

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS
LABORATÓRIO DE CATÁLISE MOLECULAR

**REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS E OLEFINAS PROMOVIDAS
POR COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO IMOBILIZADOS EM
LÍQUIDOS IÔNICOS FLUORADOS**

Obtenção do Título de Doutor em Ciências dos Materiais por

JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS
Engenheira Química e Mestre em Química

Porto Alegre, 17 de Dezembro de 2002.

***Ao Senhor Jesus,
ao meu marido Everton
e nossos filhos Raul e Elisa.***

AGRADECIMENTOS

Aos professores Roberto Fernando de Souza e Jairton Dupont pela orientação, atenção e paciência demonstrados durante o desenvolvimento desta tese.

À amiga e colega Adriane Gruber pela amizade, pelo apoio e pela presença em todas as horas.

Ao colega Gunter Ebeling pela disponibilidade de discutir assuntos pertinentes ao trabalho, estar sempre pronto para ajudar e ter me ensinado a gostar mais do que fazemos.

Aos professores membros da banca examinadora, Sérgio Jahn, Michèle de Souza, Osvaldo Casagrande e Israel Baumvol pela análise crítica e atenção dedicadas a este trabalho.

Aos tantos amigos e colegas que tive nestes anos que trabalhei no laboratório K 102 e K 110, pelo convívio agradável e apoio imensurável.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPQ, FAPERGS e FINEP.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais da UFRGS pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pelo apoio financeiro e a faculdade de Química da PUCRS pelo incentivo ao aperfeiçoamento de seu quadro docente.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram em minha formação e para a conclusão desta tese.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a viabilidade da transposição direta de reações de oxidação efetuadas em meio homogêneo ou meio bifásico aquoso para meio bifásico onde líquidos iônicos são empregados como agentes imobilizadores dos catalisadores utilizados.

A oxidação de álcoois secundários (ciclopentanol) e de álcoois primários ativados (álcool benzílico) mostrou-se mais efetiva quando 1 mol% de RuCl_3 imobilizados no líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF_4), 100 °C de temperatura, 7 atm de oxigênio e 24 horas de reação foram empregados, levando a 61% de conversão, 100% de seletividade em ciclopentanona e frequência de rotação $2,54 \text{ h}^{-1}$ (com peneira molecular no solvente) e 86% de conversão, 95% de seletividade em benzaldeído e frequência de rotação $3,58 \text{ h}^{-1}$. Estes resultados são superiores aos obtidos em condições homogêneas.

Quando o líquido iônico BMI.BF_4 foi substituído por líquidos iônicos fluorados, tais como BMI.OOCCF_3 e o novo líquido iônico $\text{BMI.OOC}(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ a conversão dobrou e a seletividade se manteve em 100%, nas condições estudadas.

A oxidação de olefinas (1-deceno) catalisada por $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ apresentou melhores resultados quando 2 mol% de PdCl_2 e 4 mol% de CuCl_2 foram imobilizados no líquido iônico BMI.BF_4 a 80 °C de temperatura, 6 atm de oxigênio e 16 horas de reação foram empregados, levando a 99% de conversão, 53% de seletividade em 2-decanona e frequência de rotação $3,09 \text{ h}^{-1}$. Quando o sistema catalítico foi reutilizado a conversão foi de 88% e a seletividade 60%.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	4
1. INTRODUÇÃO	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. ASPECTOS GERAIS	9
2.2. OXIDAÇÃO CATALISADA POR METAIS DE TRANSIÇÃO	9
2.3. OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS	12
2.3.1. <i>Oxidação de álcoois primários</i>	13
2.3.2. <i>Oxidação de álcoois secundários</i>	15
2.3.3. <i>Proposta de mecanismo para a oxidação de álcoois</i>	16
2.4. OXIDAÇÃO DE OLEFINAS	17
2.4.1. <i>Oxidação de olefinas em meio aquoso</i>	18
2.4.2. <i>Oxidação de olefinas em meio não aquoso</i>	19
2.4.3. <i>Proposta de mecanismo para a oxidação de olefinas</i>	21
2.5. CATÁLISE BIFÁSICA	24
2.6. LÍQUIDOS IÔNICOS.....	28
2.7. TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS/LÍQUIDO - CINÉTICA DAS REAÇÕES GÁS/LÍQUIDO/LÍQUIDO	31
2.8. PROPOSTA DE TRABALHO.....	36
3. EXPERIMENTAL	37
3.1. PREPARAÇÃO DE SOLVENTES E REAGENTES.....	37
3.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS	37
3.2.1. <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear</i>	37
3.2.2. <i>Espectroscopia Vibracional</i>	37
3.2.3. <i>Cromatografia Gasosa</i>	38
3.2.4. <i>Espectroscopia da Massas</i>	38
3.3. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	38
3.3.1. <i>Síntese do Cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl)</i>	39
3.3.2. <i>Síntese do Tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄)</i>	40
3.3.3. <i>Síntese do Hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆)</i>	41
3.3.4. <i>Síntese do Trifluoroacetato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.OOCCF₃)</i>	42
3.3.5. <i>Síntese do Pentadecafluorooctanoato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.COO(CF₂)₆CF₃)</i>	43

3.4. SÍNTESE DE COMPLEXOS	44
3.4.1. Síntese do Composto $KRuO_4$	44
3.5. TESTES CATALÍTICOS.....	44
3.5.1. Testes Catalíticos Típicos.....	45
3.5.2. Análise dos Produtos das Reações de Oxidação	45
3.6. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO O_2 NOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	47
SOLVENTES	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. ESTUDOS PRELIMINARES	53
4.2. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS	57
4.2.1. Influência da concentração do catalisador no líquido iônico.....	61
4.2.2. Influência da variação da temperatura sobre o sistema.....	63
4.2.3. Influência da variação do tempo de reação sobre o sistema	65
4.2.4. Influência da pressão de O_2 sobre o sistema.....	66
4.2.5. Influência do catalisador empregado.....	68
4.2.6. Influência do líquido iônico empregado	69
4.3. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE OLEFINAS.....	73
4.3.1. Influência da relação substrato: Pd	74
4.3.2. Influência da relação Pd:Cu.....	75
4.3.3. Efeito da relação $PdCl_2 : H_2O$	77
4.3.4. Influência da pressão de O_2 sobre o sistema.....	78
4.3.5. Influência do sistema bifásico na oxidação de diversas olefinas.	80
4.3.6. Influência do sistema catalítico empregado.	81
5. CONCLUSÃO	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
7. ANEXOS.....	90
7.1. ESPECTROS DE IV , RMN 1H E RMN ^{13}C DO BMI.CL.....	90
7.2. ESPECTROS DE IV , RMN 1H E RMN ^{13}C DO BMI.BF ₄	91
7.3. ESPECTROS DE IV, RMN 1H E RMN ^{13}C DO BMI.PF ₆	92
7.4. ESPECTROS DE RMN 1H , ^{19}F , ^{13}C DO BMI. OOC(CF ₂) ₆ CF ₃	93
ESPECTROS DE IV E DSC DO BMI. OOC(CF ₂) ₆ CF ₃	94
7.5. ESPECTRO DE IV DO COMPOSTO KRuO ₄	95

1. INTRODUÇÃO

A oxidação de compostos orgânicos é uma reação de grande importância na química orgânica sintética.¹ O elevado número de reagentes que vem sendo desenvolvidos e a busca constante do aprimoramento destas reações comprovam sua relevância.²

Álcoois primários e secundários são classicamente oxidados a aldeídos e cetonas por quantidades estequiométricas de oxidantes inorgânicos, em particular, reagentes de cromo (VI), tanto em escala laboratorial quanto industrial.³ Estes oxidantes são relativamente caros e também tem o agravante do efeito do metal pesado sobre o meio ambiente. Além disso estas reações usualmente empregam solventes indesejáveis sob o ponto de vista do impacto ambiental, sendo um exemplo típico o dos hidrocarbonetos clorados.⁴

O processo Wacker para a oxidação de etileno a acetaldeído e olefinas terminais às correspondentes 2-cetonas emprega uma solução ácida de sais de paládio (II) e cobre (II).⁵ Este processo apresenta como desvantagem a presença de ânions cloreto que levam à formação de subprodutos clorados. Além disto o sistema requer ácidos que tornam o sistema altamente corrosivo e reduzem sua atividade catalítica.⁶

Devido ao crescente interesse por tecnologias limpas seria ideal o emprego de oxigênio molecular como agente oxidante.⁷ Este oxidante pode ser atômica e eficientemente⁸, é barato, não é tóxico e gera como subproduto somente água. Entretanto o seu emprego está associado à necessidade de catalisadores, que normalmente requerem solventes orgânicos, mantendo os aspectos negativos quanto ao impacto ambiental.

Uma alternativa para aprimorar os processos existentes consiste na transposição direta destes sistemas efetuados em uma fase (homogêneos)^{9,10} para condições de duas fases (bifásicos).^{5,11,12} A catálise bifásica representa uma das mais importantes alternativas para o desenvolvimento e implementação da química limpa.¹³ Consiste em um sistema com dois líquidos imiscíveis, um contendo o catalisador e o outro os produtos.

Nos sistemas bifásicos até agora explorados os produtos são facilmente separados da mistura reacional por simples decantação ou destilação e a solução restante contendo o catalisador pode ser reutilizada sem perdas significativas no desempenho catalítico.

Dentre os materiais empregados para imobilizar os precursores catalíticos em sistemas bifásicos cresce o interesse pelos líquidos iônicos.¹³ No final da década de noventa nosso grupo de pesquisa introduziu o composto tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄).¹⁴ Este líquido iônico mostrou-se eficiente como solvente em reações de oligomerização, hidrogenação, hidroformilação e hidrodimerização de ligações duplas C=C.¹⁵⁻¹⁹

Este trabalho tem como objetivo empregar líquidos iônicos como solvente em reações de oxidação de compostos orgânicos e avaliar o desempenho deste sistema bifásico em relação a sistemas já existentes, tanto homogêneos quanto bifásicos, que não empregam líquidos iônicos como uma das fases líquidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ASPECTOS GERAIS

Grande parte das reações que constituem a química sintética podem ser classificadas como reações de oxidação ou redução.

A oxidação de um substrato orgânico pode ser definida como a adição de oxigênio, a remoção de hidrogênio ou a remoção de elétrons deste composto.²⁰

Estudos sobre a oxidação de compostos orgânicos ocasionada por oxigênio tiveram seu início com a “explanação sobre a combustão por Lavoisier “ a qual marcou a entrada da química na era moderna.¹

A deterioração de muitos materiais orgânicos, tais como borracha e óleos naturais foi relacionada com a absorção de oxigênio somente no século dezanove. Muitos esforços foram feitos no sentido de inibir tais degradações oxidativas.

Este trabalho pretende entender e controlar as reações de oxidação não somente para inibir o processo de deterioração oxidativa de gasolinas, óleos lubrificantes, borrachas e outros mas principalmente para promover a oxidação seletiva de muitos substratos que são matéria-prima para a indústria de produtos químicos.¹

2.2. OXIDAÇÃO CATALISADA POR METAIS DE TRANSIÇÃO

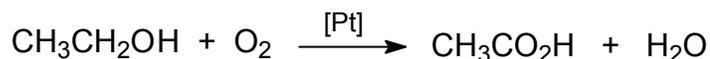
Embora a oxidação de compostos orgânicos por oxigênio seja espontânea, estas reações normalmente são promovidas por espécies metálicas, freqüentemente utilizadas em muito baixa concentração. Isto ocorre devido a alta energia de ativação que estas reações requerem.¹ Portanto uma reação de oxidação pelo ar, embora difícil de iniciar, usualmente ocorre até a formação de dióxido de carbono e água.

As reações de oxidação catalisadas por metais são classificadas em dois tipos: homolítica e heterolítica.¹

A catálise homolítica emprega sais solúveis de metais de transição (reação homogênea), tais como acetatos de Co, Mn, Fe, Cu, etc...ou óxidos de metal (reação heterogênea). Também exige espécies metálicas que passem por vários estados de oxidação, pela troca de um equivalente de elétrons. Os substratos orgânicos são levados a formação de radicais livres como intermediários. Por este motivo este processo é também chamado de radicalar ou “hard”.¹

Na catálise heterolítica os substratos orgânicos se coordenam ao metal de transição. O complexo metálico atua como um ácido de Lewis, ou seja, dois equivalentes de elétrons são envolvidos.¹

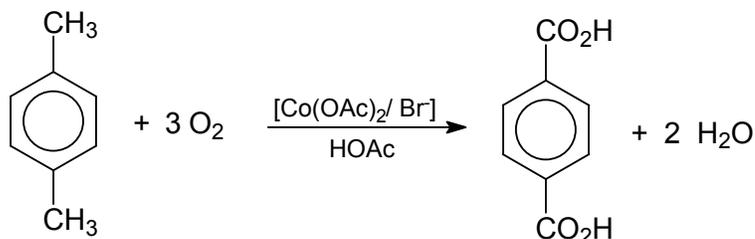
A primeira reação de oxidação catalisada por metal de transição é atribuída a Davy (Esquema 1),¹ que oxidou etanol a ácido acético em presença de platina no ano de 1820.



Esquema 1.

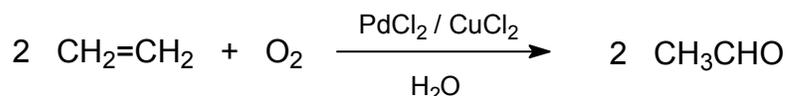
Outras aplicações industriais surgiram, mas somente na década de quarenta, do século vinte, a oxidação catalisada por metais passou a ter importância em nível mundial.

Inicialmente a maioria destes processos eram realizados empregando catalisadores heterogêneos. Somente na década de cinquenta surgiram processos empregando catálise homogênea. Dentre estes processos podemos citar o “Mid-Century” para a produção de ácido tereftálico (Esquema 2),¹



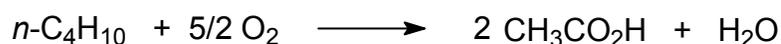
Esquema 2.

e o processo Wacker para a obtenção de acetaldeído (Esquema 3).¹



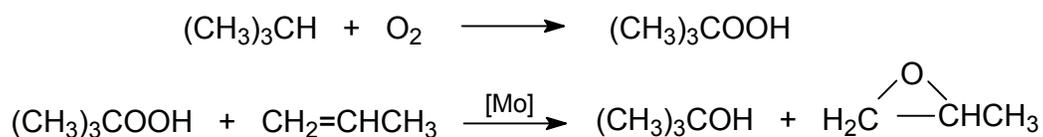
Esquema 3.

O processo Celanese para a oxidação do n-butano a ácido acético (Esquema 4), também desenvolvido na década de cinquenta do século vinte, é ainda empregado atualmente.



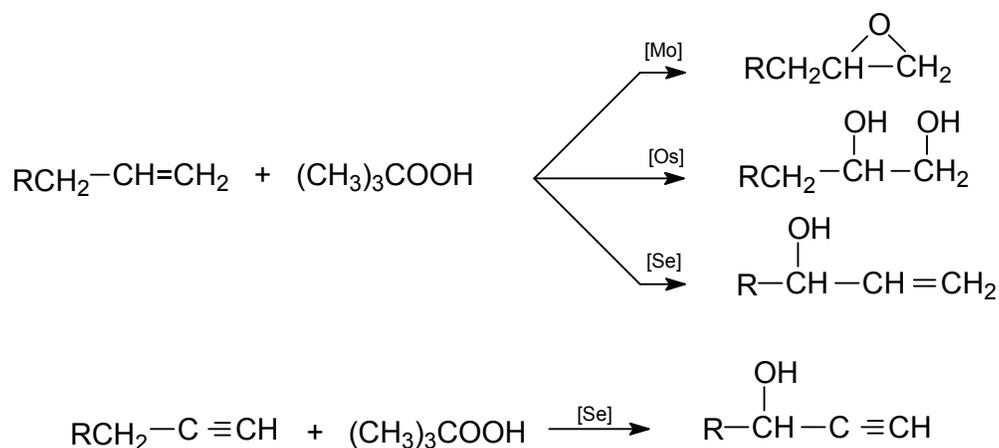
Esquema 4.

Na década de setenta surgiram processos eficientes para a epoxidação de olefinas onde a reação ocorria em duas etapas (Esquema 5).



Esquema 5.

Oxidações seletivas catalisadas por metais tem sido desenvolvidas ao longo dos anos e uma grande variedade de metais e agentes oxidantes vem sendo empregados. Nos exemplos a seguir tem-se alguns metais catalisando a oxidação de olefinas e acetilenos por t-butilidroperóxido (Esquema 6).²¹



Esquema 6.

O grande interesse atual na obtenção de processos mais limpos tem desviado a atenção para o emprego do oxigênio como oxidante. Este vem sendo utilizado como reoxidante em combinação com Ru, Co, Cu, Pd e Rh.²²⁻²⁷ Também estes e outros metais são empregados com outros co-oxidantes em combinação com oxigênio.²⁸⁻²⁹

Neste contexto o interesse na química do rutênio vem crescendo porque o rutênio pode variar seu número de oxidação de -II a +VIII e também pode assumir formas geométricas variadas. Quando comparado ao ósmio, único metal com natureza semelhante, o rutênio, por apresentar um nível eletrônico a menos, é mais oxidante. Por este fato muitas vezes não é tão seletivo quanto o ósmio, chegando a quebrar duplas ligações. Mas este efeito pode ser controlado alterando-se a esfera de coordenação do metal e o seu baixo custo incentiva a sua aplicação.³⁰

Tendo em vista o enorme leque de possibilidades de estudo (catalisadores, agentes oxidantes, substratos, etc...) optou-se por estudar a oxidação de álcoois e olefinas devido ao seu emprego imediato em industriais locais como a Oxiteno, localizada no Pólo Petroquímico de Triunfo, RS, que produz ciclohexanona e etilmetilcetona.

2.3. OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

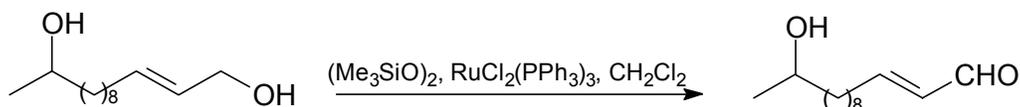
A oxidação de álcoois a compostos carbonílicos é uma reação de fundamental importância, que está presente em diferentes níveis da síntese orgânica. Desta forma é de se esperar que existam muitos métodos e reagentes capazes de realizar esta transformação.

Como a escolha do método e do reagente empregados está diretamente relacionada com o tipo de substrato, a seletividade desejada e as condições reacionais necessárias, com frequência é encontrada na literatura uma distinção entre métodos de oxidação de álcoois primários e secundários, por isso tratar-se-á destes assuntos separadamente.

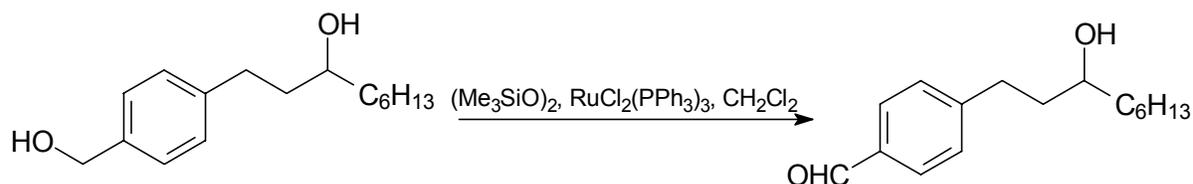
2.3.1. Oxidação de álcoois primários

A preparação de aldeídos pela oxidação de álcoois primários é freqüentemente obtida por reagentes que também oxidam álcoois secundários a cetonas. Entretanto é possível oxidar álcoois primários em presença de outros grupamentos hidroxila oxidáveis. A extensão da quimiosseletividade do método empregado é função do reagente empregado para a oxidação.

De um modo geral álcoois benzílicos e alílicos são mais facilmente oxidados que álcoois nos quais o grupo hidróxi não é "ativado". Oxidação seletiva destes álcoois tem sido obtida empregando bis(trimetilsilil)peróxido em presença de cloreto de tris(trifenilfosfina)rutênio (II).³¹ (Esquemas 7 e 8)

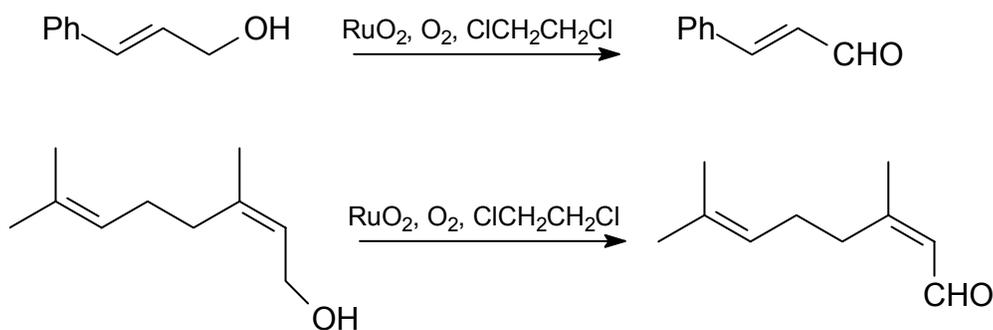


Esquema 7.



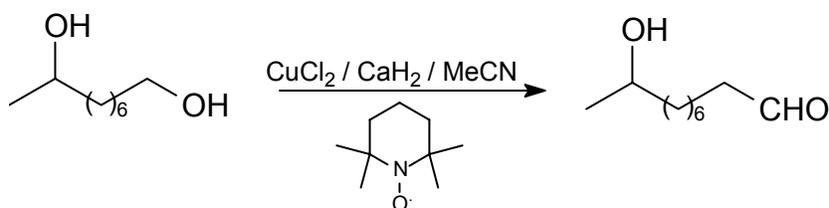
Esquema 8.

Dióxido de rutênio hidratado atua como catalisador para oxidações de álcoois alílicos primários em atmosfera de oxigênio entretanto é necessária a utilização do agente antioxidante 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol para prevenir a auto-oxidação do aldeído obtido à ácido carboxílico (Esquema 9).³²



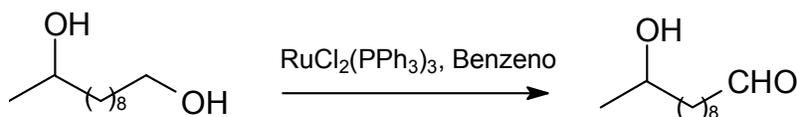
Esquema 9.

A oxidação quimiosseletiva de álcoois primários, na presença de álcoois secundários já é um pouco mais difícil, devido a pequena diferença de reatividade entre estes grupamentos hidroxila e também porque muitos reagentes oxidam preferencialmente álcoois secundários.² Entretanto este tipo de quimiosseletividade é observada na oxidação de álcoois empregando CuCl_2 e 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxil (Esquema 10).³³



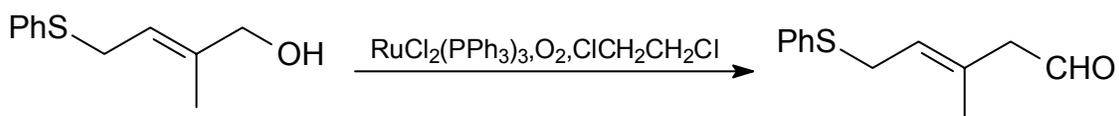
Esquema 10.

Compostos derivados de rutênio (II) também tem a capacidade de oxidar álcoois primários, na presença de álcoois secundários. Estes trabalhos foram originalmente propostos por Sharpless e colaboradores.³⁴ Em geral álcoois alílicos e benzílicos reagem mais rapidamente que álcoois saturados e álcoois primários mais rapidamente que álcoois secundários (Esquema 11).³⁵



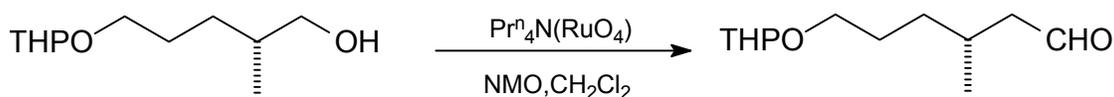
Esquema 11.

Existem muitos grupos oxidáveis que não os álcoois, entretanto reagentes específicos são quimiosseletivos para a oxidação dos álcoois funcionalizados com estes grupamentos. Por exemplo, o sistema catalítico formado pelo catalisador cloreto de tris(trifenilfosfina)rutênio (II) em atmosfera de oxigênio é seletivo na oxidação do grupo hidroxila em detrimento do grupo tiofenil (Esquema 12).³⁶



Esquema 12.

