os sinais dos carbonos 6, 8 e 9 podem ser observados em 154,59; 45,14 e 35,92, respectivamente, enquanto que os demais sinais, referentes ao carbono 10 e 11,

encontram-se em 172,41 e 47,55 ppm, respectivamente.

Os dados do espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C de L4 são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Dados para espectro de RMN ^{1}H e ^{13}C para o ligante L4

Atribuição	Hidrogênio				Carbono
	$\delta_{observado}$ (ppm)	Multiplicidade	$J_{observado}$ (Hz)	Número de hidrogênios	$\delta_{observado}$ (ppm)
1	8,55	Dupleto	$J_{1-2} = 4,40$	1	149,55
2	7,16	Duplo dupleto	$J_{2-3} = 7,31$ $J_{2-1} = 4,40$	1	122,18
3	7,65	Duplo tripleto	$J_{3-2} = J_{3-4} = 7,31$ $J_{3-1} = 1,70$	1	136,69
4	7,32	Dupleto	$J_{4-3} = 7,31$	1	122,39
5	-	-	-	-	159,85
6	3,93	Simpleto	-	2	55,26
8	2,95	Tripleto	$J_{8-9} = 6,23$	2	44,97
9	2,57	Tripleto	$J_{9-8} = 6,23$	2	34,92
10	-	-	-	-	173,32
11	3,69	Simpleto	-	3	51,83

4.2. Caracterização das sílicas organofuncionalizadas e dos respectivos compostos de ferro suportados em sílica

4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi de grande auxílio para se verificar que os grupos orgânicos haviam sido incorporados na superfície da sílica, e então, a partir dos resultados obtidos, pode-se comparar o espectro da sílica SiO_2 utilizada para a preparação dos ligantes ancorados (SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4) e posteriormente dos catalisadores heterogêneos obtidos (SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe). Pode-se observar que os espectros obtidos para as sílicas organofuncionalizadas e catalisadores heterogêneos (Figura 42) apresentam uma grande semelhança com o espectro da sílica pura, devido à grande quantidade dessa substância na constituição dos mesmos. Entretanto, os espectros revelam a presença de bandas de baixa intensidade relacionadas a carbonos alifáticos na região entre 2874 a 2972 cm^{-1}, o que indica a presença dos grupos orgânicos ancorados na superfície da sílica. Observam-se ainda bandas na região entre 1440 e 1595 cm^{-1} relacionadas às vibrações das ligações C=C; C=N do anel aromático presente nos ligantes (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Como a presença da sílica em relação aos grupos orgânicos é muito maior, algumas bandas características dos ligantes provavelmente foram encobertas pelas bandas intensas atribuídas à mesma. Na região entre 3350 e 3450 cm^{-1} estão localizados os estiramentos dos grupos hidroxila dos silanóis, em ligações de hidrogênio entre si, e também de moléculas de água adsorvidas à superfície da sílica através de ligações de hidrogênio. A presença de água pode ser confirmada através da banda em 1630 cm^{-1}, referente às deformações de moléculas de água ligadas à estrutura inorgânica. A banda intensa na região entre 1018 e 1100 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos dos grupos siloxanos (Si-O-Si) internos à rede inorgânica. Uma banda fraca observada nos espectros na região entre 950 e 970 cm^{-1} refere-se à deformação dos grupos Si-OH livres na superfície da rede inorgânica (PARIDA *et* al, 2006; JAL et al., 2004). Outra banda de intensidade média foi observada em aproximadamente 800 cm^{-1} e está associada ao estiramento Si-C e ao estiramento simétrico Si-O-Si. Observa-se ainda em todos os

espectros a presença de uma banda em torno de 480 cm^{-1} que é atribuído à deformação δ O-Si-O (PRADO e FARIA, 2005; PRADO e AIROLDI, 2001; JAL et al., 2004).

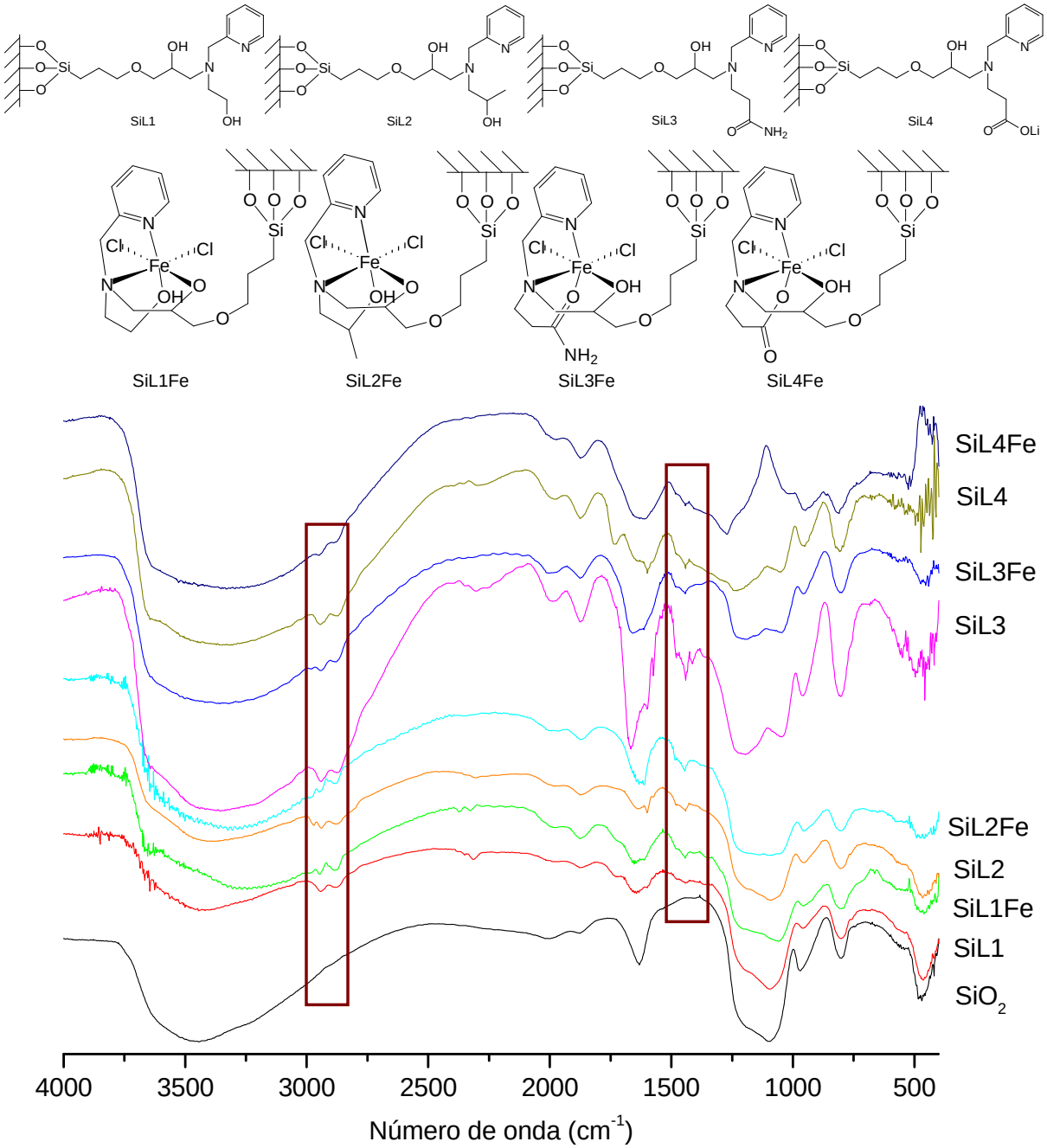


Figura 42. Espectros de infravermelho obtidos em pastilha de KBr para a sílica SiO_2 e para as sílicas organofuncionalizadas: SiL1, SiL1Fe, SiL2, SiL2Fe, SiL3, SiL3Fe, SiL4 e SiL4Fe. Em destaque as bandas dos ligantes orgânicos.

Na Tabela 25 são apresentados os principais dados da análise dos espectros de infravermelho para as sílicas SiO_2, SiL1, SiL1Fe, SiL2, SiL2Fe, SiL3, SiL3Fe,

SiL4 e SiL4Fe.

Tabela 25. Principais absorções observadas no espectro de infravermelho das sílicas: SiO_2, SiL1, SiL1Fe, SiL2, SiL2Fe, SiL3, SiL3Fe, SiL4 e SiL4Fe.

Atribuição / ν (cm^{-1})	**SiO_2**	**SiL1**	**SiL1Fe**	**SiL2**	**SiL2Fe**	**SiL3**	**SiL3Fe**	**SiL4**	**SiL4Fe**
$\nu_{as}CH_2$	2940	2940	2947	2972 2940	2940	2941	2945	2943	2955
ν_sCH_2	2874	2874	2884	2877	2876	2878	2878	2884	2891
ν C=C; ν C=N	1441 1476	1441 1476	1443 1480	1441 1479 1574	1450 1483	1440 1462 1574	1443 1460 1480	1443 1479	1437 1595
ν OH	3441	3441	3404	3412	3341	3427	3414	3431	3446
ν_{as} Si-O-Si	1096	1096	1057	1099	1099	1041	1049	1053	1018
ν Si-OH	957	957	955	959	953	957	955	951	951
ν Si-C e ν_s Si-O-Si	801	801	802	799	800	810	806	808	810
δ O-Si-O	463	463	461	470	472	457	473	473	500

Portanto, a análise de infravermelho foi a primeira caracterização importante das sílicas organofuncionalizadas que indicou a ocorrência da funcionalização, pois comparando-se o espectro da sílica pura com as demais, observa-se o surgimento de bandas que caracterizam a parte orgânica ancorada na superfície da sílica.

4.2.2. Ressonância Magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C

A análise de RMN de ^{29}Si e ^{13}C foi realizada para todas as sílicas organofuncionalizadas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4, assim como a análise de RMN ^{29}Si foi feita para sílica gel SiO_2. A Figura 43 mostra o espectro de RMN ^{29}Si da sílica gel.

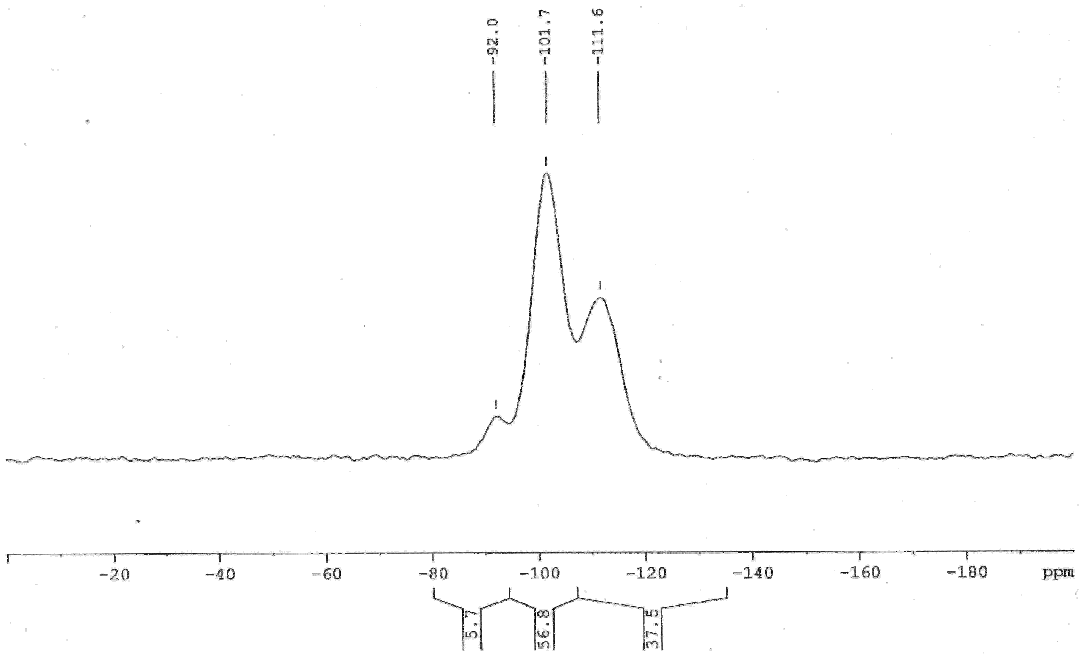


Figura 43. Espectro de RMN ^{29}Si para a sílica gel SiO_2

A sílica gel SiO_2 apresenta três sinais, em -92,0; -101,7 e -111,6 ppm, que são característicos da presença de sítios Q2, Q3 e Q4, respectivamente (JAL et al., 2004; CHUANG et al., 1993). Uma representação dos sítios Q é mostrada na Figura 44, em que é possível observar que o sítio Q2 é característico dos grupos $SiO_2(OH)_2$; o sítio Q3 de grupos $SiO_3(OH)$ e o sítio Q4 é característicos dos grupos SiO_4.

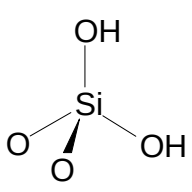
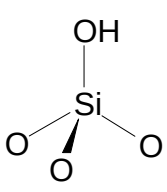
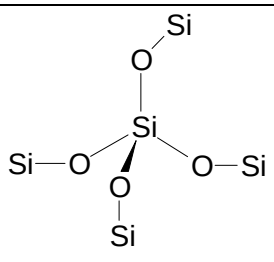
Sítios	**Q2**	**Q3**	**Q4**
Representação			

Figura 44. Sítios Q2, Q3 e Q4

O espectro de RMN ^{29}Si da sílica SiL1 mostrado na Figura 45 apresenta os sinais característicos dos sítios Q2, Q3 e Q4, situados em -92, -102,3 e -111,4 ppm respectivamente. Ressalta-se que o sinal do sítio Q2 aparece pouco intenso indicando a grande diminuição dos grupos silanóis presentes na sílica devido à ligação da mesma com a molécula orgânica incorporada na formação da sílica SiL1 a partir da sílica gel. Além disso, a intensidade relativa do sinal Q3 frente ao Q4 também diminui, o que também indica uma menor presença da espécie Si-OH.

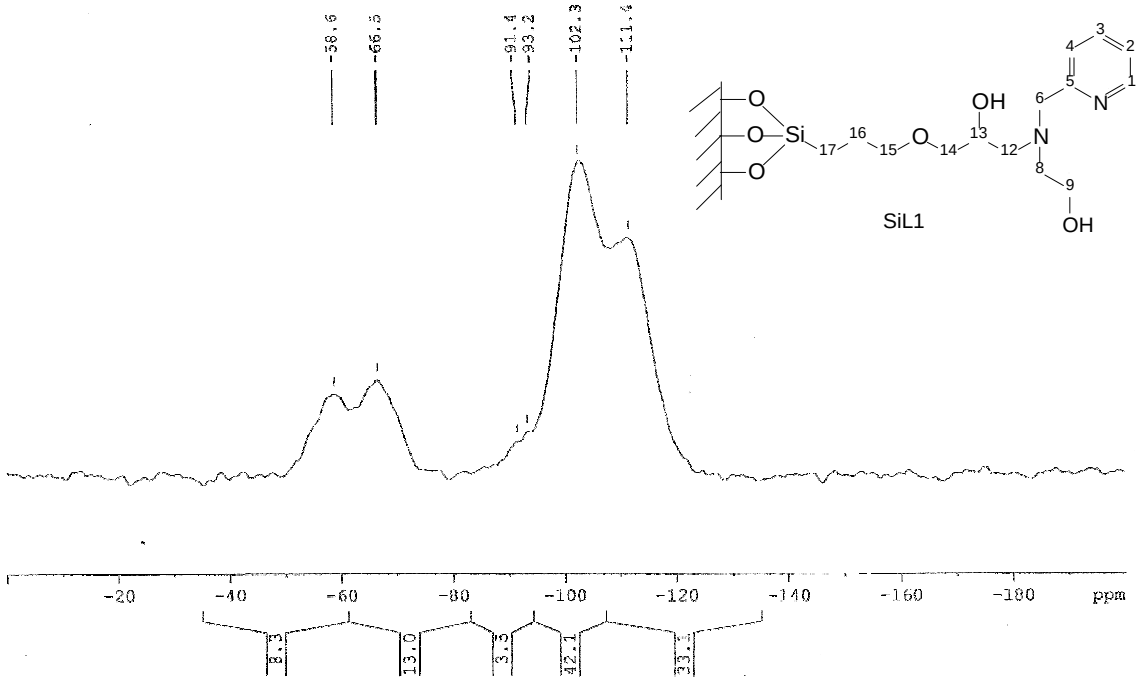


Figura 45. Espectro de RMN ^{29}Si para a sílica SiL1

Além dos sinais característicos da sílica, também foi possível observar para SiL1 sinais na região de -55 a -70 ppm, que são característicos de interação Si–C. Estes sinais são chamados T2 e T3 e são respectivamente relativos aos grupos $SiO_2(OH)(CH_2\text{-}R)$ e $SiO_3(CH_2\text{-}R)$ (CHUANG et al., 1993). Uma representação destes grupos é mostrada na Figura 46.

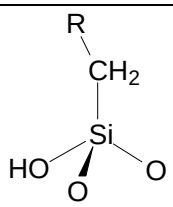
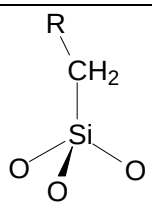
Sítios	**T2**	**T3**
Representação		

Figura 46. Sítios T2 e T3.

As sílicas SiL2, SiL3 e SiL4 apresentaram comportamento semelhante à sílica SiL1, como pode ser visto na Figura 47

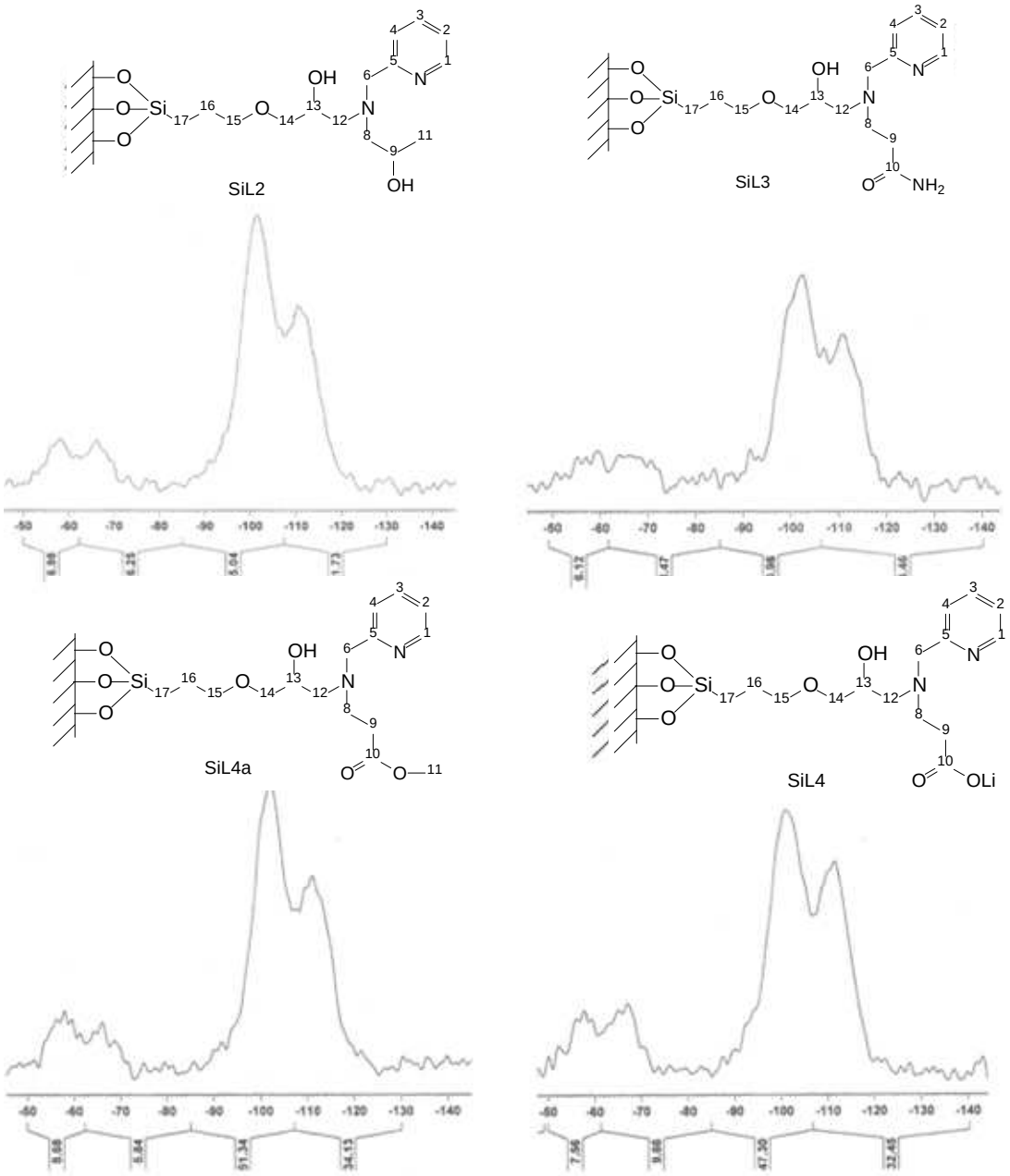
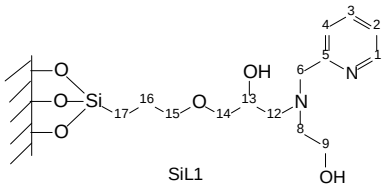
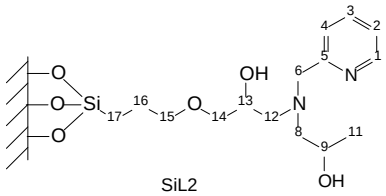
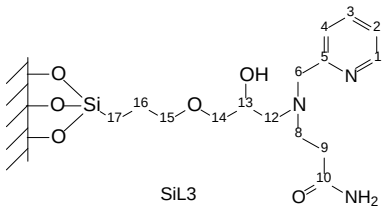
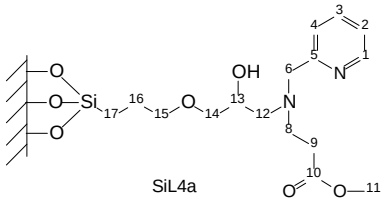
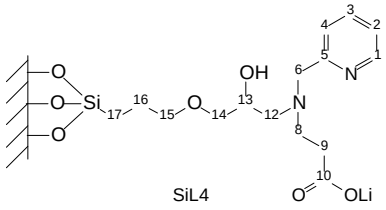


Figura 47. Espectros de RMN ^{29}Si para as sílicas SiL2, SiL3 e SiL4

Os dados obtidos pelos espectros de RMN ^{29}Si dos ligantes SiL1, SiL2, SiL3, SiL4a e SiL4 são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Dados do espectro de RMN de ^{29}Si para as sílicas SiL1-SiL4

Sílica	Sítios Q		Sítios T	
	$\delta_{observado}$ (ppm)	Atribuição	$\delta_{observado}$ (ppm)	Atribuição
 SiL1	-92	Q2	-58,6	T2
	-102,3	Q3	-66,5	T3
	-111,4	Q4		
 SiL2	-	Q2	-57,6	T2
	-101,5	Q3	-66,5	T3
	-110,8	Q4		
 SiL3	-	Q2	-58,0	T2
	-101,9	Q3	-65,7	T3
	-110,8	Q4		
 SiL4a	-	Q2	-57,6	T2
	-101,9	Q3	-66,1	T3
	-110,2	Q4		
 SiL4	-	Q2	-57,6	T2
	-101,1	Q3	-66,9	T3
	-110,8	Q4		

A relção entre as quantidades relativas dos sítios Q: (Q2 + Q3)/Q4, apesar de não ser quantitativa, pode ajudar a acompanhar as variações ocorridas após a funcionalização da sílica gel com relação ao consumo dos sítios Si-OH. Na Tabela

27 são apresentados estes resultados e é possível observar que, de forma geral, há a diminuição dessa razão, devido à diminuição dos sítios Q2 e Q3, indicando, portanto a funcionalização da sílica.

