

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE  
QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Oxidação Catalítica de Hidrocarbonetos usando Dióxido de  
Titânio e Rutênio em líquidos Iônicos**

**Tese de Doutorado**

**Muhammad Irfan Qadir**

Porto Alegre, 30 abril 2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE  
QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Tese de Doutorado**

**Muhammad Irfan Qadir**

Tese preparada sob a orientação do  
Prof. Jairton Dupont, apresentada  
ao Instituto de Química da UFRGS  
como requisito final à obtenção do  
título de Doutor em Química.

**Prof. Dr. Jairton Dupont**

Orientador

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, no período entre maio de 2010 e abril de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a orientação do professor Dr. Jairton Dupont. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

- Profa. Dra. Carla Weber Scheeren- FURG
- Prof. Dr. Marcus Seferin- PUCRS
- Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos- PPGQ/UFRGS
- Prof. Dr. Diogo Seibert Lüdtke- PPGQ/UFRGS

**Dedico esta tese aos meus Pais, Irmãs e Irmãos**

## **Agradecimentos**

Eu louvo e reconheço **ALLAH (Deus)**, o mais beneficente e mais misericordioso. Segundo, a minha humilde gratidão ao **Profeta Muhammad (BPUH)**, cujo modo de vida tem sido uma orientação contínua para mim.

Eu sou muito grato ao Prof Dr. Jairton Dupont do Instituto de Química da UFRGS, que me deu a oportunidade de trabalhar sob sua supervisão. Seu apoio contínuo, motivação e orientação incansável fizeram esse sonho se tornar realidade. Seu vasto conhecimento, natureza calma e críticas positivas me motivaram.

Também sou agradecido a Pof. Dr. Gunter Ebeling que me guiou durante a síntese de líquidos iônicos.

Eu agradeço a ajuda do meu colega Prof. Dr. Jackson. D. Scholten durante minha pesquisa de doutorado. Também sou grato a todos os meus companheiros de laboratório e amigos (Dr<sup>a</sup> Simone Leal Rosa, Leandro Luza, Sherdil Jadoon, Melissa Machado Rodrigues, Janice Adamski, Virginia Souza) que me ajudaram muito durante a minha pesquisa.

Finalmente, eu também agradeço muito a todos os meus professores que entraram na minha vida. Cheguei neste estágio por causa de sua grande bondade e ajuda.

Reconheço THE WORLD ACADEMY OF SCIENCES (TWAS) e CNPq pelo financiamento e oportunidade de conseguir meu diploma de doutorado no Brasil.

Esta tese é baseada nos seguintes artigos

**Capítulo 2:** Muhammad I. Qadir, Jackson. D. Scholten and J. Dupont. “*TiO<sub>2</sub> Nanomaterials: Highly Active Catalysts for the Oxidation of Hydrocarbons*”. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, 383, 225.

DOI: 10.1016/j.molcata.2013.12.012.

**Capítulo 3:** Muhammad I. Qadir, Jackson. D. Scholten and J. Dupont. “*Ru/TiO<sub>2</sub> Nanomaterials: Highly Active Catalysts for Oxidation of Hydrocarbons*”. (To be submitted)

**Chapter 4:** Muhammad I. Qadir, Jackson. D. Scholten and J. Dupont. “*TiO<sub>2</sub> Catalyzed Synthesis of Aromatic Azo and Azoxy Compounds in Ionic Liquids*”. (To be submitted)

## **Patente**

Método de Oxidação Seletiva do Ciclohexano Catalisado por Materiais Nanoestruturados Baseados em Dióxido de Titânio. (Submitted)

## Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>i</b>
<b>Sumário</b>	<b>iv</b>
<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>x</b>
Lista de abreviatura	xii
<b>1. Capítulo 1. Introdução geral (revisão bibliográfica)</b>	<b>1</b>
1.1. Oxidação aeróbica de hidrocarbonetos	2
1.2. A oxidação de alcanos	10
1.3. Os líquidos iônicos como meio reacional de oxidação	14
Referências	19
<b>2. Capítulo 2. Nanomateriais TiO<sub>2</sub>: Catalisadores Altamente Ativos para a</b>	<b>23</b>
<b>Oxidação de Hidrocarbonetos</b>	
Resumo	24
2.1. Introdução	25
2.3. Caracterização de nanomateriais	29
2.4. Reações catalíticas de oxidação aeróbica	31
2.5. Resultados e Discussão	33
2.6. Conclusões	64
Referências	65
<b>3. Capítulo 3. Ru/TiO<sub>2</sub> Nanomateriais: Catalisadores Altamente Ativos para a</b>	<b>68</b>
<b>Oxidação de Hidrocarbonetos</b>	
Resumo	69



3.1. Introdução	70
3.2. Procedimentos experimentais	71
3.3. Caracterização de nanomateriais	73
3.4. Reações catalíticas de oxidação aeróbica	75
3.5. Resultados e Discussão	77
3.6. Conclusões	97
Referências	98
<b>4. Capítulo 4. TiO<sub>2</sub> Catalizado Síntese de Azo e Azoxy compostos Aromatic em</b>	<b>100</b>
<b>Líquidos Iônicos</b>	
Resumo	101
4.1. Introdução	102
4.2. Procedimentos experimentais	104
4.3. Técnicas de caracterização	105
4.4. Oxidação da anilina	105
4.5. Resultados e discussão	106
4.6. Oxidação de anilinas primárias aromáticas	113
4.7. Conclusões	115
Referências	116

## Resumo

A oxidação seletiva de hidrocarbonetos para seus correspondentes aldeídos e cetonas envolveu muitos esforços de pesquisa industrial, devido à importância insubstituível destes compostos carbonílicos no uso em produtos farmacêuticos, agrotóxicos e indústrias de perfumaria. Em relação à economia e a preocupação ambiental, o catalisador heterogêneo é o preferido como uma alternativa verde para os procedimentos convencionais estequiométricos, uma vez que, eles podem ser reciclados. O trabalho descrito nessa tese foi realizado empregando nano-materiais de  $\text{TiO}_2$  como catalisador modelo para estudar suas atividades catalíticas na oxidação aeróbica de alcenos e ciclohexano. Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram utilizadas como catalisadores eficientes na oxidação alílica de ciclo-hexeno, indano e 1,5-ciclooctadieno, bem como para o ciclohexano sob condições moderadas e sem solvente, na presença de oxigênio molecular. Para avaliar o efeito da estrutura cristalina, forma e morfologia da superfície, os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  e nanofibras de  $\text{TiO}_2$  foram preparados e utilizados como catalisadores sob as mesmas condições de reação. Observou-se que a fase rutilo do catalisador desempenha um função importante na conversão de hidrocarbonetos. Com o aumento da fase rutilo nos catalisadores, NPs de  $\text{TiO}_2$  (27%), NTs de  $\text{TiO}_2$  (48%), NFs de  $\text{TiO}_2$  (53%) e  $\text{TiO}_2$  P25 (100%) a conversão do ciclohexeno aumentou consideravelmente, atingindo valores de 58%, 37%, 66% e 86% respectivamente. Entre estes catalisadores, NFs de  $\text{TiO}_2$  foi encontrado como sendo o mais ativo para a oxidação de ciclohexano (66%), indano (71%), 1,5-ciclooctadieno (89%) e ciclohexano (63%).

Para estudar o efeito das nanopartículas metálicas na oxidação aeróbica de hidrocarbonetos, NPs de Ru foram suportadas em nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  (NPs de  $\text{TiO}_2$ , NTs de  $\text{TiO}_2$  e NFs de  $\text{TiO}_2$ ). Estes sistemas mostraram melhor desempenho catalítico devido ao efeito sinérgico do Ru e  $\text{TiO}_2$ , sendo que o melhor resultado para a oxidação de ciclohexeno foi observado usando NFs de  $\text{Ru/TiO}_2$  (95% de conversão). Outros catalisadores, tais como NPs de  $\text{Ru/TiO}_2$  e NTs de  $\text{Ru/TiO}_2$  apresentaram conversões de 92% e 85%, respectivamente. Embora foi observado que os catalisadores suportados  $\text{Ru/TiO}_2$  têm efeito sinérgico positivo para a oxidação alílica de alcenos, um efeito sinérgico negativo foi observado para a oxidação do ciclohexano.

Um método ecológico e altamente eficiente para a oxidação direta de anilinas utiliza líquidos iônicos e  $\text{TiO}_2$  comercialmente disponíveis para formar os produtos correspondentes azo e azoxy benzeno com sucesso. Os resultados obtidos sugerem que as conversões e distribuição de produtos são em grande parte dependentes da natureza dos líquidos iônicos. Por exemplo, as maiores conversões foram obtidas usando o éter funcionalizado à base de LI imidazólio  $[\text{MOEMIm}][\text{NTf}_2]$  e a base de LI piridínio  $[\text{MOEPy}][\text{NTf}_2]$ . Em geral, uma baixa seletividade para o azo benzeno foi detectada. Independente do ânion, os LIs contendo o cátion imidazólio  $[\text{MOEMIm}]$  e  $[\text{MBlm}]$  foram seletivos à formação do produto azoxy, ao passo que os LIs que contêm o cátion  $[\text{PCNMIm}]$  são mais seletivos à formação do nitrobenzeno. Cabe ressaltar que estes sistemas catalíticos não necessitam da presença de metais nobres para alcançar resultados significativos.

## **Abstract**

The selective oxidation of hydrocarbons to the corresponding aldehydes or ketones has involved many efforts from industrial research owing to the irreplaceable importance of these carbonyl compounds in the pharmaceuticals, agrochemicals, and perfumery industries. Concerning the atom economy and environmental demand, heterogeneous catalyst is preferred as a greener alternative to the conventional stoichiometric procedures. The research described in this thesis was conducted employing TiO<sub>2</sub> nanomaterials as model catalysts to study their catalytic activities in the aerobic oxidation of alkenes and cyclohexane. TiO<sub>2</sub> nanoparticles were found as efficient catalyst for the allylic oxidation of cyclohexene, indane and 1,5-cyclooctadiene as well as for cyclohexane under mild and solvent-free conditions in the presence of molecular oxygen. To evaluate the effect of crystalline structure, shape and surface morphology, TiO<sub>2</sub> nanotubes and TiO<sub>2</sub> nanofibers were prepared and used as catalysts under the same reaction conditions. It was observed that the rutile phase of catalyst plays a significant role in the conversion of hydrocarbons. With the increase of rutile phase in the catalysts, TiO<sub>2</sub> NPs (27%), TiO<sub>2</sub> NTs (48%), TiO<sub>2</sub> NFs (53%) and pre-treated TiO<sub>2</sub> P25 (100%), the conversion of cyclohexene increased considerably reaching values of 58%, 37%, 66% and 86%, respectively. Among these catalysts, TiO<sub>2</sub> NFs was found to be the most active for the oxidation of cyclohexene (66%), indane (71%), 1,5-cyclooctadiene (89%) and cyclohexane (63%). To study the effect of metal nanoparticles on the aerobic oxidation of hydrocarbons, Ru NPs were supported on TiO<sub>2</sub> nanomaterials (TiO<sub>2</sub> NPs, TiO<sub>2</sub> NTs and TiO<sub>2</sub> NFs). This system showed enhanced catalytic performance due to the synergetic effect of Ru and TiO<sub>2</sub> and the best results for cyclohexene oxidation was observed using

Ru/TiO<sub>2</sub> NFs (95% of conversion). Other catalysts such as Ru/TiO<sub>2</sub> NPs and Ru/TiO<sub>2</sub> NTs gave 92% and 85% of conversion, respectively. Although it is noticed that supported Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts have positive synergetic effect for the allylic oxidation of alkenes, a negative synergetic effect was observed for the oxidation of cyclohexane.

A green and highly efficient method for the direct oxidation of primarily anilines to the corresponding azo and azoxy homo-coupling products using ionic liquids and commercially available TiO<sub>2</sub> was successfully established. The obtained results suggest that conversions and product distribution are largely dependent on the nature of ionic liquids. For example, higher conversions were achieved using the ether-functionalized imidazolium-based IL [MOEMIm][Tf<sub>2</sub>N] and the pyridinium-based IL [MOEPy][Tf<sub>2</sub>N]. In general, a low selectivity for the azobenzene was detected. Independent on the anion, ILs containing the imidazolium cation (MOEMIm and BMIm) showed selectivity for the formation of azoxy product, whereas those containing the PCNMIm cation are more selective to the nitrobenzene. Interestingly, these efficient catalytic systems do not require the presence of noble metals to achieve significant activities.

## **Lista de abreviaturas**

BMI: 1-*n*-butil-3-metilimidazolio

(BCN)<sub>4</sub>: tetracianoborato

NTf<sub>2</sub>: *N*-bis(trifluorometanosulfonil)imida

BF<sub>4</sub>: tetrafluoroborato

NPs: nanopartículas

NFs: nanotubos

NTS: nanofibras

LI: líquido iônico

IV: Infravermelho

DRX: Difração de raios x

CG: Cromatografia gasosa

CG/MS: Cromatografia gasosa com espectroscopia de massas

FID: Detector por ionização em chama

MET: microscopia eletrônica de transmissão

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva

COD: 1,5- ciclooctadieno

COT: 1,3,5- ciclooctatrieno

TON: Número de turnover

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

Py: Piridínio

TBHP: terc-butil-hidroperóxido

## Lista de figuras

<b>Figura 1.1.</b> Estrutura de diferentes cátions e aniões dos líquidos iônicos	<b>15</b>
<b>Figura 2.1.</b> DRX de (a) TiO <sub>2</sub> NPs, (b) TiO <sub>2</sub> NTs and (c) TiO <sub>2</sub> NFs	<b>33</b>
<b>Figura 2.2.</b> XRD do P25 contendo fase rutilo	<b>34</b>
<b>Figura 2.3.</b> MET micrografia mostra TiO <sub>2</sub> NPs	<b>35</b>
<b>Figura 2.4.</b> Histograma mostra a distribuição de tamanho de TiO <sub>2</sub> NPs	<b>35</b>
<b>Figura 2.5.</b> MET micrografia mostra TiO <sub>2</sub> NTs	<b>36</b>
<b>Figura 2.6.</b> MET micrografia mostra TiO <sub>2</sub> NFs	<b>37</b>
<b>Figura 2.7.</b> MEV-EDS imagem de TiO <sub>2</sub> NPs	<b>37</b>
<b>Figura 2.8.</b> MEV-EDS imagem de TiO <sub>2</sub> NTs	<b>37</b>
<b>Figura 2.9.</b> MEV-EDS imagem de TiO <sub>2</sub> NFs	<b>38</b>
<b>Figura 2.10.</b> A análise FTIV do CO adsorção na TiO <sub>2</sub> NPs a 25 °C: (a) a evolução dos sinais ao longo do tempo, (b) região expandida depois de 2,4 h de exposição sob 1 bar de CO	<b>39</b>
<b>Figura 2.11.</b> A análise FTIV do CO adsorção na TiO <sub>2</sub> NTs a 25 °C: (a) a evolução dos sinais ao longo do tempo, (b) região expandida depois de 2,4 h de exposição sob 1 bar de CO	<b>41</b>
<b>Figura 2.12.</b> A análise FTIV do CO adsorção na TiO <sub>2</sub> NFs a 25 °C: (a) a evolução dos sinais ao longo do tempo, (b) região expandida depois de 2,4 h de exposição sob 1 bar de CO	<b>42</b>
<b>Figura 2.13.</b> A análise FTIV do CO adsorção na TiO <sub>2</sub> P25 a 25 °C: (a) a evolução dos sinais ao longo do tempo, (b) região expandida depois de 2,4 h de exposição sob 1 bar de CO	<b>43</b>
<b>Figura 2.14.</b> CO análise quimisorção de TiO <sub>2</sub> NPs: a) (■) primeira corrida, b) (●) repetida	<b>45</b>

<b>Figura 2.15.</b> CO análise quimisorção de TiO <sub>2</sub> NTs: a) (■) primeira corrida, b) (●) repetida	<b>46</b>
<b>Figura 2.16.</b> CO análise quimisorção de TiO <sub>2</sub> NFs: a) (■) primeira corrida, b) (●) repetida	<b>46</b>
<b>Figura 2.17.</b> CO análise quimisorção de TiO <sub>2</sub> P25: a) (■) primeira corrida, b) (●) repetida	<b>47</b>
<b>Figura 2.18.</b> Análise de Raman: (a) TiO <sub>2</sub> NTs, (b) TiO <sub>2</sub> NFS e (c) TiO <sub>2</sub> NPs. Abreviatura: A= anatase, R= rutilo	<b>48</b>
<b>Figura 2.19.</b> Análise de FTIV de oxidação de ciclohexano	<b>61</b>
<b>Figura 2.20.</b> As reações foram realizadas com TiO <sub>2</sub> (0.075 mmol) em (7.15 mmol), TBHP (0.67 mmol) sob atmosfera de O <sub>2</sub> (5 bar) à temperatura diferente durante 4 h. Selectividade e conversão foram determinadas pelo CG com <i>n</i> -undecano, como padrão interno	<b>62</b>
<b>Figuras 2.21.</b> As reações foram realizadas com TiO <sub>2</sub> (0.075 mmol) em (7.15 mmol), TBHP (0.67 mmol) à 100 °C durante 4 h durante pressão diferente. Selectividade e conversão foram determinadas pelo CG com <i>n</i> -undecano, como padrão interno	<b>62</b>
<b>Figura 2.22.</b> Reciclagem do catalisador testada na oxidação do ciclohexano catalisada por TiO <sub>2</sub> NFs, à 75 °C	<b>63</b>
<b>Figura 3.1.</b> DRX de (a) TiO <sub>2</sub> NPs, (b) TiO <sub>2</sub> NTs and (c) TiO <sub>2</sub> NFs	<b>77</b>
<b>Figura 3.2.</b> MET micrografia mostra Ru/TiO <sub>2</sub> NPs	<b>78</b>
<b>Figure 3.3.</b> Histograma mostra a distribuição de tamanho de Ru/TiO <sub>2</sub> NPs	<b>78</b>
<b>Figura 3.4.</b> MET micrografia mostra Ru/TiO <sub>2</sub> NTs	<b>79</b>
<b>Figura 3.5.</b> MET micrografia mostra Ru/TiO <sub>2</sub> NFs	<b>79</b>
<b>Figure 3.6.</b> Histograma mostra a distribuição de tamanho de Ru NPs	<b>80</b>



<b>Figura 3.7.</b> MEV-EDS imagem de Ru/TiO <sub>2</sub> NPs	<b>81</b>
<b>Figura 3.8.</b> MEV-EDS imagem de Ru/TiO <sub>2</sub> NTs	<b>82</b>
<b>Figura 3.9.</b> MEV-EDS imagem de Ru/TiO <sub>2</sub> NTs	<b>82</b>
<b>Figura 3.10.</b> O espectro de XPs de Ru/TiO <sub>2</sub> NPs	<b>84</b>
<b>Figura 3.11.</b> O espectro de XPs de Ru/TiO <sub>2</sub> NTs	<b>85</b>
<b>Figura 3.12.</b> O espectro de XPs de Ru/TiO <sub>2</sub> NFs	<b>85</b>
<b>Figura 3.13.</b> Os gráficos mostram o efeito da temperatura de reação na oxidação de ciclohexeno (12,30 mmol) de (a) 11% Ru/TiO <sub>2</sub> NPs (25 mg) e (b) 11% Ru/TiO <sub>2</sub> NFs (25 mg)	<b>90</b>
<b>Figura 3.14.</b> Os gráficos mostram o efeito da tempo de reação na oxidação de ciclohexeno (12,30 mmol) de (a) 11% Ru/TiO <sub>2</sub> NPs (25 mg) e (b) 11% Ru/TiO <sub>2</sub> NFs (25 mg)	<b>92</b>
<b>Figura 3.15.</b> Os gráficos mostram o efeito da pressão na oxidação de ciclohexeno (12,30 mmol) de (a) 11% Ru/TiO <sub>2</sub> NPs (25 mg) e (b) 11% Ru/TiO <sub>2</sub> NFs (25 mg)	<b>93</b>
<b>Figura 4.1.</b> Estruturas dos líquidos iônicos utilizados nas reações de oxidação de anilinas	<b>104</b>
<b>Figura 4.2.</b> Gráfico mostrando a conversão/seletividade vs pressão de O <sub>2</sub> para a oxidação da anilina. Anilina (10,74 mmol) foi dissolvida em [MOEMIm][NTf <sub>2</sub> ] (1,0 g), TiO <sub>2</sub> -P25 (3,13 mmol), a pressão de O <sub>2</sub> desejado, a 100 °C durante 24 h	<b>112</b>
<b>Figura 4.3.</b> Gráfico mostrando a conversão/seletividade vs tempo para a oxidação da anilina. Anilina (10,74 mmol) foi dissolvida em [MOEMIm][NTf <sub>2</sub> ] (1,0 g), TiO <sub>2</sub> -P25 (3,13 mmol), a pressão de O <sub>2</sub> (5 bar), a 100 °C	<b>113</b>

# Capítulo 1

Introdução geral (*revisão bibliográfica*)

O estudo da catálise heterogênea foi iniciado em 1800. Foi Faraday, um dos primeiros cientistas a estudar a capacidade da platina para facilitar a reação de oxidação. Muitos outros processos catalíticos como desidrogenação, hidrogenação, isomerização e reações de polimerização também foram desenvolvidos, o que desempenhou um importante papel no desenvolvimento da revolução industrial.<sup>[1]</sup>

O craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa para os pequenos hidrocarbonetos de cadeia por catalisadores foi fundamental para o surgimento da indústria automobilística. O processamento catalítico de petróleo bruto em produtos petroquímicos afetou o estilo de vida da sociedade em 1900. Atualmente é muito difícil imaginar o mundo sem os frutos da catálise heterogênea. Os desejos de catalisadores superiores só vão aumentar à medida que os interesses ambientais e econômicos incentivem o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. Os Catalisadores estão desempenhando um papel muito importante por facilitar inúmeras reações químicas. As ligações químicas são quebradas e novas ligações são formadas durante o processo catalítico, que ocorrem repetidamente sem uma alteração significativa do catalisador. Na ausência de catalisadores, esta transformação química poderia não ocorrer, ou se ocorresse, ocorreria com menos eficiência.

### **1.1. Oxidação aeróbica de hidrocarbonetos**

A oxidação catalítica é uma tecnologia muito importante para converter hidrocarbonetos de petróleo a partir de produtos químicos muito úteis, tais como álcoois, acetonas e epóxidos. Milhões de toneladas destes compostos oxigenados são sintetizados anualmente em indústrias químicas para serem aplicados no mundo farmacêutico.<sup>[2]</sup>

Oxigênio molecular está sendo usado como oxidante primário para os processos de oxidação nas indústrias químicas por razões econômicas e ambientais. O seu sucesso depende da utilização de catalisadores metálicos para promover a taxa de reação e a seletividade para os produtos de oxidação. A oxidação Wacker de alcenos catalisada por sais de paládio, epoxidação de etileno catalisada por sais de prata, p-xileno a ácido tereftálico catalisada por manganês e sais de cobalto são amplamente aplicados nos processos comerciais que utilizam oxigênio molecular.

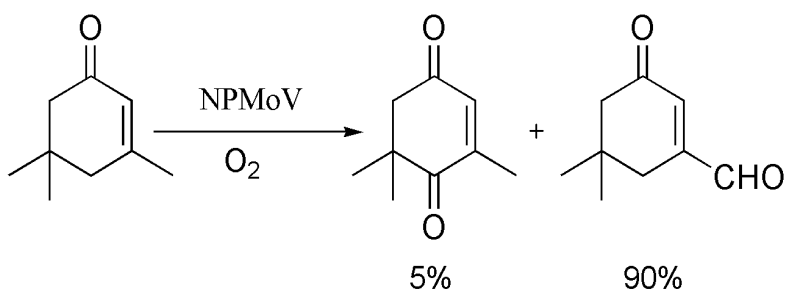
Durante os últimos anos, os cientistas têm focado suas atenções no desenvolvimento de oxidações catalíticas para reduzir a poluição ambiental. Os métodos tradicionais para as oxidações envolvem quantidades estequiométricas de reagentes inorgânicos tóxicos, tais como o permanganato e dicromato, que geram grandes quantidades de sal inorgânico, juntamente com os produtos requeridos. Portanto, o sistema ideal para substituir estes reagentes tóxicos é o uso de oxigênio juntamente com catalisadores recicláveis em solventes não-tóxicos. Assim, o objetivo atual da indústria e da pesquisa é encontrar esses catalisadores metálicos, que tenham a capacidade de ativar o oxigênio molecular em condições ambientais bem como maior estereos-seletividade para química fina.

### **1.1.2. Oxidação alílica de alcenos**

Oxidação alílica de alcenos é muito importante e fundamental para a transformação funcional de produtos alílicos oxigenados que são amplamente utilizados na indústria farmacêutica.

### 1.1.3. Vanádio e Molibdênio Catalisadores

Ishii e colaboradores relataram sobre oxidação alílico de isoforona utilizando polioxometalatos, NPMoV e NPMoV/S (S= C, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), na presença de oxigênio (Esquema 1.1).<sup>[3]</sup> O melhor resultado é 81% de rendimento com 15:01 mistura de 3-formil-5, 5 - dimetil-2-ciclo-hexen-1-ona e ceto-isoforona usando NPMoV/C. Que são dimensões dos poros dos suportes, os quais controlam a regioseletividade. Este resultado é particularmente importante, porque as oxidações convencionais geralmente proporcionam o regioisômero, keto-isoforona.<sup>[4]</sup>

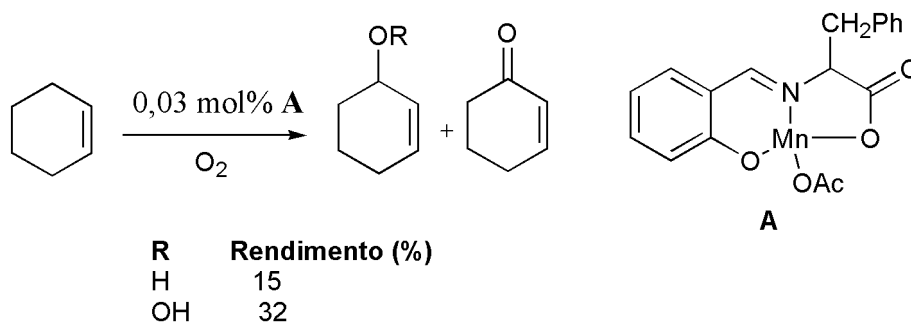


Esquema 1.1

### 1.1.4. Catalisadores de manganês

O complexo de manganês tem sido demonstrado pela oxidação alílica do ciclohexeno para ciclohexenol, ciclohexenona e ciclohexil hidroperóxido na presença do oxigênio molecular (Esquema 1.2).<sup>[5]</sup> A influência da temperatura de reação e a distribuição do produto têm sido estudados. Gusevskaya e colaboradores<sup>[6]</sup> utilizaram ferrites substituído-manganês como catalisadores heterogêneos para fase líquida de oxidação aeróbica de vários alcenos monoterpênicos. As oxidações da β-pineno e 3-careno conduzido quase exclusivamente para alílico derivados mono-oxigenado, enquanto o

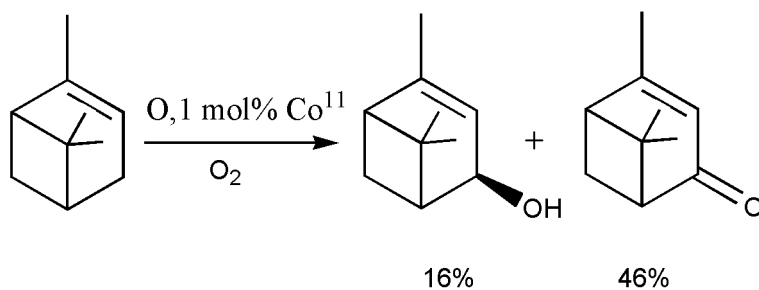
limoneno e  $\alpha$ -pineno deram ambas as epóxidos e produtos alílicos. Mn-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi convertido em 30% da 3-careno de seus produtos oxidativos alílicos usando oxigênio.



**Esquema 1.2**

### 1.1.5. Catalisadores de cobalto

Os Catalisadores de cobalto tem sido estudados para Oxidação alílica de alcenos na presença e ausência de co-redutores. Lajunen e colaboradores<sup>[7]</sup> realizaram uma Oxidação de alfa-pineno usando Co-(4-metilpiridina)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> in 10% de ácido acético glacial e de Oxigênio. Os principais produtos São trans-verbenol (16%) e verbenona (46%) juntamente com um traço de epóxido (Esquema 1.3). Iqbal e colaboradores<sup>[8]</sup> descreveram a oxidação alílica de alcenos cíclicos com complexo de cobalto na presença de 2-metil-propanal e oxigênio atmosférica. Por este método, ciclopenteno, pode ser oxidado pelo ciclopentenol com rendimento de 71%, enquanto ciclohexeno, ciclohepteno, e careno também fornecem uma mistura de enóis e enonas com bons rendimentos. Rossi e colaboradores<sup>[9]</sup> também relataram a oxidação alílica de cicloexeno usando catalisador CoO revestido de sílica magneticamente recuperável. Eles foram capazes de obter a conversão de 90,2% para os produtos alílicos utilizando pressão de oxigênio 3-bar.



**Esquema 1.3**

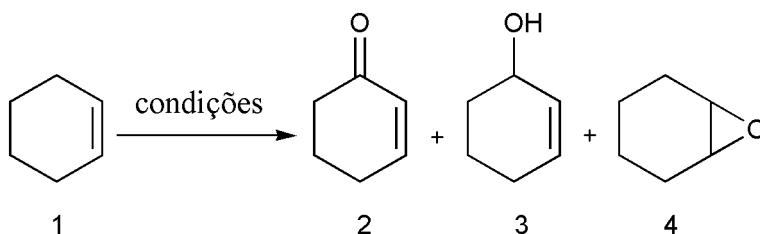
Gusevskaya e colaboradores<sup>[6]</sup> utilizaram ferritas substituído-cobalto para a oxidação aeróbica de alcenos monoterpênicos em condições livres de solvente. Eles fizeram a oxidação aeróbica de 3-careno (conversão de 40%),  $\alpha$ -pineno (36%),  $\beta$ -pineno (37%) e limoneno (40%). Ou e colaboradores<sup>[10]</sup> relataram a oxidação alílica de cyclohexene sob pressão atmosférica de oxigênio ao longo do resinato de cobalto na ausência de solvente. Foi demonstrado que resinato de cobalto exibiu atividade catalítica promissora para a oxidação de ciclohexano e 2-ciclohexen-1-ol e 2-ciclohexen-1-ona com 90% de conversão.

#### 1.1.6. Catalisadores de ródio

Collman e colaboradores utilizaram complexos de ródio pela primeira vez de ciclohexeno para oxidar a ciclohexeno-3-ona, ciclohexen-3-ol e óxido de ciclohexeno. Na presença de oxigênio e de clorotris (trifenilfosfina)-ródio(I)  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  ou clorobis (tri-fenilfosfina)-ródio(I)carbonil  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ , rendimento moderado de produtos foram obtidos. Resultados semelhantes foram obtidos por outros grupos de pesquisa com

outros complexos de ródio (Tabela 1.1, entradas 1-9). As reações foram acreditadas por envolver intermediários radicais.

**Tabela 1.1.** Oxidação alílica de ciclohexeno com catalisadores de ródio<sup>[11]</sup>



Entrada	Condições	2 (%)	3 (%)	4 (%)	Referência
1	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl, 60 °C, O <sub>2</sub>	20-50	0	0	[12]
2	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl, r.t, O <sub>2</sub>	20-50	0	0	[13]
3	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl, 130 °C, O <sub>2</sub>	35	28	27	[14]
4	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl, 65 °C, O <sub>2</sub>	20	7	0	[15]
5	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br, 60 °C, O <sub>2</sub>	21	16	0	[15]
6	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I, 60 °C, O <sub>2</sub>	22	18	0	[15]
7	Rh(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl, 60 °C, O <sub>2</sub>	18	6	0	[15]
8	Rh(acac) <sub>3</sub> , 130 °C, O <sub>2</sub>	51	20	28	[14]
9	Rh(C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COO) <sub>2</sub> , 130 °C, O <sub>2</sub>	57	20	15	[14]

Kholdeeva e colaboradores<sup>[16]</sup> investigaram as performances catalíticas de Cr-MIL-101 e Fe-MIL-101 polímeros de coordenação porosos na oxidação alílica de alcenos, incluindo terpenos naturais, com o oxigênio molecular em condições livres de solventes moderado. Eles<sup>[17]</sup> também relataram a oxidação livre de solvente de ciclohexeno e  $\alpha$ -pineno com oxigênio usando Fe-MIL-101 estruturas metal-orgânicas.