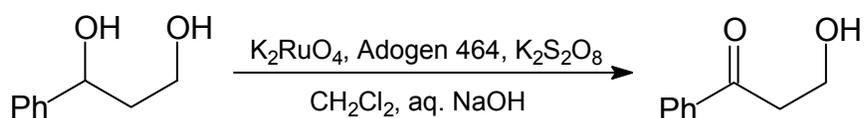
Um sistema catalítico que promete grande aplicação em reações de oxidação com condições reacionais brandas e de fácil execução é formado pelo catalisador perrutenato de tetra-*n*-propilamônio (TPAP)³⁷ com *N*-óxido de *N*-metilmorfilina como co-oxidante (Esquema 13). Álcoois primários os quais contém uma grande variedade de grupos funcionais tais como alcenos, éter tetrahidropirano, epóxidos, lactonas, éter silano, podem ser oxidados sem a interferência destes grupos.³⁸



Esquema 13.

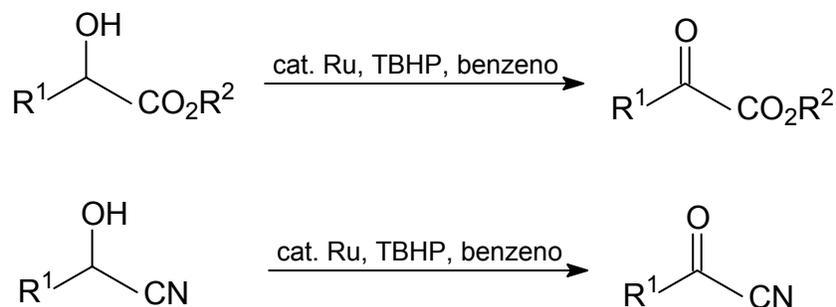
2.3.2. Oxidação de álcoois secundários

A oxidação de álcoois secundários às correspondentes cetonas é normalmente uma tarefa mais simples. Existem muitos métodos e reagentes capazes de oxidar álcoois secundários alílicos e benzílicos em presença de álcoois primários (Esquema 14).³⁹



Esquema 14.

Além desta reação quimiosseletiva também é de grande interesse a oxidação seletiva de álcoois secundários na presença de outros grupos funcionais oxidáveis. Vários complexos de rutênio, incluindo RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{acac})_3$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh})_3$ e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$, na presença de *t*-butilidroperóxido, catalisam a oxidação seletiva de álcoois secundários contendo grupos estiril, furil e tienil (Esquema 15)⁴⁰.



cat. Ru: RuCl₃, Ru(acac)₃, RuCl₂(PPh₃)₃, RuCl₂(CO)₃
 R¹: metil, estiril, fenil, 2-furil, 2-tienil; R²: metil, etil

Esquema 15.

2.3.3. Proposta de mecanismo para a oxidação de álcoois

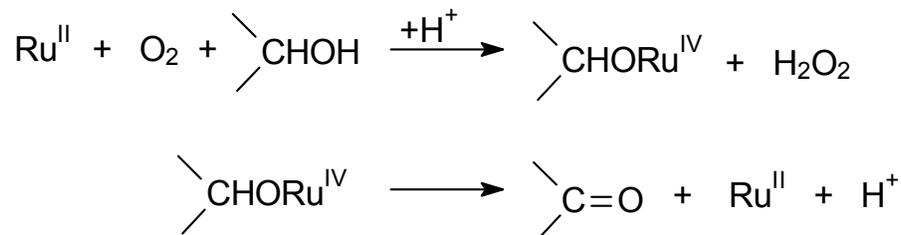
A oxidação de álcoois pode ser feita diretamente pela interação deste com complexos de metais com alta valência e reagentes oxometálicos. Estes oxidantes metálicos são geralmente agentes eletrofílicos fortes, os quais reagem com os substratos orgânicos via ataque eletrofílico ou transferência de um elétron.

Quando metais com baixo estado de oxidação, tais como Pd(II), que não se comportam como eletrofílicos fortes, são empregados o que acontece é a ativação do substrato por ataque nucleofílico levando a formação de um complexo π com o metal. Tem-se a substituição nucleofílica oxidativa do hidrogênio concomitante a redução a dois elétrons do catalisador em um processo heterolítico envolvendo intermediários organometálicos.¹

Segundo a literatura metais do grupo VIII, tais como Pt(II), Pd(II), Ru(III) e Rh(III) catalisam reações de oxidação de álcoois a compostos carbonílicos. Esta reação era frequentemente empregada para a síntese de metal hidretos do grupo VIII, entretanto recentemente tem sido explorada como método de oxidação de álcoois para a obtenção de compostos carbonílicos.

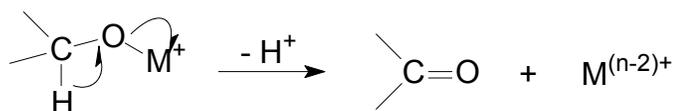
O mecanismo mais aceito para a atuação de sais de rutênio como catalisadores na oxidação de álcoois por oxigênio molecular foi proposto por Mares e colaboradores.^{41,42} Em seus experimentos Mares constatou a formação

de H₂O₂ o que confirmou o mecanismo proposto, que envolve espécies Ru(II)/Ru(IV), conforme o Esquema 16.



Esquema 16.

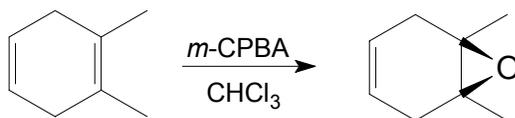
Pela adição oxidativa do álcool ao centro metálico tem-se a formação de um intermediário metal alcóxido que sofre β-eliminação formando cetona e metal hidreto, conforme o Esquema 17. O metal hidreto é oxidado pelo oxigênio e tem-se desta forma um mecanismo de oxidação por catálise heterolítica com o envolvimento de um par de elétrons.



Esquema 17.

2.4. OXIDAÇÃO DE OLEFINAS

A oxidação de ligações π C-C pode produzir muitos grupos funcionais úteis. Uma das vantagens desta reação é o fato de podermos controlar o tipo de produto obtido e sua distribuição pela escolha do agente oxidante.²⁰ Por exemplo, podemos obter epóxidos empregando o ácido meta-cloroperbenzóico, *m*-CPBA, como agente oxidante (Esquema 18).²⁰



Esquema 18.

A oxidação de alcenos também leva a formação de cetonas. Classicamente esta reação ocorre pela presença de sais de paládio (II) e oxigênio em sistemas aquosos. Este sistema apresenta como uma das desvantagens a diminuição da atividade com aumento do peso molecular da olefina, pela baixa miscibilidade da olefina no meio aquoso. A busca por outros meios reacionais que não a água tem se intensificado e inúmeras propostas tem sido feitas com o intuito de aprimorar os métodos existentes.

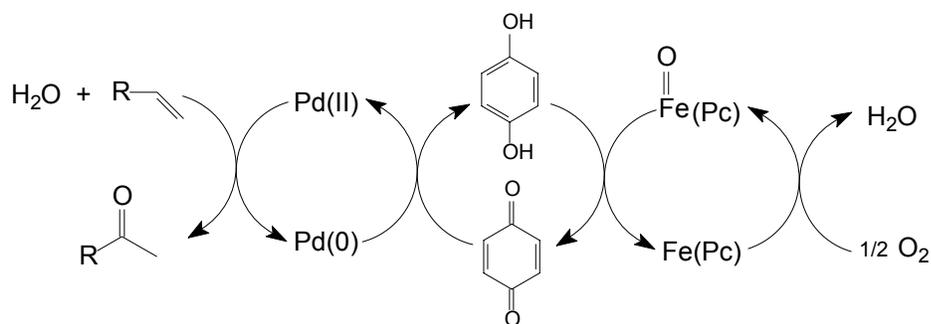
2.4.1. Oxidação de olefinas em meio aquoso

A oxidação de olefinas pelo processo Wacker é uma das mais antigas reações homogêneas catalisadas por metais de transição.⁴³ Industrialmente este processo pode ser efetuado em um ou dois estágios. Na companhia Hoechst, em uma única etapa, etileno e oxigênio são acrescentados a uma solução aquosa de paládio e cobre. Já na companhia Wacker Chemie no primeiro estágio ocorre a oxidação estequiométrica do etileno por uma mistura de cloretos de paládio e cobre e num segundo estágio a reoxidação da mistura catalítica empregando ar. Ambos os processos apresentam como subprodutos ácido acético, ácido oxálico, cloroacetaldeído e 2-cloroetanol.

Alguns processos estão sendo desenvolvidos empregando outros agentes oxidantes livres de cloro com o objetivo de eliminar a formação de subprodutos clorados.⁴⁴

Bäckwall e colaboradores⁴⁴ desenvolveram um sistema catalítico triplo formado pelos catalisadores: Pd(OAc)₂, hidroquinona e macrociclo metálico. O sistema foi aplicado na oxidação de olefinas terminais a cetonas, entre outros substratos.

Neste sistema o ciclo catalítico consiste da transferência de elétrons do substrato ao Pd(II), passando este a Pd(0), seguida de outra transferência de elétrons do Pd(0) a benzoquinona. A hidroquinona formada transfere elétrons para a forma oxidada do macrociclo metálico, o qual é reduzido e posteriormente reoxidado por transferência de elétrons do oxigênio molecular (Esquema 19).



Esquema 19.

Entretanto o sistema exige a presença de ácidos fortes, tais como HClO_4 , para evitar a precipitação de paládio metálico, pela protonação do Pd pelo ácido. Isto torna o meio reacional agressivo aos equipamentos empregados levando a um maior investimento financeiro inicial.

2.4.2. Oxidação de olefinas em meio não aquoso

Buscando aumentar a eficiência do processo Wacker bem como eliminar ou minimizar seus inconvenientes outros meios que não a água estão sendo estudados.

A oxidação do etileno a acetato de vinila foi obtida diretamente em ácido acético (Esquema 20).⁴⁵

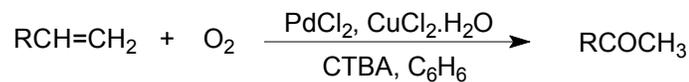


Esquema 20.

Olefinas insolúveis em água necessitam o emprego de co-solventes, como por exemplo dimetilformamida.⁴⁶

Pelo emprego de água/dimetilformamida é possível a oxidação de 1-dodeceno a 2-dodecanona com rendimento superior a 80% entretanto também pode ocorrer a hidrólise da dimetilformamida gerando dimetilamina a qual pode inativar o sistema catalítico.

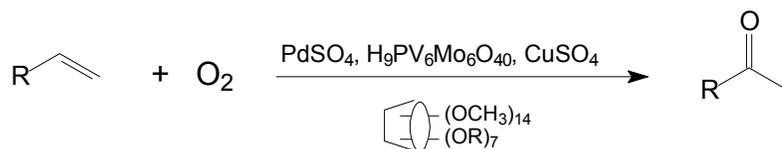
Alper e colaboradores relataram em 1983 o emprego de sais de amônio quaternário, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), como agentes de transferência de fase na oxidação de olefinas terminais (Esquema 21).⁴⁷



Esquema 21.

Em 1985, Alper e colaboradores⁴⁸ publicaram que polietilenoglicol poderia substituir de forma eficiente os sais de amônio quaternário. Empregando o sistema polietilenoglicol/água foi possível oxidar 1-deceno três vezes mais rápido que com o sistema sais de amônio quaternário/água com o privilégio de empregar um solvente barato, tornando-o atrativo do ponto de vista industrial.

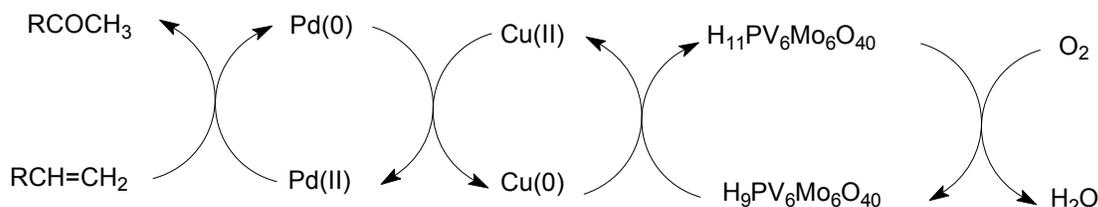
Monflier e colaboradores desenvolveram um sistema mais eficiente empregando ciclodextrinas modificadas combinada com heteropoliácidos ($\text{H}_9\text{PV}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$), sulfato de cobre, sulfato de paládio e oxigênio (Esquema 22).^{49,50}



Esquema 22.

A maior seletividade obtida neste sistema bifásico foi em parte atribuída ao emprego do sulfato de cobre e do heteropoliácidos. Foi constatado que o uso do sulfato de cobre ou heteropoliácidos é capaz de reoxidar o Pd(0) a Pd(II), entretanto a combinação dos dois reoxida o Pd(0) mais rapidamente, reduzindo a concentração de espécies Pd(0) e hidretos de paládio. Estas espécies são responsáveis pela isomerização da olefina. Quando sua concentração é reduzida resulta no aumento da seletividade do sistema empregado em cetonas.⁴⁹

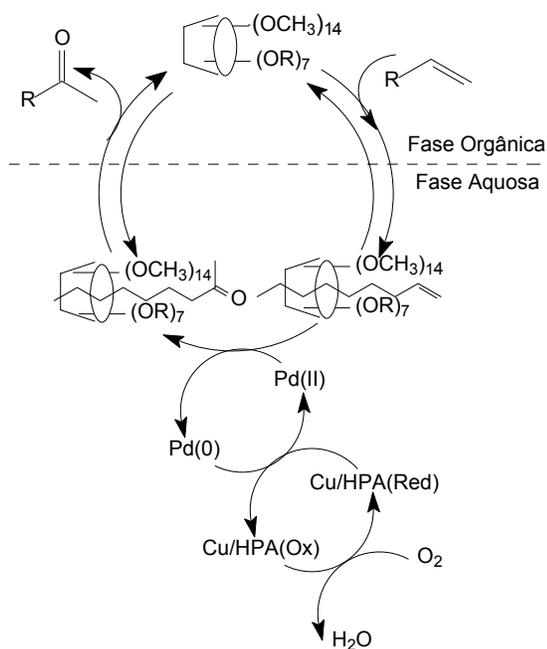
O aumento da eficiência pode ser explicado pela alteração do mecanismo por etapas de menor energia de ativação (Esquema 23).



Esquema 23.

A transferência de material entre as fases orgânica e aquosa é feita pela ciclodextrina (CD), a qual tem cavidades hidrofóbicas que formam complexos com moléculas orgânicas, transportando-as para a fase aquosa (Esquema 24).⁴⁹

A eficiência da transferência depende da solubilidade da CD em água. Esta pode ser controlada pela funcionalização da CD com grupos hidrofílicos ou lipofílicos.

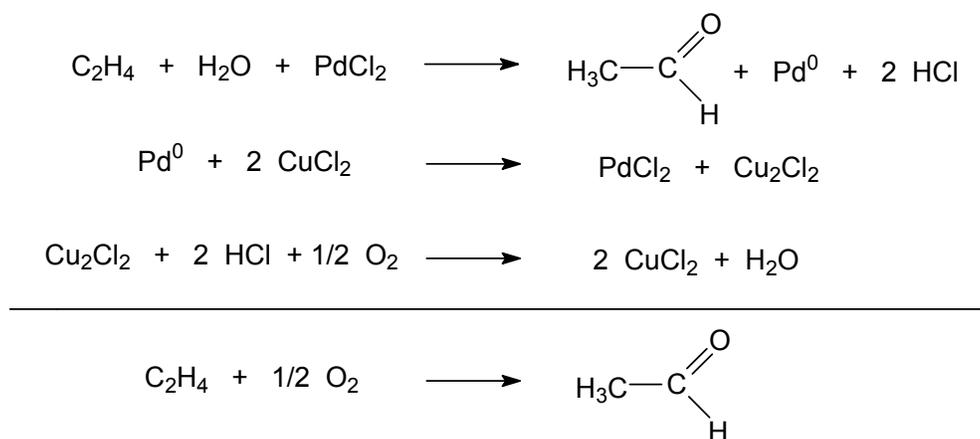


Esquema 24.

Neste sentido grande esforço vem sendo feito na busca de um sistema ideal.

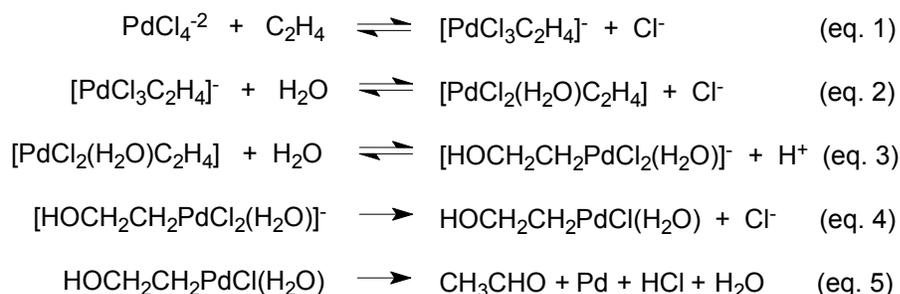
2.4.3. Proposta de mecanismo para a oxidação de olefinas

A oxidação de etileno a acetaldeído catalisada por paládio, comumente referida como processo Wacker, combina oxidação estequiométrica do etileno pelo $Pd(II)$ em solução aquosa, seguida da reoxidação do $Pd(0)$ *in situ* por oxigênio molecular, na presença de sais de cobre. A seguinte sequência de reações tem sido proposta (Esquema 25):



Esquema 25.

O mecanismo e a cinética das reações de oxidação de olefinas catalisadas por Pd(II) tem sido intensamente estudados mas ainda não completamente elucidados. Entretanto, em meio aquoso, o mecanismo proposto envolve algumas etapas básicas de comum acordo (Esquema 26).

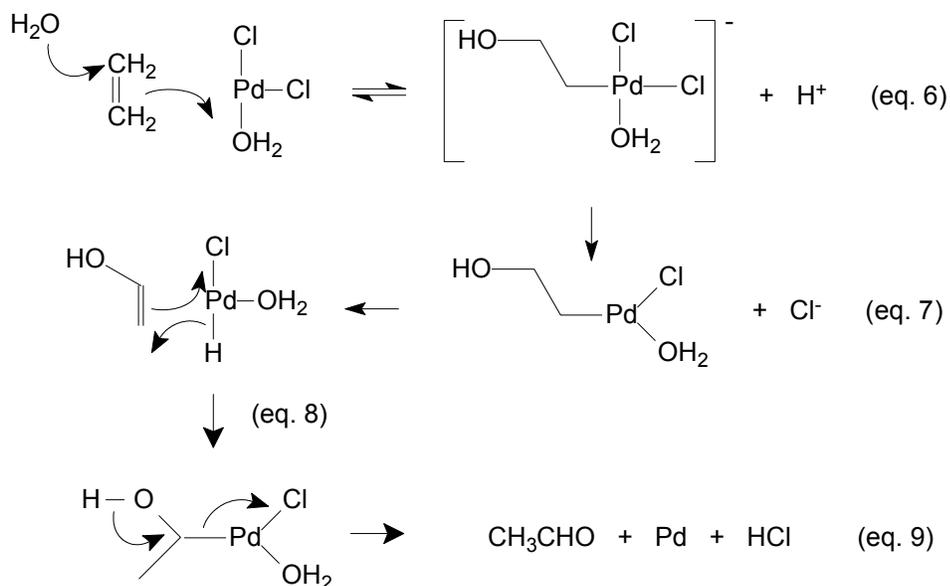


Esquema 26.

A primeira etapa é a formação do complexo π na equação 1, o que reduz a densidade eletrônica da dupla ligação, deixando o complexo suscetível ao ataque nucleofílico.

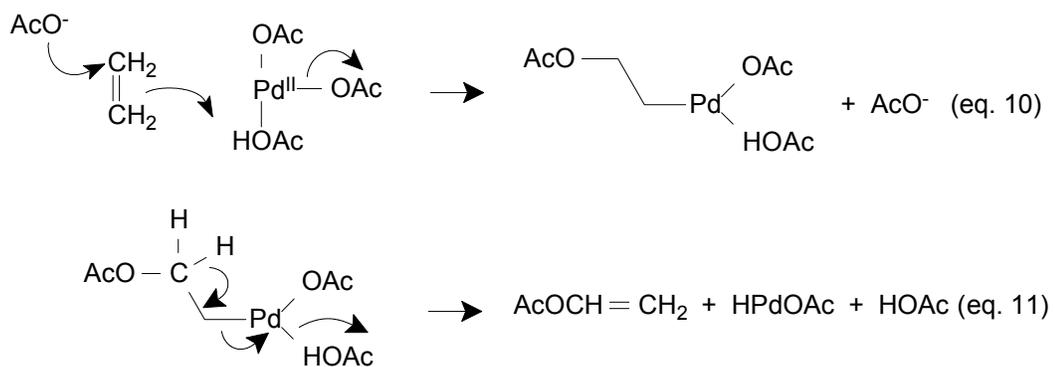
Segundo Sheldon e colaboradores¹ a chave deste mecanismo são as etapas 3 e 5, onde ocorre, respectivamente, o rearranjo π - σ da olefina coordenada e a β -eliminação no intermediário hidroxietilpaládio(II).

Entretanto estudos posteriores mostraram que no lugar do rearranjo de um ligante coordenado (água ou hidróxido), a hidroxipaladação ocorre pelo ataque externo do nucleófilo (água), com estereoquímica trans (Esquema 27).



Esquema 27.

Em meio não aquoso o mecanismo proposto é bem semelhante ao mecanismo para a oxidação em meio aquoso (Esquema 28).



Esquema 28.

O ataque nucleofílico do acetato externo ocorre simultaneamente com o rearranjo π - σ da olefina coordenada, conduzindo a acetoxipaladação na equação 10 e posterior β -eliminação (equação 11).

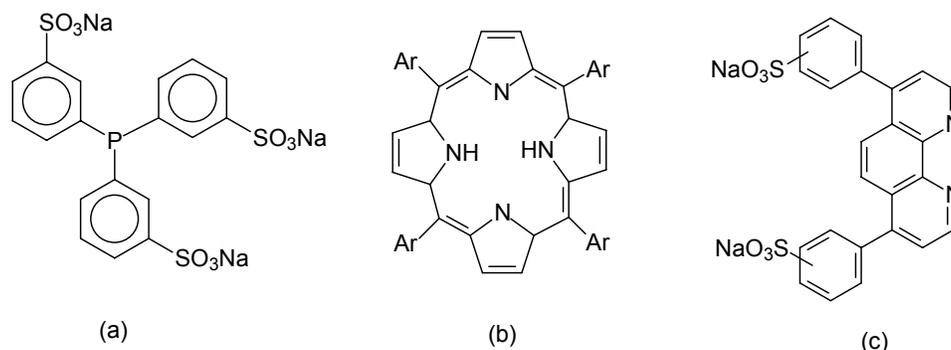
2.5. CATÁLISE BIFÁSICA

Devido ao grande interesse no aprimoramento dos processos industriais existentes tem crescido a aplicação da catálise bifásica em reações catalíticas com substratos orgânicos, feitas normalmente por processos homogêneos e heterogêneos.⁵¹ Os processos bifásicos mantêm as altas atividades e seletividades dos processos catalíticos homogêneos, e facilitam a separação entre o catalisador e os produtos, como ocorre nos processos catalíticos heterogêneos.