Tabela 27. Razão das quantidades relativas dos sítios (Q2 + Q3)/Q4 para a sílica gel SiO2 e para as sílicas SiL1 – SiL4.

Síica	Sítios Q			Razão (Q2 + Q3)/Q4
	Q2	Q3	Q4	
SiO_2	5,7	56,8	37,5	1,67
SiL1	3,5	42,1	33,1	1,38
SiL2	0	55,04	31,7	1,74
SiL3	0	51	34,5	1,48
SiL4a	0	51,3	34,1	1,50
SiL4	0	47,3	32,5	1,46

Os espectros de RMN de ^{13}C das sílicas SiL1, SiL2, SiL3, SiL4a e SiL4 são apresentados na Figura 48 e é possível verificar que apresentaram os sinais característicos da presença dos respectivos grupos orgânicos incorporados, confirmando sua presença na estrutura proposta para a sílica.

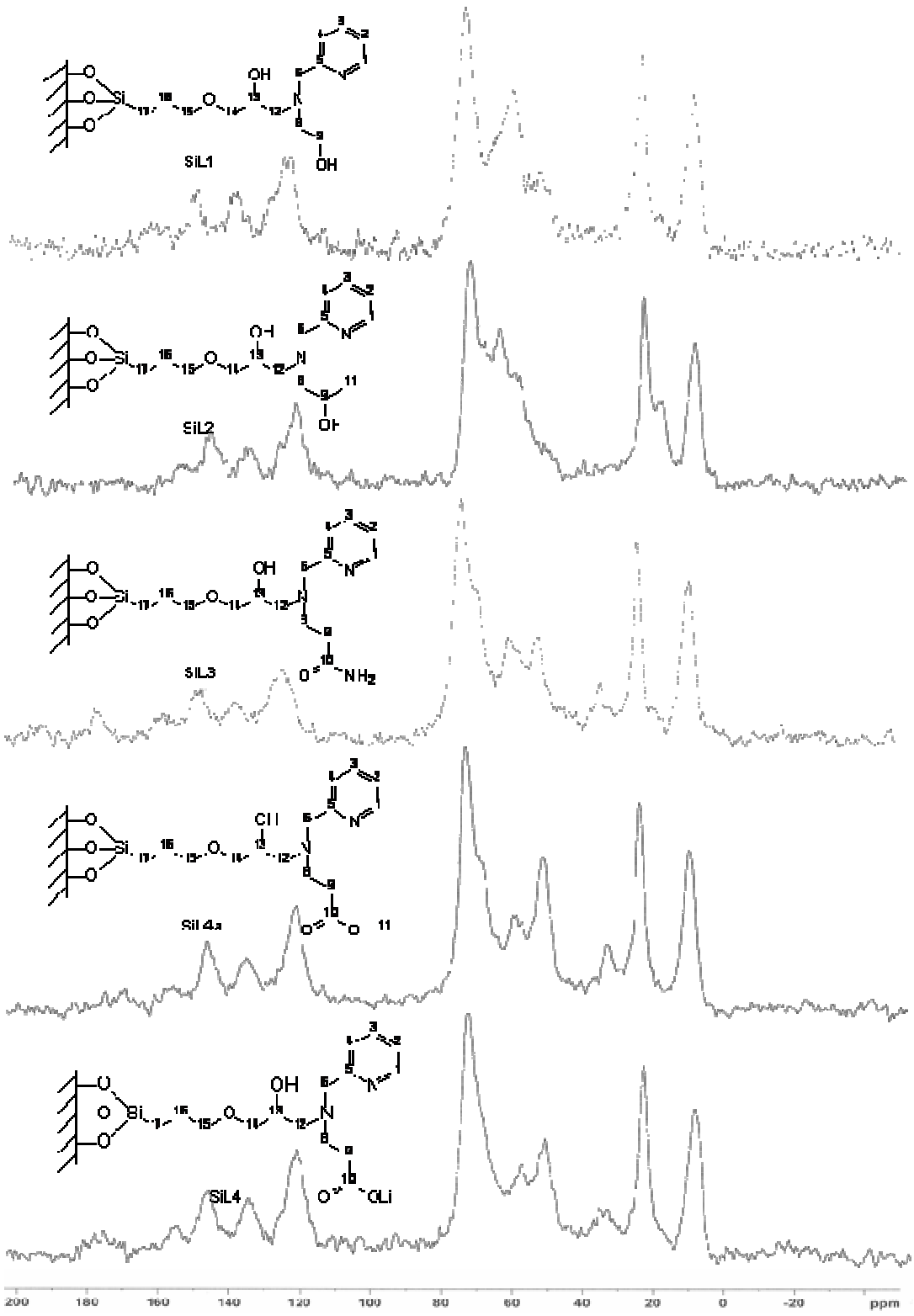


Figura 48. Espectros de RMN de ^{13}C das sílicas SiL1, SiL2, SiL3, SiL4a e SiL4

Os dados obtidos dos espectros de RMN de ^{13}C das sílicas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4 são mostrados na Tabela 28. É possível observar a presença das bandas

características do anel piridínico entre 159,9 e 122,9 ppm. Devido a pouca resolução do espectro, não foi possível observar para SiL3 o sinal do carbono 5. Os sinais dos carbonos alifáticos 6, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 16 e 17 puderam ser observados na região mais blindada, entre 8,5 e 73,3 ppm. O sinal da metila 11 foi, como esperado, observado para as sílicas SiL2 e SiL4a em 18,54 e 51,0 ppm, respectivamente. A diferença é devido ao ambiente do carbono 11 da sílica SiL4a – metila de éster – ser diferente daquele do carbono 11 da sílica SiL2. Interessante ressaltar que, diferente da sílica SiL4a, a sílica SiL4 não possui o sinal do grupo metila, indicando que houve a hidrólise deste grupo. Entre 173,3 e 178,3 ppm observam-se os sinais dos carbonos 10 das sílicas SiL3, SiL4a e SiL4, ligados ao oxigênio da carbonila (SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000).

Tabela 28. Dados dos espectros de RMN de ^{13}C para as sílicas SiL1, SiL2, SiL3, SiL4a e SiL4

Atribuição / δ (ppm)	SiL1	SiL2	SiL3	SiL4a	SiL4
1	136,9	137,9	148,4	148,4	148,4
2	123,7	127,7	123,9	123,1	122,9
3	136,9	137,9	137,7	137,5	136,8
4	123,7	127,7	123,9	123,1	122,9
5	159,0	148,8		159,9	157,2
6	59,6	64,9	59,5	59,5	58,2
8	59,6	64,9	51,3	51,0	51,3
9	59,6	64,9	34,0	32,2	35,2
10			175,8	173,1	178,3
11		18,64		51,0	
12	51,8	64,9	59,4	57,9	58,2
13	59,6	64,9	64,5	64,5	67,9
14	73,2	69,3	73,3	73,4	73,3
15	73,2	69,3	68,6	69,1	73,3
16	23,31	23,0	23,3	23,4	23,0
17	8,74	8,7	8,8	8,9	8,5

4.2.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma ferramenta útil e confiável para estudar compostos de sílica, pois fornece dados referentes à estabilidade térmica dos materiais sintetizados, da temperatura de degradação dos grupos ancorados ligados às estruturas e, também, uma estimativa da quantidade de moléculas imobilizadas, reforçando as informações já indicadas pela análise de infravermelho e de RMN. Através da termogravimetria pode-se, também, estimar a quantidade de grupos silanóis disponíveis na superfície da sílica gel (FARIAS e AIROLDI, 1998). Nesta técnica, uma quantidade definida de cada amostra foi submetida a um aumento gradual da temperatura em um forno, sob atmosfera controlada, e a perda de massa produzida pelos processos decorrentes deste aumento de temperatura foi detectada por uma termobalança. Este procedimento gerou curvas termogravimétricas, que representam a perda de massa de amostra em função da temperatura do forno (AIROLDI e FARIAS, 2000).

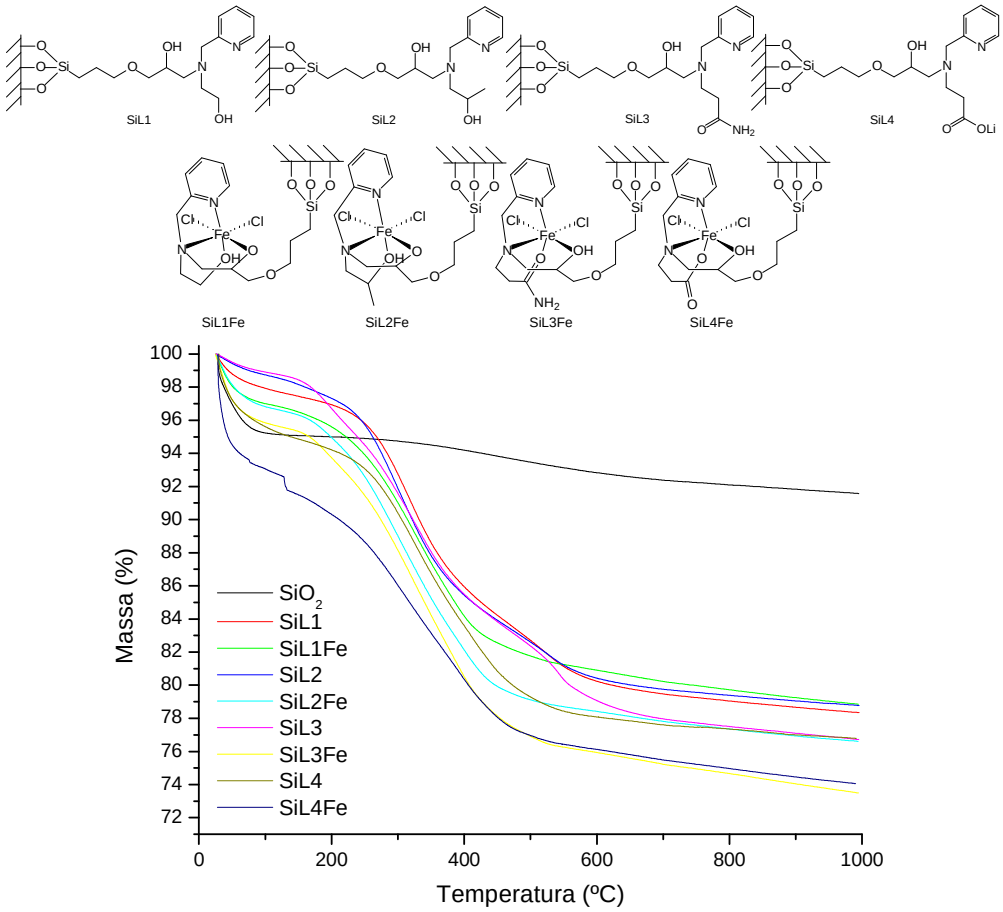


Figura 49. Curvas da análise termogravimétrica das sílicas SiO_2, SiL1, SiL2, SiL3, SiL4, SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe.

A curva termogravimétrica da sílica pura, mostrada na Figura 49, mostra a primeira perda de massa em torno de 5 % (25 – 165 °C) em função da liberação de moléculas de água que estão adsorvidas na superfície da sílica por ligação de hidrogênio, cuja presença também foi observada na análise de infravermelho. Uma outra perda de massa correspondente a 3 % (200 – 995 °C) pode ser observada devido à condensação dos grupos silanóis, que ocorre formando novas ligações siloxano e consequentemente liberando outras moléculas de água (FONSECA *et* al, 2004; AIROLDI e FARIAS, 2000).

As curvas termogravimétricas das sílicas organofuncionalizadas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4 assim como de seus respectivos compostos de ferro SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe também são apresentadas na Figura 49. Em todas as curvas observa-se que a perda de massa que ocorre entre a temperatura ambiente até 200 °C é atribuída à saída de moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica por ligações de hidrogênio. Apesar dos materiais terem sido secos em estufa a 90 °C e deixados sob vácuo até esfriarem antes da análise, os grupos silanóis que não reagiram com o agente sililante possuem grande facilidade de adsorver moléculas de água. Desta forma, torna-se muito difícil a obtenção da superfície da sílica completamente livre de água (LOAIZA-GIL *et al*, 2005).

A sílica modificada SiL1 apresentou perda de massa total de 21 % no processo de aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura de 1000 °C, já a perda de massa da sílica SiL2 foi de 20 %. Para as sílicas SiL3 e SiL4 as perdas de massa no mesmo intervalo foram de 23 %. Já as perdas de massa dos catalisadores heterogêneos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe foram, respectivamente, 22 %, 24 %, 26% e 26% no mesmo intervalo de temperatura. Esta perda é o resultado da combinação da perda de massa referente à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante, juntamente com o ligante imobilizado na superfície da sílica, bem como perda de massa de água adsorvida, e ainda à condensação dos grupos silanóis remanescentes, formando ligações siloxano FONSECA *et* al, 2004; AIROLDI e FARIAS, 2000; JAL et al., 2004). Vale ressaltar que a maior parcela de massa perdida na análise é referente à decomposição da parte orgânica que foi ancorada na superfície da sílica.

Para se ter certeza do número de eventos (perda de massa) ocorridos

durante a análise termogravimétrica, utilizou-se as derivadas das curvas obtidas (Figura 50). Estas são muito importantes, pois indicam mais claramente quantos eventos de perda de massa ocorrem na curva e em que temperaturas estes processos começam e terminam. A Figura 50 apresenta a curva termogravimétrica da sílica pura (SiO_2) e sua respectiva derivada.

As curvas termogravimétricas das sílicas organofuncionalizadas e suas respectivas derivadas podem ser observadas na Figura 51. É possível ver claramente na curva da derivada a ocorrência de três eventos sucessivos de perda de massa. O primeiro deles, referente à liberação de água adsorvida, que ocorre no intervalo de 25 a 120 ºC, enquanto que o segundo evento ocorre no intervalo de 120 a 545 °C, esta perda é atribuída à decomposição dos grupos orgânicos pendentes nas estruturas dos materiais. Pode-se perceber um deslocamento para uma maior temperatura na análise das sílicas que foram complexadas com ferro, mostrando que a decomposição destes grupos orgânicos torna-se mais difícil após a complexação. O terceiro evento de perda de massa, decorrente da condensação dos grupos silanóis e que formaram ligações siloxanos, ocorre acima da temperatura de 470 °C (FONSECA *et* al, 2004; AIROLDI e FARIAS, 2000; JAL et al., 2004). Observa-se um decréscimo na intensidade do terceiro sinal após a inserção de ferro nas sílicas.

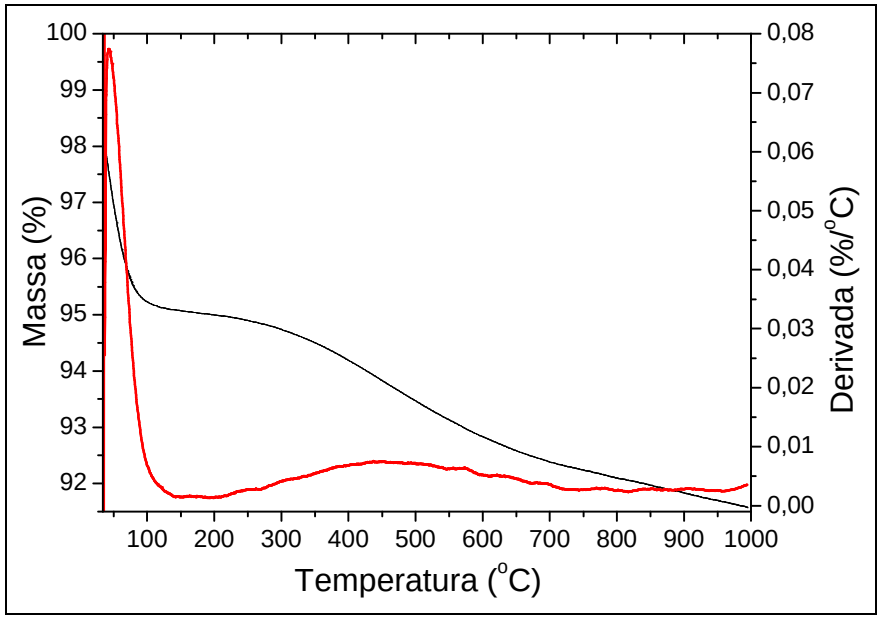


Figura 50. Curva termogravimétrica da sílica pura (SiO_2) e sua respectiva derivada

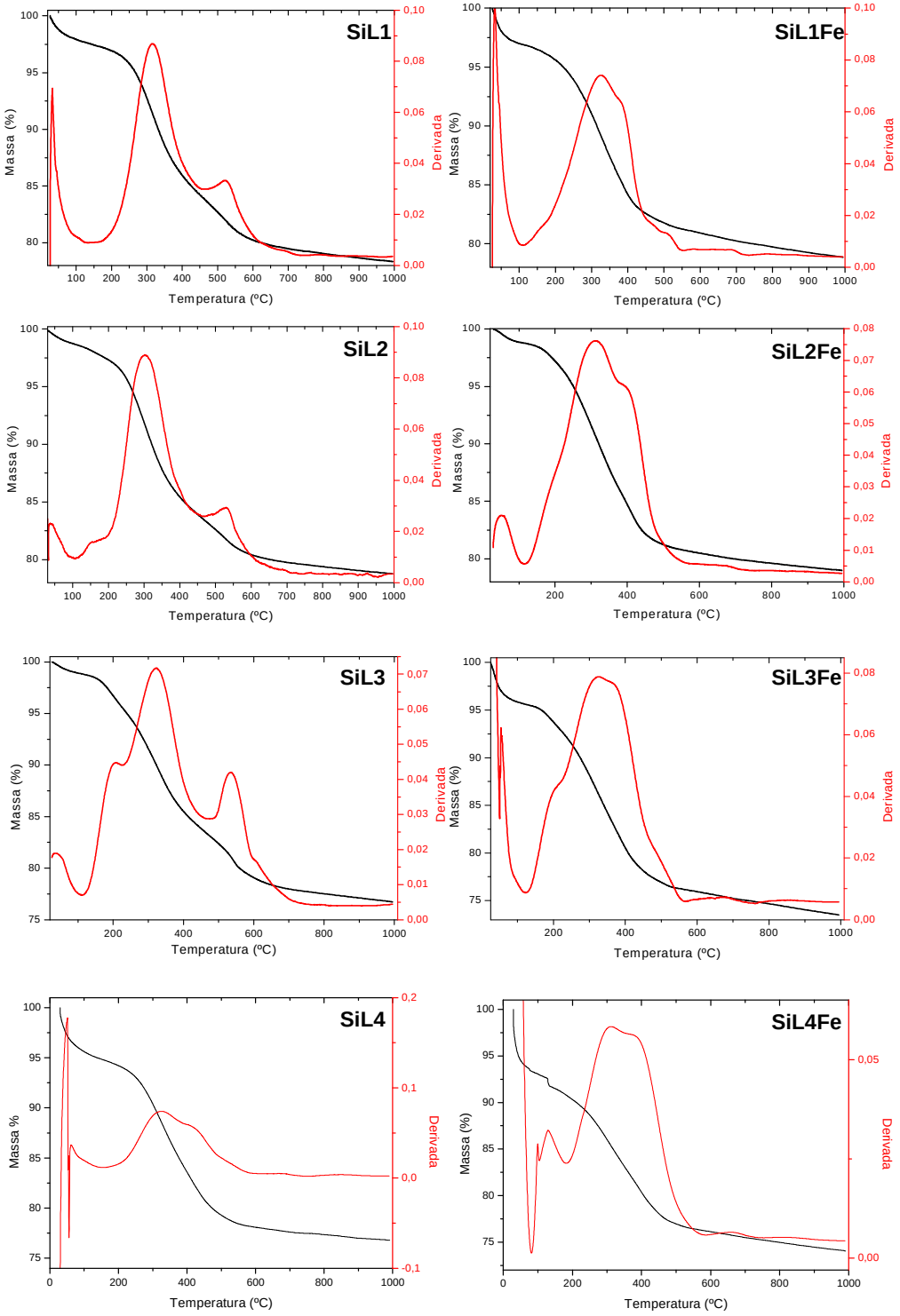


Figura 51. Curvas termogravimétricas das sílicas organofuncionalizadas e suas respectivas derivadas: SiL1; SiL2; SiL3; SiL4; SiL1Fe; SiL2Fe; SiL3Fe e SiL4Fe.

Foram realizados estudos semelhantes com as derivadas das curvas termogravimétricas das demais sílicas modificadas e os resultados obtidos são

apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Percentuais de perdas de massa (Δm) relacionadas à variação de temperatura (ΔT) da sílica SiO_2 e das sílicas organofuncionalizadas: SiL1, SiL2, SiL3, SiL4, SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe.