Gray e colaboradores<sup>[18]</sup> estudaram a mecanicista da oxidação de cicloexeno a porfirina de ferro usando halogenado  $[\text{Fe}(\text{TPPPBr}_8)\text{Cl}]$ , na presença de oxigênio.

### 1.1.7. Catalisadores de cobre

Li e colaboradores<sup>[19]</sup> investigaram os catalisadores de cobre salen modificados por compostos iônicos para a oxidação alílica de cicloexeno e 2-ciclohexen-1-ol e 2-ciclohexen-1-ona com o oxigênio como o oxidante sob condições suaves. Eles observaram que os tipos de contra-íon nos compostos iônicos podem afetar a atividade catalítica dos catalisadores, em especial, a maior nucleofilicidade  $\text{PF}_6$  resultando na melhor atividade catalítica. A polaridade do solvente também poderia mudar a interação catião-anião que pode ser usado para melhorar a reatividade dos catalisadores.

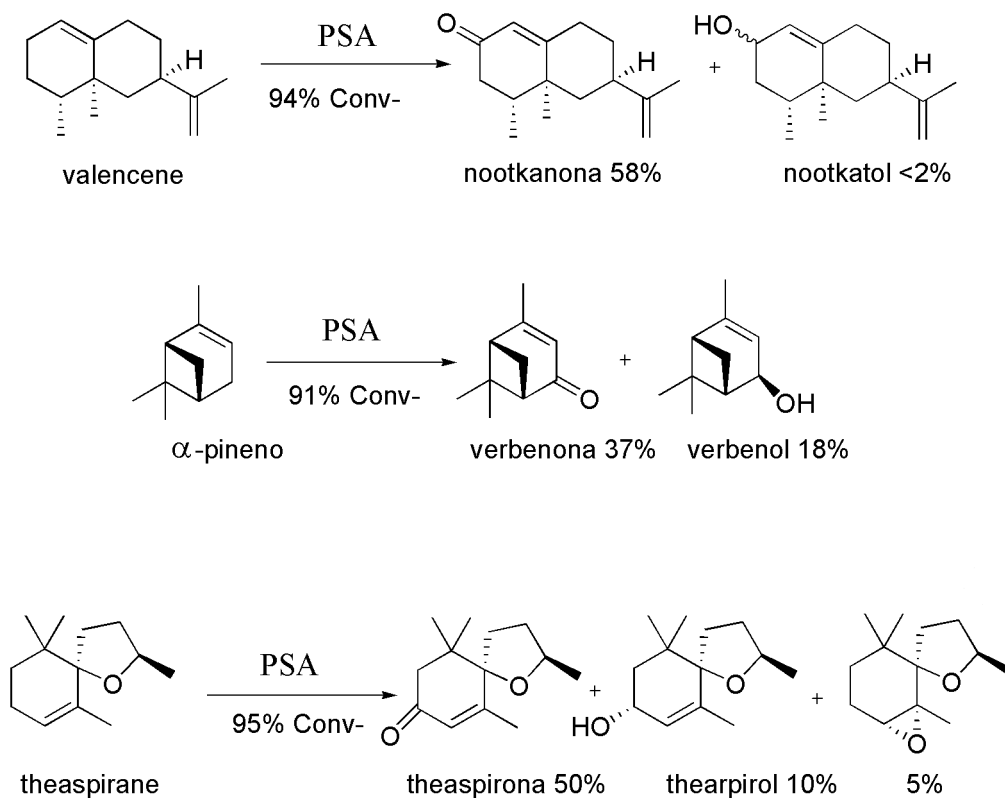
Baiker e colaboradore<sup>[20]</sup> prepararam Cu-MOF  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2(\text{bpy})]$  (bpy: 4,4'-bipiridina) com uma estrutura em 3D que não possui poros abertos, é um catalisador ativo e muito selectivo para a oxidação alílica de cicloexeno, com oxigênio molecular em condições livres de solvente moderadas.

### 1.1.8. Biocatalisadores

Métodos biocatalíticas têm alcançado um crescente interesse na indústria farmacêutica pela oxidação alílica de alcenos. Os fungos têm um metabolismo oxidativo particularmente robusto e, portanto são uma rica fonte de enzimas oxidativas. Um sistema interessante para a oxidação alílica enzimática é o uso de lacases fúngicas juntamente com mediadores tais como 1-hi-droxy-1H-benzotriazol (HOBt).<sup>[21]</sup>

Niku-Paavola e Viikari relataram oxidações alílicos de olefinas, como ciclo-hexeno e  $\alpha$ -pineno usando um sistema lacase-1-hidroxi-1H-benzotriazole. O rendimento foi limitado

a 10-15% com quimiosseletividade relativamente boa.<sup>[22]</sup> Beregr e colaboradores utilizaram edible fungo *Pleurotus sapidus* (PSA) para o oxidação alílica de grande variedade de alcanos tais como valenceno,  $\alpha$ -pineno e thespirane (Esquema 1.4).<sup>[23]</sup>



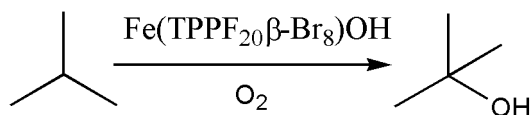
**Esquema 1.4**

## 1.2. A oxidação de alcanos

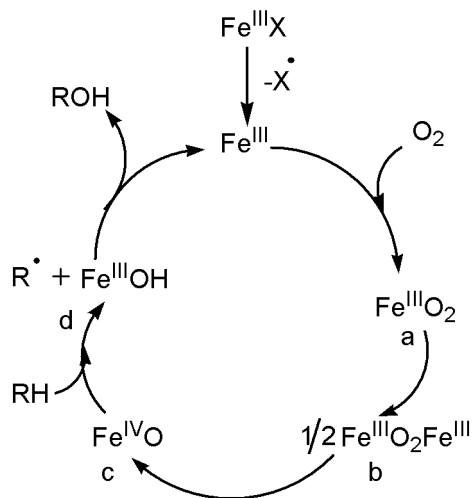
A oxidação de alcanos em compostos contendo oxigênio catalisado na presença do oxigênio molecular são transformações muito importantes na indústria química.

### 1.2.1. Catalisadores de ferro

Catalisadores de ferro têm sido largamente utilizados para a oxidação aeróbica de alcanos. Lyons e colaboradores<sup>[24]</sup> fizeram a oxidação aeróbica do isobutano e propano em álcool terc-butílico e álcool isopropílico utilizando  $\text{Fe}(\text{TPPF}_{20}\beta\text{-Br}_8\text{OH})$  (Esquema 1.5). A abordagem mecanística proposta é apresentado no esquema 1.6.



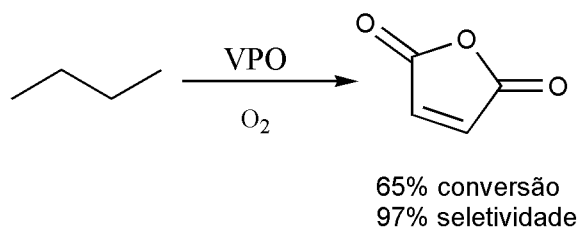
Esquema 1.5



Esquema 1.6

### 1.2.2. Vanádio e Molibdênio Catalisadores

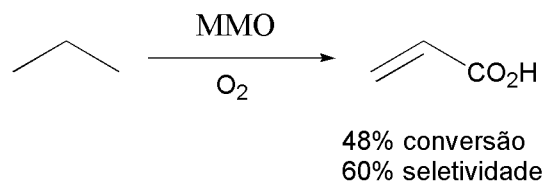
Oxidação seletiva de *n*-butano em anidrido maleico sobre catalisador vanádio óxido de fósforo (VPO) é utilizada com sucesso desde de 1970, com 97% de conversão e 95% de selevividade para o anidrido maleico (Esquema 1.7).<sup>[25]</sup> Anteriormente, o benzeno foi utilizado como material inicial catalisada pela VPO com baixa conversão e seletividade.



**Esquema 1.7**

Vários estudos também têm sido feitos para o oxidação parcial de alcanos usando catalisadores de suporte VPO. Ce/VPO tem sido aplicado para a oxidação do propano de ácido acrílico, com a conversão de 18,8% e 68% de seletividade. Kobayashi e colaboradores<sup>[26]</sup> têm usado suporte de sílica (Cs/V/SiO<sub>2</sub>) vanádio para a oxidação de etano e propano. Eles foram capazes de obter a conversão de 2,8% e 62% de seletividade de acetaldeído e acroleína.

Silica suportado em vanádio, também foi estudado para a oxidação do metano com o oxigênio molecular para metanol e formaldeído. Investigou-se que o atividade catalítica e a seletividade estão relacionados com o vanádio disperso em sílica. Óxidos metálicos mistos à base de molibdênio (MMO) têm sido utilizados para a oxidação do propano de ácido acrílico na presença do oxigênio (Esquema 1.8).<sup>[27]</sup>

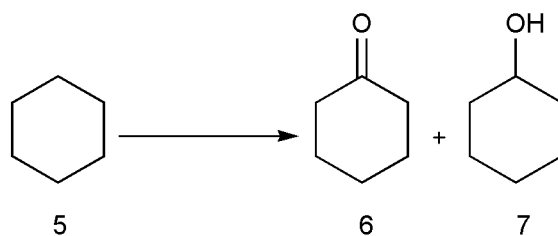


**Esquema 1.8**

### 1.2.3. Catalisadores de ouro

Foram estudados catalisadores de ouro para a oxidação do ciclohexano (Tabela 1.2).

**Tabela 1.2.** Oxidação aeróbica de ciclohexano



Entrada	Catalisador	Conversão (%)	6	7	Outros	Referência
1	Au/APS	21	56	40	4	[28]
2	Au/SH	32	62	32	6	[28]
3	Au/IL	28	57	37	6	[28]
4	Au/HPS	14.9	49	50	1	[29]
5	Au/HPS	14.2	49	50	1	[30]
6	Au/TESPTS-SiO <sub>2</sub>	34.5	61.6	18.8	19.6	[31]

Nanopartículas de ouro e paládio dispersos em um quadro orgânica de metal do tipo zeólito (MIL-101) foram preparados por Li e seu colega<sup>[32]</sup> para oxidar ciclohexeno (conversão de 40%) e octano (51,8%) utilizando oxigênio como oxidante.

Eles observaram que Au-Pd/MIL-101 apresentaram maior atividade comparando a mistura física de Au e Pd nanopartículas.

Qi e colega descreveram oxidação aeróbica de cicloexano pelo ouro suportado em sílica amorfa. Eles obtiveram maior atividade catalítica de 22,7% para a conversão de ciclohexano e 80,6% de seletividade para ciclohexanol e ciclohexanona sobre o catalisador Au/M-SiO<sub>2</sub> 0,2% e o catalisador Au/M-SiO<sub>2</sub> 1,5%.<sup>[33]</sup>

Complexos metálicos pentacoordenado Methoxysilane de base de Schiff, Fe[Sal(PMeO-Si)DPTA], Ni[Sal(PMeO-Si)DPTA] e Mn[Sal(PMeO-Si)DPTA], foram sintetizadas para o oxidação aeróbica do ciclohexano com conversão de 40,7%, 29,5% e 26,2%, respectivamente.<sup>[34]</sup>

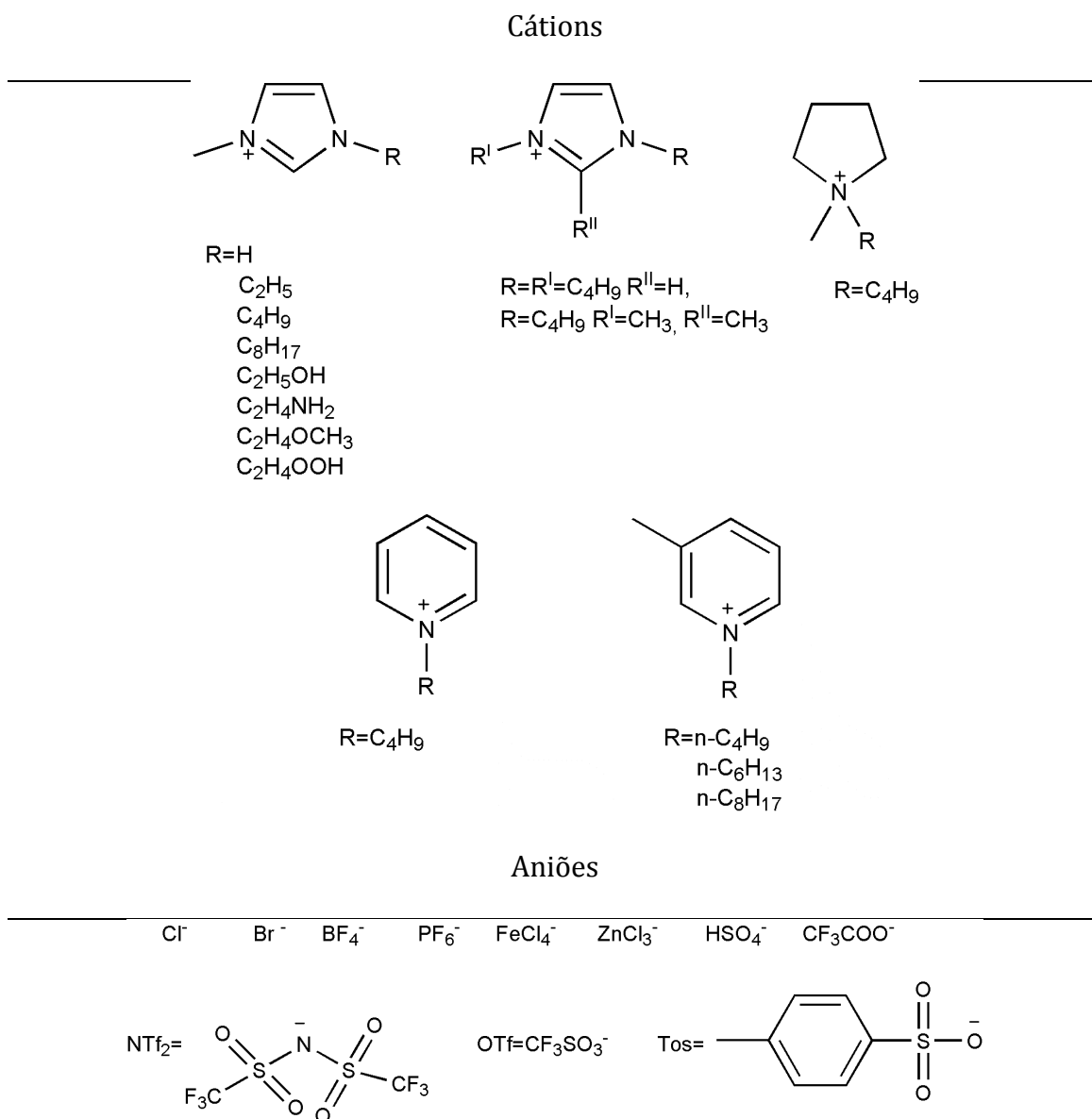
### 1.3. Os líquidos iônicos como meio reacional de oxidação

Os líquidos iônicos (LIs) são definidos como eletrólitos líquidos compostos inteiramente de íons, apresentando estruturas cristalinas iônicas covalentes. Tem sido proposto que é o ponto de fusão, que pode ajudar na distinção entre o sal fundido e líquidos iônicos. Sal fundido tem alta ponto de fusão, alta viscosidade e meio reacional muito corrosivo em que o líquido iônico tem como ponto de fusão baixo (abaixo de 100 °C) e viscosidade.<sup>[35]</sup> Os líquidos iônicos que são baseados em sais de amônio quaternário ou fosfônio apresentam um número relativamente grande electroquimicamente estável, boa condutividade elétrica, de alta mobilidade iônica, pressão de vapor negligenciável, e excelente estabilidade térmica e química.<sup>[36]</sup> Os líquidos iônicos também têm sido utilizados como meio reacional para os processos de extração líquido-líquido limpo,<sup>[37]</sup> como alternativas recicláveis a solventes apróticos ou catalisadores para orgânica<sup>[38]</sup> e síntese organometálica,<sup>[39]</sup> craqueamento catalítico de polietileno,<sup>[40]</sup> e polimerização radical,<sup>[41]</sup> e como meio reacional para a química analítica e físico,<sup>[42]</sup> biocatalisadores<sup>[43]</sup> e as propriedades lubrificantes.<sup>[44]</sup> Na Figura 1.1 é apresentada a estrutura de todos os cátions e ânions nas LIs.

A oxidação de álcoois para a cetona correspondente, aldeído ou ácido carboxílico, é uma transformação muito importante na química orgânica, desde os grupos carbonilo são componentes essenciais da plataforma química, farmacêuticos e outros químicos importantes para a sua unitização em reações de adição.

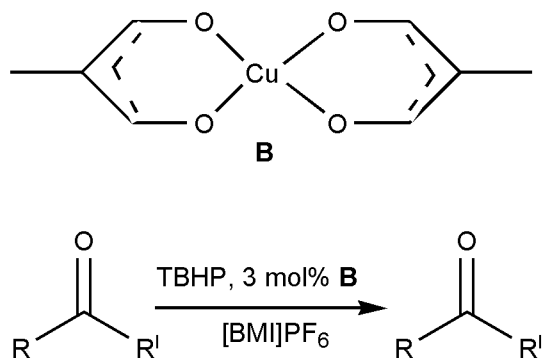
Han e colaboradores<sup>[45]</sup> relataram a oxidação seletiva de álcoois secundários em cetonas correspondentes em líquido iônico utilizando catalisador de cobre (Esquema 1.9). O sistema catalítico pode ser reciclado e reutilizado para cinco testes sem perda

significativa de atividade catalítica, e os produtos são obtidos com um rendimento excelente. Quatro líquidos iônicos diferentes foram examinados como solventes ([MBI]PF<sub>6</sub>, [MBI]BF<sub>4</sub>, [EMI]CF<sub>3</sub>COO e [bpy]PF<sub>6</sub>), observou-se que quando se utilizou LIs com ânions PF<sub>6</sub>, a taxa de reação foi mais rápida do que com os LIs baseados BF<sub>4</sub>. LI baseado imidazólio também foram melhores para essa reação do que os piridínios.



**Figura 1.1.** Estrutura de diferentes cátions e ânions dos líquidos iônicos.





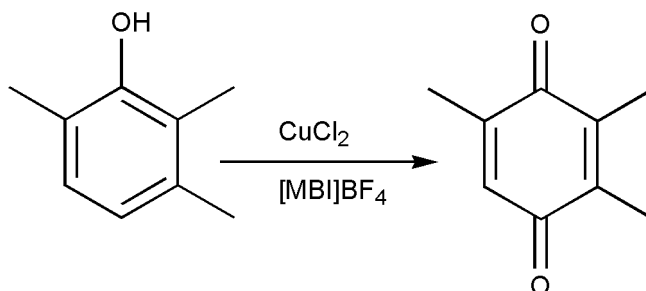
**Esquema 1.9**

Alta eficiência de oxidação de uma etapa de 2,3,6-trimetilfenol para trimetil-1,4-benzoquinona foi investigada por Sun e colaboradores.<sup>[46]</sup> Eles relataram oxidação aeróbica de 2,3,6-trimetilfenol para trimetil-1,4-benzoquinona com cobre (II) como catalisador em cloreto de líquido iônico [BMI] Cl utilizando n-butanol como co-solvente. Sob as condições, foi possível obter uma conversão de 100%, com 94% de seletividade para o produto desejado. Kumar e colaboradores<sup>[47]</sup> descreveram um novo sistema verde e altamente eficiente de oxidação de álcool usando catalisador CuCl<sub>2</sub>/LI para a oxidação direta de álcool à temperatura ambiente, sem solvente.

Os autores observaram que quando os grupos doadores de elétrons estavam presentes no núcleo aromático, a reação foi acelerado, enquanto que quando os grupos que retiravam elétrons estavam presentes a reação foi lenta. Os rendimentos (88-99%) foram obtidos em 30 minutos.

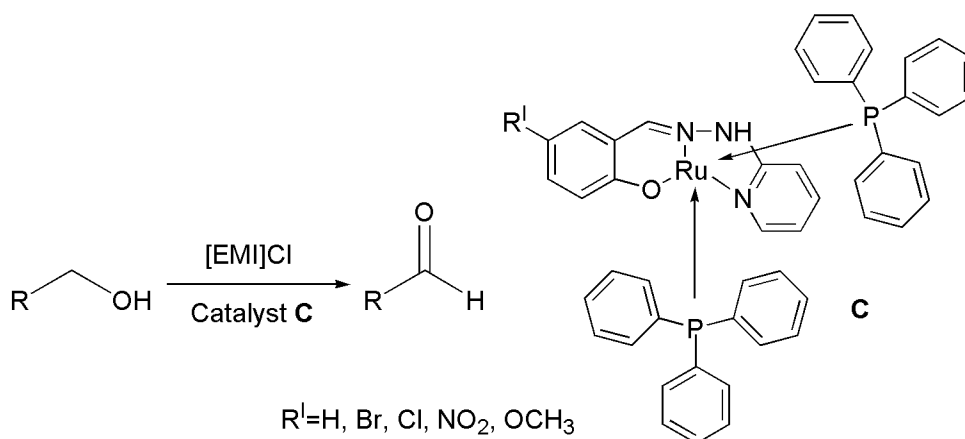
Li e colaboradores<sup>[48]</sup> utilizaram líquidos iônicos imidazólio como solventes para a oxidação de 2,3,6-trimetilfenol para trimetil-1,4-benzoquinona com CuCl<sub>2</sub>. Eles obtiveram os melhores resultados quando comparado aos solventes tradicionais devido à

maior solubilidade do catalisador e substrato no LI, e também devido à cooperação positiva de [MBI] BF<sub>4</sub> e CuCl<sub>2</sub> (Esquema 1.10).



**Esquema 1.10**

Bhat e colaboradores<sup>[49]</sup> relataram a conversão verde de álcoois aos seus carbonyls catalisadas por complexos de rutênio trifenilfosfina novos bases de Schiff em [EMI]Cl líquido iônico com NaOCl. Foi possível obter rendimentos de mais de 86% de álcoois primários aromáticas e alílicos. Os sistema LI/catalisador forem reciclado sete vezes (Esquema 1.11).



**Esquema 1.11**

Sundmacher e colaboradores<sup>[50]</sup> desenvolveram um sistema catalítico eficaz e simples, baseada em WO<sub>3</sub> dissolvido em líquidos iônicos para a oxidação de ciclohexanol em ciclohexanona. Compararam a eficiência da oxidação entre os diferentes solventes orgânicos e líquidos iônicos, observou-se que LIs lipofílicos (cadeia superior) foram os mais eficazes, e no caso de [OMIM] Cl, foi possível obter uma conversão de 100% com 100 % de seletividade para a ciclo-hexanona.<sup>[51]</sup>

Karvembu e colaboradores<sup>[52]</sup> relataram a oxidação catalítica de álcoois de níquel (II) complexos de base de Schiff contendo trifenilfosfina em líquido iônico utilizando hipoclorito de sódio como oxidante e obteve bons rendimentos à temperatura ambiente. Observou-se que a atividade catalítica diminuiu com aumento da natureza dos substituintes volumosos.

Oxidação aeróbica de álcoois  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados utilizando sucessivamente nanopartículas cultivadas de Au-Pd em água e líquidos iônicos tetraalkylphosphonium foram descritas por Scott e colaboradores<sup>[53]</sup> Nos seus sistemas LI, a redução de Pd levou a atividades elevadas para muitos álcoois  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados na ausência do promotor de Au. As maiores conversões de álcoois foram obtidos no LI em relação seus sistemas aquosos. Janiak e colaboradores<sup>[54]</sup> também descreveram a oxidação de 1-feniletanol com nanopartículas de ouro e N-hidroxiftalimida no líquido iônico utilizando dióxigênio. Usando baixa ou maior concentração de Au-NP em LI ocorreu a oxidação de 1-feniletanol com 100% de seletividade para acetofenona.

## Referências

- [1] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe and M. Baerns, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2004**, *43*, 406.
- [2] a) S. S. Stahl, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2004**, *43*, 3400; b) M. S. Sigman and M. J. Schultz, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2551.
- [3] A. Hanyu, Y. Sakurai, S. Fujibayashi, S. Sakaguchi and Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5659.
- [4] T. Hosokawa, S. Inui and S. I. Murahashi, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1081.
- [5] R.-M. Wang, C.-J. Hao, Y.-P. Wang and S.-B. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *147*, 173.
- [6] L. Menini, M. C. Pereira, L. A. Parreira, J. D. Fabris and E. V. Gusevskaya, *J. Catal.* **2008**, *254*, 355.
- [7] M. K. Lajunen, T. Maunula and A. M. P. Koskinen, *Tetrahedron.* **2000**, *56*, 8167.
- [8] M. Madhava Reddy, T. Punniyamurthy and J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 159.
- [9] F. Silva, M. Jacinto, R. Landers and L. Rossi, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 432.
- [10] C. Yin, Z. Yang, B. Li, F. Zhang, J. Wang and E. Ou, *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 440.
- [11] a) T. Punniyamurthy, S. Velusamy and J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329; b) V. Weidmann and W. Maison, *Synthesis* **2013**, *45*, 2201.
- [12] J. P. Collman, M. Kubota and J. W. Hosking, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4809.
- [13] C. Dudley and G. Read, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 5273.
- [14] V. P. Kurkov, J. Z. Pasky and J. B. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4743.
- [15] A. Fusi, R. Ugo, F. Fox, A. Pasini and S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 417.
- [16] I. Y. Skobelev, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, A. B. Sorokin and O. A. Kholdeeva, *Kinetics and Catalysis* **2013**, *54*, 607.
- [17] I. Y. Skobelev, A. B. Sorokin, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin and O. A. Kholdeeva, *J. Catal.* **2013**, *298*, 61.

- [18] E. R. Birnbaum, M. W. Grinstaff, J. A. Labinger, J. E. Bercaw and H. B. Gray, *J. Mol. Catal. A: Chemical*. **1995**, *104*, L119.
- [19] X. Yun, X. Hu, Z. Jin, J. Hu, C. Yan, J. Yao and H. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *327*, 25.
- [20] D. Jiang, T. Mallat, D. M. Meier, A. Urakawa and A. Baiker, *J. Catal.* **2010**, *270*, 26.
- [21] E. Fritz-Langhals and B. Kunath, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5955.
- [22] M. L. Niku-Paavola and L. Viikari, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2000**, *10*, 435.
- [23] a) J. Onken and R. G. Berger, *J. Biotechnol.* **1999**, *69*, 163; b) A. Rickert, V. Krombach, O. Hamers, H. Zorn and W. Maison, *Green Chem.* **2012**, *14*, 639; c) U. Krings, N. Lehnert, M. A. Fraatz, B. r. Hardebusch, H. Zorn and R. G. Berger, *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 9944.
- [24] J. E. Lyons, P. E. Ellis and H. K. Myers, *J. Catal.* **1995**, *155*, 59.
- [25] a) F. Cavani and F. Trifirò, *Appl. Catal. A: General* **1992**, *88*, 115; b) M. Abon, K. E. Bere, A. Tuel and P. Delichere, *J. Catal.* **1995**, *156*, 28.
- [26] Z. Zhao, Y. Yamada, A. Ueda, H. Sakurai and T. Kobayashi, *Appl. Catal. A: General*. **2000**, *196*, 37.
- [27] a) H. Jiang, W. Lu and H. Wan, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 29; b) J. H. Holles, C. J. Dillon, J. A. Labinger and M. E. Davis, *J. Catal.* **2003**, *218*, 42.
- [28] K. Zhu, J. Hu and R. Richards, *Catal. Lett.* **2005**, *100*, 195.
- [29] H. Tsunoyama, Y. Liu, T. Akita, N. Ichikuni, H. Sakurai, S. Xie and T. Tsukuda, *Catal. Surv. Asia* **2011**, *15*, 230.
- [30] P. Wu, Z. Xiong, K. P. Loh and X. S. Zhao, *Catal. Sci. & Tech.* **2011**, *1*, 285.
- [31] Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, S. Xie and T. Tsukuda, *ACS Catalysis* **2010**, *1*, 2.
- [32] J. Long, H. Liu, S. Wu, S. Liao and Y. Li, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 647.
- [33] C. Wang, L. Chen and Z. Qi, *Catal. Sci. & Tech.* **2013**, *3*, 1123.
- [34] K. Machado, P. B. Tavares and G. S. Mishra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *383–384*, 159.
- [35] J. Dupont, R. F. de Souza and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

- [36] a) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263; b) K. M. Dieter, C. J. Dymek, N. E. Heimer, J. W. Rovang and J. S. Wilkes, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2722; c) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965; d) P. Verdía, M. Hernaiz, E. J. González, E. A. Macedo, J. Salgado and E. Tojo, *J. Chem. Therm.* **2014**, *69*, 19; e) U. Domańska, K. Walczak and M. Zawadzki, *J. Chem. Therm.* **2014**, *69*, 27.
- [37] J. G. Huddleston and R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 1765.
- [38] a) M. J. Earle, P. B. McCormac and K. R. Seddon, *Green Chem.* **2000**, *2*, 261; b) M. J. Earle, P. B. McCormac and K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **1998**, 2245; c) J. R. Harjani, S. J. Nara and M. M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1979; d) J. Peng and Y. Deng, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5917.
- [39] a) N. Karimi, H. Oskooi, M. Heravi, M. Saeedi, M. Zakeri and N. Tavakoli, *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 321; b) D. Crofts, P. J. Dyson, K. M. Sanderson, N. Srinivasan and T. Welton, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 292.
- [40] C. J. Adams, M. J. Earle and K. R. Seddon, *Green Chem.* **2000**, *2*, 21.
- [41] A. Noda and M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1265.
- [42] A. Berthod, L. He and D. W. Armstrong, *Chromatographia* **2001**, *53*, 63.
- [43] a) D. F. Izquierdo, J. M. Bernal, M. I. Burguete, E. Garcia-Verdugo, P. Lozano and S. V. Luis, *RSC Advances* **2013**, *3*, 13123; b) J. Song, B. Zhang, J. Shi, H. Fan, J. Ma, Y. Yang and B. Han, *RSC Advances* **2013**, *3*, 20085.
- [44] C. Ye, W. Liu, Y. Chen and L. Yu, *Chem. Commun.* **2001**, 2244.
- [45] a) C. Liu, J. Han and J. Wang, *Synlett* **2007**, *2007*, 0643; b) M. Rong, C. Liu, J. Han, W. Sheng, Y. Zhang and H. Wang, *Catal. Lett.* **2008**, *125*, 52.
- [46] H. Sun, K. Harms and J. Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9550.
- [47] P. Karthikeyan, S. A. Aswar, P. N. Muskawar, P. R. Bhagat and S. S. Kumar, *Catal. Commun.* **2012**, *26*, 189.
- [48] W. Guan, C. Wang, X. Yun, X. Hu, Y. Wang and H. Li, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1979.

- [49] D. Ramakrishna and B. R. Bhat, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 155.
- [50] L. Chen, T. Zhou, L. Chen, Y. Ye, Z. Qi, H. Freund and K. Sundmacher, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9354.
- [51] L. Chen, L. Chen, Y. Ye, Z. Qi, H. Freund and K. Sundmacher, *Catal. Commun.* **2012**, *28*, 143.
- [52] D. Ramakrishna, B. R. Bhat and R. Karvembu, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 498.
- [53] A. MacLennan, A. Banerjee and R. W. J. Scott, *Catal. Today.* **2013**, *207*, 170.
- [54] H. Hosseini-Monfared, H. Meyer and C. Janiak, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *372*, 72.

# Capítulo 2

**Nanomateriais TiO<sub>2</sub>: Catalisadores Altamente Ativos para a  
Oxidação de Hidrocarbonetos**



## **Resumo**

Nanomateriais  $\text{TiO}_2$  (nanopartículas, nanotubos e nanofibras) são ativos e seletivos catalisadores heterogêneos para a oxidação de hidrocarbonetos em condições livres de solventes. Além disso, os resultados apresentados indicam que as atividades não estão apenas relacionadas à área de superfície específica dos catalisadores, mas que também pode ser explicada pelo tipo de estrutura cristalina e a morfologia da superfície. Com efeito, as maiores conversões e seletividade (até 86% e 90%, respectivamente) foram obtidas na oxidação de ciclohexeno, utilizando  $\text{TiO}_2$  rútilo. É interessante constatar que estes sistemas catalíticos eficientes não requerem a presença de metais nobres para alcançar atividades significativas.