O princípio geral da catálise bifásica consiste em um sistema com dois líquidos imiscíveis, um contendo o catalisador e o outro o substrato. A reação catalítica neste sistema ocorre então, nas duas fases ou ainda na interface destas. No final da reação o substrato e os produtos encontram-se em uma das fases, enquanto o catalisador localiza-se na outra.⁵² Assim sendo o sistema bifásico é uma excelente alternativa tecnológica para processos envolvendo sistemas catalíticos e já vem sendo amplamente empregado em processos químicos, inclusive em escala industrial.^{51,53} Nestes sistemas vem sendo utilizados como solventes várias substâncias, como a água, compostos orgânicos polares e, mais recentemente, líquidos iônicos. Para ser utilizado num sistema bifásico aquoso o catalisador deve ser solúvel e estável na água, uma condição não satisfeita pela maioria dos complexos organometálicos. Infelizmente a maioria destes compostos são muito sensíveis a umidade, e se decompõem na presença de água para formar óxidos e hidróxidos do metal. Entretanto o uso de água como solvente, se possível, tem suas vantagens. É econômica, não tóxica e pode exercer uma influência positiva na regioselectividade e atividade do sistema empregado.⁵²

O problema da instabilidade do composto organometálico frente à água vem sendo contornado com a adição de ligantes a estes compostos organometálicos que apresentam cargas ou substituintes polares (ex : $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$), o que confere a estes ligantes propriedades surfactantes.^{54,55} Dentre os ligantes empregados aqueles que possuem fosfinas sulfonadas, como exemplo a tri-*m*-sulfonilfenilfosfina trisódica (TPPTS), são os de maior aplicação em catálise bifásica aquosa (Figura 1a). Os processos que

empregam oxidação de substratos orgânicos em sistema bifásico aquoso estão desenvolvendo catalisadores com ligante porfirinas (Figura 1b)⁵⁶ e batofenantrolina dissulfonada (Figura 1c).⁵⁷ Estes sistemas, porém, apresentam diversos problemas, entre eles está a formação de emulsões e dificuldades de transferência de massa entre as fases, o que conduz à necessidade de utilização de co-solventes orgânicos, retornando-se aos problemas tecnológicos e ambientais descritos anteriormente.⁵³



onde Ar é igual a

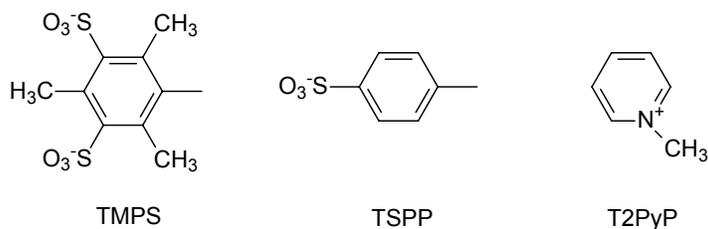
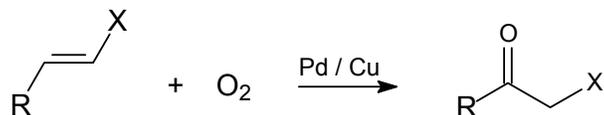


Figura 1. Exemplos de ligantes hidrossolúveis: (a) TPPTS; (b) Porfirinas; (c) Batofenantrolina Dissulfonada.

Como aplicação industrial de oxidação em sistema bifásico aquoso tem-se a produção de acetaldeído a partir de etileno, processo este conhecido como Wacker.⁵⁸

Neste processo ocorre o aparecimento de alguns subprodutos indesejáveis tais como 2-cloroetanol, ácido acético, ácido oxálico e cloroacetaldeído.

O processo Wacker é empregado com um grande número de olefinas (Esquema 29) entretanto apenas algumas apresentam uma conversão eficiente.



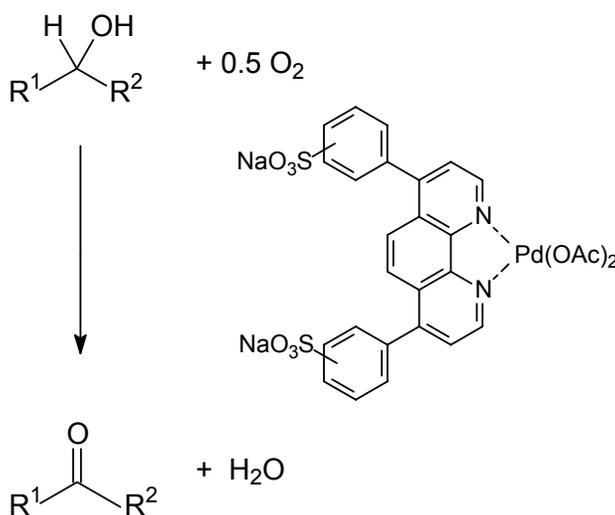
X: H, NO₂, CN, CO₂H

R: H, Alquil

Esquema 29.

Isto se deve ao fato destas reações terem sua conversão e seletividade diretamente relacionadas com a solubilidade das olefinas na água. Assim quanto maior o peso molecular da olefina menor será sua reatividade nas condições padrão da processo Wacker. Além disso os produtos obtidos são contaminados por produtos clorados e olefinas isomerizadas.^{46,59,60}

Também tem-se na literatura exemplos do emprego do sistema bifásico aquoso para a oxidação catalítica de álcoois proposto por Sheldon e colaboradores (Esquema 30).⁴



Esquema 30.

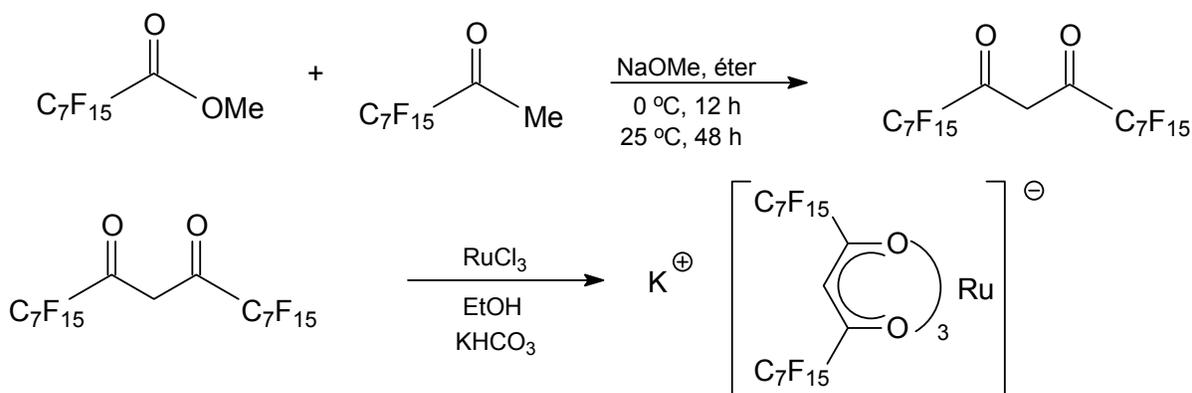
Devido à baixa solubilidade de álcoois com cadeia maior do que quatro átomos de carbono em água se faz necessária a adição de cossolventes ou compostos tais como alcanossulfonatos ou antraquinona-2-sulfonato, os quais aumentam a concentração de álcool na fase aquosa.⁴

Recentemente foi proposto o uso de compostos perfluorados como solventes para um grande número de processos catalíticos bifásicos.

Hidrocarbonetos perfluorados são compostos quimicamente inertes que vem sendo usados na área médica como sangue artificial.⁶¹ Como possuem caráter não polar e baixas forças de interação intermoleculares do tipo van der Waals, solubilizam bem substâncias gasosas⁶² e apresentam baixa miscibilidade com a água e com os solventes orgânicos mais comuns como tolueno, etanol, tetraidrofurano e a acetona, em determinadas condições reacionais.⁶³

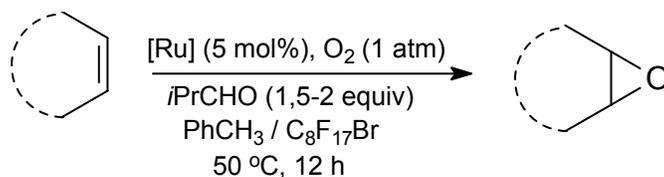
Isto torna estes solventes bastante atrativos para reações orgânicas nas quais gases são reagentes.^{64,65}

Até o momento estes solventes fluorados requerem dos catalisadores empregados ligantes especiais, normalmente fluorados¹¹ (Esquema 31), para que o complexo organometálico seja solúvel no solvente.⁶⁶



Esquema 31.

Como exemplo temos o trabalho de Knochel (Esquema 32).¹¹



Esquema 32.

Embora os resultados sejam promissores vários pontos permanecem sob discussão. Por exemplo, custos, toxicidade e danos possíveis ao meio ambiente causados por compostos que contenham fluor.

2.6. LÍQUIDOS IÔNICOS

Com o objetivo de contornar os problemas enfrentados com relação à estabilidade dos compostos organometálicos em água, sem a necessidade de utilização de ligantes sofisticados, resolveu-se testar outros tipos de solventes, que também não apresentassem os inconvenientes dos solventes orgânicos quanto à poluição ambiental, ou seja, devido ao largo volume de solvente normalmente requerido e a volatilidade dos solventes usuais.

Uma das alternativas encontradas foi a utilização de líquidos iônicos ou sais fundidos, como são popularmente conhecidos, que são compostos líquidos a temperatura ambiente e que apresentam propriedades que os tornam solventes em potencial para o uso em síntese e catálise⁶⁷, tais como:

- possuem caráter iônico que promove a solubilização de complexos de metais de transição;
- possuem elevada densidade, que facilita a separação de compostos orgânicos;
- são imiscíveis com um elevado número de solventes orgânicos produzindo um sistema bifásico não-aquoso.

A utilização de líquidos iônicos como solventes para catalisadores foi reconhecida na década de 70. Nesta época destacaram-se os trabalhos de Parshall,⁶⁸ realizando a hidrogenação catalítica de substratos orgânicos promovida por compostos de platina, e de Knifton,⁶⁹ com a síntese de etilenoglicol pela hidroformilação de eteno catalisada por compostos de rutênio. Estes trabalhos empregaram como solvente diversos sais de amônio e fosfônio quaternário (Figura 2), solúveis em compostos orgânicos apolares que, devido a sua pressão de vapor extremamente baixa, facilitavam a separação dos produtos por destilação no final da reação.



Figura 2. Cátions: (a) alquilamônio; (b) alquifosfônio.

Dentre os líquidos iônicos conhecidos, os formados por cátion de amônio quaternário têm despertado grande interesse devido as suas baixas temperaturas de fusão e por apresentarem grande diversidade de propriedades químicas. No início de sua aplicação estes compostos encontraram larga aplicação em eletroquímica e espectroscopia.⁷⁰

Em síntese orgânica, líquidos iônicos com ânions halogeno-aluminatos têm sido utilizados como catalisadores ácidos. Osteryoung e colaboradores⁷¹ descrevem aplicações como catalisadores para a substituição aromática eletrofílica, alquilação e isomerização de olefinas.

Para terem maior aplicação como solventes em catálise bifásica os líquidos iônicos devem ser estáveis quimicamente, apresentar alta densidade e baixa viscosidade. Estas características são fundamentais para o sistema, pois o solvente deve ser inerte, facilitar a decantação das fases no final do processo e não dificultar a transferência de massa dentro do sistema.

Com estas finalidades destacaram-se os líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio (Figura 3), sintetizado inicialmente por Wilkes e colaboradores.⁷² Estes apresentam baixa viscosidade, alta condutividade e larga faixa de composição líquida a temperatura ambiente quando associados a ânions halogeno-aluminatos.



Figura 3. Cátion dialquilimidazólio.

Em catálise promovida por organometálicos, os halogeno-aluminatos têm despertado interesse devido a sua baixa temperatura de fusão, alta densidade, baixa viscosidade e acidez de Lewis. Chauvin e colaboradores utilizaram estes sais, tendo como cátion o 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (Figura 4). Estes

apresentaram-se líquidos a temperaturas bem abaixo da ambiente e imiscíveis com compostos orgânicos apolares, e foram empregados como solventes para a dimerização de olefinas em meio bifásico, utilizando catalisadores de níquel⁷³ e ferro.⁷⁴ Nestes trabalhos foram verificados excelentes resultados quanto às atividades e seletividades do sistema e fácil separação entre a fase orgânica, na qual encontraram-se os produtos, e a fase iônica, na qual estava retida a maior parte dos catalisadores (>98%).

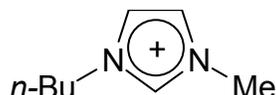


Figura 4. Cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

A manipulação destes líquidos iônicos é dificultada devido a baixa estabilidade destes ao ar e à água. Esta característica é devida ao ânion aluminato, o qual reage com a água formando óxidos e hidróxidos de alumínio.

Wilkes e Zaworotko⁷⁵ relataram a obtenção de vários sais estáveis ao ar e à água, tendo como cátion o 1-etil-3-metilimidazólio (EMI) e como ânion os grupos NO_3^- , NO_2^- , BF_4^- , $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e MeCO_2^- . Também apresentou esta característica o sal que tem como ânion o PF_6^- , sintetizado por Fuller e colaboradores.⁷⁶ Com cátions derivados do 1-etil-3-alkilimidazólio e os ânions CH_3SO_3^- e CF_3SO_3^- , Cooper e O'Sullivan⁷⁷ sintetizaram vários sais de baixo ponto de fusão e estáveis ao ar e em presença de água. As temperaturas de fusão destes sais aparecem na Tabela 1.

Tabela 1- Pontos de fusão de líquidos iônicos do tipo X-EMI.

Ânion (X)	NO_3^-	NO_2^-	BF_4^-	MeCO_2^-	PF_6^-
$T_f(^{\circ}\text{C})$	38	55	15	-45	60

A estabilidade destes compostos torna-os extremamente atrativos, principalmente do ponto de vista tecnológico, porém as temperaturas de fusão elevadas reduzem as suas possibilidades de uso.

As propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos estão relacionadas com a natureza do ânion empregado bem como dos radicais alquila do anel

imidazólio.⁷⁸ Líquidos iônicos com cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI) e ânion BF₄⁻ e PF₆⁻ foram sintetizados por Dupont e apresentaram baixo ponto de fusão, baixa viscosidade, elevada estabilidade térmica e eletroquímica e baixa pressão de vapor⁷⁹ (Tabela 2).

Tabela 2– Propriedades físico-químicas de líquidos iônicos do tipo X-BMI.

Ânion (X)	Tf (°C)	η_{30} (P)	ρ_{30} (g.mL ⁻¹)	K_{60} (S.cm ⁻¹ .10 ⁻²)	EW (V)
BF ₄ ⁻	- 81	2,33	1,15	0,864	6,1
PF ₆ ⁻	10	3,12	1,37	0,656	7,0

Tf: ponto de fusão; η_{30} : viscosidade à 30 °C; ρ_{30} :densidade à 30 °C; K_{60} : condutividade elétrica à 60 °C; EW: janela eletroquímica.

O uso de líquidos iônicos em síntese e catálise tem recebido grande atenção nos últimos anos, entretanto a aplicação destes compostos ainda é pouco explorada. Recentemente Abu-Omar e colaboradores⁸⁰ publicaram o primeiro sistema de epoxidação catalítica empregando líquido iônico como solvente. Alcenos e álcoois alílicos foram oxidados aos correspondentes epóxidos usando metiltrioxorenio (MTO) como catalisador e uréia-peróxido de hidrogênio (UHP) como oxidante, sistema este bastante conhecido na literatura em sistemas homogêneos,⁸¹ entretanto com o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio, [emim]BF₄, como solvente.

O emprego de oxigênio como oxidante em líquidos iônicos ainda não foi explorado. Mas como em todo sistema bifásico é de fundamental importância ter-se o conhecimento da solubilidade do gás na fase que suportará o catalisador.

2.7. TRANSFERÊNCIA DE MASSA GÁS/LÍQUIDO - CINÉTICA DAS REAÇÕES GÁS/LÍQUIDO/LÍQUIDO

Com o emprego de oxigênio como agente oxidante, a solubilidade do gás no sistema reacional deve ser determinada pois a atividade e a seletividade do sistema podem estar relacionadas com este parâmetro.

Nas reações homogêneas o catalisador e o substrato estão contidos no líquido e o reagente gasoso precisa entrar em contato com o sistema. Estas reações são conhecidas como reações gás/líquido. Para o caso de reações gás/líquido/líquido, isto é reações bifásicas, é essencial que o catalisador seja solúvel apenas numa das fases líquidas. Quando este sistema bifásico é formado por água e um solvente orgânico, o catalisador é mantido na fase aquosa onde a reação catalítica ocorre. Nestes sistemas catalíticos diferentes situações são possíveis, por exemplo:⁸²

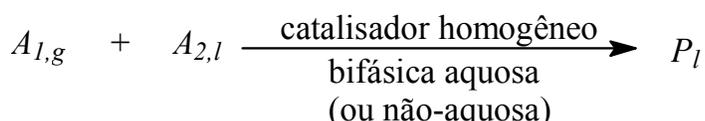
- (1) O reagente gasoso está dissolvido na fase que contém o catalisador onde reage para formar produtos imiscíveis nesta fase. O reagente gasoso é transferido para a fase que contém o catalisador da seguinte maneira (a) diretamente da fase gasosa e/ou (b) a partir da fase líquida onde este gás também é solúvel.
- (2) Os reagentes gasosos são solúveis em somente um dos líquidos. Isto faz com que a reação ocorra somente na interface das fases líquido/líquido, isto é, os produtos, solúveis em somente uma das fases, são formados na camada limite ou na interface limite das fases .

Estes processos não estão completamente entendidos e necessitam estudos mais aprofundados. Por exemplo, no sistema gás/líquido/líquido, onde uma das fases líquidas é a água, os produtos de reação são praticamente insolúveis na fase aquosa, como acontece no processo Wacker. Muitos sistemas catalíticos hidrossolúveis têm sido utilizados nas reações de oxidação, com ligantes tais como porfirinas⁵⁶ e batofenantrolina dissulfonada,⁵⁷ fazendo com que a reação ocorra na fase aquosa e os produtos solubilizem na outra fase líquida.

Em geral o sistema bifásico consiste de uma fase orgânica e uma segunda fase imiscível. Para o desenvolvimento teórico que segue, consideram-se os resultados obtidos quando a fase imiscível utilizada foi água, já que não se têm estudos sobre a cinética da reação de oxidação quando se utilizam líquidos iônicos como fase imiscível. Em todos os casos mencionados anteriormente a reação pode acontecer somente quando os componentes são transferidos para a

fase catalítica ou pelo menos para a interface das fases na qual a reação pode acontecer.

O transporte de uma fase para outra necessita de uma força motriz, isto é, da existência de gradientes de concentração. Na Figura 5 pode-se visualizar os principais passos de uma reação catalítica gás/líquido/líquido, que está representada no Esquema 33, onde o produto de reação P_1 é formado pela reação entre o reagente gasoso A_1 e o reagente A_2 na fase líquida (1) na presença de uma segunda fase líquida (2) que contém o catalisador. Ambos os líquidos são imiscíveis entre si.



Esquema 33.

São vários os fatores que exercem influência sobre a taxa reacional total e na seletividade do sistema e que devem ser considerados para uma discussão quantitativa. Para iniciar uma breve discussão qualitativa, é importante considerar pelo menos quatro fatores muito importantes, são eles: transferência de massa na interface; solubilidade; equilíbrio termodinâmico entre as fases; cinética intrínseca.⁸²

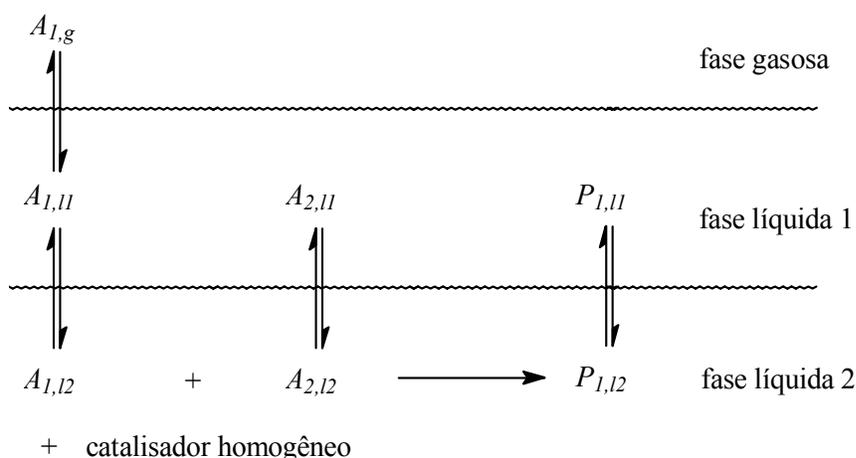


Figura 5. Principais passos durante uma reação catalítica gás/líquido/líquido. A_1 =reagente gasoso; A_2 =reagente líquido; P_1 =produto de reação. Uma fase gasosa e dois líquidos imiscíveis estão presentes.

A Figura 6 mostra estes fatores qualitativos a serem considerados e os fatores quantitativos que derivam destes.⁸²

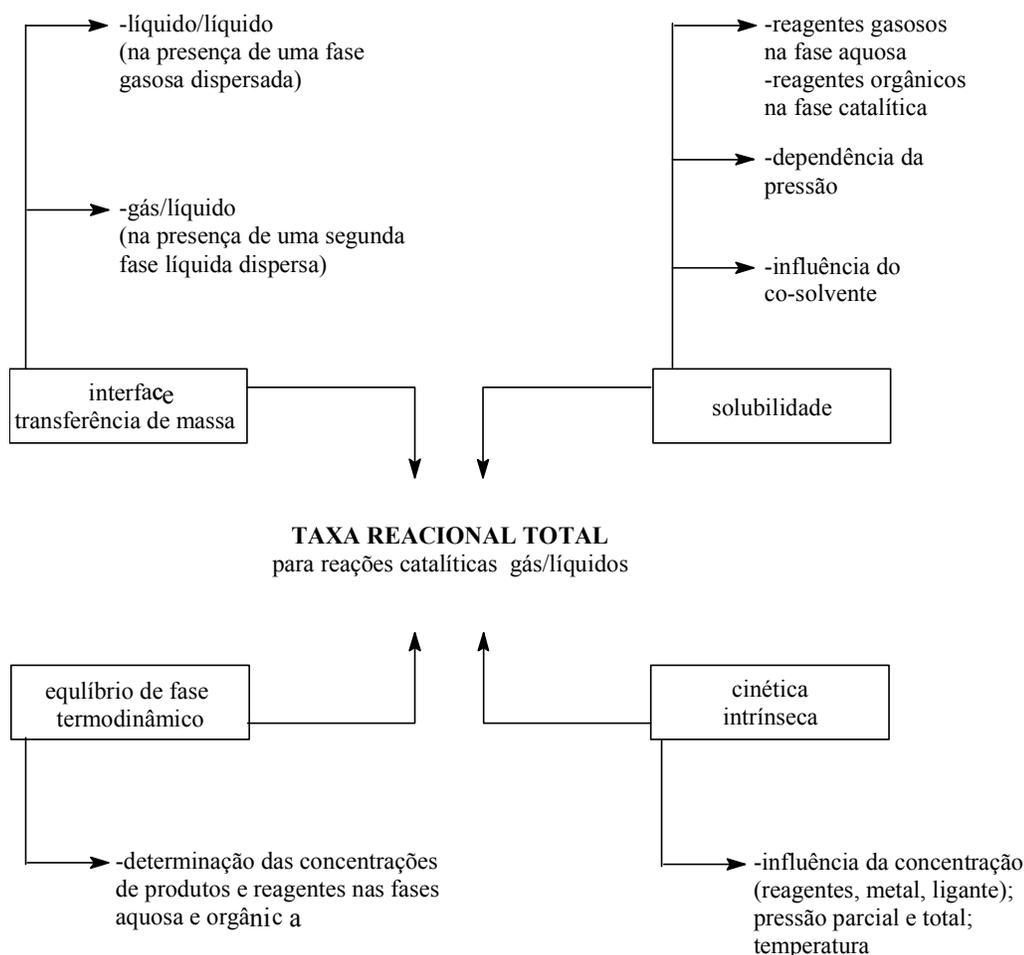


Figura 6. Fatores que podem controlar reação catalítica gás/líquido/líquido.

Pela equação mostrada no Esquema 33, reação entre $A_{1,g}$ e $A_{2,l}$ em uma fase aquosa contendo o catalisador, o aumento das taxas de transferência de massa do gás para a água através de uma fase orgânica dispersa pode ser descrito, através de uma nova teoria de transferência de massa sem parâmetro adicionais de ajuste, chamada modelo de “*film variable hold-up*” (FVH).⁸³ Este modelo leva em conta a distribuição da fase orgânica e uma fase aquosa contínua

próxima à interface gás/líquido e explica quantitativamente a influência da permeabilidade da fase orgânica no aumento observado.

A baixa solubilidade dos reagentes orgânicos na fase catalítica geralmente diminui drasticamente a taxa reacional efetiva. Este fato pode ser contornado nas reações gás/líquido/líquido, pela adição de solventes e ou co-solventes, mas isto normalmente acarreta o inconveniente da formação de emulsões, o que dificulta a separação entre os produtos e o catalisador.

Vários fatores como os da Figura 6 controlam a atividade e a seletividade das reações. Por exemplo, segundo a literatura⁸⁴, na hidrogenação bifásica de aldeídos α,β -insaturados a álcoois alílicos, com catalisadores de rutênio foram considerados fatores de influência sobre a taxa reacional total, a velocidade de agitação, a influência da concentração de aldeído, ligante e concentração de metal.

