

ARMANDA APARECIDA JÚLIO

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS DE ESTANHO EM
REAÇÕES DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL E DE FERRO EM
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO BAEYER-VILLIGER DA CICLOEXANONA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção de título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

J94a
2015 Júlio, Armanda Aparecida, 1986-
Avaliação de catalisadores homogêneos de estanho em
reações de cetalização do glicerol e de ferro em reações de
oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona / Armanda
Aparecida Júlio. - Viçosa, MG, 2015.
xii, 98f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador : Marcio Jose da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica. 2. Catalisadores. 3. Cetalização.
4. Glicerol. 5. Oxidação. 6. Cetona. 7. Estanho. 8. Ferro.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.
II. Título.

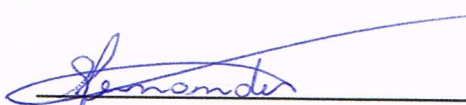
CDD 22. ed. 547.2

ARMANDA APARECIDA JÚLIO

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS DE ESTANHO EM
REAÇÕES DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL E DE FERRO EM
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO BAEYER-VILLIGER DA CICLOEXANONA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

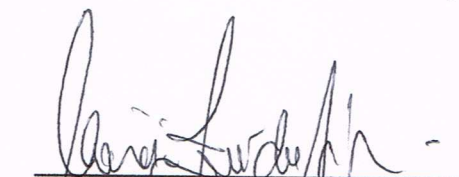
Aprovada: 19 de fevereiro de 2015.



Sergio Antonio Fernandes



Jairo Tronto



Márcio José da Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir chegar até aqui e sempre me fortalecer.

Ao Prof. Márcio José que, mesmo não estando no Brasil quando fui selecionada, me acolheu de braços abertos. A ele tenho que agradecer pela oportunidade, pela compreensão, pela atenção e, principalmente, pelos ensinamentos. É uma pessoa que merece meu respeito e admiração.

A minha família por sempre me apoiar em todos os meus sonhos e estar ao meu lado em todos os momentos. A minha avó Margarida pelas palavras de conforto sempre constantes e pelas orações e a meu avô João, a minha mãe Vera por nunca me negar apoio e sempre vibrar com minhas conquistas, aos meus irmãos Willians e Priscila pelo carinho e pela torcida. A meu tio Tim, que nunca mediu esforços para me ajudar e por sempre estar ao meu lado. Amo vocês.

Ao meu amor, Robinho, por estar ao meu lado e me apoiar incondicionalmente, por sempre me incentivar a ir em frente e nunca me deixar desistir.

Aos amigos do Laboratório de Catálise pela convivência, pelo aprendizado durante nossos dias de trabalho e pelas risadas. Em especial a Lilian, que desde o início me recebeu com muito carinho e sempre esteve ao meu lado, principalmente nos momentos mais difíceis. A Lorena por torna os dias mais fáceis e alegres. Ao Ulisses, Diêgo e Dieguito pela contribuição na etapa final deste trabalho. Aos demais membros do grupo pelo carinho e torcida. Vocês são muito queridos.

Ao Digão e a Fernanda Moraes pela disponibilidade de sempre, gosto de vocês de graça. Obrigada pela amizade, pelo carinho e pelas inúmeras contribuições.

Aos amigos do Lab. 428 por sempre serem disponíveis.

A todos os AMIGOS pela torcida e pelo carinho.

A FAPEMIG, pela bolsa concedida.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vi
LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
Capítulo I	1
RESUMO	2
ABSTRACT	3
1. Introdução	4
2. Revisão de Literatura	8
2.1. Glicerol.....	8
2.2. Cetais.....	9
2.3. Alguns catalisadores usados nas reações de cetalização.....	9
2.3.1. Catálise: Conceitos básicos.....	9
2.3.2. Catalisadores mais usados nas reações de cetalização	11
2.3.3. Catalisadores de estanho (II).....	12
3. Objetivos	13
3.1. Objetivo geral.....	13
3.2. Objetivos específicos	13
4. Parte Experimental	13
4.1. Reagentes	13
4.2. Procedimento geral utilizado nas reações de cetalização do glicerol.....	14
4.3. Equipamentos utilizados	14
4.3.1. Cromatografia gasosa	14
4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....	15
4.3.3. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG / EM).....	15
4.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C	15
4.4. Separação dos produtos.....	15
4.5. Quantificação dos produtos	16

4.6. Cálculo da porcentagem de conversão nas reações de cetalização do glicerol	16
4.7. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos de cetalização do glicerol	17
5.1. Cetalização do glicerol catalisada por SnCl_2 em solução de CH_3CN a temperatura de 60°C	17
5.2. Cetalização do glicerol livre de solvente catalisada por SnCl_2 a temperatura ambiente	20
5.3. Seletividade das reações de cetalização do glicerol livre de solvente catalisada por SnCl_2	22
5.4. Mecanismo proposto para a ação do catalisador nas reações de cetalização do glicerol	25
5.5. Caracterização dos produtos da funcionalização do glicerol a partir das reações de cetalização com diferentes cetonas	26
5.6. Reciclo e reuso do SnCl_2	37
6. Reações de cetalização catalisadas por SnF_2	39
6.1. Efeito da estequiometria dos reagentes.....	39
6.2. Efeito da concentração do catalisador	40
6.3. Recuperação do fluoreto de estanho (II).....	41
7. Conclusão	42
8. Referências Bibliográficas	43
ANEXOS	49
Capítulo II	59
RESUMO	60
ABSTRACT	61
1. Introdução	62
2. Revisão de Literatura	64
2.1. Lactonas	64
2.2. Catalisadores usados nas reações de oxidação da cicloexanona.....	65
2.3. Catalisadores de metais de transição	66
3. Objetivos	68
3.1. Objetivo geral.....	68
3.2. Objetivos Específicos.....	68
4. Parte Experimental	68
4.1. Reagentes	68

4.2. Procedimento geral utilizado nas reações de oxidação da cicloexanona	69
4.3. Equipamentos utilizados	69
4.3.1. Cromatografia gasosa	69
4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR).....	70
4.3.3. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG / EM).....	70
4.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C	70
4.4. Separação dos produtos	70
4.5. Quantificação dos produtos	71
4.6. Cálculo da porcentagem de conversão nas reações de cetalização do glicerol	72
4.7. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos de cetalização do glicerol	73
5. Resultados e Discussão	73
5.1. Efeito da natureza do catalisador	73
5.2. Efeito da concentração do catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na oxidação da cicloexanona	78
5.3. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na oxidação da cicloexanona	81
5.4. Efeito da temperatura nas reações de oxidação da cicloexanona.....	84
5.5. Caracterização dos produtos principais da oxidação da cicloexanona	87
6. Conclusão	93
7. Referências Bibliográficas	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BV = Baeyer-Villiger

CC = cromatografia líquida em coluna de sílica

CG – EM = Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas

CG = cromatografia a gás

dt= duplo tripleto

FID = detector de ionização de chama

IV = Espectrometria na região do infravermelho

PI = padrão interno

RMN de ^{13}C = ressonância magnética nuclear de carbono 13

RMN de ^1H = ressonância magnética nuclear de hidrogênio

m = multipeto

s = simpleto

sep = septeto

t = tripleto

tr = tempo de retenção

δ = deslocamento químico em relação ao tetrametilsilano

LISTA DE ESQUEMAS E FIGURAS

Capítulo I

Esquema 1. Equação geral da reação de transesterificação.

Esquema 2. Equação geral da reação de cetalização do glicerol.

Esquema 3. Mecanismo proposto para a formação do cetal tipo dioxolano.

Figura 1. Produção mensal de biodiesel no Brasil nos anos de 2005 a 2014.

Figura 2. Consumo global de glicerol em diferentes aplicações.

Figura 3. Perfil de energia de uma reação exotérmica na ausência e na presença do catalisador.

Figura 4. Curva analítica do glicerol construída via análise de CG.

Figura 5. Cetalização do glicerol livre de catalisador em solução de acetonitrila.

Figura 6. Cetalização do glicerol catalisada por SnCl_2 em solução de CH_3CN .

Figura 7. Cetalização do glicerol na ausência de solvente e de catalisador a temperatura ambiente.

Figura 8. Curvas cinéticas da cetalização do glicerol catalisada por SnCl_2 livre de solvente a temperatura ambiente.

Figura 9: Produto da cetalização do glicerol com a 2-butanona - (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Figura 10: Espectro de RMN de ^1H do (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Figura 11: Espectro de RMN de ^{13}C do (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Figura 12: Espectro de massas do (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Figura 13: Espectro de IV do (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Figura 14: Produto da cetalização do glicerol com a 2-propanona - (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Figura 15: Produto da cetalização do glicerol com a cicloexanona - (1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-il)metanol.

Figura 16: Produto da cetalização do glicerol com a ciclopentanona (1,4-dioxaspiro-[4.4]nonan-2-il)metanol.

Figura 17: Produto da cetalização do glicerol com a 4-metil-2-pentanona – (2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Figura 18: Produto da cetalização do glicerol com a 2,4-dimetil-3-pentanona - (2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Figura 19: Recuperação e reutilização do catalisador SnCl_2 na cetalização do glicerol com ciclopentanona à temperatura ambiente.

Figura 20: Curvas cinéticas das reações de cetalização do glicerol catalisadas por SnF_2 em solução de CH_3CN .

Figura 21: Curvas cinéticas das reações de cetalização do glicerol catalisadas por SnF_2 em solução de CH_3CN .

Capítulo II

Esquema 1. Esquema da reação de oxidação da cicloexanona para a produção da caprolactona e da caprolactama, respectivamente.

Esquema 2. Mecanismo proposto para a oxidação da cicloexanona.

Esquema 3. Proposta para a formação do 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

Esquema 3. Proposta para a formação do 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

Figura 1. Oxidação da mentona (I), carvomentona (II) e da cânfora (III) formando suas respectivas lactonas.

Figura 2. Curva analítica da ciclohexanona construída via análise de CG.

Figura 3. Curvas cinéticas das reações de oxidação da ciclohexanona usando diferentes catalisadores.

Figura 4. Curvas cinéticas das reações de oxidação da ciclohexanona usando diferentes concentrações de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Figura 5. Curvas cinéticas das reações de oxidação da ciclohexanona catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ usando diferentes quantidades de H_2O_2 .

Figura 6. Curvas cinéticas das reações de oxidação da ciclohexanona realizada em diferentes temperaturas.

Figura 7. Cromatograma obtido a partir da reação de oxidação da ciclohexanona com H_2O_2 catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Figura 8. Espectro de massas do ácido adípico (3a) identificado pelo CG-EM.

Figura 9. Estrutura do metil-6-hidroxihexanoato.

Figura 10. Espectro de RMN de ^1H do produto 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

Figura 11. Espectro de RMN de ^{13}C do produto 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

Figura 12. Espectro de RMN de DEPT 135 do produto 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

Figura 13. Espectro de massas do produto 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

Figura 14. Espectro de IV do 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

LISTA DE TABELAS

Capítulo I

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 2. Diferentes catalisadores utilizados nas reações de cetalização do glicerol.

Tabela 3. Diferentes reações catalisadas por estanho.

Tabela 4: Cetais do tipo 1,3-dioxolano-4-metanol obtidos da cetalização do glicerol com diferentes cetonas.

Capítulo II

Tabela 1: Diferentes catalisadores utilizados nas reações de oxidação BV da cicloexanona.

Tabela 2. Conversão da cicloexanona e seletividade dos produtos formados usando diferentes catalisadores de metais de transição.

Tabela 3. Conversão da cicloexanona e seletividade dos produtos formados usando diferentes concentrações do catalisador.

Tabela 4. Conversão da cicloexanona e seletividade dos produtos formados usando diferentes quantidades de oxidante.

Tabela 5: Conversão da cicloexanona e seletividade dos produtos formados a partir de diferentes temperaturas de reação.

RESUMO

JULIO, Armanda Aparecida, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Avaliação de catalisadores homogêneos de estanho em reações de cetalização do glicerol e de ferro em reações de oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona.** Orientador: Márcio José da Silva.

Catalisadores estão presentes na maioria dos processos químicos industriais, seja na produção de combustíveis ou de compostos de maior valor agregado. Estes processos podem ser homogêneos ou heterogêneos, e sempre envolvem etapas de otimização, as quais são conduzidas em Laboratório. Neste trabalho, catalisadores homogêneos foram avaliados em dois tipos de reação: na cetalização do glicerol visando a produção de aditivos de combustíveis e na oxidação Baeyer – Villiger (BV) da cicloexanona, visando a produção de lactonas, importantes intermediários de síntese. Nas reações de cetalização do glicerol, foram avaliados catalisadores de Sn(II) solúveis (i.e. SnCl_2) e sólidos (i.e. SnF_2). O SnCl_2 pode ser recuperado e reutilizado, via destilação dos produtos mesmo estando em fase homogênea. Os cetais obtidos nas reações de cetalização do glicerol com diferentes cetonas foram isolados, identificados e caracterizados. As conversões do glicerol nas reações com diferentes cetonas variaram de 78 a 99 % e a seletividade para todos os cetais obtidos foi superior a 95 % quando as reações foram catalisadas por SnCl_2 . O catalisador SnF_2 foi avaliado na cetalização do glicerol com a propanona, resultando no solketal com seletividade de 95% em reações com conversão de 80 % do glicerol.

Nas reações de oxidação BV da cicloexanona por H_2O_2 , avaliou-se a atividade catalítica de três sais de cátions de metais de transição (Fe(III), Co(II) e Cu(II)). O catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ apresentou maior atividade catalítica para o sistema estudado e foi utilizado para os demais testes realizados. Os produtos da reação foram identificados e caracterizados. Embora o produto alvo nesta reação tenha sido a ξ -caprolactona, o produto majoritário foi o 6-hidroxihexanoato de metila, resultante da abertura do anel da lactona devido ao ataque nucleofílico do metanol ao carbono carbonílico.

ABSTRACT

JULIO, Armanda Aparecida, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2015. **Homogeneous catalysts Assessment of tin in glycerol ketalization reactions and iron in Baeyer-Villiger oxidation reactions of cyclohexanone.** Advisor: Márcio José da Silva.

Catalysts are present in most industrial chemical processes, either in the production of fuels or of higher value-added compounds. These processes may be homogeneous or heterogeneous, and always involve optimization steps, which are performed in a laboratory. In this work, homogeneous catalysts were evaluated in two kind of reactions: in the glycerol ketalization aiming production of fuel additives and in the oxidation Baeyer - Villiger (BV) of cyclohexanone, aimed at production lactones, important synthesis intermediates. The glycerol ketalization reactions were evaluated Sn(II) catalysts soluble (i.e. SnCl_2) and solid (i.e. SnF_2). SnCl_2 can be recovered and reused by distillation of the products even being in an homogeneous phase. The ketals of glycerol obtained from ketalization reactions have been isolated, identified and characterized. The conversions of glycerol in the reactions with different ketones varied of 78-99% and the selectivity for all ketals obtained was higher than 95% when reactions were catalyzed by SnCl_2 . The SnF_2 catalyst was evaluated in the ketalization of the glycerol with propanone, resulting in solketal providing 95% of selectivity for reactions with conversion of 80% to glycerol.

In BV oxidation reactions of cyclohexanone by H_2O_2 , were evaluated the catalytic activity of three cations of transition metals (Fe(III), Co(II) and Cu(II)). The catalyst $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ showed highest catalytic activity for the system studied and was used for all other tests. The reaction products were identified and characterized. Although the target product in this reaction was the ξ -caprolactone, the major product was the methyl 6-hydroxyhexanoate resulting from opening of the lactone ring due to nucleophilic attack to the carbonyl carbon of methanol.

Capítulo I

Reações de cetalização do glicerol com diferentes cetonas catalisadas por SnCl_2

RESUMO

JULIO, Armanda Aparecida, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Reações de cetalização do glicerol com diferentes cetonas catalisadas por SnCl_2** . Orientador: Márcio José da Silva.

Atualmente, a dependência do uso de combustíveis fósseis tem crescido de modo expressivo, porém, estes recursos são não renováveis e tendem à escassez. Além disso, sua queima gera grandes quantidades de gases de efeito-estufa. Portanto, a busca por fontes renováveis de energia têm se tornado cada vez mais importante tanto do ponto de vista ambiental quanto energético. Nesse cenário, o biodiesel tem ganhado destaque, todavia, um grande inconveniente é o coproduto gerado na sua produção, o glicerol, que é produzido em grandes quantidades excedendo a demanda do mercado. Por esse motivo, a busca por processos que visam aumentar o valor agregado do glicerol tem sido alvo de muitos pesquisadores no mundo. Processos de cetalização do glicerol têm se destacado porque seus produtos têm diversas aplicações na indústria alimentícia, farmacêutica, de polímeros e em combustíveis. Previamente, nosso Grupo de Pesquisa verificou que o SnCl_2 foi um efetivo catalisador na cetalização do glicerol com a propanona. Em continuidade a essa linha de pesquisa, neste presente trabalho, foi investigada a atividade de diferentes sais de estanho nas reações de cetalização do glicerol com outras cetonas. Sais de estanho são catalisadores muito menos corrosivos que os ácidos minerais comumente usados nessas reações, além de serem potencialmente reutilizáveis, mesmo sendo usados em fase homogênea. Os principais parâmetros reacionais foram estudados e as reações foram monitoradas por cromatografia gasosa. Os principais produtos de cada reação foram identificados por espectrometria de massas e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e espectroscopia de ressonância magnética de nuclear de ^1H e ^{13}C .

ABSTRACT

JULIO, Armanda Aparecida, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2015. **Ketalization reactions of glycerol with different ketones catalyzed by SnCl_2** . Advisor: Márcio José da Silva.