## 2.1. Introdução

Oxidação seletiva de hidrocarbonetos por oxigênio do ar/molecular é um processo importante na indústria química e proporciona uma via mais verde para a síntese de alguns produtos de química fina e intermediários. A oxidação aeróbica de hidrocarbonetos é um processo comercial importante para os compostos que contenham oxigênio, tais como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e epóxidos.<sup>[1]</sup> No entanto, as condições de reação são geralmente duras, as misturas de reagentes são corrosivas (incluindo  $\text{Br}^-$  ou  $\text{Cl}^-$ ) e as reações são frequentemente não seletivas. Elas também geram resíduos ambientalmente perigosos. Em geral, baixas seletividades são observadas em reações de oxidação, que podem ser relacionados com a formação de produtos indesejáveis, devido à fácil superoxidação de carbonilos e álcoois. Ao evitar tal superoxidação, as conversões são frequentemente baixas, o que representa uma séria desvantagem. Assim, a transformação seletiva de hidrocarbonetos, especialmente os hidrocarbonetos saturados, tais como alcanos para compostos oxigenados valiosos, é uma área importante na indústria química. Exemplo disto é a oxidação de ciclohexano a ciclohexanona e ciclohexanol, amplamente utilizada na produção de ácido adípico e de caprolactama, ambos intermediários de nylon-6, fibras, aditivos alimentares, plastificantes e polímeros de nylon-66.<sup>[2]</sup> Industrialmente, o ciclohexano é oxidado no ar (15 atm) a 160 °C, na presença de naftenato de cobalto como um catalisador homogêneo, resultando em ciclohexanona e ciclohexanol com seletividade (80%), porém uma baixa conversão (1-10%).<sup>[3]</sup> Nanomateriais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,<sup>[4]</sup> nanopartículas Au suportadas em sólidos porosos como Au/MCM-41<sup>[5]</sup> também têm sido estudados para a oxidação de ciclohexano. Recentemente, a oxidação aeróbica de ciclohexano foi realizada utilizando

um catalisador suportado de cobalto tetra (4-carboxi) phenylporphyrin sob 0,9 MPa e 150 °C.<sup>[6]</sup> Por outro lado, a transformação aeróbia catalítica de alcenos de valor acrescentado em derivados oxigenados é ainda um desafio em processos químicos modernos.

Oxidação alílica de alcenos é um processo atraente para a produção de álcoois e cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados, intermediários para a síntese de medicamentos e pesticidas. Os produtos derivados da cetona, em particular, são muito desejados devido à presença do grupo carbonilo, que é atrativo para as reações de adição.<sup>[7]</sup> A oxidação livre de solvente de ciclohexeno sobre catalisadores que suportam ouro Au/OMS-2 e Au/La-OMS-2 com o oxigênio molecular tem sido relatada com menos de 50% de conversão total.<sup>[8]</sup> Ti contendo sílica mesoporosa também foi analisada para a oxidação de alcenos.<sup>[9]</sup> Recentemente, um catalisador a base de óxido de paládio foi aplicado para a oxidação alílica de ciclohexeno, com *t*-BuOOH em acetonitrila atingindo alta conversão e seletividade para ciclohexenona.<sup>[10]</sup> Oxidação de tolueno foi também demonstrada, catalisada por nanopartículas de Au-Pd suportado em carbono ou TiO<sub>2</sub> em condições livres de solvente.<sup>[11]</sup> Na maioria dos casos, o dióxido de titânio tem sido usado apenas como um suporte para os metais nobres ou óxidos ativos em reações de oxidação, mas não como um catalisador.<sup>[12]</sup> Além disso, o TiO<sub>2</sub> foi largamente utilizado em oxidações fotocatalíticas de vários compostos.<sup>[13]</sup>

Para um sistema mais ecológico, é desejável desenvolver um catalisador simples, altamente ativo e reutilizável com a capacidade de oxidar os hidrocarbonetos sob condições moderadas. Nós demonstramos aqui que os nanomateriais de TiO<sub>2</sub>, tais como nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (NPs), nanofibras (NFs) e nanotubos (NTs), são catalisadores efetivos para a oxidação alílica seletiva de diferentes cicloalcenos, bem como para a

oxidação de ciclohexano. Estes sistemas catalíticos exibem uma atividade muito alta e seletividade para a oxidação de ciclohexeno, 1,5-ciclo-octadieno, indano e ciclohexano utilizando oxigênio molecular.

## 2.2. Procedimentos experimentais

TiCl<sub>4</sub>, ciclohexeno, ciclohexano, indano, e 1,5-ciclo-octadieno foram comprados de Sigma Aldrich. TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) foi comprado de AEROXIDE. 1-*n*-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato (BMI-BF<sub>4</sub>) líquido iônico foi preparado a partir de procedimento bem descrito na literatura.<sup>[14]</sup>

### 2.2.1. Síntese de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> NPs foram preparados de acordo com um método descrito.<sup>[15]</sup> Em um tubo de Schlenck, 0,5 mL de TiCl<sub>4</sub> foi misturado com 5 mL de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato líquido iônico sob atmosfera de argônio. A mistura foi agitada durante 10 minutos à temperatura ambiente e 1 mL de água desionizada foi adicionado lentamente. A mistura de reação foi agitada a 80 °C. Após 12 h, 20 mL de água foram adicionados para reduzir a viscosidade do líquido iônico. As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> produzidas foram coletadas por centrifugação e lavadas com acetonitrila (8x25 mL) e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5x25 mL). Em seguida, o produto foi secado a 100 °C durante 24 h sob vácuo.

### 2.2.2. Síntese de nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Um método hidrotérmico amplamente conhecido foi utilizado para a preparação de nanotubos de TiO<sub>2</sub> (NTs).<sup>[16]</sup> Em um procedimento típico, TiO<sub>2</sub> P25 comercial (1,0 g) foi colocada em uma autoclave, enchendo-se com 100 mL de solução 10 M de NaOH. Em seguida, a autoclave foi mantida a 110 °C sob pressão autógena, durante 24 horas, sob agitação vigorosa. O produto branco resultante foi resfriado, filtrado e lavado com água desionizada até a neutralidade. Então, o produto foi lavado em solução de pH-1,6 ajuste

com HCl e, em seguida, lavou-se novamente com água desionizada até pH-7. Finalmente, o produto branco foi secado a 100 °C, sob vácuo.

### **2.2.3. Síntese de nanofibras de TiO<sub>2</sub>**

Nanofibras de TiO<sub>2</sub> (NFS) também foram preparadas usando autoclave pelo método hidrotérmico.<sup>[17]</sup> Em uma autoclave, TiO<sub>2</sub> P25 comercial (1,0 g) foi colocada e encheu-se com 100 mL de solução 10 M de NaOH. A autoclave foi mantida a 180 °C sob pressão autógena durante 24 horas, sob agitação vigorosa. O produto branco resultante foi neutralizado, lavado e secado tal como descrito para o TiO<sub>2</sub> NTs.

## **2.3. Caracterização de nanomateriais**

### **2.3.1. Difração de raios-x**

Experimentos de raio difração de x (XRD) foram realizados em um difratômetro D/max-3B com radiação Cu Ka. Os exames foram feitos no 2 $\theta$  intervalo 0-6° com velocidade de varredura de 0,5°/min (difração de baixo ângulo), e no 2 $\theta$  intervalo 20-70° com velocidade de varredura de 10°/min (difração de alto ângulo).

### **2.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão**

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi medida em um JEOL JEM 1200 EXII 120 kV operando a 80 kV.

### **2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi gravada em JEOL JSM 5800 a 20 kV,

equipado com um detector de EDS.

#### **2.3.4. Análise Brunauer-Emmett-Teller**

A área de superfície do catalisador foi medida usando o método de (adsorção de N<sub>2</sub>) de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com um aparelho de Gemini (Micromeritics Instrument Corporation 2010).

#### **2.3.5. Infravermelho por transformada de Fourier**

Foi registrado infravermelho por transformada de Fourier (FTIV) à temperatura ambiente em um espectrômetro ABB FTIV galáctico equipado com detector MCT criogênico, com o compartimento da amostra modificado para acomodar a cabeça criogênica; aquisições 128 (gravados em resolução de 4 cm<sup>-1</sup>) foram tipicamente **medidas** para cada espectro.

#### **2.3.6. Espectroscopia Raman**

Medidas Raman foram realizadas utilizando equipamentos de fabricação caseira composta por um espectrômetro iHR 320 Symphony-Jobin Yvon contendo um detector CCD (refrigerado por líquido N<sub>2</sub>) e um feixe de laser HeNe (632,8 nm, 10 mW, 2-3 μ m de diâmetro, com reflexão geométrica). Um filtro de Super Notch foi utilizado a fim de eliminar a dispersão de Rayleigh.

### **2.3.7. Análise quimisorção**

Análise quimisorção foi registrada usando o equipamento Micromeritics ASAP 2020. A quantidade desejada da amostra (113-157 mg) foi colocada em um tubo de vidro de tipo-U. O procedimento de quimisorção começa com um pré-tratamento baseado nas seguintes etapas: i) evacuação (110 °C, 60 min, preencher com He); ii) evacuação (200 °C, 120 min); iii) evacuação (35 °C, 10 min); iv) teste de vazamento (35 °C, 1 min); e v) evacuação (25 °C, 20 min). Em seguida, a análise começa a 25 °C, 250 min na presença de CO.

## **2.4. Reações catalíticas de oxidação aeróbica**

### **2.4.1. Oxidação alílica de ciclohexeno**

As reações catalíticas foram realizadas em um reator Fischer-Porter, pressurizado a uma pressão desejada de O<sub>2</sub>. Para cada reação, o reator gás foi carregado com 25 mg de catalisador (0,31 mmol) e 12,30 mmol de alceno. A temperatura foi mantida a 75 °C. O reator foi enchido com O<sub>2</sub> com pressão de 4 bar e a reação foi conduzida com agitação magnética (700 rpm). Após 16 horas, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e então despressurizado. A conversão e a seletividade foram calculadas com base na área dos picos de CG calibrada com um padrão interno (*n*-undecano). A validade de identificação e quantificação do pico CG foi verificada por meio da comparação dos espectros de massa e tempo de retenção cromatográfica do gás com os dos compostos autênticos.



#### **2.4.2. Oxidação alílica de 1,5-ciclo-octadieno**

No reator de Fischer-Porter, 25 mg de catalisador (0,31 mmol) foram adicionados e encheu-se com 6,94 mmol de substrato. A mistura foi agitada durante 10 minutos sob temperatura ambiente e o reator foi carregado com O<sub>2</sub> (5 bar). O reator foi mergulhado em um banho de óleo de silicone, mantido a 100 °C, e então agitou-se a mistura de reação a 700 rpm. Após 19 horas, o reator foi resfriado à temperatura ambiente. Os produtos foram analisados quantitativamente e confirmados por CG e CG-MS.

#### **2.4.3. Oxidação alílica de indano**

Em um reator Fischer-Porter de aço, 25 mg de catalisador (0,31 mmol) foram adicionados e preenchido com 8,47 mmol de substrato. A mistura foi agitada durante 10 minutos à temperatura ambiente e o reator foi carregado com O<sub>2</sub> (5 bar). O reator foi mergulhado em um banho de óleo de silicone que foi mantido a 100 °C e agitou-se a mistura de reação a 700 rpm. Após 17 horas, o reator foi resfriado, os produtos foram analisados quantitativamente e confirmados por CG e CG-MS.

#### **2.4.4. A oxidação de ciclohexano**

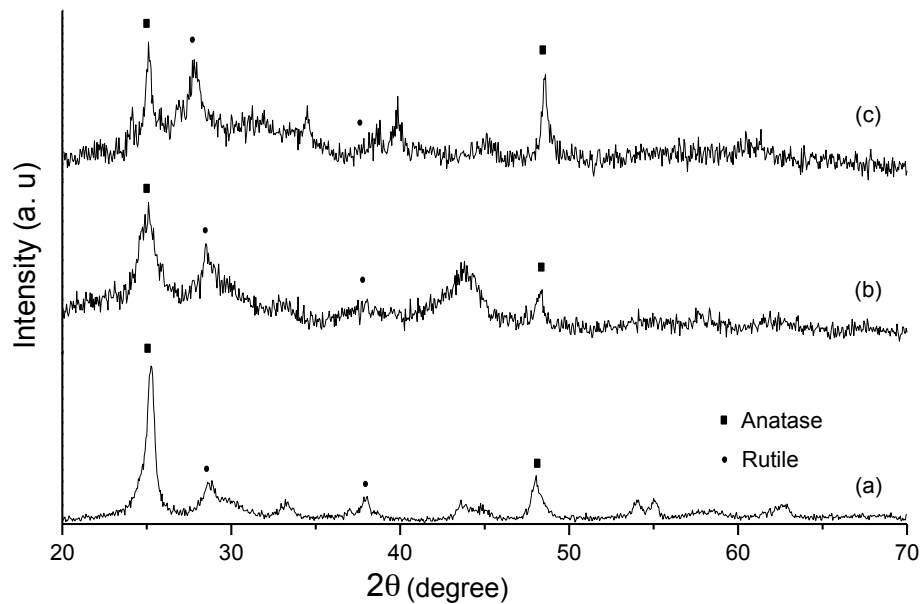
A oxidação de ciclohexano foi também realizada em um reator de Fischer-Porter, preenchido com 6 mg de catalisador (0,075 mmol), 7,15 mmol de ciclohexano, agitando-se à temperatura ambiente durante 20 minutos. Em seguida, 0,67 mmol TBHP (terc-butil-hidroperóxido) foi adicionado e o reator foi preenchido com 5 bar de O<sub>2</sub>. O sistema foi aquecido à 100 °C com uma velocidade de agitação de 700 rpm. Após 4 horas, o reator

foi resfriado à 25 °C. Os produtos foram analisados quantitativamente e confirmados por compostos autênticos usando CG e CG-MS

## 2.5. Resultados e Discussão

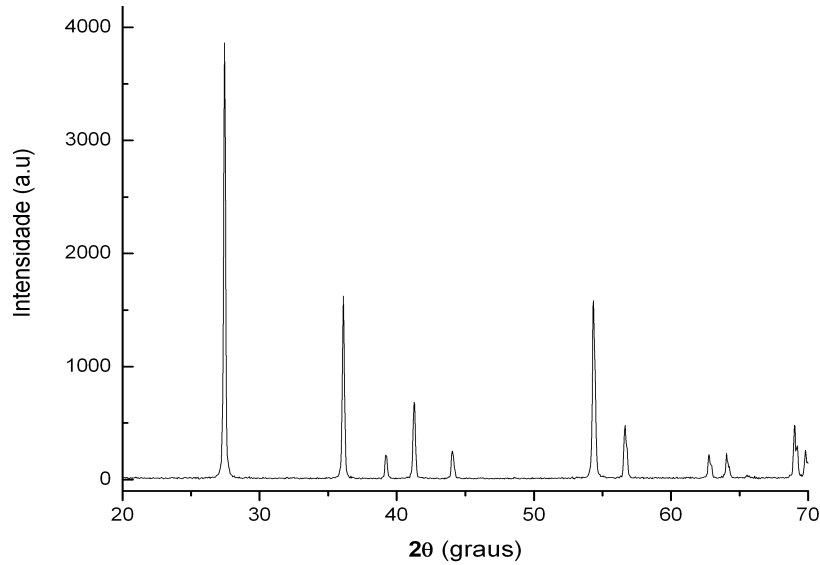
### 2.5.1. Difração de raio-x pelo método de pó (DRX)

A cristalinidade de nanomateriais de TiO<sub>2</sub> com difração de raios-X (Figura 1) mostra a coexistência de fases de anatase (número JCPDS 84-1286) e rutilo (número JCPDS 01-1292).



**Figura 2.1.** DRX de (a) TiO<sub>2</sub> NPs, (b) TiO<sub>2</sub> NTs and (c) TiO<sub>2</sub> NFs.

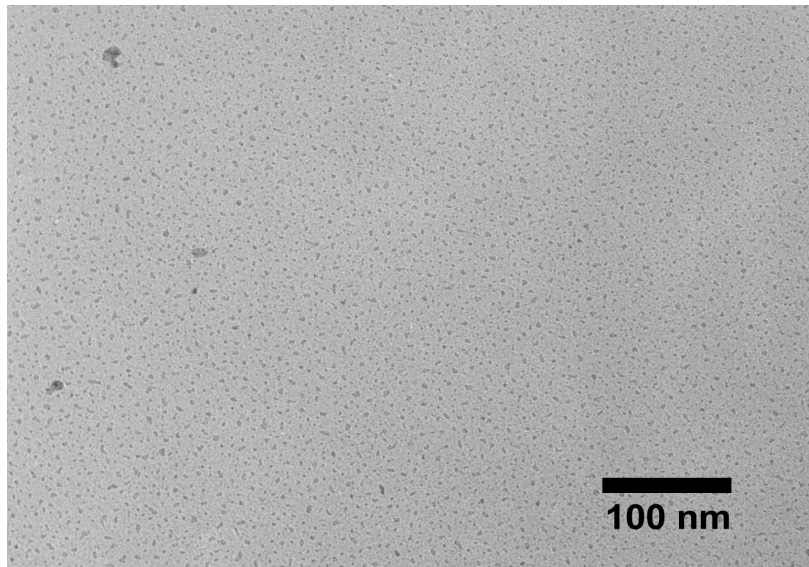
A percentagem de conteúdo anatase e rutilo foi determinada por DRX, utilizando-se um método anteriormente relatado.<sup>[18]</sup> Observou-se que o TiO<sub>2</sub> P25 continha 81:19, TiO<sub>2</sub> NPs 73:27, 52:48 NTs TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> NFs 47:53 razão de anatase/rutilo. TiO<sub>2</sub> contendo rutilo puro foi sintetizado por calcinação de TiO<sub>2</sub> P25 à 900 °C durante 3 h, o que foi confirmado por XRD (Figura 2.2).



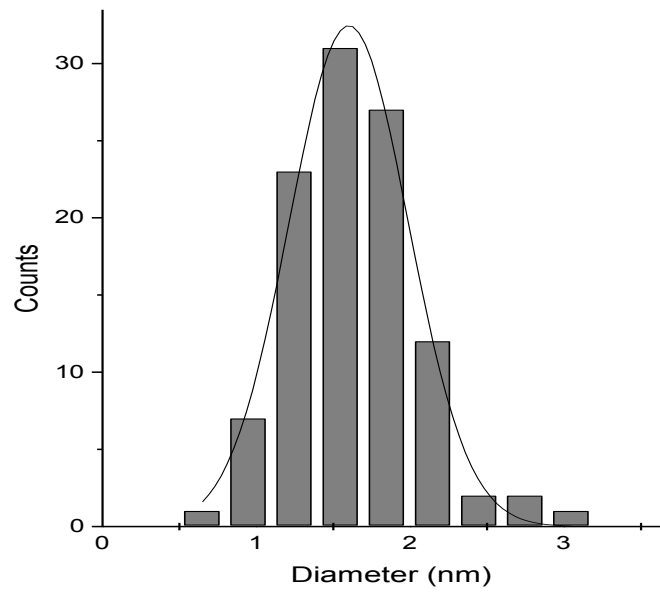
**Figura 2.2.** XRD do TiO<sub>2</sub> P25 contendo fase rutilo.

### 2.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

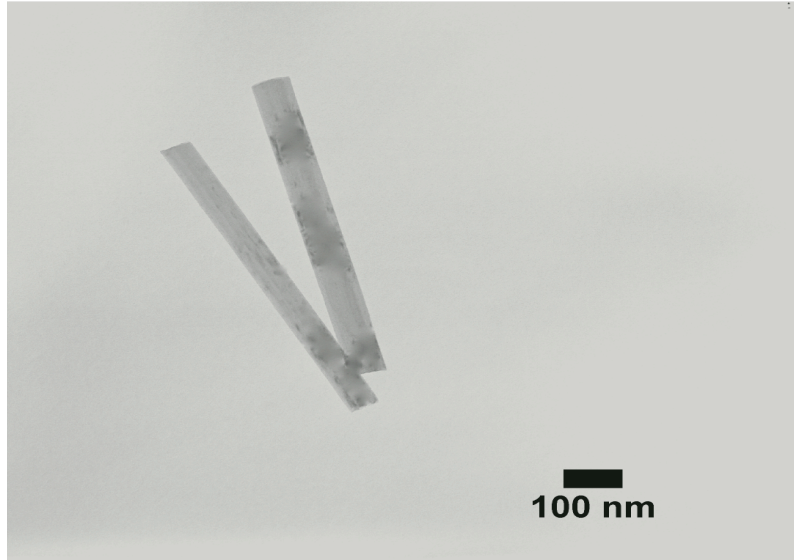
A análise MET demonstrou (Figure 2.3-2.4) uma distribuição de tamanho monomodal para TiO<sub>2</sub> NPs com um diâmetro médio de  $1,6 \pm 0,4$  nm. No caso de NTs, um diâmetro médio foi calculado em  $60,5 \pm 7,0$  nm, enquanto que, para a NFs, este era de  $138,3 \pm 1,2$  nm (Figura 2.3-2.6).



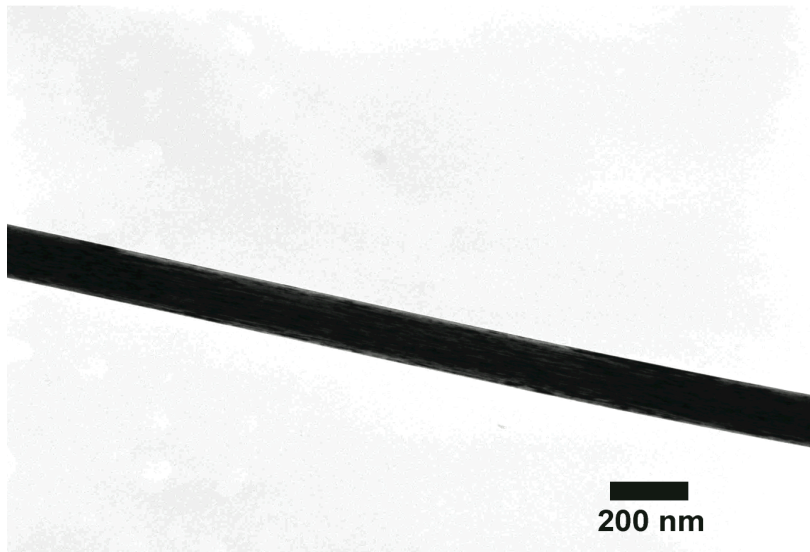
**Figura 2.3.** MET micrografia mostra TiO<sub>2</sub> NPs.



**Figura 2.4.** Histograma mostra a distribuição de tamanho de TiO<sub>2</sub> NPs.



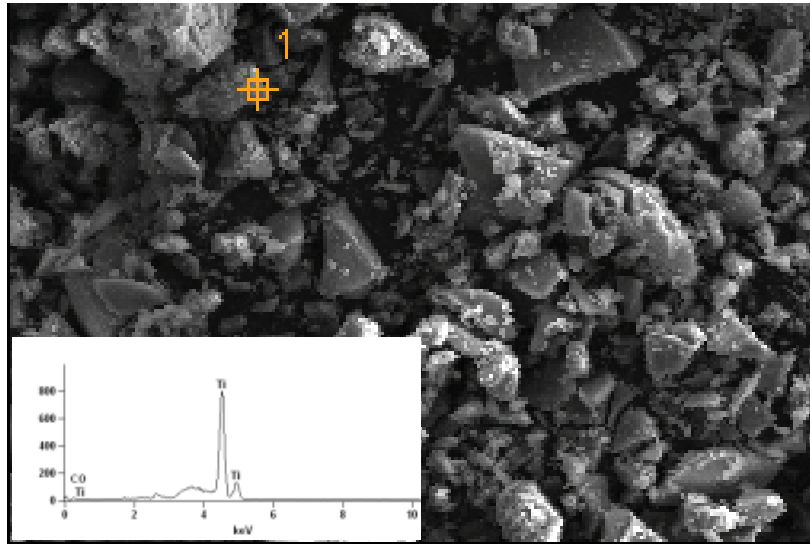
**Figura 2.5.** MET micrografia mostra TiO<sub>2</sub> NTs.



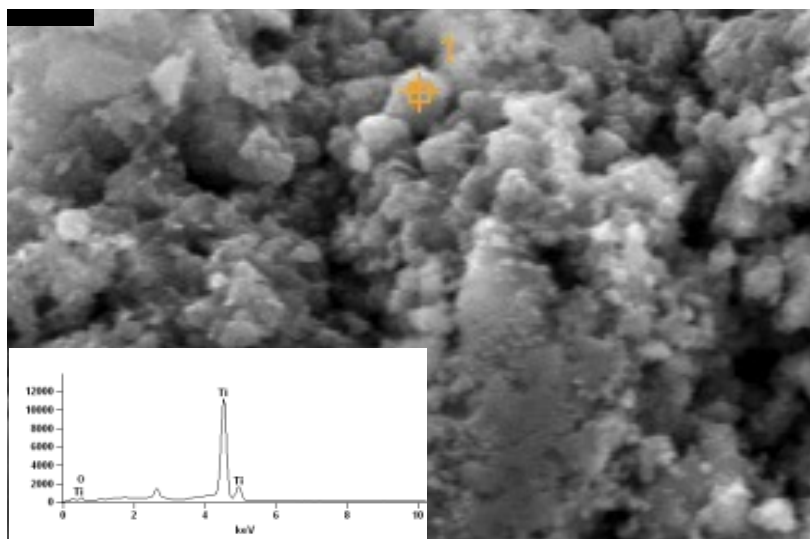
**Figura 2.6.** MET micrografia mostra TiO<sub>2</sub> NFs.

### 2.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

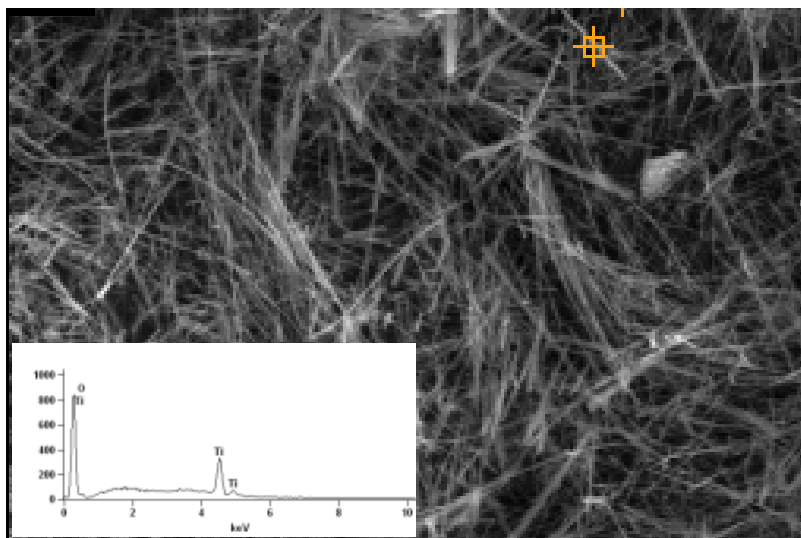
Medidas de MEV-EDS confirmaram a composição química dos nanomateriais  $\text{TiO}_2$ , que consiste principalmente de Ti e O (Figuras 2.7-2.9).



**Figura 2.7.** MEV-EDS imagem de  $\text{TiO}_2$  NPs.



**Figura 2.8.** MEV-EDS imagem de  $\text{TiO}_2$  NTs



**Figura 2.9.** MEV-EDS imagem de TiO<sub>2</sub> NFs.

#### 2.5.4. Análise Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A Tabela 1 descreve as propriedades físico-químicas do TiO<sub>2</sub>, mostrando a área de superfície específica, o tamanho do poro e o volume de poros. TiO<sub>2</sub> NPs têm alta área superficial específica em relação a NTs, TiO<sub>2</sub> NFs e TiO<sub>2</sub> P25.

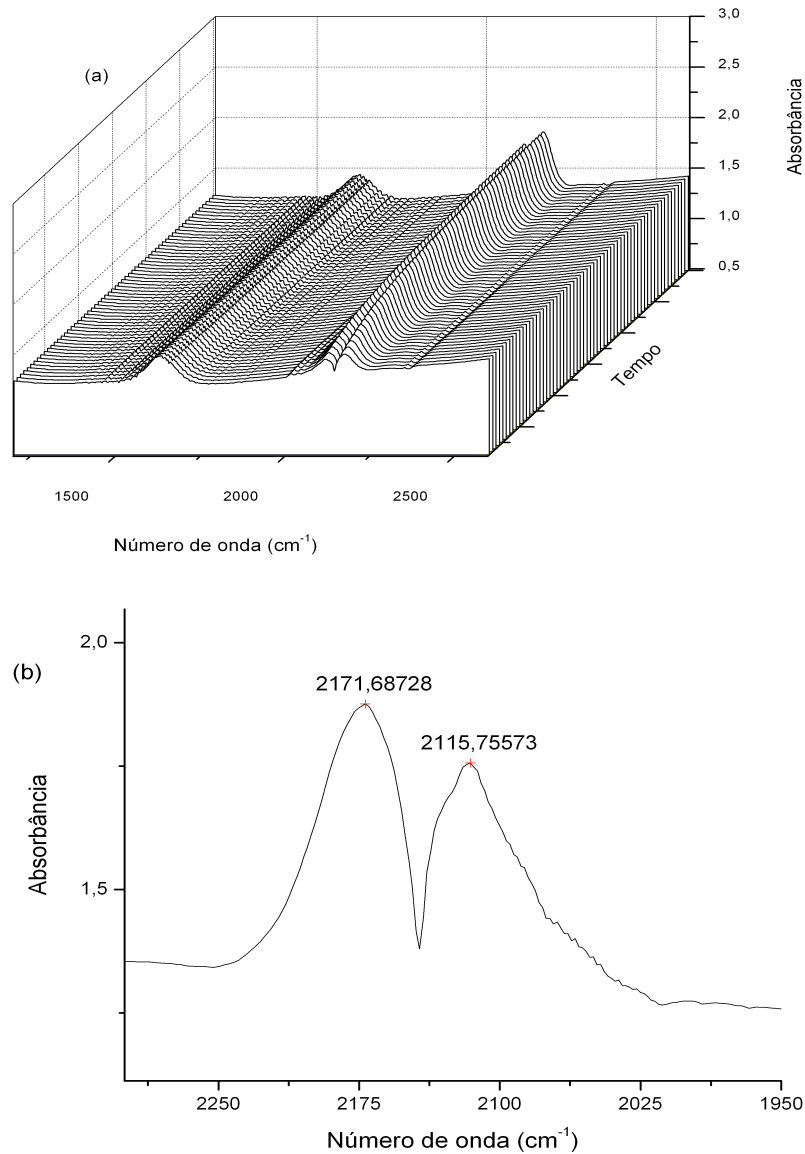
**Tabela 2.1.** Propriedades físico-químicas do TiO<sub>2</sub> nanomateriais.

Material	Área de superfície específica (m <sup>2</sup> /g) <sup>[a]</sup>	Tamanho de poros (nm) <sup>[b]</sup>	Tamanho de poros (nm) <sup>[c]</sup>	volume de poros (cm <sup>3</sup> /g) <sup>[b]</sup>	volume de poros (cm <sup>3</sup> /g) <sup>[c]</sup>
TiO <sub>2</sub> NPs	218.4	6.95	6.67	0.32	0.38
TiO <sub>2</sub> NTs	205.7	14.8	14.4	0.66	0.70
TiO <sub>2</sub> P25	56	17.5	17.5	0.25	0.25
TiO <sub>2</sub> NFs	14.4	11.3	36.7	0.05	0.04

[a] Calculada de sorção nitrogênio utilizando-se o método de BET. [b] Calculada da adsorção da isoterma de sorção nitrogênio utilizando-se o método de BJH. [c] Calculada da dessorção da isotérmica sorção nitrogênio utilizando-se o método de BJH.