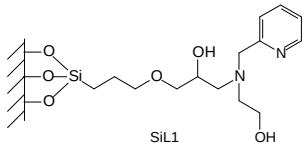
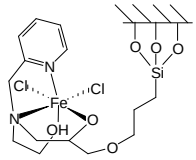
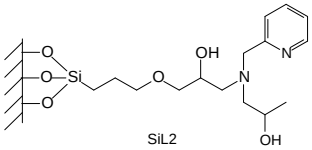
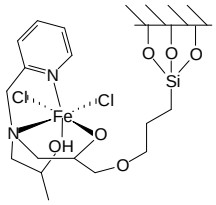
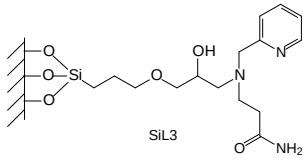
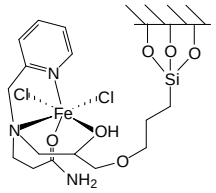
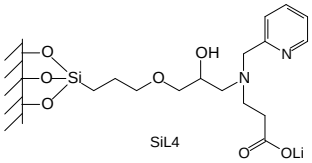
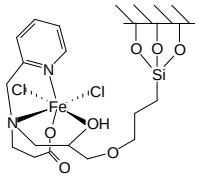
Sílica organofuncionalizada	Δm (%)	ΔT (°C)
SiO_2	5,0	25 – 165
	3,1	200 – 995
SiL1	2,3	25 – 119
	13,5	152 – 460
	4,8	473 – 893
SiL2	1,3	25 – 105
	14,9	117 – 457
	4,1	484 – 920
SiL3	1,2	25 – 110
	3,2	118 – 225
	12,3	229 – 476
	5,9	480 – 935
SiL4	3,1	25 – 56
	2,1	57 – 154
	17,9	155 – 960
SiL1Fe	3,1	25 – 105
	14,9	119 – 489
	2,7	495 – 928
SiL2Fe	1,2	25 – 115
	17,9	119 – 543
	1,5	575 – 930
SiL3Fe	2,8	25 – 50
	1,6	50 – 118
	11,5	124 – 352
	10,3	354 – 979
SiL4Fe	6,6	25 – 81
	0,4	81 – 106
	2,1	107 – 182
	16,5	183 – 949

4.2.4. Análise elementar

A análise elementar foi uma das técnicas empregadas que mais contribuíram para determinar efetivamente que as moléculas orgânicas foram ancoradas na superfície da sílica. Os resultados obtidos por essa técnica apontam para a presença dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) nos sólidos obtidos, a qual é conseqüência dos grupos orgânicos ancorados na estrutura inorgânica. Os dados obtidos por essa técnica foram importantes, pois, a partir dos teores de nitrogênio obtidos, foi possível realizar o cálculo das quantidades de moléculas orgânicas incorporadas nos materiais, relacionando a massa de nitrogênio em 1,0 g de material e dividindo-se este valor pela massa atômica deste elemento. Como as sílicas modificadas possuíam em sua cadeia orgânica dois (no caso das sílicas SiL1, SiL1Fe, SiL2, SiL2Fe, SiL4, SiL4Fe,) ou três (no caso das sílicas SiL3, SiL3Fe,) átomos de nitrogênio dividiu-se o resultado final por dois ou três dependendo do número de nitrogênios de cada sílica. O valor obtido corresponde à quantidade de moléculas imobilizadas por grama de sólido, o qual é aqui representado como grau de funcionalização ou imobilização. Estes cálculos não seriam totalmente confiáveis se fossem baseados nos percentuais de carbono ou hidrogênio, pois é possível que existam alguns grupos alcóxidos remanescentes ou moléculas de solventes adsorvidas na superfície da sílica (MELO, 2008, VINHADO, 2005).

Os resultados obtidos para as sílicas organofuncionalizadas pela análise elementar são mostrados na Tabela 30.

Tabela 30. Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e grau de imobilização das moléculas ancoradas.

Sílica organofuncionalizada	%C	%H	%N	Grau de imobilização
 SiL1	10,7	1,50	1,02	0,365 mmol/g
 SiL1Fe	8,65	1,99	0,85	0,304 mmol/g
 SiL2	10,8	1,74	0,91	0,324 mmol/g
 SiL2Fe	9,37	1,49	0,89	0,320 mmol/g
 SiL3	10,7	1,67	2,12	0,504 mmol/g
 SiL3Fe	9,32	1,54	1,57	0,494 mmol/g
 SiL4	8,89	1,49	1,37	0,489 mmol/g
 SiL4Fe	8,33	1,64	1,24	0,442 mmol/g

4.2.5. Espectroscopia eletrônica

A espectroscopia eletrônica foi uma técnica importante para se confirmar a formação do complexo de ferro pelas partes quelantes imobilizadas na sílica. Foram realizadas análises de espectroscopia eletrônica para ambos, sílica organofuncionalizada com e sem metal. Como se tratavam de amostras completamente insolúveis em qualquer solvente, as mesmas foram maceradas e utilizou-se óleo mineral para fazer uma suspensão, a qual foi utilizada para a leitura no equipamento. Os espectros obtidos são mostrados da Figura 52 a Figura 55.

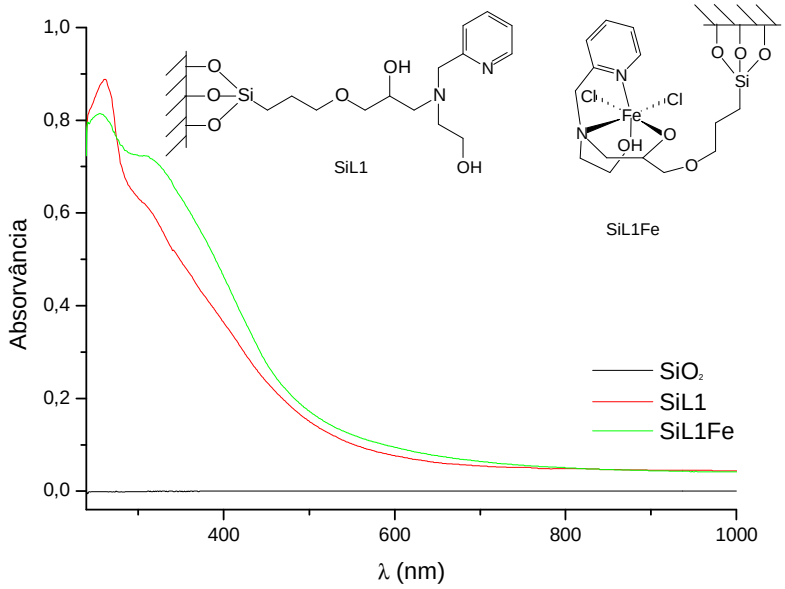


Figura 52. Espectroscopia eletrônica para a sílica pura SiO_2 e para as sílicas organofuncionalizadas SiL1 e SiL1Fe, obtida em óleo mineral.

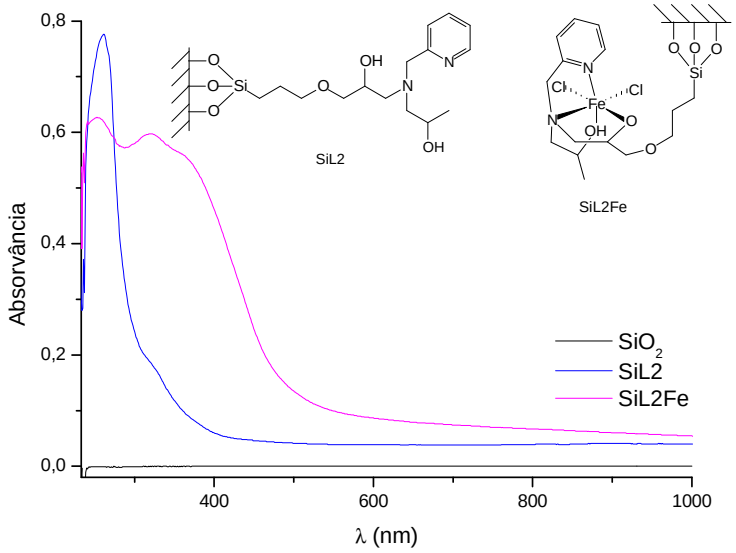


Figura 53. Espectroscopia eletrônica para a sílica pura SiO_2 e para as sílicas organofuncionalizadas SiL2 e SiL2Fe, obtida em óleo mineral.

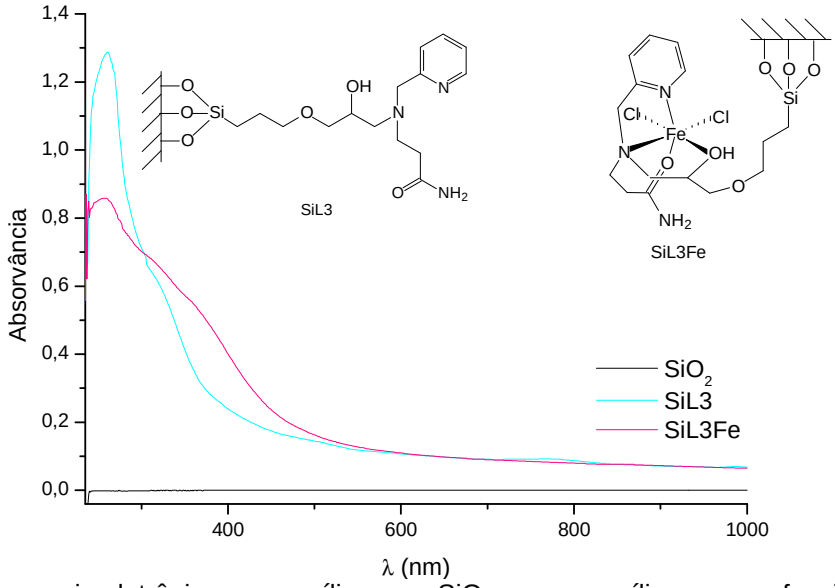


Figura 54. Espectroscopia eletrônica para a sílica pura SiO_2 e para as sílicas organofuncionalizadas SiL3 e SiL3Fe, obtida em óleo mineral.

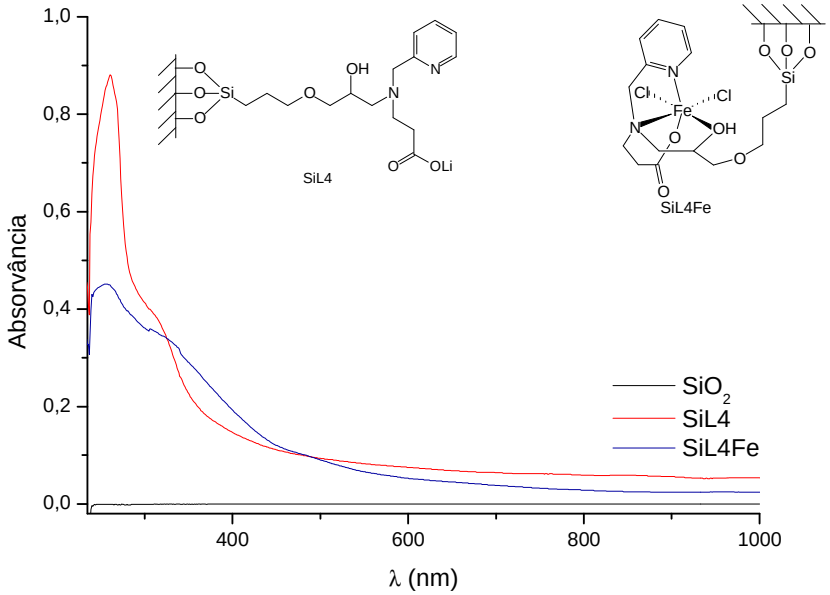


Figura 55. Espectroscopia eletrônica para a sílica pura SiO_2 e para as sílicas organofuncionalizadas SiL4 e SiL4Fe, obtida em óleo mineral.

A observação dos espectros eletrônicos confirma a presença dos ligantes na superfície inorgânica, pois comparando-se o espectro mostrado para a sílica pura, podemos observar o surgimento das bandas características dos ligantes, bem como nos ajuda a confirmar a complexação do ferro. Isso pode ser observado, ao compararmos os espectros das sílicas organofuncionalizadas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4 com os dos complexos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe, respectivamente.

Os espectros eletrônicos obtidos para os complexos mostram um ombro em torno de 310 nm que pode ser atribuído à transferência de carga ligante metal, $Cl \rightarrow Fe^{3+}$, o que confirma a presença dos íons cloreto no complexo. Além destas bandas, apresentam-se ainda bandas características de transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ abaixo de 300 nm, as quais são mostradas na Tabela 31 (SHONGWE *et* al, 2005).

Tabela 31. Dados dos espectros eletrônicos para as sílicas organofuncionalizadas: SiL1, SiL2, SiL3, SiL4, SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe.

Sílica organofuncionalizada	**$\lambda_{máx}$ (nm)**	**Atribuição**
SiL1	260	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
SiL1Fe	256	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	307	TC $Cl \rightarrow Fe^{III}$
SiL2	260	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
SiL2Fe	253	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	319	TC $Cl \rightarrow Fe^{III}$
SiL3	261	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
SiL3Fe	259	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	309	TC $Cl \rightarrow Fe^{III}$
SiL4	261	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
SiL4Fe	256	TC intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$
	309	TC $Cl \rightarrow Fe^{III}$

É importante ressaltar que estas atribuições foram feitas comparando-se os espectros obtidos com aqueles observados para os complexos não imobilizados. Como estes últimos apresentavam tais bandas, pode-se dizer que os complexos estavam realmente imobilizados na superfície da sílica (FERREIRA *et al*, 2008; TIRADENTES, et al., 2008 e ROCHA et al., 2008).

4.2.6. Análise de adsorção-dessorção de nitrogênio

A determinação da área específica de um sólido pode ser feita com base na quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente.

Normalmente se utilizam para as medidas de área específica adsorvatos gasosos. Nesse processo, a superfície do sólido em estudo é posta em contato com o gás em um sistema fechado, sob temperatura constante, e então o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo um aumento da sua massa e diminuição da pressão do gás. Após a estabilização, a massa do sólido e a pressão do gás assumem valores constantes, e a quantidade de gás adsorvida pode ser calculada utilizando-se a lei dos gases, com base na observação da diminuição da pressão, ou pela massa de gás adsorvido no sólido (BOND, 1987; FIGUEIREDO e ORFÃO, 2001).

Para se obter informações sobre a área e porosidade de um sólido, é necessária a construção de uma isoterma de adsorção, já que sua forma revela características importantes acerca dos materiais estudados. Pela isoterma de adsorção-dessorção de um gás em um sólido, é possível obter uma relação entre a quantidade de gás adsorvido ou dessorvido em função da pressão do gás a uma temperatura constante. Por convenção, a quantidade de gás é expressa pelo seu volume (a 0 ºC e 760 torr) e a pressão pela pressão relativa P/P_O, que é a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada.

A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 obtida para a sílica gel é mostrada na Figura 56 e pode ser classificada como do tipo IV, caracterizada por apresentar um patamar bem definido a pressões relativas mais altas (BOND, 1987; FIGUEIREDO e ÓRFÃO, 2001). De acordo com a Figura 56, é possível observar dois ramos distintos na isoterma da sílica gel. Em preto tem-se a quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão relativa e em vermelho a quantidade de gás dessorvido. Este tipo de isoterma é característico de sólidos mesoporosos em que o processo de dessorção é diferente do processo de adsorção. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção.

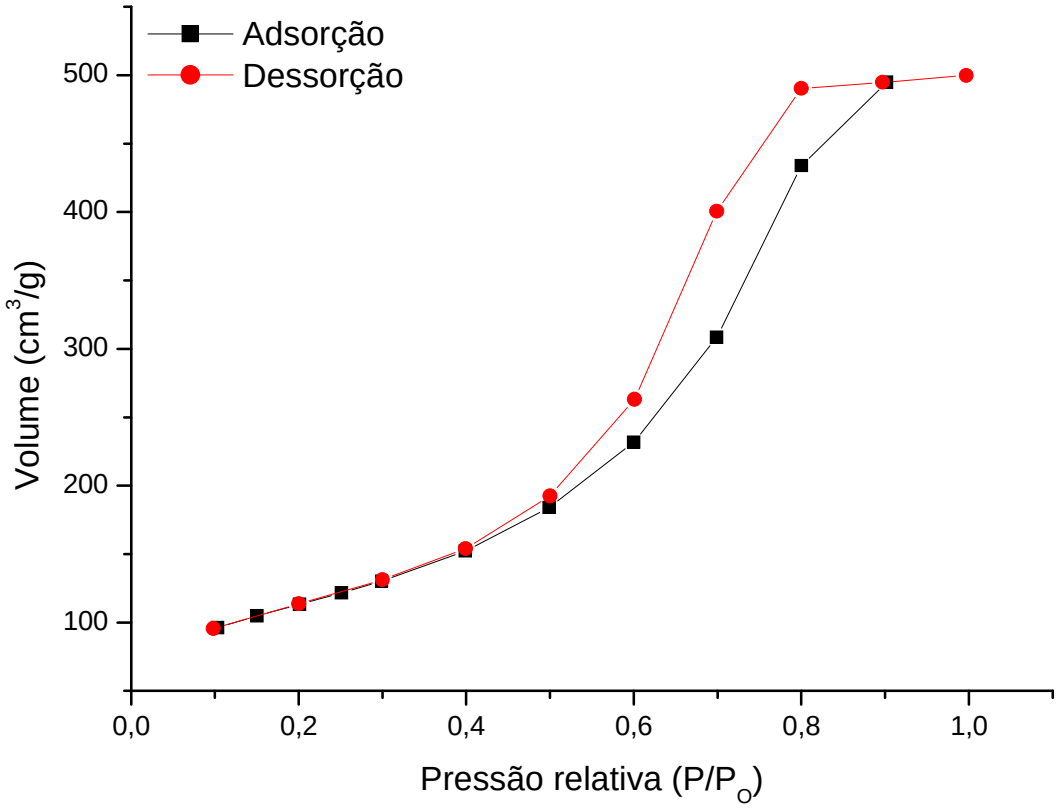


Figura 56. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 obtida para a sílica gel SiO_2 a 77 K.

Nos estudos de área específica, a distribuição de tamanhos de poros é um parâmetro importante para a caracterização dos sólidos já que está intimamente relacionada com a área total do mesmo.

A distribuição de tamanhos de poros em função do diâmetro foi calculada a partir do ramo de dessorção das isotermas. O gráfico de distribuição de tamanhos de poros plotado para a sílica gel é mostrado na Figura 57 e mostra maior concentração da distribuição em valores entre 50 – 60 Å, valores típicos das sílicas mesoporosas (BOND, 1987; LAHA e GLASER, 2007; BECK et al., 1992; SINGHA et al., 2011).

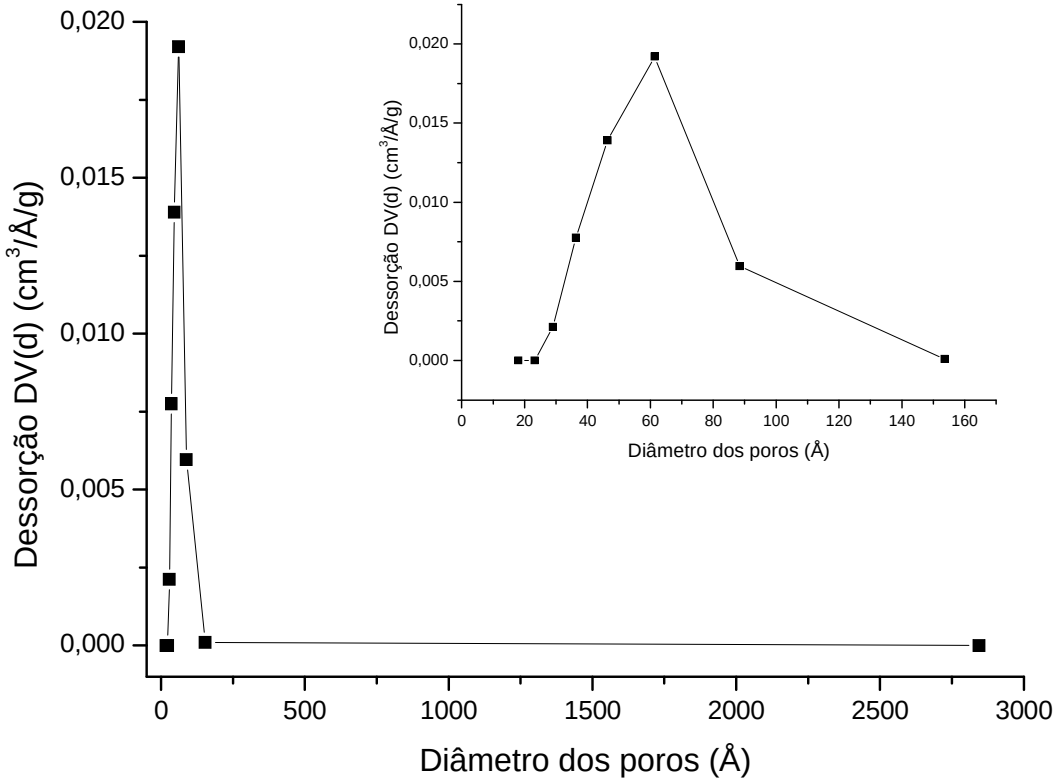


Figura 57. Distribuição de tamanhos de poros para a sílica gel SiO_2 obtida pelo método BJH; na inserção, a região ampliada.

As isotermas de adsorção de N_2 obtidas para as sílicas SiL1, SiL2, SiL3, SiL4, SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe mostram comportamento semelhante, sendo classificadas como isotermas do tipo IV, com fenômeno de histerese entre os processos de adsorção e dessorção. Como as isotermas apresentam-se semelhantes, para fins de exemplificação são mostradas em destaque na Figura 58 as isotermas obtidas para as sílicas organofuncionalizadas SiL1 e SiL1Fe. A Figura 59 apresenta as demais isotermas.