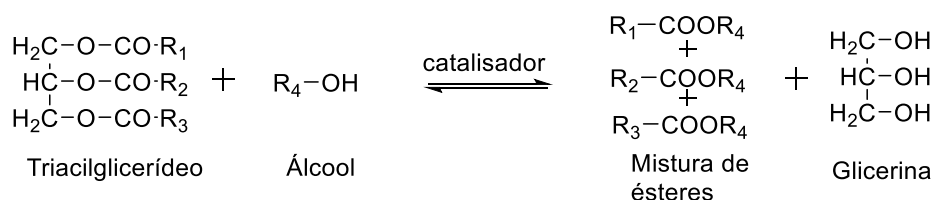
Currently, the dependence on fossil fuels has grown expressively, however, these resources are not renewable and tend to lack. In addition, its combustion generates large amounts of greenhouse gases. Therefore, the searches for renewable energy sources are becoming increasingly important from an environmental and energy point of view. In this scenario, biodiesel has gained prominence, however, a major drawback is the co-product generated in its production, glycerol, which is produced in large quantities exceeding the market demand. For this reason, the search for processes that aim to increase the added value of glycerol has been the subject of many researchers in the world. Glycerol ketalization processes has excelled because their products have various applications in the food, pharmaceutical, polymers and fuels industries. Previously, our research group found that SnCl_2 was an effective catalyst in glycerol ketalization with propanone. Continuing on this line of research, in this present work, the activity of different tin salts in glycerol ketalization reactions with other ketones has been investigated. Tin salts are catalysts much less corrosive than mineral acid catalysts commonly used in these reactions, and are potentially reusable, even when used in homogeneous phase. The major reaction parameters were studied and the reactions were monitored by gas chromatography. The main products of each reaction were identified by mass spectrometry and characterized by spectroscopy in the infrared using Fourier Transform, spectroscopy and nuclear magnetic resonance of ^1H and ^{13}C .

1. Introdução

O século XX foi marcado como sendo o século do petróleo devido ao fato de que seus derivados foram uma das principais fontes energéticas e de insumos petroquímicos do mundo (GOLDEMBERG, 2009). No cenário atual, nota-se ainda que a dependência do uso de combustíveis fósseis é cada vez maior devido ao crescente número de veículos que utilizam motores de combustão interna, porém estes combustíveis são não renováveis, ou seja, são provenientes de fontes limitadas que tendem a se esgotar. Assim, a busca por combustíveis para garantir uma maior segurança energética, que causem menos poluentes e que sejam sustentáveis vem ganhando grande destaque (AGARWAL, 2008).

Diante da necessidade de se obter combustíveis que causem menor impacto ao meio ambiente, destaca-se o biodiesel. Ele apresenta vantagens que incluem sustentabilidade, redução dos gases estufa, e pode contribuir para a redução do consumo de combustíveis de origem fóssil. O biodiesel é um importante biocombustível que pode ser produzido a partir óleos vegetais e gorduras animais, além de apresentar baixa emissão de gases tóxicos e diminuir a dependência dos combustíveis fósseis (MOTA *et al.*, 2009; GONÇALVES *et al.*, 2009).

O biodiesel é produzido pela reação de transesterificação ácida ou básica de diversos óleos vegetais. Os ésteres de ácidos graxos produzidos têm características físicas semelhantes às do diesel (MA e HANNA, 1999; SCHUCHARDT *et al.*, 1998). O Esquema 1 mostra a equação geral da reação de transesterificação para a produção de biodiesel, onde R_1 , R_2 e R_3 representam grupos alquílicos de cadeia linear e o álcool utilizado neste tipo de reação é um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol. Na produção de biodiesel também forma-se glicerol como um subproduto, na proporção de 1:10 em massa (glicerol: óleo).



Esquema 1. Equação geral da reação de transesterificação.

Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2015), a produção de biodiesel no Brasil vem crescendo a cada ano, visto que seu consumo é cada vez maior (Figura 2), o que implica numa maior geração do seu principal coproduto, o glicerol.

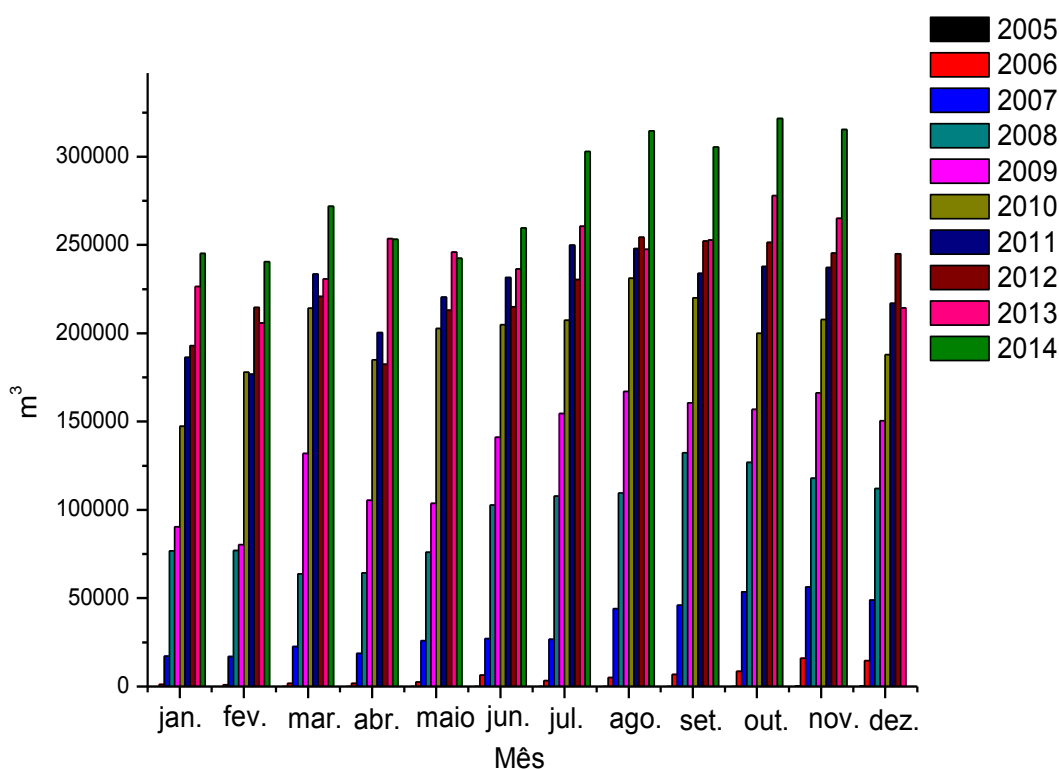


Figura 1. Produção mensal de biodiesel no Brasil nos anos de 2005 a 2014.

*Fonte: ANP

Estima-se que a cada tonelada de biodiesel produzido, 100 Kg seja de glicerina (nome comercial do glicerol, propan-1,2,3-triol), ou seja, 10 % da produção de biodiesel é do coproduto (FADNAVIS *et al.*, 2009; DASARI *et al.*, 2005). A glicerina é uma matéria-prima versátil, de baixo

custo, renovável e quando purificada, é empregada em diferentes indústrias, como pode ser observado na Figura 2.

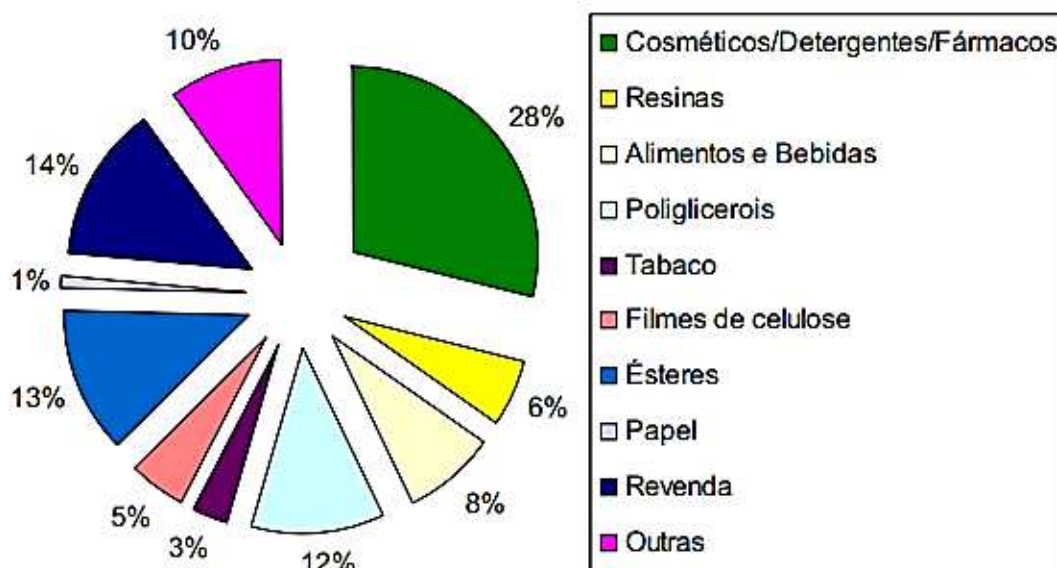


Figura 2. Consumo global de glicerol em diferentes aplicações.

*Fonte: LOPES *et al.*, 2011.

Entretanto, o mercado não consegue absorver todo o excedente de glicerol que é produzido, visto que a demanda de biodiesel vêm crescendo muito com sua adição junto ao diesel (SILVA *et al.*, 2011).

Diante deste contexto, vários pesquisadores estão investindo em pesquisas para agregar valor ao glicerol. Processos envolvendo reações de esterificação, eterificação, desidratação, oxidação e cetalização vêm sendo estudados. Neste trabalho, as reações de cetalização do glicerol com diversas cetonas foram os alvos de estudo. Os derivados do glicerol como ésteres, cetais e éteres possuem aplicações em combustíveis, plásticos e na indústria de química fina. De modo especial, cetais do glicerol podem ser utilizados como aditivos de combustíveis, surfactantes e aditivos anticongelantes (GARCIA *et al.*, 2008; PIASECKI *et al.*, 1997; MOTA *et al.*, 2010).

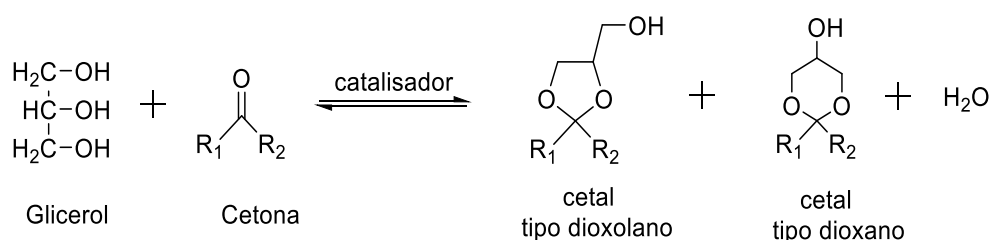
As reações de cetalização são, classicamente, realizadas via catálise homogênea usando ácidos de Brønsted como H_2SO_4 , HCl , HF , e ácido *p*-toluenossulfônico (PTSA), etc. (CABLEWSKI *et al.*, 1994). Porém, estes ácidos apresentam alguns inconvenientes tais como elevada corrosão, difícil separação do meio reacional gerando preocupações ambientais e econômicas com o descarte dos resíduos, além de serem

não reutilizáveis. Embora o ácido *p*-toluenosulfônico seja menos corrosivo, ele apresenta mesmas desvantagens dos demais catalisadores homogêneos citados. A literatura descreve o uso de catalisadores ácidos sólidos tais como zeólitas, argilas, resinas sulfônicas, aluminossilicatos mesoporosos, $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$, SBA-15 e CeCl_3 em reações de cetalização (BARROS *et al.*, 2011), mas esses materiais são de alto custo, o que inviabiliza suas aplicações nos processos industriais.

Alternativamente, catalisadores enzimáticos têm sido utilizados, entretanto são mais caros e são sensíveis as condições de reação com o solvente, a temperatura e a variações de pH.

Neste sentido, o uso de catalisadores ácidos de Lewis como, por exemplo, o cloreto de estanho, pode não somente evitar os problemas de corrosão, como também permitir sua recuperação e reutilização, minimizando a geração de efluentes e resíduos de neutralização, e reduzindo os custos dos processos assim como seu impacto ambiental.

A formação do cetal se dá a partir da reação de um álcool e uma cetona, por isso o nome cetal. A reação de cetalização pode ser representada, de forma geral, como no esquema representado abaixo.



Esquema 2. Equação geral da reação de cetalização do glicerol.

As reações de cetalização devem ser realizadas via processos catalíticos que sejam benéficos ao meio ambiente, que promovam rendimentos satisfatórios e que gerem o mínimo de resíduos. Os processos catalíticos têm sido importante para as indústrias, visto que em comparação aos processos não catalíticos, eles favorecem reações onde há um menor gasto de energia.

O uso de catalisadores também permite a diminuição não só no tempo do processo, como também na geração de produtos indesejáveis,

aumentando a seletividade do processo (DIAS E MENINI, 2010; SCHMAL, 2011).

A utilização de cloreto de estanho (II) vem sendo alvo de estudos no Grupo de Catálise do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (DEQ-UFV). Sua atividade como catalisador em reações de esterificação do glicerol (DA SILVA, JULIO, DOS SANTOS, 2014) e também na cetalização do glicerol com acetona (MENEZES, GUIMARAES e DA SILVA, 2013) já mostrou resultados promissores. O SnCl_2 é um ácido de Lewis estável ao ar, sendo um sólido branco, disponível comercialmente, de fácil manuseio, tolerante à água, e muito menos corrosivo se comparados a catalisadores mais ácidos, como o ácido sulfúrico. Neste trabalho, foi avaliado o uso do SnCl_2 e SnF_2 nas reações de cetalização do glicerol com diferentes cetonas.

2. Revisão de Literatura

2.1. Glicerol

O glicerol é um tri-álcool, cujo nome de acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) é propan-1,2,3-triol e pelo fato de ter três hidroxilas é solúvel em água. É um líquido incolor, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímica (BEATRIZ, ARAUJO E LIMA, 2011). Na Tabela 1, estão listadas algumas propriedades do glicerol.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glicerol

Massa molecular	92,09 g/mol
Densidade (25 °C)	1,262 kg/m ³
Ponto de fusão	18 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Ponto de inflamação	177 °C
Calor de formação	667,8 kJ/mol

O glicerol tem despertado o interesse de muitos pesquisadores por ser um produto de baixo valor. Entretanto, por ser uma molécula altamente funcionalizada, torna-se difícil controlar a seletividade das reações. Várias estratégias visando agregar valor ao glicerol têm sido propostas, as quais empregam processos de esterificação, eterificação, oxidação e como neste trabalho, cetalização.

2.2. Cetais

Os cetais são obtidos a partir de reações entre um álcool e uma cetona. Particularmente, quando o substrato de interesse é o glicerol, este processo torna-se atrativo, uma vez que os cetais derivados do glicerol são de interesse para diferentes indústrias (*i.e.* alimentícia, farmacêutica, químicas, combustíveis).

Derivados de cetais são utilizados na medicina, como, por exemplo, o 1,3-dioxolano-4-metanol (*i.e.* “tosil solketal”), um material de partida para a síntese de um potente inibidor da proteína GSK-2 β , utilizado no tratamento da osteoporose quinase (MOTA *et al.*, 2009; GONG *et al.*, 2010; OH *et al.*, 2012).

Cetais do glicerol como o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxola-4-il)metanol), podem ser utilizados como aditivos de combustíveis, visto que eles melhoram as propriedades de fluxo a frio, e também aumentam a octanagem do combustível (MOTA E PESTANA, 2011).

2.3. Alguns catalisadores usados nas reações de cetalização

2.3.1. Catálise: Conceitos básicos

O termo “catálise” foi introduzido por John Jacobs Berzelius, no século XIX, para explicar o aumento da velocidade de uma reação química na presença de certas substâncias, denominadas “catalisadores” (GATES, 1992). Como o uso de catalisadores aumenta a velocidade da reação, isso implica que a energia de ativação (E_a) é diminuída, o que altera o mecanismo da reação fornecendo um caminho alternativo para a reação (DIAS, FERREIRA E CUNHA, 2012).

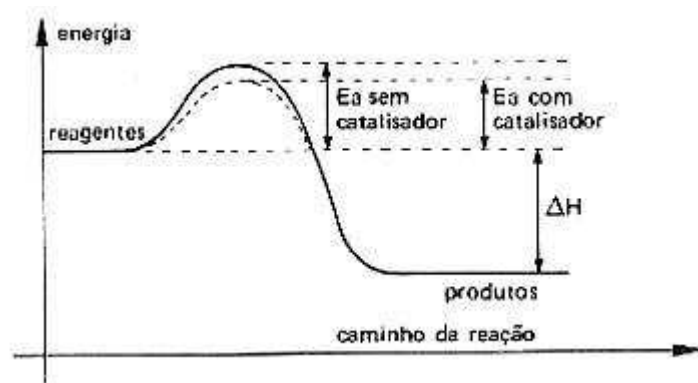


Figura 3. Perfil de energia de uma reação exotérmica na ausência e na presença do catalisador.

A catálise tem sido de grande importância para as indústrias, visto que a maioria dos processos químicos industriais envolve o uso de catalisadores em pelo menos uma etapa da produção (PARREIRA, 2010).

Os processos catalíticos possuem vantagens em relação aos processos não catalíticos, tais como a economia atômica, o que reduz sensivelmente os custos de construção e operação de uma planta industrial, a maior rapidez e a maior seletividade dos processos, evitando gastos excessivos para purificar e separar os produtos, além de uma utilização mais racional da matéria prima.