### 2.5.5. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIV)

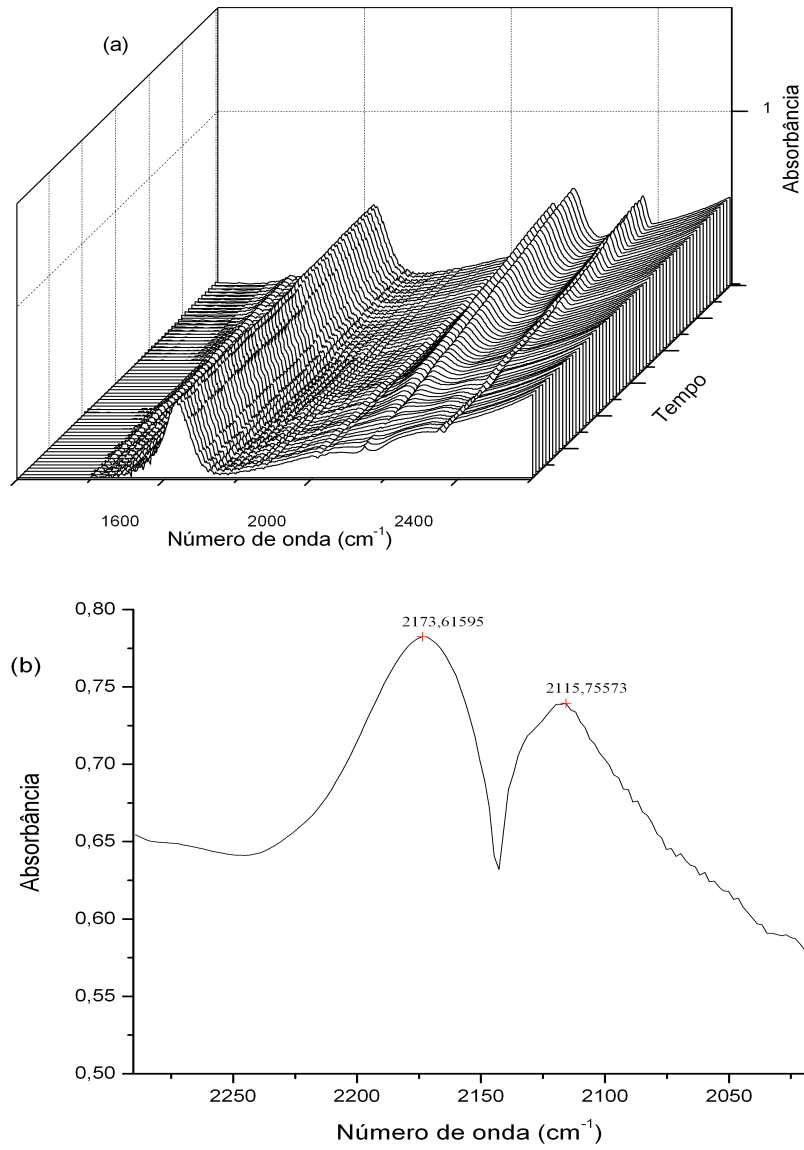
As propriedades de superfície dos nanomateriais também foram avaliadas por FTIV na presença de gás de CO (Figuras 2.10-2.13). Espectros FTIV de CO adsorvido forneceram informações importantes sobre acidez superficial de Lewis dos nanomateriais.



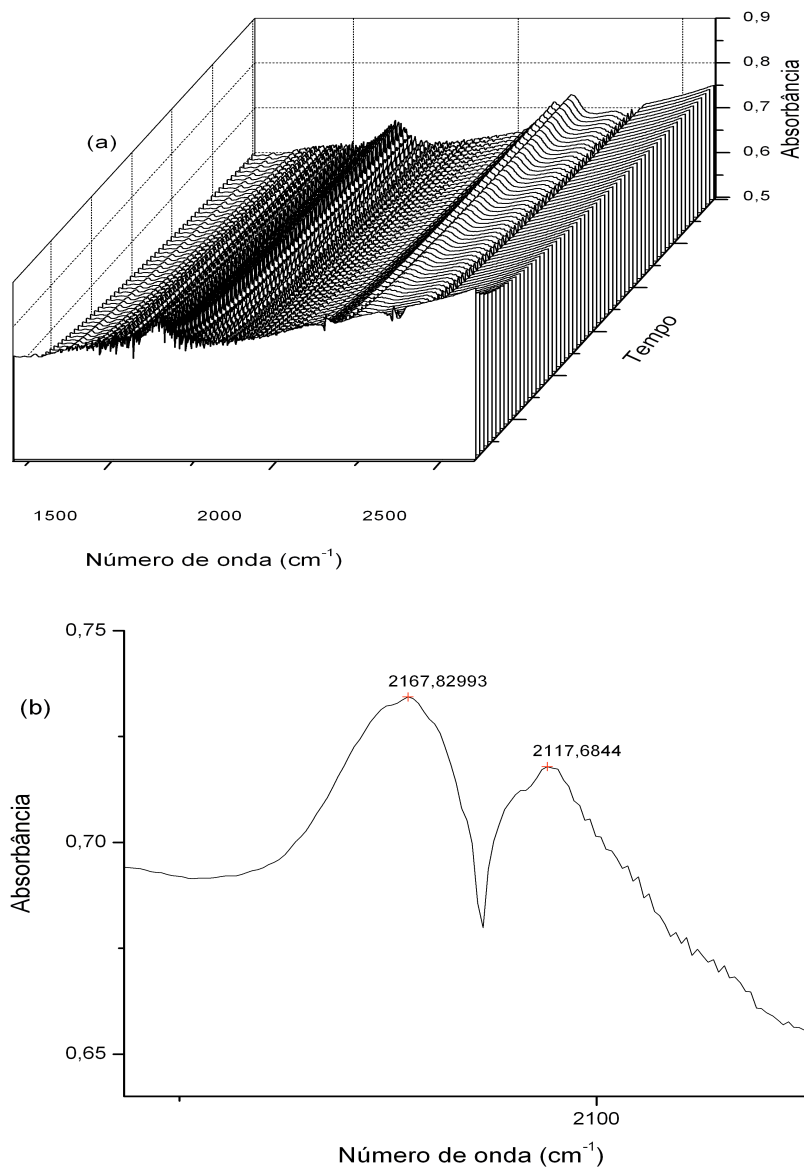
**Figura 2.10.** A análise FTIV do CO adsorção na TiO<sub>2</sub> NPs a 25 °C: (a) a evolução dos sinais ao longo do tempo, (b) região expandida depois de 2,4 h de exposição sob 1 bar de CO.



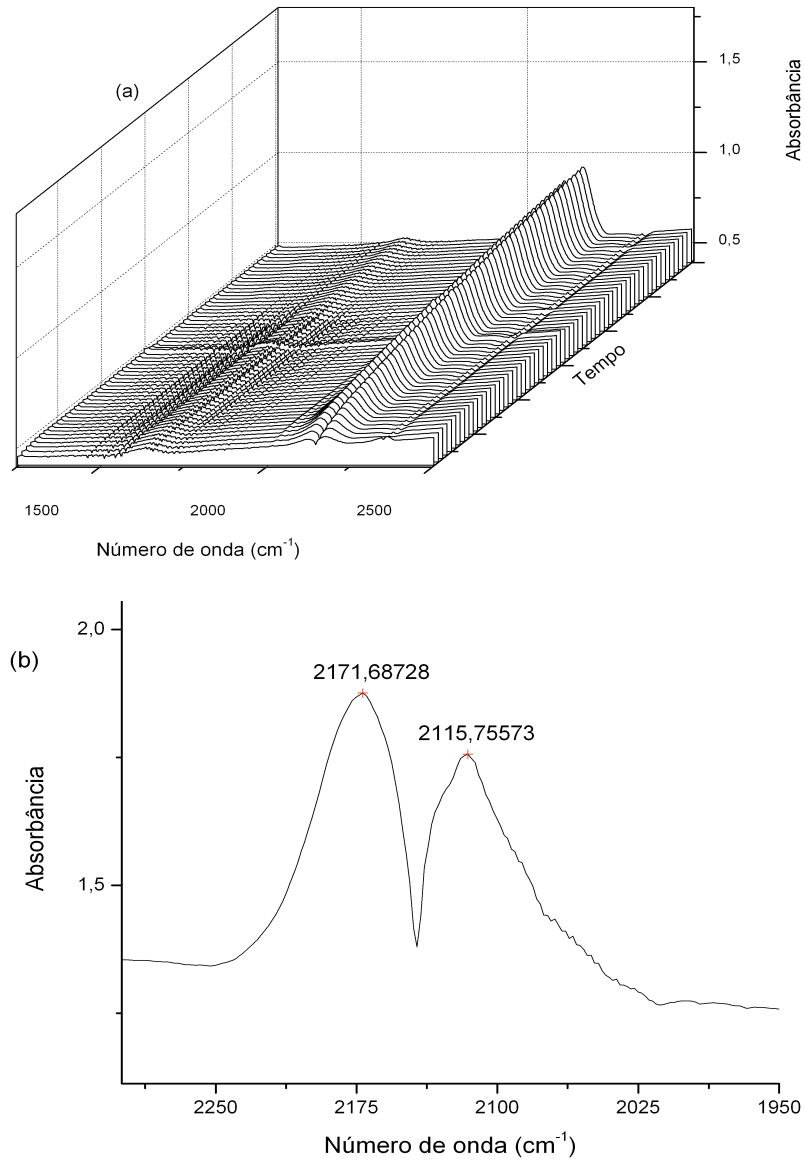
Há uma aceitação geral de que os sítios ácidos de Lewis na fase de anatase, detectados pela absorção de CO, são indicativos da existência de  $Ti^{+4}$  cations. Além disso, demonstrou-se que os  $\alpha$  sítios, os maiores locais electrofílicos, devem ser atribuídos ao cátions de titânio altamente insaturados. Os estudos reportados demonstram que o pico a  $2171\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído a carbonil adsorvido em 5-fold coordenado  $Ti^{+4}$  ( $\alpha$ -sítios), na ausência de água adsorvida.<sup>[19]</sup> Ademais, o  $\nu(CO)$  calculado para frequências (101), (100) e (112) das superfícies de  $TiO_2$  é agrupado em um estreito intervalo de 2185-2175  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[20]</sup> Os presentes resultados obtidos nas medições de adsorção de CO revelaram que o CO coordenou em  $Ti^{+4}$  sítios que estavam presentes nas diferentes faces (2173-2167  $\text{cm}^{-1}$ ). Portanto, é possível presumir que o CO adsorve aos  $TiO_2$   $\alpha$ -sítios e às superfícies relacionadas. Outrossim, a presença de picos característicos (2117-2115  $\text{cm}^{-1}$ ), em todos os materiais, foi atribuída à adsorção nos ions  $Ti^{+3}$ .<sup>[21]</sup>



**Figura 2.11.** A análise FTIV do CO adsorção na TiO<sub>2</sub> NTs a 25 °C: (a) a evolução dos sinais ao longo do tempo, (b) região expandida depois de 2,4 h de exposição sob 1 bar de CO.



**Figura 2.12.** A análise FTIV do CO adsorção na TiO<sub>2</sub> NFs a 25 °C: (a) a evolução dos sinais ao longo do tempo, (b) região expandida depois de 2,4 h de exposição sob 1 bar de CO.



**Figura 2.13.** A análise FTIV do CO adsorção na TiO<sub>2</sub> P25 a 25 °C: (a) a evolução dos sinais ao longo do tempo, (b) região expandida depois de 2,4 h de exposição sob 1 bar de CO.

A concentração de  $\alpha$ -sites foi estimada em 2,33, 2,23, 1,87 e 1,82 sítios por nm<sup>2</sup> para P25 TiO<sub>2</sub>, o NPS, NTS e NFS, respectivamente, após 2.4 horas sob 1 bar CO (Tabela 2.2). A presença do grupo de hidroxila na superfície dos nanomateriais também foi

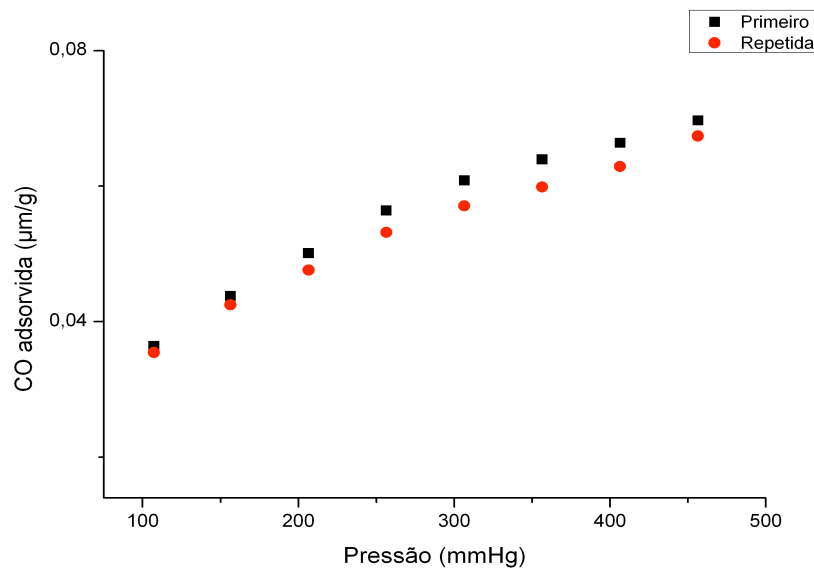
detectada. Com efeito, a banda larga estendendo-se de  $3600\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ , bem como o sinal centrado em  $1620\text{ cm}^{-1}$ , são devidos ao  $\nu(\text{OH})$ , modos perturbados pela ligação de hidrogênio, com o modo  $\delta$  de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvido em  $\text{Ti}^{+4}$ , locais das faces e terraços.<sup>[19, 20c]</sup> Interessantemente, uma experiência de controle demonstrou que as bandas de CO adsorvido desapareceram completamente após a evacuação da amostra.

**Tabela 2.2.** A dependência da posição da banda e intensidade de CO adsorvida nos materiais de  $\text{TiO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  com 1 bar de CO

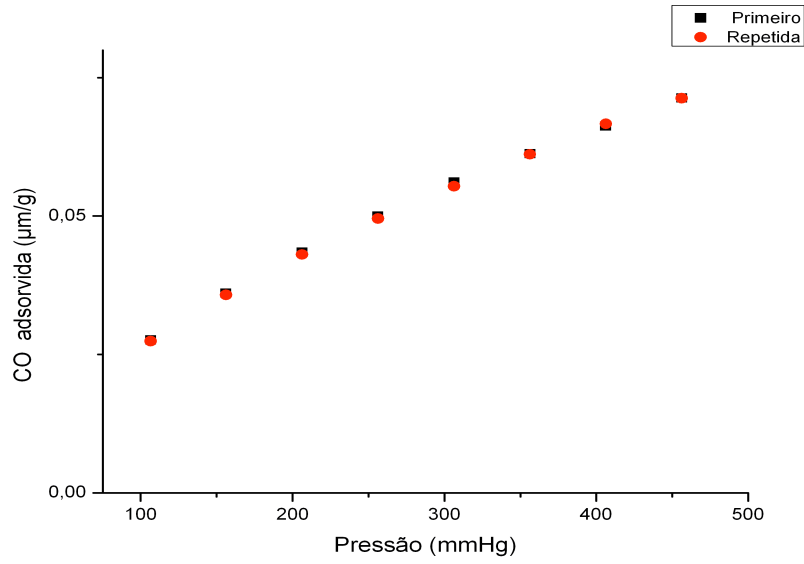
Entrada	Material	CO frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade da banda Integral (a.e.)
1	P25	2171	2.33
2	NPs	2171	2.23
3	NTs	2173	1.87
4	NFs	2167	1.82

### 2.5.5. Análise quimisorção com CO

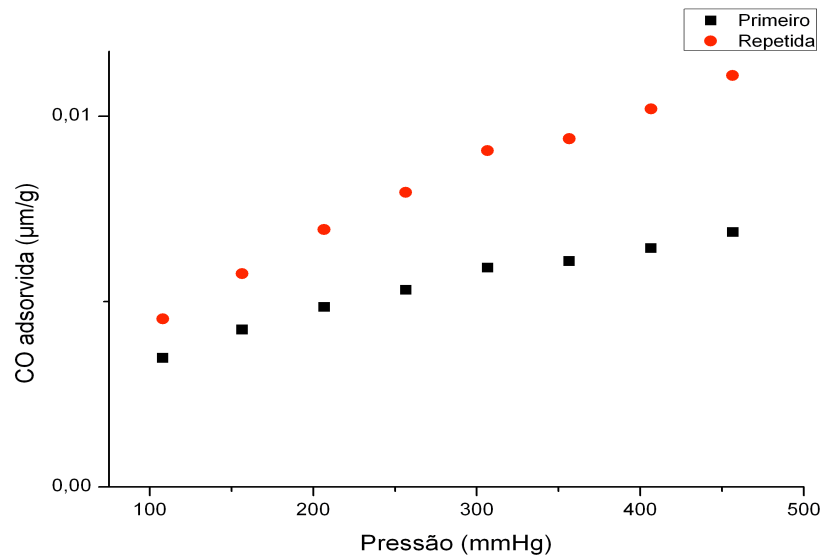
A análise quimisorção revelou que uma quantidade considerável de CO, tal como  $3,21 \pm 1,29 \mu\text{mol/g}$ ,  $1,18 \pm 0,50 \mu\text{mol/g}$ ,  $1,10 \pm 0,16 \mu\text{mol/g}$ , foi quimisorvida nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  NTs, e  $\text{TiO}_2$  P25, respectivamente, enquanto que, no caso de  $\text{TiO}_2$  Ns, uma quantidade insignificante de CO foi quimisorvida (Figuras 2.14-2.17). Assim, a ausência de picos de CO após o vácuo observado pela técnica de infravermelho não significa que não há nenhum CO quimisorvido, mas pode haver limitação devido à pequena quantidade de amostra utilizada nas experiências IV (2-3 mg). Estas observações mostram que o CO é adsorvido fisicamente na superfície de nanomateriais  $\text{TiO}_2$ .



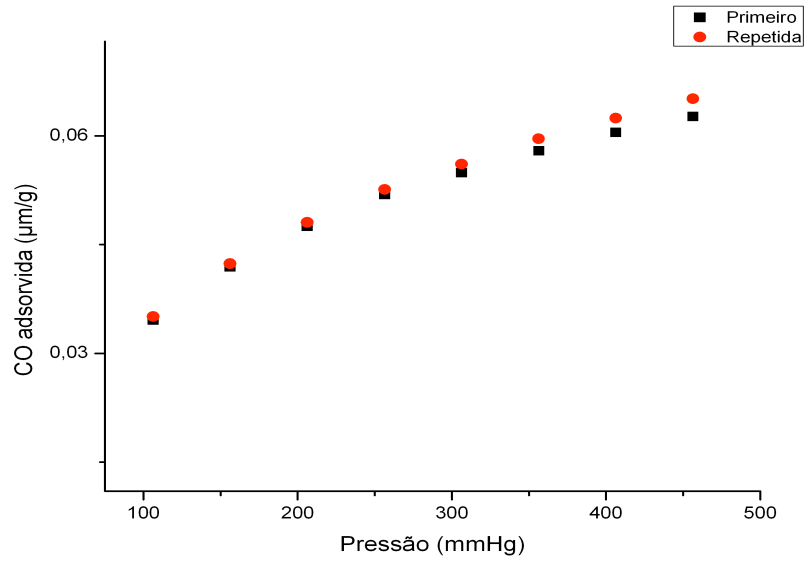
**Figura 2.14.** CO análise quimisorção de  $\text{TiO}_2$  NPs: a) (■) primeira corrida, b) (●) repetida.



**Figura 2.15.** CO análise quimisorção de TiO<sub>2</sub> NTs: a) (■) primeira corrida, b) (●) repetida.



**Figura 2.16.** CO análise quimisorção de TiO<sub>2</sub> NFs: a) (■) primeira corrida, b) (●) repetida.

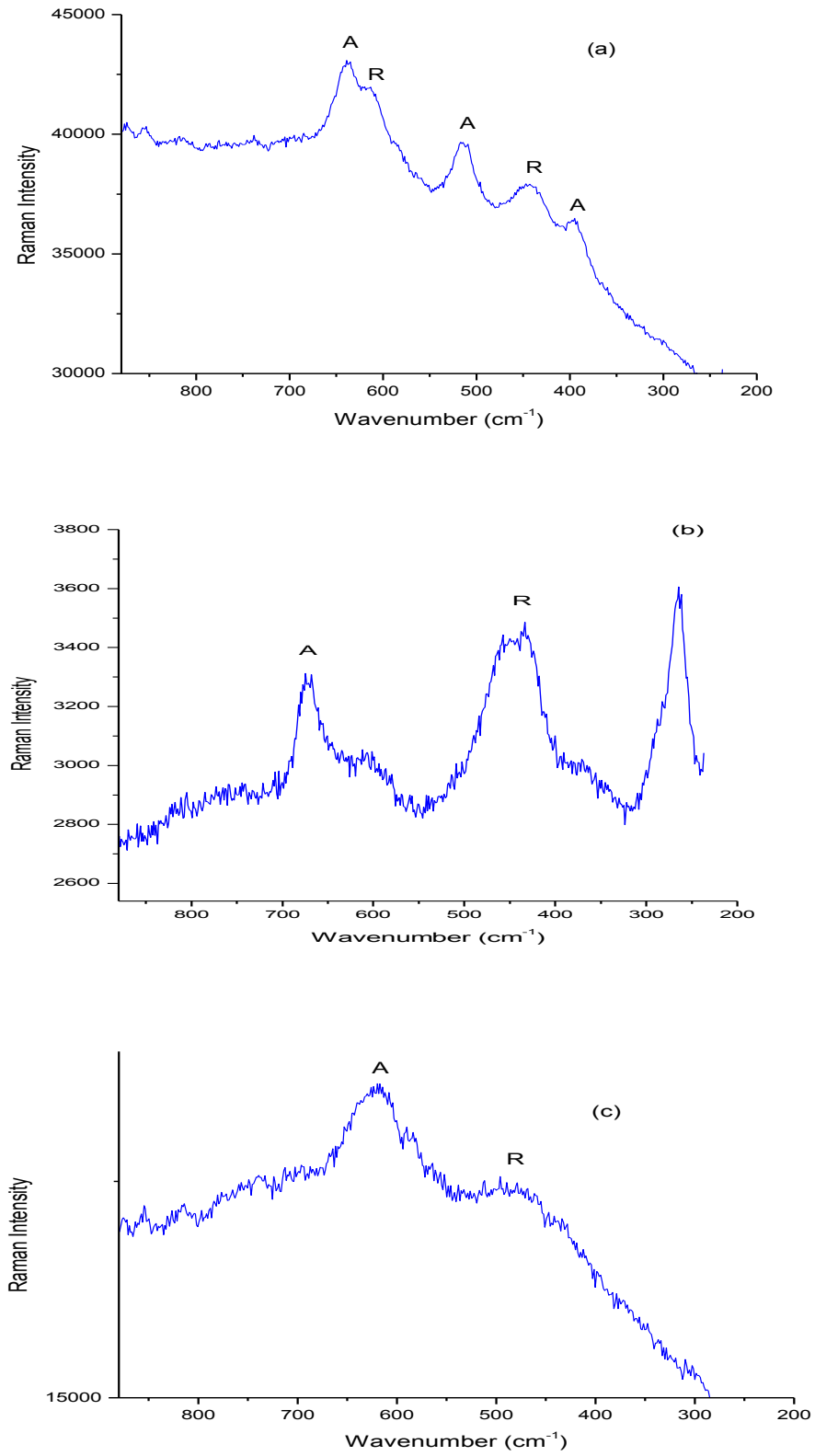


**Figura 2.17.** CO análise quimisorção de TiO<sub>2</sub> P25: a) (■) primeira corrida, b) (●) repetida.

### 2.5.6. A análise Raman

Medidas de Raman dos catalisadores de TiO<sub>2</sub> também revelaram os sinais esperados das fases cristalinas anatase e rutilo, como mostrado na figuras (2.18).



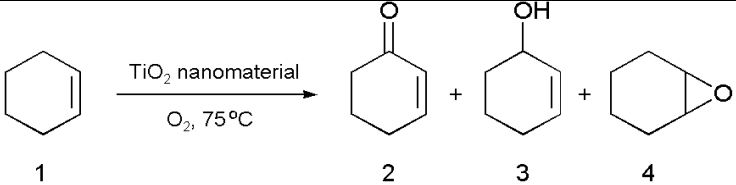


**Figura 2.18.** Análise de Raman: (a) TiO<sub>2</sub> NTs, (b) TiO<sub>2</sub> NFs e (c) TiO<sub>2</sub> NPs. Abreviatura: A= anatase, R= rutilo.

### 2.5.7. Oxidação alílica de ciclohexeno

A oxidação de ciclohexeno em um reator de Fischer-Porter com O<sub>2</sub> a 75 °C, na ausência de um catalisador, não mostrou reação de oxidação. Contudo, verificou-se que nanopartículas de TiO<sub>2</sub> NPs, NFs e NTs promoveram a oxidação de ciclohexeno para se obter ciclohexen-1-ona, ciclohexen-1-ol e óxido de ciclohexeno. Com todos esses catalisadores, não foi observado hidroperóxido de ciclohexeno. Exceto no caso de TiO<sub>2</sub> NPs, a maior seletividade era para o ciclohexen-1-ona (**2**), provavelmente devido à superoxidação rápida do álcool alílico. Geralmente, a atividade catalítica de TiO<sub>2</sub> NFs é ligeiramente superior à dos outros catalisadores (entradas 1-4, Tabela 2.3).

**Tabela 2.3.** Oxidação alílica de ciclohexeno<sup>[a]</sup>

					
			Seletividade (%) <sup>[b]</sup>		
Entrada	Catalisador	Conv.(%) <sup>[b]</sup>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
1	TiO <sub>2</sub> P25	56	62	30	8
2	TiO <sub>2</sub> NPs	58	27	52	21
3	TiO <sub>2</sub> NTs	37	40	29	31
4	TiO <sub>2</sub> NFs	66	49	31	20
5	none	0	0	0	0

[a] As reações foram realizadas com TiO<sub>2</sub> (0.31 mmol) em **1** (12.30 mmol) sob atmosfera de O<sub>2</sub> (4 bar) à 75 °C durante 16 h. [b] Determinada pela cromatografia gás (CG) com *n*-undecano como padrão interno.

No caso da oxidação de ciclohexeno, a quimiosseletividade dos produtos pode ser correlacionada com a química da superfície dos nanomateriais. Tem sido relatado que a

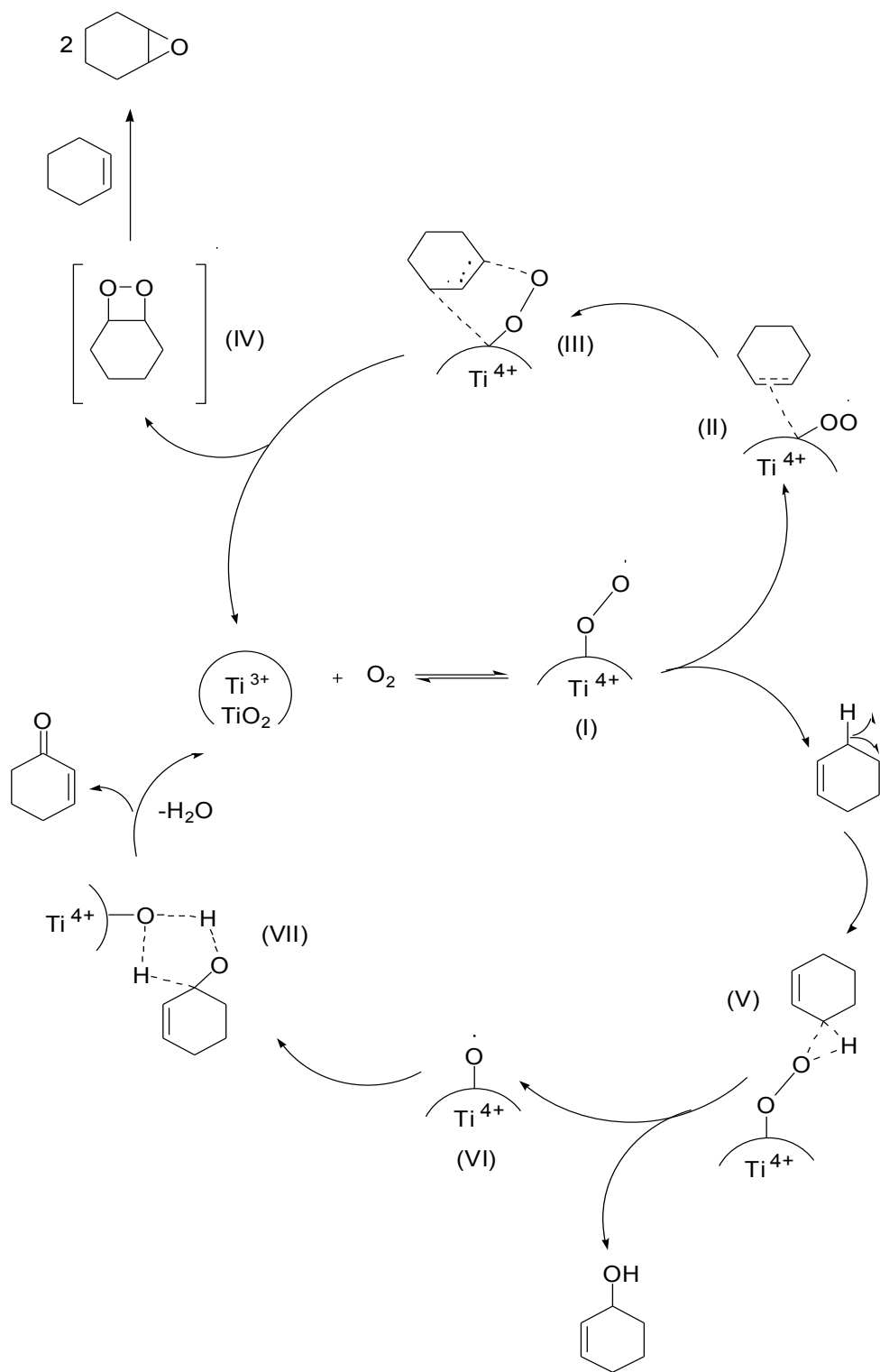
presença de sítios ácidos Lewis é responsável pela ausência de óxido de ciclohexeno, uma vez que estes locais induzem a abertura do anel do epóxido para produtos alílicos.<sup>[22]</sup> Este efeito foi claramente observado no caso do catalisador TiO<sub>2</sub> P25 no qual, devido à presença de uma maior quantidade de sítios acídicos (2,33 sítios por nm<sup>2</sup>) em comparação com outros materiais, foi observada uma pequena formação de produto **4**. Estes sítios ativos são responsáveis pelos produtos alílicos comparativamente mais elevados, como mostrado na Tabela 2.3.

Geralmente, TiO<sub>2</sub> NFs apresentaram resultados ligeiramente superiores como promotores para reações de oxidação em comparação com os outros catalisadores testados. Isto sugere que as atividades não estão apenas relacionadas à área de superfície específica do catalisador. De fato, as atividades catalíticas observadas também podem ser explicadas pelo tipo de estrutura cristalina e a morfologia de superfície encontrada em cada catalisador. Sabe-se que o rutilo é a forma mais estável de TiO<sub>2</sub> em condições ambientais. Anteriormente, simulações atomísticas das estruturas de superfície de polimorfos de TiO<sub>2</sub> revelaram que a fase rutilo contém faces expostas com alta energia em comparação com a anatase. Além disso, as faces expostas rutilo (011) e (111) foram reconhecidas como faces de superfície altamente ativas para o processo de oxidação. Em nosso trabalho, devido à dominância da fase rutilo de TiO<sub>2</sub> NFs (53%), este catalisador tem mostrado atividade mais elevada para as reações de oxidação, em comparação com os outros nanomateriais. Na verdade, a reação de oxidação-cyclohexeno com TiO<sub>2</sub> P25 contendo rutilo puro (preparado a 900 °C durante 3 horas, confirmado por DRX, Figura 2.2), resultou em 86% de conversão, com 90% de seletividade de **2**, 4% de **3** e 6% de **4**.

### 2.5.7.1. Mecanismo de oxidação alílica de ciclohexeno

As reações de oxidação são acreditadas para proceder principalmente via de mecanismos radicais, envolvendo tanto os radicais centrados no carbono e quanto no oxigênio.<sup>[23]</sup> De forma a proporcionar o suporte para este tipo de mecanismo por oxidação alílica de ciclo-hexeno,  $\text{CCl}_4$  (tetracloreto de carbono) e hidroquinona foram usadas como um inibidor de radicais,<sup>[24]</sup> ], o que parou a conversão para produtos oxidados.