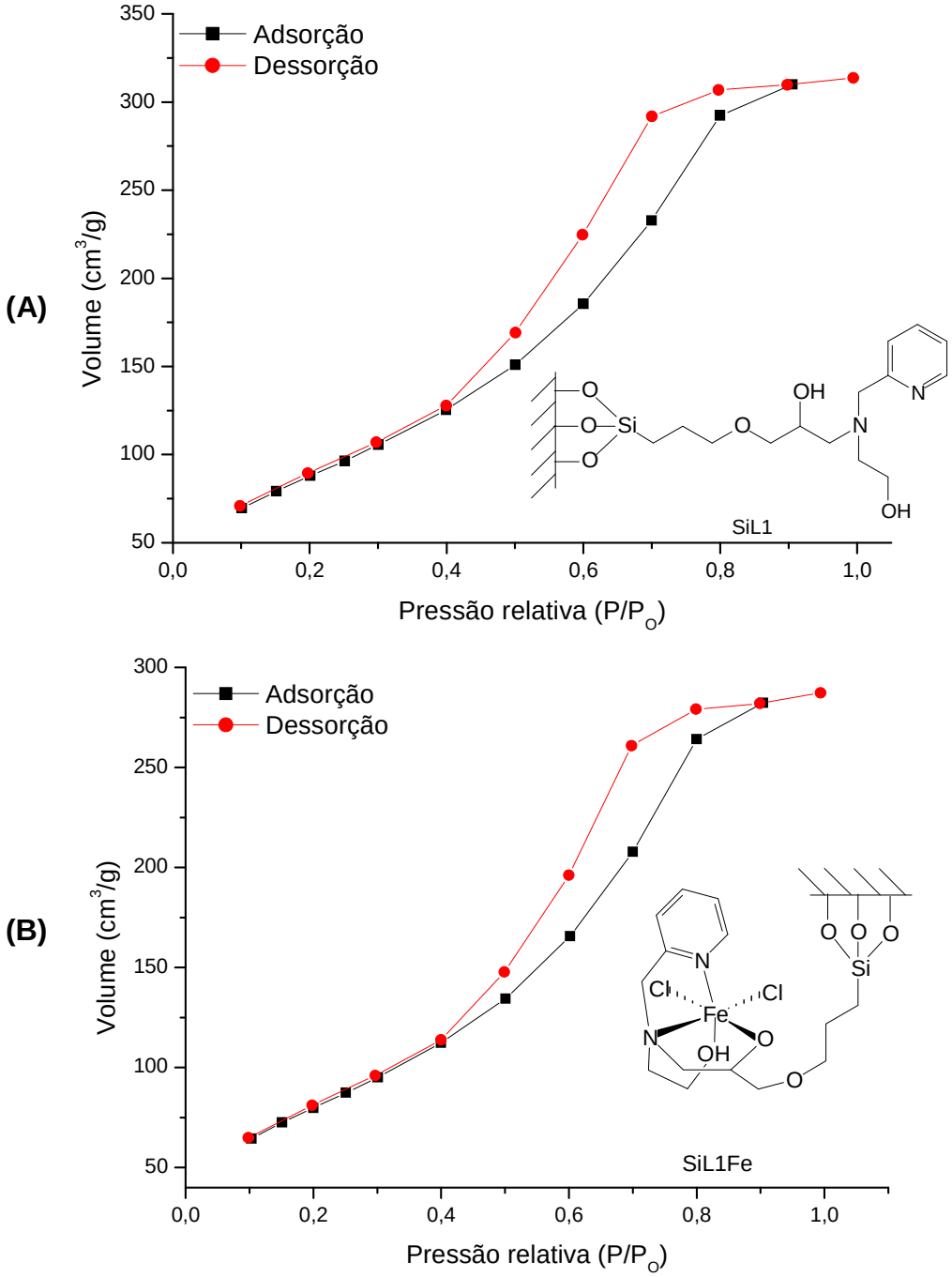


Figura 58. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas para as sílicas (A): SiL1 e (B): SiL1Fe a 77 K.

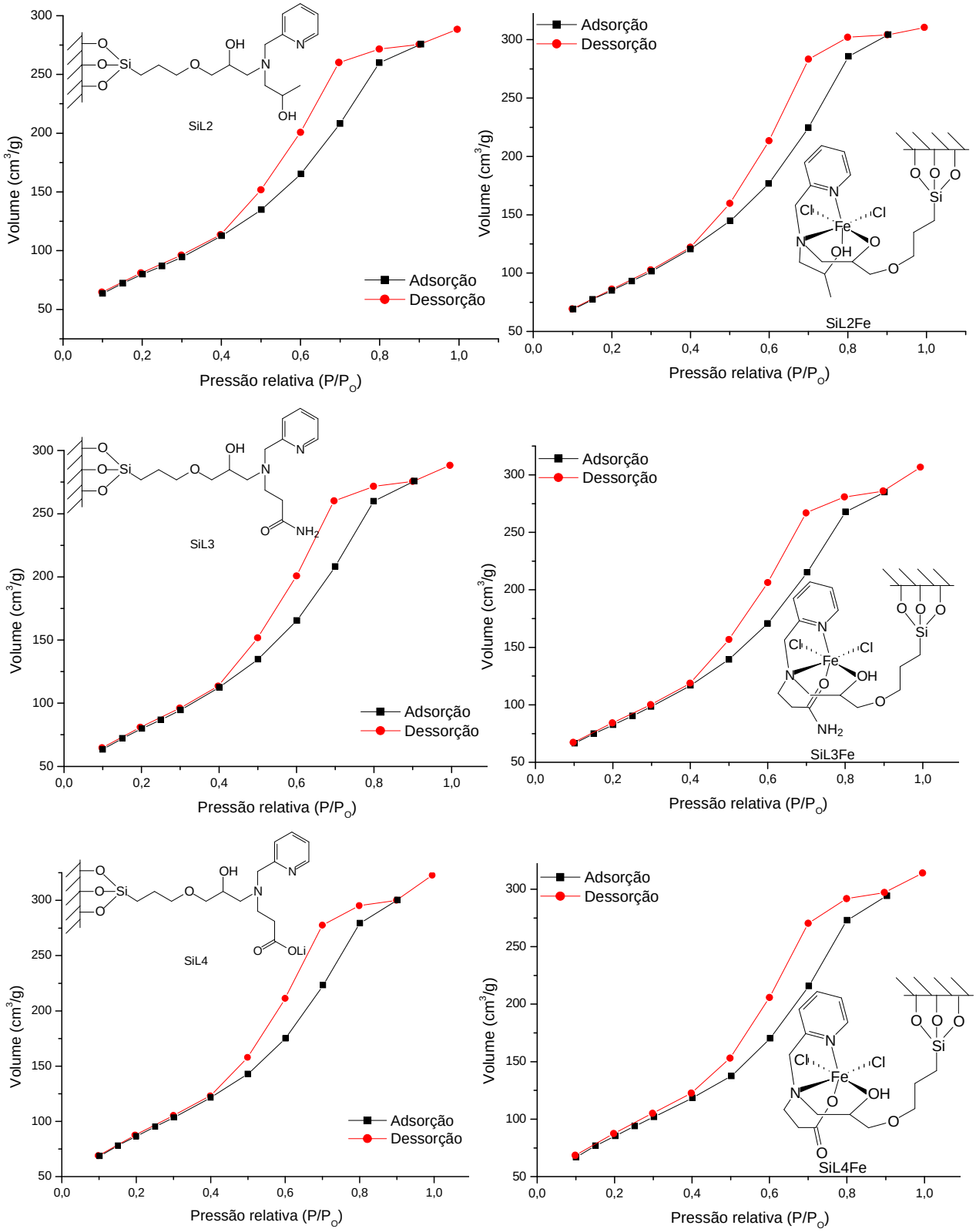


Figura 59. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas para as sílicas SiL2, SiL2Fe, SiL3, SiL3Fe, SiL4 e SiL4Fe a 77 K.

O gráfico de distribuição de tamanhos de poros plotado para a sílica SiL1 é mostrado na Figura 60(A) e indica uma distribuição mais concentrada abaixo de 50 Å. Um comportamento semelhante é visto para o complexo SiL1Fe, como pode ser observado na Figura 60(B).

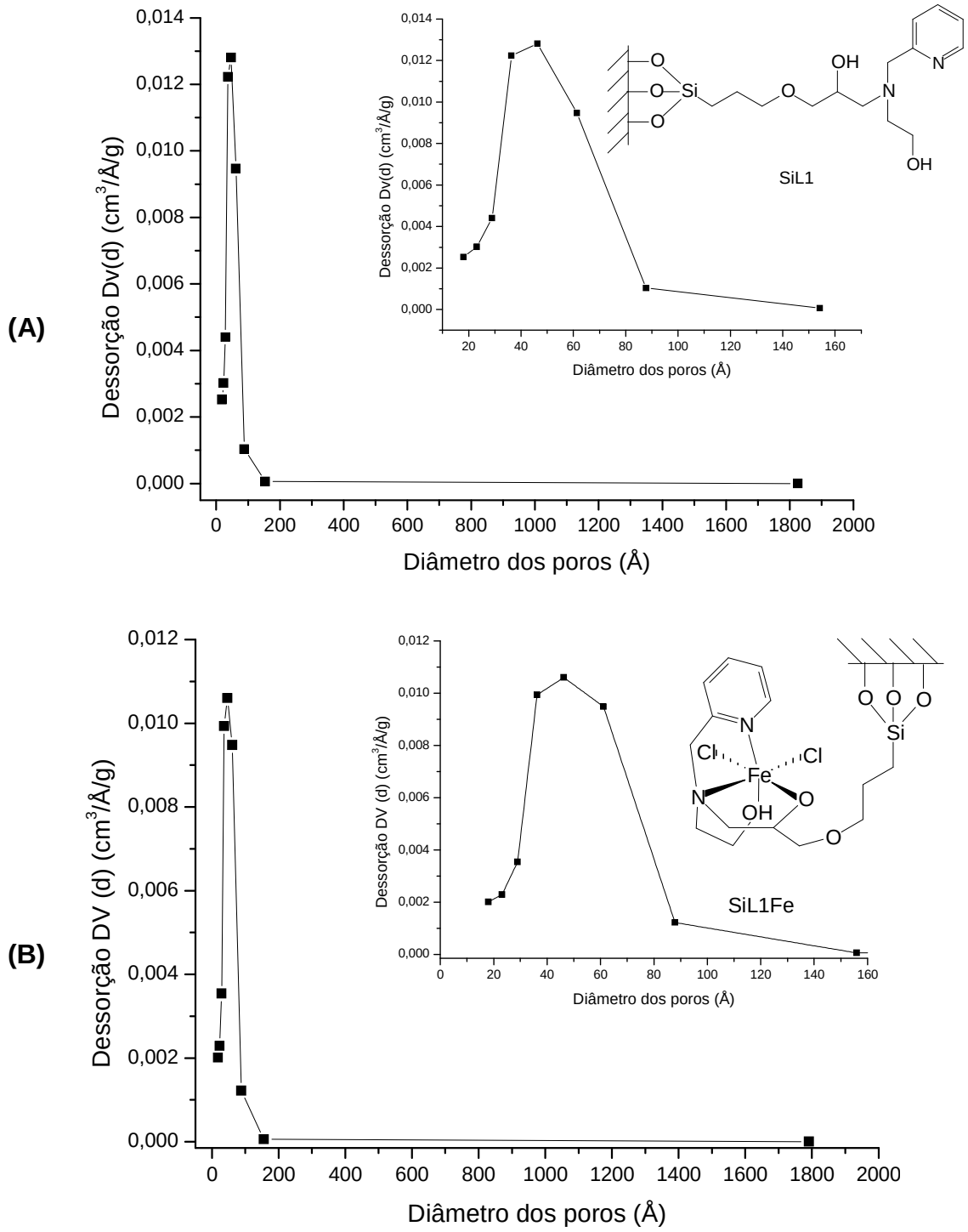


Figura 60. Distribuição de tamanhos de poros para as sílicas organofuncionalizada (A): SiL1, na inserção a região ampliada; e (B) SiL1Fe, na inserção a região ampliada; obtidas pelo método BJH.

A Figura 61 apresenta os gráficos de distribuição de tamanhos de poros para as sílicas SiL2, SiL2Fe, SiL3, SiL3Fe, SiL4 e SiL4Fe. É importante destacar que a adição de ferro nas sílicas organofuncionalizadas praticamente não alterou as distribuições de tamanho de poros.

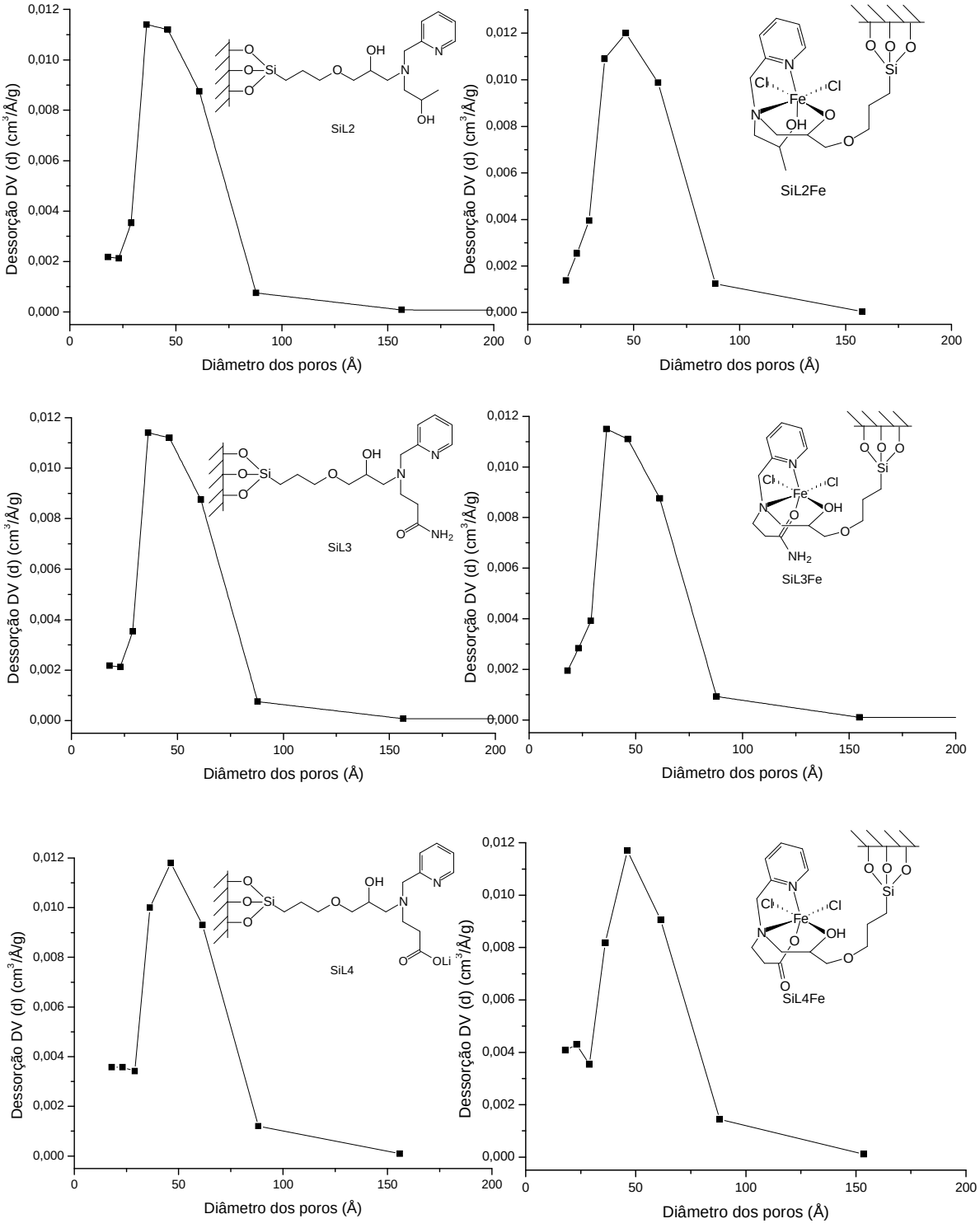


Figura 61. Distribuição de tamanhos de poros para as sílicas SiL2, SiL2Fe, SiL3, SiL3Fe, SiL4 e SiL4Fe obtidas pelo método BJH.

A Tabela 32 apresenta os dados de área específica, volumes de poros e tamanhos médios de poros obtidos para as sílicas organofuncionalizadas e pode-se notar comportamento semelhante para todas, com valores de tamanhos médios de poros acima de 20 Å, caracterizando materiais mesoporosos (BOND, 1987; LAHA e GLASER, 2007; BECK et al., 1992). Além disto, podem-se observar valores de área específica altos, caracterizando materiais com boa área de contato para estudos de atividades catalíticas (BOND, 1987).

Tabela 32. Resultados da caracterização das sílicas organofuncionalizadas pela análise de adsorção-dessorção de N_2.

Sílicas	Área específica (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Tamanho de poros (Å)
SiO_2	405	0,82	61
SiL1	342	0,53	46
SiL1Fe	305	0,48	46
SiL2	346	0,53	36
SiL2Fe	326	0,52	46
SiL3	305	0,48	36
SiL3Fe	317	0,51	36
SiL4	337	0,54	46
SiL4Fe	332	0,53	46

Observando-se o valor da medida de área específica para a sílica SiO_2 e comparando com as demais sílicas funcionalizadas, nota-se uma diminuição do mesmo. Uma diminuição da área específica já era esperada, visto que a sílica SiO_2 foi funcionalizada pela adição dos grupos ligantes e do ferro, que não contribuem para a área do sólido, levando a uma diminuição da área por unidade de massa do material. No entanto, quando se compara esta área encontrada experimentalmente com a área específica calculada descontando-se da massa da amostra a contribuição dos ligantes e do ferro, determinada com base nos graus de imobilização das sílicas organofuncionalizadas e dos complexos (Tabela 33) observa-se que, em alguns casos, essa diminuição foi muito maior que a esperada. Este comportamento pode ser observado nas sílicas SiL1Fe e SiL2Fe. Nestes

casos, pode-se propor que a adição do sal de ferro às sílicas organofuncionalizadas teria causado um bloquei parcial dos poros pelo fato de o ferro poder estar adsorvido diretamente na superfície da sílica e não somente complexado com o ligante. No caso das sílicas SiL3 e SiL3Fe, possivelmente o próprio ligante estaria posicionado de forma a causar estes bloqueios parciais dos poros, levando a uma área específica real um pouco menor do que a calculada para estas sílicas.

Tabela 33. Valores de área específica observados e calculados para as sílicas SiO_2, SiL1-SiL4 e SiL1Fe-SiL4Fe.

Sílica	Área ($m^2.g^{-1}$)	
	Calculada	Observada
SiO_2	-	405
SiL1	354	342
SiL1Fe	363	305
SiL2	358	346
SiL2Fe	359	326
SiL3	330	305
SiL3Fe	331	317
SiL4	330	337
SiL4Fe	339	332

5. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

As avaliações das atividades de oxidação do cicloexano e cicloexeno pelos catalisadores SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe foram realizadas de acordo com os parâmetros mostrados na Figura 62. Utilizaram-se, para os estudos da atividade de oxidação dos complexos ancorados, dois oxidantes diferentes, o iodosilbenzeno e o peróxido de hidrogênio.

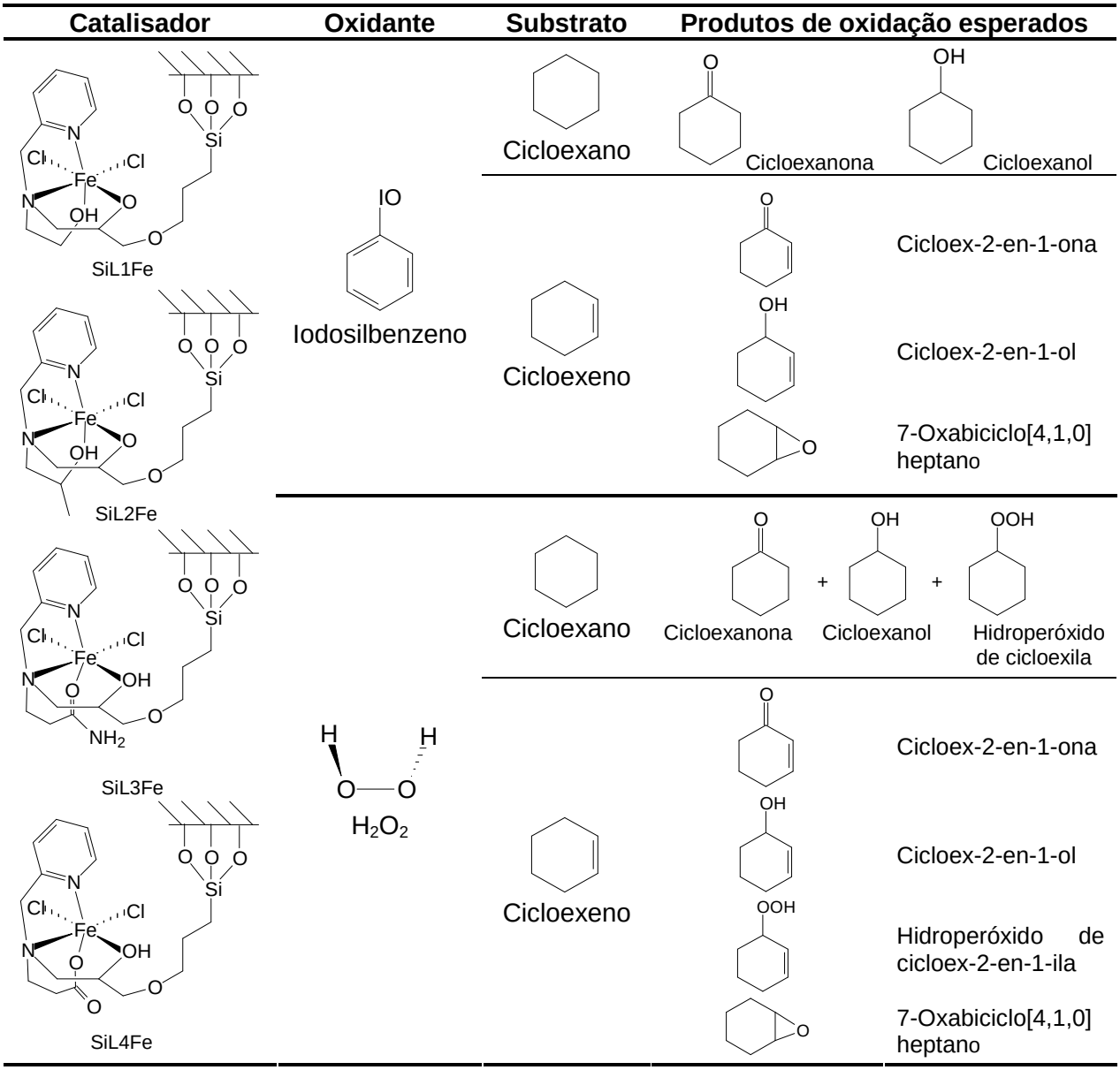
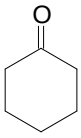
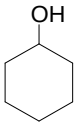
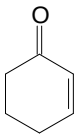
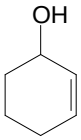
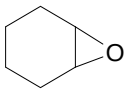


Figura 62. Testes de oxidação realizados para os catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe, mostrando os oxidantes e substratos utilizados.

Antes dos testes de atividade de oxidação dos substratos de interesse, cicloexano e cicloexeno, promovida pelos catalisadores SiL1Fe – SiL4Fe, foram realizados testes preliminares utilizando-se como catalisadores as sílicas organofuncionalizadas SiL1 – SiL4, precursoras dos catalisadores metálicos citados.