Os processos catalíticos podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos. O processo catalítico homogêneo caracteriza-se pela presença do substrato e do catalisador na mesma fase, enquanto que nos processos catalíticos heterogêneos o substrato e o catalisador estão em fases diferentes (SCHMAL, 2011). Os processos catalíticos homogêneos têm como principais vantagens, quando comparados aos heterogêneos, o maior controle da seletividade das reações, pois a natureza e o número de centros ativos do catalisador são mais bem controlados (COLLMAN, HEGEDUS E NORTON, 1987; TEM BRINK, 2002; DIAS, FERREIRA E CUNHA, 2012). Em termos industriais, catalisadores homogêneos tem como limitação a dificuldade de separação do catalisador do meio reacional, o que o torna, na maioria das vezes, menos atrativo para a indústria. Entretanto, existem vários processos industriais onde catalisadores homogêneos são utilizados, seja nas indústrias de química fina e farmacêutica, na transformação de

commodities. Como exemplos, citamos a oxidação do etileno a acetaldeído catalisada por paládio (Processo Wacker) (BAECKVALL *et al.*, 1979), e os processos para produção de biodiesel (MEHER *et al.*, 2006).

2.3.2. Catalisadores mais usados nas reações de cetalização

Nas reações de cetalização do glicerol com cetona, vários catalisadores já foram estudados, como se pode observar a seguir (Tabela 2).

Tabela 2. Diferentes catalisadores utilizados nas reações de cetalização do glicerol

Catalisador	Autor
$H_3PMo_{12}O_{40}$	Fadnavis <i>et al.</i> , 2009
$[CpIrCl_2]_2$ e $[CpIr(Bu_2-NHC)Cl_2]$ *	Crotti <i>et al.</i> , 2010
SO_4^{2-}/SnO_2	Oprescu <i>et al.</i> , 2013
$SnCl_2$	Menezes <i>et al.</i> , 2013
Fe/Al-SBA-15	Gonzales-Arellano <i>et al.</i> , 2014
Resina ácida Purolite® PD206	Shirani <i>et al.</i> , 2014
Zeólitas H-beta	Manjunathan <i>et al.</i> , 2015

* Cp = pentametilciclopentadienil e Bu_2-NHC = 1,3-di-*n*-butilimidazolilideno.

De modo geral, para todos os exemplos de catalisadores descritos na Tabela 2, para que a reação de cetalização ocorra é necessário temperaturas que variam de 60 a 120 °C. Uma exceção é o $SnCl_2$, pois ele catalisa a reação à temperatura ambiente, o que o torna de grande interesse para os estudos de cetalização do glicerol, já que o gasto energético será menor durante a reação.

2.3.3. Catalisadores de estanho (II)

Os catalisadores a base de Sn(II) são importantes ácidos de Lewis sendo usados em catálise em condições homogêneas ou heterogêneas. Os ácidos de Lewis são espécies deficientes de elétrons que podem atuar ativando substratos ricos em elétrons (FERREIRA, CARDOSO, DA SILVA, 2012).

Os catalisadores de Sn(II) na forma de sais, na forma de complexos ou suportados vêm sendo descritos na literatura atuando em diferentes tipos de processos químicos (Tabela 3).

Tabela 3. Diferentes reações catalisadas por estanho

Tipo de reação	Catalisador	Autor
Polimerização de L-lactido	2-etil-hexanoato de Sn (II)	KRICHELDORF <i>et al.</i> , 1995
Oxidação seletiva de sulfetos	Polioxometalato de Sn (II)	RAFIEE <i>et al.</i> , 2006
Hidrogenação de oleato de etila	CoSn/ZnO	VIGIER, POUILLOUX, BARRAULT, 2012
Esterificação e transesterificação de óleos vegetais	Óxido de estanho sulfetado	(DA SILVA, CARDOSO, 2013; CASAS <i>et al.</i> , 2013
Cetalização do glicerol	SnCl ₂	MENEZES, GUIMARAES, DA SILVA, 2013
Isomerização e epimerização da glucose	Zeólitas beta-Sn	RAI <i>et al.</i> , 2013
Esterificação do β-citronelol	SnCl ₂	(DA SILVA, JULIO, DOS SANTOS, 2014

Estudos utilizando sais de Sn(II) são interessantes quando comparados a outros ácidos de Lewis, pois são atrativos por serem sólidos estáveis ao ar, tolerantes a água, facilmente manipuláveis e pouco corrosivos.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

Avaliar a atividade catalítica de sais de Sn(II) em reações de cetalização do glicerol com diferentes cetonas, visando obter cetais com alta seletividade, além de avaliar os parâmetros que afetam a conversão e a seletividade dos produtos formados.

3.2. Objetivos específicos

- ❖ Avaliar a atividade catalítica do SnCl₂ nas reações de cetalização do glicerol com as diferentes cetonas: propanona, butanona, hexan-2-ona, ciclohexanona, ciclopentanona, 4-metil-pentan-2-ona, 2,2-dimetil-pentan-3-ona;
- ❖ Avaliar a atividade catalítica do SnCl₂ e SnF₂ nas reações de cetalização do glicerol na presença e na ausência de solvente;
- ❖ Avaliar o progresso das reações na presença e na ausência do catalisador;
- ❖ Investigar o efeito da temperatura neste tipo de reação;
- ❖ Avaliar a atividade catalítica do SnCl₂ após sucessivos ciclos de recuperação/reuso;
- ❖ Avaliar a atividade catalítica do SnF₂.

4. Parte Experimental

4.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes, assim como os catalisadores são de grau de pureza analítico e foram adquiridos de fontes comerciais, sendo utilizados sem tratamento prévio. As cetonas propanona, butanona, hexan-2-ona, ciclopentanona, ciclohexanona, 2,4-dimetil-pentan-3-ona, 4-metil-pentan-2-ona, tolueno e acetonitrila foram adquiridos junto a Sigma-

Aldrich. Glicerol 99,5% foi adquirido junto a Vetec. Cloreto de estanho (II) dihidratado (Vetec), ácido sulfúrico (98,5%, Vetec), ácido *p*-toluenossulfônico monohidratado (98,5%, Sigma-Aldrich). Brometo de estanho (II), fluoreto de estanho (II) e acetato de estanho (II) foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich com pureza de 98,5%.

4.2. Procedimento geral utilizado nas reações de cetalização do glicerol

As reações foram realizadas em um reator tritubulado de vidro de 25 mL com septo de amostragem, realizadas em banho termostatizado com agitação magnética e condensador de refluxo.

Tipicamente, as reações foram preparadas dissolvendo-se o glicerol (substrato, 4,79 mmol) e a cetona (19,16 mmol), em seguida, adicionou-se o catalisador (1 mol %) ao reator, o tolueno foi utilizado como padrão interno (0,75 mL) e o volume de reação foi de 10 mL. O progresso da reação foi monitorado por análises de CG de alíquotas retiradas em intervalos pré-determinados (15', 30', 60', 90' e 120') durante 2 horas. Reações-branco na ausência de catalisador foram realizadas nas mesmas condições das reações catalíticas.

4.3. Equipamentos utilizados

4.3.1. Cromatografia gasosa (CG)

Foi utilizado um cromatógrafo a gás CG-2010 plus da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), com detector de ionização em chama (FID). As condições de análise foram: rampa de temperatura começando em 80 °C, taxa de aquecimento de 10 °C / min, até 210 °C (13 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H₂.

4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros obtidos na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) dos produtos de cetalização do glicerol foram obtidos na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} no equipamento Varian 660-IR.

4.3.3. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG / EM)

As análises foram realizadas em um espectrômetro de Massas Shimadzu MS-QP5050A acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu 17A. As condições usadas foram iguais às empregadas nas análises de CG. O hélio foi o gás de arraste (fluxo de 1,6 mL min^{-1}). As temperaturas da interface CG – EM e do detector de massas foram 260 °C e 270 °C respectivamente, o qual operou no modo de impacto de elétrons à 70 eV. A varredura de massas foi realizada no intervalo de 50-400m/z.

4.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) foram obtidos em espectrômetro VARIAN MERCURY 300. Como solvente foram usados clorofórmio deuterado (CDCl_3) ou metanol deuterado (CD_3OD) adquiridos junto a Sigma – Aldrich.

4.4. Separação dos produtos

Os produtos de cetalização do glicerol foram separados por cromatografia em coluna (CC) utilizando sílica gel 60 da Merck, com granulometria de 70-230 mesh. Os solventes utilizados como eluentes foram hexano e acetato de etila, sendo empregados na proporção

estequiométrica 1:1. Após isolamento dos produtos, suas estruturas foram confirmadas através de técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C , IV e CG – EM.

4.5. Quantificação dos produtos

As reações foram monitoradas por análises de cromatografia gasosa com alíquotas de 1,5 mL retiradas periodicamente. As porcentagens de conversão foram estimadas com base na área do pico cromatográfico do glicerol remanescente e foi comparada com as áreas obtidas na curva de analítica construída com soluções preparadas dissolvendo-se glicerol em acetonitrila na faixa de concentração de 0,24 a 0,48 mol L⁻¹. A equação linear da curva obtida correlaciona a área do pico no CG do substrato com sua concentração, como pode ser observado na Figura 4.

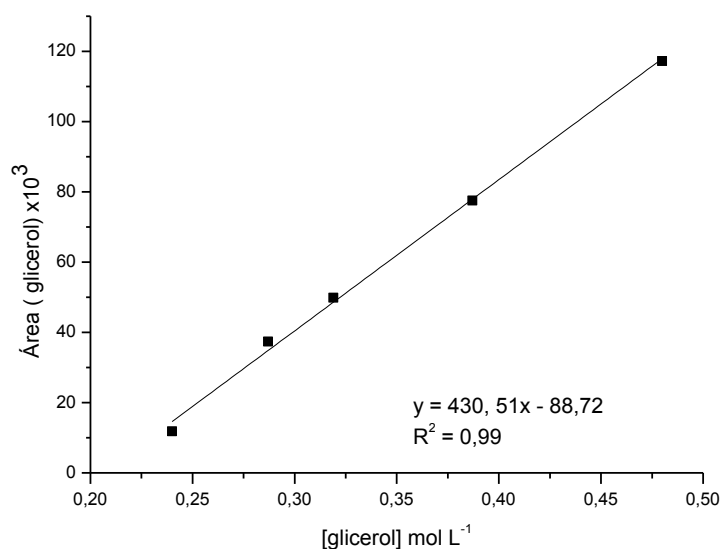


Figura 4. Curva analítica do glicerol construída via análise de CG.

4.6. Cálculo da porcentagem de conversão nas reações de cetalização do glicerol

A conversão do substrato foi calculada utilizando uma curva analítica, que leva em consideração a área remanescente do substrato

em cada cromatograma e a área total dos produtos formados, segundo a equação seguinte:

$$\% \text{ Conversão total} = 100 - \left(\frac{C_s}{C_o} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C_s é a concentração final do glicerol obtida através da equação da curva analítica do glicerol.

C_o é a concentração inicial do glicerol.

4.7. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos de cetalização do glicerol

Para o cálculo da seletividade dos produtos formados foi utilizada a seguinte equação:

$$\% \text{ Seletividade} = \left(\frac{A_{pi}}{\sum A_{produtos}} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde A_{pi} é a área dos produtos de interesse e $\sum A_{produtos}$ é a soma das áreas dos picos de todos os produtos visualizados no cromatograma.

5. Resultados e Discussão

5.1. Cetalização do glicerol catalisada por SnCl_2 em solução de CH_3CN a temperatura de 60 °C

Inicialmente, as reações foram investigadas a 60 °C para evitar problemas de solubilidade entre o glicerol e as cetonas. A proporção entre o substrato e a cetona foi 1: 4 e a acetonitrila foi utilizada como solvente nesta etapa dos estudos.

As taxas de conversão e de seletividade obtidas nas reações sem utilização do catalisador (branco) à temperatura de 60 ° C estão representadas na Figura 5.

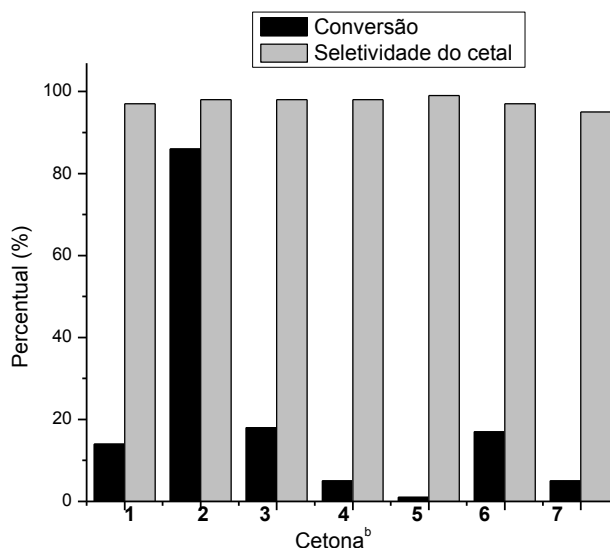


Figura 5. Cetalização do glicerol livre de catalisador em solução de acetonitrila ^a.

^a Condições reacionais: glicerol (4,79 mmol), cetona (19,16 mmol), CH₃CN (solvente), 60 °C, 4h.

^b 1 = butanona, 2 = cicloexanona, 3 = ciclopentanona, 4 = 2,4-dimetil-pentan-3-ona, 5 = 4-metil-pentan-2-ona, 6 = propanona, 7 = hexan-2-ona.

A cetalização do glicerol é uma reação reversível e, como consequência, um excesso de reagente poderia deslocar o equilíbrio para uma maior formação dos produtos. No entanto, verificou-se que a realização de reações à temperatura de 60 °C, usando glicerol e cetona na proporção molar igual a 1: 4, em quase todas as reações foram alcançadas apenas conversões baixas. Apesar do excesso de cetona, com exceção da cicloexanona, as reações atingiram conversões menores que 20 % na ausência do catalisador (Figura 5).

Quando o substrato carbonílico foi a cicloexanona, uma elevada conversão foi alcançada mesmo na ausência do catalisador (ca. 88%). O comportamento diferente da cicloexanona pode ser atribuído ao fato do ângulo do carbono carbonílico ser inferior a 120 °, o que pode causar uma tensão estérica no anel, diferentemente do que ocorre com as cetonas de cadeia aberta, onde o ângulo do carbono carbonílico é, em geral, de 120 °. Isso pode ter feito com que a cicloexanona fosse mais reativa que as cetonas de cadeia aberta (NASIPURI, 1994).

Outro fator que pode ter influenciado na maior reatividade da cicloexanona é a tensão de torção causada por átomos de hidrogênios dos carbonos vizinhos a carbonila, os quais são eclipsados pelo oxigênio do carbono carbonílico. Este fato não ocorre na ciclopentanona (anel de 5 membros), o que a torna menos reativa que a cicloexanona (NASIPURI, 1994).

O SnCl_2 tem um papel chave nessas reações. Na Figura 6 são mostradas as curvas cinéticas das reações de cetalização do glicerol com as diferentes cetonas catalisadas por SnCl_2 .

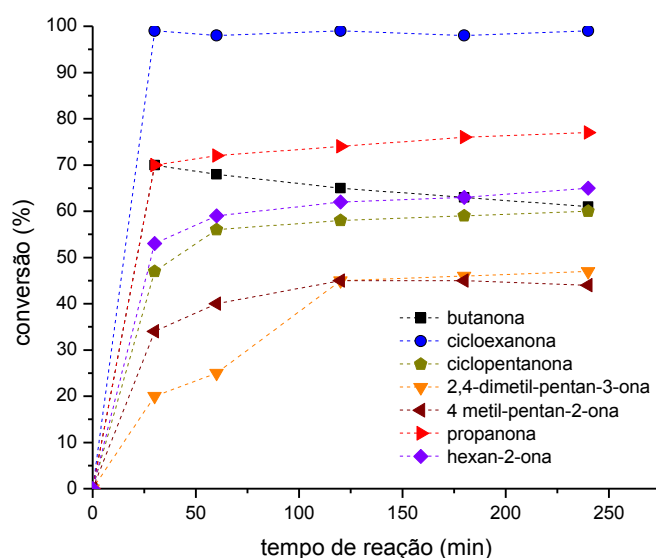


Figura 6. Cetalização do glicerol catalisada por SnCl_2 em solução de CH_3CN ^a.

^a Condições reacionais: glicerol (4,79 mmol), cetona (19,16 mmol), SnCl_2 (1 mol %), CH_3CN (10 mL), 60 °C, 4 h.

Observa-se que a conversão do glicerol foi significativamente maior quando o SnCl_2 foi adicionado ao meio reacional, independente da cetona em questão.

A sequência de reatividade das cetonas segue a ordem a citar: 2,4-dimetil-pentan-3-ona < 4-metil-pentan-2-ona < ciclopentanona < hexan-2-ona < butanona < propanona < cicloexanona. A reatividade das cetonas está relacionada a efeitos estereoquímicos e eletrônicos. Cetonas cíclicas têm o grupo carbonila menos impedido estereoquimicamente do que as

cetonas de cadeia linear, portanto suas reações resultam em conversões mais elevadas do que as outras que tem o mesmo número de carbono.

Ao analisar as cetonas de cadeia linear não ramificada, observa-se que quanto menor a cadeia carbônica maior a reatividade nas reações de cetalização do glicerol catalisadas por SnCl_2 , o que implica numa maior reatividade da propanona seguida da butanona e da hexan-2-ona. As cetonas com menor reatividade foram aquelas com maior número de carbono e mais ramificações, ou seja, a 4-metil-pentan-2-ona e a 2,4-dimetil-pentan-3-ona.

5.2. Cetalização do glicerol livre de solvente catalisada por SnCl_2 a temperatura ambiente

A partir deste ponto, apenas os resultados da cetalização do glicerol com as cetonas butanona, ciclohexanona, ciclopentanona e propanona serão mostrados, pois os sistemas com estas cetonas não tiveram problemas de solubilidade à temperatura ambiente.¹

Observam-se na Figura 7 os resultados obtidos a partir das reações de cetalização do glicerol com o sistema homogêneo. Foi realizada uma comparação cuidadosa entre as reações na ausência e na presença do solvente CH_3CN .