A reação de oxidação gás/líquido/líquido de álcoois alílicos foi estudado por Taqui Khan, utilizando o catalisador RuCl_3 em um reator batelada a pressão de 1 atm e temperatura de 303K.⁸⁵ Estudos cinéticos mostraram que a reação é diretamente dependente do pH do meio reacional. Para pH entre 1,0 e 2,0 a reação é de primeira ordem em relação ao álcool alílico e a concentração de catalisador e de ordem zero com respeito a concentração de O_2 e diretamente proporcional a concentração de íons hidrogênio.

No intervalo de pH de 2,0 a 3,0, a reação é de primeira ordem em relação ao Ru(II) e ao álcool, inversamente proporcional a concentração de íon hidrogênio e de ordem um meio em relação a concentração de O_2 .

2.8. PROPOSTA DE TRABALHO

Com o objetivo de contornar os problemas enfrentados com relação à estabilidade dos compostos organometálicos em água, sem a necessidade de utilização de ligantes sofisticados, resolveu-se testar outros tipos de solventes, que também não apresentassem os inconvenientes dos solventes orgânicos quanto à poluição ambiental devido ao largo volume de solvente normalmente requerido e a volatilidade dos solventes usuais. Tendo em vista o exposto anteriormente utilizou-se os líquidos iônicos a base do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio como solventes na oxidação de álcoois e olefinas.

Nas reações de oxidação de álcoois centrou-se na utilização de catalisadores a base de rutênio e nas reações de oxidação de olefinas o sistema formado por paládio e cobre. Em ambos os casos empregou-se oxigênio como agente oxidante.

Pretendeu-se estudar e discutir a influência de diversos parâmetros reacionais na determinação da atividade e seletividade desses sistemas, incluindo a solubilidade do O₂ nas fases líquidas e possíveis problemas de efeito difusional do gás no meio iônico.

3. EXPERIMENTAL

3.1. PREPARAÇÃO DE SOLVENTES E REAGENTES

Todas as manipulações foram efetuadas empregando a técnica de tubos de Schlenk,⁸⁶ em atmosfera inerte de argônio seco sobre peneira molecular (Merck, 3Å) e desoxigenado sobre catalisador (BASF R3-11).

Os solventes e reagentes líquidos empregados foram tratados com agentes dessecantes apropriados, para a remoção de água, conforme recomenda a literatura⁸⁷ e destilados sob atmosfera inerte de argônio.

Os reagentes sólidos foram purificados, secados sob vácuo e mantidos sob atmosfera de argônio.

3.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os líquidos iônicos obtidos foram caracterizados por RMN de ¹H, ¹³C e ¹⁹F utilizando-se um espectrômetro modelo Varian VXR-200 com frequência do próton de 300MHz, frequência do carbono de 75,4MHz e frequência do fluor de 282,2MHz. Os compostos foram analisados em solução de solvente deuterado ou puros empregando-se um tubo para RMN com capilar onde o solvente não entra em contato com o composto a ser analisado. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm relativamente ao padrão externo tetrametilsilano (TMS). Todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente.

3.2.2. Espectroscopia Vibracional

Os complexos metálicos, os líquidos iônicos e alguns produtos obtidos em reações de oxidação foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho empregando-se um espectrômetro FTIR modelo Mattson Galaxy 3020 (intervalo

de 4000 a 450 cm^{-1}) ou um espectrômetro Bomem B-102 (intervalo de 4000 a 450 cm^{-1}). Os valores das absorções são fornecidos em termos de número de onda, em cm^{-1} , utilizando-se como referência os picos de filme de poliestireno padrão. As amostras sólidas foram preparadas como suspensão em nujol ou sob a forma de pastilha de KBr e as amostras líquidas na forma de filme entre janelas de NaCl ou KBr.

3.2.3. *Cromatografia Gasosa*

As análises das reações de oxidação foram feitas em um cromatógrafo gasoso modelo Varian 3400 CX ou HP-5890A acoplados a uma estação de trabalho Varian 3400 CX. Estes cromatógrafos estavam equipados com um detector do tipo ionização de chama (FID) e uma coluna capilar apolar DB1 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,2 μm espessura de filme da fase estacionária para o Varian 3400 CX e uma coluna capilar apolar PONA com 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,2 μm espessura de filme da fase estacionária para o HP-5890A.

3.2.4. *Espectroscopia da Massas*

Esta técnica de análise foi empregada para caracterizar os produtos obtidos nas reações de oxidação.

Os espectros de massa foram obtidos em um aparelho Shimatsu GCMSQP 5050 (gás de arraste hélio) empregando coluna capilar DB-5 com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e espessura do filme 0,2 μm .

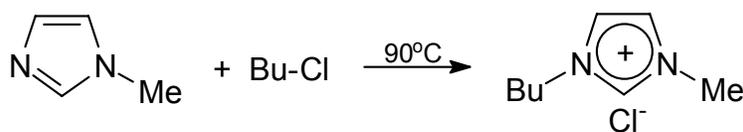
3.3. **SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS**

Os líquidos iônicos utilizados para imobilizar os catalisadores empregados nas reações de oxidação foram BMI.BF₄, BMI.PF₆, BMI.OOCCF₃ e BMI.OOC(CF₂)₆CF₃.

Para a síntese desses líquidos iônicos foi necessário primeiramente obter o cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) a partir do 1-metilimidazol, adquirido comercialmente. A seguir trocou-se o íon cloreto pelos seguintes ânions: BF_4^{-1} , PF_6^{-1} , $\text{CF}_3\text{COO}^{-1}$ e $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^{-1}$.⁷⁸

3.3.1. Síntese do Cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl)

A síntese do cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foi feita conforme processo descrito na literatura.⁷² Em um balão de 500 mL, sob atmosfera de argônio, foi colocado uma mistura 2/1 (V/V) de cloreto de butila e 1-metilimidazol em refluxo por 24 horas. No final da reação (Esquema 34), foi removido o excesso de cloreto de butila, sob pressão reduzida e o produto foi dissolvido em quantidade mínima possível de acetonitrila e cristalizado a 0 °C. Após filtração e secagem sob pressão reduzida, foi preparada uma nova solução saturada em acetonitrila seca, a qual foi adicionada gota a gota sobre tolueno seco (até uma razão volumétrica de 2/5 de acetonitrila/tolueno). A medida que a solução saturada era adicionada ao tolueno, foi observada a precipitação do sal BMI.Cl. O sal foi filtrado, seco sob pressão reduzida, e armazenado sob atmosfera de argônio. (Rendimento: 90%; Massa Molecular: 175 g/mol; Características do Produto: um sólido branco, finamente dividido e altamente higroscópico).



Esquema 34.

O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, em pastilha de KBr e por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , com o produto dissolvido em clorofórmio deuterado.

O modelo da estrutura abaixo (Figura 7) é utilizado para a numeração dos grupamentos analisados. Na nomenclatura destes compostos convencionou-se chamar de posição 1 o nitrogênio com o substituinte de menor ordem alfabética e posição 3 o nitrogênio com substituinte de maior ordem alfabética. No esquema é

mostrado como exemplo o cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. Os valores obtidos concordam com os dados apresentados na literatura.⁷²

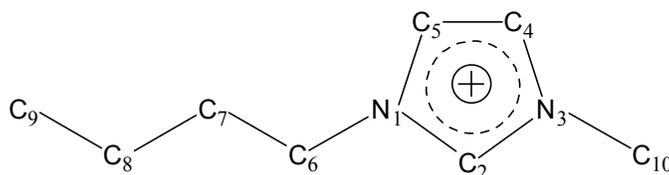


Figura 7. Numeração dos grupamentos analisados.

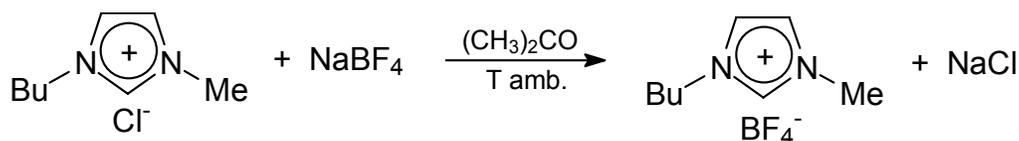
IV (cm^{-1}): 3141 e 3082 [$\nu(\text{C-H})$ aromático]; 2961, 2940 e 2870 [$\nu(\text{C-H})$ alifático]; 1570 e 1464 [$\nu(\text{C=C})$].

RMN ^1H (ppm): 10,84 [s, 1H, H(2)]; 7,50 [s, 1H, H(4)]; 7,38 [s, 1H, H(5)]; 4,35 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, H(6)]; 4,17 [s, 3H, H(10)]; 1,93 e 1,43 [2m, 4H, H(7) e H(8)]; 1,02 [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, H(9)].

RMN ^{13}C (ppm): 132,0 [C(2)]; 123,8 [C(4)]; 121,1 [C(5)]; 50,4 [C(6)]; 37,2 [C(10)]; 32,7 [C(7)]; 20,0 [C(8)]; 14,0 [C(9)].

3.3.2. Síntese do Tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF_4)

O líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF_4) foi sintetizado conforme método descrito na literatura.⁷⁹ Foram colocados em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, quantidades equimoleculares de tetrafluoroborato de sódio (5,83 g; 53,1 mmol) e cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (9,30 g; 53,1 mmol) em 50 mL acetona seca (Esquema 35). A mistura permaneceu sob agitação durante 24 horas, à temperatura ambiente, e foi observado a formação de um precipitado branco (NaCl). A mistura obtida foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte e baixa pressão, e uma solução translúcida foi obtida. O solvente foi retirado com leve aquecimento e alto vácuo e o produto obtido foi armazenado sob argônio. (Rendimento: 90%; Massa Molecular: 226,3 g/mol; Características do Produto: líquido viscoso amarelo claro).



Esquema 35.

O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do Infra-vermelho, em forma de filme entre cristais de NaCl, e por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , com o produto puro, em tubo capilar.

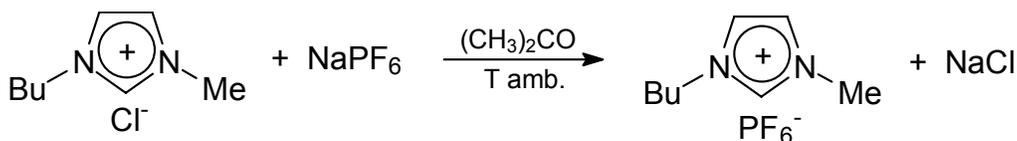
IV (cm^{-1}): 3166 e 3121 [$\nu(\text{C-H})$ aromático]; 2967, 2941 e 2883 [$\nu(\text{C-H})$ alifático]; 1061 [$\nu(\text{BF})$]; 1575 e 1472 [$\nu(\text{C=C})$].

RMN ^1H (ppm): 8,53 [s, 1H, H(2)]; 7,44 [s, 1H, H(4)]; 7,38 [s, 1H, H(5)]; 4,07 [t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, H(6)]; 3,80 [s, 3H, H(10)]; 1,68 e 1,13 [2m, 4H, H(7) e H(8)]; 0,69 [t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, H(9)].

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm): 136,4 [C(2)]; 123,4 [C(4)]; 122,0 [C(5)]; 49,0 [C(6)]; 35,4 [C(10)]; 31,5 [C(7)]; 18,9 [C(8)]; 12,6 [C(9)]

3.3.3. Síntese do Hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF_6)

O líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF_6) foi sintetizado conforme método descrito na literatura.⁷⁹ Foram colocados em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, quantidades equimoleculares de hexafluorofosfato de sódio (9,79 g; 58,0 mmol) e cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (10,20 g; 58,0 mmol) em 50 mL de acetona seca (Esquema 36). A mistura permaneceu sob agitação durante 24 horas, à temperatura ambiente, e foi observado a formação de um precipitado branco (NaCl). A mistura obtida foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte e baixa pressão, e uma solução translúcida foi obtida. O solvente foi retirado com leve aquecimento e alto vácuo e o produto obtido foi armazenado sob argônio. (Rendimento: 93%; Massa Molecular: 284,5 g/mol; Características do Produto: líquido viscoso amarelo claro).



Esquema 36.

O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do Infra-vermelho, em forma de filme entre cristais de NaCl, e por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , com o produto puro, em tubo capilar.

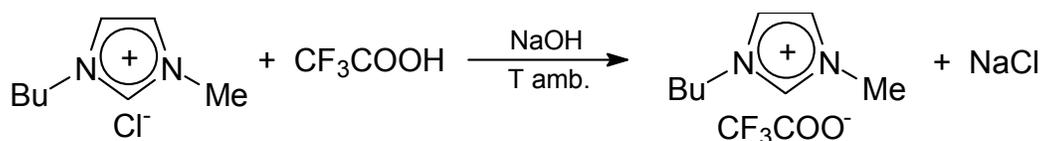
IV (cm^{-1}): 3169 e 3125 [$\nu(\text{C-H})$ aromático]; 2966, 2939 e 2876 [$\nu(\text{C-H})$ alifático]; 841 [$\nu(\text{PF})$]; 1573 e 1468 [$\nu(\text{C=C})$].

RMN ^1H (ppm): 8,75 [s, 1H, H(2)]; 7,50 [d, 2H, H(4) e H(5)]; 4,17 [t, 1H, H(6)]; 3,86 [s, 3H, H(10)]; 1,81 e 1,21 [2m, 4H, H(7) e H(8)]; 0,86 [t, 3H, H(9)].

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ppm): 136,5 [C(2)]; 123,5 [C(4)]; 122,2 [C(5)]; 49,4 [C(6)]; 35,8 [C(10)]; 31,6 [C(7)]; 19,1 [C(8)]; 12,9 [C(9)]

3.3.4. Síntese do Trifluoroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.OOCCF₃)

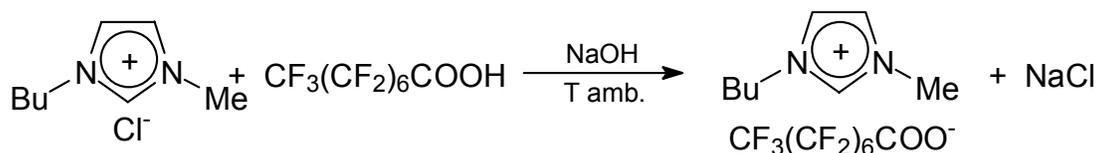
O líquido iônico trifluoroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.OOCCF₃) foi sintetizado conforme método descrito na literatura.⁸⁸ Foram dissolvidos em quantidades equimoleculares cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (14,45 g; 82,8 mmol) e ácido trifluoroacético (9,44 g; 82,8 mmol) em 50 mL de água bidestilada. Então foi adicionado sob agitação NaOH (3,31 g; 82,8 mmol), previamente dissolvido em 20 mL de água (Esquema 37). A mistura permaneceu sob agitação durante 1 horas, à temperatura ambiente, e então foi seca sob pressão reduzida. Ao resíduo obtido foram adicionados 100 mL de diclorometano e sulfato de magnésio anidro. Esta mistura foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte e baixa pressão, e uma solução translúcida foi obtida. O solvente foi retirado com leve aquecimento e alto vácuo e o produto obtido foi armazenado sob argônio. (Rendimento: 89%; Massa Molecular: 252,5 g/mol; Características do Produto: líquido viscoso amarelo claro).



Esquema 37.

3.3.5. Síntese do Pentadecafluorooctanoato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.COO(CF₂)₆CF₃)

O novo líquido iônico pentadecafluorooctanoato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.COO(CF₂)₆CF₃) foi sintetizado dissolvendo-se quantidades equimoleculares cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (5,116 g; 29,32 mmol) e ácido pentadecafluorooctanóico (12,139 g; 29,32 mmol) em 30 mL de água bidestilada. Então foi adicionado sob agitação NaOH (1,173 g; 29,32 mmol), previamente dissolvido em 10 mL de água (Esquema 38). A mistura permaneceu sob agitação durante 1 hora, à temperatura ambiente, e então foi seca sob pressão reduzida. Ao resíduo obtido foram adicionados 100 mL de diclorometano seco e sulfato de magnésio anidro. Esta mistura foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte e baixa pressão, e uma solução translúcida foi obtida. O solvente foi retirado com leve aquecimento e alto vácuo e o produto obtido foi armazenado sob argônio. (Rendimento: 95%; Massa Molecular: 552 g/mol; Características do Produto: líquido viscoso incolor).



Esquema 38.

O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do Infra-vermelho, em forma de filme entre cristais de NaCl, e por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H, ¹³C e ¹⁹F, com o produto dissolvido em clorofórmio deuterado.

IV (cm⁻¹): 3142 e 3052 [ν(C-H) aromático]; 2967 e 2878 [ν(C-H) alifático]; 1242, 1203 e 1145 [ν(CF)]; 1571 e 1467 [ν(C=C)]; 1686 [ν(C=O) ácido carboxílico].

RMN ¹H (ppm): 9,92 [s, 1H, H(2)]; 7,97 [s, 1H, H(4)]; 7,89 [s, 1H, H(5)]; 4,40 [t, 2H, H(6)]; 4,08 [s, 3H, H(10)]; 1,91 e 1,35 [2m, 4H, H(7) e H(8)]; 0,94 [t, 3H, H(9)].

RMN ¹³C (ppm): 138,1 [C(2)]; 124,0 [C(4)]; 122,8 [C(5)]; 49,2 [C(6)]; 35,6 [C(10)]; 32,2 [C(7)]; 19,2 [C(8)]; 12,9 [C(9)]; 205,9 [C(11)].

RMN ^{19}F (ppm): -81,3 [CF_3]; -116,9 [CF_2]; -122,2, -122,6, -122,8 e -123,3 [$(\text{CF}_2)_4$]; -126,7 [CF_2].

3.4. SÍNTESE DE COMPLEXOS

Dos compostos empregados como catalisadores o RuCl_3 anidro, o PdCl_2 , o $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Ru}(\text{acac})(\text{CF}_3)_2$ foram adquiridos comercialmente e o $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$, o $\text{Ni}(\text{acac})_2$ e o $\text{Co}(\text{acac})_3$ encontravam-se disponíveis no Laboratório de Catálise Molecular desta universidade e foram utilizados diretamente.

3.4.1. Síntese do Composto KRuO_4

Para a síntese do perrutenato de potássio (KRuO_4), utilizamos o procedimento descrito na literatura.⁸⁹ Uma mistura de hidróxido de potássio em excesso (1,5 g; 26,74 mmol), nitrato de potássio (0,5 g; 4,95 mmol) e cloreto de rutênio comercial (0,5 g; 2,41 mmol) foi aquecida, em um cadinho de níquel, até vermelho rubro, enquanto ocorria evolução de gás. A mistura foi dissolvida em mínima quantidade de água (10 mL) e filtrada. A solução foi tratada com gás cloro a 0 °C até que houvesse alteração da cor de vermelho para verde-amarelado e começasse a aparecer cristais escuros. Os cristais verde escuro de perrutenato de potássio foram filtrados, lavados com água gelada, secos sob pressão reduzida, e armazenados sob atmosfera de argônio. (Rendimento: 41%; Massa Molecular: 204,07 g/mol; Características do Produto: sólido verde escuro).

O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do Infra-vermelho, em pastilha de KBr.

IV (cm^{-1}): 849 [$\nu(\text{RuO}_4)$]; 840 cm^{-1} valor da literatura.

3.5. TESTES CATALÍTICOS

Os testes de oxidação foram feitos em reator em batelada, tipo autoclave, com 100 mL de volume interno munido de controlador de pressão e temperatura.

A homogeneização no interior do reator foi feita por agitação magnética. O controle térmico foi realizado com banho termostático.

3.5.1. Testes Catalíticos Típicos

O procedimento geral utilizado para os testes catalíticos foi o seguinte (quantidades variáveis): pesou-se o catalisador (0,1 mmol); dissolveu-se o catalisador no líquido iônico (3mL) e adicionou-se ao reator, já contendo a barra magnética no interior. Adicionou-se o substrato (10 mmol) e introduziu-se a pressão desejada de oxigênio (7atm). Colocou-se o sistema sob agitação de 600rpm e a temperatura constante durante o tempo estipulado para o teste. Levou-se o sistema a temperatura ambiente e liberou-se o gás em excesso. A seguir separou-se a fase orgânica por destilação ou decantação e analisou-se por cromatografia gasosa.

3.5.2. Análise dos Produtos das Reações de Oxidação

A análise dos produtos das reações de oxidação foram realizadas rotineiramente por cromatografia gasosa.

A determinação quantitativa dos produtos destas reações foi realizada por integração das áreas correspondentes, pois no sistema de detecção por ionização de chama a área observada em cromatografia gasosa é proporcional a massa dos produtos volatilizados. Como o coeficiente de resposta para os produtos das reações de oxidação de álcoois foi determinado experimentalmente e é igual a 1,0 pode ser feita a comparação direta da área dos picos do produto e do substrato residual para a determinação da conversão das reações bem como da seletividade do sistema empregado.

A quantificação dos produtos das reações de oxidação de olefinas foi realizada através do método de padrão externo (n-octano e undecano).

As condições operacionais para as análises das reações de oxidação estão descritas na Tabela 3.

Utilizou-se a cromatografia gasosa para a identificação e quantificação dos produtos de oxidação. A análise de RMN e espectroscopia de massas foram

aliadas aos dados de cromatografia gasosa para a identificação completa dos produtos obtidos.

Tabela 3. Condições operacionais empregadas nas análises por cromatografia em fase gasosa das reações de oxidação de álcoois e olefinas.

Condições	HP-5890 ^A	Varian 3400CX
Gás de Arraste	N ₂ (0,5 mL/min)	H ₂ (1 mL/min)
Pressão na Cabeça da Coluna	10 psi	7 psi
Fluxo do Divisor	60	70
Gases do Detector		
H ₂	33 mL/min	30 mL/min
N ₂	20 mL/min	30 mL/min
ar	400 mL/min	300 mL/min
Temperatura Injetor (°C)	250	250
Temperatura Detector (°C)	250	250
Temperatura Inicial do Forno (°C)	50 (5 min)	50 (5 min)
Taxa de Aquecimento (°/min)	10	10
Temperatura Final do Forno (°C)	200 (5 min)	200 (5 min)

O desempenho dos sistemas catalíticos foi avaliado utilizando-se como parâmetros a atividade catalítica, expressa em termos de frequência de rotação, a seletividade nos produtos reacionais e o rendimento no produto isolado.

A frequência de rotação (h^{-1}) é definida como a razão entre o número de mols que foi consumido do reagente pelo número de mols empregado de catalisador e o tempo gasto para atingir esta conversão :

$$F.R. = \frac{n^{\circ} \text{ de mols de reagente consumido}}{n^{\circ} \text{ de mols de complexo metálico} \times \text{tempo}}$$

A seletividade em um produto *i* (%) pode ser expressa como a razão entre o número de mols obtidos deste produto pelo número total de mols do substrato que reagiu. Sabendo-se que tanto o álcool como o aldeído e a cetona apresentam fatores de resposta muito próximos na técnica de cromatografia gasosa calculou-se a seletividade diretamente pela área dos picos correspondentes aos produtos conforme a expressão a seguir:

$$Sel._i = \frac{n^{\circ} \text{ de mols do produto } i}{\sum n^{\circ} \text{ de mols dos produtos}} \times 100$$

A conversão é definida como a razão entre o número de mols de produto obtido pelo número de mols de reagente empregado:

$$Conv. = \frac{n^{\circ} \text{ de mols do produto}}{n^{\circ} \text{ de mols inicial do reagente}} \times 100$$

Estes valores são determinados por cromatografia gasosa.

O rendimento obtido em produto isolado é a razão entre o número de mols de produto que é obtido separadamente do meio reacional cuja massa é determinada por pesagem, pelo número de mols de reagente de partida.

3.6. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO O₂ NOS LÍQUIDOS IÔNICOS

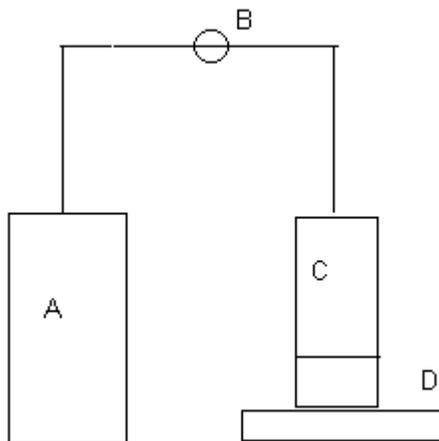
A solubilidade do O₂ foi determinada em relação ao líquido iônico BMI.BF₄, ao líquido iônico BMI.OOCCF₃ e ao tolueno. Estes parâmetros foram calculados a

pressão constante, aplicando-se uma velocidade de agitação fixa de 600 rpm e temperatura de 25°C.