A Tabela 34 apresenta os resultados obtidos nos testes de oxidação do cicloexano e cicloexeno promovidos pelas sílicas SiL1 – SiL4 na presença de iodosilbenzeno como oxidante. Os testes foram realizados sem solvente, para que se obtivesse excesso dos substratos, e com razão sílica:substrato:iodosilbenzeno de 5:14000:100.

Tabela 34. Resultados dos produtos de oxidação dos substratos cicloexano e cicloexeno na presença das sílicas organofuncionalizadas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4 e do iodosilbenzeno como oxidante.

		Rendimento (%)[a]				
Sílica	**Substrato**				**Total**	**TON[b]**
SiL1	Cicloexano	0,064	0,153		0,217	0,043
SiL2		1,278	0,769		2,047	0,409
SiL3		-	0,142		0,142	0,028
SiL4		0,021	0,062		0,083	0,017
					**Total**	**TON[b]**
SiL1	Cicloexeno	0,672	0,772	0,039	1,483	0,297
SiL2		0,556	0,796	0,042	1,394	0,279
SiL3		0,380	0,554	0,029	0,963	0,193
SiL4		0,512	0,413	0,045	0,970	0,194

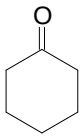
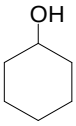
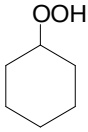
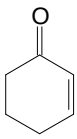
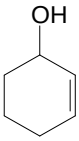
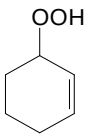
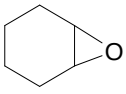
[a] Rendimento calculado com base na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante;
[b] Número de Turnover (mol de substrato convertido por mol de catalisador).

A análise dos resultados apresentados na Tabela 34 mostra que, nas condições utilizadas para os testes, as sílicas organofuncionalizadas apresentaram

baixa atividade catalítica, sendo que a oxidação do cicloexeno apresentou um rendimento total um pouco maior do que para a oxidação do cicloexano, mas no geral os mesmos podem ser considerados rendimentos baixos. Vale ressaltar que SiL2 foi mais ativo na oxidação do cicloexano enquanto SiL1 oxidou o cicloexeno com melhores rendimentos comparado às outras sílicas.

Testes preliminares utilizando-se as sílicas SiL1 – SiL4 também foram realizados para o H_2O_2 como agente oxidante. Os testes foram realizados na seguinte razão sílica:substrato:H_2O_2, 5:1000:100. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 35. Observa-se que as sílicas não foram efetivas na oxidação do cicloexano e os rendimentos totais da oxidação do cicloexeno foram relativamente baixos.

Tabela 35. Resultados dos produtos de oxidação dos substratos cicloexano e cicloexeno na presença das sílicas organofuncionalizadas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4 e do H_2O_2 como oxidante.

		Rendimento (%)[a]					
Sílica	**Substrato**					**Total**	**TON[b]**
SiL1	Cicloexano	-	-	-		-	-
SiL2		-	-	-		-	-
SiL3		-	-	-		-	-
SiL4		-	-	-		-	-
						**Total**	**TON[b]**
SiL1	Cicloexeno	< 0,01	0,028	0,017	-	0,046	0,009
SiL2		< 0,01	0,032	0,013	-	0,045	0,009
SiL3		< 0,01	0,028	0,023	-	0,052	0,010
SiL4		< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	< 0,01	0,001

[a] Rendimento calculado com base na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante;
[b] Número de Turnover (mol de substrato convertido por mol de catalisador).

5.1. Avaliação da atividade catalítica dos complexos na oxidação do cicloexano e cicloexeno utilizando iodosilbenzeno como oxidante

Os testes de atividade dos quatro catalisadores sintetizados (SiL1Fe – SiL4Fe) frente à oxidação do substrato cicloexano utilizando iodosilbenzeno como oxidante foram realizados em diferentes proporções do catalisador com relação ao substrato e ao oxidante. As proporções utilizadas nos testes de oxidação do cicloexano são apresentadas na Tabela 36, assim como os resultados obtidos em cada teste.

Os resultados obtidos nestes testes (Tabela 36) mostraram que, assim como esperado, os produtos de oxidação do cicloexano foram a cicloexanona e o cicloexanol. De forma geral, pode se considerar que nos sistemas estudados a atividade foi relativamente baixa, sendo o melhor rendimento obtido para o catalisador SiL2Fe na condição do teste III e VI (2,11% e 2,44% de conversão total respectivamente). Os resultados são também visualizados no gráfico da Figura 63. Embora o rendimento tenha sido baixo, observa-se uma elevada seletividade para a condição do teste VI (~ 90% para cicloexanol) (Figura 64).

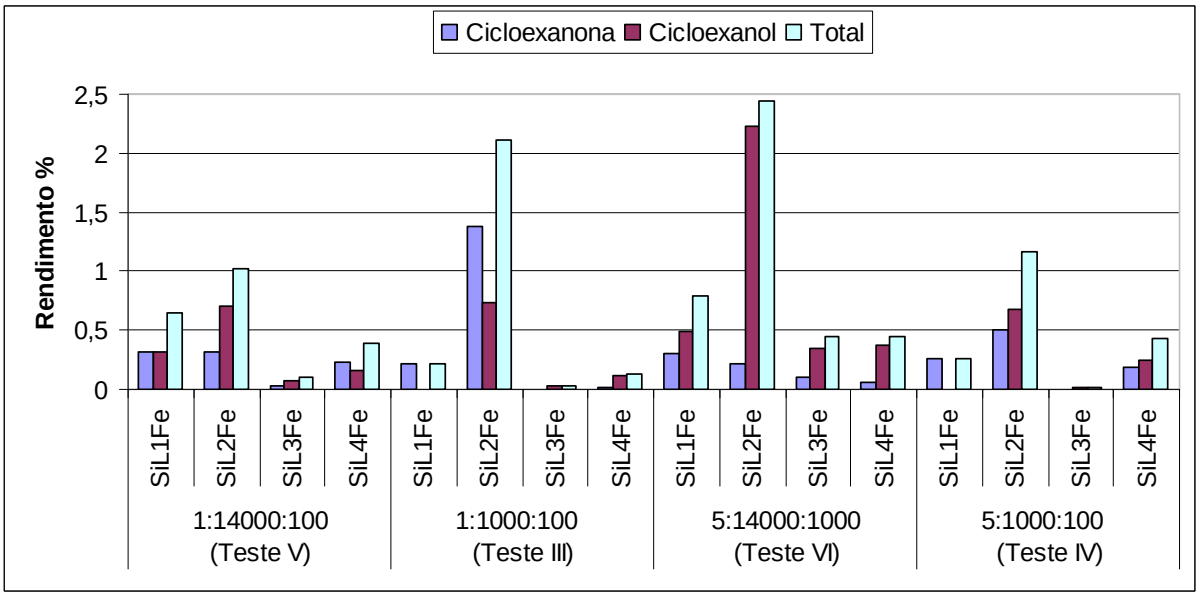
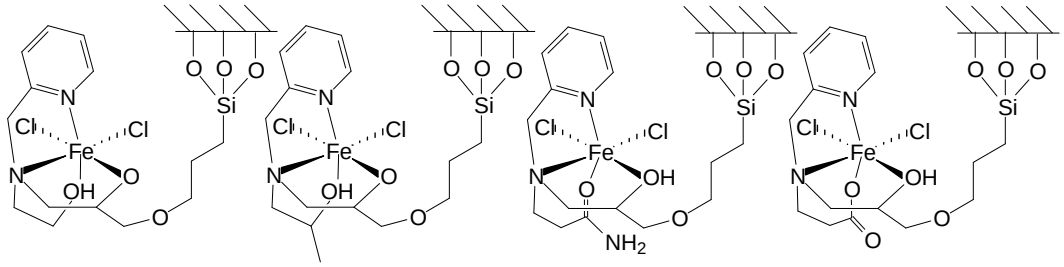
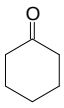
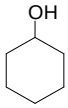


Figura 63. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com iodosilbenzeno como oxidante.

Tabela 36. Resultados dos produtos de oxidação do substrato cicloexano na presença dos compostos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe nas condições dos Testes I-IV com iodosilbenzeno como oxidante.



SiL1Fe SiL2Fe SiL3Fe SiL4Fe

Catalisador	Razão cat:subst.:Iodosil	Rendimento (%)[a]			
				Total	TON[b]
SiL1Fe	Teste V 1:14000:100	0,32	0,32	0,64	0,64
SiL2Fe		0,31	0,71	1,02	1,02
SiL3Fe		0,03	0,07	0,10	0,10
SiL4Fe		0,23	0,16	0,39	0,39
SiL1Fe	Teste VI 5:14000:100	0,30	0,49	0,79	0,16
SiL2Fe		0,22	2,22	2,44	0,49
SiL3Fe		0,10	0,35	0,44	0,09
SiL4Fe		0,06	0,38	0,44	0,09
SiL1Fe	Teste III 1:1000:100	0,22	0,00	0,22	0,22
SiL2Fe		1,38	0,73	2,11	2,11
SiL3Fe		0,00	0,03	0,03	0,03
SiL4Fe		0,02	0,11	0,13	0,13
SiL1Fe	Teste IV 5:1000:100	0,26	0,00	0,26	0,052
SiL2Fe		0,50	0,67	1,17	0,234
SiL3Fe		0,00	0,02	0,02	0,004
SiL4Fe		0,18	0,25	0,43	0,086

[a] Rendimento calculado com base na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante;
[b] Número de Turnover (mol de substrato convertido por mol de catalisador).

O gráfico de seletividade apresentado na Figura 64 mostra que na condição do teste IV o catalisador SiL2Fe foi mais seletivo para a formação do cicloexanol (57,3%), assim como nas condições dos testes V (69,6%) e VI (90,98%). Um

comportamento diferente foi observado na condição do teste III em que SiL2Fe foi mais seletivo para a formação da cicloexanona (65,4%) do que cicloexanol (34,6%).

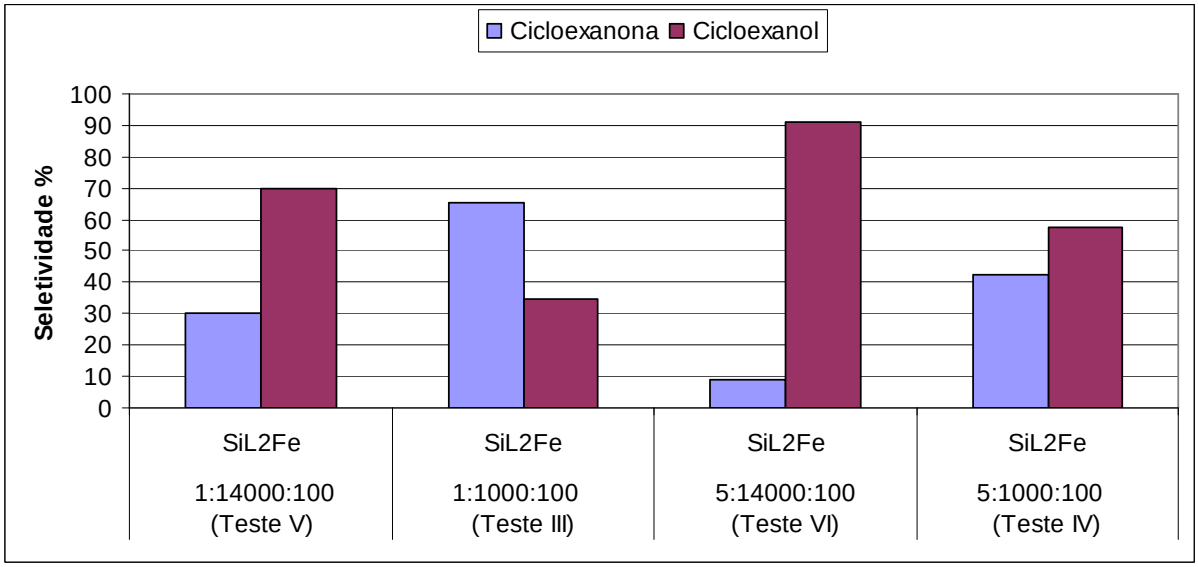


Figura 64. Gráfico com as seletividades na formação dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com iodosilbenzeno como oxidante para o catalisador SiL2Fe.

Testes também foram realizados para estudar a atividade dos quatro catalisadores sintetizados (SiL1Fe – SiL4Fe) frente à oxidação do substrato cicloexeno utilizando iodosilbenzeno como oxidante. Foram realizados testes em diferentes proporções do catalisador com relação ao substrato e ao oxidante. As proporções utilizadas nos testes de oxidação do cicloexeno, assim como os resultados obtidos são apresentadas na Tabela 37 e na Figura 65.

Os resultados obtidos nestes testes (Tabela 37) mostraram que os produtos de oxidação do cicloexeno foram a cicloex-2-en-1-ona, o cicloex-2-en-1-ol e 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano para todos os catalisadores testados.

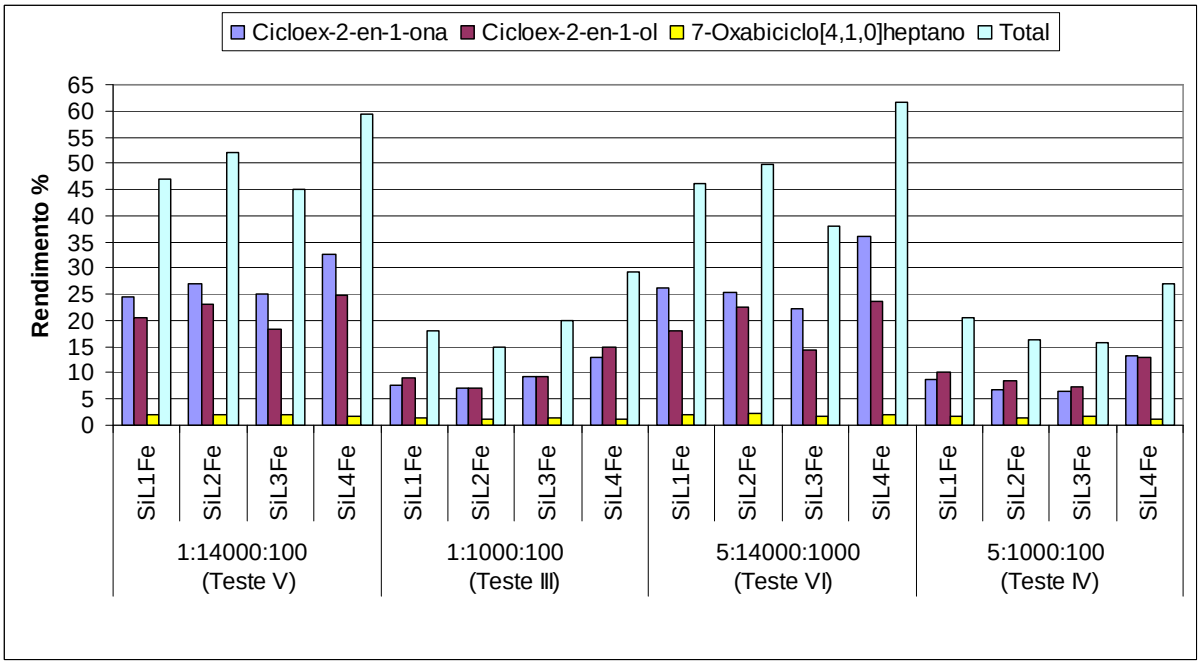
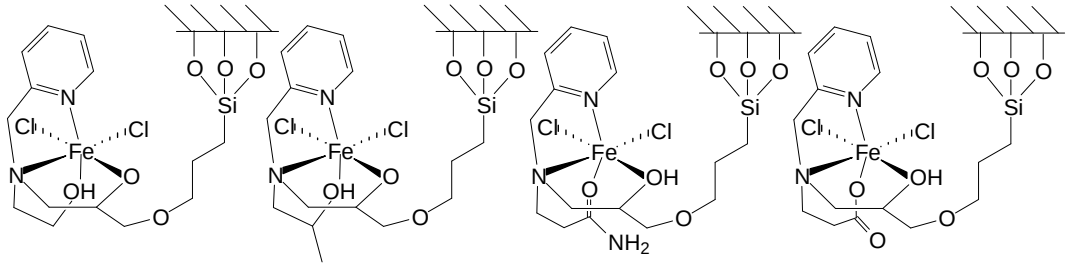


Figura 65. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com iodosilbenzeno como oxidante.

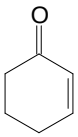
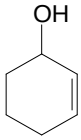
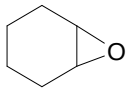
É fácil observar que o substrato cicloexeno foi muito mais susceptível à oxidação do que o cicloexano pelo sistema catalisador-iodozilbenzeno, atingindo uma conversão total próximo a 60 % para o catalisador SiL4Fe nas condições dos testes V e VI.

O gráfico apresentado na Figura 65 mostra que quando a reação de oxidação do cicloexeno é feita na ausência de solvente (testes V e VI) há, de forma geral, uma melhora no rendimento total da reação, quando se comparam com as reações realizadas com 1000 equivalentes de substrato (testes III e IV), indicando que nestas reações a presença de solvente pode dificultar a reação. Observa-se ainda que os produtos a cicloex-2-en-1-ona e cicloex-2-en-1-ol são preferencialmente formados frente ao 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano. Destaca-se o complexo SiL4Fe nas condições dos testes V e VI, em que se obtiveram rendimentos totais de 59,32 e 61,51%, respectivamente. Importante ressaltar que apesar do maior rendimento total no teste VI este apresentou um TON (12,30) menor que aquele do teste V (59,32). Indicando maior eficiência do sistema na condição do teste V.

Tabela 37. Resultados dos produtos de oxidação do substrato cicloexeno na presença dos compostos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe nas condições dos Testes I-IV com iodosilbenzeno como oxidante.



SiL1Fe SiL2Fe SiL3Fe SiL4Fe

Catalisador	Razão cat:subst.:Iodosil	Rendimento (%)[a]				
					**Total**	**TON**[b]
SiL1Fe		24,50	20,63	1,87	47,00	47,0
SiL2Fe	Teste V	26,89	23,15	2,06	52,10	52,1
SiL3Fe	1:14000:100	25,06	18,17	1,88	45,11	45,1
SiL4Fe		32,77	24,75	1,80	59,32	59,3
SiL1Fe		26,27	18,02	1,84	46,13	9,23
SiL2Fe	Teste VI	25,20	22,47	2,14	49,81	9,97
SiL3Fe	5:14000:100	22,11	14,32	1,62	38,05	7,61
SiL4Fe		36,13	23,50	1,88	61,51	12,30
SiL1Fe		7,70	8,92	1,39	18,01	18,01
SiL2Fe	Teste III	7,0	7,0	1,0	15,0	15,00
SiL3Fe	1:1000:100	9,27	9,39	1,40	20,06	20,06
SiL4Fe		12,93	14,97	1,24	29,14	29,14
SiL1Fe		8,74	10,16	1,75	20,65	4,13
SiL2Fe	Teste IV	6,62	8,51	1,32	16,45	3,29
SiL3Fe	5:1000:100	6,51	7,34	1,82	15,67	3,13
SiL4Fe		13,17	12,90	1,05	27,12	5,42

[a] Rendimento calculado com base na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante;
[b] Número de Turnover (mol de substrato convertido por mol de catalisador).

Analisando de forma mais detalhada os resultados obtidos nos testes V e III em termos das seletividades dos produtos formados (Figura 66) verifica-se que os

produtos de oxidação preferencialmente formados são cicloex-2-en-1-ona e cicloex-2-en-1-ol variando a distribuição dos mesmos entre 40 e 50 %.

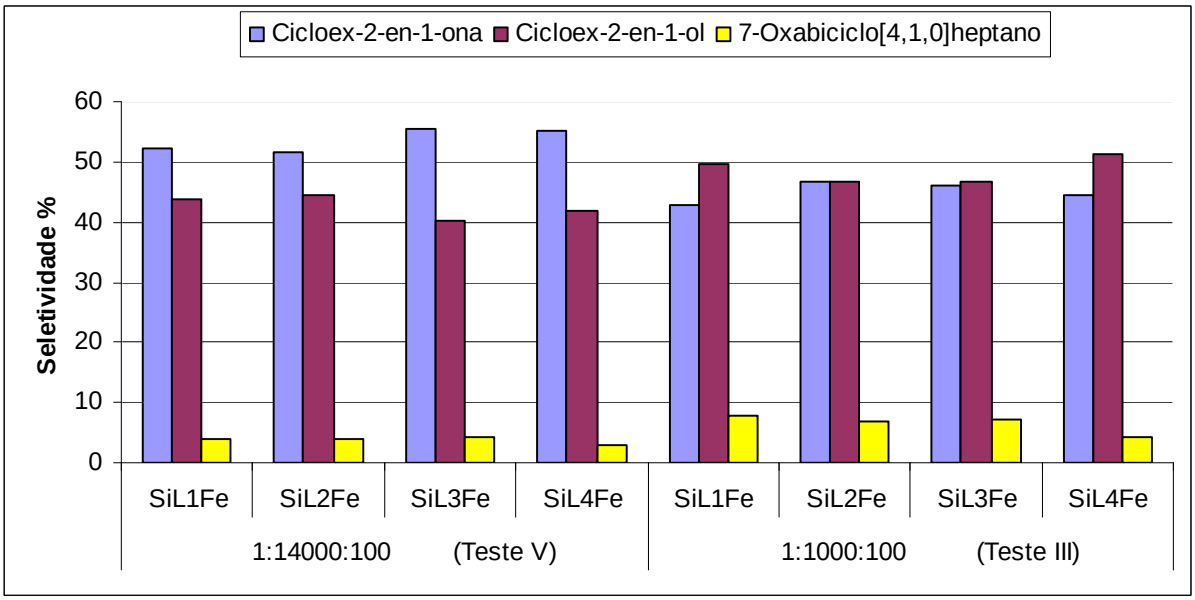


Figura 66. Gráfico com as seletividades na formação dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com iodosilbenzeno.

Dentre as condições que utilizam 1000 equivalentes de substrato, a condição do teste III foi a que apresentou melhores resultados. Assim o complexo SiL4Fe foi utilizado na avaliação do seu reuso como catalisador. Para isto após o primeiro teste de oxidação o catalisador foi isolado e lavado com acetonitrila (6x de 2 mL). Adicionou-se Na_2SO_3 em metanol para parar a reação eliminando o excesso de iodosilbenzeno. Após 24 horas sob agitação o sólido foi lavado com metanol (3x de 2 mL) e acetonitrila (3x de 2 mL) e seco a 100 ºC. Ao catalisador lavado e seco foram adicionados o substrato cicloexeno e o oxidante iodosilbenzeno respeitando a proporção catalisador:substrato:oxidante de 1:1000:100. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico da Figura 67.