¹ O sistema das reações de cetalização do glicerol realizadas a temperatura ambiente com a hexan-2-ona, a 4-metil-pentan-2-ona e a 2,4,-dimetil-pentan-3-ona tornou-se bifásico, mesmo se o solvente fosse adicionado ao meio reacional, por isso, os dados referentes a cetalização do glicerol com estas cetonas que não foram solúveis foram omitidas.

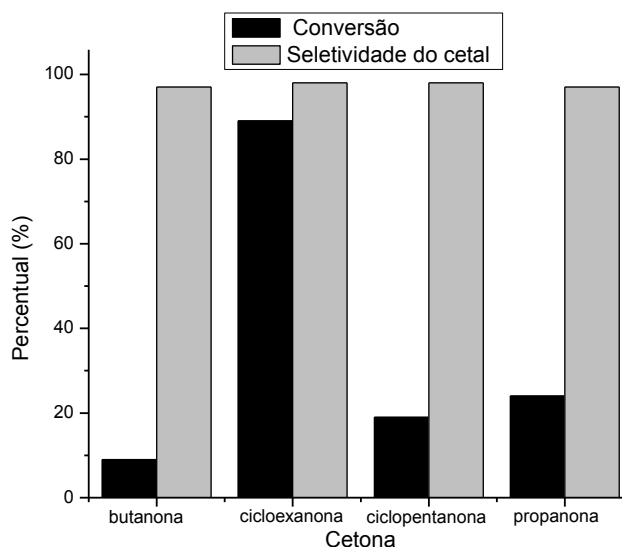


Figura 7. Cetalização do glicerol na ausência de solvente e de catalisador a temperatura ambiente ^{a,b}.

^a Condições reacionais: razão molar glicerol : cetona (1:4), SnCl_2 (1 mol %), 25 °C, 4 h.

^b As análises no CG foram determinadas após diluição em CH_3CN .

Verificou-se que nenhuma diferença significativa nas conversões e seletividades foi observada quando as reações foram realizadas na presença ou ausência de solvente, portanto, apenas os dados obtidos em condições livre de solvente auxiliar (*i.e.* CH_3CN) serão exibidos. As reações passaram a ser monitoradas por 2 h, visto que não houve diferença significativa na conversão do glicerol quando a reação é realizada em 4 h (Figura 6, p. 17).

Enquanto os sistemas homogêneos eram avaliados, observou-se que mesmo na ausência de catalisador, uma alta taxa de conversão foi obtida na reação entre glicerol e ciclohexanona à temperatura ambiente (*ca.* 90%), de forma semelhante à observada a 60°C (ver seção 5.1, Figura 5, p. 16).

Este fato não ocorreu nas reações de glicerol com as outras cetonas (*i. e.* ciclopentanona, propano-2-ona, butanona), em que as taxas de conversão não superaram a 25% na ausência de catalisador (Figura 7). Isto sugere que a formação de cetal de glicerol a partir da ciclohexanona (ou seja, (1,4-dioxaspiro[4.5]decano-2-il)metanol)) também é

altamente favorável à temperatura ambiente. Não há relatos na literatura até o presente momento sobre estes resultados.

Nas reações realizadas a temperatura ambiente na presença de SnCl_2 como catalisador também resultou em um aumento nas conversões do substrato de todas as reações (Figura 8).

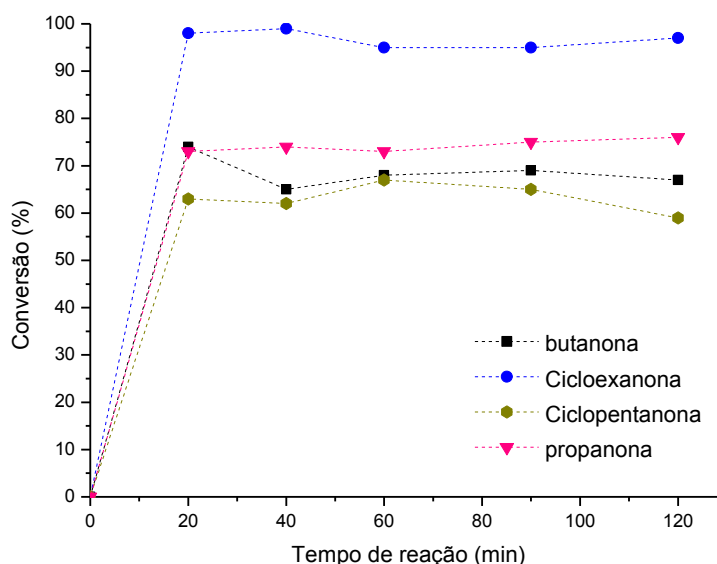


Figura 8. Curvas cinéticas da cetalização do glicerol catalisada por SnCl_2 livre de solvente a temperatura ambiente ^a.

^a Condições reacionais: razão molar glicerol : cetona(1:4), SnCl_2 (1 mol%), 25 °C, 2 h.

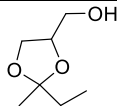
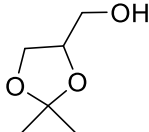
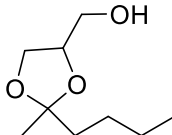
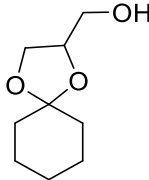
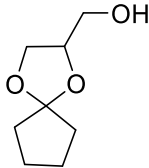
Analisando as reações realizadas a temperatura ambiente ou a 60°C, pode-se concluir que a reatividade da cetona foi idêntica, independentemente da diminuição na temperatura. Na presença de catalisador de SnCl_2 , a reatividade da cetona com glicerol obedeceu a seguinte ordem: ciclohexanona> propanona> butanona> ciclopentanona.

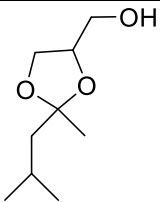
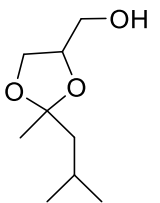
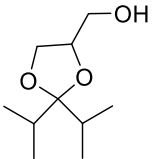
5.3. Seletividade das reações de cetalização do glicerol livre de solvente catalisada por SnCl_2

Para as reações de cetalização do glicerol catalisadas por SnCl_2 foi observada a alta seletividade dos cetais formados quando realizadas com diferentes cetona solúveis no meio reacional a temperatura ambiente (*i.e.* butanona, ciclohexanona, ciclopentanona, propanona).

As reações de cetalização do glicerol com as cetonas com seis ou sete átomos de carbono (*i.e.* hexan-2-ona, 4-metil-pentan-2-ona, 2,4-dimetil-pentan-3-ona) possuem baixa solubilidade mesmo na presença de solvente, por isso as conversões não foram calculadas e estão ausentes na Tabela 4. Todavia, os produtos de reação puderam ser detectados, o que nos permitiu calcular a seletividade.

Tabela 4: Cetais do tipo 1,3-dioxolano-4-metanol obtidos da cetalização do glicerol com diferentes cetonas

Exp.	Cetona	Conversão (%)	Seletividade (%)	Estrutura ^b	Nome IUPAC
1	butanona	69	99		(2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol
2	propanona	78	97		(2,2-dimetil- -1,3-dioxolan-4-il)metanol
3	hexan-2-ona	-	97		(2-butil-2-etil-1,3-dioxolan-4-il)metanol
4	cicloexanona	98	99		(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-il)metanol
5	ciclopentanona	65	95		(1,4-dioxaspiro[4.4]nonan-2-il)metanol

6	4-metil-pentan-2-ona	-	47		(2-isobutyl-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)-metanol
			45		(2-isobutyl-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)-metanol
7	2,4-dimetil-pentan-3-ona	-	78		(2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)-metanol

^a Condições reacionais: glicerol (4,79 mmol), cetona (38,32 mmol), SnCl₂ (0,0479 mmol), 25 °C, 2 h.

^b Produtos determinados por espectrometria de massas, espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C e FTIR-ATR.

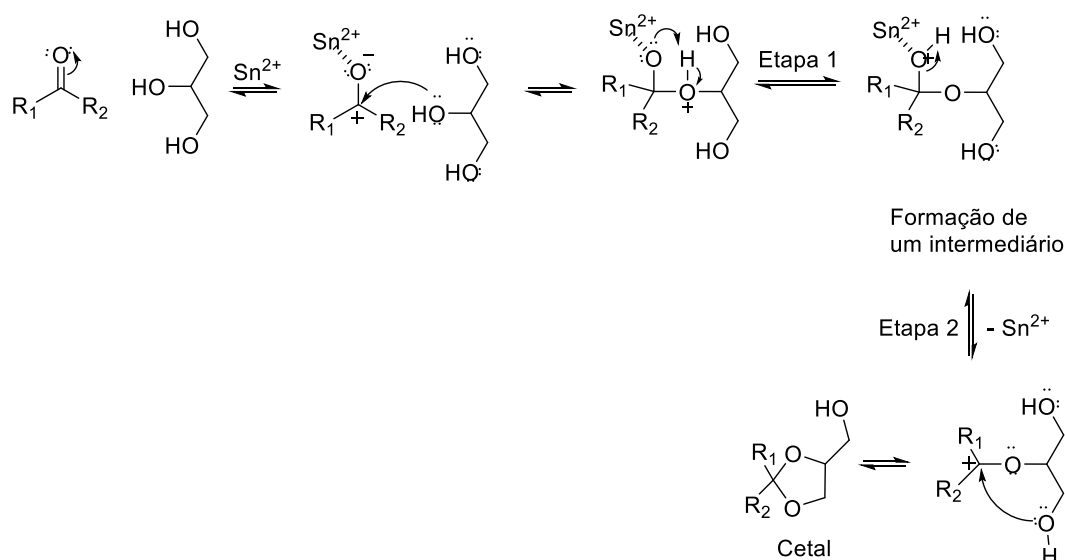
Em quase todos os casos (exceto quando o substrato foi a 4-metil-pentan-2-ona), verificou-se a formação seletiva de apenas um cetal do tipo dioxolano (Esquema 2, p. 4). O cetal tipo dioxolano é formado preferencialmente em relação ao cetal tipo dioxanos, mas cetais de cinco membros são menos estáveis que cetais de seis membros. A menor estabilidade do anel 1,3-dioxano em comparação ao anel 1,3-dioxolano pode ser devido a uma repulsão axial entre os grupos alquil na posição 2 do anel 1,3-dioxano e átomos de hidrogênios axiais nas posições 4 e 6, que causa uma ligeira repulsão (AKSNES, ALBRIKTSE E JUVVIK, 1965).

Por outro lado, a reação entre glicerol e 4-metil-pentan-2-ona forneceu dois isômeros do tipo dioxolano, os quais foram obtidos numa proporção equimolar (Tabela 4). Provavelmente, este efeito pode ser atribuído à obstrução estérica causada pelo grupo metila na posição 4 da cadeia carbônica da cetona 4-metil-pentan-2-ona. Quando se têm isômeros, há a possibilidade da seletividade da reação estar sob o controle cinético ou termodinâmico. Para avaliar esta possibilidade, foi

realizada a mesma reação na temperatura de 60 °C, no entanto, nenhuma mudança na estereosseletividade foi observada.

5.4. Mecanismo proposto para a ação do catalisador nas reações de cetalização do glicerol

Em geral, a cetalização do glicerol pode fornecer dois tipos de produtos, que são resultantes do ataque nucleofílico pelo grupo hidroxilo terminal ou secundário do glicerol (isto é, cetal tipo dioxolano ou tipo dioxano, respectivamente, Esquema 2, p. 4) sobre o carbono carbonílico da cetona. O mecanismo seguinte é uma proposta para a formação do cetal tipo dioxolano, onde R_1 e R_2 podem ser grupos alquil, aril ou vinílicos.



Esquema 3. Mecanismo proposto para a formação do cetal tipo dioxolano.

*Adaptado de Nanda *et al.*, 2014.

No esquema proposto, o $Sn(II)$ polariza a carbonila da cetona, fazendo com que o carbono da carbonila se torne um melhor eletrofílico, em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila secundária do glicerol ao carbono da carbonila, formando um hemiacetal. O $Sn(II)$ é regenerado nesta etapa, em seguida há um ataque nucleofílico

da hidroxila terminal ao carbocátion para a formação do cetel tipo dioxolano.

5.5. Caracterização dos produtos da funcionalização do glicerol a partir das reações de cetalização com diferentes cetonas

Os produtos majoritários obtidos nas reações de funcionalização do glicerol a partir das reações de cetalização com diferentes cetonas (butanona, propanona, hexan-2-ona, ciclopentanona, ciclohexanona, 4-metil-pentan-2-ona, 2,2-dimetil-pentan-3-ona) e na presença do catalisador SnCl_2 foram bem seletivas formando, principalmente, um produto para cada cetona estudada, exceto para a cetona 4-metil-pentan-2-ona, onde obteve-se dois isômeros em quantidades equimolares.

Os produtos de cetalização do glicerol com cada cetona (exceto a hexan-2-ona) foram isolados por cromatografia em coluna (CC) e caracterizados por CG/MS, FTIR-ATR e RMN de ^1H e ^{13}C .

O produto da hexan-2-ona foi identificado por CG/EM, mas não foi isolado por não dispormos de quantidade suficiente da cetona para obter uma quantidade adequada do produto via coluna cromatográfica de sílica. Porém, o produto será isolado, posteriormente, pelo Grupo de Catálise.

A seguir, será mostrada a estrutura de cada cetel obtido a partir da cetalização do glicerol com as diferentes cetonas, seguido dos dados espectroscópicos de cada produto.

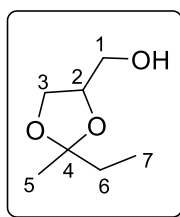


Figura 9. Produto da cetalização do glicerol com a 2-butanona - (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, CD_3OD): δ = 0,92 (dt, 3H, H-7); 1,29 (2s, 3H, H-5); 1,59-1,70 (m, 2H, H-6); 3,50-3,61 (m, 2H, H-1); 3,61-3,75 (m, 1H, H-2); 4,00-4,22 (m, 2H, H-3).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD): δ = 7,30 e 7,00 (C-7); 23,09 e 22,01 (C-5); 31,22 e 32,14 (C-6), 62,47 (C-1); 66,22 e 66,03 (C-3); 76,79 e 76,03 (C-2); 110,06 e 110,82 (C-4).

EM/IE (m/z /int. rel.): 43/100; 57/84; 117/71; 115/25; 55/19.

IV (CH_2Cl_2 - $\nu_{\text{máx}}$ / cm^{-1}): 3436, 2978, 2938, 2882, 1376, 1246, 1192, 1138, 1080, 878.

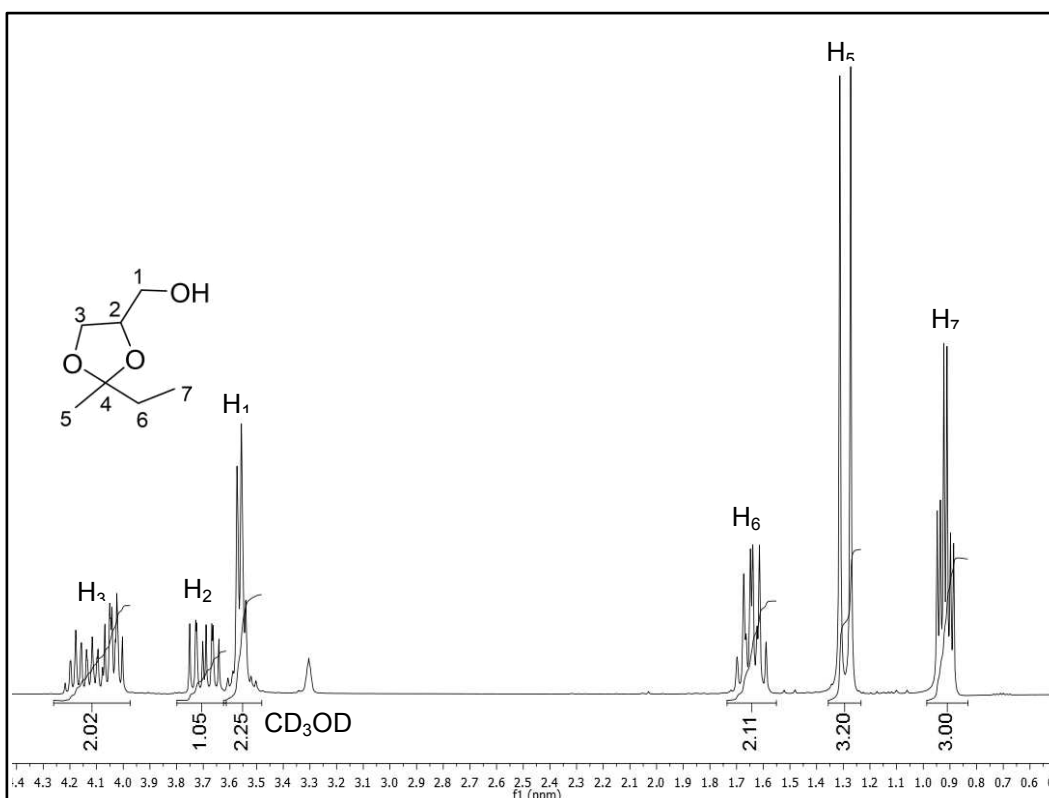


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H do (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

No espectro de RMN de ^1H para o (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Figura 10**), os sinais de ressonância dos hidrogênios H-7 estão presentes em δ 0,92 ppm na forma de duplo triplete e se apresentam na região de deslocamento químico típico de metilas, assim como o duplo simpleto em δ 1,29 ppm que foi atribuído aos hidrogênios metílicos H-5. O multiplete na faixa de δ 1,59-1,70 ppm foi atribuído ao

hidrogênio H-6. O multipeto na faixa de δ 3,50-3,61 ppm foi atribuído ao H-1, integrando para 2 hidrogênios. O multipeto na faixa de δ 3,61-3,75 ppm integrado para 1 hidrogênio e foi atribuído ao H-2, uma vez que este está próximo a um oxigênio, o que o torna mais desblindado. O multipeto apresentado na região de δ 4,00-4,2 ppm integrado para 2H foi atribuído aos hidrogênios H-3.