Portanto, pode-se supor que o oxigênio ativo dos radicais livres é formado devido à ativação de  $\text{O}_2$  pelo sítio de defeito em  $\text{TiO}_2$  que pode aceitar facilmente elétrons. A superfície  $\text{Ti}^{3+}$  cátions de coordenadas para as espécies de oxigênio ativo para formar  $\text{Ti}^{4+}\text{OO}\cdot$  (I) superoxo intermediário, que atacam mais a posição alílica de ciclohexeno para formar o intermediário (V), são submetidos ao produto **3**. Produzir *in situ*  $\text{Ti}^{4+}\text{O}\cdot$  (VI) intermediário pode oxidar mais álcool através de intermediário (VII) para produto 2 com a remoção de água. Além disso,  $\text{Ti}^{4+}\text{OO}\cdot$  superoxo intermediário (I) podem entrar em adição oxidativa para C-C dupla ligação do ciclo-hexeno para resultar no intermediário (II), que é submetido a inserção migratória, de forma a se obter radical cíclico (IV) através de intermédio (III). Radical cíclico (IV) pode ainda reagir com outra molécula de ciclo-hexeno para atingir epóxido **4** (Esquema 2.1). Um mecanismo semelhante foi proposto anteriormente.<sup>[25]</sup>

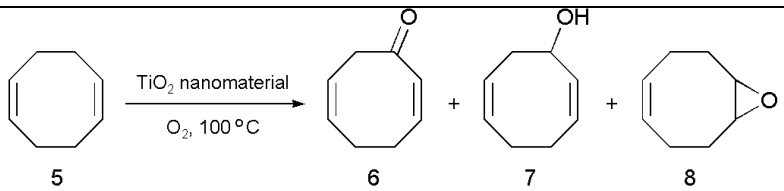


**Esquema 2.1.** Mecanismo proposto para a oxidação alílica de ciclohexeno.

### 2.5.8. Oxidação alílica de 1,5-ciclo-octadieno

A oxidação alílica de 1,5-ciclo-octadieno com oxigênio molecular resultou nos produtos **6**, **7** e **8** (Tabela 4). Para todos os catalisadores testados, o produto **8** foi preferencialmente formado. Além disso, os NPs e NFs apresentaram as melhores atividades catalíticas. Na verdade, a elevada conversão (89%) foi observada usando TiO<sub>2</sub> NFs, com seletividades de 65%, 32% e 3% para **8**, **6** e **7**, respectivamente (entrada 4, Tabela 2.4). Nenhum produto hidroperóxido foi observado em nossas condições experimentais. Neste caso, não há nenhuma evidência para a correlação entre o número de sítios ácidos do catalisador e a seletividade do produto, provavelmente devido à natureza conformacional do substrato.

**Tabela 2.4.** Oxidação alílica de 1,5-ciclo-octadieno<sup>[a]</sup>

					
Entrada	Catalisador	Conv.(%) <sup>[b]</sup>	Seletividade (%) <sup>[b]</sup>		
			<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
1	TiO <sub>2</sub> P25	77	34	3	63
2	TiO <sub>2</sub> NPs	86	20	2	78
3	TiO <sub>2</sub> NTs	62	18	2	80
4	TiO <sub>2</sub> NFs	89	32	3	65

[a] As reações foram realizadas com TiO<sub>2</sub> (0.31 mmol) em **5** (6.94 mmol) sob atmosfera de O<sub>2</sub> (5 bar) à 100 °C durante 19 h. [b] Determinada pela cromatografia gás (CG) com *n*-undecano como padrão interno.

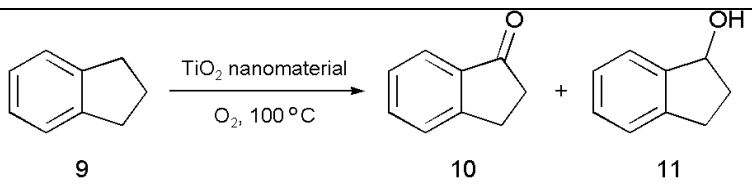
No caso de 1,5-ciclo-octadieno maior quantidade de produto **8**, foi observado que isto pode ser explicado pelo ataque alílico menos provável de Ti<sup>4+</sup>OO• superoxo intermediário (I) para 1,5-ciclo-octadieno, devido à presença de impedimento estérico de

hidrogênios alílicos. Ciclohexeno possui conformação cadeira, possuindo átomos de carbono duplamente ligados, que, assim como o carbono alílico, está no mesmo plano. Contudo, 1,5-ciclooctadieno está na conformação de barco e tem as ligações C-C duplas com os carbonos alílicos em planos diferentes.<sup>[26]</sup> Nesta visão, é provável que 1,5-ciclooctadieno tenha mais impedimento estérico para ataque alílico por  $Ti^{4+}OO\cdot(I)$ , resultando em pequena quantidade de produtos **6** e **7**.

### 2.5.9. Oxidação alílica de indano

A oxidação do indano, à 100 °C e 5 bar de pressão de oxigênio, também apresentou resultados promissores (Tabela 2.5). Neste caso, a oxidação alílica de indano foi conseguida utilizando-se TiO<sub>2</sub> NFs (71%) e TiO<sub>2</sub> NPs (65%) como os melhores promotores para esta reação. A seletividade do 2,3-di-hidro-1H-inden-1-ona (**10**) e 2,3-di-hidro-1H-inden-1-ol (**11**) depende do tipo de catalisador utilizado. Foi relatado que 1-hidroperóxido indanil, formado como um produto principal durante a oxidação de indano, é muito instável e decompõe-se em produtos de **10** e **11** até 40 °C.<sup>[27]</sup>

**Tabela 2.5.** Oxidação alílica de indano<sup>[a]</sup>



The reaction scheme shows indane (9) reacting with O<sub>2</sub> at 100 °C in the presence of a TiO<sub>2</sub> nanomaterial catalyst to produce 2,3-dihydro-1H-inden-1-one (10) and 2,3-dihydro-1H-inden-1-ol (11).

Entrada	Catalisador	Conv.(%) <sup>[b]</sup>	Seletividade (%) <sup>[b]</sup>	
			<b>10</b>	<b>11</b>
1	TiO <sub>2</sub> P25	38	69	31
2	TiO <sub>2</sub> NPs	65	25	75
3	TiO <sub>2</sub> NTs	52	53	47
4	TiO <sub>2</sub> NFs	71	82	18

[a] As reações foram realizadas com TiO<sub>2</sub> (0.31 mmol) em **9** (8.47 mmol) sob atmosfera de O<sub>2</sub> (5 bar) à 100 °C durante 17 h. [b] Determinada pela cromatografia gás (CG) com *n*-undecano como padrão interno.

Os Nanocatalisadores TiO<sub>2</sub> não mostram uma atividade significativa para a oxidação alílica de tolueno utilizando o oxigênio molecular, consistente com resultados anteriores.<sup>[11]</sup> Contudo, na presença de TBHP (30 mol%) como um iniciador e utilizando

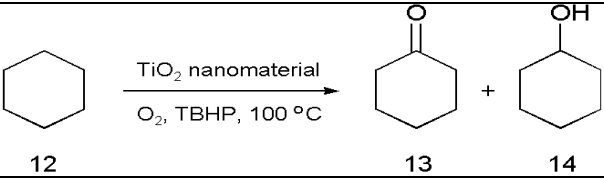


TiO<sub>2</sub> NPs como o catalisador, a conversão de 34% foi obtida com total seletividade para benzaldeído. Em particular, esta diferença entre a oxidação alílica de indano e tolueno pode ser relacionada com a presença de um átomo de carbono benzílico secundário encontrado em indano, que oxida facilmente em reações em cadeia de radicais, quando comparado com o carbono benzílico primário de tolueno.

### 2.5.10. Oxidação de ciclohexano

A utilização de TiO<sub>2</sub> para a oxidação de ciclohexano foi relatada com baixa conversão (<15%), usando TBHP. A conversão foi ligeiramente aumentada para aproximadamente 20% na presença de Pd.<sup>[28]</sup> ]. Aqui, mostramos que TiO<sub>2</sub> NPs, NFs e NTs podem melhorar significativamente a oxidação de ciclohexano em condições moderadas e sem solventes. Os resultados da oxidação de ciclohexano catalisado por nanomateriais TiO<sub>2</sub> são apresentados na Tabela 2.6.

**Tabela 2.6.** Oxidação de ciclohexano<sup>[a]</sup>

					
				Seletividade (%) <sup>[b]</sup>	
Entrada	Catalisador	Iniciador	Conv.(%) <sup>[b]</sup>	13	14
1	TiO <sub>2</sub> P25	TBHP	16	78	22
2	TiO <sub>2</sub> NPs	---	---	---	---
3	TiO <sub>2</sub> NPs	TBHP	33	75	25
4	TiO <sub>2</sub> NTs	TBHP	68	68	32
5	TiO <sub>2</sub> NFs	TBHP	63	64	36

[a] As reações foram realizadas com TiO<sub>2</sub> (0.075 mmol) em **12** (7.15 mmol), TBHP (0.67 mmol) sob atmosfera de O<sub>2</sub> (5 bar) à 100 °C durante 4 h. [b] Determinada pela cromatografia gás (CG) com *n*-undecano como padrão interno.

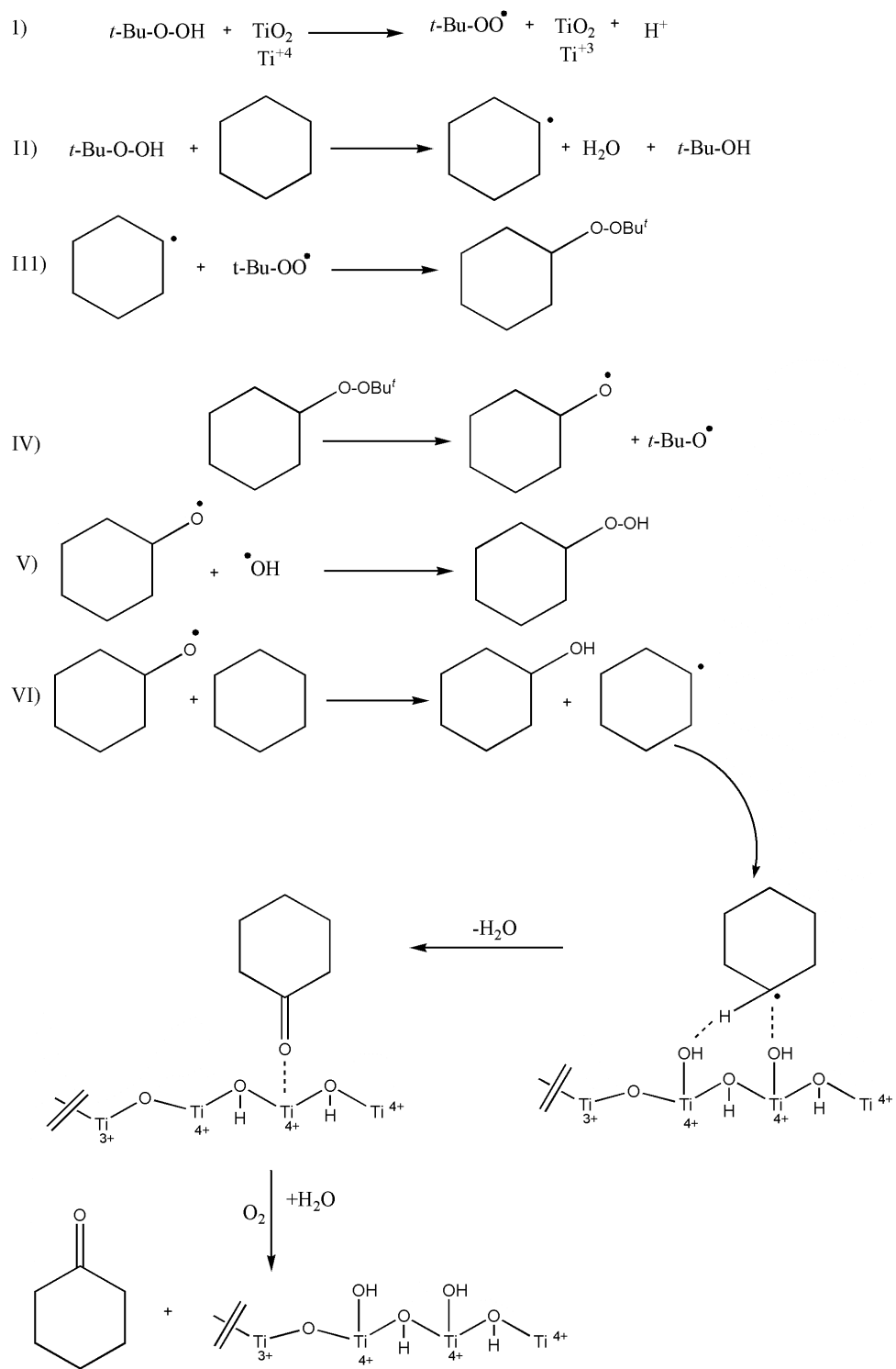
Nas experiências em que faltava um dos componentes, TiO<sub>2</sub> nanomaterial, TBHP ou oxigênio, nenhuma oxidação foi constatada. A adição de TBHP era essencial para iniciar a reação, o que sugere que esse processo de oxidação prossegue via mecanismo de cadeia de radicais.<sup>[2]</sup> De fato, foi relatado que a oxidação aeróbica de ciclohexano envolve os

radicais intermediários, e o produto ciclohexanona também pode catalisar o início do processo de auto-oxidação.<sup>[29]</sup> Em todos os casos, ciclohexanol e ciclohexanona foram obtidos como produtos primários com seletividade preferível ao produto carbonilo; ácido adípico não foi formado. Conversões elevadas foram obtidas usando-se NTs TiO<sub>2</sub> (68%) e NFs (63%), indicando que estes catalisadores proporcionam melhores condições para a adsorção de oxigênio e ativação nas condições empregadas. Felizmente, esse sistema era altamente seletivo para **13** e **14**, utilizando pequenas quantidades de iniciador de radical e uma baixa pressão de oxigênio, em contraste com os relatórios anteriores, nos quais têm sido utilizadas grandes quantidades de iniciador e de oxigênio.<sup>[30]</sup> Ademais, a presença de hidroperóxido de ciclohexano como um produto secundário não havia sido detectado, provavelmente devido a sua instabilidade maior sob nossas condições de reação ao final de 4 h de reação. Percebe-se que as proporções de ciclohexanona para ciclohexanol com o sistema de catalisador de TiO<sub>2</sub> foram maiores do que 2:1, sugerindo um possível mecanismo catalítico. Com o aumento do tempo de reação (5 h), utilizando-se TiO<sub>2</sub> NFs, observou-se a conversão de 62% com a seletividade de 64%, de **13**, 29% de **14** e subprodutos (7%), incluindo o ácido adípico, 2-hexenal e outro desconhecido.

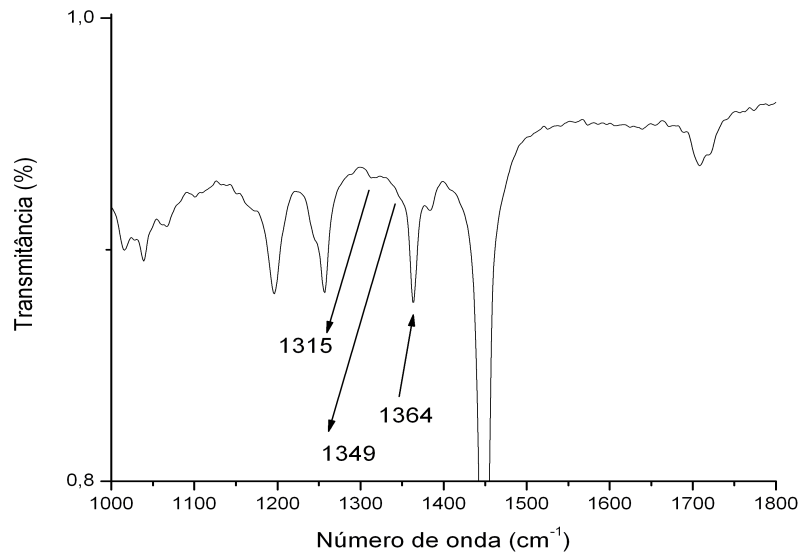
#### **2.5.10.1. Mecanismo de oxidação de ciclohexano**

Assumiu-se que o *t*-BuOOH sofre dissociação homolítica da molécula de hidróxido, devido à O-O ligação mais fraca no sistema, mas a reação é lenta.<sup>[31]</sup> TBHP reage com as moléculas de ciclohexano para produzir os radicais ciclohexilo com a geração de água e *t*-BuOH, que pode ser chamada reação de iniciação.<sup>[32]</sup> Radical ciclohexilo é uma espécie ativa que pode coordenar o grupo OH situado na superfície de TiO<sub>2</sub>, que com a perda de água converte mais ciclohexanona, como relatado na literatura.<sup>[33]</sup>

O  $\text{TiO}_2$  desativado torna-se ativo pela presença de  $\text{O}_2$  e de água no nosso sistema. Por outro lado, radicais ciclohexilo reagem com o oxigênio para produzir hidroperóxido de ciclohexilo com a captação de próton a partir de outra molécula de ciclohexano, que pode facilmente se decompor em ciclohexanol e ciclohexanona (Esquema 2.2). A presença de tais espécies foi confirmada durante experimento com o FTIV (Figura 2.19). O espectro de infravermelho da mistura de reação revelou três picos a 1315, 1349 e 1364  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, que pode ser atribuído ao ciclohexil hidroperóxido.<sup>[34]</sup>

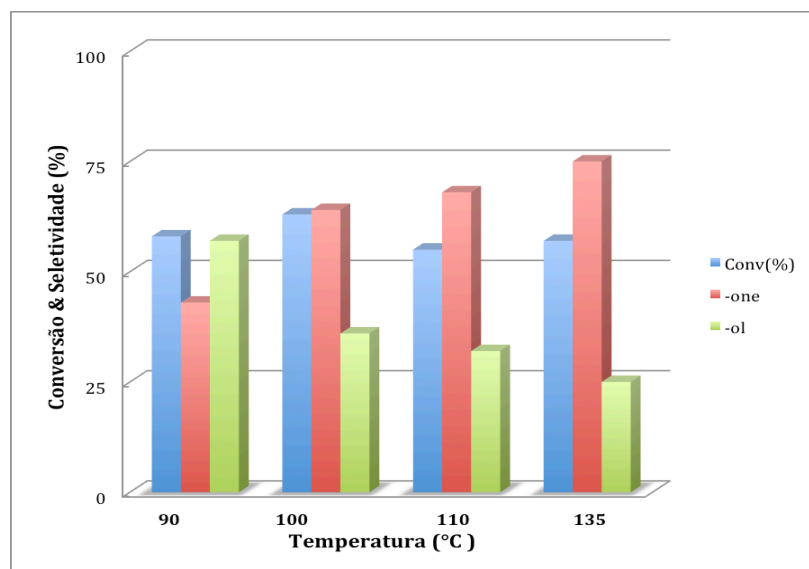


**Esquema 2.2.** Mecanismo proposto para a oxidação de ciclohexano.



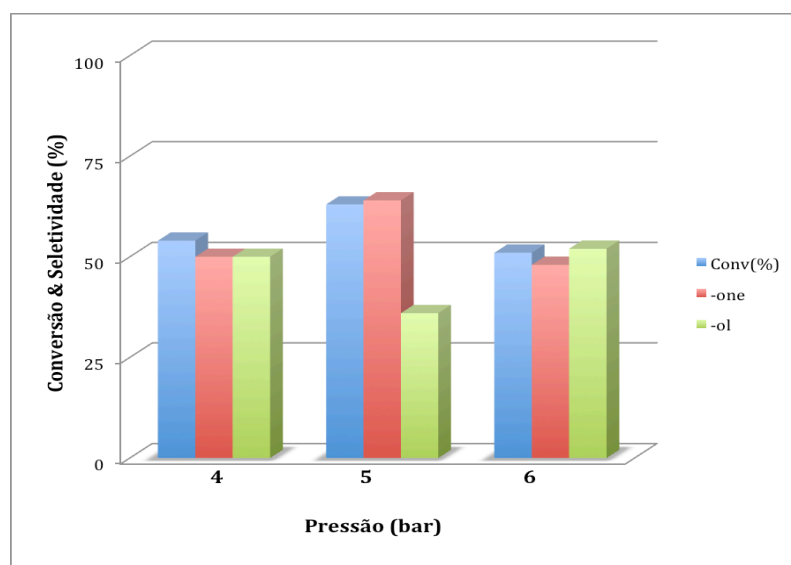
**Figura 2.19.** Análise de FTIV de oxidação de ciclohexano.

Foram selecionadas  $\text{TiO}_2$  NFs para avaliar os efeitos de diferentes temperaturas e pressões na reação (Figuras 2.20-2.21). Nenhuma conversão foi observada entre 25-50 °C. Com o aumento da temperatura, a conversão foi aumentada e a seletividade de ciclohexanol diminuiu. Provavelmente, temperaturas superiores a 100 °C não melhoram os resultados, o que pode ocorrer devido à decomposição de TBHP. Tendência semelhante foi observada para a pressão de oxigênio, onde o ligeiro aumento de 4 para 5 bar apresentou os melhores resultados, mas um aumento adicional para 6 bar não produziu uma melhora significativa.



**Figura 2.20.** As reações foram realizadas com  $\text{TiO}_2$  (0.075 mmol) em **12** (7.15 mmol), TBHP (0.67 mmol) sob atmosfera de  $\text{O}_2$  (5 bar) à temperatura diferente durante 4 h. Selectividade e conversão foram determinadas pelo CG com *n*-undecano, como padrão interno.

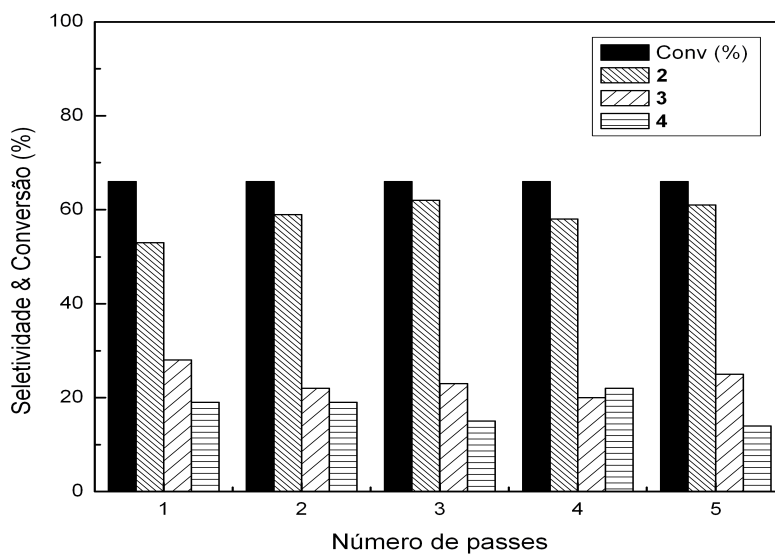
Como esperado, a temperatura mais alta e a concentração de oxigênio podem acelerar a velocidade de reação. Contudo, a determinada temperatura e concentração de oxigênio, a taxa de reação não melhorou com o aumento em parâmetros de reação.



**Figuras 2.21.** As reações foram realizadas com  $\text{TiO}_2$  (0.075 mmol) em **12** (7.15 mmol), TBHP (0.67 mmol) à 100 °C durante 4 h durante pressão diferente. Selectividade e conversão foram determinadas pelo CG com *n*-undecano, como padrão interno.

### 2.5.11. Reciclagem do catalisador

A fim de avaliar a reciclagem do catalisador, a oxidação de ciclohexano foi realizada na presença de TiO<sub>2</sub> NFs. É possível observar partir da Figura 24 que a atividade do catalisador não mostrou nenhum declínio após quatro reciclagens. Na verdade, o sistema catalítico manteve a sua atividade durante pelo menos cinco testes.



**Figura 2.22.** Reciclagem do catalisador testada na oxidação do ciclohexano catalisada por TiO<sub>2</sub> NFs, à 75 °C.



## 2.6. Conclusões

Em resumo, demonstramos que os nanomateriais  $\text{TiO}_2$  apresentam alta eficiência para a oxidação alílica de ciclohexeno, 1,5-ciclo-octadieno e indano com alta seletividade, utilizando-se oxigênio molecular em um sistema sem solvente, sob condições moderadas. Além disso, estes catalisadores demonstraram atividade significativa na oxidação de ciclohexano. A presença de um iniciador (TBHP) foi considerada essencial para a oxidação de ciclohexano. Mostrou-se que a natureza do catalisador tem uma influência profunda sobre a atividade catalítica e a seletividade. De fato, nossos resultados sugerem que as atividades não são apenas em relação à área de superfície específica do catalisador, mas também podem ser explicados pelo tipo de estrutura cristalina e pela morfologia da superfície. Assim, sugere-se que a percentagem de rutilo, fase mais ativa de  $\text{TiO}_2$  para reações de oxidação, também possui função importante na atividade catalítica de nanomateriais  $\text{TiO}_2$ . Ademais, o sistema não necessita da presença de metais nobres para obter atividades catalíticas eficazes na oxidação de hidrocarbonetos. Por causa de sua simplicidade, estabilidade e facilidade de síntese, os catalisadores de nanomateriais  $\text{TiO}_2$  podem ser úteis para a oxidação seletiva de certos compostos importantes em processos industriais.

## Referências

- [1] L. Barrio, P. P. Toribio, J. M. Campos-Martin and J. L. G. Fierro, *Tetrahedron*. **2004**, *60*, 11527.
- [2] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. de Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace and E. L. Fires, *Appl. Catal.s A-General*. **2001**, *211*, 1.
- [3] J. W. M. Steeman, S. Kaarsemaker and P. J. Hoftyzer, *Chem. Eng. Sci.* **1961**, *14*, 139.
- [4] N. Perkas, Y. Koltypin, O. Palchik, A. Gedanken and S. Chandrasekaran, *Appl.Catal. A-General*. **2001**, *209*, 125.
- [5] G. M. Lu, D. Ji, G. Qian, Y. X. Qi, X. L. Wang and J. S. Suo, *Appl. Catal.s A-General*. **2005**, *280*, 175.
- [6] G. Huang, L. Shen, Z.-C. Luo, Y.-D. Hu, Y.-A. Guo and S.-J. Wei, *Catal. Commun.* **2013**, *32*, 108.
- [7] C. X. Yin, Z. H. Yang, B. Li, F. M. Zhang, J. Q. Wang and E. C. Ou, *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 440.
- [8] Z. Y. Cai, M. Q. Zhu, J. Chen, Y. Y. Shen, J. Zhao, Y. Tang and X. Z. Chen, *Catal. Commun.* **2010**, *12*, 197.
- [9] K. J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D. G. Park, S. Decker, Y. Jiang, I. Lagadic and D. J. Zhang, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12142.
- [10] S. Ganji, P. Bukya, V. Vakati, K. S. R. Rao and D. R. Burri, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 409.
- [11] L. Kesavan, R. Tiruvalam, M. H. Ab Rahim, M. I. bin Saiman, D. I. Enache, R. L. Jenkins, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, S. H. Taylor, D. W. Knight, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *Science*. **2011**, *331*, 195.
- [12] a) H. Hua, C. G. Hu, Z. H. Zhao, H. Liu, X. Xie and Y. Xi, *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 130; b) G. Walther, G. Jones, S. Jensen, U. J. Quaade and S. Horch, *Catal. Today* **2009**, *142*, 24;

c) K. Kahler, M. C. Holz, M. Rohe, A. C. van Veen and M. Muhler, *J. Catal.* **2013**, *299*, 162; d) M. C. Holz, K. Kahler, K. Tolle, A. C. van Veen and M. Muhler, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **2013**, *250*, 1094; e) T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi and S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *241*, 23.

[13] a) Y. Shimamura, H. Misawa, T. Oguchi, T. Kanno, H. Sakuragi and K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1983**, 1691; b) R. Amadelli, M. Bregola, E. Polo, V. Carassiti and A. Maldotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1355; c) Y. Luo and D. F. Ollis, *J. Catal.* **1996**, *163*, 1; d) C. B. Almquist and P. Biswas, *Appl. Catal. A-General.* **2001**, *214*, 259; e) S. Yurdakal, G. Palmisano, V. Loddo, V. Augugliaro and L. Palmisano, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1568; f) G. Colon, M. Maicu, M. C. Hidalgo, J. A. Navio, A. Kubacka and M. Fernandez-Garcia, *J. Mol. Catal. A-Chemical.* **2010**, *320*, 14; g) J. T. Carneiro, A. R. Almeida, J. A. Moulijn and G. Mul, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2744; h) J. J. Murcia, M. C. Hidalgo, J. A. Navio, J. Arana and J. M. Dona-Rodriguez, *Appl. Catal. B-Environ.* **2013**, *142*, 205.

[14] C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.

[15] Y. Zhou and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14960.

[16] D. A. Wang, F. Zhou, Y. Liu and W. M. Liu, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1819.

[17] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich and F. C. Walsh, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807.

[18] S. Mozia, A. Heciak and A. W. Morawski, *Appl. Catal. B-Environ.* **2011**, *104*, 21.

[19] a) C. Morterra, *J. Chem. Soc. Far. Trans. I.* **1988**, *84*, 1617; b) H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, New York, **1974**, p.

[20] a) G. Spoto, C. Morterra, L. Marchese, L. Orio and A. Zecchina, *Vacuum.* **1990**, *41*, 37; b) G. Martra, *Applied Catalysis A-General* **2000**, *200*, 275; c) C. Deiana, E. Fois, S. Coluccia and G. Martra, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21531.

[21] K. Tanaka and J. M. White, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4708.

[22] A. K. Rahiman, S. Sreedaran, K. S. Bharathi and V. Narayanan, *J. Porous Mater.* **2010**, *17*, 711.

- [23] M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, P. M. Reis, J. A. L. Silva, J. da Silva and A. J. L. Pombeiro, *J. Catal.* **2007**, *248*, 130.
- [24] G. S. Nunes, A. D. P. Alexiou and H. E. Toma, *J. Catal.* **2008**, *260*, 188.
- [25] a) J. Sebastian, K. M. Jinka and R. V. Jasra, *J. Catal.* **2006**, *244*, 208; b) S. Mukherjee, S. Samanta, B. C. Roy and A. Bhaumik, *Applied Catalysis A-General* **2006**, *301*, 79.
- [26] a) S. Bhattacharjee and J. A. Anderson, *J. Mol. Catal. A: Chemal.* **2006**, *249*, 103; b) K. M. Jinka, J. Sebastian and R. V. Jasra, *J. Mol. Catal. A: Chemal.* **2007**, *274*, 33.
- [27] N. Komiya, T. Naota, Y. Oda and S. I. Murahashi, *J. Mol. Catal. A-Chemical.* **1997**, *117*, 21.
- [28] I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, L. Pirault-Roy and C. Kappenstein, *Bull. Mater. Sci.* **2011**, *34*, 1127.
- [29] H. Yu, F. Peng, J. Tan, X. W. Hu, H. J. Wang, J. A. Yang and W. X. Zheng, *Ang. Chem. Inter. Ed.* **2011**, *50*, 3978.
- [30] a) M. Salavati-Niasari, Z. Salimi, M. Bazarganipour and F. Davar, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3715; b) C. Chen, J. Xu, Q. H. Zhang, H. Ma, H. Miao and L. P. Zhou, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2855.
- [31] I. Hermans, P. A. Jacobs and J. Peeters, *Chem. A Eur. Journal.* **2006**, *12*, 4229.
- [32] U. Neuenschwander and I. Hermans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10542.
- [33] P. Du, J. A. Moulijn and G. Mul, *J. Catal.* **2006**, *238*, 342.
- [34] H. Sun, F. Blatter and H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6873.

# Capítulo 3

**Ru/TiO<sub>2</sub> Nanomateriais: Catalisadores Altamente Ativos para  
a Oxidação de Hidrocarbonetos**

## Resumo

Oxidação seletiva de hidrocarbonetos com o oxigênio molecular é de crucial importância para a exploração sustentável de matérias-primas disponíveis. Nós preparamos nanopartículas de rutênio suportadas em nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  (nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , nanotubos e nanofibras) para a oxidação aeróbica de hidrocarbonetos com o oxigênio molecular em condições sem solventes. Entre estes nanomateriais, nanofibras  $\text{Ru/TiO}_2$  mostra a atividade mais elevada para a oxidação alílica de ciclohexeno (95%), indano (66%) e ciclohexano (54%). Catalisadores  $\text{Ru/TiO}_2$  são mais ativos quando comparado à rutênio e nanomateriais de dióxido de titânio.