A análise dos testes de reuso do catalisador mostra que, após a primeira reação, a seletividade dos produtos de oxidação muda, passando de cicloex-2-en-1-ol para cicloex-2-en-1-ona a partir da segunda reação (primeiro reuso). A eficiência do catalisador diminui, mas é possível observar que o mesmo pode ser reutilizado nas reações de oxidação, ressaltando que na 5ª e 6ª reações a sua atividade foi praticamente constante.

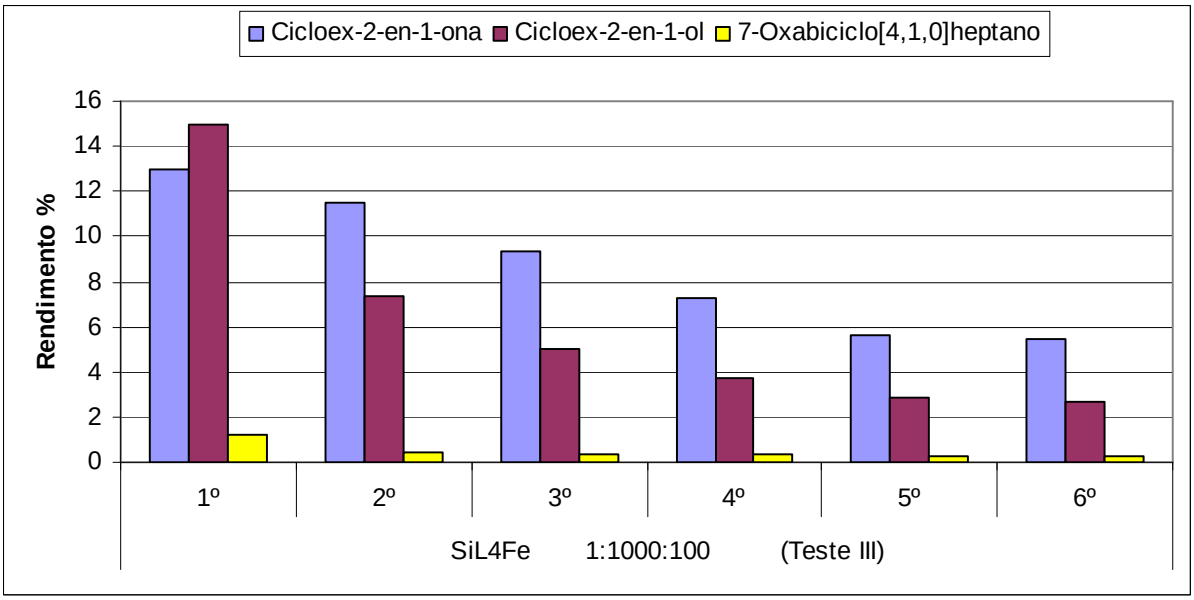


Figura 67. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com iodosilbenzeno como oxidante nos testes de reuso.

5.2. Avaliação da atividade catalítica dos complexos na oxidação do cicloexano e cicloexeno utilizando H_2O_2 como oxidante

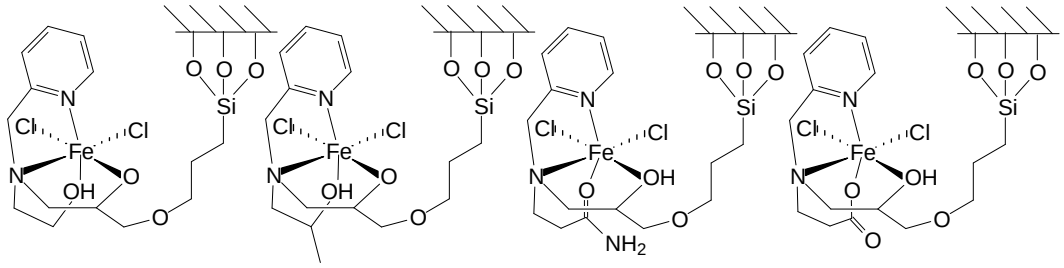
A oxidação de hidrocarbonetos, catalisada por complexos metálicos, gera quantidades consideráveis dos correspondentes hidroperóxidos de alquila, além de quantidades geralmente menores de álcoois e cetonas, quando se utiliza como agente oxidante o H_2O_2 (SHUL'PIN, 2001). Dessa forma, no estudo de oxidação do cicloexano obtiveram-se como produtos resultantes o cicloexanol, a cicloexanona e o hidroperóxido de cicloexila. Enquanto nos estudos de oxidação do cicloexeno o cicloex-2-en-1-ol, cicloex-2-en-1-ona, 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano e hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila foram os produtos observados.

Ressalta-se que como os hidroperóxidos são instáveis em altas temperaturas, prejudicando sua quantificação direta em um cromatógrafo com detector por ionização em chama (CG-FID), estas análises foram realizadas pelo método da trifenilfosfina descrito no item 3.5.1 e 3.5.2.

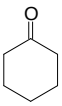
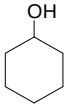
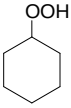
Os resultados de oxidação do cicloexano utilizando H_2O_2 como oxidante, promovida pelos compostos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe, são apresentados na

Tabela 38 e no gráfico de barras na Figura 68. De forma geral, é possível verificar que o hidroperóxido de cicloexila é majoritariamente formado.

Tabela 38. Resultados dos produtos de oxidação do substrato cicloexano na presença dos compostos SiL1Fe-SiL4Fe nas condições dos Testes I – IV com H_2O_2 como oxidante.



SiL1Fe SiL2Fe SiL3Fe SiL4Fe

Catalisador	Razão cat:subst.:H_2O_2	Rendimento (%)[a]				
					**Total**	**TON**[b]
SiL1Fe		0,09	0,10	0,75	0,94	9,4
SiL2Fe	Teste I	0,06	0,06	0,29	0,41	4,1
SiL3Fe	1:1000:1000	0,04	0,0	0,0	0,04	0,4
SiL4Fe		0,05	0,0	0,0	0,05	0,5
SiL1Fe		0,59	1,05	6,65	8,29	16,58
SiL2Fe	Teste II	0,80	2,72	4,84	8,32	16,64
SiL3Fe	5:1000:1000	0,07	0,0	0,0	0,07	0,14
SiL4Fe		0,05	0,0	0,0	0,05	0,10
SiL1Fe		0,60	1,21	6,94	8,75	8,75
SiL2Fe	Teste III	0,33	1,04	5,53	6,91	6,91
SiL3Fe	1:1000:100	0,44	0,0	0,09	0,53	0,53
SiL4Fe		0,07	0,0	0,0	0,07	0,07
SiL1Fe		1,39	2,01	4,35	7,75	1,55
SiL2Fe	Teste IV	0,23	2,01	4,35	6,59	1,32
SiL3Fe	5:1000:100	0,51	0,0	0,0	0,51	0,10
SiL4Fe		0,07	0,0	0,0	0,07	0,01

[a] Rendimento calculado com base na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante H_2O_2; [b] Número de Turnover (mol de substrato convertido por mol de catalisador).

Os resultados mostram que o H_2O_2 é um oxidante mais efetivo para as

reações de oxidação do cilcoexano na presença dos catalisadores desenvolvidos quando comparado com o iodozilbenzeno, chegando a atingir conversões entre 8 e 9% nos testes III e II, enquanto que a maior conversão observada para o sistema empregando iodosilbenzeno foi de 2,44 %. Uma observação interessante é que o excesso de oxidante (teste I) dificultou o processo de oxidação, o que pode indicar a desativação do catalisador ou que uma reação concorrente esteja ocorrendo em paralelo (atividade de catalase, $2H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$) (LESSA et al., 2009). Esta atuação em competição com a atividade de oxidação acaba comprometendo a eficiência do rendimento de oxidação alcançado pelos compostos quando na presença de uma maior quantidade de oxidante.

As reações promovidas por SiL1Fe nas condições dos testes II e III tiveram resultados similares e melhores que os demais catalisadores com relação aos rendimentos totais, sendo de 8,29 % e 8,75%, respectivamente. No entanto apresentaram números de turnover bem distintos de 16,64 no teste II e de 8,75 no teste III.

Os testes II, III e IV mostram-se similares com relação ao rendimento total, formando em maior quantidade o hidroperóxido de cicloexila. Analisando as seletividades dos produtos formados nestes testes para os catalisadores SiL1Fe e SiL2Fe, apresentadas no gráfico da Figura 69, confirma-se a maior seletividade para o hidroperóxido de cicloexila e verifica-se que no teste IV esta seletividade não foi tão pronunciada quanto nos demais.

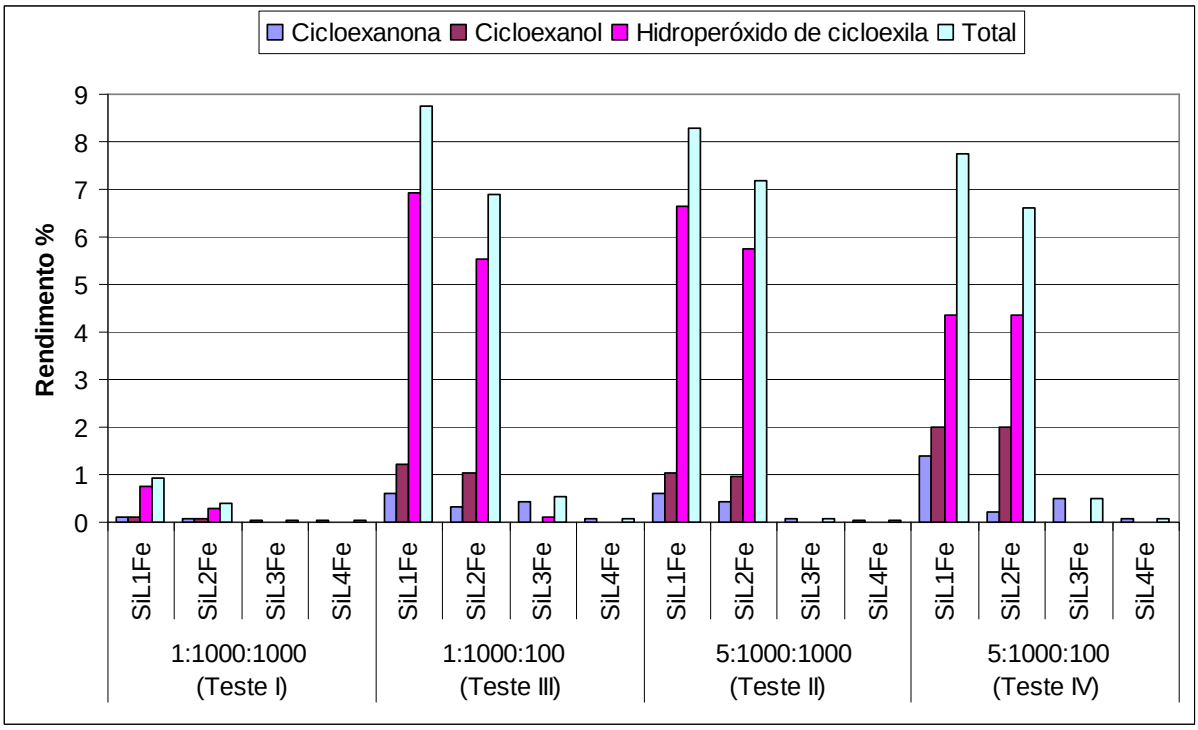


Figura 68. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com H_2O_2 como oxidante.

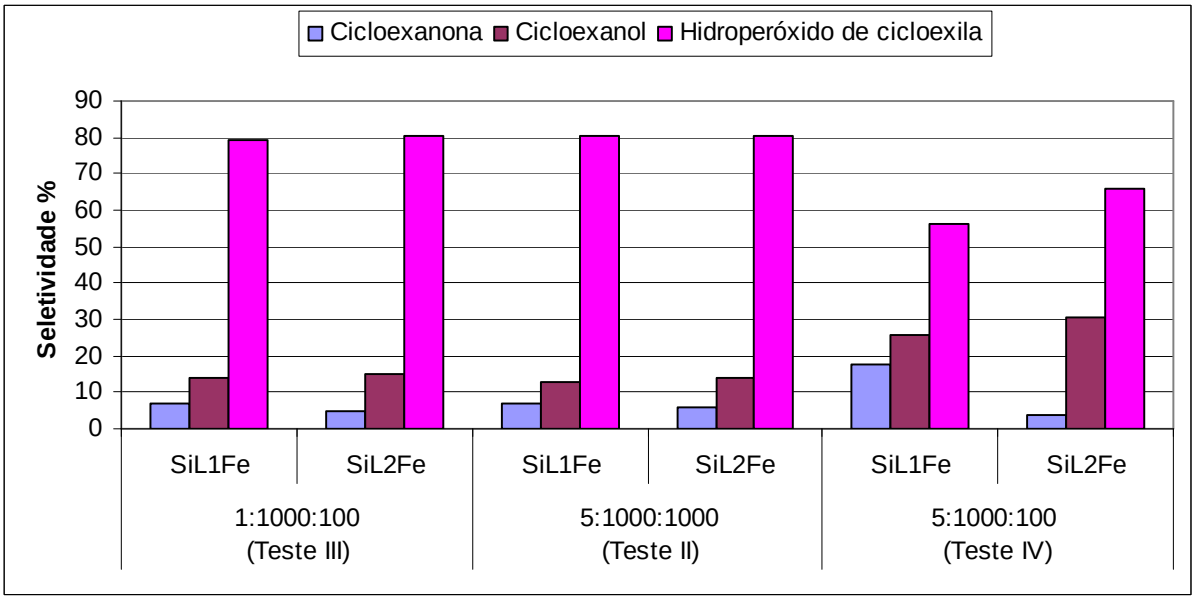


Figura 69. Gráfico com as seletividades na formação dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com H_2O_2.

Comparando os resultados dos testes de oxidação do cicloexano promovidos pelos catalisadores SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe com os dois catalisadores heterogêneos similares C1 e C2 (TIRADENTES, 2012), já estudado pelo grupo de

perquisa, mostrados na Figura 70 observa-se que, exceto para o teste I, os catalisadores SiL1Fe e SiL2Fe foram mais efetivos na oxidação do cicloexano do que C1 e C2.

Na condição do teste I, no qual há a presença de 1000 equivalentes de H_2O_2, C1 e C2 apresentaram melhores resultados do que SiL1Fe-SiL4Fe. Pode-se propor então, que estes catalisadores não possuem atividade de catalase tão pronunciada como os catalisadores da série SiL1Fe-SiL4Fe, os quais, por competirem com a atividade de catalase, tiveram sua eficiência catalítica diminuída para a oxidação do cicloexano.

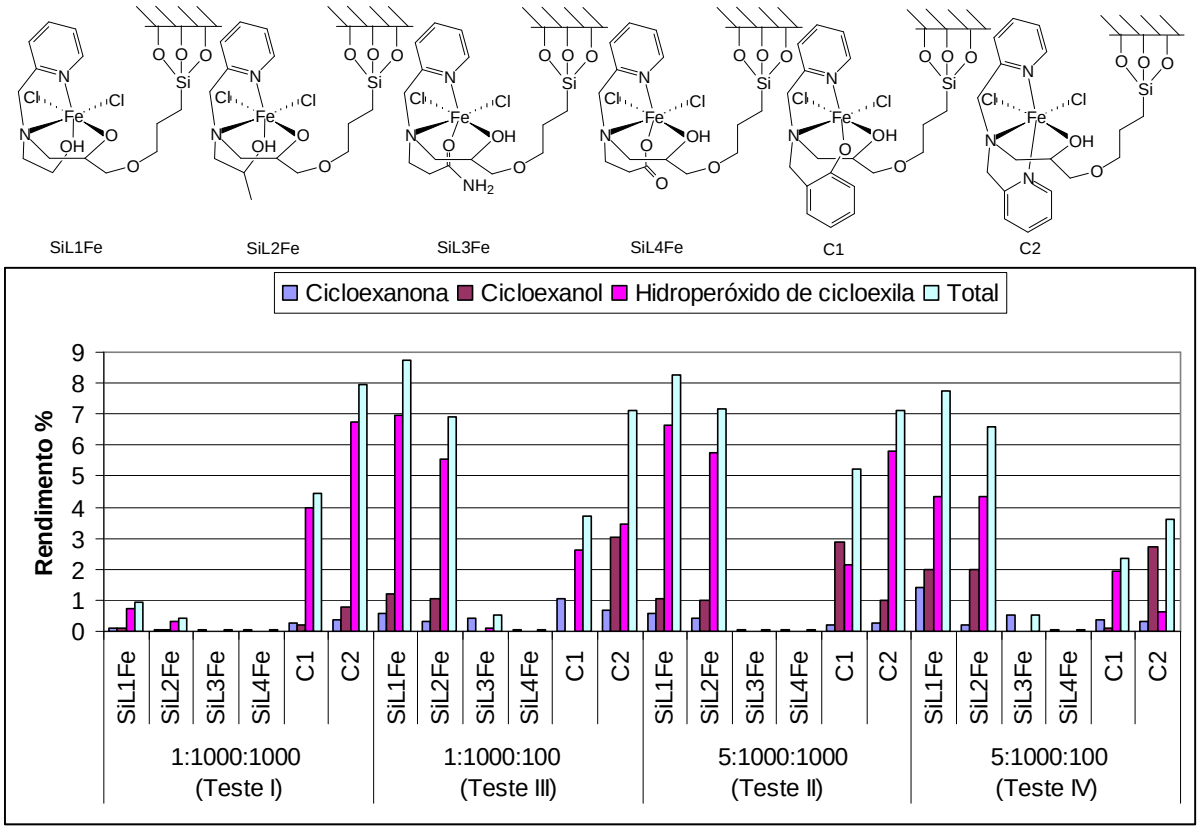


Figura 70. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com H_2O_2 como oxidante e catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe e C1-C2.

Ainda com relação à oxidação do cicloexano com H_2O_2, observa-se que nos testes II, III e IV os catalisadores SiL1Fe e SiL2Fe mostraram melhores rendimentos totais do que os catalisadores C1-C2. Ressaltando as condições do teste III observamos pela seletividade mostrada no gráfico na Figura 71, que SiL1Fe e SiL2Fe são mais seletivos para a formação do hidroperóxido de cicloexila, 79% e

80% respectivamente, do que C1 (71%) e C2 (48%).

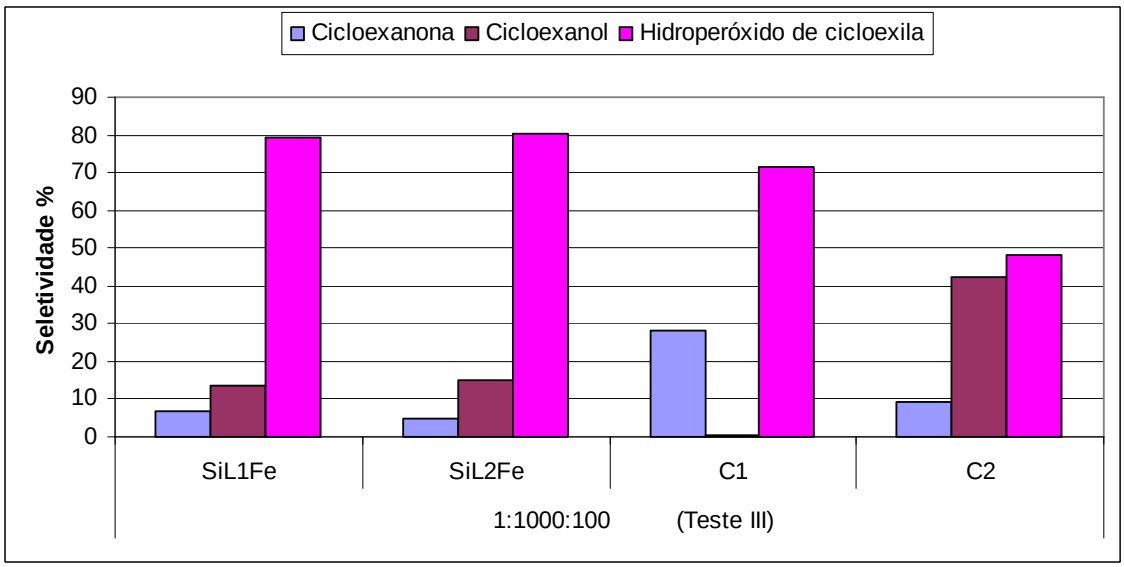


Figura 71. Gráfico com as seletividades na formação dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com H_2O_2 e catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe e C1-C2.

Os resultados obtidos para a atividade dos catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe são comparados com os obtidos pela série de catalisadores homogêneos (LUBE, 2011) também estudados pelo grupo, mostrada na Figura 72, nas duas condições reacionais relatadas na literatura para estes catalisadores homogêneos.

Os resultados mostram que nas condições dos testes II e III os rendimentos totais obtidos são maiores para os catalisadores homogêneos, sendo todos mais seletivos para a formação do hidroperóxido de cicloexila. No entanto, comparando as quantidades de cicloexanona e cicloexanol obtidas, observa-se que os catalisadores heterogêneos foram mais seletivos para a formação do cicloexanol, enquanto os homogêneos formaram mais cicloexanona.