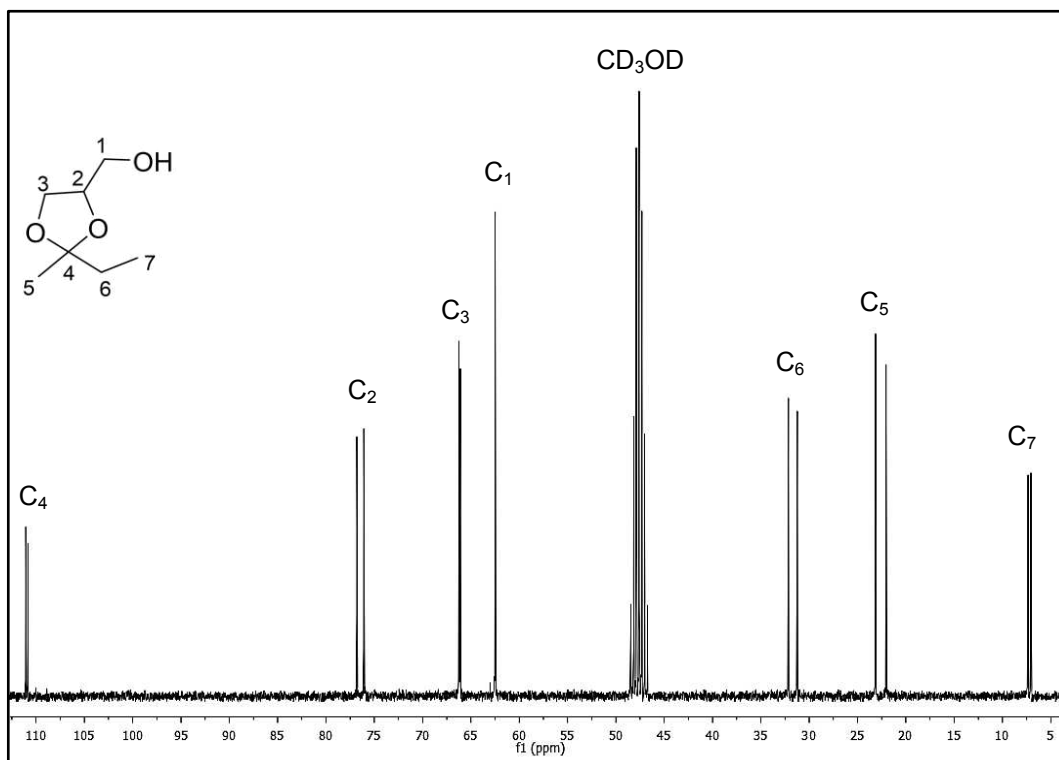


Figura 11. Espectro de RMN de ^{13}C do (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

No espectro de RMN de ^{13}C (**Figura 11**), as atribuições foram baseadas nos valores de deslocamentos característicos de cada carbono. Os sinais de todos os carbonos apresentaram-se duplicados, o que sugere que o produto tenha um isômero, o que é plausível uma vez que há um centro quiral na molécula. Um dos motivos para o isômero não ter aparecido no cromatógrafo se deve ao fato dos mesmos terem o mesmo tempo de retenção.

Os sinais observados em δ 7,00, 7,30, 22,01 e 23,09 ppm são referentes aos carbonos metílicos C-7 e C-5, respectivamente. A atribuição do δ em 31,22 e 32,14 ppm foi para o C-6, que está na região típica de carbonos metilênicos. O carbono C-1 está presente em δ 62,47 ppm e o carbono C-3, que está mais desblindado que C-1, está presente em δ

66,22 e 66,03 ppm. O δ em 76,79 e 76,03 ppm foi atribuído ao carbono C-2, pois ele está entre o carbono ligado à hidroxila e ao oxigênio, causando um desblindamento que faz com que seu valor de deslocamento químico aumente. O carbono C-4 (δ 110,06 e 110,82 ppm) é o que está mais fortemente desblindado.

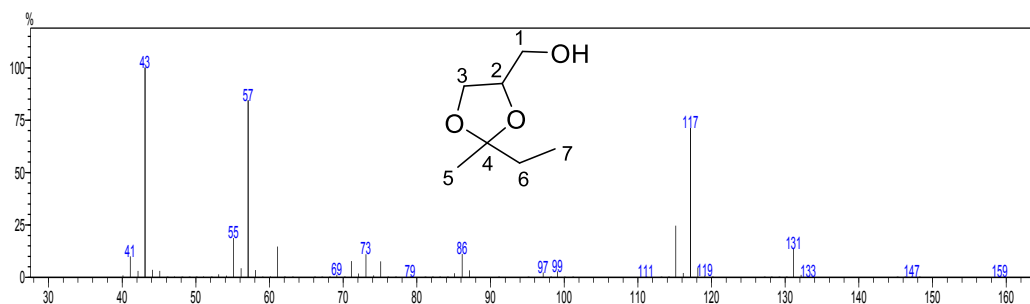


Figura 12. Espectro de massas do (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Segundo Pavia et al (2001), o pico do íon molecular de cetais pode aparecer extremamente fraco ou estar ausente no espectro. No espectro de massas para o (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Figura 12**), o pico do íon molecular em 146 m/z está ausente, mas o pico em 147 m/z está presente.

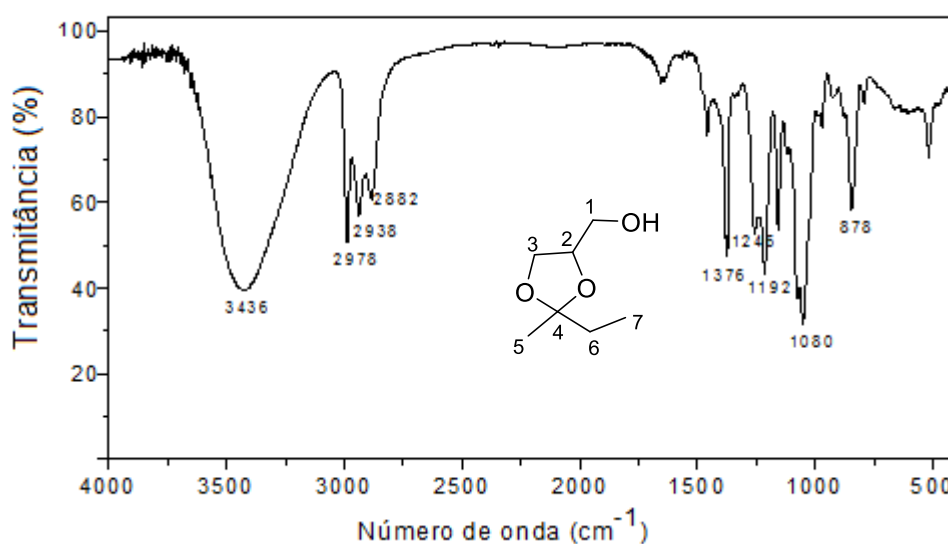


Figura 13. Espectro de IV do (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

O espectro obtido na região do infravermelho para o (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Figura 13**) apresenta uma banda intensa na região de 3436 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. Bandas na região de 2987, 2978 e 2936 e 2882 cm^{-1} tem suas atribuições referentes ao estiramento da ligação C-H com hibridização sp^3 . Segundo Pavia et al (2001), os cetais apresentam 4 ou 5 bandas na região em torno de 1200 a 1020 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C-O-C de cetel (ou éter, pois cetel comporta-se de maneira similar aos éteres), o que está de acordo com as bandas observadas acima para o produto de cetalização do glicerol com a butanona.

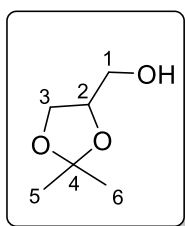


Figura 14. Produto da cetalização do glicerol com a 2-propanona - (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Dados espectroscópicos:

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,45$ (s, 3H, H-5); 1,38 (s, 3H, H-6); 3, 49-3,69 (m, 1H, H-2); 3,78 (dd, 2H, H-1); 4,01-4,07 (m, 1H, H-3); 4,24 (dd, 1H, H-3)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) : $\delta = 26,68$ (C-5), 25,24 (C-6); 62,93 (C-1); 65,64 (C-3); 76,08 (C-2); 109,39 (C-4).

MS/EI (m/z /int. rel.): 43/100; 117/24; 57/25.

IV (CH_2Cl_2 - $\nu_{\text{máx}}$ / cm^{-1}): 3428, 2986, 2936, 2884, 1372, 1256, 1214, 1156, 1052, 844.

No espectro de RMN de ^1H do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 1**), os sinais dos hidrogênios metílicos (H-5 e H-6) estão presentes na forma de simpletos (δ 1,45 e 1,38 ppm), mas estes sinais podem estar trocados. O hidrogênio H-2 está presente como um multipeto na região de δ 3,49-3,69 ppm. O hidrogênio H-1 (δ 3,78 ppm) está presente na forma de duplo dupeto. O multipeto presente em δ 4,01-4,07 ppm e o duplo dupeto em 4,24 ppm são referentes aos

hidrogênios H-3, que estão presentes em ambientes químicos diferentes no espectro.

No espectro de RMN de ^{13}C do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 2**), os sinais presentes em δ 26,68 e 25,24 ppm são característicos de carbonos metílicos e são referentes aos carbonos C-5 e C-6, respectivamente. O sinal em δ 62,93 ppm foi atribuído ao carbono C-1, região típica de carbono carbinólico. Ao sinal em δ 65,64 ppm foi atribuído o carbono C-3, que está ligado a um átomo de oxigênio, que contribui para o aumento de seu valor de deslocamento químico. O sinal em δ 76,08 ppm C-2 foi atribuído ao carbono. O carbono mais fortemente desblindado da molécula é o C-4 (δ 109,39 ppm), uma vez que ele está ligado a dois átomos de oxigênio.

No espectro de massas para o (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 3**) observou-se a ausência do pico do íon molecular em 132 m/z. Mas o pico em 133 m/z é observado.

No espectro obtido no infravermelho do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 4**) foi observado uma banda intensa na região de 3428 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. Bandas na região de 2986, 2936 e 2884 cm^{-1} são devido aos estiramentos das ligações C-H com hibridização sp^3 . As bandas em 1372, 1256, 1214, 1156 e 1052 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-O-C típico de cetel.

Os dados espectroscópicos dos cetais obtidos a partir da reação do glicerol com a butanona, propanona, ciclopentanona e com a cicloexanona, respectivamente, confirmaram a estrutura esperada para estes produtos, que é do tipo dioxolano esquelético, e estão de acordo com os dados publicados por Fadnavis *et al.* (2009).

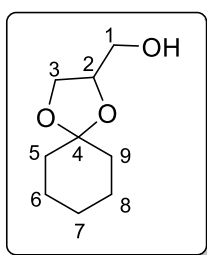


Figura 15. Produto da cetalização do glicerol com a cicloexanona - (1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-il)metanol.

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, CD_3OD): δ = 1,65 – 1,37 (m, 10H, H-5, H-6, H-7, H-8, H-9), 2,15 (s, 1H, H da hidroxila); 3,57 – 3,53 (m, 2H, H-1); 3,75 – 3,68 (m, 1H, H-3), 4,07 – 3,98 (m, 1H); 4,20 – 4,10 (m, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD): δ = 23,68 (C-6); 23,84 (C-8); 25,11 (C-7); 34,70 (C-5); 36,35 (C-9), 62,87 (C-1); 65,84 (C-3); 76,18 (C-2); 109,72 (C-4);

MS/EI (m/z /int. rel.): 55/100; 129/85; 41/50; 39/21; 143/17.

IV (CH_2Cl_2 - $\nu_{\text{máx}}$ / cm^{-1}): 3420, 2936, 2858, 1365, 1281, 1160, 1100, 1033, 936.

No espectro de RMN de ^1H para o 1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-il)metanol (**Anexo 5**), os sinais de ressonância observados na região de 1,65-1,37 ppm foram atribuídos aos hidrogênios metilênicos do grupo cicloexil que estão presentes na forma de multipeto. Na região de δ 3,57-3,53 ppm, o multipeto é referente aos hidrogênios H-1. Os hidrogênios H-3 estão presentes em ambientes químicos diferentes na forma de multipetos nas regiões de δ 4,07- 3,98 ppm e δ 3,57- 3,53 ppm. O multipeto presente em δ 4,10- 4,20 ppm integra para 1H e é referente ao hidrogênio H-2.

No espectro de RMN de ^{13}C do (1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-il)metanol (**Anexo 6**), os sinais em torno de δ 76,18 ppm (C-2) e δ 65,84 ppm (C-3) são característicos de carbono de éter. O deslocamento químico do carbono 4 é maior quando comparado ao carbono 2 e 3, por estar ligado, simultaneamente, a 2 átomos eletronegativos e por isso apresenta-se mais fortemente desblindado. O carbono C-1 apresenta-se em δ 62,87 ppm.

No espectro de massas para o (1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-il)metanol observou-se a ausência do pico do íon molecular em 172 m/z, mas o pico em 173 m/z foi observado.

No espectro obtido no infravermelho do (1,4-dioxaspiro[4.5]decano-2-il)metanol (**Anexo 7**) foi observada uma banda intensa na região de 3420 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. A banda apresentada em 2936 e 2858 cm^{-1} são atribuída aos estiramentos da ligação C-H com hibridização sp^3 . Não houve uma banda intensa na região de 1700 cm^{-1} o

que evidencia que a carbonila da cetona está ausente. As bandas presentes na região de 1200 a 1020 cm^{-1} são atribuídas à ligação C-O-C típica de cetál, de acordo com Pavia *et al.* (2001).

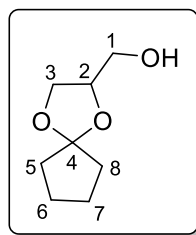


Figura 16. Produto da cetalização do glicerol com a ciclopentanona (1,4-dioxaspiro-[4.4]nonan-2-il)metanol.

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 Hz, CDCl_3): δ = 1,60-1,91(m, 8H, H-5, H-6, H-7, H-8); 3,56-3,63 (m, 1H, H-2); 3,70-3,79 (m, 2H, H-1); 3,95-4,00 (m, 1H, H-3); 4,15-4,23 (m, 1H, H-3).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ = 23,69 e 23,28 (C-6 e C-7); 36,51 e 35,99 (C-5 e C-8); 63,16 (C-1); 65,38 (C-3); 75,78 (C-2); 119,37 (C-4).

MS/EI (m/z /int. rel.): 129/100; 55/63; 57/39; 43/15.

IV (CH_2Cl_2 - $\nu_{\text{máx}}$ / cm^{-1}): 3440, 2958, 2874, 1336, 1206, 1106, 1042, 972, 860.

No espectro de RMN de ^1H para o (1,4-dioxaspiro-[4.4]nonan-2-il)metanol (**Anexo 8**), os sinais de ressonância observados na região de δ 1,60-1,91 ppm foram atribuídos aos hidrogênios do grupo ciclopentil. O multipeto presente na região de δ 3,70-3,79 ppm é referente ao hidrogênio H-1 e o hidrogênio H-2 está presente na região de δ 3,70-3,79 ppm. Os hidrogênios H-3 estão presentes em ambientes químicos diferentes na forma de multipetos na região de δ 3,95-4,00 ppm e δ 4,15-4,23 ppm.

No espectro de RMN de ^{13}C do (1,4-dioxaspiro-[4.4]nonan-2-il)metanol (**Anexo 9**), os sinais em δ 23,28, 23,69, 35,99 e 36,51 ppm característicos de carbonos metilênicos são referentes aos carbonos do grupo ciclopentil (C-6, C-7, C-5 e C-8), o que causa uma incerteza na atribuição de cada um deles.. O deslocamento químico em 63,16 ppm é

referente ao carbono ligado a hidroxila (C-1). O sinal do carbono C-3 está presente em δ 65,38 ppm. O δ 75,78 ppm refere-se ao carbono C-2 e o sinal em δ 119,37 ppm refere-se ao carbono C-4, que é o carbono mais fortemente desblindado por estar entre dois átomos de oxigênio.

No espectro de massas para o (1,4-dioxaspiro-[4.4]nonan-2-il)metanol (**Anexo 10**) observou-se, fracamente, a presença do pico do íon molecular em 158 m/z.

O espectro obtido no infravermelho do (1,4-dioxaspiro-[4.4]nonan-2-il)metanol (**Anexo 11**) apresentou uma banda intensa na região de 3440 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. Bandas na região de 2958 cm^{-1} e 2874 cm^{-1} são devido aos estiramentos das ligações C-H com hibridização sp^3 . As bandas em 1336 , 1206 , 1106 e 1042 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-O-C típico de cetál. A ausência de uma banda em 1700 cm^{-1} evidencia a ausência da carbonila da cetona, mostrando que não há resíduo da cetona junto ao produto.

Os dados espectroscópicos dos cetais referentes às Figuras 13, 18, 19 e 20 confirmaram a estrutura esperada para estes produtos, que é do tipo dioxolano e estão de acordo os dados publicados por Fadnavis *et al.* (2009).

A seguir, os produtos de cetalização obtidos a partir de cetonas de cadeia linear ramificadas.