A técnica experimental utilizada envolve a absorção de gás na fase líquida, que foi observada através da queda de pressão do gás contido em um reservatório, permitindo desta forma determinar um valor para a solubilidade do gás. A pressão do reservatório diminuiu até que o equilíbrio fosse atingido, ou seja, até a saturação do gás no solvente ($[gás]^{sat}$). A técnica empregada para medida destes parâmetros é muito similar à utilizada por Carr e colaboradores.⁹⁰

Para realização das medidas, conforme o Esquema 39 abaixo, utilizou-se um reator Parr de volume interno de 34,7 mL (A) como reservatório para o gás. A este reator estava conectado um sensor digital de pressão ligado a um computador, o que possibilitou a aquisição dos dados correspondentes a variação da pressão dentro do reservatório.

Na saída do reator Parr adaptou-se uma válvula reguladora de pressão (B) que tinha o objetivo de abastecer um reator de vidro de 80 mL de volume interno (C) e mantê-lo a pressão constante de 2atm. A agitação no reator de vidro foi feita com agitador magnético (D).



Esquema 39.

Todos os experimentos foram feitos adicionando-se 20 mL de solvente no reator de vidro, mantido a temperatura constante de 25 °C e deixado a pressão reduzida por 1 hora para evacuação de gás do interior do reator de vidro. O reator

Parr foi carregado com O₂, e o gás foi introduzido no reator de vidro. Neste momento iniciou-se a aquisição dos valores de pressão pelo sensor digital de pressão com leitura por computador. Cada experimento durou o tempo necessário para saturação do líquido iônico pelo gás, ou seja, até que não houvesse mais variação de pressão.

Este mesmo processo foi empregado para os casos em que se mediu a solubilidade de O₂ nos líquidos iônicos puros e em tolueno em temperatura controlada de 25°C, para pressão de 2atm, e para velocidade de agitação de 600rpm.

Para definição das equações para os cálculos de solubilidade de O₂ em função dos líquidos iônicos, baseou-se nas seguintes hipóteses:¹⁰¹

- 1) a lei do gás ideal é válida para a faixa de pressão empregada;
- 2) a absorção do gás no líquido é descrita pela Lei de Henry;
- 3) existe um equilíbrio térmico entre o gás e o líquido;
- 4) a pressão de vapor do líquido é praticamente nula frente a pressão total;
- 5) a resistência à transferência de massa da fase gás é insignificante em relação a fase líquida;
- 6) o líquido, durante o experimento, está homogêneo e mantém sua concentração uniforme.

A partir das considerações acima passou-se a calcular a solubilidade dos gases nos solventes desejados. Para tanto, a partir dos resultados obtidos para a queda de pressão no reservatório e a Lei dos gases ideais determinou-se a variação do número de mols do gás ($\Delta n = n_{gi} - n_{gf}$) utilizando-se a equação 12, ou seja:

$$P_i - P_f = (n_{gi} - n_{gf}) \frac{RT}{V_g} \quad (\text{eq. 12})$$

onde P_i e P_f são as pressões inicial e final do reservatório, T a temperatura na qual a medida foi realizada, V_g o volume do gás do reservatório (determinado experimentalmente como sendo 34,7mL) e R constante de gases ideais. A partir

desta equação determinou-se o número de mols que saíram do reservatório e passaram para o reator de vidro.

Para calcular a solubilidade do gás no solvente contido no reator de vidro, determinou-se o número de mols de oxigênio dissolvido ($n_{\text{dissolvido}}$) como sendo:

$$n_{\text{dissolvido}} = \Delta n - n_{\text{vidro}}$$

onde n_{vidro} foi obtido empregando a Lei dos gases ideais para o gás contido no reator de vidro, onde o volume do gás foi determinado como sendo o volume interno do reator de vidro (80 mL) menos o volume ocupado pelo líquido (20 mL), isto é, 60 mL. A pressão foi mantida constante em 2atm e a temperatura foi fixada em 25°C.

A equação 13 foi utilizada para calcular $[\text{gás}]^{\text{sat}}$ para os líquidos iônicos puros e o tolueno, onde o volume do solvente (V_1) foi fixado em 20 mL. Os resultados obtidos de $[\text{O}_2]^{\text{sat}}$ em função da pressão inicial e final do sistema são mostrados na Tabela 24.

$$[\text{gás}]^{\text{sat}} = \frac{n_{\text{dissolvido}}}{V_1} \quad (\text{eq. 13})$$

Tabela 24. Valores de solubilidade ($[\text{O}_2]^{\text{sat}}$) utilizando o líquido iônico BMI.BF₄, o BMIOCCF₃ e tolueno.^a

Solventes	Pressão Inicial (atm)	Pressão Final (atm)	$n_{\text{dis.}} (\times 10^3)$	$[\text{O}_2]^{\text{sat}} (\text{mol.L}^{-1})$
Tolueno	26,6	22,5	0,912	0,0456
BMI.BF ₄	16,8	12,5	1,190	0,0598
BMI.OCCF ₃	29,6	25,2	1,338	0,0669

^aAnálises realizadas com $V_1 = 20$ mL, com velocidade de agitação de 600 rpm e a $T=25^\circ\text{C}$.

Quando uma solução líquido/gás é diluída, ou melhor, quando a molaridade do gás na solução é pequena nas condições de pressão e temperatura consideradas, o soluto obedece a Lei de Henry e lei é expressa conforme segue.

$$M = \frac{n_{\text{gás}}}{V_1} = K \times P_{\text{gás}} \quad (\text{eq. 14})$$

Para esta equação, $n_{\text{gás}}$ é definido como o número de mols de gás, $P_{\text{gás}}$ é a pressão do gás e V_l é o volume do solvente. É importante ressaltar que para o caso de soluções diluídas, os volumes da solução e do solvente puros podem ser considerados os mesmos. Portanto, conforme a equação 14, a solubilidade de um gás ideal em um líquido, a temperatura constante, é proporcional a sua pressão parcial sobre a solução, mas somente para os casos em que a solução for diluída e o gás tiver comportamento ideal.

Em uma dada temperatura, a constante de proporcionalidade K pode ser chamada de coeficiente de solubilidade de Henry, o qual depende da natureza do soluto e do solvente. Este coeficiente representa a solubilidade de um gás, expressa em molaridade/atm, quando a pressão parcial do gás é de 1 atm, na temperatura considerada.¹⁰² Logo, pelos dados obtidos pode-se concluir que nas condições estudadas os coeficientes de solubilidade de Henry (K) para o oxigênio nos solventes estudados foram $K_{\text{tolueno}} = 0,0228 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$, $K_{\text{BMI.BF}_4} = 0,0298 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ e $K_{\text{BMI.OOCCF}_3} = 0,0335 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$.

A determinação deste coeficiente é de grande importância, pois através deste e com a utilização da equação 14, pode-se calcular a solubilidade do gás estudado nos líquidos iônicos para diferentes pressões, considerando a temperatura constante.

Comparando-se os resultados obtidos percebe-se que a utilização de um líquido iônico fluorado aumenta a solubilidade do gás estudado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sistemas catalíticos homogêneos tem sido aplicados na oxidação de compostos orgânicos devido ao grande interesse científico e tecnológico nos produtos obtidos. Estes produtos são empregados como intermediários na síntese de muitos compostos de alto valor agregado. Por exemplo, o nylon-6,6 é fabricado a partir da ciclohexanona, que é obtida pela oxidação do cicloexanol.

A transposição direta de sistemas homogêneos para condições bifásicas, empregando líquidos iônicos como solvente, vem crescendo em grande velocidade em muitas áreas da química, visando tornar os processos existentes mais limpos, obter maior aproveitamento do sistema catalítico e evitar a perda de matéria-prima com formação de subprodutos indesejáveis do ponto de vista econômico e ambiental.

Sendo assim a transposição de sistemas homogêneos capazes de oxidar compostos orgânicos para sistemas bifásicos e a compreensão de seus mecanismos de atuação são grandes desafios.

Com a intenção de avaliar a aplicabilidade de um sistema bifásico com líquido iônico como solvente nas reações de oxidação, neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na oxidação de álcoois e olefinas empregando como solvente líquidos iônicos, tais como o tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, o hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e o trifluoroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. Sintetizou-se um novo líquido iônico, o pentadecafluorooctanoato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, com o objetivo de aumentar a solubilidade do oxigênio no meio reacional.

A influência do catalisador empregado, da concentração do agente oxidante e das condições reacionais tais como temperatura e tempo de reação também foram estudados.

Este estudo foi dividido em três partes. A primeira parte trata de algumas investigações amplas que buscaram apontar qual o sistema catalítico mais adequado, bem como selecionar alguns substratos. A segunda e a terceira partes estão concentradas na oxidação de álcoois e olefinas respectivamente.

4.1. ESTUDOS PRELIMINARES

Segundo a literatura muitos metais de transição são capazes de oxidar álcoois e olefinas. Primeiramente escolheu-se alguns compostos conhecidos e disponíveis para trabalho imediato, como o $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$, PdCl_2 e RuCl_3 . Inicialmente fixou-se como substrato o 2-butanol, tendo em vista que a oxidação deste álcool para a produção da etilmetilcetona, já é feita em nosso estado, no Pólo Petroquímico do Rio Grande do Sul.

Os experimentos realizados tiveram suas condições reacionais, tais como temperatura, pressão de oxigênio, tempo de reação, relação molar entre o substrato e o catalisador, baseadas nos trabalhos de Mares e colaboradores.⁴¹ Os resultados obtidos estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. Influência do catalisador na oxidação do 2-Butanol a 2-Butanona em meio bifásico.^a

Exp	Catalisador	Conv. (%)	Sel. (%)	F.R. (h^{-1})
01	$\text{Co}(\text{acac})_3$	0	-	-
02	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	15	30	0,07
03	PdCl_2	19	100	0,11
04	RuCl_3	73	95	0,35
05	$\text{Ru}(\text{acac})(\text{CF}_3)_2$	25	50	0,12

^aCondições reacionais: 0,3 mmol de catalisador, 3 mL de BMI.BF_4 , 10 mmol de substrato, $T = 100^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 2 \text{ atm}$, $t = 70 \text{ h}$.

Segundo a literatura^{28a} o catalisador $\text{Co}(\text{acac})_3$ é ativo nas reações de oxidação de álcoois. 2-Octanol foi oxidado a 2-octanona com 9% de conversão em 20 horas de reação empregando 5 mol% de $\text{Co}(\text{acac})_3$. Entretanto o sistema homogêneo é formado por *N*-hidroxiftalimida (NHPI) como oxidante e oxigênio como reoxidante do catalisador. Sem a presença de NHPI a conversão foi inferior a 1%. Em sistema bifásico empregando $\text{Co}(\text{acac})_3$ e oxigênio como oxidante não verificamos a ocorrência de reação de oxidação (Experimento 01).

O composto $\text{Ni}(\text{acac})_2$ atua como catalisador em reações de oxidação de aldeídos, com oxigênio como oxidante e acetona como solvente, convertendo-os a

ácidos carboxílicos.⁹¹ Pelos resultados do experimento 02 verificamos que também é capaz de oxidar álcoois secundários utilizando líquidos iônicos.

Schwartz e colaboradores⁹² empregaram cloreto de paládio e acetato de sódio (1:50) na oxidação de álcoois secundários a acetonas com oxigênio como oxidante em meio homogêneo. 2-Propanol foi oxidado com 76% de conversão e 56% de seletividade, entretanto na ausência do acetato de sódio praticamente nenhuma cetona foi obtida.

Pelo experimento 03 verifica-se que o sistema PdCl₂/O₂ obteve 19% de conversão e 100% de seletividade na oxidação do 2-butanol, quando empregou o líquido iônico BMI.BF₄ como solvente, sem acetato de sódio.

Compostos de rutênio conhecidos por apresentarem bom desempenho nas reações de oxidação de álcoois também foram empregados. Nossas primeiras investigações empregaram RuCl₃, uma vez que este composto é conhecido como catalisador para a oxidação de álcoois sob condições homogêneas empregando oxigênio molecular como agente oxidante.⁴¹

Mares oxidou 2-octanol a 2-octanona em tolueno com 63% de conversão e 70% de seletividade em 100 horas de reação.

Substituindo o tolueno pelo líquido iônico BMI.BF₄ oxidou-se 2-butanol a 2-butanona com 73% de conversão e 95% de seletividade em 70 horas (Experimento 4). Embora o substrato seja diferente, o aumento da conversão e da seletividade torna o resultado obtido em líquido iônico bastante promissor.

Convém salientar que o sistema empregado por Mares não poderia ser reaproveitado. Entretanto em condições bifásicas efetuou-se quatro cargas. O desempenho deste sistema e suas recargas pode ser observado pelo gráfico da Figura 8.

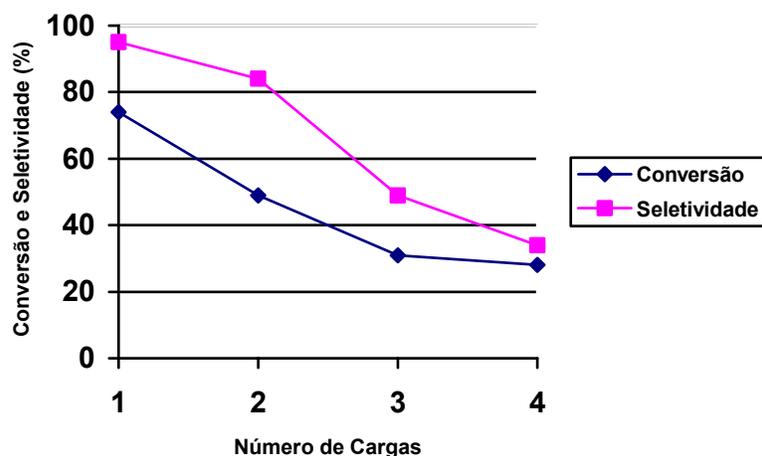


Figura 8. Gráfico do desempenho catalítico do sistema RuCl_3/O_2 em BMI.BF_4 em quatro cargas (Experimento 4).

Dentre os metais estudados o rutênio apresentou melhor desempenho. Por este motivo testou-se o complexo $\text{Ru}(\text{acac})(\text{CF}_3)_2$ buscando um melhor desempenho, visto que este complexo apresenta ligantes fluorados, o que poderia aumentar a concentração de oxigênio no ciclo catalítico.

Nas condições empregadas por Mares o sistema $\text{Ru}(\text{acac})(\text{CF}_3)_2/\text{O}_2$ oxidou 2-butanol com 38% de conversão enquanto que no líquido iônico a conversão foi de 25% (Experimento 5).

Assim sendo os melhores resultados obtidos, empregando sistemas bifásicos com líquidos iônicos como solvente e oxigênio como oxidante, foram com cloreto de rutênio como catalisador.

Devido ao grande interesse na obtenção da cicloexanona para a síntese do nylon-6,6, decidiu-se transpor o sistema homogêneo empregado por Mares para a oxidação do cicloexanol para condições bifásico e comparar os resultados obtidos com os resultados obtidos empregando sistema homogêneo e bifásico.

Substituiu-se o solvente orgânico empregado pelo líquido iônico BMI.BF_4 e comparou-se os dois sistemas, como mostrado da Tabela 5.

Tabela 5. Efeito das transposição de sistema homogêneo para bifásico para a oxidação do cicloexanol a cicloexanona.^a

Exp	Solvente	Conv. (%)	Sel. ^b (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)	Ref.
Mares	Tolueno	92	21	20	0,95	41
Mares	Tolueno/Água ^c	36	76	27	0,36	41
06	BMI.BF ₄	39	100	39	0,41	-

^aCondições reacionais: 0,1 mmol de RuCl₃, 3 mL de solvente, 10 mmol de cicloexanol, T=100 °C, P_{O2} = 2 atm, t = 95 h;^bSeletividade em cicloexanona; ^c21 mmol de H₂O.

O sistema homogêneo apresentou alta conversão do cicloexanol porém baixa seletividade em cicloexanona. O sistema mostrou-se mais seletivo em cicloexeno (57%), via deshidrogenação do álcool de partida. Com a adição de água aumentou a seletividade em cicloexanona mas diminuiu a conversão do cicloexanol.

Com o emprego de líquido iônico no sistema bifásico obteve-se alta seletividade em cicloexanona e moderada conversão do cicloexanol. Estes valores estão próximos aos alcançados pelo sistema que emprega como solvente tolueno e água. Segundo a literatura, a água, por ser um solvente coordenante, diminui a atividade de espécies catalíticas com centro metálico como o rutênio e o paládio.⁸⁶ Por outro lado isto pode acarretar em efeito estérico que aumente a seletividade do sistema. O líquido iônico poderia exercer efeito semelhante, pois constata-se resultados bastante similares. Logo quando se procura um sistema seletivo a utilização do líquido iônico demonstrou ser bastante promissora.

4.2. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

Tendo em vista os resultados obtidos passou-se a investigar a influência do sistema bifásico na oxidação de álcoois primários e secundários catalisada por RuCl_3 dissolvido em BMI.BF_4 e utilizando oxigênio como oxidante.

Álcoois secundários podem ser oxidados às correspondentes cetonas, como pode-se observar na Tabela 6 (Experimentos 04, 07, 08 e 09).

Não tem-se referências bibliográficas para a oxidação do 2-butanol por $\text{RuCl}_3 / \text{O}_2$ mas pode-se comparar os resultados obtidos no experimento 04 com os resultados obtidos por Mares⁴¹ em condições homogêneas. Empregando RuCl_3 (0,1 mmol), dissolvido em tolueno a 100 °C por 100 horas e 2 atm de O_2 , obteve 2-octanona com 63% de conversão e 70% de seletividade (F.R. $0,63 \text{ h}^{-1}$). No líquido iônico a seletividade em cetona foi de 95% e a F.R. $0,35 \text{ h}^{-1}$ o que concorda com as conclusões anteriores (Experimento 4). Outros sistemas obtêm melhor desempenho porém não podem ser comparados diretamente pois apresentam muitas variações. Por exemplo, Bäckvall²⁹ com sistema triplo (Figura 9) formado por catalisadores de rutênio (0,5 mol%), cobalto (2 mol%) e quinonas (20 mol%) oxida 2-octanol em THF a 65 °C por 40 horas e 1 atm de O_2 , obteve 2-octanona com 97% de conversão e 100% de seletividade. Bäckvall afirma que a exclusão de qualquer um dos três componentes do sistema catalítico pára a reação.

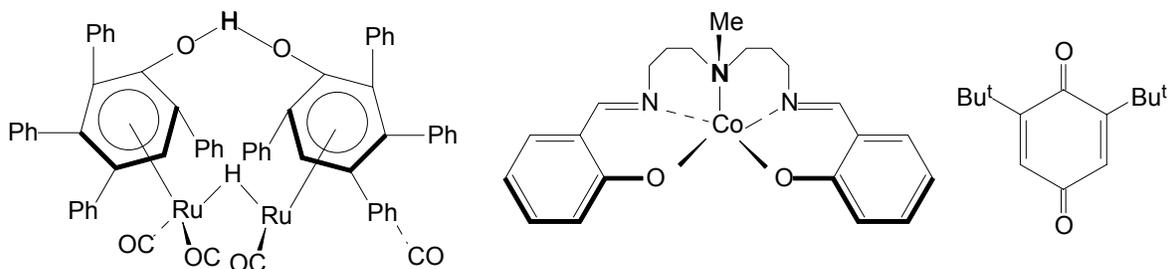


Figura 9. Sistema catalítico triplo proposto por Bäckvall composto de catalisador de rutênio, macrociclo de cobalto e quinona.

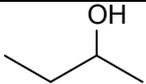
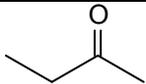
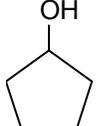
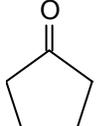
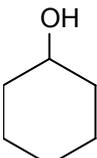
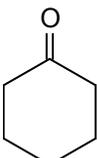
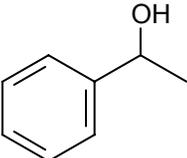
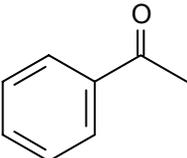
Como últimos avanços tem-se o sistema proposto por Sheldon⁰⁴ formado por catalisadores de paládio com ligante batofenantrolina sulfonada (0,5 mol%),

H₂O (50 g), NaOAc (10 mol%) que a 100 °C, 5 horas e 30 atm de ar é capaz de oxidar 2-butanol com 100% de conversão e 100% de seletividade.

Schwartz,⁹² Bäckvall²⁹ e Sheldon⁰⁴ também oxidaram ciclopentanol e os resultados obtidos por estes autores pode ser comparado com os resultados obtidos no experimento 7. Schwartz em 36 horas de reação obteve ciclopentanona com 78% de conversão, Bäckvall em 36 horas de reação obteve ciclopentanona com 99% de conversão e 89% de seletividade. Já Sheldon obteve ciclopentanona em 5 horas de reação com 100% de conversão e 100% de seletividade.

Sabe-se que em condições homogêneas a oxidação do cicloexanol por RuCl₃ (0,1 mmol), dissolvido em tolueno a 100 °C por 95 horas, empregando 2 atm de O₂, resulta em cicloexanona com somente 21% de seletividade (e conversão de 92%).⁴¹ Pelo experimento 08 verificamos uma seletividade de 100% em cicloexanona demonstrando um efeito benéfico do líquido iônico no desempenho deste sistema catalítico quanto a seletividade no produto desejado.

Tabela 6. Influência do sistema bifásico na oxidação de álcoois secundários.^a

Exp	Substrato	Produto	Conv. (%)	Sel. ^b (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
04			73	95	61	0,35
07			96	97	59	0,46
08			82	100	80	0,39
09			53	100	47	0,25

^aCondições reacionais: 0,3 mmol de RuCl₃, 3 mL de BMI.BF₄, 10 mmol de substrato, T = 100°C, P_{O₂} = 2 atm, t = 70 h. ^bRendimento em produto isolado.

Os resultados obtidos pelo sistema empregado por Bäckvall foram os seguintes: 89% de conversão e 100% de seletividade (48 horas). O sistema desenvolvido por Schwartz atingiu 88% de conversão em 56 horas.

Novamente não tem-se referências bibliográficas para a oxidação do álcool 1-feniletanol por RuCl_3/O_2 mas pode-se comparar os resultados obtidos no experimento 09 com os resultados obtidos por Larock²² em condições homogêneas. Empregando $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mol%) e NaHCO_3 (2 equivalentes), dissolvidos em DMSO a 80 °C por 72 horas e 2 atm de O_2 , obteve acetofenona com 40% de conversão (F.R. 0,11 h^{-1}). Sheldon também oxidou álcool secundário e os resultados obtidos por este autor na obtenção da acetofenona foram 90% de conversão e 100% de seletividade em 10 horas, com seu sistema bifásico aquoso. Conforme verificamos na Tabela 6, a oxidação de álcoois secundários empregando o líquido iônico BMI. BF_4 foi satisfatória quanto à atividade do sistema, sendo comparável aos processos homogêneos.

No caso da oxidação de álcoois primários ativados verificamos pela Tabela 7 que o álcool benzílico (Experimento 10) é 100% convertido mas apenas 2% dos produtos obtidos é benzaldeído. Isto ocorre porque o benzaldeído sofre posterior oxidação a ácido benzóico, diminuindo a seletividade em aldeído.

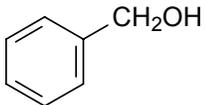
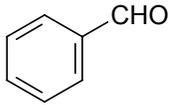
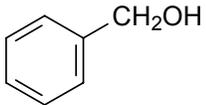
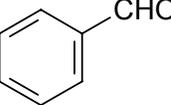
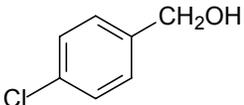
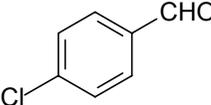
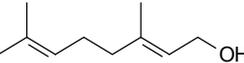
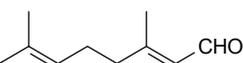
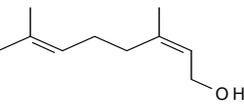
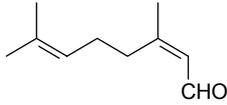
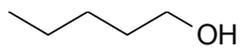
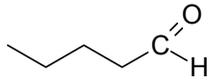
Para melhorar a seletividade em aldeído diminui-se o tempo de reação de 70 horas para 24 horas nos experimentos 11 e 12.