### 3.1. Introdução

Oxidação alílica de ciclohexeno que conduz a álcoois e cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados é uma transformação importante tanto na indústria química como farmacêutica. O desenvolvimento de métodos de oxidação que requerem apenas uma quantidade catalítica de metais suportados em óxido de metal em combinação com oxigênio estequiométrico adequado é um assunto de interesse. Há relatos sobre os métodos catalíticos para oxidação alílica de ciclohexeno incluindo Cr/MCM-41, Cr/MCM-48,<sup>[1]</sup> Ti/MCM-41,<sup>[2]</sup> SeO<sub>3</sub>-2/MCM-41,<sup>[3]</sup> Co / SBA-15<sup>[4]</sup>, resinato de cobalto,<sup>[5]</sup> e Cu-amp.<sup>[6]</sup> Recentemente, Au NPs suportados em quitosana modificada tem sido relatado<sup>[7]</sup> para a oxidação alílica de ciclohexeno com conversão de 80% sob 17 bar oxigênio. Enquanto que a oxidação de ciclohexano para ciclohexanona e ciclohexanol é amplamente utilizada na produção de ácido adípico e de caprolactama, que são intermediários de nylon-6, fibras, aditivos alimentares, plastificantes e polímeros de nylon-66.<sup>[8]</sup> Industrialmente, ciclohexano é oxidado no ar (15 atm) à 160 °C, na presença de naftenato de cobalto como um catalisador homogêneo, dando ciclohexanona e ciclohexanol com seletividade (80%), mas uma baixa conversão (1-10%).<sup>[9]</sup> Os nanomateriais como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>[10]</sup> Au nanopartículas suportados em sólidos porosos como Au/ZSM-5,<sup>[11]</sup> Au/MCM-41<sup>[12]</sup> e Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[13]</sup> também têm sido estudados para a oxidação ciclohexano. Recentemente, a oxidação aeróbica de ciclohexano era realizada utilizando um catalisador suportado de cobalto tetra (4-carboxi) phenylporphyrin sob 0,9 MPa e 150 °C.<sup>[14]</sup> Contudo, esses métodos têm baixa conversão e seletividade, e novos sistemas catalíticos são ainda desejados sob condições moderadas. Por isso, existe claramente uma necessidade de desenvolver alguns catalisadores heterogêneos, tais suportes que têm a capacidade para a

oxidação aeróbica de ciclohexeno, ciclohexano, e também que podem proporcionar uma atividade muito melhorada, mantendo maior seletividade na ausência de solvente. Temos sintetizado Ru NPs suportados em TiO<sub>2</sub> nanomateriais, como TiO<sub>2</sub> NPs de TiO<sub>2</sub>, NFs e TiO<sub>2</sub> NTs. Tem sido demonstrado pela primeira vez que estes catalisadores suportados proporcionou uma melhora significativa da atividade e seletividade no sistema sem de solvente. Em vez disso, também estava elucidado o efeito sinérgico positivo de nanopartículas de rutênio em nanomateriais de TiO<sub>2</sub> para a oxidação alílica de ciclohexeno.

## **3.2. Procedimentos experimentais**

Ru (COD)(COT), TiCl<sub>4</sub>, ciclohexeno, ciclohexano, indano, foram compradas á partir de Sigma Aldrich. O líquido iónico 1-*n*-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato (BMI-BF<sub>4</sub>) preparado á partir de um procedimento bem conhecido.

### **3.2.1. Síntese de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**

TiO<sub>2</sub> NPs foram preparados de acordo com um método descrito.<sup>[15]</sup> Num tubo de Schlenck, 0,5 mL de TiCl<sub>4</sub> foram misturados com 5 mL de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato líquido iónico sob atmosfera de argônio. A mistura foi agitada durante 10 minutos a temperatura ambiente e 1 mL de água desionizada foi adicionada lentamente. A mistura de reação foi agitada a 80 °C. Após 12 h, 20 mL de água foi adicionada para reduzir a viscosidade do líquido iónico. As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> produzidos, foram coletados por centrifugação, lavados com acetonitrilo (8x25 mL) e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5x25 mL). Em seguida, o produto foi seco a 100 °C durante 24 h sob vácuo.



### **3.2.2. Síntese de nanotubos de TiO<sub>2</sub>**

Um bem conhecido método hidrotérmico foi utilizado para a preparação de nanotubos de TiO<sub>2</sub> (NTs).<sup>[16]</sup> Num procedimento típico, TiO<sub>2</sub> P25 comercial (1,0 g) foi colocada numa autoclave, e encheu-se com 100 mL de solução 10 M de NaOH. Em seguida, a autoclave foi mantida a 110 °C sob pressão autógena, durante 24 horas sob agitação vigorosa. O produto branco resultante foi resfriado, filtrado e lavado com água desionizada até à neutralidade. Então o produto foi lavado numa solução de pH-1,6 ajuste com HCl e em seguida lavou-se novamente com água desionizada até pH-7. Finalmente, o produto branco foi seco a 100 °C sob vácuo.

### **3.2.3. Síntese de nanofibras de TiO<sub>2</sub>**

Nanofibras de TiO<sub>2</sub> (NFs) também foram preparadas usando autoclave pelo método hidrotérmico.<sup>[17]</sup> Em uma autoclave, TiO<sub>2</sub> P25 comercial (1,0 g) foi colocada e encheu-se com 100 mL de solução 10 M de NaOH. A autoclave foi mantida a 180 °C sob pressão autógena durante 24 horas sob agitação vigorosa. O produto branco resultante foi neutralizado, lavado e seco tal como descrito para o TiO<sub>2</sub> NTs.

### **3.2.4. Síntese de nanopartículas de ruténio**

Este é um procedimento modificado por Martin et al.<sup>[18]</sup> O Fischer-porter foi carregado com Ru (cod) (cot), 180 mg (0,56 mmol) no glovebox. Em seguida, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,5 mL) foi adicionado via seringa com um fluxo de árgon, em glovebox. Após mistura homogênea, BMI-BF<sub>4</sub> (1 ml) foi adicionado gota a gota obtendo-se uma solução amarelada. A mistura foi agitada durante 10 minutos à temperatura ambiente. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foi removido por vácuo.

Hidrogênio (4 bar) foi admitida e aquecida á 75 °C. Após agitação durante 4 h, uma suspensão preta foi obtida. O frasco de Fischer-Porter foi mantido sob pressão reduzida para eliminar o ciclooctadieno. A solução preta com Ru (0) NPs foi obtida.

### **3.2.5. Síntese de suportados Ru/TiO<sub>2</sub> NPs.**

Nesta reação típica, 514 mg (6,43 mmol) de TiO<sub>2</sub> NPs foram adicionados na solução preta contendo Ru NPs em LI, e misturou-se sob agitação forte durante 7 h à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) para diluir a mistura, centrifugar e remover a solução acima. O material preto-branco foi lavado com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7x10ml). O material sólido foi recolhido e colocado sob vácuo para secagem a 70 °C.

### **3.2.6. Síntese de suportados Ru/TiO<sub>2</sub> NFs e Ru/TiO<sub>2</sub> NTs**

Suporte de nanopartículas de rutênio sobre TiO<sub>2</sub> NFs e NTs foram feitos com o método semelhante referido em 3.2.5.

## **3.3. Caracterização de nanomateriais**

### **3.3.1. Difração de raios-x**

Experimentos de raio x de difração (XRD) foram realizados em um difratômetro D/max-3B com radiação Cu K $\alpha$ . Os exames foram feitos no 2 $\theta$  intervalo 0-6° com velocidade de varredura de 0,5°/min (difração de baixo ângulo), e no 2 $\theta$  intervalo 20-70° com velocidade de varredura de 10°/min (difração de alto ângulo).

### **3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão**

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi medida em um JEOL JEM 1200 EXII 120 kV operando a 80 kV.

### **3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram gravadas em JEOL JSM 5800 a 20 kV, equipados com um detector de EDS.

### **3.3.4. Análise Brunauer-Emmett-Teller**

A área de superfície do catalisador foi medida usando o método de (adsorção de N<sub>2</sub>) de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com um aparelho de Gemini (Micromeritics Instrument Corporation 2010).

### **3.3.4. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-x**

Espectroscopia de fotoelétrons por raios-x foi realizada em uma estação de Omicron-SPHERA usando Mg K $\alpha$  radiação (1253,4 eV). O ânodo foi operado a 225 W (15 kV, 15 mA). Espectros foram registrados com um passe de energia de 50 eV. A região Ru 3d foi registrada com uma resolução maior (passa energia de 20 eV). O ângulo de detecção dos fotoelétrons ( $\Theta$ ) em relação à superfície da amostra (ângulo de decolagem) foi fixada em 53 ° para todas as medições. Os 1s C sinal de carbono acidental em 285 eV foi usado como uma referência interna de energia. Todos os espectros foram ajustados assumindo um fundo Shirley. Linhas foram montadas por 70% de Gaussian +30% funções lorentzianas com valores definidos de largura à meia altura para cada linha.

### **3.4. Reações catalíticas de oxidação aeróbica**

#### **3.4.1. Oxidação alílica de ciclohexeno**

As reações catalíticas foram realizadas num reator de Fischer-Porter de gás pressurizado a uma pressão de O<sub>2</sub> desejada. Para cada reação do reator estava carregado com 25 mg de catalisador e 12,30 mmol de cyclohexeno. A temperatura escolhida foi mantida. O reator foi carregado com O<sub>2</sub> à pressão desejada e a reação foi conduzida com agitação magnética (700rpm). Após o tempo pretendido, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e despressurizado. A conversão e a seletividade foram calculadas com base na área dos picos de CG e do padrão interno (*n*-undecano). A validade da identificação e quantificação do pico GC foram verificadas por comparação dos espectros de massa e tempo de retenção cromatográfica do gás com as dos compostos autênticos.

#### **3.4.2. Oxidação alílica de indano**

25mg de catalisador (0,31 mmol) foi adicionado e encheu-se com 8,47 mmol de substrato no reator de gás de Fischer-Porter. A mistura foi agitada durante 5 minutos à temperatura ambiente e o reator foi carregado com O<sub>2</sub> (4 bar). O reator foi mergulhado num banho de óleo de silicone que foi mantida a 75 °C. Após 4,5 horas, o reator foi arrefecido à temperatura ambiente. Os produtos foram analisados quantitativamente, e confirmados por CG e CG-MS.

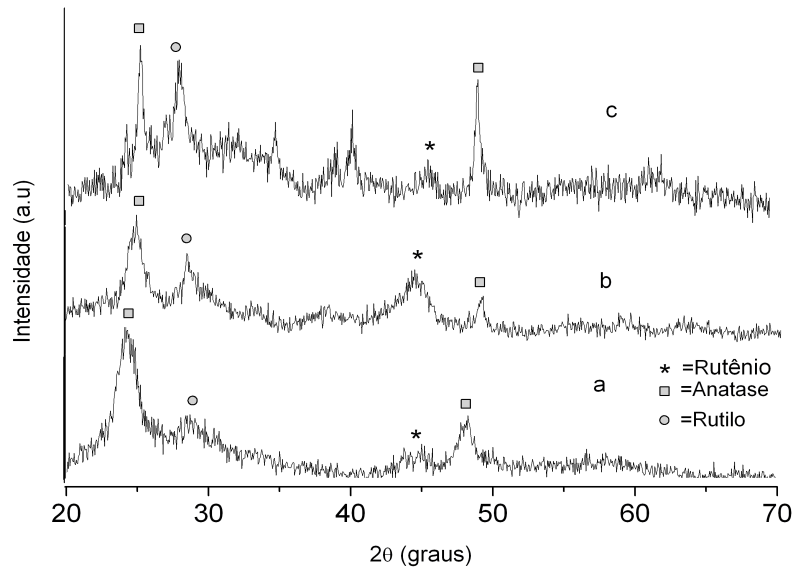
### **3.4.3. A oxidação de ciclohexano**

A oxidação seletiva de ciclohexano foi realizada também num reator de gás de Fischer-Porter, preenchido com o catalisador 6 mg, 7,15 mmol de ciclohexano e agitou-se à temperatura ambiente durante 10 minutos. Depois adicionou 0,67 mmol TBPH, o reator foi cheio com 5 bar de O<sub>2</sub> e foi aquecido à 100 °C durante 4 horas. O reator foi arrefecido lentamente à temperatura ambiente. Os produtos foram analisados quantitativamente, e confirmados por compostos autênticos utilizando CG/CG-MS.

## 3.5. Resultados e Discussão

### 3.5.1. Difração de raio-x pelo método de pó (DRX)

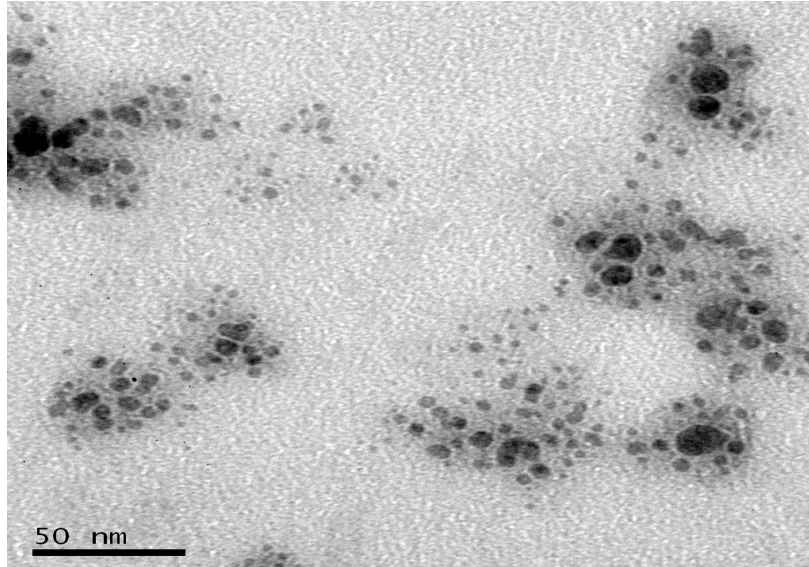
A cristalinidade de nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  com difração de raios-x (Figura 3.1) mostrou a coexistência de fases de anatase (número JCPDS 84-1286) e rutilo (número JCPDS 01-1292) como rutênio (JCPDS number 06-0663).



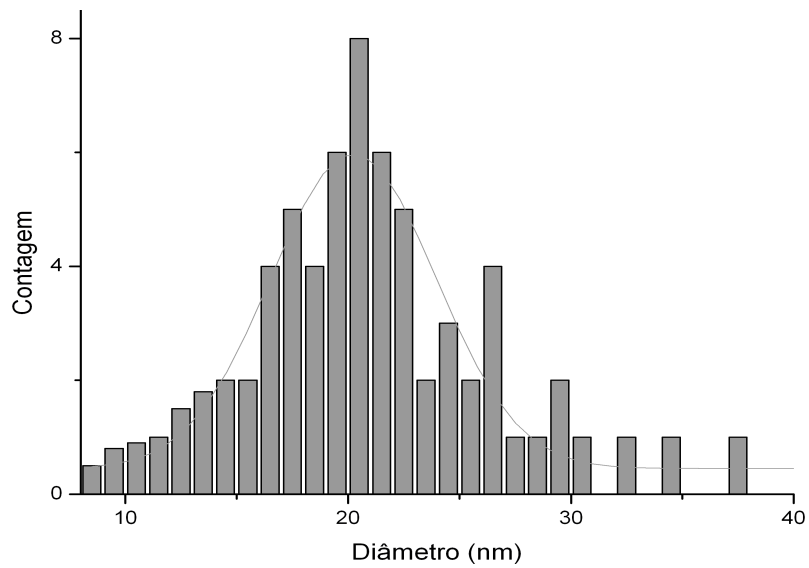
**Figura 3.1.** DRX de (a)  $\text{TiO}_2$  NPs, (b)  $\text{TiO}_2$  NTs and (c)  $\text{TiO}_2$  NFs.

### 3.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

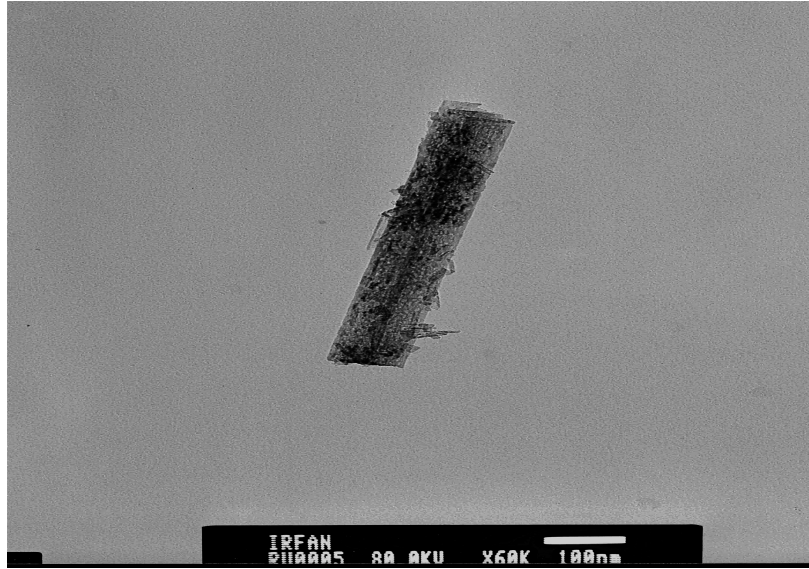
A análise MET demonstrou uma distribuição (Figure 3.2-3.6) para Ru/TiO<sub>2</sub> NPs com um diâmetro médio de 22.94±3.3 nm, no caso de Ru/TiO<sub>2</sub> NTs um diâmetro médio foi calculado em 48.69±1.7 nm e para a Ru/TiO<sub>2</sub> NFs era 116.23±1.3 nm. Ru NPs na superfície de TiO<sub>2</sub> NFs era com diâmetro de 1,7 ±0,8 nm.



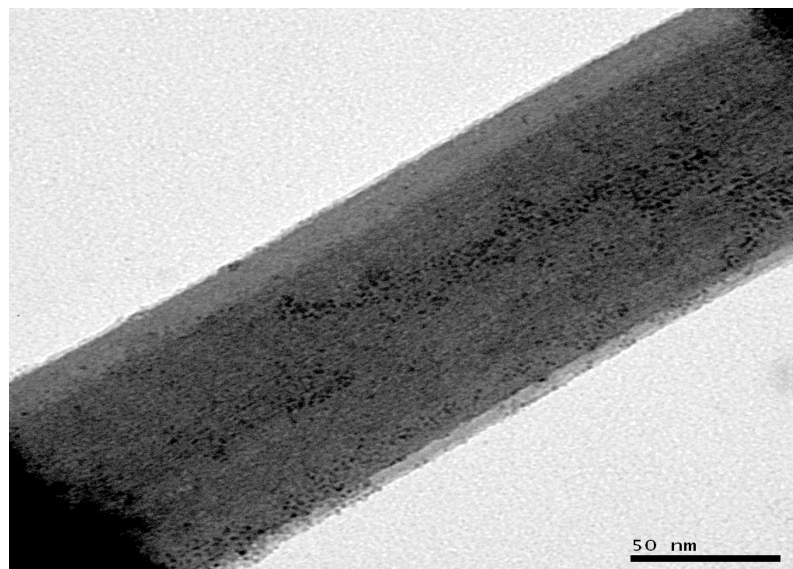
**Figura 3.2.** MET micrografia mostra Ru/TiO<sub>2</sub> NPs.



**Figure 3.3.** Histograma mostra a distribuição de tamanho de Ru/TiO<sub>2</sub> NPs.

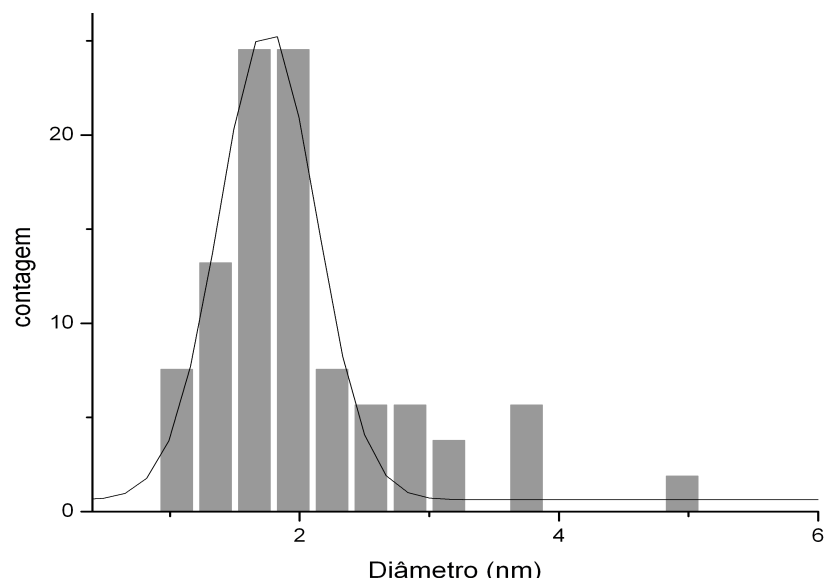


**Figura 3.4.** MET micrografia mostra Ru/TiO<sub>2</sub> NTs.



**Figura 3.5.** MET micrografia mostra Ru/TiO<sub>2</sub> NFs.

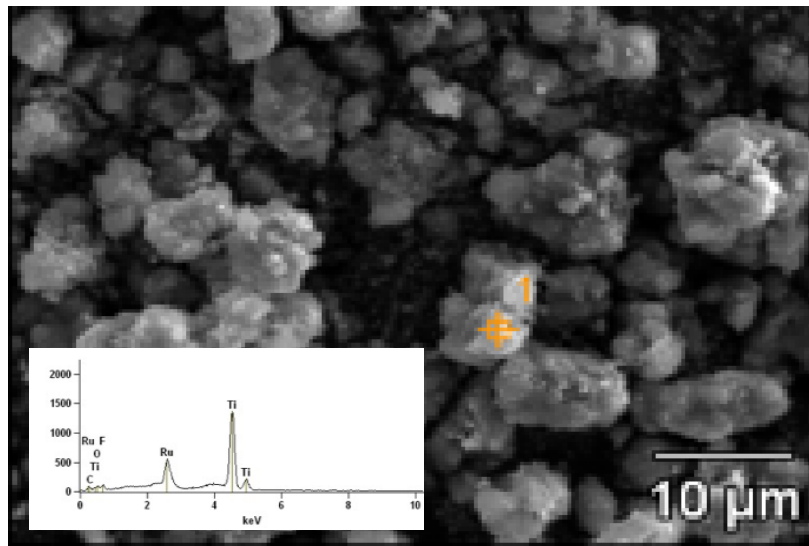




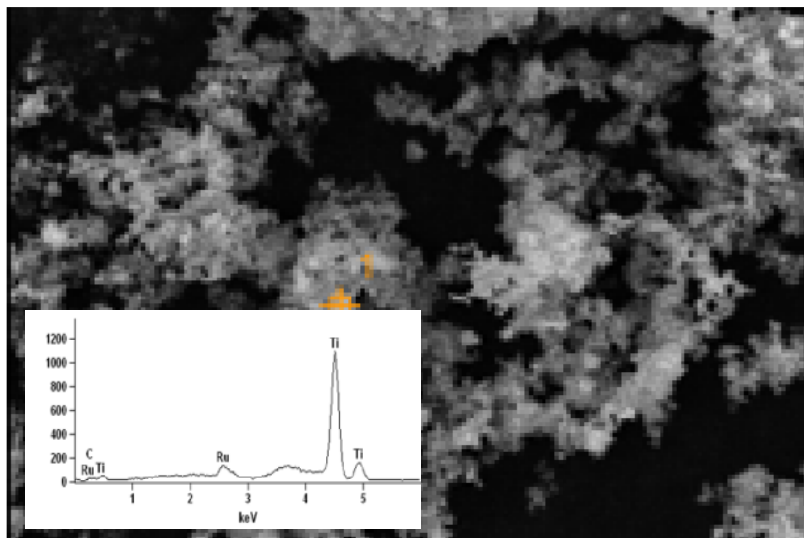
**Figure 3.6.** Histograma mostra a distribuição de tamanho de Ru NPs.

### 3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

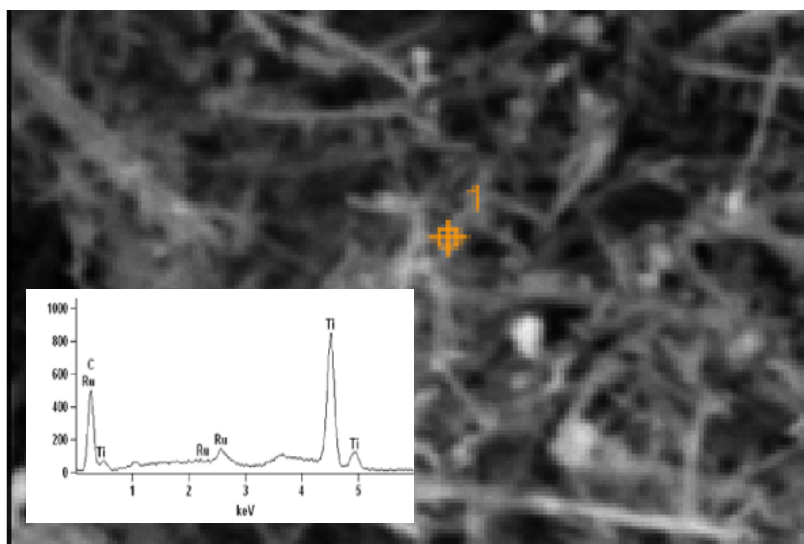
Composições químicas dos nanomateriais foram obtidas através da análise de MEV-EDS (Figura 3.7-3.9). Os catalisadores preparados são compostos principalmente de Ru, Ti e O com uma pequena quantidade F e C, que são de líquido iônico. A composição química mostrou que  $\text{TiO}_2$  estava em grande quantidade quando comparado com o rutênio.



**Figura 3.7.** MEV-EDS imagem de Ru/TiO<sub>2</sub> NPs.



**Figura 3.8.** MEV-EDS imagem de Ru/TiO<sub>2</sub> NTs.



**Figura 3.9.** MEV-EDS imagem de Ru/TiO<sub>2</sub> NTs.

### 3.5.4. Análise Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Propriedades físico-químicas do Ru/TiO<sub>2</sub>, que mostrou a área de superfície específica, o tamanho do poro e o volume de poros está descrito na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** Propriedades físico-químicas do Ru/TiO<sub>2</sub> nanomateriais.

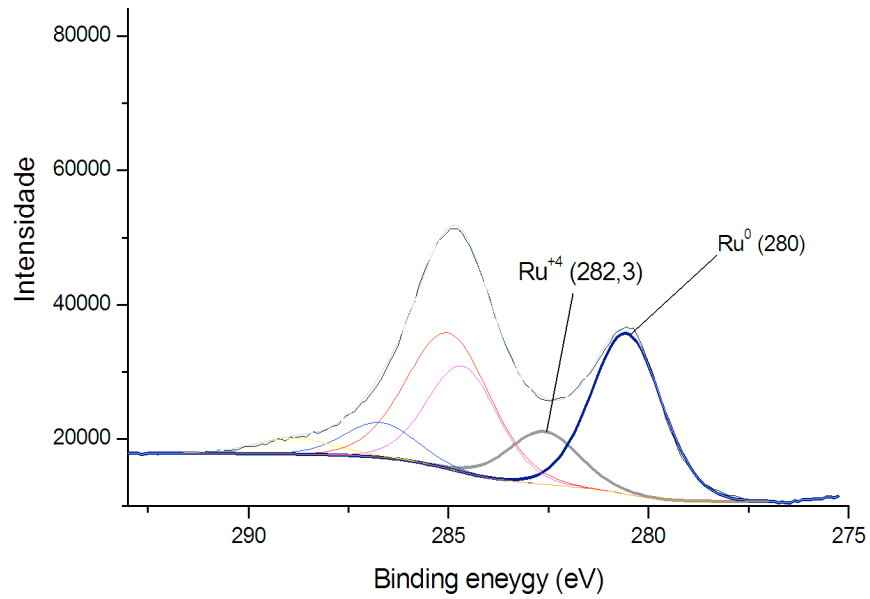
Materiais	Área de superfície específica (m <sup>2</sup> /g) <sup>[a]</sup>	Tamanho de poros (nm) <sup>[b]</sup>	Tamanho de poros (nm) <sup>[c]</sup>	volume de poros (cm <sup>3</sup> /g) <sup>[b]</sup>	volume de poros (cm <sup>3</sup> /g) <sup>[c]</sup>
Ru/TiO <sub>2</sub> NPs	54.48	17.4	33.1	0.21	0.46
Ru/TiO <sub>2</sub> NTs	16.60	19.7	33.0	0.07	0.09
Ru/TiO <sub>2</sub> NFs	11.13	12.1	33.5	0.03	0.07

[a] Calculada de sorção nitrogênio por utilizando o método de BET. [b] Calculada da adsorção da isotérmica de sorção nitrogênio por utilizando o método de BJH. [c] Calculada da dessorção da isotérmica sorção nitrogênio por utilizando o método de BJH.

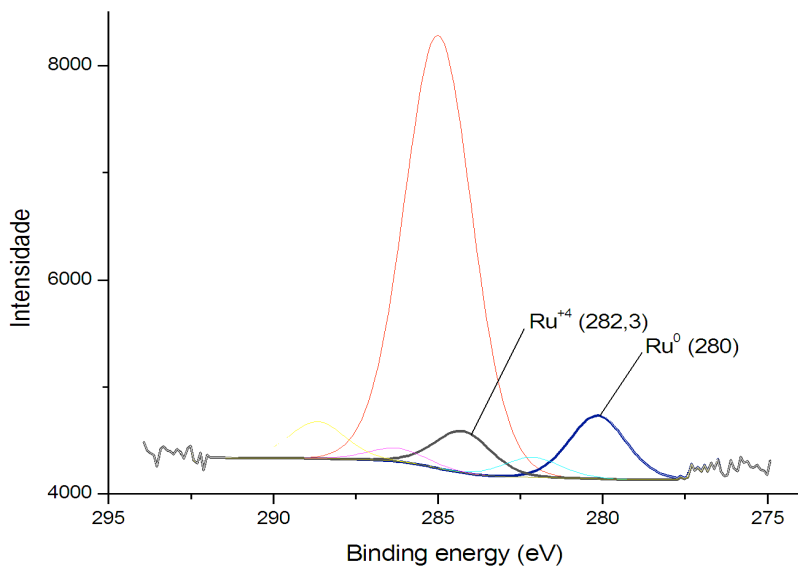
### 2.5.5. Espectroscopia de fotoelétrons por raios-x (XPS)

A fim de estudar a existência de diferentes estados do elemento de Ru no suporte, foi feita a análise de XPS. As Figuras 3.10-3.12 ilustra a XPS de larga espectros de varrimento de Ru/TiO<sub>2</sub>. A presença de espécies Ru produz pico de Ru 3d que aparecem nos espectros XPS do catalisador. Uma vez que a energia de ligação (BE) de Ru 3d<sup>5/2</sup> (280 eV) estava sobreposta com C 1s (284,5 eV), tornou-se difícil resolver o pequeno pico Ru a partir do grande pico de C 1s. Os espectros Ru 3d revelaram a presença de dois estados químicos diferentes na superfície (Ru<sup>0</sup> at 280.0 eV e Ru<sup>4+</sup> at 282.3 eV). Relata-se que a partir do estado de oxidação do aumento de Ru, o pico desloca-se a alto campo. BE de ≈ 283,0 eV foi atribuído para RuO<sub>2</sub>, que é correspondente a espécies Ru<sup>4+</sup> e ≈ 280,0 eV para Ru<sup>0</sup> como confirmado a partir da literatura.<sup>[19]</sup> A presença de espécies Ru<sup>4+</sup>

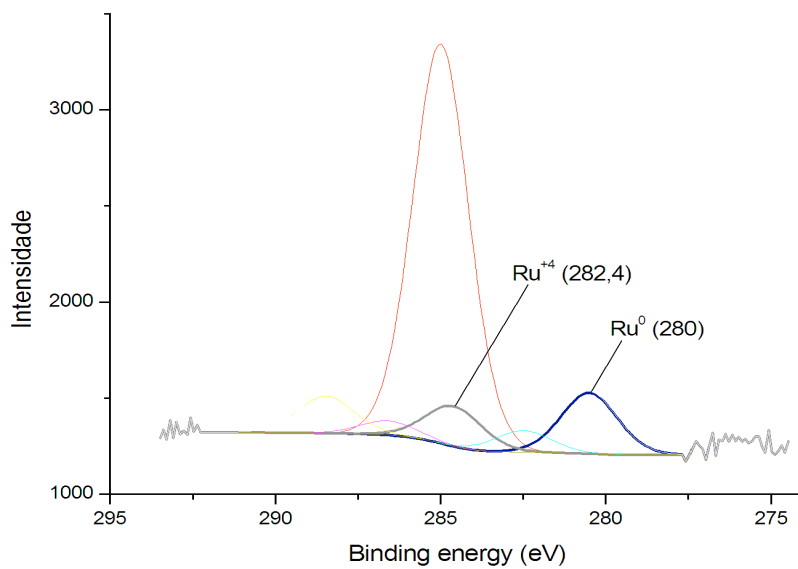
mostrou que o Ru existe na forma de óxido e esta espécie pode ser formada durante o processo de secagem do catalisador. Picos de C 1s são de líquido iônico, que aderem à superfície de nanomateriais sendo de difícil remoção.