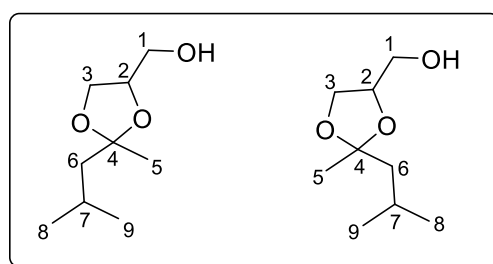


Figura 17: Produto da cetalização do glicerol com a 4-metil-2-pentanona – (2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Dados espectroscópicos:

RMN ^1H (300 Hz, CD_3OD): δ = 0,93 e 0,95 (2s, 6H, H-8 e H-9); 1,28 e 1,34 (ds, 3H, H-5); 1,51-1,57 (dd, 2H, H-6); 1,73-1,86 (sep, 1H, H-7); 3,48-

3,61 (m, 2H, H-1); 3,64-3,74 (m, 1H, H-2); 4,00-4,06 (m, 1H, H-3); 4,09-4,20 (m, 1H, H-3).

RMN ^{13}C (75 MHz, CD_3OD): δ = 22,70 e 22,86 (C-7); 22,97 e 23,08 (C-8 e C-9); 23,86 e 24,21 (C-5); 46,70 e 48,44 (C-6); 62,57 e 62,61 (C-1); 65,87 e 66,01 (C-3); 75,84 e 76,48 (C-2); 110,82 e 110,95 (C-4).

MS/EI (m/z /int. rel.): 43/100; 117/89; 57/64; 85/30; 159/19.

IV (CH_2Cl_2 - $\nu_{\text{máx}}$ / cm^{-1}): 3358, 2952, 2931, 2871, 1184, 1132, 1089, 1035, 914.

No espectro de RMN de ^1H do (2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 12**), as integrais sobre as área confirmam o número de hidrogênios da molécula. Os singletos com δ 0,93 e 0,95 ppm são característicos de hidrogênios metílicos e foram atribuídos aos hidrogênios H-8 e H-9, podendo os mesmos estarem trocados um com o outro. O duplo simpleto integrando para 3 hidrogênios refere-se aos hidrogênios metílicos H-5. O sinal em δ 1,51-1,57 ppm na forma de um duplo duplete está na região típica de hidrogênios metilênicos e foi atribuído aos hidrogênios H-6. O septeto presente na região de 1,73 a 1,86 ppm refere-se aos hidrogênios H-7, uma vez que ele acopla com os hidrogênios metilênicos H-8 e H-9. Os hidrogênios H-1 estão presentes em δ 3,48-3,61 ppm. O multipletto na região de δ 3,64-3,74 ppm é referente ao hidrogênio H-2. Os hidrogênios H-3 estão presentes em ambientes químicos diferentes (δ 4,00-4,06 e 4,09-4,20 ppm) na forma de multipletos.

No espectro de RMN de ^{13}C do (2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 13**), os sinais se apresentaram duplicados, onde alguns sinais duplicados estão bem evidenciados e outros estão sobrepostos, o que confirma a presença de um isômero. O sinal do carbono C-7 está presente em δ 22,70 e 22,86 ppm, uma vez que ele está entre dois grupos doadores densidade eletrônica. Os carbonos metílicos do grupo isobutil (C-8 e C-9) estão presentes em δ 22,97 e 23,08 ppm. O deslocamento químico em δ 23,86 e 24,21 ppm referem-se aos carbonos metílicos C-5. O carbono C-6 teve sua atribuição feita a partir do deslocamento químico em δ 46,70 e 48,44 ppm. Os carbonos ligados a hidroxila estão presentes em δ 62,57 e 62,61 ppm. Os sinais em δ 65,87 e

66,01 ppm referem-se aos carbonos C-3. Os sinais em δ 75,84 e 76,48 ppm referem-se aos carbonos C-2. Os sinais presentes em δ 110,82 e 110,95 ppm são referentes aos carbonos C-4, que são os mais fortemente desblindados, uma vez que está ligado aos dois átomos de oxigênio do anel dioxolano.

No espectro de massas para o (2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 14**) não foi observado a presença do pico do íon molecular em 174 m/z, mas foi observado o pico em 175 m/z.

No espectro de IV do (2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 15**), apresentou uma banda intensa na região de 3358 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. Bandas na região de 2952, 2931 e 2871 cm^{-1} são devido aos estiramentos das ligações C-H com hibridização sp^3 . As bandas em 1375, 1184, 1132, 1089 e 1035 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-O-C típico de cetel.

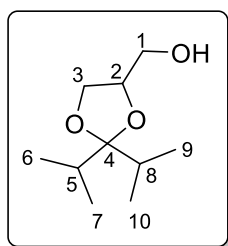


Figura 18: Produto da cetalização do glicerol com a 2,4-dimetil-3-pentanona - (2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Dados espectroscópicos:

RMN ^1H (300 Hz, CD_3OD): δ = 0,89-0,95 (m, 12H, H-6, H-7, H-9, H-10); 2,00-2,11 (m, 2H, H-5, H-8); 3,54-3,70 (m, 3H, H-1, H-2); 4,09-4,15 (m, 1H, H-3); 4,22-4,28 (m, 1H, H-3).

RMN ^{13}C (75 MHz, CD_3OD): δ = 16,46 (C-6, C-7, C-9, C-10); 33,51 e 34,54 (C-5 e C-8); 62,75 (C-1); 68,93 (C-3); 78,38 (C-2); 116,42 (C-4)

MS/EI (m/z /int. rel.): 71/100; 43/98; 145/73; 57/27; 89/22.

IV (CH_2Cl_2 - $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3394, 2967, 2937, 2877, 1380, 1218, 1118, 1079, 1025, 939.

No espectro de RMN de ^1H do (2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 16**), o multipletto observado na faixa de δ 0,89-0,95 ppm são característicos dos hidrogênios metílicos (H-6, H-7, H-9 e H-10). O multipletto que integra para 2 hidrogênios, na região de δ 2,00-2,11 ppm refere-se aos hidrogênios isopropilícos H-5 e H-8. O multipletto presente na faixa de δ 3,54-3,70 ppm integra para 3 hidrogênios refere-se aos hidrogênios H-2 e H-1, pois estes hidrogênios caíram na mesma região do espectro. Nas regiões de δ 4,09-4,15 e 4,22-4,28 ppm os sinais presentes são multiplettos e referem-se aos hidrogênios H-3, que se apresentam em ambientes químicos diferentes.

No espectro de RMN de ^{13}C do (2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 17**), os carbonos metílicos estão presentes na região de δ 16,46 ppm. O sinal em δ 33,51 e 34,54 ppm são referentes aos carbonos C-5 e C-8 dos grupos isopropilícos. O sinal em δ 62,75 ppm é referente ao carbono ligado ao grupo hidroxila. O sinal do carbono C-3 está presentes em δ 68,93 ppm. O sinal presente em δ 78,38 ppm refere-se ao carbono C-2. O carbono C-4 é o mais fortemente desblindado e está presente em δ 116,42 ppm.

No espectro de massas para o (2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 18**) o pico do íon molecular em 188 m/z, mas o pico M+1 em 189 m/z está presente devido à protonação da hidroxila.

O espectro de IV do (2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (**Anexo 19**) apresentou um banda intensa na região de 3394 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. Bandas na região de 2967, 2937 e 2877 cm^{-1} são devido aos estiramentos das ligações C-H com hibridização sp^3 . As bandas em 1380, 1218, 1118, 1079 e 1025 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-O-C típico de cetel.

5.6. Reciclo e reuso do SnCl_2

O estudo da recuperação e reutilização do catalisador SnCl_2 foi realizado com o aumento da carga do catalisador no meio reacional a fim de facilitar o processo, sendo utilizada a proporção glicerol : cetona (ciclopentanona) 1:10 e 5 mol % de SnCl_2 , visando completa conversão do substrato em curto tempo.

Ao final da reação, o balão foi levado para um evaporador rotatório para que o excesso da cetona fosse retirado sob vácuo. Em seguida, foi adicionada uma mistura de hexano: acetato de etila na proporção 1:1 ao balão, uma vez que o SnCl_2 precipita quando esta mistura é adicionada. O catalisador foi lavado 3 vezes, seco e reutilizado por cinco vezes. O resultado é observado na Figura 19.

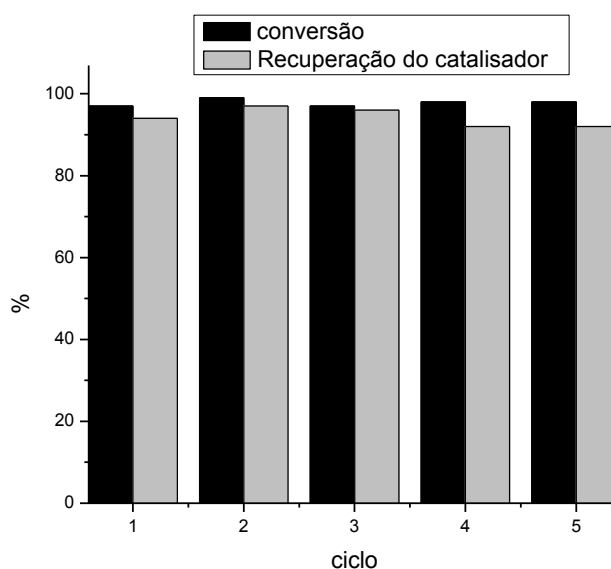


Figura 19: Recuperação e reutilização do catalisador SnCl_2 na cetalação do glicerol com ciclopentanona à temperatura ambiente ^a.

^a Condições reacionais: Proporção glicerol :cetona (1:10), SnCl_2 (5 mol %), 25 °C, 2 h.

Observa-se na Figura 20 que a recuperação do catalisador foi acima de 90% e a conversão do substrato foi maior do que 95 % em todos os ciclos, mostrando que o catalisador não perdeu sua atividade catalítica, mesmo após 5 ciclos sucessivos de uso. Esse estudo mostrou que o processo utilizado para o SnCl_2 é eficiente, mesmo o catalisador sendo solúvel no meio reacional, o que não impediu sua recuperação.

6. Reações de cetalização catalisadas por SnF_2

O fluoreto de estanho (II) é um ácido de Lewis estável ao ar, sendo um sólido branco, disponível comercialmente, de fácil manuseio, tolerante à água, e muito menos corrosivo se comparados a catalisadores mais ácidos, como o ácido sulfúrico.

A atividade catalítica do fluoreto foi previamente investigada na cetalização do glicerol com a 2-propanona juntamente com outros catalisadores de estanho (II) (MENEZES, GUIMARAES, DA SILVA, 2013). O SnF_2 foi ativo, mesmo sendo pouco solúvel no meio reacional. Portanto, se tornou também um dos alvos deste trabalho, uma vez que não há relatos detalhados sobre sua atividade.

6.1. Efeito da estequiometria dos reagentes

O efeito da estequiometria dos reagentes foi estudado nas reações de cetalização do glicerol com a propanona catalisada por SnF_2 a fim de se obter a menor proporção de reagentes. As reações foram realizadas a 60 °C uma vez que era necessário que todos os reagentes estivessem em solução.

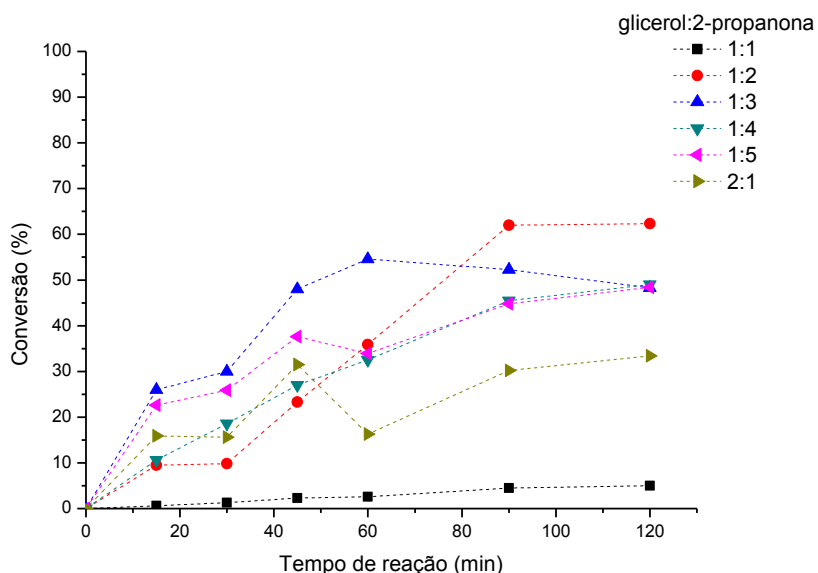


Figura 20: Curvas cinéticas das reações de cetalização do glicerol catalisadas por SnF_2 em solução de CH_3CN ^a.

^a Condições reacionais: glicerol (variável), propanona (variável), SnF_2 (0,2 mol %), CH_3CN , volume de reação 20 mL, 60 °C, 2 h.

Ao observar as curvas cinéticas na Figura 21, nota-se que as proporções 1:3, 1:4 e 1:5 de glicerol: propanona possuem as mesmas conversões. A proporção 1:4 glicerol: propanona é uma proporção interessante para se trabalhar uma vez que essa proporção de reagentes também permite que os estudos sejam realizados à temperatura ambiente.

6.2. Efeito da concentração do catalisador

O efeito da concentração do catalisador SnF_2 foi estudado após a determinação da concentração dos reagentes a fim de se obter uma menor quantidade de catalisador que forneça uma boa seletividade de formação do produto.

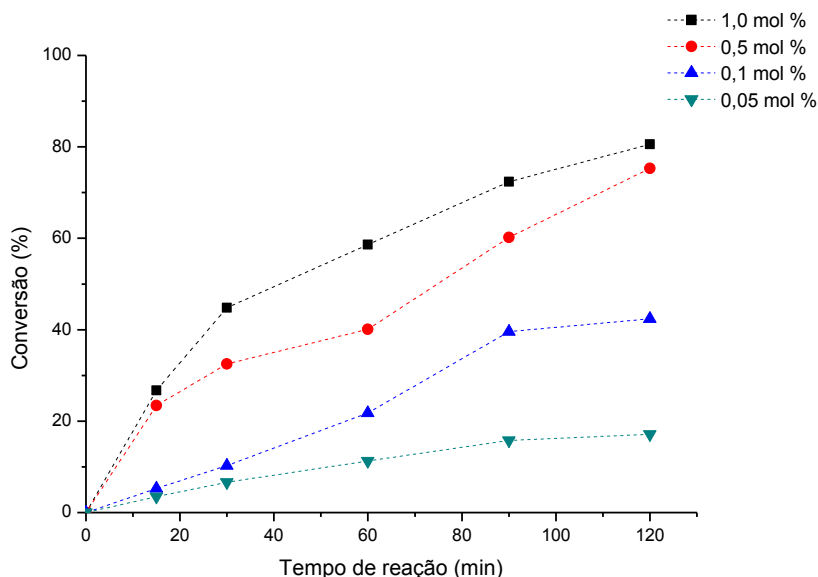


Figura 21: Curvas cinéticas das reações de cetalização do glicerol catalisadas por SnF_2 em solução de CH_3CN ^a.

^a Condições reacionais: glicerol (9,58 mmol), propanona (38,32 mmol), SnF_2 (variável), CH_3CN , volume de reação 20 mL, 60 °C, 2 h.

Na Figura 22, observa-se que o efeito catalítico foi mais pronunciado quando a maior quantidade de SnF_2 (1 mol %) foi adicionada ao meio reacional, obtendo-se uma maior conversão do substrato.

O produto formado da reação de cetalização do glicerol com a 2-propanona catalisada por SnF_2 foi o 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol, o mesmo obtido a partir da reação de cetalização do glicerol com a propanona catalisada por SnCl_2 e foi obtido com seletividade de 95 %.

6.3. Recuperação do fluoreto de estanho (II)

Para estudar a recuperação e reutilização do catalisador SnCl_2 foi preciso aumentar a carga do catalisador no meio reacional a fim de facilitar o processo, sendo utilizada a proporção glicerol : 2-propanona 1:130 e 10 mol % de SnF_2 , visando alta conversão do substrato em curto tempo.

Ao final da reação, o balão foi levado para um evaporador rotatório para que o excesso da cetona fosse retirado sob vácuo. Em seguida, foi

adicionada uma mistura de hexano: acetato de etila na proporção 1:1 ao balão para melhor separação do SnF_2 na mistura reacional e também para solubilizar o produto. O catalisador foi lavado 3 vezes para completa remoção dos resíduos e, em seguida, foi seco, obtendo uma recuperação em torno de 85 % de SnF_2 .

7. Conclusão

O SnCl_2 pode ser usado como um catalisador eficiente e regioespecífico para a preparação de cetais de glicerol tipo dioxolano, obtendo-se conversões elevadas quando se utiliza diferentes cetonas. Observou-se a formação de isômeros em quantidade equimolares na cetalação do glicerol catalisada por SnCl_2 com 4-metil-pentan-2-ona. As reações foram realizadas à temperatura ambiente e, quando possível, na ausência de solvente. Embora usado em condições homogêneas, o SnCl_2 foi recuperado e utilizado sem perda significativa de atividade por cinco vezes. A combinação de baixo custo de matéria-prima e as condições reacionais brandas utilizadas nas reações de cetalação do glicerol possibilita a produção de compostos químicos economicamente atraentes.

O SnF_2 , mesmo sólido durante o processo, também apresentou interessante atividade catalítica para as reações de cetalação do glicerol com a propanona, com conversões de 80 % e seletividade do solketal de 95 %. O fluoreto de estanho (II) tem potencial catalítico para ser explorado nas reações de cetalação com diferentes cetonas.