Buscando referências na literatura para a oxidação do álcool benzílico por RuCl_3/O_2 , verifica-se que os primeiros trabalhos publicados empregando RuCl_3 como catalisador na oxidação de álcoois por oxigênio em processos homogêneos eram específicos para álcoois secundários.^{41,92}

Entretanto pode-se comparar com outros sistemas como o desenvolvido por Ishii^{28.b} em condições homogêneas. Empregando $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (10 mol%), hidroquinona (10 mol%) e K_2CO_3 (3 mol%) dissolvidos em trifluorotolueno a 50 °C por 15 horas e 1 atm de O_2 , Ishii obteve benzaldeído com 80% de conversão e 99% de seletividade (F.R. 0,53 h^{-1}).

Larock²² empregou Pd(OAc)₂ (5 mol%) dissolvido em DMSO a 80 °C por 48 horas e 1 atm de O₂, tendo obtido benzaldeído com 90% de conversão (F.R. 0,38h⁻¹).

Tabela 7. Influência do sistema bifásico na oxidação de álcoois primários.^a

Exp	Substrato	Produto	Conv.(%)	Sel. ^d (%)	Rend.(%)	F.R.(h ⁻¹)
10			100	2	-	0,48
11 ^b			76	88	60	1,06
12 ^{b,c}			96	100	70	1,33
13			100	0	-	0,48
14			100	0	-	0,48
15			0	-	-	-

^aCondições reacionais: 0,3 mmol de RuCl₃, 3 mL de BMI.BF₄, 10 mmol de substrato, T = 100°C, P_{O₂} = 2 atm, t = 70 h; ^bt = 24 h; ^csolvente = 3 mL de BMI.BF₄ + 15 mL de tolueno; ^dseletividade em aldeído.

Sheldon com seu sistema formado por catalisadores de paládio com ligante batofenantrolina sulfonada (0,5 mol%), H₂O (50 g) e NaOAc (10 mol%) a 100 °C, 10 horas e 30 atm de ar é capaz de oxidar álcool benzílico com 100% de conversão e 99% de seletividade.

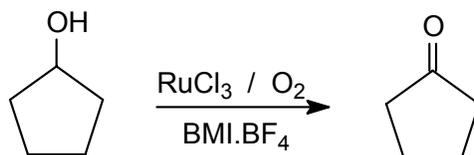
Geraniol foi oxidado ao respectivo aldeído pelo sistema proposto por Ishii^{28,b} com 100 % de conversão e 99% de seletividade. Pelos experimentos 13 e 14 pode-se constatar que nas condições empregadas o sistema proposto neste trabalho não é seletivo a aldeídos. A reação de oxidação transcorreu até oxidação total.

Segundo Sheldon seu sistema oxida álcoois primários não ativados com a adição do radical livre 2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxil (TEMPO, 4 equivalentes) contudo o sistema RuCl_3/O_2 em líquidos iônicos não foi capaz de oxidá-lo (Experimento 15).

Álcoois primários alílicos (Experimentos 13 e 14) e benzílicos (Experimentos 09, 10, 11 e 12) são facilmente oxidados segundo a literatura⁰² e podemos concluir pelos resultados obtidos para a oxidação do álcool benzílico que este sistema também permite controlar a seletividade na oxidação de álcoois primários benzílicos em aldeído ou ácido carboxílico, conforme as condições reacionais.

A partir deste momento passou-se a investigar a influência dos parâmetros reacionais sobre o desempenho do sistema formado pelo catalisador RuCl_3 , dissolvido no líquido iônico BMI.BF_4 , empregando oxigênio como oxidante.

Dentre os álcoois disponíveis optou-se pelo ciclopentanol. Nas condições estudadas anteriormente a oxidação deste álcool apresentou alta conversão e seletividade, além disso, apresentava-se em grande quantidade no laboratório, com alta pureza (Aldrich), sua manipulação era simples, bem como o isolamento da cetona obtida no final do processo (Esquema 40).



Esquema 40.

4.2.1. Influência da concentração do catalisador no líquido iônico

Primeiramente verificou-se a influência da quantidade de catalisador necessária para um desempenho razoável do sistema escolhido quanto à conversão do álcool em cetona bem como a seletividade neste produto.

A quantidade de catalisador necessária é de fundamental importância pois está associada ao custo do processo. Em geral os catalisadores empregados são organometálicos, com elevado custo, afetando o custo final do produto. Além

disto a solubilidade limite do catalisador no líquido iônico determina a concentração máxima que pode ser empregada do complexo, de forma que não ocorra reação diretamente na fase orgânica.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 8.

Sem a presença do catalisador verificou-se que o oxigênio não é capaz de oxidar o ciclopentanol (Experimento 16), como já era esperado pois segundo a literatura esta reação apresenta grande energia de ativação. Esta energia é diminuída pelo emprego do catalisador, tornando possível a reação.¹

Tabela 8. Influência da concentração do catalisador no líquido iônico na oxidação do ciclopentanol a ciclopentanona.^a

Exp	RuCl ₃ (mol%)	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
16	0	0	0	0	0,00
17	1	35	100	20	0,50
07	3	96	97	59	0,46

^aCondições reacionais: 3 mL de BMI.BF₄, 10 mmol de substrato, T = 100°C, P_{O₂} = 2 atm, t = 70 h.

Com a adição de RuCl₃ ao sistema a reação começa a ocorrer (Experimento 17). Triplicando a quantidade do catalisador observou-se que a conversão da reação praticamente triplica. Isto indica que a concentração do catalisador influi na cinética da reação e que efeitos difusionais não estão impedindo que a reação se processe. A seletividade do sistema não se altera significativamente, como era esperado (Experimento 07).

Este efeito pode ser melhor observado pelo gráfico obtido na figura 9.

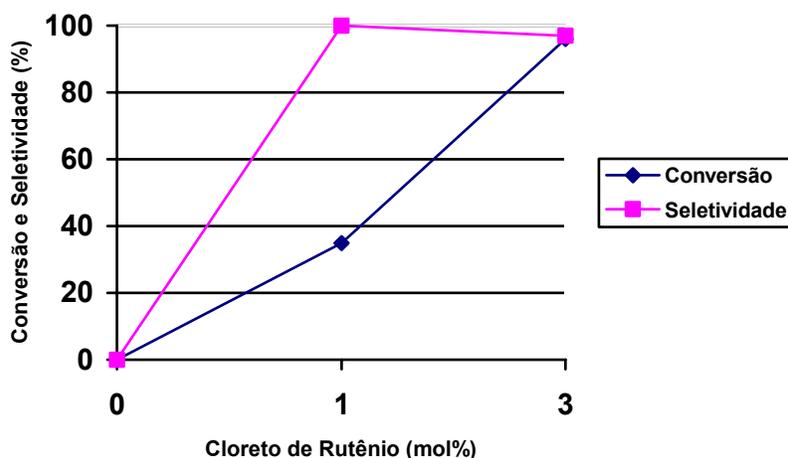


Figura 9. Gráfico do influência da concentração do RuCl_3 sobre a conversão e a seletividade do sistema.

4.2.2. Influência da variação da temperatura sobre o sistema

Com o intuito de otimizar o sistema bifásico utilizado para oxidar o ciclopentanol, formado pelo líquido iônico BMI.BF_4 e o catalisador RuCl_3 , repetiu-se os testes catalíticos em diferentes temperaturas. Como ponto de partida efetuou-se a reação na temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Experimento 07), temperatura esta usual para as reações de oxidação em meio homogêneo.⁴¹ Os resultados obtidos estão listados na Tabela 9.

Tabela 9. Influência da temperatura na oxidação do ciclopentanol em meio bifásico.^a

Exp	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h^{-1})
18	25	17	100	16	0,08
19	50	34	100	29	0,16
20	75	52	100	52	0,25
07	100	96	97	59	0,46
21	125	58	83	44	0,28

^aCondições reacionais: 0,3 mmol de RuCl_3 , 3 mL de BMI.BF_4 , 10 mmol de substrato, $P_{\text{O}_2} = 2\text{ atm}$, $t = 70\text{ h}$.

Conforme pode-se verificar na Tabela 9 a conversão do ciclopentanol cresce com o aumento da temperatura até 100 °C e a seletividade em ciclopentanona não sofre grande influência com a variação da temperatura até este valor. Isto sugere que o aumento da temperatura propicia um maior número de moléculas com energia suficiente para reagir, devido a barreira energética que estas reações apresentam, entretanto o mecanismo da reação não é alterado, pois a seletividade se mantém.

Operar em temperaturas mais elevadas está limitado pelas condições operacionais e custo do processo visando sua aplicação em escala industrial. Além disso a estabilidade do catalisador no líquido iônico também é influenciada.

Pode-se verificar que na temperatura de 125 °C (Experimento 21) a reação perde significativamente em conversão, diminuindo também sua seletividade. Isto pode estar relacionado com a estabilidade do sistema catalítico RuCl₃/O₂ em BMI.BF₄.

A partir destes resultados fixou-se em 100 °C como temperatura de trabalho.

Pelos dados obtidos pode-se calcular a energia de ativação deste sistema empregando a Equação de Arrhenius.

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Pelos resultados obtidos na tabela 9 a energia de ativação (E_a) apresenta um valor médio de 21kJ/mol.

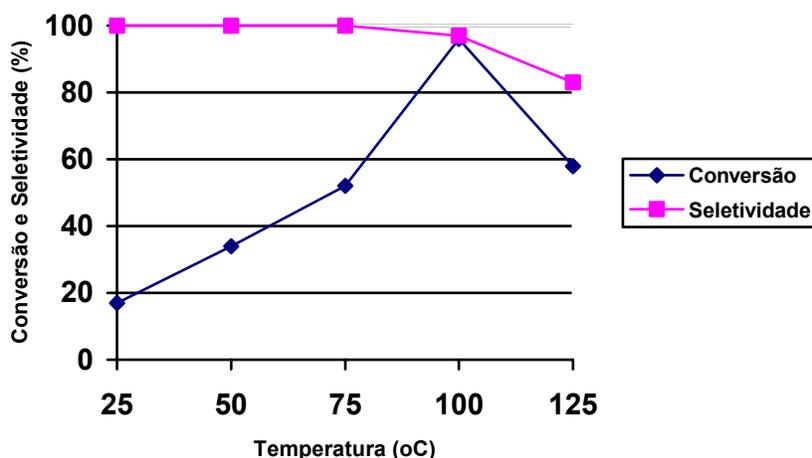


Figura 10. Influência da temperatura de reação sobre a conversão e a seletividade do sistema.

4.2.3. Influência da variação do tempo de reação sobre o sistema

O tempo necessário para que uma reação se complete também é de fundamental importância quando se pensa em levar o sistema para uma escala industrial. Deve-se procurar um tempo ótimo onde a conversão é máxima, a seletividade seja a desejada e acima de tudo que a frequência de rotação do sistema seja alta.

Com relação a influência do tempo de reação sobre o sistema verifica-se pelos dados apresentados na Tabela 10 que a conversão de ciclopentanol em ciclopentanona aumenta com o aumento do tempo de reação (Experimentos 22, 23 e 07).

Tabela 10. Influência do tempo na oxidação do ciclopentanol em meio bifásico.^a

Exp	Tempo (h)	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
22	24	56	100	36	0,78
23	48	66	100	52	0,46
07	70	96	97	59	0,46

^aCondições reacionais: 0,3 mmol de RuCl₃, 3 mL de BMI.BF₄, 10 mmol de substrato, T = 100°C, P_{O₂} = 2 atm.

Entretanto pode-se verificar que a maior frequência de rotação ocorre com menor tempo de reação (Experimento 22) sugerindo que a conversão pode estar diretamente ligada à concentração do oxigênio no líquido iônico e também a desativação do catalisador.

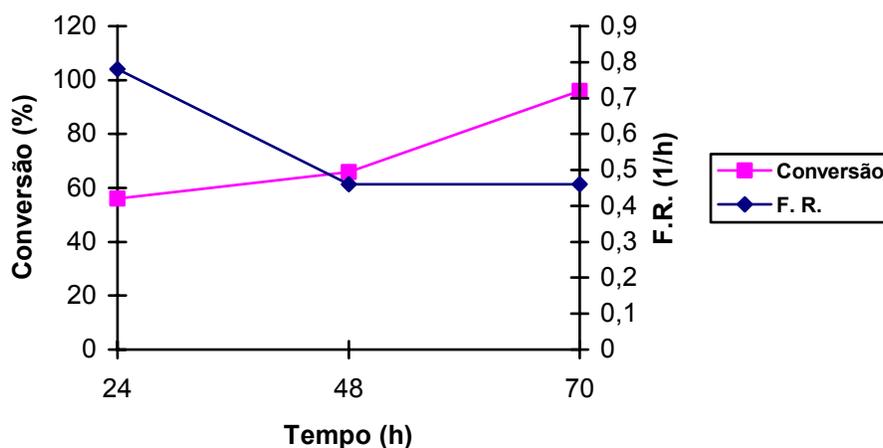


Figura 11. Gráfico da influência do tempo de reação sobre a conversão e a frequência de rotação do sistema.

Segundo estudos cinéticos encontrados na literatura⁸⁵ a oxidação de álcool por catalisadores de rutênio e oxigênio como oxidante é de primeira ordem em relação à concentração de catalisador e pode ser de ordem zero ou um meio em relação à concentração de O_2 , dependendo do pH do meio reacional. Pelos resultados anteriores tudo indica que não ocorram dificuldades difusionais do oxigênio no líquido iônico logo a diminuição da frequência de rotação estaria associada à desativação do catalisador.

Com relação a seletividade verifica-se que esta não sofre grande influência com a variação do tempo de reação.

4.2.4. Influência da pressão de O_2 sobre o sistema

Como descrito anteriormente, segundo a literatura⁸⁵ a concentração do oxigênio pode influenciar ou não na conversão do ciclopentanol a ciclopentanona.

Para avaliar este efeito realizou-se experimentos variando a pressão inicial do oxigênio.

Os principais resultados estão listados na Tabela 11.

Tabela 11. Influência da pressão de O₂ na oxidação do ciclopentanol em meio bifásico.^a

Exp	Pressão (atm)	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
24	Ar	3	100	--	0,04
17	2	35	100	20	0,50
25	7	100	99	94	1,43
26	10	100	67	69	1,43

^aCondições reacionais: 0,1 mmol de RuCl₃, 3 mL de BMI.BF₄, 10 mmol de substrato, T = 100°C, t = 70 h.

Conforme pode-se verificar na Tabela 11 a conversão de ciclopentanol a ciclopentanona é extremamente baixa sem a adição de oxigênio puro (Experimento 24) e aumenta com o aumento da pressão de oxigênio (Experimentos 17, 25 e 26). Entretanto para pressões mais elevadas verificou-se diminuição da seletividade em cetona e estabilização na frequência de rotação (Experimento 26). Em pressões mais elevadas a reação avança no sentido da oxidação total, diminuindo a seletividade em cetonas. Desta forma conclui-se que a concentração de oxigênio influi na cinética da reação.

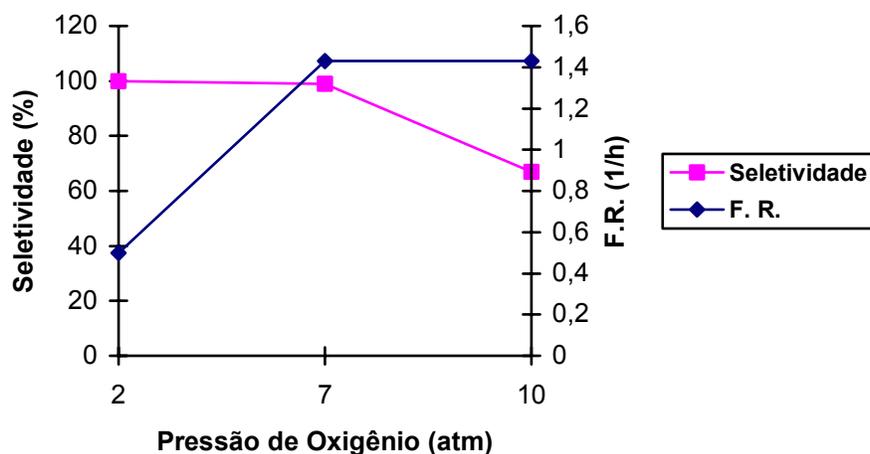


Figura 12. Gráfico da influência da pressão inicial do oxigênio sobre a conversão e a frequência de rotação do sistema.

Segundo a literatura as reações de oxidação que empregam complexos de rutênio como catalisador e oxigênio como oxidante devem operar necessariamente a baixas pressões de oxigênio pois estes complexos são sensíveis ao oxigênio e sofrem decomposição.^{29a}

Com o sistema escolhido não verificamos decomposição do catalisador com o aumento da pressão de oxigênio, pois a conversão se manteve quando a pressão passou de 7 para 10 atm.

Entretanto na tentativa de fazer recargas observou-se novamente queda vertiginosa na conversão do sistema (Figura 13).

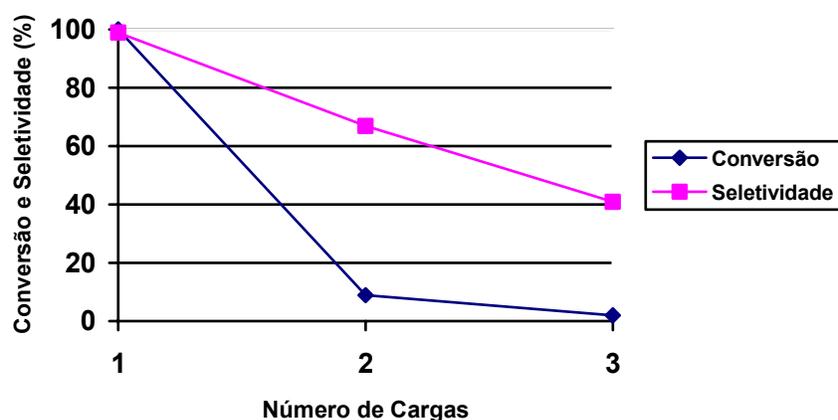


Figura 13. Gráfico do desempenho catalítico do sistema RuCl_3/O_2 em BMI.BF_4 em três cargas com pressão de oxigênio igual a 7 atm.

4.2.5. Influência do catalisador empregado

Estudou-se o desempenho de alguns metais de transição na oxidação de álcoois e concluiu-se que sistemas com rutênio eram promissores (Tabela 4).

Outros compostos de rutênio, conhecidos por apresentarem bom desempenho nas reações de oxidação de álcoois, também foram empregados. Dentre estes compostos estão o perrutenato de potássio (KRuO_4), empregado como oxidante estequiométrico em sistemas homogêneos,^{89,93-95} e o cloreto de tris-trifenilfosfina rutênio (II), $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$.^{36, 96-98}

Estes compostos foram comparados com o desempenho do RuCl_3 e os resultados obtidos estão listados na Tabela 12.

Tabela 12. Influência do catalisador na oxidação do álcool benzílico a benzaldeído em meio bifásico.^a

Exp	Catalisador	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)	Ref.
11 ^b	RuCl ₃	76	88	65	1,06	-
27	KRuO ₄	04	100	03	0,06	-
28	Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂	37	95	19	0,63	-
Ishii	Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂	80	99	79	0,53	28 ^b

^aCondições reacionais: 0,1 mmol de catalisador, 3 mL de BMI.BF₄, 10 mmol de substrato, T=100 °C, P_{O₂}= 2 atm, t = 70 h; ^b0,3 mmol de RuCl₃, t = 24 h.

O experimento 28 pode ser comparado com o sistemas desenvolvido por Ishii^{28,b} em condições homogêneas. Este sistema consiste de Ru(PPh₃)₃Cl₂ (10 mol%), hidroquinona (10 mol%) e K₂CO₃ (3 mol%) dissolvidos em trifluorotolueno a 50 °C por 15 horas e 1 atm de O₂. Ishii obteve benzaldeído com 80% de conversão e 99% de seletividade (F.R. 0,53 h⁻¹). Sem a presença de hidroquinona, carbonato de potássio e trifluorotolueno, o sistema proposto neste trabalho, quando o composto Ru(PPh₃)₃Cl₂ foi utilizado apresentou 95% de seletividade e F.R. 0,63 h⁻¹, já para o composto RuCl₃ (Experimento 11) a seletividade foi de 88% e a frequência de rotação de 1,06 h⁻¹.

O desempenho do composto KRuO₄ (Experimento 27) demonstrou que este não atua bem em quantidades catalíticas, mas sim como oxidante primário, em quantidades estequiométricas.

Pode-se concluir pelos resultados obtidos que tanto o RuCl₃ quanto o Ru(PPh₃)₃Cl₂ podem ser empregados como catalisadores para o sistema proposto apresentando um desempenho comparável com sistemas homogêneos quanto a atividade e seletividade.

4.2.6. Influência do líquido iônico empregado

Quando comparou-se sistemas homogêneos que empregam solventes orgânicos com o sistema proposto que emprega o líquido iônico BMI.BF₄, percebeu-se que o líquido iônico apresentou influência benéfica na reação quanto a seletividade da mesma (Tabela 5). Por este motivo resolveu-se testar outro

líquido iônico conhecido, o BMI.PF₆, e analisar a sua influência sobre a seletividade e sobre a atividade das reações propostas. Também sintetizou-se um novo líquido iônico, o BMI.OOC(CF₂)₆CF₃, com o objetivo de verificar se a quantidade de oxigênio dissolvido em líquidos iônicos fluorados aumenta, como ocorre com os hidrocarbonetos perfluorados, possibilitando assim uma maior conversão. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 13.

Tabela 13. Influência do líquido iônico na oxidação do ciclopentanol em meio bifásico.^a

Exp	Líquido iônico	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
22	BMI. BF ₄	56	100	36	0,78
29	BMI. PF ₆	0	-	-	-
30	BMI.OOC(CF ₂) ₆ CF ₃	48	100	39	0,67

^aCondições reacionais: 0,3 mmol de RuCl₃, 3 mL de líquido iônico, 10 mmol de substrato, T = 100°C, P_{O₂} = 2atm, t = 24 h.

Como pode-se observar tanto o líquido iônico BMI.BF₄ quanto o líquido iônico BMI.OOC(CF₂)₆CF₃ apresentaram resultados semelhantes quanto a atividade e a seletividade da reação (Experimentos 22 e 30).

É interessante salientar que os líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.OOC(CF₂)₆CF₃ não se decompõem durante a reação ou posterior separação dos produtos, como foi comprovado por RMN de ¹H e ¹³C. Entretanto o líquido iônico BMI. PF₆ mostrou-se instável nas condições do experimento 29.

Como não obteve-se melhora das atividades dos sistemas substituindo o líquido iônico BMI. BF₄ pelo líquido iônico fluorado BMI.OOC(CF₂)₆CF₃ resolveu-se fazer outros testes com novas condições reacionais pois percebeu-se que a quantidade elevada de complexo (3mol%) poderia estar saturando a fase iônica impedindo um aumento da solubilidade do oxigênio no líquido iônico (concentração do gás).

Diminuiu-se a quantidade de catalisador (1 mol%) e trabalhou-se em condições de maior frequência de rotação tanto para temperatura quanto para tempo e pressão de oxigênio de (100 °C, 24 horas, 7 atm).

Os resultados obtidos estão listados na Tabela 14.

Tabela 14. Influência do líquido iônico na oxidação do ciclopentanol em meio bifásico.^a

Exp	Líquido Iônico	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
31	BMI. BF ₄	15	100	15	0,63
32	BMI.OOCCF ₃	37	100	37	1,54
33	BMI.OOC(CF ₂) ₆ CF ₃	35	100	35	1,46
34	BMI. BF ₄ + peneira ^b	61	100	60	2,54

^aCondições reacionais: 0,1 mmol de RuCl₃, 3 mL de líquido iônico, 10 mmol de substrato, T=100°C P_{O₂}= 7 atm, t = 24 h; ^bPó de peneira molecular=100mg.

Com estas novas condições pode-se verificar uma melhora significativa com a troca do líquido iônico BMI.BF₄ (Experimento 31) pelos líquidos iônicos fluorados BMI.OOCCF₃ e BMI.OOC(CF₂)₆CF₃ (Experimentos 32 e 33). Comparando-se os resultados obtidos percebe-se que a utilização de um líquido iônico fluorado aumenta a solubilidade do gás estudado. Este fato pode estar relacionado com o aumento da solubilidade do gás no líquido iônico fluorado conforme foi constatado na tabela 24.