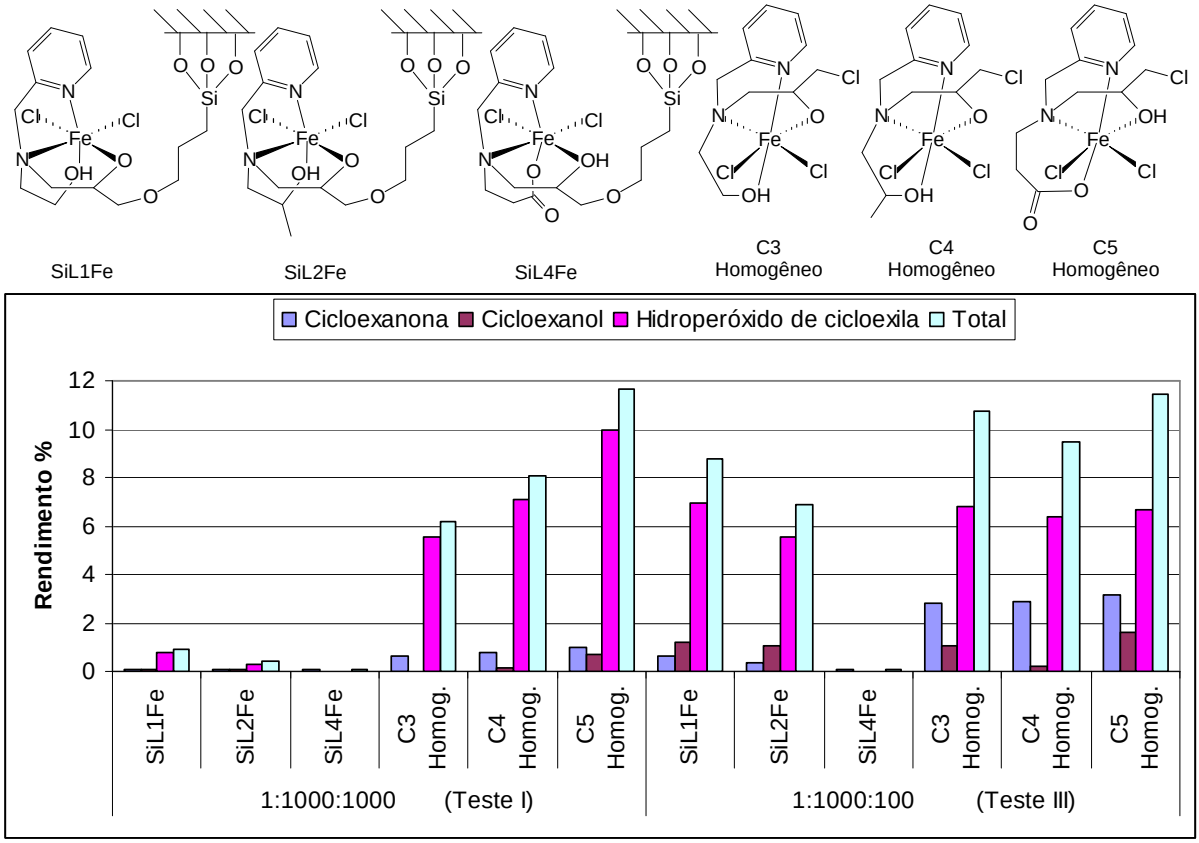


Figura 72. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexano com H_2O_2 como oxidante e catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe e C3-C5 homogêneos.

Com relação à oxidação do cicloexeno, vários podem ser os produtos observados, entre eles, ésteres, cetonas e álcoois saturados e insaturados. Observam-se também a formação de epóxidos ou ainda dióis (CASTRO et al., 2010; AKASHI et al., 2013; AMARASEKARA et al., 2007; KHARE e SHRIVASTAVA, 2004).

No estudo de oxidação do cicloexeno realizado neste trabalho os produtos de oxidação observados foram: cicloex-2-en-1-ona, cicloex-2-en-1-ol, hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila e ainda 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano, como produto da epoxidação da dupla ligação. O álcool, a cetona e o epóxido correspondente deste resultado de oxidação, são observados no cromatograma. Já o hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila, não se apresenta no cromatograma, uma vez que o mesmo, como discutido anteriormente é degradado durante a análise. Assim, para identificá-lo foi necessário utilizar o método da trifenilfosfina (PPH_3) descrito no ítem 3.5.2.

O resultado da oxidação do cicloexeno promovida pelos compostos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe são apresentados na Figura 73 na forma de gráfico de

barras. A Tabela 39 também apresenta estes dados.

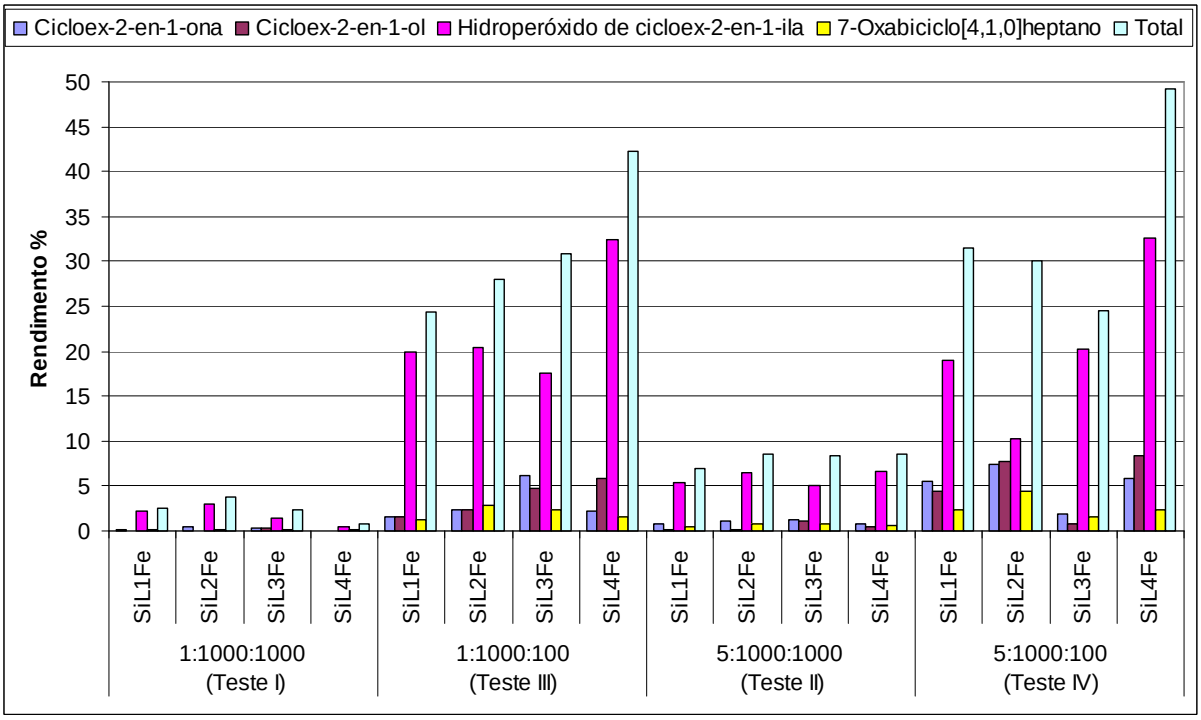


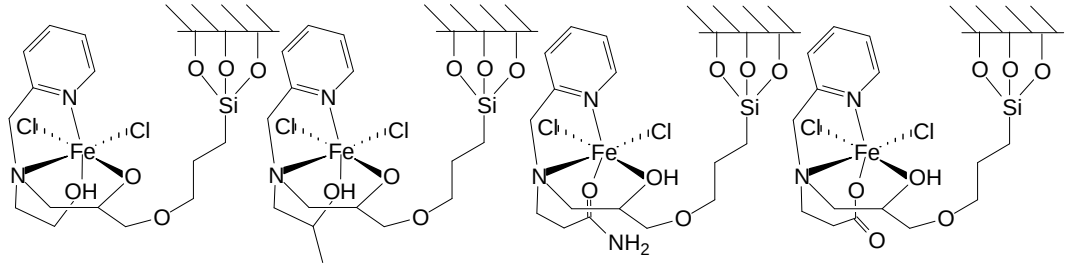
Figura 73. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com H_2O_2 como oxidante.

Observando-se os resultados obtidos pode-se dizer que para todos os testes realizados o principal produto de oxidação é o hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila. Assim como observado na oxidação do cicloexano, aqui também a diminuição da quantidade do oxidante levou a um melhor rendimento na oxidação. Como dito anteriormente isto pode ocorrer devido à atuação em competição da atividade de catalase com a atividade de oxidação, o que acaba comprometendo a eficiência do rendimento de oxidação alcançado pelos compostos quando na presença de uma maior quantidade de oxidante.

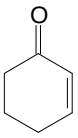
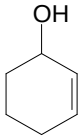
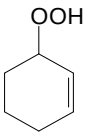
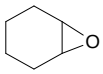
De modo geral destaca-se o composto SiL4Fe, que mostrou-se o mais eficiente, com rendimentos totais de 42,18 % (TON = 42,18) e 49,25 % (TON = 9,85) nos testes III e IV, respectivamente.

Quando se comparam os testes I e II, em que há um aumento da concentração dos catalisadores em cinco vezes, observa-se que ocorre um aumento geral, mas não muito significativo, dos produtos de oxidação obtidos. O mesmo acontece na comparação dos testes III e IV.

Tabela 39. Resultados dos produtos de oxidação do substrato cicloexeno na presença dos compostos SiL1Fe-SiL4Fe nas condições dos Testes I – IV com H_2O_2 como oxidante.



SiL1Fe SiL2Fe SiL3Fe SiL4Fe

Catalisador	Razão cat:subst.:H_2O_2	Rendimento (%)[a]					
						Total	TON[b]
SiL1Fe	Teste I 1:1000:1000	0,15	0,05	2,24	0,11	2,55	25,5
SiL2Fe		0,52	0,05	2,95	0,22	3,74	37,4
SiL3Fe		0,35	0,28	1,49	0,18	2,30	23
SiL4Fe		0,07	0,05	0,52	0,10	0,74	7,4
SiL1Fe	Teste II 5:1000:1000	0,77	0,17	5,43	0,55	6,92	13,84
SiL2Fe		1,06	0,20	6,55	0,72	8,53	17,06
SiL3Fe		1,34	1,14	5,03	0,86	8,37	16,74
SiL4Fe		0,75	0,55	6,63	0,65	8,58	17,16
SiL1Fe	Teste III 1:1000:100	1,65	1,54	19,95	1,25	24,39	24,39
SiL2Fe		2,40	2,38	20,36	2,81	27,96	27,96
SiL3Fe		6,15	4,82	17,59	2,36	30,92	30,92
SiL4Fe		2,29	5,91	32,45	1,54	42,18	42,18
SiL1Fe	Teste IV 5:1000:100	5,56	4,46	19,02	2,40	31,44	6,29
SiL2Fe		7,47	7,83	10,28	4,43	30,01	6,00
SiL3Fe		1,88	0,83	20,30	1,57	24,59	4,92
SiL4Fe		5,88	8,45	32,59	2,33	49,25	9,85

[a] Rendimento calculado com base na conversão de substrato em relação à quantidade de oxidante H_2O_2; [b] Número de Turnover (mol de substrato convertido por mol de catalisador).

Avaliando as seletividades nas condições dos testes III e IV (Figura 74), verifica-se que todos os catalisadores foram mais seletivos para a formação do

hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila. O catalisador SiL2Fe teve um comportamento diferente comparando-se os resultados dos testes III e IV. No teste III SiL2Fe foi bem seletivo para a formação do hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila (72,9%) comparado com a cicloex-2-en-1-ona (8,6%), o cicloex-2-en-1-ol (8,5%) e o 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano (10,1%). Já no teste IV as seletividades não foram tão pronunciadas, sendo de 34,3% para o hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila, 24,9% para a cicloex-2-en-1-ona, 26,1% para o cicloex-2-en-1-ol e 14,8% para o 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano.

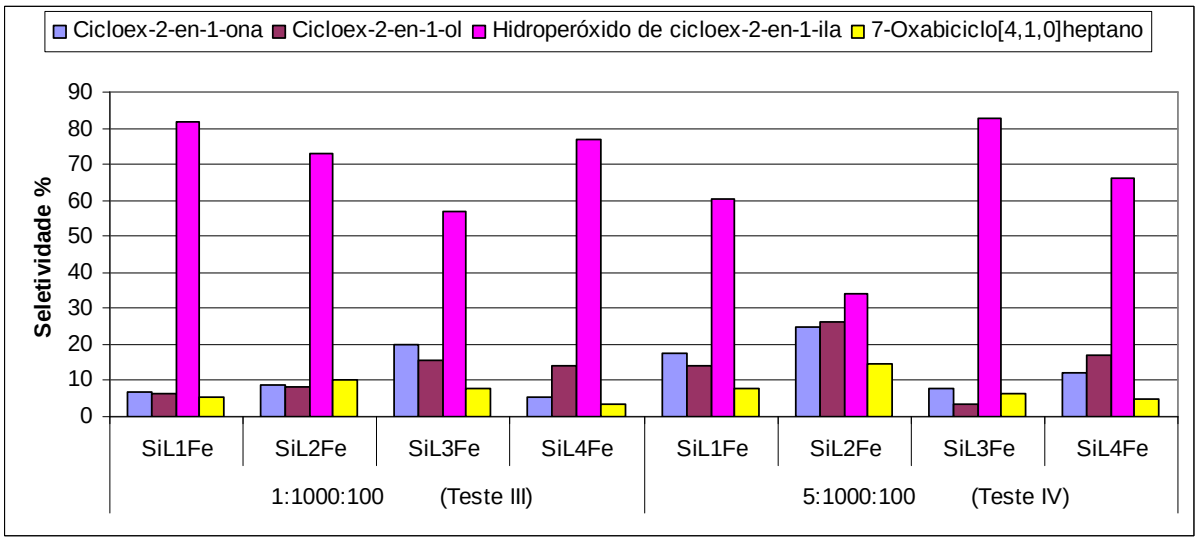


Figura 74. Gráfico com as seletividades na formação dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com H_2O_2.

Vale destacar que o H_2O_2 apresentou um rendimento menor do que o sistema contendo iodozilbenzeno como oxidante.

Como o complexo SiL4Fe na condição do teste IV apresentou melhores rendimentos totais, o mesmo foi utilizado na avaliação do reuso do catalisador. Para isto, após o primeiro teste de oxidação, o catalisador foi isolado e lavado com acetonitrila (6 x de 2 mL) e seco a 100 ºC. Ao catalisador lavado e seco foram adicionados o substrato cicloexeno e o oxidante H_2O_2, respeitando a proporção catalisador:substrato:oxidante de 5:1000:100. Os resultados obtidos são apresentados no Figura 75.

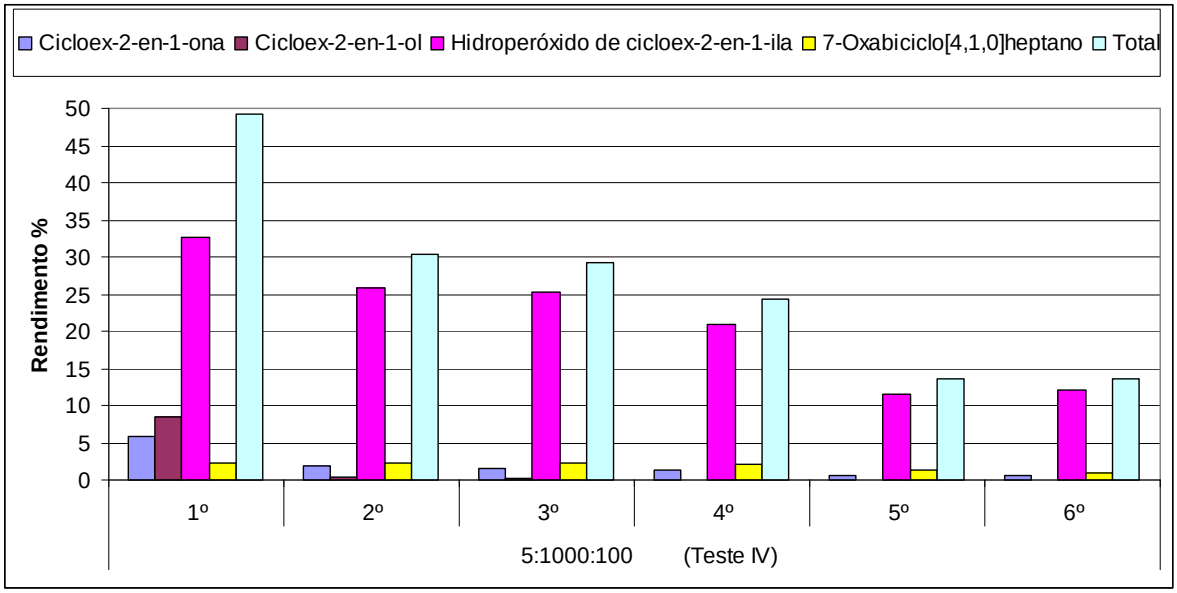


Figura 75. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com H_2O_2 como oxidante nos testes de reuso.

A partir dos resultados obtidos, observa-se que o hidroperóxido de cicloex-2-en-1-ila é preferencialmente formado em todos os testes e que a formação do epóxido 7-oxabiciclo[4,1,0]heptano varia muito pouco. No primeiro teste, observa-se que a formação do álcool cicloex-2-en-1-ol é ligeiramente maior quando comparada à formação da cetona cicloex-2-en-1-ona. Nos demais testes, os quais são os testes do reuso do catalisador, este comportamento é diferente, levando à não produção do álcool a partir do 4º teste.

Estes resultados mostram que o catalisador SiL4Fe é reutilizável nas reações de oxidação e indica que os outros catalisadores sintetizados são possíveis de se reutilizar, já que apresentam características bem similares, necessitando de estudos posteriores para a confirmação.

Os resultados obtidos na oxidação do cicloexeno promovida pelos catalisadores da série SiL1Fe- SiL4Fe na presença de H_2O_2 foram comparados com os catalisadores C1 e C2 obtidos por Tiradentes (2012) e são apresentados no gráfico da Figura 76

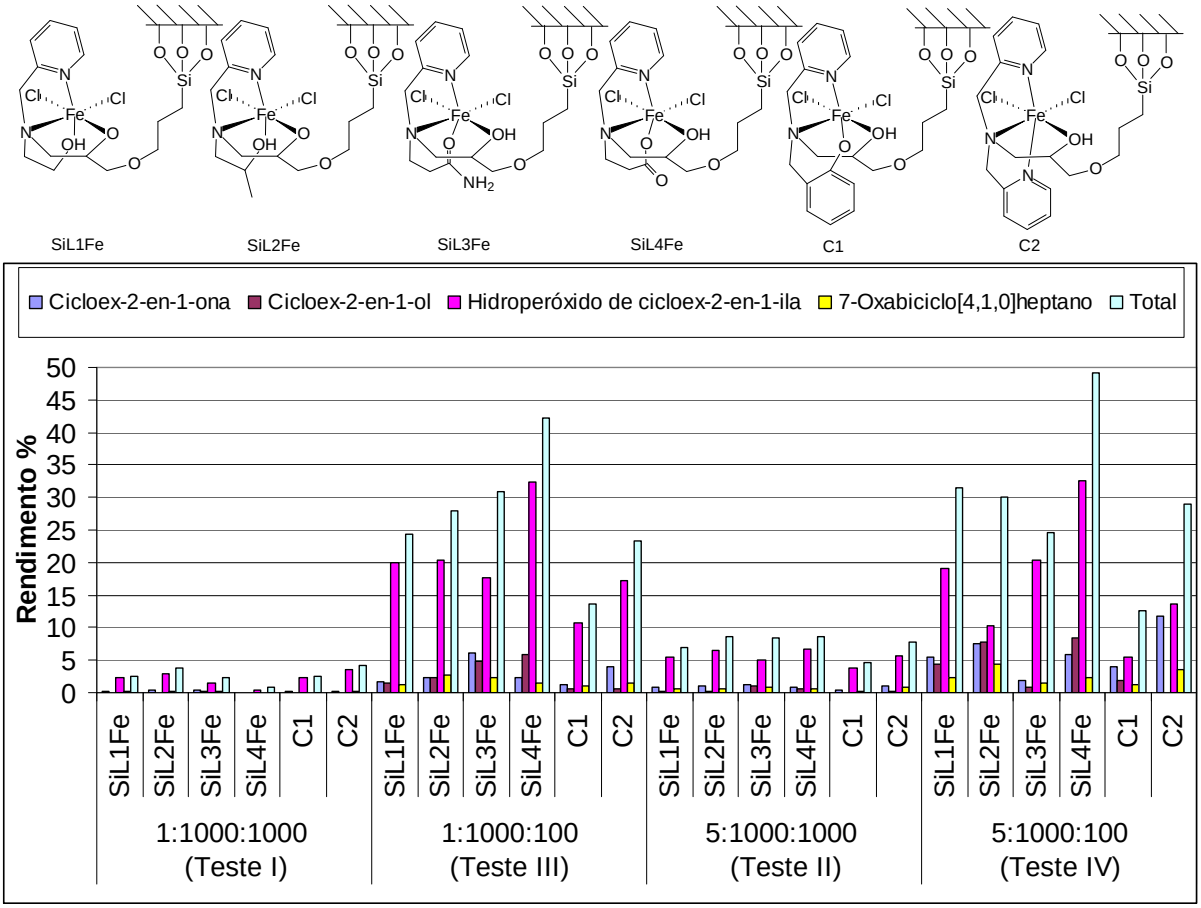


Figura 76. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com H_2O_2 como oxidante e catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe e C1-C2.

A análise do gráfico permite inferir que os catalisadores da série SiL1Fe-SiL4Fe foram mais efetivos na oxidação do cicloexeno que os catalisadores da série C1-C2. Observa-se que tanto os catalisadores SiL1Fe- SiL4Fe quanto C1-C2 foram mais efetivos nas condições dos testes III e IV, apresentando comportamentos similares no que tange à oxidação do cicloexeno.

A comparação dos dados obtidos na oxidação do cicloexeno com os complexos ancorados SiL1Fe- SiL4Fe também pode ser realizada com os obtidos pelos catalisadores homogêneos (LUBE, 2011). Os dados são apresentados na forma de gráfico na Figura 77.