8. Referências Bibliográficas

AGARWAL, D.; KUMAR, L.; AGARWAL, A.K. Performance evaluation of a vegetable oil fuelled compression ignition engine. *Renewable Energy*. V.33 p.1147 - 1156, 2008.

AKSNER, G.; ALBRIKTSEN, P.; JUVVIK, P. Studies of cyclic acetal and ketal isomers of glycerol. *Acta Chemica Scandinavica*. V. 19, p. 290-930, 1965.

ANP, Produção de Biodiesel. Disponível em <http://www.anp.gov.br/>, acesso em 2 de jan. de 2015.

BAECKVALL, J. E.; AKERMARK, B.; LJUNGGREN, S. O. Stereochemistry and mechanism for the palladium(II)-catalyzed oxidation of ethene in water (the Wacker process). *Journal of the American Chemical Society*. V. 101, p. 2411-2416, 1979.

BARBOSA, L. C. A. *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Ed. UFV, Viçosa, 2007.

BARROS, A. O.; FAÍSCA, A. T.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V.; GIL, R. A. S. S. Acetalization of hexanal with 2-ethyl hexanol catalyzed by solid acids. *Journal of the Brazil Chemical Society*. V. 22, n. 2, p. 359-363, 2011.

BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*. V. 34, n. 2, p. 306-39, 2011.

CABLEWSKI, T.; FAUX A. F.; STRAUSS C. R. Development and application of a continuous microwave reactor for organic synthesis. *The Journal of Organic Chemistry*. V. 59, p. 3408-3412, 1994.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; RODRIGUÉZ, J. F.; PÉREZ, A. Tin compounds as Lewis acid catalysts for esterification and transesterification of acid vegetable oils. *Fuel Processing Technology*. V. 106, p. 321-325, 2013.

COLLMAN, J. P.; HEGEDUS, L. S.; NORTON, R.; Finke, R. G.; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2^a ed., University Science Books, Mil Valley, 1987.

CROTTI, C.; FARNETTI, E.; GUIDOLIN, N. Alternative intermediates for glycerol valorization: iridium-catalyzed formation of acetals and ketals. *Green Chemistry*. V. 12, p. 2225-2231, 2010.

DA SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L. Heterogeneous Tin Catalysts Applied to the Esterification and Transesterification Reactions. *Journal of Catalysis*. V. 2013, p. 1-11, 2013.

DA SILVA, M. L.; FIGUEIREDO, A. P.; CARDOSO, A. L.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. Effect of Water on the Ethanolysis of Waste Cooking Soybean Oil Using a Tin(II) Chloride Catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. V. 88, p. 1431-1437, 2011.

DA SILVA, M. J.; JULIO, A. A.; DOS SANTOS, K. T. Sn(II)-catalyzed β -citronellol esterification: a Brønsted acid-free process for synthesis of fragrances at room temperature. *Catalysis Science & Technology*. V. x, p. x, 2014.

DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A*. V. 281, p. 225-231, 2005.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. *Revista Virtual de Química*. V. 4, n.6, p. 840-871, 2012.

DIAS, H. P.; MENINI, L. Oxidação catalítica de substratos orgânicos de origem natural na síntese de produtos de Química Fina. V Jornada de Iniciação Científica, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, 2010.

FADNAVIS, N. W.; REDDIPALLI, G. S.; RAMAKRISHNA, G.; MISHRA, M. K.; SHEELUL, G. Highly regioselective preparation of 1,3-dioxolane-4-

methanol derivatives from glycerol using phosphomolybdic acid. *Synthesis*. V. 4, p. 557-560, 2009.

GARCIA, E., LACA, M., PÉREZ, E., GARRIDO, A., PEINADO, J. New class of acetal derived from glycerin as a biofuel component. *Energy Fuel*. V. 22, p. 4274–4280, 2008.

GATES, B. *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e Energia. *Química Nova*. V. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. Glicerol: Uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel. International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, Brasil, 2009.

GONG, L.; HIRSCHFELD, D.; TAN, Y.; HOGG, J. H.; PELTZ, G.; AVNUR, Z.; DUNTEN, P. Discovery of potent and bioavailable GSK-3 β inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. V. 20, p. 1693-1696, 2010.

Gonzalez-Arellano, C.; DE, S.; LUQUE, R. Selective glycerol transformations to high value-added products catalysed by aluminosilicate-supported iron oxide nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*. V. 4, p. 4242-4249, 2014.

KRICHELDORF, H. R.; KREISER-SAUNDERS, I.; BOETTCHER, C.; Polylactones: 31. Sn(II) octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study. *Polymer*. V. 36, p. 1253–1259, 1995.

LOPES, A. N.; CECHINEL, C. AN.; WENTZ, A. P. Co-produto do biodiesel: Novas aplicações para a glicerina. *Diálogos e Ciências*. V. 09, n. 27, p. 1-14, 2011.

MA, F.; HANNA, M. A.; Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. V. 70, p. 1-15, 1999.

MANJUNATHAN, P.; MARADUR, S. P.; HALGERI, A. B.; SHANBHAG, G. V. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol

with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 396, p. 47-54, 2015.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 10, p. 248-268, 2006.

MENEZES, F. D. L.; GUIMARAES, M. D. O.; DA SILVA, M. J. Highly Selective SnCl_2 -Catalyzed Solketal Synthesis at Room Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 52, p. 16709-16712, 2013.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*. V. 32, n.3, p. 639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de biodiesel. *Revista Virtual Química*. V. 3, p. 416-425, 2011.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W.; GHAZIAAKAR, H. S.; POIRIER, M-C.; XU, C. C. Thermodynamic And Kinetic Studies Of A Catalytic Process To Convert Glycerol Into Solketal As An Oxygenated Fuel Additive. *Fuel*. V.117, p. 470-477, 2014.

Nasipuri, D. *Stereochemistry of Organic Compounds*. New Age International Publishers Ltd, 1994.

OH, K.; YAMADA, K.; ASAMI, T.; YOSHIKAWA, Y. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. V. 22, p. 1625-1628, 2012.

OPRESCU, E-M.; STEPAN, E.; DRAGOMIR, R. L.; RADU, A.; ROSCA, P. Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel. *Fuel Processing Technology*. V. 110, P. 214-217, 2013.

PARREIRA, L. A. Oxidação aeróbica de olefinas alil aromáticas catalisada por paládio e do álcool benzílico catalisada por nanopartículas de ouro. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRLZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introduction of spectroscopy*. 4^a ed. Brooks Cole, 2009.

PIASECKI, A.; SOKOLOWSKI, A.; BURCZYK, B.; KOTLEWSKA, U. Chemical structure and surface activity. Synthesis and surface properties of chemodegradable anionic surfactants: sodium (2-n-alkyl-1,3-dioxan-5-yl)sulfates. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. V. 74, p. 33–37, 1997.

RAFIEE, E.; BALTORK, I. M.; TANGESTANINEJAD, S.; AZAD, A.; MOINEE, S. Tin(II) Polyoxometalate as an Efficient Catalyst for the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. *Chemical Science*. V. 61, n. 5, p. 601-606, 2006.

RAI, N.; CARATZOULAS, S.; VLASCHOS, D. G. Role of Silanol Group in Sn-Beta Zeolite for Glucose Isomerization and Epimerization Reactions. *ACS Catalysis*. V. 3, n. 10, p. 2294-2298, 2013.

ROYON, D.; LOCATELLI, S.; GONZO, E. E. Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone. *The Journal of Supercritical Fluids*. V. 58, P. 88-92, 2011.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Sinergia, 2011.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazil Chemical Society*. V. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SHIRANI, M.; GHAZIASKAR, H. S.; XU, C. C. Optimization of glycerol ketalization to produce solketal as biodiesel additive in a continuous reactor with subcritical acetone using Purolite® PD206 as catalyst. *Fuel Processing Technology*. V. 124, p. 206-211, 2014.

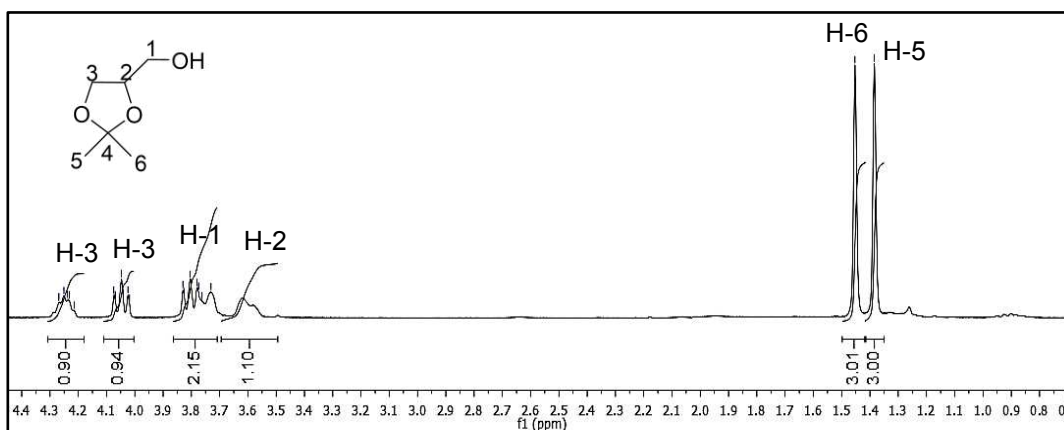
SILVA, C. M.; BORGES, E. L.; NOBRE, P. C.; RERIN, G. Síntese de Derivados da Glicerina Utilizando NaBH₄ e Peg-400. XV ENPOS: Encontro de Pós Graduação da UFPEL, 2011.

SILVA, P. H. R.; GONÇALVES, L. C. V.; MOTA, C. J. A.. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel. *Bioresource Technology*. V. 101, p. 6225-6229, 2010.

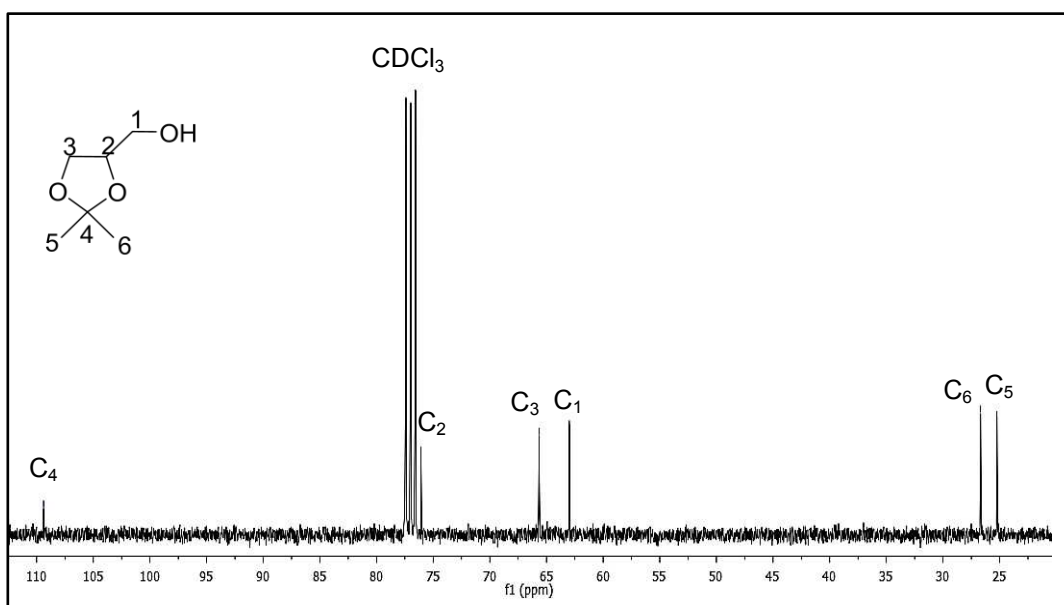
TEN BRINK, G. -J.; ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A., *Advanced Synthesis and Catalysis*. V. 344, p. 355, 2002.

VIGGIER, K. O.; POUILLLOUX, Y.; BARRAULT, J. High efficiency CoSn/ZnO catalysts for the hydrogenation of methyl oleate. *Catalysis Today*. V. 195, n. 1, p. 71-75, 2012.

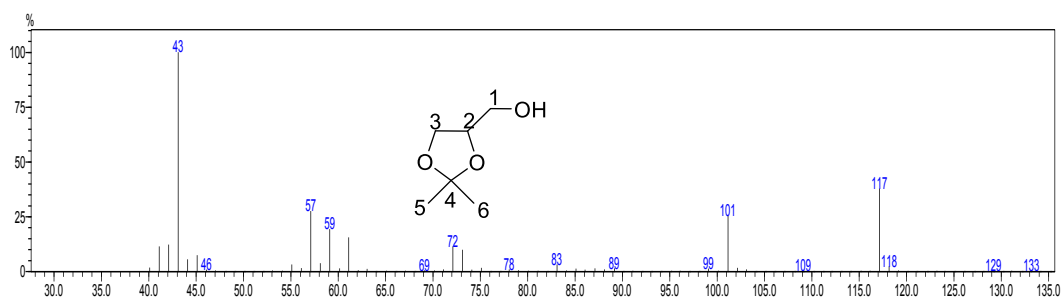
ANEXOS



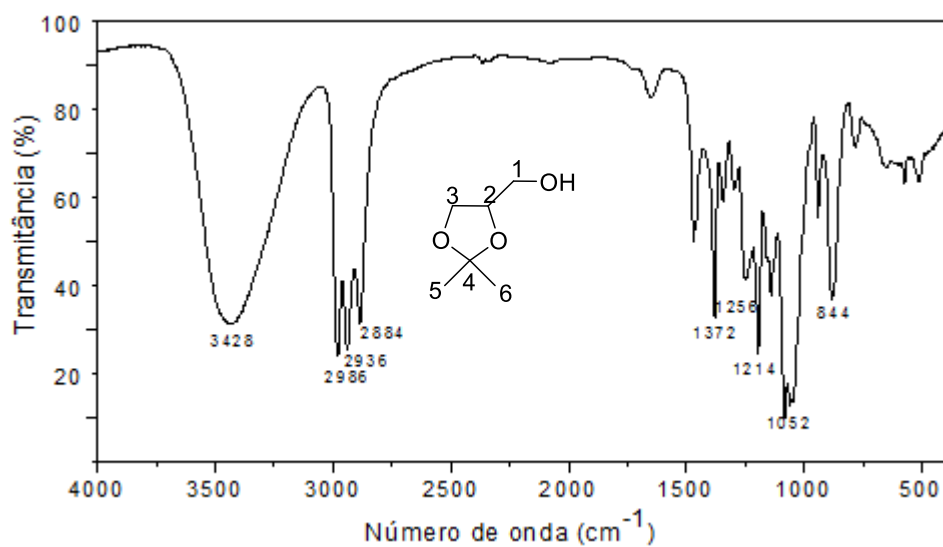
Anexo 1. Espectro de RMN ^1H do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)methanol.



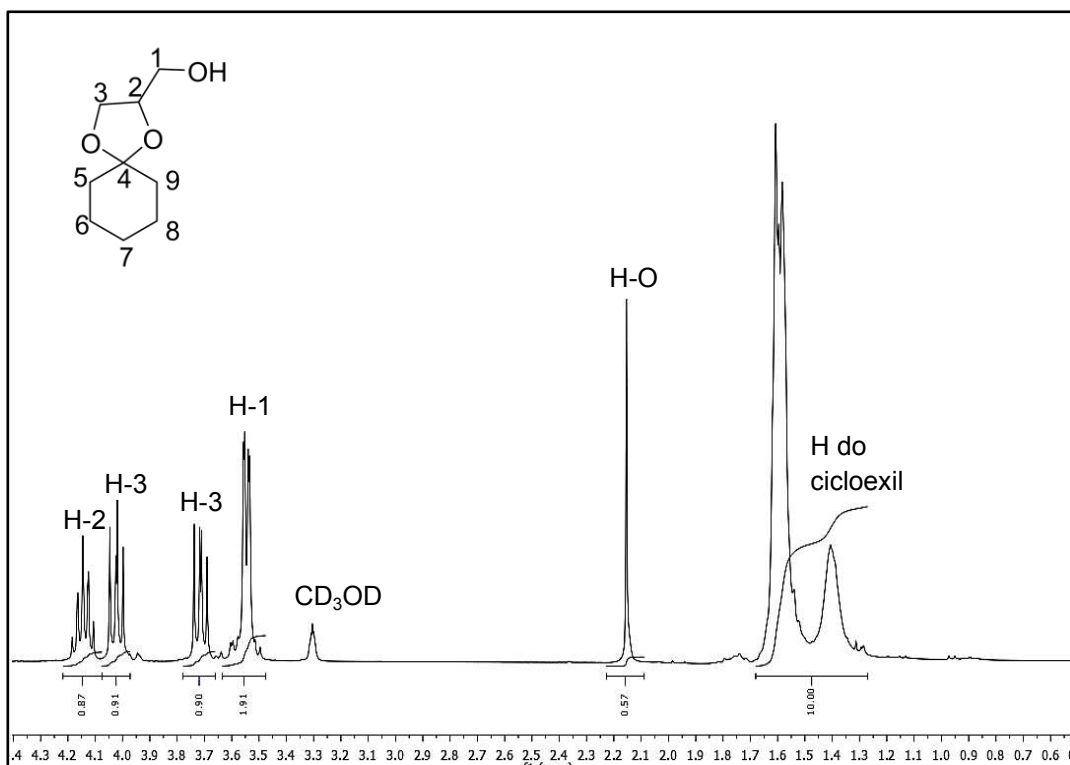
Anexo 2. Espectro de RMN de ^{13}C (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)methanol.