Verificou-se também o comportamento do sistema empregado para oxidar álcoois benzílicos nestas novas condições (Tabela 15). Obteve-se aumento considerável na frequência de rotação e também ganho na seletividade em benzaldeído.

Tabela 15. Influência do líquido iônico na oxidação do álcool benzílico a benzaldeído em meio bifásico.^a

Exp	Líquido Iônico	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
11	BMI. BF ₄ ^b	76	88	65	1,06
35	BMI. BF ₄	86	95	53	3,58

^aCondições reacionais: 0,1 mmol de RuCl₃, 3 mL de líquido iônico, 10 mmol de substrato, T=100°C, P_{O₂}= 7 atm, t = 24 h, ^b Condições da Tabela 12.

A solução do catalisador pode ser reutilizada mantendo a seletividade em cetonas e aldeídos, entretanto a conversão diminui gradativamente. Buscando compreender a natureza desta desativação acrescentamos às condições do sistema empregado no experimento 31 peneira molecular em pó (Experimento 34). Segundo Schwartz⁹² água pode diminuir a atividade de sistemas catalíticos a

base de rutênio e segundo Markó²³ seus sistemas quando acrescidos de pó de peneira molecular tinham sua atividade aumentada. Os resultados obtidos foram satisfatórios entretanto na tentativa de efetuar recargas continuou-se observando o mesmo efeito anterior (Figura 14). Repetiu-se o experimento acrescentando peneira molecular na recarga também mas o resultado obtido foi o mesmo.

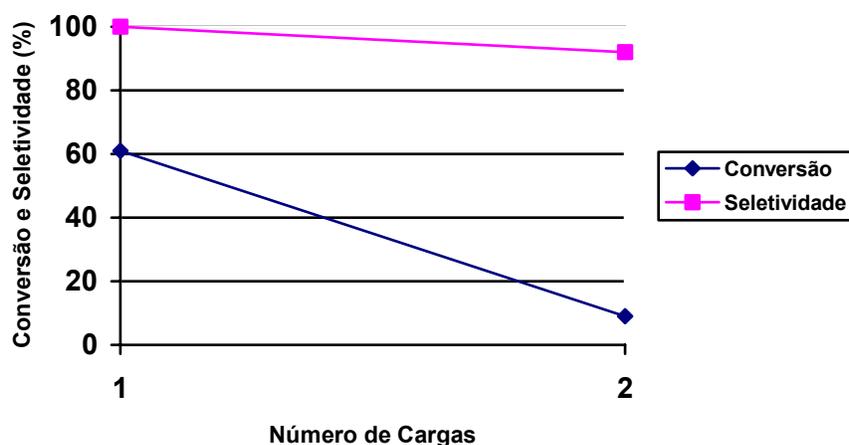


Figura 14. Desempenho catalítico do sistema RuCl_3/O_2 em BMI.BF_4 + peneira molecular em duas cargas (Experimento 34).

4.3. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE OLEFINAS

Classicamente a reação de oxidação de olefinas a cetonas ocorre pela presença de sais de paládio (II), sais de cobre (II) e oxigênio em sistemas bifásicos aquosos.¹ Devido ao grande interesse industrial na oxidação de olefinas terminais e da dificuldade da solubilidade destas olefinas em meio aquoso conforme aumenta a sua cadeia carbônica escolheu-se primeiramente trabalhar com 1-deceno como olefina e analisar seu comportamento frente a um sistema bifásico onde um dos solventes é um líquido iônico.

Nossas primeiras investigações tomaram por base os trabalhos de Alper e colaboradores⁴⁸ que oxidaram olefinas internas e terminais. Adaptou-se o sistema empregado por Alper (1 mmol PdCl₂, 10 mmol CuCl₂.2H₂O, 25 mmol 1-deceno, 1,5 mL H₂O e 20 mL polietilínoglicol-PEG) substituindo os 20 mL de PEG por 3 mL do líquido iônico BMI.BF₄ e mantiveram-se as condições reacionais de 80 °C de temperatura e 16 horas de reação. O objetivo desta troca foi verificar a influência sobre a atividade e a seletividade no sistema proposto por Alper da substituição do PEG pelo líquido iônico.

Os resultados estão listados na Tabela 16.

Tabela 16. Efeito da substituição do PEG pelo líquido iônico BMI.BF₄ na oxidação do 1-deceno.

Exp	Solvente	Conv. (%)	Sel. ^b (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)	Ref.
Alper	PEG	77	88	68	1,20	48
36 ^a	BMI.BF ₄	91	56	51	1,42	-

^aCondições reacionais: 1 mmol de PdCl₂, 10 mmol de CuCl₂.2H₂O, 3 mL de BMI.BF₄, 1,5 mL de H₂O, 25 mmol de 1-deceno, T=80 °C, P_{O₂} = 6 atm, t = 16 h;^b Seletividade em 2-decanona.

Como se pode observar o sistema empregando o líquido iônico BMI.BF₄ apresentou maior conversão, porém menor seletividade em 2-decanona. Obtivemos 44% de seletividade em isômeros do 1-deceno (Experimento 36).

Convém salientar que durante o transcorrer do sistema proposto por Alper oxigênio foi borbulhado continuamente, com pressão de 1 atm, o que aumenta o

contato entre a superfície do líquido iônico e o gás, enquanto neste trabalho o sistema foi abastecido com 6 atm de oxigênio no início da reação que se processou em batelada.

4.3.1. Influência da relação substrato: Pd

Buscando otimizar o sistema empregado resolveu-se aumentar a relação molar entre o substrato e o catalisador de 25:1 para 50:1, conforme desenvolvido por Monflier e colaboradores.⁴⁹ Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 17, onde comparou-se o sistema proposto, que emprega o líquido iônico BMI.BF₄, com o sistema de Monflier, que utiliza ciclodextrinas modificadas como agentes de transferência de fase (0,86 mmol [Pd]; 10 mmol [Cu]; 40 mmol olefina).

Aumentando a relação entre o substrato e o cloreto de paládio em 100% percebeu-se que as perdas em conversão e seletividade não foram significativas, conforme demonstra os experimentos 36 e 37. Os resultados obtidos são comparáveis aos alcançados por Monflier quando utilizou PdCl₂, CuCl₂.2H₂O e O₂ como sistema catalítico.

Tabela 17. Efeito da relação 1-deceno : PdCl₂.

Exp	1-deceno : PdCl ₂ (mmol)	Conv. (%)	Sel. ^b (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)	Ref.
36	25:1	91	56	51	1,42	-
37 ^a	50:1	85	48	41	2,66	-
Monflier	50:1	77	49	38	2,41	49

^aCondições reacionais: 0,5 mmol de PdCl₂, 5 mmol de CuCl₂.2H₂O, 3 mL de BMI.BF₄, 1,5 mL de H₂O, 25 mmol de 1-deceno, T = 80 °C, P_{O₂} = 6 atm, t = 16 h;

^bSeletividade em 2-decanona.

Nos experimentos efetuados por Monflier, assim como nos de Alper, oxigênio era borbulhado durante o processo. Trabalhou-se até o momento em batelada pela facilidade de execução e também porque tem-se respaldo na literatura de sistemas efetuados desta forma.⁵⁷

4.3.2. Influência da relação Pd:Cu

Tanto os trabalhos de Alper quanto os de Monflier empregam uma relação molar Pd: Cu de 1:10. Por este motivo adotou-se como condição inicial para as investigações também um excesso de 10:1 de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em relação ao PdCl_2 . Entretanto verificou-se no final dos experimentos a presença de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Como se utilizou um pequeno volume de líquido iônico (3 mL), resolveu-se conferir a necessidade deste excesso de cloreto de cobre, visto que isto poderia dificultar a agitação da reação bem como a solubilidade do oxigênio no líquido iônico que já possuía cloreto de paládio e de cobre dissolvidos. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 18.

Tabela 18. Efeito da relação $\text{PdCl}_2 : \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^a

Exp	Pd:Cu	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h^{-1})
37	1:10	85	48	41	2,66
38	1:2	93	42	39	2,91
39	1:0	73	29	21	2,28

^aCondições reacionais: 0,5 mmol de PdCl_2 , 3 mL de $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$, 1,5 mL de H_2O , 25 mmol de 1-deceno, $T = 80^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 6 \text{ atm}$, $t = 16 \text{ h}$; ^bSeletividade em 2-decanona.

Como se pode constatar (Figura 15), melhores resultados quanto a conversão foram obtidos com uma quantidade menor de cobre entretanto obteve-se pequena perda de seletividade em 2-decanona. Como tanto o complexo de paládio como o de cobre ficam retidos na fase iônica, quanto menor a quantidade destes materiais empregada melhor o desempenho do sistema pois como o $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não se solubiliza totalmente no líquido iônico isto dificulta a agitação do meio diminuindo assim o contato entre as fases. Além disso, a solubilidade do oxigênio no líquido iônico também é prejudicada quando este se encontra saturado.

Para verificar a viabilidade destes sistemas serem reaproveitados, sobre o experimento 38 foi feito duas recargas e os resultados obtidos podem ser visualizados no gráfico da Figura 16.

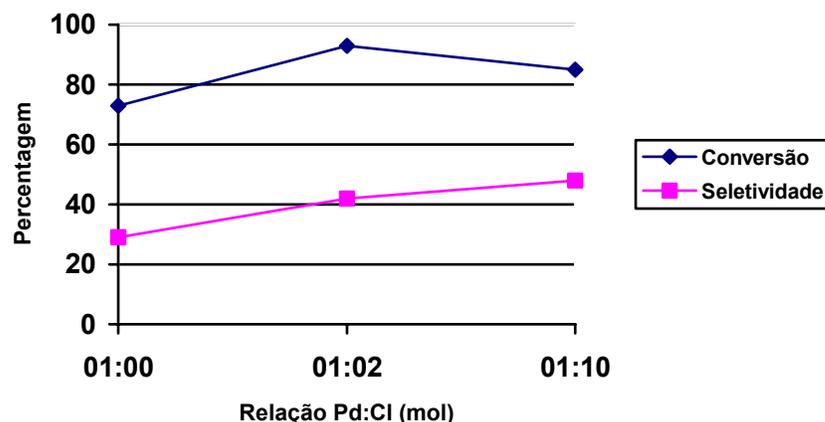


Figura 15. Gráfico da influência da relação Pd:Cl sobre o desempenho catalítico do sistema $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ em $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$.

Como se pode observar, a seletividade se mantém entretanto a atividade cai na terceira carga evidenciando desativação do sistema catalítico.

Repetiram-se as condições do experimento 38 (Experimento 40) e fez-se novamente duas recargas, entretanto a cada recarga acrescentou-se um equivalente de cloreto de cobre e 0,5 mL de água. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 19 e gráficos da Figura 17.

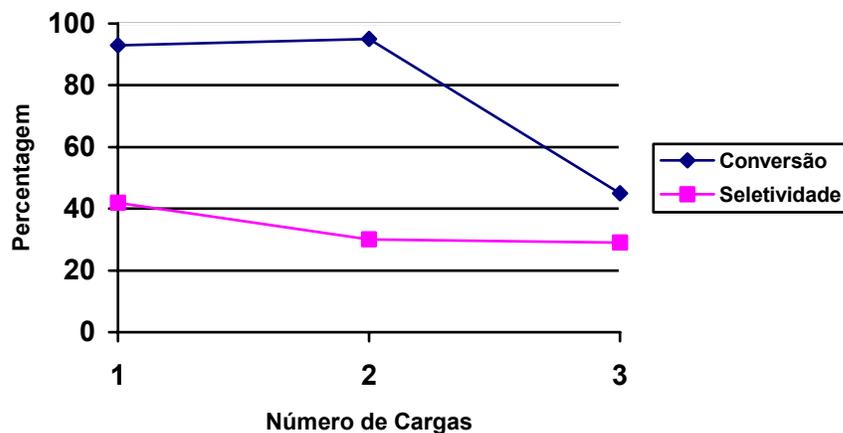


Figura 16. Gráfico do desempenho catalítico do sistema $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ em $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ em três cargas.

Tabela 19. Recargas com acréscimo de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e H_2O .^a

Exp	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h^{-1})
40	81	44	35	2,53
1 ^a recarga	62	47	29	1,94
2 ^a recarga	39	42	16	1,22

^aCondições reacionais: 25 mmol de 1-deceno, 0,5 mmol de PdCl_2 , 1 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1,5 mL de H_2O , 3 mL de $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$, $P_{\text{O}_2} = 6 \text{ atm}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 16 \text{ h}$.

Pode-se constatar que houve melhora significativa quanto a seletividade entretanto a atividade continuou caindo.

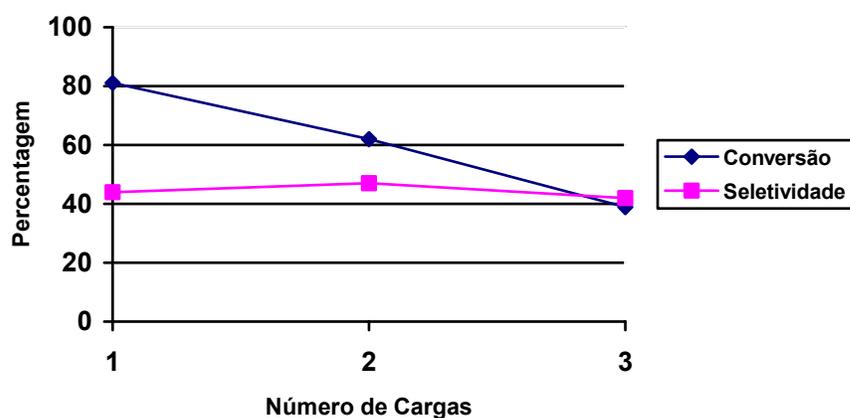


Figura 17. Gráfico do desempenho catalítico do sistema $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ em $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ em três cargas.

Isto dá indícios de que a seletividade deve ser afetada pela presença da água e/ou da atuação do cloreto de cobre no mecanismo, como se verifica na Tabela 18, experimentos 37 e 38.

4.3.3. Efeito da relação $\text{PdCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$.

Sabe-se que a presença de água neste sistema catalítico é fundamental, pois faz parte de etapas decisivas do ciclo catalítico conforme foi exposto no estudo mecanístico do capítulo 2.4.3 deste trabalho.

Foi constatado que a concentração de espécies Pd(0) e hidretos de paládio são responsáveis pela isomerização da olefina. Quando sua concentração é reduzida resulta no aumento da seletividade do sistema empregado em cetonas.⁴⁹

Buscou-se aumentar a seletividade do sistema proposto em cetonas variando a relação molar entre o catalisador de paládio e a água. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 20.

Tabela 20. Efeito da relação PdCl₂ : H₂O.^a

Exp	Pd:H ₂ O	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
39	1:167	73	29	21	2,28
41	1:333	62	23	14	1,94

^aCondições reacionais: 0,5 mmol de PdCl₂, 3 mL de BMI.BF₄, 25 mmol de 1-deceno, P_{O₂} = 6 atm , T = 80°C, t = 16 h.

Não obteve-se aumento da seletividade em cetona como esperado. Pelo contrário, diminuiu a seletividade bem como a atividade da reação.

4.3.4. Influência da pressão de O₂ sobre o sistema

Os trabalhos descritos como referência empregaram fluxo contínuo de oxigênio, borbulhando-o no sistema. Entretanto neste trabalho foi aplicada nos experimentos uma pressão inicial de oxigênio e o experimento foi realizado em batelada. Tem-se na literatura alguns sistemas que empregam este método porém para outro sistema catalítico.^{26,57} Verificou-se a influência da pressão aplicada sobre o sistema. Os principais resultados estão listados na Tabela 21.

Tabela 21. Influência da pressão de O₂ na oxidação do 1-deceno em meio bifásico.^a

Exp	Pressão (atm)	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
39	6	73	29	21	2,28
42	9	62	23	14	1,94

^aCondições reacionais: 0,5 mmol de PdCl₂, 3 mL de BMI.BF₄, 1,5 mL de H₂O, 25 mmol de 1-deceno, T = 80°C, t = 16 h.

Para sistemas em batelada o aumento da pressão de oxigênio na faixa trabalhada não apresentou nenhuma melhora quanto a seletividade nem quanto a atividade.

Tabela 22. Influência da adição contínua ou em batelada de O₂ na oxidação do 1-deceno em meio bifásico.^a

Exp	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
38	93	42	39	2,91
43 ^b	99	53	52	3,09
1 ^a recarga	88	60	53	2,75
44 ^c	100	25	25	3,12

^aCondições reacionais: 0,5 mmol de PdCl₂, 1 mmol de CuCl₂.2H₂O, 3 mL de BMI.BF₄, 1,5 mL de H₂O, 25 mmol de 1-deceno, P_{O₂} = 6 atm, T = 80°C, t = 16 h, ^b Oxigênio borbulhado por 10 min, com aquecimento e agitação, antes do início do experimento, ^c Oxigênio borbulhado com um fluxo de 10mL/10,5s.

Segundo a literatura alguns sistemas catalíticos são previamente preparados borbulhando O₂ no meio reacional antes da adição do substrato.⁹⁹ Pelos resultados obtidos no experimento 43 verifica-se que procedendo desta forma tem-se um pequeno aumento na conversão e seletividade em 2-decanona com o sistema empregado. Entretanto o melhor desempenho foi apresentado pela recarga onde se obteve o melhor resultado até o momento, em seletividade.

Pelo experimento 44 observa-se que quando oxigênio foi borbulhado continuamente houve aumento da atividade do sistema evidenciando problemas de difusão do oxigênio quando o sistema se dá em batelada.

Resolveu-se neste momento fazer um estudo cinético da reação de oxidação do 1-deceno conforme feito por Sheldon e colaboradores para o 1-hexeno.²⁶ Repetiu-se o experimento 44 e retirou-se alíquotas de 30 em 30 minutos. Os resultados estão demonstrados no gráfico 18, comparados com os obtidos por Sheldon. Pode-se concluir que não são necessárias 16 horas de reação, pois a conversão foi de 80% em 2,5 horas, e que o sistema proposto neste trabalho apresenta melhor desempenho que o sistema empregado por Sheldon, tanto em atividade quanto em seletividade.

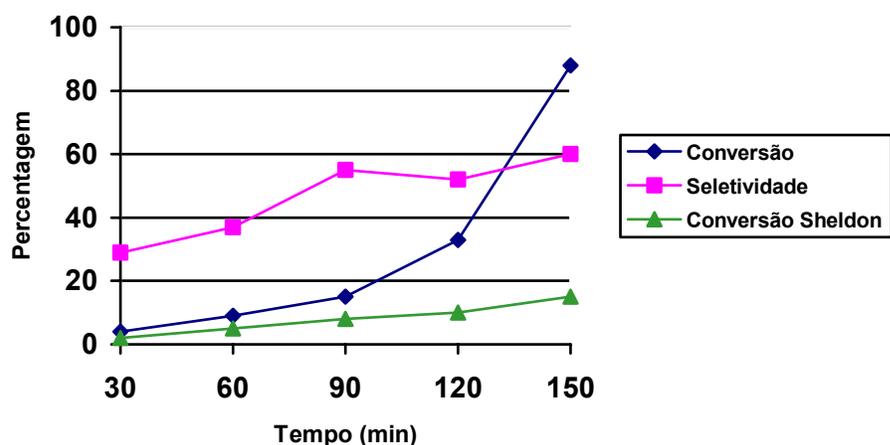


Figura 18. Gráfico do desempenho catalítico do sistema PdCl₂/CuCl₂ em BMI.BF₄, borbulhando O₂.

4.3.5. Influência do sistema bifásico na oxidação de diversas olefinas.

Muitos produtos obtidos da oxidação de olefinas têm interesse industrial. Analisou-se o comportamento destas olefinas quando oxidadas pelo sistema proposto e compararam-se os resultados obtidos com sistemas homogêneos da literatura quando possível.

Os resultados obtidos estão listados na Tabela 23.

Tabela 23. Influência do sistema bifásico na oxidação de diversas olefinas.^a

Exp	Substratos	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
40	1-deceno	81	44	35	2,53
45	1-octeno	100	50	50	3,12
46	1-hexeno	60	87	51	1,88
47	cicloexeno	2	100	2	0,06
48	estireno	4	20	1	0,12

^aCondições reacionais: 25 mmol de substrato, 0,5 mmol de PdCl₂, 1 mmol de CuCl₂.2H₂O, 1,5 mL de H₂O, 3 mL de BMI.BF₄, P_{O₂} = 6 atm, T = 80°C, t = 16 h.

Comparou-se anteriormente a reação de oxidação do 1-deceno em sistema bifásico onde um dos solventes foi o BMI.BF₄ com os sistemas propostos por

Alper e Monflier e concluiu-se que com o emprego do líquido iônico ganhou-se em atividade mas perdeu-se em seletividade.

Entretanto Monflier⁴⁹ obteve avanços quando substituiu em seu sistema os cloretos de paládio e cobre por sulfatos de paládio e cobre e acrescentou heteropoliácidos. Diminuiu o tempo de reação de 16 para 6 horas mantendo sua conversão em 72% e aumentando a seletividade do sistema para 80% em cetonas (F.R. $5,58 \text{ h}^{-1}$).

Para a oxidação do 1-octeno Monflier¹⁰⁰ obteve como resultado 100% de conversão e 98% de seletividade em cetonas, com 10 horas de reação (F.R. $4,56 \text{ h}^{-1}$).

Sheldon⁵⁷ oxidou 10 mmol de 1-octeno empregando um sistema formado por acetato de paládio (0,1 mmol), batofenantrolina sulfonada (0,1 mmol) e acetato de sódio (10 mmol) em 42,5 mL de H_2O . Não empregou cloreto de cobre pois a reoxidação do Pd(0) foi feita pelo oxigênio do ar (30 bar). A reação foi mantida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação por 10 horas. Obteve 25% de conversão e 99% de seletividade em octanona (F.R. $2,50 \text{ h}^{-1}$).

Pode-se comparar os resultados obtidos na oxidação do 1-hexeno (Experimento 46) com os resultados obtidos por Sheldon quando oxidou 10 mmol de 1-hexeno nas condições referidas anteriormente. Obteve 48% de conversão e 99% de seletividade em hexanona (F.R. $4,80 \text{ h}^{-1}$).

O sistema escolhido para este trabalho mostrou-se ineficaz na oxidação de olefinas internas (Experimentos 47 e 48).

Como os autores citados obtiveram melhoras consideráveis modificando seu sistema catalítico passou-se a investigar a influência do tipo de sistema escolhido sobre a oxidação de olefinas.

4.3.6. Influência do sistema catalítico empregado.

Segundo a literatura o sistema catalítico escolhido é de grande relevância. Por exemplo, quando Monflier substituiu $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ por $\text{PdSO}_4/\text{CuSO}_4$ /heteropoliácidos aumentou em três vezes sua atividade aumentando também a seletividade.

Por este motivo substituiu-se o PdCl₂ por outros compostos de paládio disponíveis no laboratório.

Os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 24.

Tabela 24. Influência do Sistema Catalítico.^a

Exp	Sistema Catalítico	Conv. (%)	Sel. (%)	Rend. (%)	F.R. (h ⁻¹)
37	PdCl ₂ :CuCl ₂ (1:10)	85	48	41	2,66
40	PdCl ₂ :CuCl ₂ (1:02)	81	44	36	2,53
39	PdCl ₂	73	29	21	2,28
49	(BMI) ₂ PdCl ₄ :CuCl ₂ (1:02)	18	100	18	0,56
50	Pd(OAc) ₂	5	100	5	0,16
51	Pd(OAc) ₂ :Na(OAc) (1:10)	2	100	2	0,06

^aCondições reacionais: 25 mmol de substrato, 0,5 mmol de [Pd], 1,5 mL de H₂O, 3mL de BMI.BF₄, P_{O₂} = 6 atm , T = 80°C, t = 16 h.

Pelos resultados obtidos nos experimentos 37, 40 e 39 constatou-se que quando cloreto de paládio é empregado também é necessária a presença de cloreto de cobre para manter-se a seletividade em cetona, entretanto a razão molar entre eles pode ser menor que a indicada na literatura.

Os demais sistemas estudados apresentaram baixa conversão entretanto apresentaram 100% de seletividade em cetona.

Segundo a literatura²⁶ quando acetato de paládio é empregado como catalisador se faz necessária a presença de uma base, por exemplo, 2,2-bipiridina ou fenantrolina, para estabilizar a espécie Pd⁺² e assim diminuir o potencial de redução das espécies Pd⁺²/Pd(0). Isto favorece termodinamicamente a reoxidação do Pd(0) e diminui a suscetibilidade do Pd(0) a formar clusters.