**Figua 3.10.** O espectro de XPs de Ru/TiO<sub>2</sub> NPs.



**Figura 3.11.** O espectro de XPs de Ru/TiO<sub>2</sub> NTs.

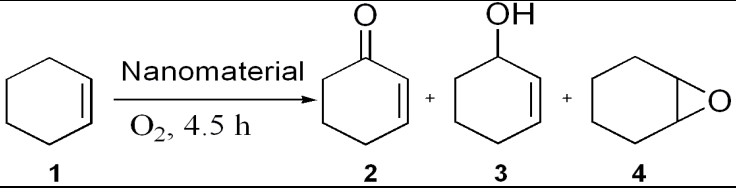


**Figura 3.12.** O espectro de XPs de Ru/TiO<sub>2</sub> NFs.

### 3.5.6. Oxidação alílica de ciclohexeno

Começamos por investigar a oxidação de ciclohexeno num reator Fischer-porter. O<sub>2</sub> é uma di-radícula e pode iniciar processos de oxidação à temperatura e pressões elevadas. Descobrimos que tais processos tornam-se significativos à 75 °C sob nossas condições de reação. Tendo em vista a potencial função de O<sub>2</sub> di-radicais, a temperatura máxima de reação em nossos estudos foi restringida à 75 °C; nesta temperatura, a reação vazia na falta de catalisador e de oxigênio não funciona. Anteriormente, catalisadores TiO<sub>2</sub> suportados Au-Pd/TiO<sub>2</sub> mostraram-se muito ativos para a oxidação do álcool.<sup>[20]</sup> No entanto, estes catalisadores não foram encontrados como sendo particularmente ativos para a oxidação alílica de ciclohexeno. Os nossos catalisadores, nanomateriais Ru/TiO<sub>2</sub> não têm mostrado atividade contra a oxidação de álcoois e oxidação de epóxido.

**Tabela 3.2** Oxidação alílica de ciclohexeno usando nanomateriais Ru/TiO<sub>2</sub><sup>[a]</sup>

						
			Seletividade (%) <sup>[b]</sup>			
Entrada	Catalisador	Conv.(%) <sup>[b]</sup>	2	3	4	TON <sup>[c]</sup>
1	Ru (0) NPs <sup>[d]</sup>	63	82	16	2	301
2	Ru/TiO <sub>2</sub> NFs	95	78	16	0	467
3	Ru/TiO <sub>2</sub> NPs	92	79	0	1	453
4	Ru/TiO <sub>2</sub> NTs	84	76	21	3	413
5	none	0	0	0	0	0

[a] As reações foram realizadas com **1** (12.30 mmol), 11% peso Ru/TiO<sub>2</sub> (25 mg) sob atmosfera de O<sub>2</sub> e 75 °C [b] Determinada pela cromatografia gás (CG) com *n*-undecano como padrão interno. [c] TON foi calculado a partir de rutênio. Na entrada 2, 7-oxa-bicyclo-[4.1.0]heptan-2-one (3%) como um produto colateral. [d] 2 mg.

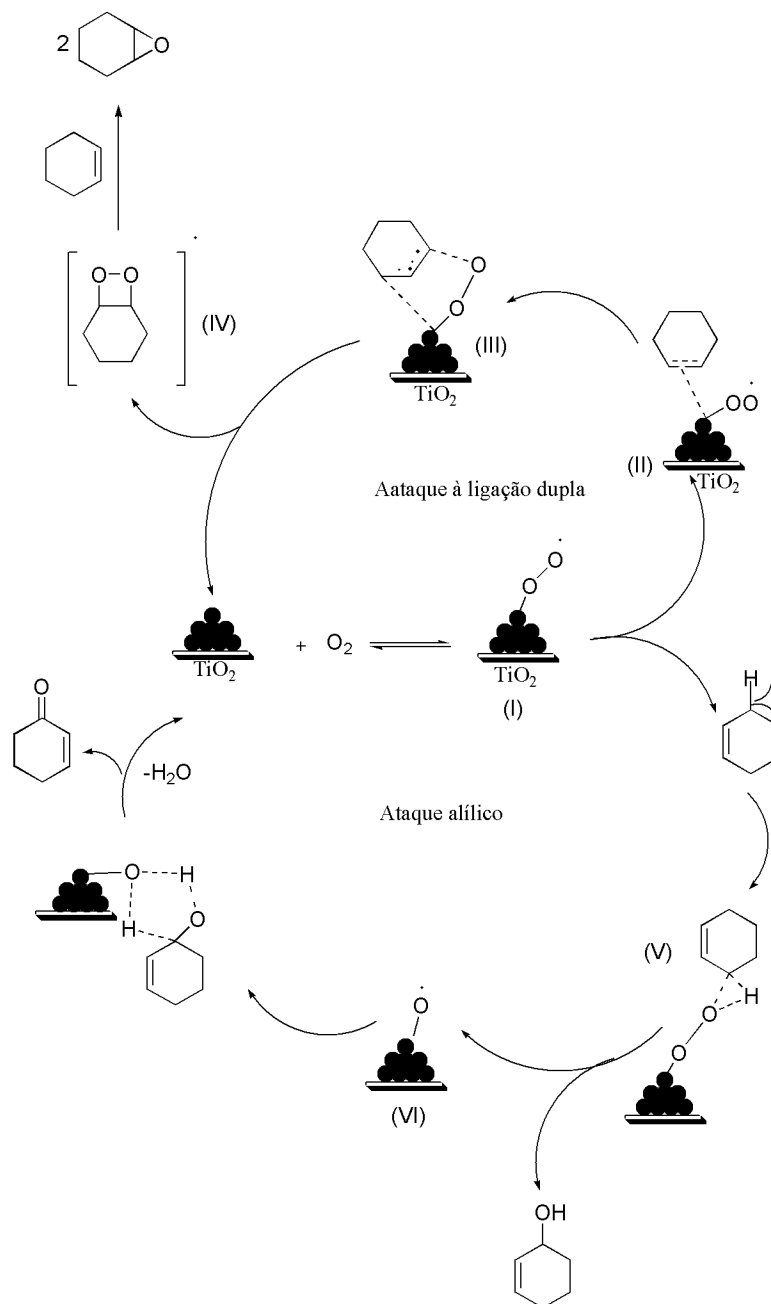
Para conceber os catalisadores suportados eficazes, decidimos investigar rutênio usando nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, nanotubos e nanofibras como suporte com a composição controlada pela oxidação alílica de cicloexeno (Tabela 3.2). Observou-se o efeito de Ru NPs utilizando diferentes nanomateriais TiO<sub>2</sub> como suporte. Geralmente, para todos os catalisadores não foi observada a formação de hidroperóxido de ciclohexano, os únicos produtos foram ciclohexen-1-ona (**2**), hexen-1-ol (**3**), óxido de ciclohexeno (**4**) e 7-oxa-biciclo-[4.1.0]-heptan-2-ona. Individualmente, Ru NPs também foi encontrado ativo para estas reações enquanto nanomateriais TiO<sub>2</sub> estavam inativos em 4,5 h. Mas usando 11% em peso de Ru NPs suportados em nanomateriais de TiO<sub>2</sub>, a conversão foi melhorada significativamente, o que demonstra um efeito sinérgico positivo. Observou-se que Ru/TiO<sub>2</sub> NFs deu uma conversão mais elevada (95%, Tabela 3.2, entrada 2), em comparação com Ru/TiO<sub>2</sub> NPs (92%, Tabela 3.2, entrada 4) e Ru/TiO<sub>2</sub> NTs (84%, Tabela 3.2, A entrada 3).

### **3.5.6.1. Mecanismo de oxidação alílica de ciclohexeno**

Acredita-se que a oxidação alílica de ciclohexeno procedeu-se principalmente através de mecanismos de radicais, envolvendo tanto os radicais centrados no carbono e oxigênio.<sup>[21]</sup> Para a confirmação do mecanismo de base de radicais, CCl<sub>4</sub> e hidroquinona foram usadas como inibidores de radicais,<sup>[22]</sup> o que parou a conversão. Por isso, pode-se supor que o oxigênio ativo de radicais livres é formado devido à ativação de O<sub>2</sub> pelo rutênio na superfície de TiO<sub>2</sub>. O rutênio coordenado com oxigênio ativo de modo a formar superóxido intermediário (I). Este intermediário pode ser submetido em dois caminhos. No primeiro caminho, ele ataca a posição alílica de ciclohexeno de modo a



formar o intermediário (V) que se converte no produto **3**. *In situ* produzir o intermediário (VI), pode oxidar mais álcool através de intermediário (VII) para o produto **2** com a remoção de água. Na segunda via, superoxo intermediário (I) também pode entrar em adição oxidativa para C-C ligação dupla de ciclohexeno para dar intermediário (II) que vai na inserção migratória para produzir radical cíclico (IV) através de intermediário (III). Este radical cíclico (IV) pode ainda reagir com outra molécula de ciclohexeno para dar epóxido 4 (Esquema 3.1). Um mecanismo semelhante foi proposto anteriormente.<sup>[18]</sup>

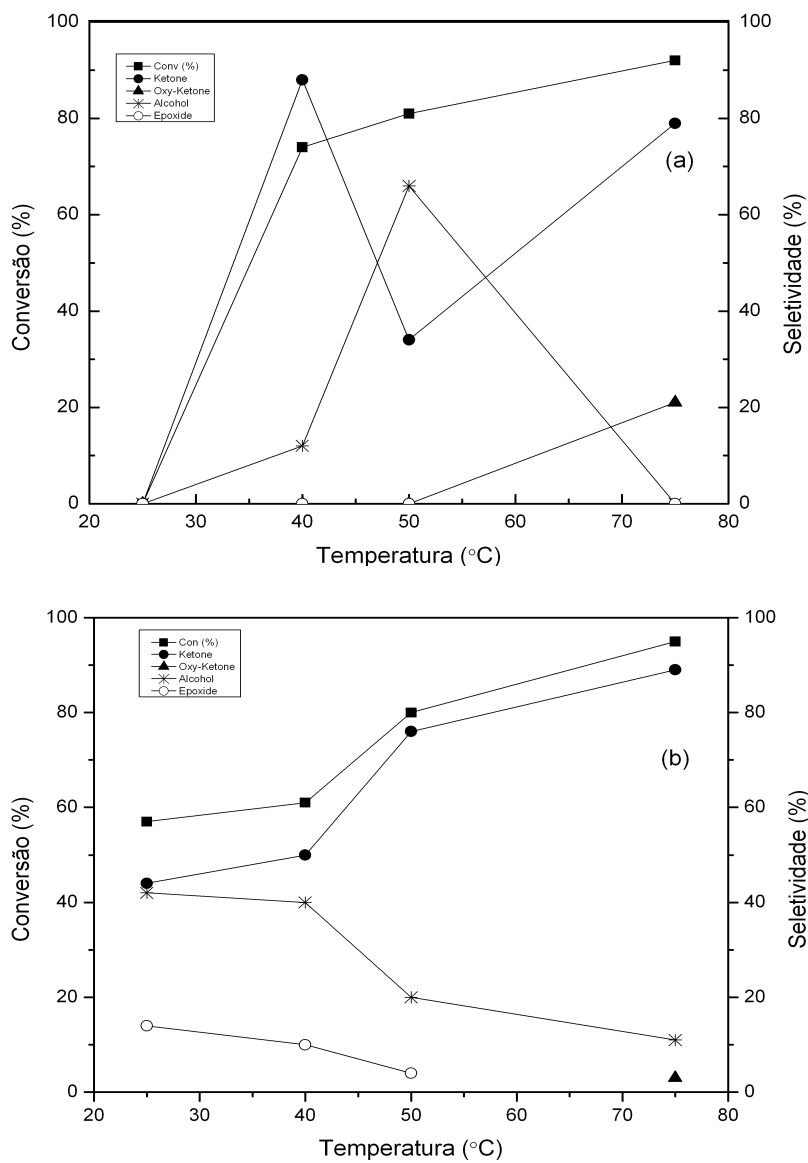


**Esquema 3.1.** A mecanicismo proposto para a oxidação alílica de ciclohexeno.

Para explorar a atividade catalítica de nanomateriais  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ , uma série de experimentos foram realizados selecionando  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  NPs e  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  NFs como catalisadores para observar a influência da temperatura de reação, pressão e tempo.

### 3.5.6.2. Efeito da temperatura da reação

A reação foi analisada com Ru/TiO<sub>2</sub> NPs e catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> NFs à pressão O<sub>2</sub> de 4 bar para 4,5 h (Figura 3.13).

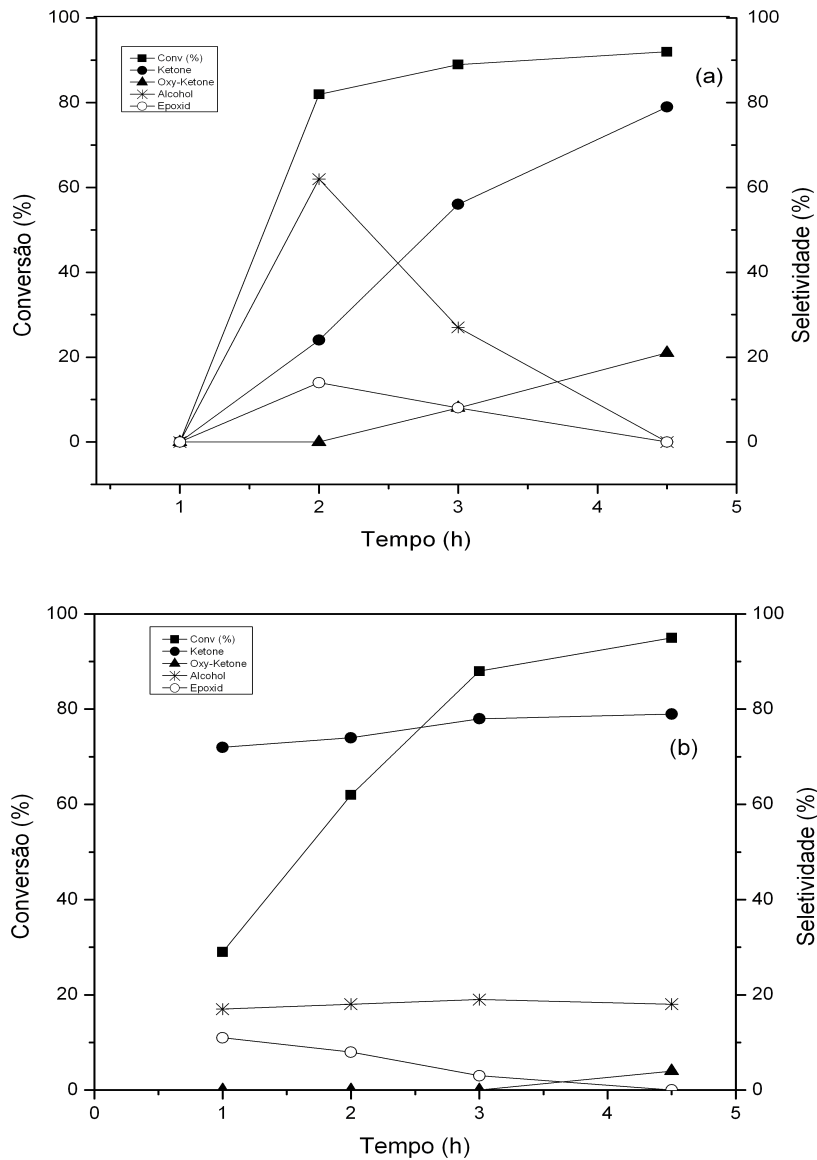


**Figura 3.13.** Os gráficos mostram o efeito da temperatura de reação na oxidação de ciclohexeno (12,30 mmol) de (a) 11% Ru/TiO<sub>2</sub> NPs (25 mg) e (b) 11% Ru/TiO<sub>2</sub> NFs (25 mg).

Foi encontrado que a baixa temperatura tem longo período induzido e baixa taxa de consumo para dar baixa oxidação. À medida que a temperatura aumenta, o consumo de oxigênio aumentou e atingiu alta conversão à temperatura de 75°C. Em baixa temperatura a energia não foi suficiente para a ativação de moléculas de oxigênio ou a circulação catalítica. Assim, o aumento da temperatura é benéfica. Verificou-se que a baixa temperatura tais como a 25 °C, não deu conversão para Ru/TiO<sub>2</sub> NPs, mas Ru/TiO<sub>2</sub> NFs deu a conversão de 57%. Foi também observado que com o aumento na temperatura, o aumento de 2-ciclo-hexeno-1-ona com quantidades menores de óxido de ciclo-hexeno e 2-ciclo-hexen-1-ol, o qual mostrou que a 2-ciclo-hexen-1-ona é formada devido ao consumo de 2-cyclohexn-1-ol.<sup>[23]</sup> No caso de Ru/TiO<sub>2</sub> NFs., 7-oxa-biciclo-[4.1.0]-heptan-2-ona foi também observada em quantidade muito pequena a uma temperatura elevada devido à superoxidação de 2-ciclohexen-1-ona.

### **3.5.6.3. Efeito do tempo de reação**

O efeito do tempo de reação foi estudado com catalisadores de Ru/TiO<sub>2</sub> NPs e catalisadores de Ru/TiO<sub>2</sub> NFs na pressão de O<sub>2</sub> de 4 bar sob 75 °C (Figuras 3.14). A investigação no tempo de reação mostrou que após 1h, com catalisadores de Ru/TiO<sub>2</sub> PN não foi observada nenhuma reação, mas catalisadores de Ru/TiO<sub>2</sub> NFs deu conversão de 29% com 2-ciclo-hexen-1-ona como um produto principal. O efeito do tempo de reação indica que à medida que o tempo de reação é prolongado, a conversão de ciclohexeno e seletividade de de 2-cyclohexn-1-ona linear aumento aumenta enquanto a seletividade de óxido de ciclohexeno e 2-ciclo-hexen-1-ol diminui. Este fenômeno é semelhante à literatura.<sup>[24]</sup>

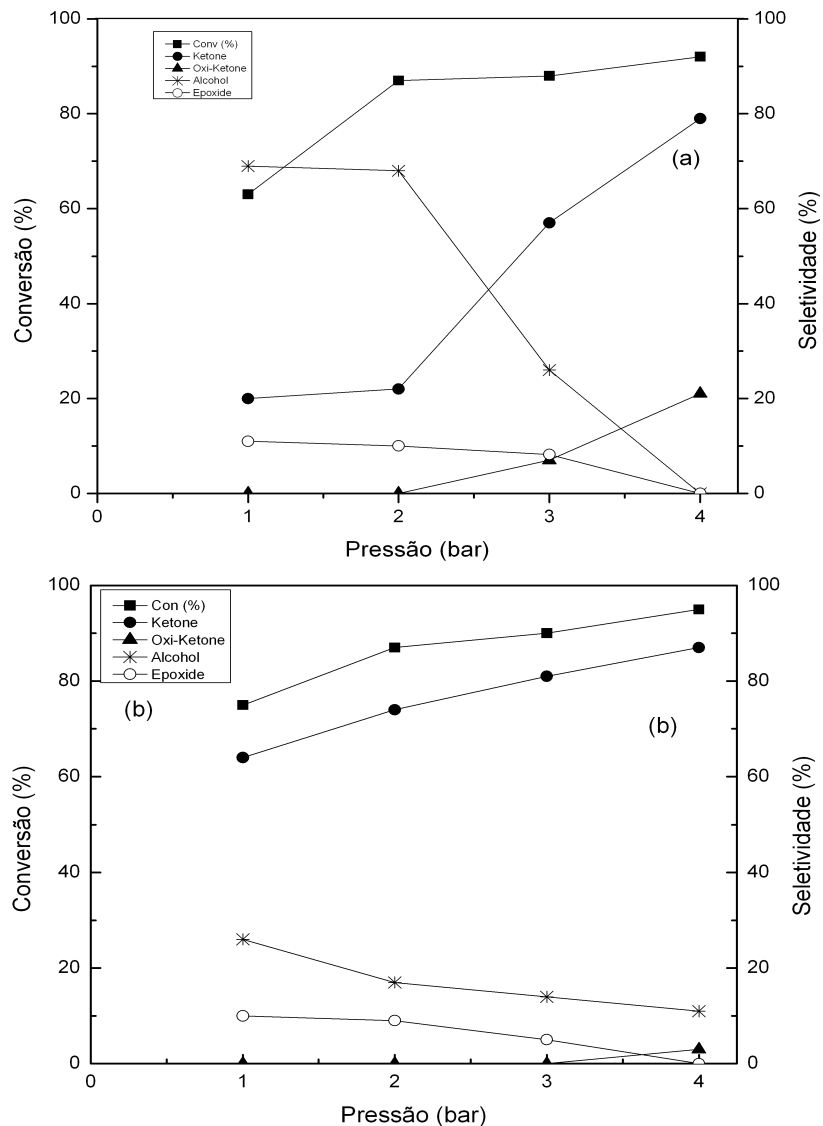


**Figura 3.14.** Os gráficos mostram o efeito da tempo de reação na oxidação de ciclohexeno (12,30 mmol) de (a) 11% Ru/TiO<sub>2</sub> NPs (25 mg) e (b) 11% Ru/TiO<sub>2</sub> NFs (25 mg).

#### 3.5.6.4. Efeito da pressão de reação

Também foi descoberto que o oxigênio tem um efeito importante na oxidação alílica de ciclohexeno (Figura 2.15). Interessante, que temos uma boa conversão à baixa pressão (1 bar) com conversão de 63% usando catalisadores de Ru/TiO<sub>2</sub> NPs e 75% com

catalisadores de Ru/TiO<sub>2</sub> NFs. Com o aumento da pressão, a conversão aumentou com seletividade de 2-ciclo-hexen-1-ona ao máximo com 4 bar a 75 °C durante 4,5 h.

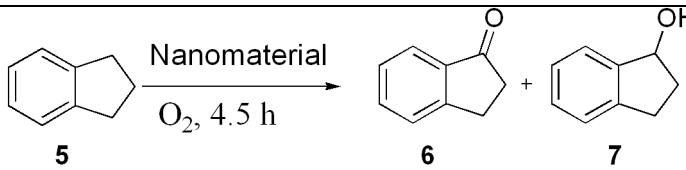


**Figura 3.15.** Os gráficos mostram o efeito da pressão na oxidação de ciclohexeno (12,30 mmol) de (a) 11% Ru/TiO<sub>2</sub> NPs (25 mg) e (b) 11% Ru/TiO<sub>2</sub> NFs (25 mg).

### 3.5.7. Oxidação alílica de indano

A oxidação de indano, à 75 °C e pressão de 4 bar de oxigênio forneceu resultados promissores (Tabela 3.3). Neste regime, a oxidação alílica de indano foi conseguida utilizando catalisadores de Ru/TiO<sub>2</sub> NFs (70%) , catalisadores de Ru/TiO<sub>2</sub> NPs (62%) e catalisadores de Ru/TiO<sub>2</sub> NPs (48%). A seletividade de 2,3-di-hidro-1H-inden-1-ona (**6**) e 2,3-di-hidro-1H-inden-1-ol (**7**) depende do tipo de catalisador utilizado. Tem sido relatado que indanil- 1-hidroperóxido formado como um produto principal durante a oxidação de indano é muito instável e decompõe-se em produtos **6** e **7** mesmo à 40 °C. Em todos os casos, 6-10% de produtos desconhecidos foram também observados.

**Tabela 3.3** Oxidação alílica de indano<sup>[a]</sup>

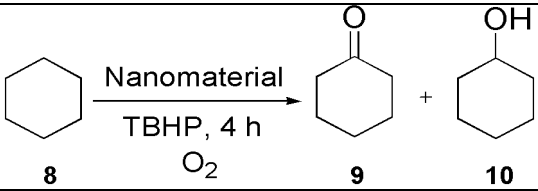
				
Entrada	Catalisador	Conv(%) <sup>[b]</sup>	Seletividade (%) <sup>[b]</sup>	
			<b>6</b>	<b>7</b>
1	Ru/TiO <sub>2</sub> NFs	70	85	5
2	Ru/TiO <sub>2</sub> NPs	63	76	18
3	Ru/TiO <sub>2</sub> NTs	50	70	26

[a] As reações foram realizadas com **5** (12.30 mmol), 11% peso Ru/TiO<sub>2</sub> (25 mg) sob atmosfera de O<sub>2</sub> (4 bar) e 75 °C  
[b] Determinada pela cromatografia gás (CG) com *n*-undecano como padrão interno.

### 3.5.8. A oxidação de ciclohexano

A oxidação de ciclohexano foi escolhida como um substrato modelo para estudar a atividade catalítica dos nanomateriais Ru/TiO<sub>2</sub> para identificar as condições de reação apropriadas com oxigênio molecular como oxidante, a 100 °C. A. Choukchou-Brabam et al<sup>[25]</sup> relatou Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs para a oxidação de ciclohexano com baixa conversão (19%) utilizando oxigênio e TBHP. Aqui nós mostramos que rutênio suportado com TiO<sub>2</sub> NPs, NFs e NTs catalisadores pode melhorar significativamente a atividade para a oxidação de ciclohexano sob condições moderadas e sem solventes com maior conversão, quando comparado com os catalisadores heterogêneos anteriores e também exibir uma seletividade notavelmente alta para ciclohexanona e ciclohexanol.

**Tabela 3.4** A oxidação do ciclohexano pelos nanomateriais Ru/TiO<sub>2</sub><sup>[a]</sup>

						
Entrada	Catalisador	Tempo	Conv.(%) <sup>[b]</sup>	Seletividade (%) <sup>[b]</sup>		TON <sup>[c]</sup>
				9	10	
1	Ru/TiO <sub>2</sub> NFs	4 22 <sup>[d]</sup>	54 58	75	25	281
				58	26	283
2	Ru/TiO <sub>2</sub> NTs	4 22 <sup>[d]</sup>	45 47	53	47	226
				52	30	227
3	Ru/TiO <sub>2</sub> NPs	4 22 <sup>[d]</sup>	47 53	69	31	227
				50	35	281
4	none	0	0	0	0	0

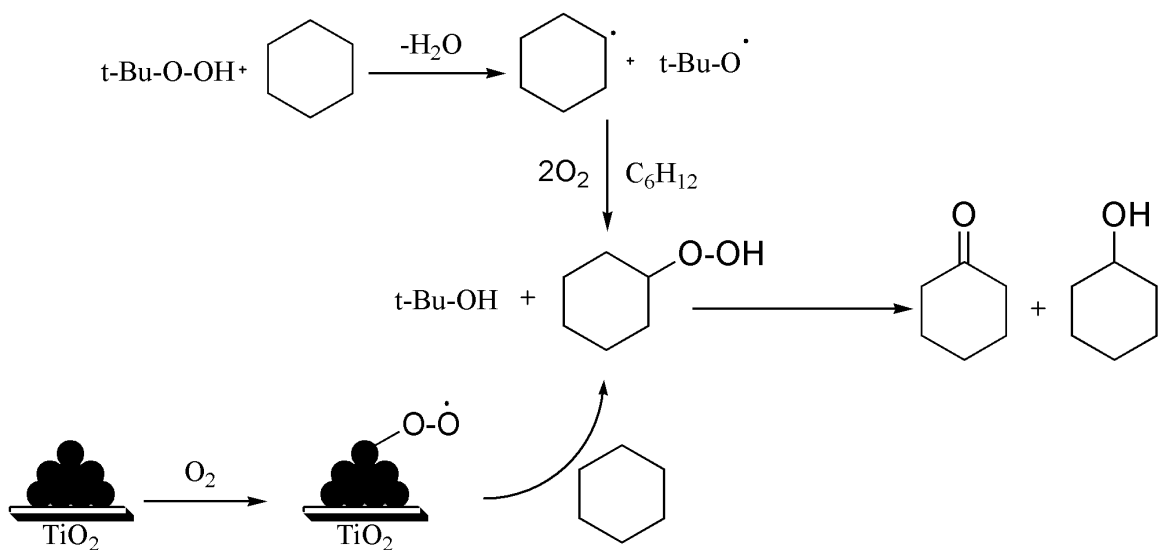
[a] As reações foram realizadas com 11%weight Ru/TiO<sub>2</sub> (6mg) em **8** (7.15 mmol), TBHP (0.67 mmol) sob atmosfera de O<sub>2</sub> (5 bar) a 100 °C. [b] Determinada pela cromatografia gás (CG) com *n*-undecano como padrão interno. [d] Foram observados os produtos secundários, tais como o ácido adípico entre outros desconhecidos (15-20%) a 22 h. [c] TON foi calculado a partir de rutênio.



Experiências em que um dos componentes, nanomateriais Ru/TiO<sub>2</sub>, TBHP ou oxigênio faltava, resultou em nenhuma oxidação. A adição de TBHP era essencial para iniciar a reação<sup>[26]</sup>, o que sugere que esta oxidação prossegue via mecanismo em cadeia de radicais.<sup>[8, 27]</sup> Em todos os casos, ciclohexanol (**10**) e ciclohexanona (**9**) foram obtidos como produtos primários com rendimentos de conversão quase equivalentes; ácido adípico não foi formado durante a reação de 4 h (Tabela 3.4). Diferentes nanomateriais foram usados como catalisadores para verificar seu efeito durante oxidações. Todas as reações foram realizadas em 100 °C e 5 bar de pressão de oxigênio. Alta conversão (54%) foi obtida utilizando Ru/TiO<sub>2</sub> NFs a 4 h em que não aumentou significativamente mesmo com o aumento do tempo. Esta tendência semelhante também foi observada com Ru/TiO<sub>2</sub> NTs, Ru/TiO<sub>2</sub> e NPs. Esta observação mostrou que o tempo de reação não tem nenhum efeito importante sobre a conversão, mas efeito de seletividade com os produtos secundários de produção (15-20%), tais como ácido adípico e outros desconhecidos.

### **3.5.8.1. Mecanismo de oxidação de ciclohexano**

As reações de oxidação são acreditadas para prosseguir principalmente através de mecanismos de radicais que envolvem tanto radicais de carbono e oxigênio centrado. O efeito de inibição foi observado quando as reações foram realizadas na presença de CCl<sub>4</sub> e de difenilamina como armadilhas de radicais. Em particular, o envolvimento de radicais Cy-(ciclohexil) e CyOO-(cyclohexylperoxyl) é corroborada<sup>[21, 28]</sup> através da formação do hidroperóxido (CyOOH) que pode oxidar em ciclohexanona e ciclohexanol (Esquema 3.2).



**Esquema 3.2.** O mecanismo proposto para oxidação de ciclohexano.

### 3.6. Conclusões

Em resumo, os nanomateriais  $\text{TiO}_2$  suportados com quantidade catalítica de nanopartículas de rutênio têm alta eficiência e efeito sinérgico positivo para oxidação alílica de cicloexeno e indano usando oxigênio molecular em sistema sem de solvente sob condições moderadas. A presença de iniciador (TBHP) foi essencial para a oxidação de ciclohexano. Até o momento, catalisadores heterogêneos têm mostrado baixa atividade e/ou seletividade ou tem requerido doadores de oxigênio ativados. De várias técnicas de análise, pode-se concluir que o rutênio metálico é disperso homogeneamente na superfície de nanomateriais  $\text{TiO}_2$ . Esses catalisadores suportados podem ser úteis para a oxidação seletiva de certos compostos importantes no mundo industrial moderno.

## Referências

- [1] A. Sakthivel, S. E. Dapurkar and P. Selvam, *Appl. Catal. A: General*. **2003**, 246, 283.
- [2] G. A. Eimer, S. G. Casuscelli, G. E. Ghione, M. E. Crivello and E. R. Herrero, *Appl. Catal. A: General*. **2006**, 298, 232.
- [3] Y. Mi, Z. Yang, Z. Liu, F. Yang, Q. Sun, H. Tao, W. Wang and J. Wang, *Catal. Lett.* **2009**, 129, 499.
- [4] Sujandi, S.-C. Han, D.-S. Han, M.-J. Jin and S.-E. Park, *J. Catal.* **2006**, 243, 410.
- [5] C. Yin, Z. Yang, B. Li, F. Zhang, J. Wang and E. Ou, *Catal. Lett.* **2009**, 131, 440.
- [6] S. Mukherjee, S. Samanta, B. C. Roy and A. Bhaumik, *Appl. Catal. A: General*. **2006**, 301, 79.
- [7] M. Ghiaci, N. Dorostkar, M. V. Martínez-Huerta, J. L. G. Fierro and P. Moshiri, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 379, 340.
- [8] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. de Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace and E. L. Fires, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 211, 1.
- [9] a) J. W. M. Steeman, S. Kaarsemaker and P. J. Hoftyzer, *Chem. Eng. Sci.* **1961**, 14, 139; b) K. Weissmehl and H.-J. Arpe in *Vol. VCH*, Weinheim, **1993**.
- [10] N. Perkas, Y. Koltypin, O. Palchik, A. Gedanken and S. Chandrasekaran, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 209, 125.
- [11] R. Zhao, D. Ji, G. M. Lv, G. Qian, L. Yan, X. L. Wang and J. S. Suo, *Chem. Commun.* **2004**, 904.
- [12] G. M. Lu, D. Ji, G. Qian, Y. X. Qi, X. L. Wang and J. S. Suo, *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 280, 175.
- [13] L. X. Xu, C. H. He, M. Q. Zhu, K. J. Wu and Y. L. Lai, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 816.
- [14] G. Huang, L. Shen, Z.-C. Luo, Y.-D. Hu, Y.-A. Guo and S.-J. Wei, *Catal. Commun.* **2013**, 32, 108.
- [15] Y. Zhou and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14960.