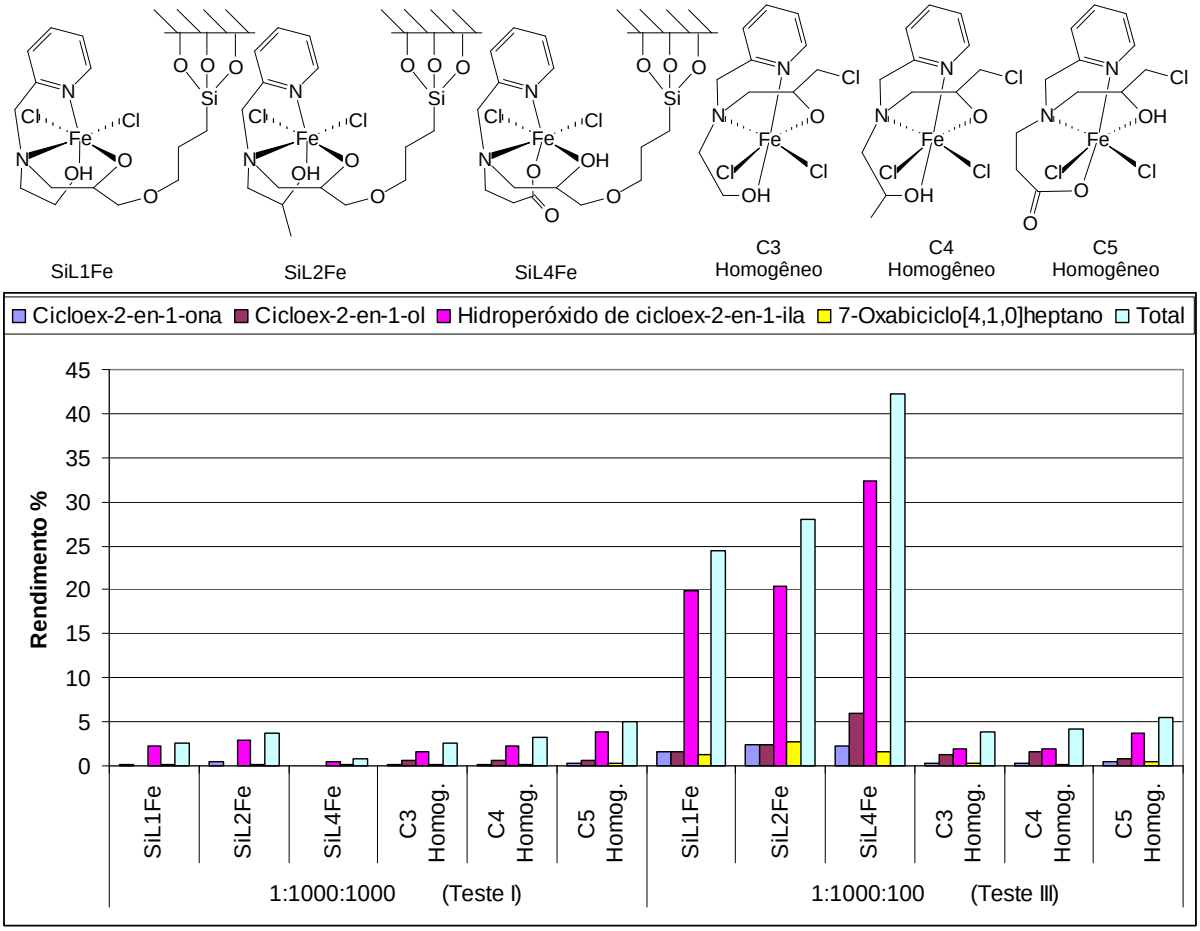


Figura 77. Gráfico com as porcentagens dos produtos obtidos na oxidação do substrato cicloexeno com H_2O_2 como oxidante e catalisadores SiL1Fe-SiL4Fe e C3-C5 homogêneos.

A comparação dos resultados das reações de oxidação do cicloexeno promovidas pelos catalisadores heterogêneos com os homogêneos, mostra que nas condições do teste I (1:1000:1000 catalisador:substrato:oxidante) foram obtidos rendimentos baixos. Diferentemente, nas condições do teste III (1:1000:100 catalisador:substrato:oxidante), os catalisadores heterogêneos foram muito mais eficientes do que os homogêneos, mostrando a efetividade da imobilização dos complexos em matriz sólida de sílica.

6. CONCLUSÃO

Quanto à síntese das sílicas organofuncionalizadas SiL1, SiL2, SiL2, SiL4a e SiL4, a partir da funcionalização da sílica gel SiO_2 pelos ligantes L1, L2, L3 e L4, pode-se concluir que a metodologia empregada foi adequada, observando modificações na superfície das sílicas formadas quando comparadas à sílica gel de partida SiO_2. As sílicas SiL1, SiL2, SiL3 e SiL4 foram hábeis na formação dos complexos a partir da reação das mesmas com o $FeCl_3.6H_2O$, formando os complexos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe.

As caracterizações das sílicas SiL1, SiL2, SiL3, SiL4a, SiL4, SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe foram realizadas pelo emprego de técnicas como espectroscopias de infravermelho e eletrônica, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C (para as sílicas SiL1, SiL2, SiL2, SiL4a e SiL4), análise elementar de C, H e N, análise termogravimétrica e fisissorção de nitrogênio. As análises dos resultados destas caracterizações indicam que a funcionalização da sílica SiO_2 pelos ligantes L1, L2, L3 e L4, levando à formação das sílicas SiL1, SiL2, SiL2, SiL4a e SiL4, foi efetiva, assim como a formação dos catalisadores SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe a partir das respectivas sílicas organofuncionalizadas.

Os estudos das atividades dos catalisadores SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe na oxidação do cicloexano mostraram que na presença do oxidante iodosilbenzeno a oxidação ocorre, no entanto com rendimentos relativamente baixos. Ainda assim pode-se destacar a atividade do catalisador SiL2Fe, que apresentou melhores rendimentos que os demais, principalmente na condição do teste III (1:1000:100 catalisador:substrato:oxidante) com rendimento total de 2,11% e TON de 2,11.

Utilizando o oxidante H_2O_2, as reações de oxidação do cicloexano apresentaram melhores resultados que os testes com iodosilbenzeno. Os catalisadores SiL1Fe e SiL2Fe apresentaram melhores resultados que os demais, principalmente nas condições do teste II (5:1000:1000 catalisador:substrato:oxidante) com rendimentos de 8,29% (TON = 16,58) e 8,32% (TON = 16,64) e no teste III (1:1000:100) com rendimentos de 8,75% (TON = 8,75) e

6,91% (TON = 6,91). De forma geral as atividades dos catalisadores podem ser colocar na seguinte ordem: SiL1Fe≈SiL2Fe>SiL3Fe≈ SiL4Fe.

A oxidação do cicloexeno também foi testada para os complexos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe e os resultados mostraram que tanto a utilização do oxidante iodosilbenzeno quanto o H_2O_2 permitiram a reação de oxidação do substrato estudado com boa eficiência.

Na reação de oxidação do cicloexeno com iodosilbenzeno, destaca-se a atividade do catalisador SiL4Fe nas condições dos testes V e VI (catalisador:substrato:oxidante = 1:14000:100 e 5:14000:100, respectivamente) com rendimentos de 59,32% (TON de 59,3) e 61,51% (TON de 12,3), respectivamente. A analise dos resultados de oxidação do cicloexeno com iodosilbenzeno permite colocar os catalisadores na seguinte ordem de atividade: SiL4Fe> SiL2Fe> SiL1Fe> SiL3Fe.

Quando o H_2O_2 é utilizado na oxidação do cicloexeno, as reações que utilizam 100 equivalentes deste oxidante apresentaram melhores resultados que aquelas com 1000 equivalentes. Uma possível causa é a reação competitiva de catalase com a de oxidação nas reações com maior quantidade de H_2O_2, comprometendo a eficiência das reações de oxidação. De modo geral, o catalisador SiL4Fe foi mais eficiente, com rendimentos de 42,18% (TON=42,18; no teste III 1:1000:100) e 49,25% (TON=9,85; no teste IV 5:1000:100).

Os testes de reuso do catalisador SiL4Fe mostraram que o mesmo tem a capacidade de ser reutilizado em reações consecutivas, com perda de eficiência relativamente pequena, tanto nas reações que utilizam o H_2O_2 como oxidante, quanto nas que utilizam o iodosilbenzeno.

A comparação dos resultados obtidos pelos catalisadores heterogêneos SiL1Fe, SiL2Fe, SiL3Fe e SiL4Fe foi feita com os análogos homogêneos em duas condições reacionais e nestas condições observa-se que a imobilização dos mesmos em matriz sólida de sílica foi mais efetiva para as reações de oxidação do cicloexeno do que para as de oxidação do cicloexano.

Os objetivos deste projeto de tese foram obtidos, tendo em vista que a

proposta de síntese e do estudo da atividade catalítica dos mesmos foram alcançados. Os resultados revelam que a mudança do ambiente de coordenação do átomo de ferro apresenta influência marcante na atividade.

Este trabalho apresenta resultados que motivam a continuidade dos estudos de reatividade dos catalisadores desenvolvidos, principalmente frente a hidrocarbonetos insaturados, visando à melhora do rendimento e do processo de reciclagem dos catalisadores.

7. REFRÊNCIAS BIBILOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C. e GUARINO, A. W. S. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, vol. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

AIROLDI, C., FARIAS, R.F. O Uso de Sílica Gel Organofuncionalizada como Agente Sequestrante para Metais. **Química Nova**, vol. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.

AIROLDI C., FARIAS, R. F. (org) Química de coordenação fundamentos e atualidades. 2. ed. Campinas, SP: Editora Átomo. 2009; 127-165.

AKASHI, T., NAKAZAWA, J. e HIKICHI, S. Iron Complex Immobilized Catalyst based on β-ketiminate Ligand: Alkene Oxygenation Activity Depending on the Morphology of Silica Support and the Structures of Base Additives, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** (2013), doi:10.1016/j.molcata.2013.01.026.

ALVAREZ, H. M., MALTA, L. F. B., HERBST, M. H., HORN Jr., A. e ANTUNES, O. A. C. Catalytic isosafrol oxidation mediated by impregnated and encapsulated vanadyl-Y-zeolite under microwave irradiation. **Applied Catalysis A: General**, vol. 326, p. 82-88, 2007.

AMARASEKARA, A. S., OKI, A.R., McNEAL, I. e UZOEZIE, U. One-pot synthesis of cobalt-salen catalyst immobilized in silica by sol-gel process and applications in selective oxidations of alkanes and alkenes. **Catalysis Communications**, vol. 8, p. 1132-1136, 2007.

ANISIA, K. S., KUMAR, A. Oxidation of cycloexane with molecular oxygen using heterogeneous silica gel catalyst bonded with [1,2-bis(salicylidene amino)-phenylene] zirconium complex. **Applied Catalysis A: General**, vol 273, p. 193-200, 2004a.

BECK, J. S., VARTULI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T-W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W., MCCULLEN, S. B., HIGGINS, J. B. e SCHLENKERT, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BOND, G.C., **Heterogeneous Catalysis**: Principles and Applications. 2ª ed. New York: Oxford University Press, 1987.

CASTRO, K. A. D. F., HALMA, M., MACHADO, G. S., RICCI, G. P., UCOSKI, G. M., CIUFFI, K. J. e NAKAGAKI, S. Preparation of Catalysts based on Iron(III) Porphyrins Heterogenized on Silica obtained by the Sol-Gel Process for Hydroxylation and Epoxidation Reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 21, n. 7, p. 1329-1340, 2010.

CHUANG, I-S., KINNEY, D. R. AND MACIEL, G. E. Interior Hydroxyls of the Silica Gel System as Studied by ^{29}Si CP-MAS NMR Spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 115, p. 8695-8705, 1993.

CUBILLOS, J., VÁSQUEZ, S., CORREA, C. M. Salen manganese (III) complexes as catalysts for R-(+)-limonene oxidation. **Applied Catalysis A: General**, vol. 373, p. 57-65, 2010.

DEOLIVEIRA, E., TORRES, J. D., SILVA, C. C., LUZ, A. A. M., BAKUZIS, P.,

PRADO, A. G. S. Tetramethylguanidine Covalently Bonded onto Silica Gel as Catalyst for the Addition of Nitromethane to Cyclopentenone. **Journal of the Brazilian Chemical Society***,* vol. 17, n. 5, p. 994-999, 2006.

DEVIKA, S., PALANICHAMY, M. e MURUGESAN, V. Vapour phase oxidation of cyclohexane over CeAlPO-5 molecular sieves. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 351, p. 136-142, 2011.

FAN, Q-H., LI, Y-M. e CHAN, A. S. C. Recoverable Catalysts for Asymmetric Organic Synthesis. **Chemical Reviews**, vol. 102, p. 3385-3466, 2002.

FARIAS, R. F. e AIROLD, C. Thermogravimetry as a Reliable tool to Estimate the Density of Silanols on a Silica Gel Surface. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 53, p. 751-756, 1998

FERREIRA, S, S, **Síntese, Caracterização e Estudo da Atividade de Compostos de Ferro, Manganês e Cobre Como Modelos para o Sítio Ativo de Catecóis Oxirredutases**, dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2008

FIGUEIREDO J. L e ÓRFÃO, J. J. M. **Fisissorção em sólidos macro e mesoporosos**, 2º Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, 2001

FONSECA, M. G., SILVA FILHO, E. C., MACHADO JUNIOR, R. S. A., ARAKAKI, L. N. H., ESPINOLA, J. G. P. e AIROLDI, C. Zinc phyllosilicates containing amino pendant groups. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 177, p. 2316-2322, 2004.

GOTTLIEB, H. E., KOTLYAR, V., NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, **Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 7512-7515, 1997.

GUO, C. C., LIU, Q., WANG, X. T., HU, H. Y. Selective liquid phase oxidation of toluene with air. **Applied Catalysis A: General**, vol. 282, p. 55-59, 2005.

INGOLD, K. U. At the Organic Chemistry/Bioscience Interface: Rate processes in Complexes Systems. **Aldrichimica Acta**, vol. 22, p. 69-73, 1989.

JAL, P. K., PATEL, S. e MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, vol. 62, p. 1005–1028, 2004.

KHANDAR, A. A., NEJATI, K. e REZVANI, Z. Syntheses, Characterization and Study of the Use of Cobalt (II) Schiff–Base Complexes as Catalysts for the Oxidation of Styrene by Molecular Oxygen. **Molecules**, vol. 10, p. 302-311, 2005.

KHARE S. e SHRIVASTAVA, S. Epoxidation of cyclohexene catalyzed by transition-metal substituted α-titanium arsenate using tert-butyl hydroperoxide as an oxidant. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 217, p. 51-58, 2004.

LAHA, S. C. e GLÄSER, R. Characterization and catalytic performance of [Cr]MCM-41 and [Cr]MCM-48 prepared by either classical or microwave heating. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 99, p. 159-166, 2007.

LEADBEATER, N. E. e MARCO, M. Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis. **Chemical Reviews**, vol. 102, p. 3217-3274, 2002.

LESSA, J. A., HORN, A. JR., BULL, E. S., ROCHA, M. R., BENASSI, M., CATHARINO, R. R., EBERLIN, M. N., CASELLATO, A., NOBLE, C. J., HANSON, G. R., SCHENK, G., SILVA, G. C., ANTUNES, O. A. C., e FERNANDES, C. Catalase vs Peroxidase Activity of a Manganese(II) Compound: Identification of a Mn(III)-(*μ*-O)2-Mn(IV) Reaction Intermediate by Electrospray Ionization Mass Spectrometry and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. **Inorganic Chemistry**, vol. 48, p. 4569-4579, 2009.

LOAIZA-GIL, A., ARENAS, J., VILLARROEL, M., IMBERT, F., DEL CASTILLO, H. e FONTAL, B. Heavier alcohols synthesis on cobalt phyllosilicate catalysts. Journal of Molecular Catalysis A, vol. 228, p. 339-344, 2005.

LUBE, L. M. **Oxidação de Hidrocarbonetos Cíclicos Catalisada por Complexos de Ferro Modelos para a Metano Monoxigenase.** Tese – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2011.

LUECHINGER, M., KIENHÖFER, A., PIRNGRUBER, G. D. Immobilized Complexes of Metals with Amino Acid Ligands – A First Step toward the Development of New Biomimetic Catalysts. **Chemistry of Materials**, vol. 18, p. 1330-1336, 2006.

MACHADO, G. S., CASTRO, K. A. D. F., LIMA, O. J., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J. e NAKAGAKI, S. Aluminosilicate obtained by sol–gel process as support for an anionic iron porphyrin: Development of a selective and reusable catalyst for oxidation reactions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, vol. 349, p. 162-169, 2009.

MACHADO, G. S., CASTRO, K. A. D. F., WYPYCH, F. e NAKAGAKI, S. Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidations reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 283, p. 99-107, 2008.

MACHADO, G. S., WYPYGH, F. e NAKAGAKI, S. Anionic iron(III) porphyrins immobilized on zinc hydroxide chloride as catalysts for heterogeneous oxidation reactions. **Applied Catalysis A: General**, vol. 413-414, p. 94-102, 2012.

MAKRIS, T. M., KOENIG, K., SCHLICHTING, I. E SLIGAR, S. G. The status of high-valent metal oxo complexes in the P450 cytochromes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, vol. 110, p. 507-518, 2006.

MAURYA, M. R.; KUMAR, A.; PESSOA, J. C. Vanadium complexes immobilized on solid supports and their use as catalysts for oxidation and functionalization of alkanes and alkenes.**Coordination Chemistry Reviews**, vol. 255, p. 2315-2344, 2011).

MELO Jr., M. A. **Síntese de Sílica e Filossilicatos Organofuncionalizados - Estudos de Adsorção e Termoquímica de Interação com Cátions Metálicos.** Dissertação – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

MISHRA, G. S., KUMAR, A. e TAVARES, P. B. Single site anchored novel Cu(II) catalysts for seletive liquid-gas phase O_2 oxidation of *n*-alkanes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 357, p. 125-132, 2012.

MURESEANU, M., PARVULESCU, E. V., ENE, E. R., CIOATERA, E. N., PASATOIU, T. D. e ANDRUH, E. M. Cu(II) complexes immobilized on functionalized mesoporous silica as catalysts for biomimetic oxidations. **Journal of Materials Science**, vol. 44, p. 6795–6804, 2009.

NAKAGAKI, S., MACHADO, G. S., HALMA, M., MARANGON, A. A. S., CASTRO, K. A. D. F., MATTOSO, N. e WYPYCH, F. Immobilization of iron porphyrins in tubular kaolinite obtained by an intercalation/delamination procedure. **Journal of Catalysis**, vol. 242, p. 110-117, 2006.

NAKAGAKI, S., BENEDITO, F. L. e WYPYCH, F. Anionic iron(III) porphyrin immobilized on silanized kaolinite as catalyst for oxidation reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 217, p. 121-131, 2004.

OLIVEIRA, E. C., PIRES, C. T. G. V. M. T. e PASTORE, H. O. Why Are Carbon Molecular Sieves Interesting? **Journal of the Brazilian Chemical Society***,* vol. 17, n. 1, p. 16-29, 2006.

OLSEN, M. H. N., SALOMÃO, G. C., DRAGO, V., FERNANDES, C., HORN Jr. A., CARDOSO FILHO, L. e ANTUNES, O. A. C., Oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide catalyzed by iron tetraphenylporphyrin. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 34, p. 119-124, 2005.

PARIDA, S. K., DASH, S., PATEL, S. e MISHRA, B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 121, p. 77-110, 2006.

PARRILHA, G. L., FERREIRA, S. S., FERNANDES, C., SILVA, G. C., CARVALHO, N. M. F., ANTUNES, O. A. C., DRAGO, V., BORTOLUZZI, A. J. and HORN, A. Jr. Properties of (μ-Oxo)di-iron Complexes and Catalytic Activity Toward Cyclohexane Oxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society***,* vol. 21, n. 4, p. 603-613, 2010.

PRADO, A. G. S. e AIROLDI, C. The Pesticide 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (Diuron) Immobilized on Silica Gel Surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 236, p. 161-165, 2001

PRADO, A. G. S. e FARIA, E. A. Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel Obtida de Areia. **Química Nova**, vol. 28, n. 3. p. 544-547, 2005.

ROCHA, M. R., DE ASSIS, V. M., EBERLIN, L. S., EBERLIN, M. N., FERNANDES, C. e HORN A. Jr. **Synthesis and characterization of the new complexes [Cu(HPMPA)Cl] and [Mn(PMPAClNOL)]ClO_4,** XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - I Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, Foz do Iguaçu, p, 296-296, 2008.

SAKTHIVEL, A. e SELVAM, P. Mesoporous (Cr)MCM-41: A Mild and Efficient Heterogeneous Catalyst for Seletive Oxidation of Cyclohexane. **Journal of Catalysis**, vol. 211, p. 134-143, 2002.

SALES, J. A. A., PRADO, A. G. S., AIROLDI, C. The incorporation of propane-1,3-diamine into silylant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes. **Polyhedron**, vol. 21, p. 2647-/2651, 2002.

SALTZMAN, H. e SHAREFKIN, J. G. Iodosilbenzene. **Organic Syntheses, Coll**, vol. 5, p. 658, 1973.

SCHWARZ, J. A., CONTESCU, C. e CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials.**Chemical Reviews**, vol. 95, p. 477-510, 1995.

SHONGWE, M., KASCHULA, C., ADSETTS, M. AINSCOUGH, E. A Phenolate-Induced Trans Influnce: Crystallografic Evidence for Unusual Asymmetric

Coordination of an □-Diimine in Ternary Complexes of Iron(II)Possessing Biologically Relevant Hetero-Donor N-Centered Tripodal Ligands. **Inorganic Chemistry**, vol. 9, n. 5, p. 577-590, 2005.

SHUL'PIN G. B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives: a review. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol.189, p. 39-66, 2002.

SHUL'PIN, G. B., KOZLOV, Y. N., SHUL'PINA, L. S., KUDINOV, A. R., e MANDELLI, D. Extremely Efficient Alkane Oxidation by a New Catalytic Reagent $H_2O_2/Os_3(CO)_{12}$/Pyridine. **Inorganic Chemistry**, vol. 48, p. 10480-10482, 2009.

SHUL'PIN, G.B., SÜSS-FINK, G. e SHUL'PINA, L.S. 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**, vol. 170, p. 17-34, 2001.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000.

SINGHA S., PARIDA, K. M. e DASH, A. C. Fe(III)-salim anchored MCM-41: synthesis, characterization and catalytic activity towards liquid phase cyclohexane oxidation. **Journal of Porous Materials**, vol. 18, p. 707-714, 2011.

STRIEGLER, S., DITTEL, M. A Sugar's Choice: Coordination to a Mononuclear or a Dinuclear Copper(II) Complex?, **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 2728-2733,

2005.

TIRADENTES, M. D. E. **Síntese e Atividade Catalítica na Oxidação do Cicloexano e Cicloexeno de Sílicas Funcionalizadas com Complexos de Ferro**. Dissertação – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2012.

TIRADENTES, M. D.E., FERNANDES, C., HORN, A. JR., VISENTIN, L. DO C., BORDINHÃO, J. **Síntese e Caracterização de Dois Novos Complexos de Fe(III): Busca por Compostos Miméticos das Catecóis Dioxigenases**. Resumo da 31ª Reunião Anual da SBQ, 2008.

VINHADO, F. da S., **Modelos Químicos do Citocromo P-450: Oxigenação de Ligações C-H de Alcanos Catalisadas por Metaloporfirinas Sintéticas**. Ribeirão Preto, 2005. Tese de doutorado em química – Universidade de São Paulo

YANG, J. e WANG, E. G. Reaction of water on silica surfaces. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, vol. 10, p. 33-39, 2006.

YAO, W., CHEN, Y., MIN, L., FANG, H., YAN, Z., WANG, H e WANG, J. Liquid oxidation of cyclohexane to cyclohexanol over cerium-doped MCM-41. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 246, p. 162-166, 2006.

ZHAO, H., ZHOU, J., LUO, H., ZENG, C., LI, D., LIU, Y. Synthesis, characterization of Ag/MCM-41 and the catalytic performance for liquid-phase oxidation of cyclohexane. **Catalysis Letters**, vol.108, p. 49-54, 2006.