Os íons cloretos, segundo a literatura, apresentam o mesmo efeito termodinâmico, no clássico processo Wacker, onde Pd(0) é reoxidado a PdCl₄⁻² em vez de PdCl₂.²⁶

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi sintetizado e caracterizado por IV, RMN ^1H , ^{12}C e ^{19}F o novo líquido iônico pentadecafluorooctanoato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. O sistema empregando o novo líquido iônico apresentou atividade duas vezes maior que o sistema empregando o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio quando a quantidade de complexo empregada foi de 0,1 mmol de RuCl_3 , demonstrando melhora significativa quando o líquido iônico fluorado foi utilizado.

Com este trabalho demonstrou-se que reações de oxidação de álcoois primários e secundários, catalisadas por metais de transição, podem ser efetuadas empregando oxigênio como oxidante e líquidos iônicos, tais como tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, trifluoroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e o novo líquido iônico pentadecafluorooctanoato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, como solvente, com resultados comparáveis a sistemas homogêneos.

Este resultado representa um avanço tecnológico importante a nível industrial devido à substituição do solvente orgânico por líquido iônico.

Observou-se que o meio iônico tem um efeito benéfico no desempenho do RuCl_3 como catalisador nas reações de oxidação de álcoois secundários, pois este sistema apresentou maior seletividade em cetonas, do que seus similares homogêneos.

Quanto a oxidação de álcoois benzílicos primários o sistema demonstrou ser possível controlar a seletividade da reação para aldeídos ou ácidos carboxílicos.

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que dentro dos parâmetros estudados a melhor condição reacional para a oxidação de álcoois secundários e para álcoois benzílicos primários a aldeídos foi 1 mol% de RuCl_3 , 100 °C de temperatura, 7 atm de oxigênio e 24 horas de reação.

Provou-se que reações de oxidação de olefinas, catalisadas por complexos de paládio, podem ser efetuadas empregando sistema Wacker e o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio como solvente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. A. Sheldon; J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.
2. G. Procter in *Comprehensive Organic Synthesis*, S. V. Ley, Ed.; Pergamon, Oxford, **1991**; Vol. 7, 305.
3. S. V. Ley; A. Madin in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost; I. Fleming; S. V. Ley, Eds.; Pergamon, Oxford, **1991**, Vol. 7, 251-289.
4. G.-J. ten Brink; I. W. C. E. Arends; R. A. Sheldon, *Science* **2000**, *287*, 1636.
5. R. Jira in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils; W. A. Herrmann, Eds.; VCH, Weinheim, **1996**, 374-393.
6. J. Tsuji, *Synthesis* **1990**, *9*, 739.
7. B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471.
8. J.-E. Bäckvall; R. L. Chowdhury; U. Karlsson, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1991**, *1991*, 473.
9. M. Hudlický, *Oxidations in Organic Chemistry*, ACS Monograph, Washington, DC, 1990.
10. T. Naota; H. Takaya; S. I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599.
11. I. Klement; H. Lütjens; P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1454.
12. T. Matsushita; K. Ebitani; K. Kaneda, *Chem Commun.* **1999**, 265.
13. T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
14. P. A. Z. Suarez; J. E. L. Dullius; S. M. O. Einloft; R. F. de Souza; J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
15. S. M. O. Einloft; F. K. Dietrich; R. F. de Souza; J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3257.
16. A. L. Monteiro; F. K. Zinn; R. F. de Souza; J. Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 177.
17. L. A. Muller; J. Dupont; R. F. de Souza, *Macromol. Rap. Commun.* **1998**, *19*, 409.

18. J. E. L. Dullius; P. A. Z. Suarez; S. M. O. Einloft; R. F. de Souza; J. Dupont, *Organometallics* **1998**, *17*, 815.
19. Y. Chauvin; H. Olivier; C. N. Wyrvalski; L. C. Simon; R. F. de Souza, *J. Catal.* **1997**, *165*, 275.
20. T. J. Donohoe, *Oxidation and Reduction in Organic Synthesis*, Oxford University Press Inc., New York, 2000.
21. K. B. Sharpless; T. R. Verhoeven, *Aldrichim. Acta* **1979**, *12*, 63.
22. K. P. Peterson; R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3185.
23. I. E. Markó; P. R. Giles; M. Tsukazaki; I. C-Regnaut; C. J. Urch; S. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12661.
24. S. I. Murahashi; T. Naota; N. Hirai, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7318.
25. E. Markó; P. R. Giles; M. Tsukazaki; S. M. Brown; C. J. Urch, *Science* **1996**, *274*, 2044.
26. G.-J. ten Brink; I. W. C. E. Arends; G. Papadogianakis; R. A. Sheldon, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *194*, 435.
27. C. Y. Lorber; S. P. Smidt; J. A. Osborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 655.
28. (a) T. Iwahama; S. Sakaguchi; Y. Nishiyama; Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36(38)*, 6923; (b) A. Hanyu, E. Takezawa; S. Sakaguchi; Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5557.
29. G-Z. Wang; U. Andreasson; J-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1037.
30. W. P. Griffith, S. V. Ley, *Aldrichim. Acta* **1990**, *23*, 13.
31. S. Kanemoto; K. Oshima; S. Matsubara; K. Takai; H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2185.
32. M. Matsumoto; N. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3435.
33. M. F. Semmelhack; C. R. Schmid; D. A. Cortes; C. S. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3374.
34. K. B. Sharpless; K. Akash; K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2503.
35. H. Tomioka; K. Takai; K. Oshima; H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 1605.
36. M. Matsumoto; S. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 907.
37. S. V. Ley; J. Norman; W. P. Griffith; S. P. Marsden, *Synthesis* **1994**, 639.

38. W. P. Griffith; S. V. Ley; G. P. Whitcombe; A. D. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1625.
39. K. S. Kim; S. J. Kim; Y. H. Song; C. S. Hahn, *Synthesis* **1987**, 1017.
40. M. Tanaka; T. Kobayashi; T. Sakakura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 518.
41. R. Tang; S. E. Diamond; N. Neary; F. Mares, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1978**, 562.
42. B. S. Tovrog; S. E. Diamond; F. Mares, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5067.
43. G. W. Parshall; S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley-Interscience, New York, 1992.
44. J.-E. Bäckvall; R. B. Hopkins; H. Grennberg; M. M. Mader; A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5160.
45. P. M. Henry, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3871.
46. D. R. Fahey; E. A. Zuech, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3276.
47. K. Januszkiewicz; H. Alper, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5159.
48. H. Alper; K. Januszkiewicz; D. J. H. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2263.
49. E. Monflier; S. Tilloy; E. Blouet; Y. Barbaux; A. Mortreux, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2100.
50. E. Monflier; S. Tilloy; E. Blouet; Y. Barbaux; A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, *109*, 27.
51. B. Cornils; E. Kuntz in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications*, B. Cornils; W. A. Herrmann, Eds; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**, 271.
52. D. J. Darensbourg; N. W. Stafford; F. Joó; J. H. Reibenspies, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 99.
53. W. A. Herrmann; C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.
54. B. Driessen-Hölscher, *Adv. Catal.* **1998**, *42*, 473.
55. W. A. Herrmann; G. A. Albanese; R. B. Manetsberger; P. Lappe; H. Bahrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 811.

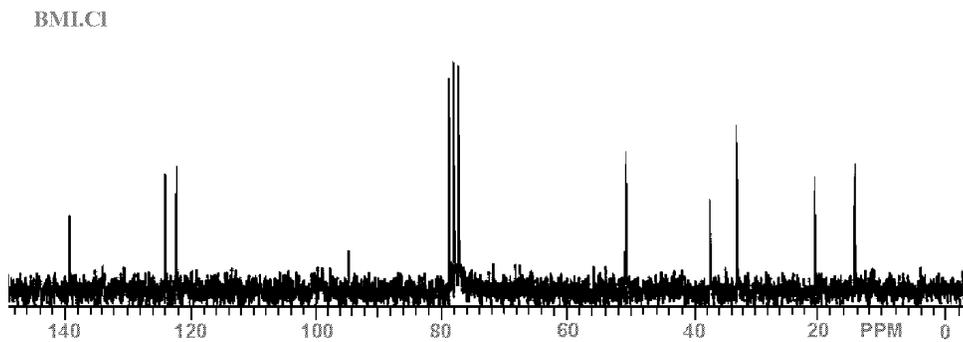
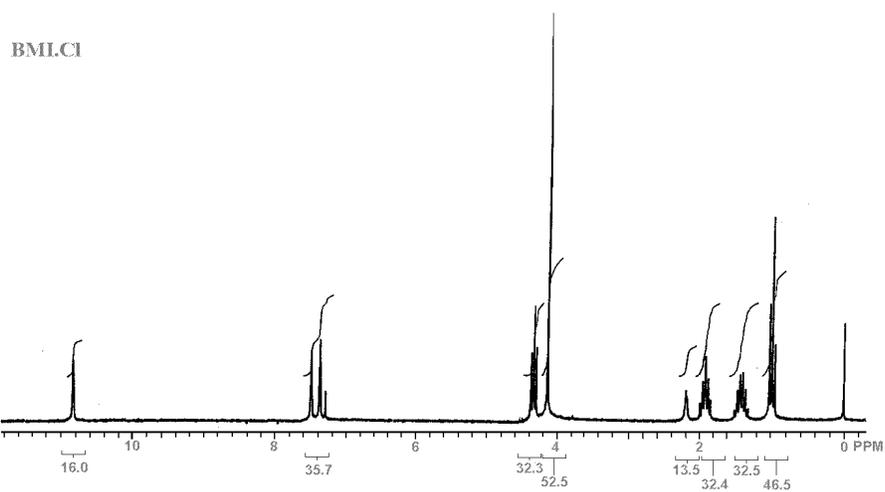
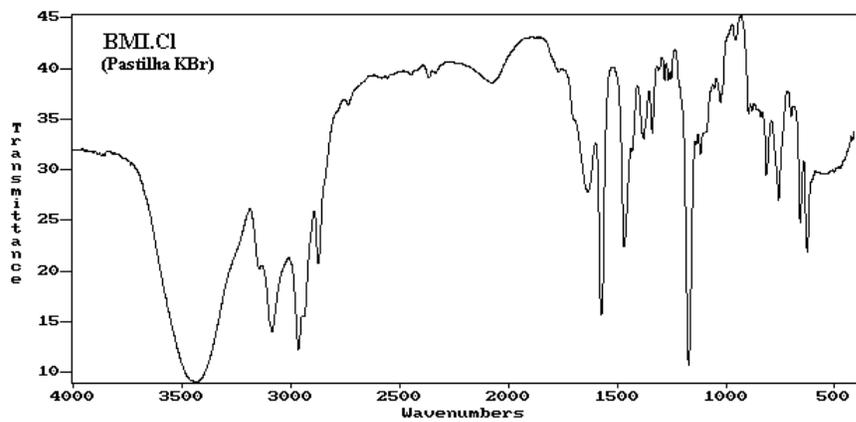
56. R. A. Sheldon; G. Papadogianakis in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications*, B. Cornils; W. A. Herrmann, Eds; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**, 506-512.
57. G.-J.ten Brink; I. W. C. E. Arends; G. Papadogianakis; R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1998**, 2359.
58. E. Monflier; A. Mortreux in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications*, B. Cornils; W. A. Herrmann, Eds; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**, 513-518.
59. P. M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *119*, 1595.
60. W. H. Clement; C. M. Selwitz, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 241.
61. (a) J. G. Riess; M. Le Blank, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2383; (b) V. W. Sadtler; M. P. Krafft; J. G. Riess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1976.
62. C. M. Sharts; H. R. Reese, *J. Fluorine Chem.* **1978**, *11*, 637.
63. I. T. Horváth; J. Rabai, *Science* **1994**, *266*, 72.
64. R. P. Hughes; H. A. Trujillo, *Organometallics* **1996**, *15*, 286.
65. D. P. Curran; S. Hadida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2531.
66. W. Keim; M. Vogt; P. Wasserscheid; B. Drießen-Hölscher, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, *139*, 171.
67. R. T. Carlin; J. S. Wilkes, in *Advances in Nonaqueous Chemistry*, G. Mamantov, A. Popov, Eds.; Elsevier; New York; **1994**.
68. G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716.
69. J. F. Knifton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3959.
70. C. L. Hussey, in *Advances in Molten Salt Chemistry* G. Mamantov, C. Mamantov, Eds.; Elsevier; New York; **1983**, *5*, 185.
71. R. Koch; L. L. Miller; R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5277.
72. J. S. Wilkes; J. A. Levisky; R. A. Wilson; C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
73. (a) Y. Chauvin; S. M. Einloft; H. Olivier, Fr Pat., 93/11381; (b) Y. Chauvin; S. M. Einloft; H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149.
74. Y. Chauvin; R. F. Souza; H. Olivier; Fr Pat., 94/15294.
75. J. S. Wilkes; M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992** 965.

76. J. Fuller; R. T. Carlin; H. C. Delong; D. Haworth, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 299.
77. E. I. Cooper; E. J. O'Sullivan, in *Proceedings of the 7th International Symposium of Monten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division Priceedings*; C. L. Hussey; J. S. Wilkes; S. N. Flengas; Y. Ito, Eds, **1990**, 90-17, 386.
78. P. A. Z. Suarez, *Preparação e Caracterização de Materiais Iônicos e sua Utilização como Meio Reacional em Processos Catalíticos*. Tese de Doutorado. Porto Alegre. UFRGS. **2000**.
79. J. Dupont; R. F. de Souza; S. M. O. Einloft; J. E. L. Dullius; P. A. Z. Suarez, *J. Chim. Phys.* **1998**, 95,1626.
80. G. S. Owens; M. M. Abu-Omar, *Chem. Commun.* **2000**, 1165.
81. W. Adam; C. M. Mitchell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 533.
82. A. Berger, *Hidrogenação Assimétrica Catalisada por Complexos de Ródio(I) e Rutênio(II) Imobilizados em Líquidos Iônicos*. Tese de Mestrado. Araraquara. unesp. **1999**.
83. C. J. van Ede; *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50.
84. I. Hablot; J. Jenck; G. Casamatta; H. Delmas *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 2689.
85. M. M. Taqui Khan; A. Prakash Rao, *J. Mol. Catal.* **1986**, 35, 237.
86. O. L. Alves, *Química Nova* **1989**, 9, 276.
87. D. D. Perrin; W. L. F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemical*, Pergamon Press: Oxford, **1988**.
88. J. Dupont; R. F. de Souza; P. A. Z. Suarez; C. S. Consorti, *Org. Synth.*, aceito,2002.
89. G. Green; W. P. Griffith; D. M. Hollinshead; S. V. Ley; M. Schröder, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1984**, 681.
90. A. Deimling; B. M. Karandikar; Y. T. Shah; N. L. Carr *The Chemical Engineering Journal* **1984**, 29, 127.
91. T. Yamada; O. Rhode; T. Takai; T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 5.
92. T. F. Blackburn; J. Schwartz, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1977**, 157.

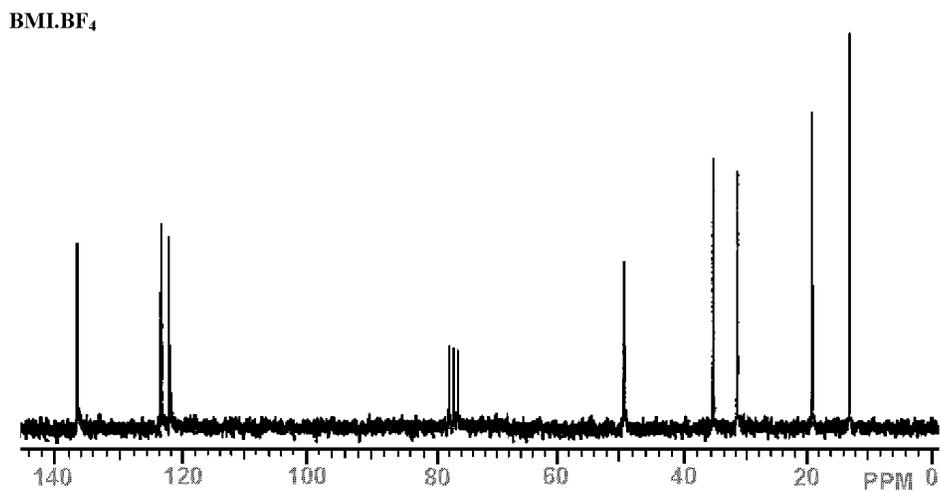
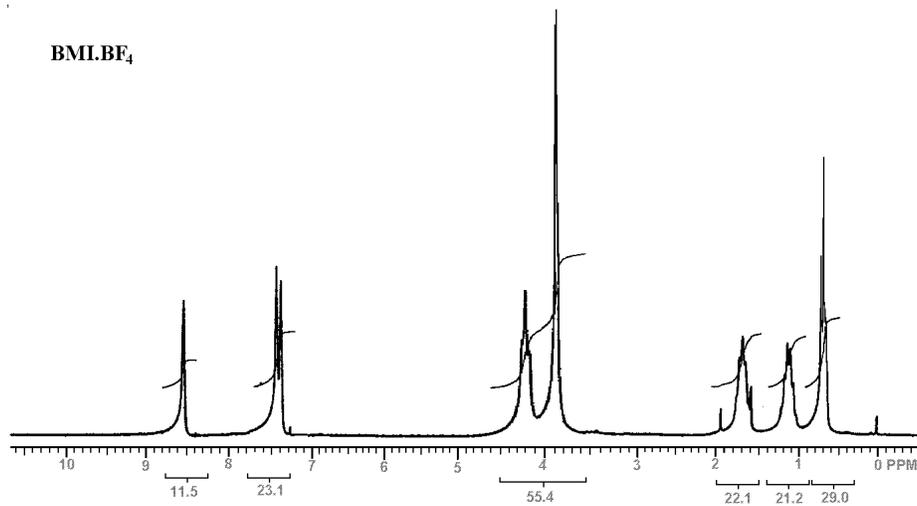
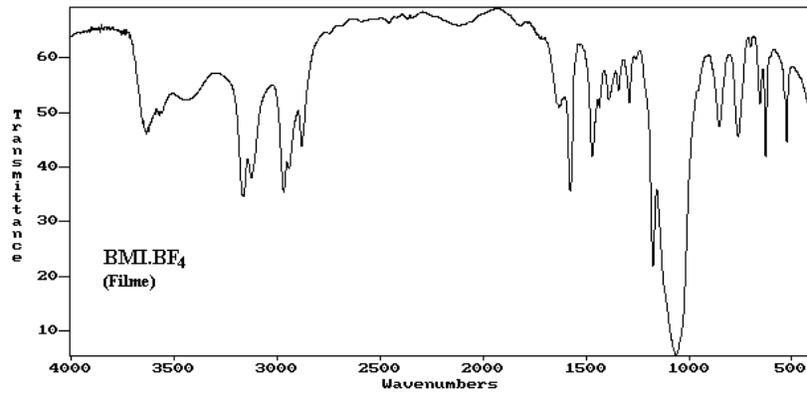
93. W. P. Griffith, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 179.
94. A. J. Bailey; W. P. Griffith; S. I. Mostafa; P. A. Sherwood, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 268.
95. M. Schröder; W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 58.
96. T. Inokuchi; K. Nakagawa; S. Torii, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3223.
97. S. I. Murahashi; T. Naota, *Synthesis* **1993**, 433.
98. S. I. Murahashi; T. Naota; Y. Oda; N. Hirai, *Synlett* **1995**, 733.
99. T. Nishimura; T. Onoue; K. Ohe; S. Uemura, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6011.
100. E. Monflier; S. Tilloy; G. Fremy; Y. Barbaux; A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 387.
101. A. Berger; R. F. de Souza; M. R. Delgado; J. Dupont, *Tetrahedron Asymm.* **2001**, 12, 1825.
102. L. Pilla, *Físico-química*, Livros Técnicos e Científicos Ed., Rio de Janeiro, vol. 2, 1980.

7. ANEXOS

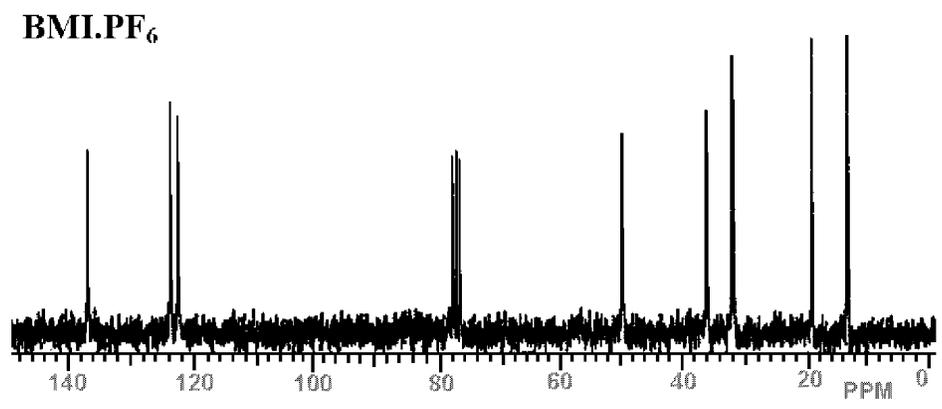
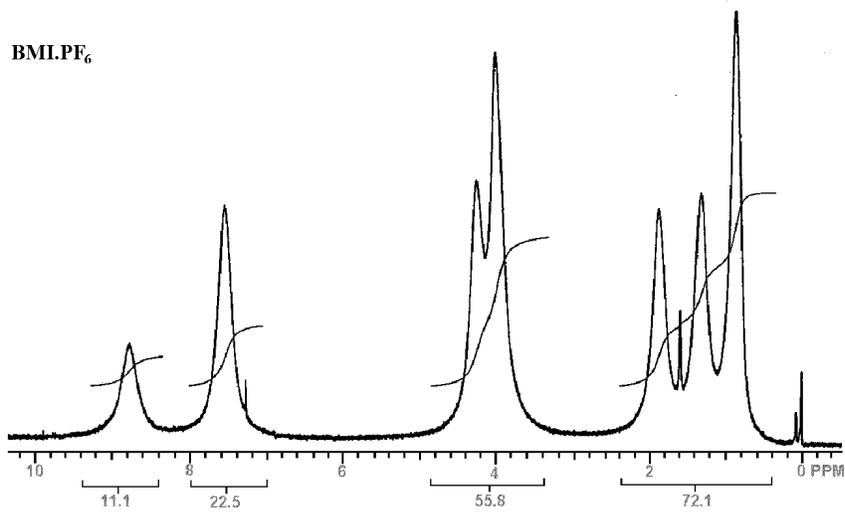
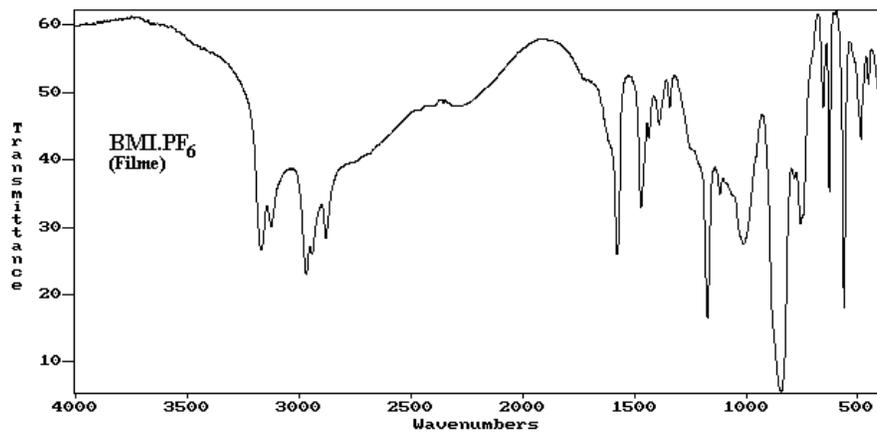
7.1. ESPECTROS DE IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C DO BMLCI



7.2. ESPECTROS DE IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C DO BMI.BF $_4$



7.3. ESPECTROS DE IV, RMN ^1H e RMN ^{13}C DO BMI.PF $_6$



7.4. ESPECTROS DE RMN ^1H , ^{19}F , ^{13}C DO BMI. $\text{OOC}(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$

ESPECTROS DE IV E DSC DO BMI. $\text{OOC}(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$

7.5. ESPECTRO DE IV DO COMPOSTO $KRuO_4$