- [16] D. A. Wang, F. Zhou, Y. Liu and W. M. Liu, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1819.
- [17] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich and F. C. Walsh, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807.
- [18] M. H. G. Prechtel, M. Scariot, J. D. Scholten, G. Machado, S. r. R. Teixeira and J. Dupont, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8995.
- [19] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A. M. Botelho do Rego, A. M. Ferraria and S. Habibollahi, *Applied Catalysis A: General.* **2011**, *393*, 225.
- [20] D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight and G. J. Hutchings, *Science.* **2006**, *311*, 362.
- [21] M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, P. M. Reis, J. A. L. Silva, J. da Silva and A. J. L. Pombeiro, *J. Catal.* **2007**, *248*, 130.
- [22] G. S. Nunes, A. D. P. Alexiou and H. E. Toma, *J. Catal.* **2008**, *260*, 188.
- [23] R. Luque, S. K. Badamali, J. H. Clark, M. Fleming and D. J. Macquarrie, *Appl. Catal. A: General.* **2008**, *341*, 154.
- [24] J. Tong, Y. Zhang, Z. Li and C. Xia, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *249*, 47.
- [25] R. B.-S. I. Rekkab-Hammoumraoui, S. El Korso-Hamza Reguig, A. Choukchou-Brabam, R. Bachir, *Res. J. Pharm. Bio. chem. Sci.* **2010**, *1*, 239.
- [26] Y. J. Xu, P. Landon, D. Enache, A. Carley, M. Roberts and G. Hutchings, *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 175.
- [27] B. P. C. Hereijgers and B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* **2010**, *270*, 16.
- [28] M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, M. da Silva and A. J. L. Pombeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3423.

# Capítulo 4

**TiO<sub>2</sub> Catalizado Síntese de Azo e Azoxy compostos Aromatic  
em Líquidos Iônicos**

## **Resumo**

TiO<sub>2</sub> tem sido utilizado para catalisar a oxidação aeróbica de anilinas, para azoxy e azo compostos aromáticos utilizando líquidos iônicos como solventes, com conversões elevadas sob condições moderadas de reação. Os resultados obtidos sugerem que as conversões e distribuição de produtos são em grande parte dependente da natureza de líquidos iônicos.

## 4.1. Introdução

Oxidação aeróbica de anilina é uma reacção importante para a síntese dos seus derivados oxigenados cruciais tais como nitroso, azo, hidroxilamina, nitro e compostos aromáticos azoxy, para aplicações industriais fundamentais. Entre estes, a preparação de azoxy e compostos azo tem assumido especial importância como intermediários sinteticamente úteis. Compostos aromáticos azoxy são de grande interesse uma vez que pode ser utilizado como corante, agentes estabilizadores químicos, como a redução de cristal líquido no visor electrónico e medicamentos terapêuticos.<sup>[1]</sup>

Por outro lado, os compostos azóicos aromáticos são amplamente utilizados na indústria como pigmentos, indicadores, aditivos alimentares, e reacções iniciadores de radicais.<sup>[2]</sup> Elas são obtidas por meio da redução de nitrobenzeno, ou por oxidação de anilinas. Apesar dos numerosos métodos para a síntese de azo e derivados azoxy, têm sido relatados desafios permanentes para se obter elevados rendimentos e selectividades. Além disso, a sua preparação a partir de amins aromáticas normalmente requer o uso de oxidantes estequiométricos e prejudiciais ao meio ambiente, tais como sais de chumbo,<sup>[3]</sup> sais de mercúrio,<sup>[4]</sup> sais de manganês,<sup>[5]</sup> ferratos,<sup>[6]</sup> ou por via dos sais de diazónio.<sup>[7]</sup> Em temperatura ambiente líquidos iónicos (LIs), como um sistema de solventes, desenvolveu um ponto focal de interesse na academia e na indústria.<sup>[8]</sup>

LIs são sais com pontos de fusão baixos (abaixo de 100 °C), pressão de vapor desprezável, estabilidade térmica, uma grande janela electroquímica, e elevada condutividade iónica. Estes fluidos têm sido considerados como solventes amigáveis para reacções catalisadas por enzimas,<sup>[9]</sup> células solares fotoeletroquímica,<sup>[10]</sup> e dispositivos eletroquímicos.<sup>[11]</sup>

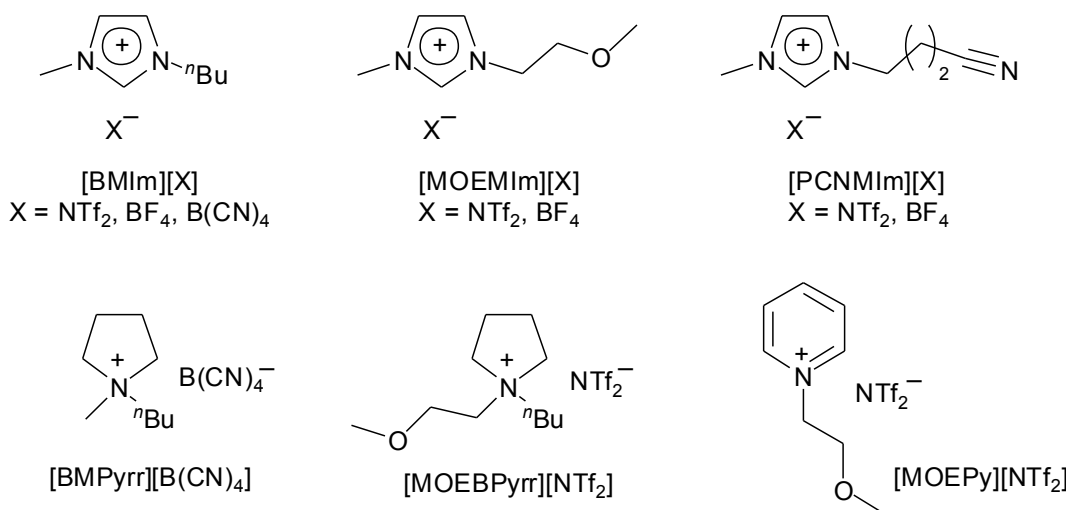
Além disso, eles têm recebido muito mais atenção em procedimentos sintéticos inorgânicos e reações com metais de transição.<sup>[12]</sup> Anteriormente, foi relatado a oxidação catalítica de anilinas a compostos azóicos aromáticos com baixa seletividade dos compostos azoxy utilizando nanopartículas de ouro apoiados em TiO<sub>2</sub> sob oxigênio a 100 °C.<sup>[13]</sup> Recentemente, Yadong Li et al relataram um método catalítico heterogêneo utilizando metais de transição nano (Ag, Pt, Co, Cu, Ni, Pt e Au).<sup>[14]</sup> Portanto, um processo químico sustentável utilizando um catalisador heterogêneo seletivo para a produção de compostos azoxy e azo é desejável. Aqui, demonstramos um método eficiente para a oxidação de anilinas catalisadas pelo TiO<sub>2</sub> (P25) catalisador disponível comercialmente em LIs para produzir uma variedade de compostos aromáticos azoxy e azo. Este método desenvolvido demonstra um processo ambiental para oxidação aeróbica de anilina pelo oxigênio utilizando LIs como solvente com excelentes conversões (Tabela 4.1). Geralmente, o sistema de TiO<sub>2</sub>/LI induz significativamente maior conversão em relação a trabalhos anteriores,<sup>[13]</sup> em que o tolueno era utilizado como solvente (53% de conversão). Observou-se que os LIs provaram ser um meio de reação superior para o acoplamento oxidativo de anilina comparado com solventes orgânicos clássicos ou condições básicas (Tabela 4.1).



## 4.2. Procedimentos experimentais

A anilina foi destilada, desgaseificada e armazenada sob árgon antes do uso. Todos os outros produtos químicos foram comprados a partir de fontes comerciais.

### 4.2.1. Estruturas dos líquidos iônicos



**Figura 4.1.** Estruturas dos líquidos iônicos utilizados nas reações de oxidação de anilinas.

### 4.2.2. Preparation of ionic liquids

Os métodos anteriormente, foram usados para a preparação de [MOEMIm][Tf<sub>2</sub>N],<sup>[15]</sup> [MOEMIm][BF<sub>4</sub>],<sup>[15]</sup> [PCNMIIm][BF<sub>4</sub>],<sup>[16]</sup> [PCNMIIm][Tf<sub>2</sub>N],<sup>[16]</sup> [BMIm][BF<sub>4</sub>],<sup>[17]</sup> [BMIm][Tf<sub>2</sub>N],<sup>[17]</sup> [MOEBPyrr][Tf<sub>2</sub>N],<sup>[18]</sup> and [MOEpy][Tf<sub>2</sub>N].<sup>[19]</sup> [BMIm][B(CN)<sub>4</sub>] and [BMPrr][B(CN)<sub>4</sub>] foram adquiridos da chemicals Inc.

### 4.3. Técnicas de caracterização

Os espectros de massa foram obtidos utilizando um CG/MS Shimadzu QP-5050 (EI, 70 eV) e análise de cromatografia gasosa foram realizadas com o cromatógrafo de gás Hewlett-Packard-5890 com um detector de ionização de chama e 30 m de coluna capilar com uma fase estacionária de dimetilpolissiloxano.

### 4.4. Oxidação da anilina

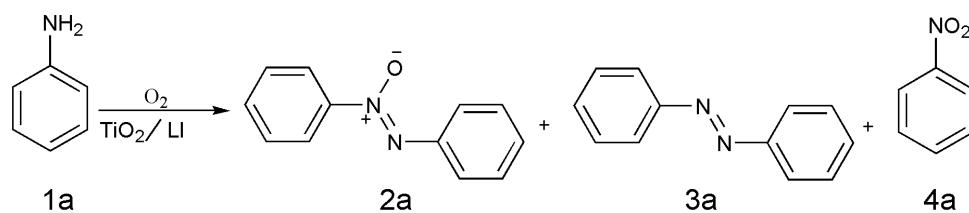
Numa reação típica de oxidação, o LI (1,0 g) foi misturado com  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (3,13 mmol) no Fischer-Porter reator. Depois de agitar durante 10 minutos, anilina destilada (10,74 mmol) foi adicionada e o reator foi carregado com oxigênio (5 bar). A mistura foi aquecida a 100 °C durante 24 h sob agitação magnética (650 rpm). Após o tempo desejado, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e despressurizado. As alíquotas foram removidas e analisadas por CG e CG-MS. A validade da identificação e quantificação do pico CG foram verificados por comparação do tempo de retenção e espectros de massa de cromatografia gasosa com os dos compostos autênticos utilizando *n*-undecano.

## 4.5. Resultado e discussão

Todas as reações de oxidação foram realizadas em um reator de Fischer-porter. Uma reação na ausência de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{O}_2$  não deu nenhuma conversão. Na maioria dos casos, o produto principal obtido foi azoxybenzeno com seletividades de até 85%. Azobenzeno e nitrobenzeno também foram identificados, ao passo que não foram detectados fenil hidroxilamina e nitrosobenzeno. Curiosamente, a natureza da LI tem não só uma forte influência sobre a atividade de  $\text{TiO}_2$  para a oxidação aeróbica da anilina, mas também tem uma influência fundamental sobre a seletividade para a azoxybenzene e azobenzeno desejado (Tabela 4.1).

Para investigar a influência da LI na seletividade de produtos oxidados, vários tipos de LIs foram testados (Figura 4.1). As maiores conversões foram obtidas usando  $[\text{MOEMIm}][\text{NTf}_2]$  e  $[\text{MOEPy}][\text{NTf}_2]$  (entradas 1, 10 na Tabela 4.1). Notavelmente, em geral, uma seletividade baixa para o azobenzeno **3a** foi detectado. Independente do anion, LIs contendo o cation imidazólio  $[\text{MOEMIm}]$  e  $[\text{BMIm}]$  apresentaram seletividade para a formação de produto azoxy **2a**, enquanto que os que contêm o cation  $[\text{PCNMIm}]$  são mais seletivos para o 4-nitrobenzeno (entradas 1-7, Tabela 4.1). Observou-se que o líquido iônico com imidazólio-cation que contém porção funcionalizado éter deu maior seletividade da azoxy benzeno quando comparada a nitrila que contém LI que deu nitrobenzeno com seletividade muito elevada, não é bom para o acoplamento. No caso da base pirrolidínio LIs a seletividade dos produtos era dependente do efeito sinérgico do cation e anion, uma vez que **2a** foi formado usando o éter funcionalizado IL  $[\text{MOEBPyrr}][\text{NTf}_2]$  e **4a**, na presença de  $[\text{BMPyrr}][\text{B(CN)}_4]$  (Entradas de 11, 12 na Tabela 4.1).

**Tabela 4.1** Os resultados da oxidação aeróbia de anilina **1a** em LIs catalisada por TiO<sub>2</sub><sup>[a]</sup>



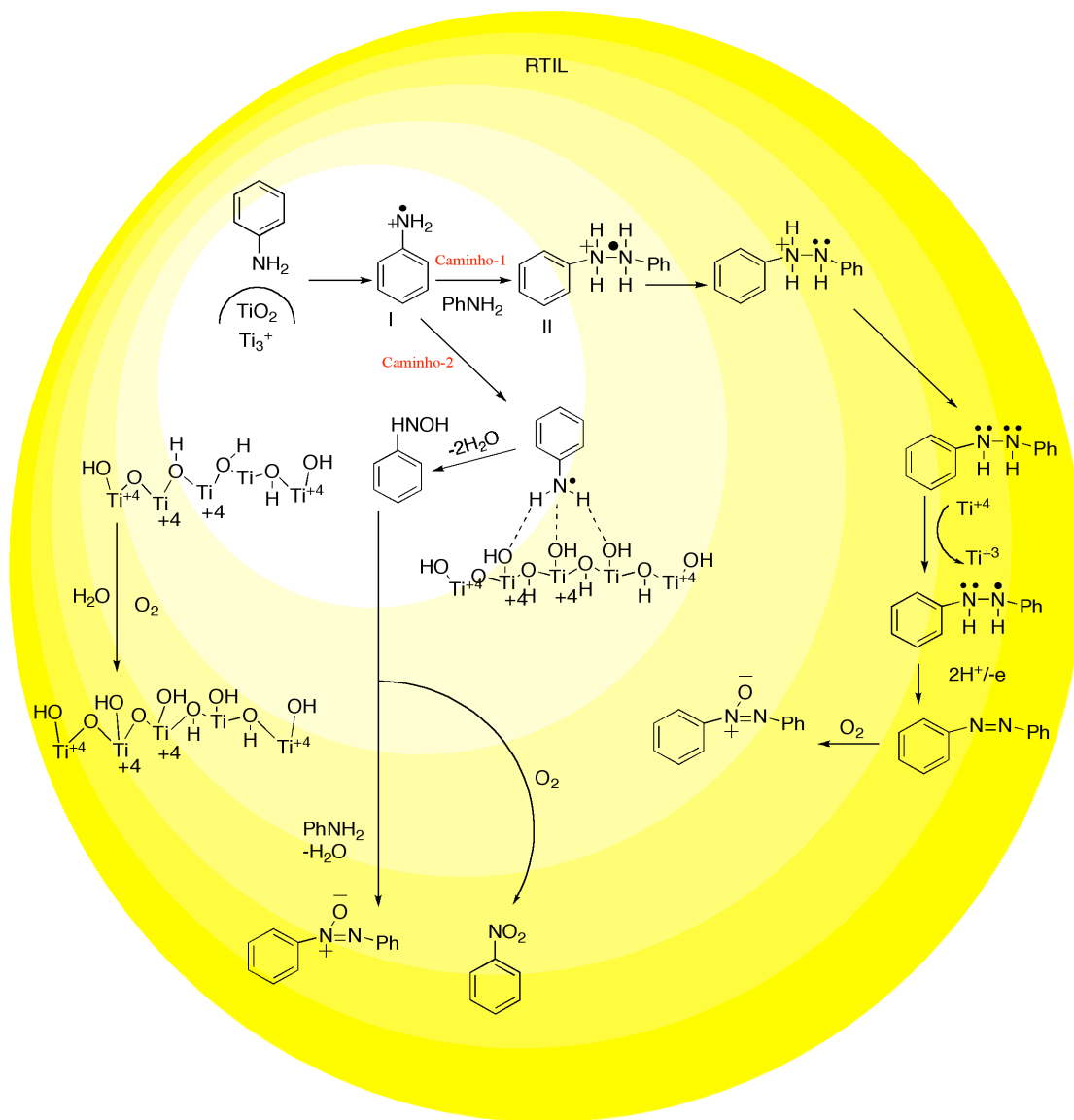
Entrada	líquido iônico	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	Seletividade (%) <sup>[b]</sup>		
			2a	3a	4a
1	[MOEMIm][NTf <sub>2</sub> ]	95	85	9	6
2	[MOEMIm][BF <sub>4</sub> ]	86	77	6	7
3	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	78	46	12	42
4	[BMIm][NTf <sub>2</sub> ]	73	76	18	6
5	[BMIm][B(CN) <sub>4</sub> ]	86	70	8	22
6	[PCNMIIm][NTf <sub>2</sub> ]	75	23	22	55
7	[PCNMIIm][BF <sub>4</sub> ]	89	2	3	95
8	[PCNMIIm][BF <sub>4</sub> ] <sup>c</sup>	90	68	15	18
9	[PCNMIIm][BF <sub>4</sub> ] <sup>d</sup>	89	71	9	20
10	[MOEPy][NTf <sub>2</sub> ]	94	20	8	72
11	[MOEBPyrr][NTf <sub>2</sub> ]	67	75	6	19
12	[BMPyrr][B(CN) <sub>4</sub> ]	64	36	7	57

[a] As condições de reação: Anilina (10,74 mmol) foi dissolvida em LI (1,0 g), TiO<sub>2</sub>-P25 (3,13 mmol), 5 bar de O<sub>2</sub>, de 100 °C durante 24 h; [b] determinada por cromatografia gasosa, utilizando *n*-undecano como padrão interno; [c] nanofibras de TiO<sub>2</sub>. [d] nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

Em geral, estes resultados sugerem que a LI cation tem um efeito predominante na seletividade do produto durante a oxidação da anilina catalisada por TiO<sub>2</sub>. De modo a avaliar o papel do catalisador de oxidação de anilina, as experiências foram realizadas com nanofibras e nanotubos de TiO<sub>2</sub> em [PCNMIm][BF<sub>4</sub>], utilizando as condições padrão. Esses catalisadores foram sintetizados de acordo com procedimento descrito na literatura.<sup>[20]</sup> Surpreendentemente, a seletividade para **2a** e **4a** invertida na presença de NFs e NTs quando comparado com o sistema utilizando TiO<sub>2</sub> comercial (entradas 6, 7 e 8, Tabela 4.1). De fato, uma maior seletividade para **2a** (68%) com as NFs e utilizando NTs (71%) foi obtida. Interessante, TiO<sub>2</sub> NFs e NTs facilitou a reação de acoplamento e reduziu a oxidação para nitrobenzeno. Partimos do pressuposto de que essa inversão de seletividade para o acoplamento pode ser correlacionada com a quantidade da presença de fase rutilo em material de TiO<sub>2</sub>. Para esta justificação, a experiência foi realizada com TiO<sub>2</sub>-P25 rutilo puro (Figura 2.2), sob condições padrão, deram 54% **2a**, 40% **3a** e 6% da **4a**.

#### 4.5.1. O mecanismo proposto para a oxidação da anilina

Nós propusemos um mecanismo constituído por dois caminhos (Esquema 4.1). Tem sido relatado que os locais de defeitos ou as vagas em  $\text{TiO}_2$  são capazes de abstrair um elétron a partir de anilina.<sup>[21]</sup> O mecanismo de radicais foi confirmado usando  $\text{CCl}_4$  e hidroquinona como agentes de captura, e não foram detetados produtos de acoplamento. De acordo com o primeiro caminho, após abstração de um elétron, o acoplamento da anilina catiónica radical com anilina neutra conduz à formação do composto derivado de hidrazina.<sup>[22]</sup> Este composto derivado de hidrazina oxida facilmente e rápido no azobenzeno, com os seguintes caminhos que envolvem a transferência alternada de elétrons e prótons. Finalmente, superoxidação da azobenzeno origina o azoxybenzeno. No segundo percurso, a forma phenyhydroxyamine como resultado do acoplamento com os grupos OH na superfície da  $\text{TiO}_2$ , com a remoção de água. Como phenyhydroxyamine é instável em aquecimento, forma nitrosobenzeno que acopla com anilina neutro e dá azoxy benzeno.<sup>[23]</sup> Devido à presença de uma pequena quantidade de nitrobenzeno, na maioria dos casos, foi proposto que o acoplamento da molécula nitrosobenzeno com anilina é altamente preferível. Notavelmente, não foram capazes de detetar nitrosobenzeno provavelmente devido à sua rápida oxidação para nitrobenzeno.<sup>[24]</sup>



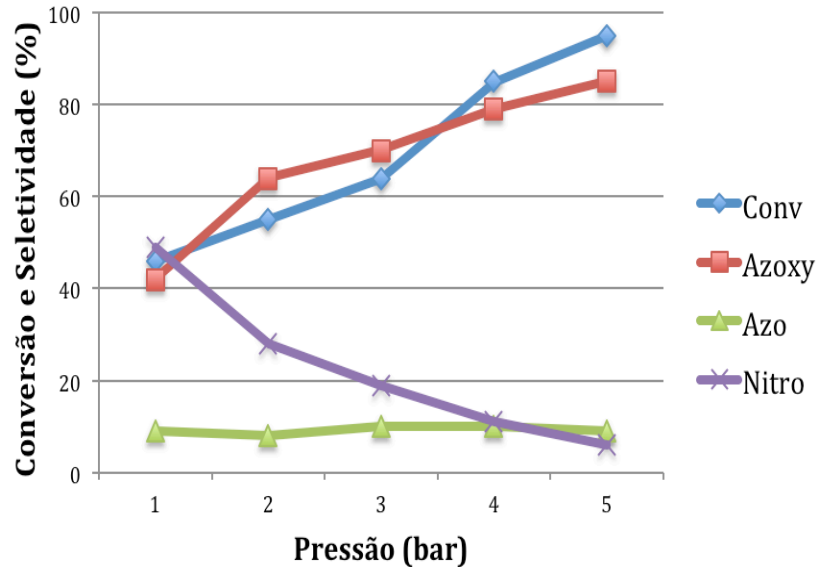
**Esquema 4.1.** O mecanismo para oxidação da anilina.

#### 4.5.2. Efeito do oxigênio na reação

Para a avaliação do escopo da reação, decidiu-se utilizar o LI [MOEMIm][NTf<sub>2</sub>] de solvente padrão, devido ao seu desempenho superior em termos de conversão e seletividade. As experiências de controlo demonstraram que a oxidação térmica da anilina não ocorrem. O efeito do oxigênio, também foi elucidado numa experiência realizada sob atmosfera de N<sub>2</sub>, que não mostrou nenhuma reação. Então, a presença de oxigênio tem sido considerada essencial para a oxidação da anilina. Em 1 bar da pressão de oxigênio, a conversão de 40% foi obtida com 42% azoxybenzeno, 9% azobenzeno, e 49% nitrobenzeno. Como esperado, o aumento da pressão do oxigênio aumenta a conversão com a seletividade de azoxybenzeno atingindo até 85% de 5 bar (Figura 4.2).

Nota-se que a maior seletividade de azoxybenzeno em comparação com azobenzeno ainda com 1 bar da oxigênio, demonstraram que é difícil controlar a superoxidação do pré-formado azobenzeno para o azoxybenzeno utilizando LI como de solvente. Para confirmar esta tese, a reação de oxidação de azobenzeno foi levada a cabo sob as condições de reação padrão em [MOEMIm][NTf<sub>2</sub>] atingindo 30% da conversão e de selectividade total de azoxy benzeno.



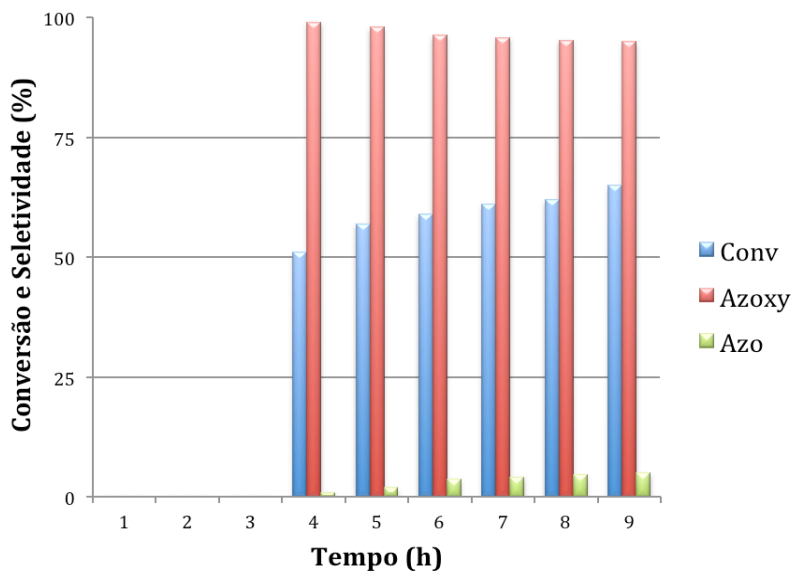


**Figura 4.2** Gráfico mostrando a conversão/seletividade vs pressão de O<sub>2</sub> para a oxidação da anilina. Anilina (10,74 mmol) foi dissolvida em [MOEMIm][NTf<sub>2</sub>] (1,0 g), TiO<sub>2</sub>-P25 (3,13 mmol), a pressão de O<sub>2</sub> desejado, a 100 °C durante 24 h.

#### 4.5.3. Efeito do tempo de reação

A seletividade dos produtos foi seguida ao longo do tempo durante a oxidação da anilina em [MOEMIm][NTf<sub>2</sub>] a 5 bar de O<sub>2</sub> e 100 °C (Figura 4.3). A reação começou apenas após 3 horas e a seletividade de azoxy benzeno foi sempre muito maior do que o azobenzeno. Este fato indica que o líquido iônico estabiliza as espécies iônicas de transição que favorecem a formação do composto azoxy. Interessante, nitrobenzeno não

foi observado mesmo após 9 horas de reação, o que sugere que isto não é um produto preferido, o qual não está envolvido durante o acoplamento.



**Figura 4.3.** Gráfico mostrando a conversão/seletividade vs tempo para a oxidação da anilina. Anilina (10,74 mmol) foi dissolvida em [MOEMIm][NTf<sub>2</sub>] (1,0 g), TiO<sub>2</sub>-P25 (3,13 mmol), a pressão de O<sub>2</sub> (5 bar), a 100 °C.

#### 4.6. Oxidação de anilinas primárias aromáticas

Para demonstrar a aplicabilidade geral da oxidação catalítica aeróbia, foram realizadas experimentos com algumas anilinas primárias aromáticas substituídas (Tabela 4.2). A reação mostrou-se extremamente seletiva para o produto azobenzeno, independentemente da presença do doador de elétrons ou receptor substituinte. A velocidade de reação depende qualitativamente da constante de Hammett do substituinte, uma vez que a reação de oxidação é favorecida na presença de substituintes doadores de elétrons. O homocoupling de anilinas com substituintes doadores de elétrons de arilo reagem mais

rapidamente do que aqueles com substituintes de remoção de elétrons. Sob as condições otimizadas, *p*-metilanilina e *p*-metoxianilina deu 99% e 90% de conversão, respectivamente. Interessante, *p*-bromoanilina mostrou 66% de conversão com seletividade total a **3b** derivado azo, após um longo tempo de reação (66 h). Além disso, não foi observada qualquer acoplamento utilizando *p*-nitroanilina, *m*-nitroanilina e 2-metoxianilina. Infelizmente, as tentativas para produzir apenas produtos de heterocoupling da reação utilizando diferentes pares de anilinas falharam, porque uma mistura de produtos de homo e heterocoupling observada no nosso sistema.

**Tabela 4.2** Os resultados da oxidação aeróbia de anilinas substituídas **1b** na presença de TiO<sub>2</sub><sup>[a]</sup>

R	Tempo (h)	Conv. <sup>[b]</sup> (%)	2b	Seletividade (%) <sup>[b]</sup> 3b	4b
CH <sub>3</sub>	24	99	34	45	21
OCH <sub>3</sub>	24	90	56	31	13
Br	66	50	0	100	0
NO <sub>2</sub>	66	0	0	0	0

[a] As condições de reação: **1b** (10,74 mmol) foi dissolvida em [MOEMIm][NTf<sub>2</sub>] (1,0 g), TiO<sub>2</sub>-P25 (3,13 mmol), 5 bar de O<sub>2</sub>, de 100 °C; [b] determinada por cromatografia gasosa, utilizando *n*-undecano como padrão interno.

#### **4.7. Conclusões**

Em conclusão, nós desenvolvemos um método catalítico heterogêneo eficiente e novo para a oxidação aeróbica de anilinas para compostos aromáticos azoxy utilizando diferentes líquidos iônicos como solvente. A seletividade preferencial de azoxy em vez de compostos azo em líquidos iônicos podem estar relacionadas com as propriedades intrínsecas de líquidos iônicos para estabilizar espécies iônicas (efeito LI). A natureza da LI e cristalinidade de  $\text{TiO}_2$  tem um efeito grandioso nas conversões e seletividades. Em particular, o cátion LI parece desempenhar um papel principal durante a reação de oxidação. O processo sintético pode também ser estendido para o acoplamento de anilinas substituídas, utilizando este sistema de reação.

## Referências

- [1] S. Sakaue, T. Tsubakino, Y. Nishiyama and Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3633.
- [2] a) K. Hunger in *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Vol.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**; b) R. G. Anderson and G. Nickless, *Analyst* **1967**, *92*, 207; c) J. R. S. Hoult, *Drugs* **1986**, *32*, 18.
- [3] H. Firouzabadi and Z. Mostafavipoor, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 914.
- [4] E. Wenkert and B. Wickberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4914.
- [5] H. E. Baumgarten, A. Staklis and E. M. Miller, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1203.
- [6] S. L. Goldstein and E. McNelis, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 183.
- [7] M. Barbero, S. Cadamuro, S. Dughera and C. Giaveno, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4884.
- [8] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071; b) J. Dupont, R. F. de Souza and P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667; c) K. R. Seddon, *Nature Materials* **2003**, *2*, 363; d) J. Dupont and P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
- [9] M. Erbdinger, A. J. Mesiano and A. J. Russell, *Biotechnol. Prog.* **2000**, *16*, 1129.
- [10] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1166.
- [11] W. Lu, A. G. Fadeev, B. H. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Z. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth and M. Forsyth, *Science* **2002**, *297*, 983.
- [12] a) A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis and R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2001**, 135; b) S. Dai, Y. H. Ju, H. J. Gao, J. S. Lin, S. J. Pennycook and C. E. Barnes, *Chem. Commun.* **2000**, 243; c) F. Endres, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 144; d) P. J. Dyson, *Trans. Met. Chem.* **2002**, *27*, 353; e) R. R. Deshmukh, R. Rajagopal and K. V. Srinivasan, *Chem. Commun.* **2001**, 1544; f) J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner and S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228; g) J. Dupont and J. D. Scholten,

*Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780; h) J. D. Scholten, B. C. Leal and J. Dupont, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 184.

[13] A. Gorrane, A. Corma and H. Garcia, *Science*. **2008**, *322*, 1661.

[14] S. Cai, H. Rong, X. Yu, X. Liu, D. Wang, W. He and Y. Li, *ACS Catalysis*. **2013**, *3*, 478.

[15] Q. Liu, M. H. A. Janssen, F. van Rantwijk and R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2005**, *7*, 39.

[16] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti and P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2197.

[17] C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.

[18] M. Döbbelin, I. Azcune, M. Bedu, A. Ruiz de Luzuriaga, A. Genua, V. Jovanovski, G. Cabañero and I. Odriozola, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1583.

[19] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto and K. Tatsumi, *Chem. A Eur. J.* **2006**, *12*, 2196.

[20] a) D. A. Wang, F. Zhou, Y. Liu and W. M. Liu, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1819; b) D. V. Bavykin, J. M. Friedrich and F. C. Walsh, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2807.

[21] K. Hadjiivanov, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *135*, 331.

[22] a) J. C. Scaiano, S. Garcia and H. Garcia, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5929; b) O. Brede, A. Maroz, R. Hermann and S. Naumov, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8081; c) M. Oyama and M. Goto, *Ind. J. Chem. Sec. A. Inorg. Bio-Inor. Phys. Theor. Anal. Chem.* **2003**, *42*, 733; d) W. Hub, S. Schneider, F. Dorr, J. D. Oxman and F. D. Lewis, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4351; e) W. Hub, S. Schneider, F. Dorr, J. D. Oxman and F. D. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 701.

[23] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3835.

[24] a) B. Priewisch and K. Ruck-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2350; b) J. Gao and G. W. Wang, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2955.