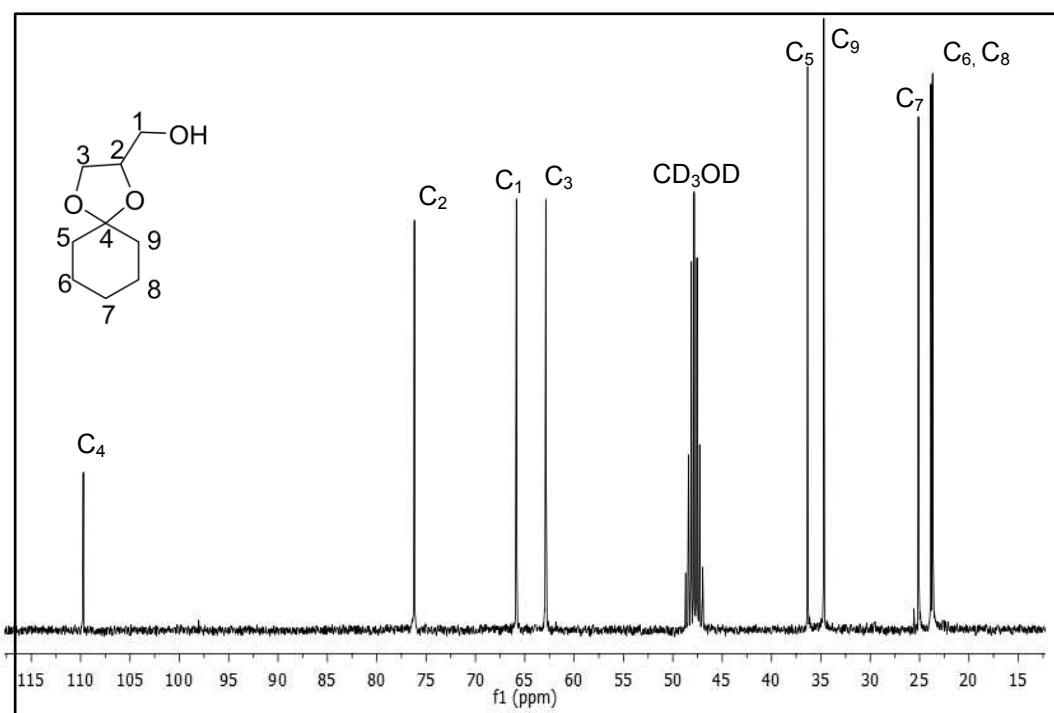
Anexo 3. Espectro de massas do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.



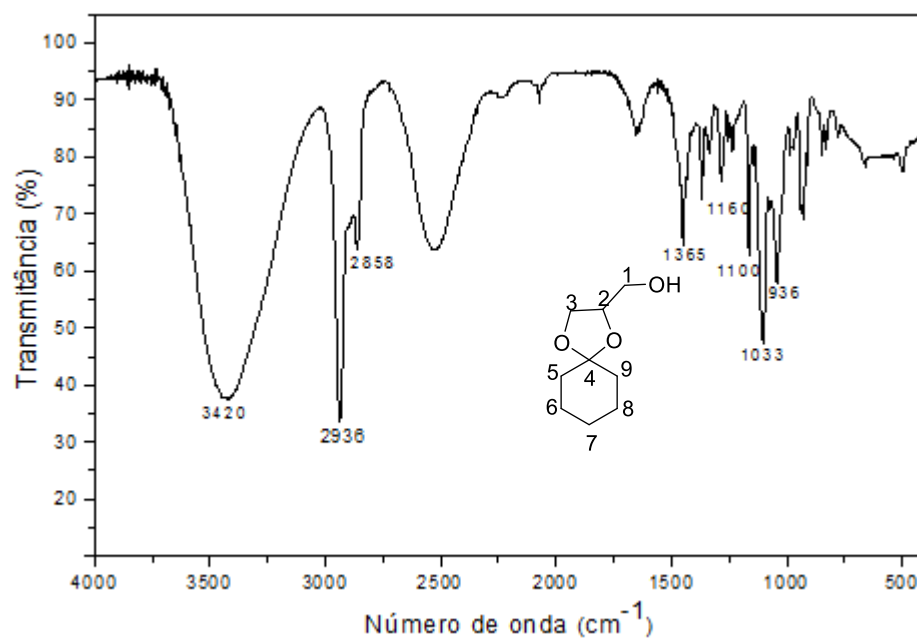
Anexo 4. Espectro no IV do (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)methanol.



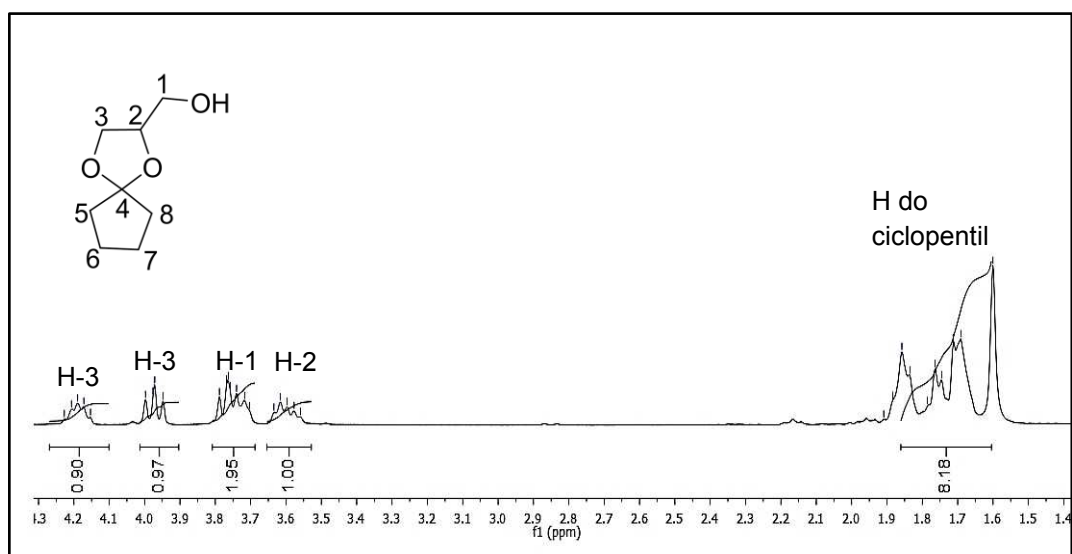
Anexo 5. Espectro de RMN de ^1H do (1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-il)metanol.



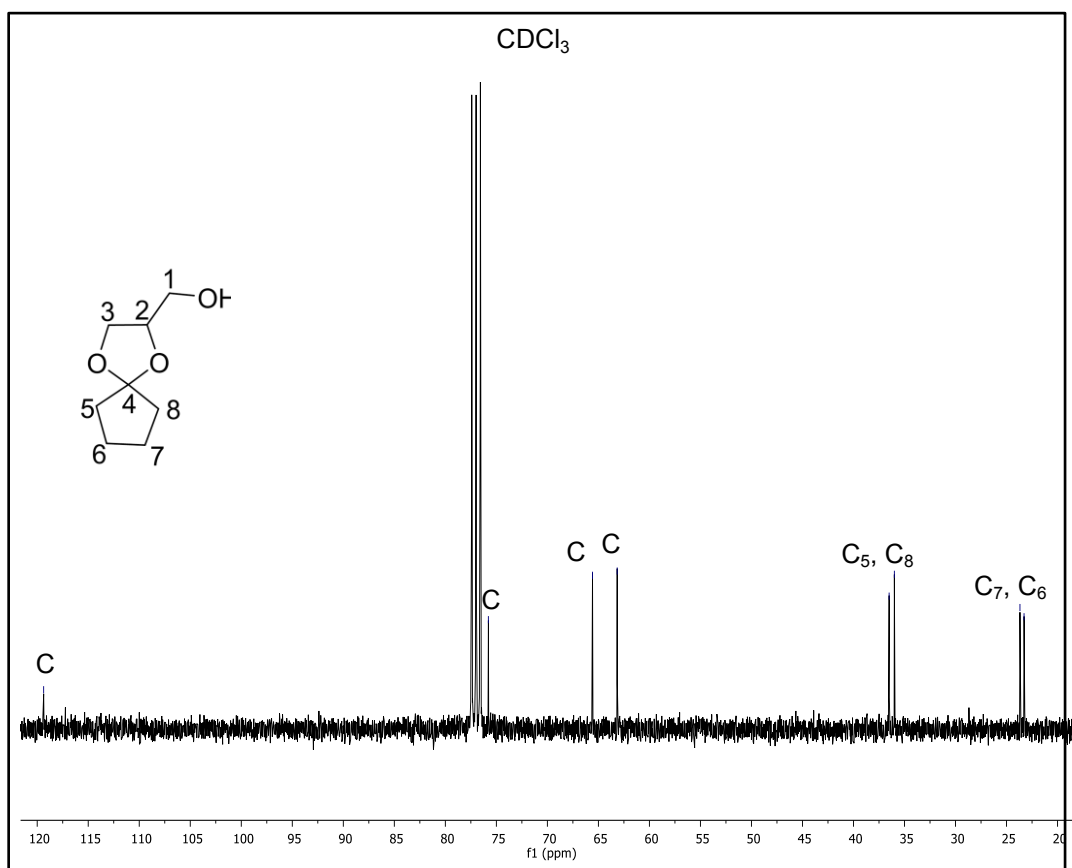
Anexo 6. Espectro de RMN ^{13}C do (1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-il)metanol.



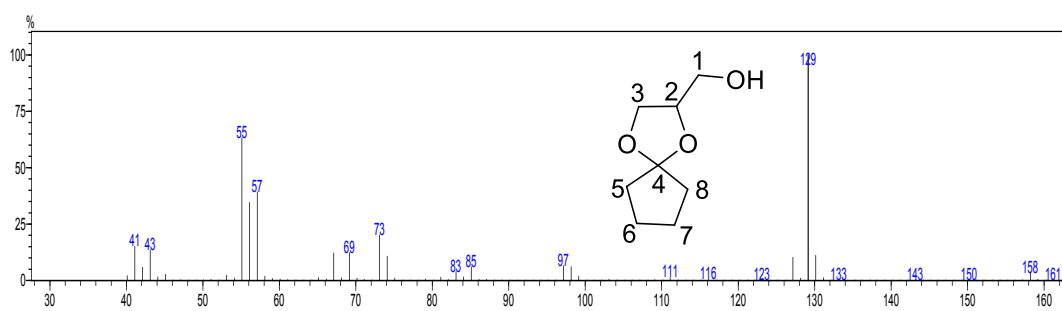
Anexo 7. Espectro no IV do (1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-il)metanol.



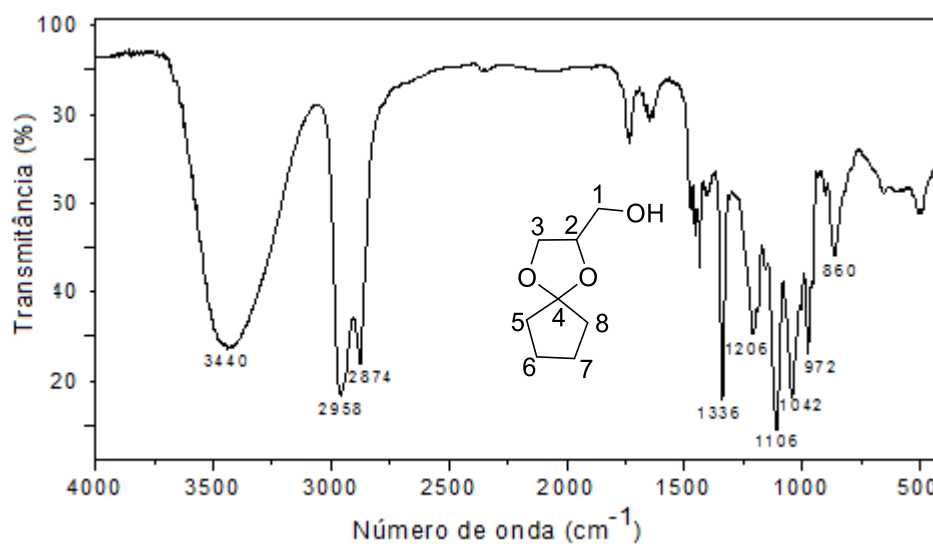
Anexo 8. Espectro de RMN de ^1H do (1,4-dioxaspiro-[4.4]nonan-2-il)metanol.



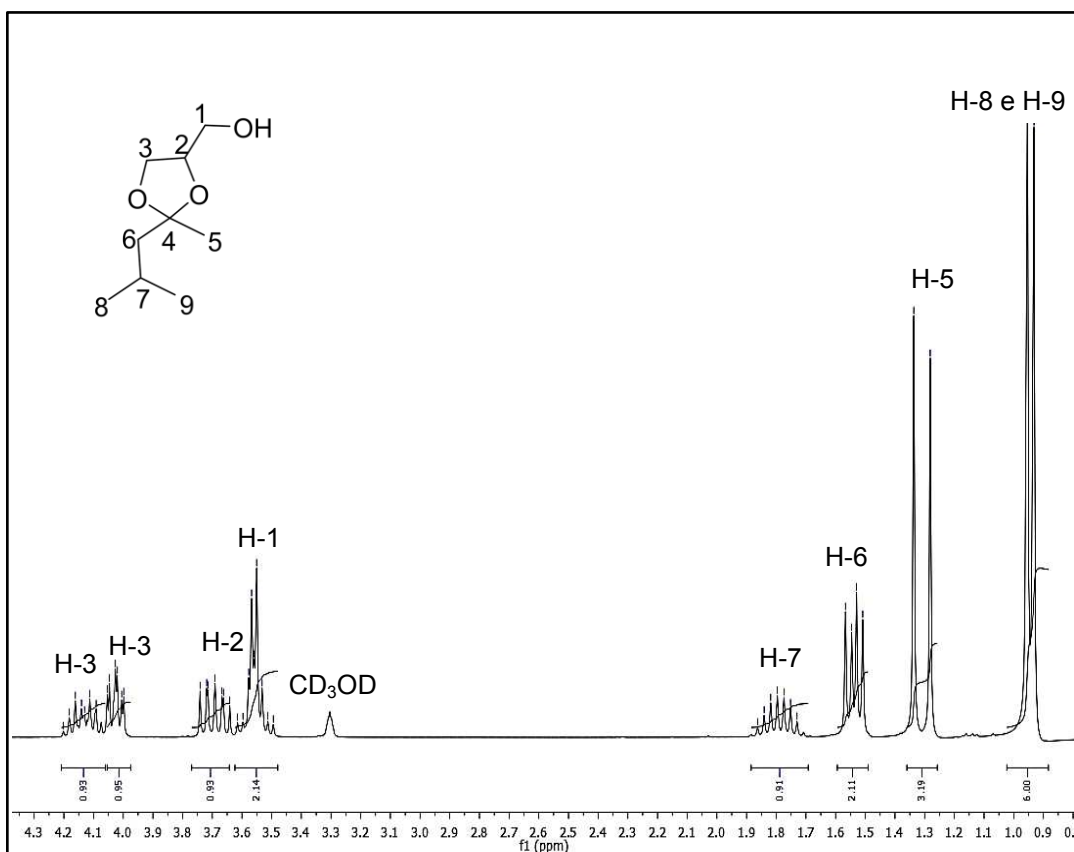
Anexo 9. Espectro de RMN de ¹³H do (1,4-dioxaspiro-[4.4]nonan-2-il)metanol.



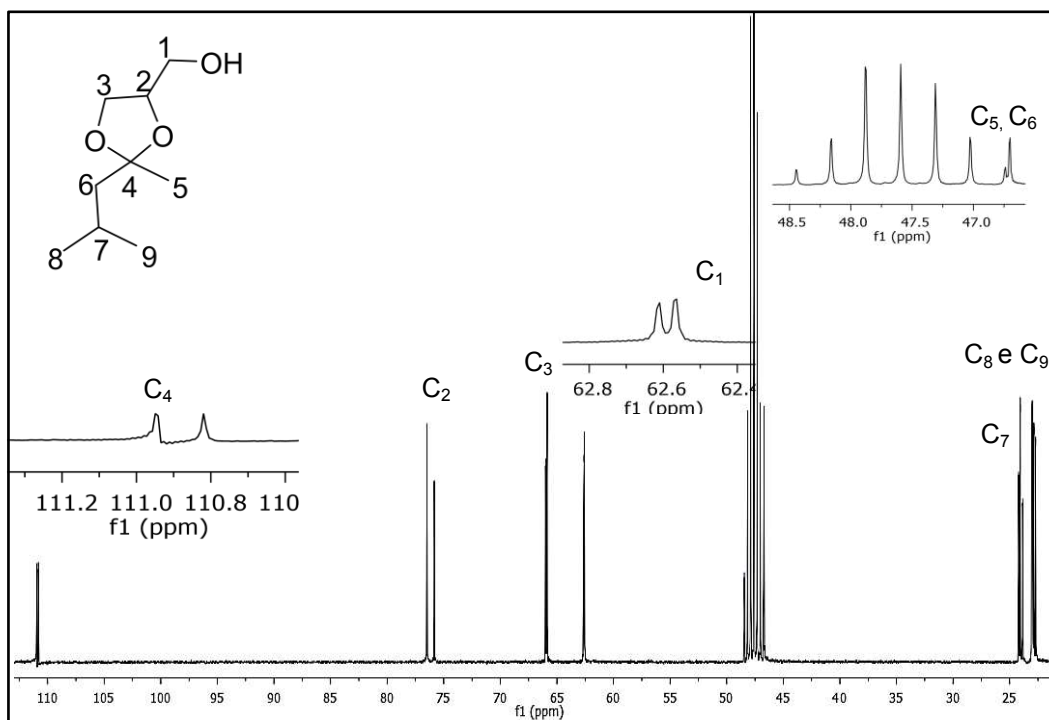
Anexo 10. Espectro de massas do (1,4-dioxaspiro-[4.4]nonan-2-il)metanol.



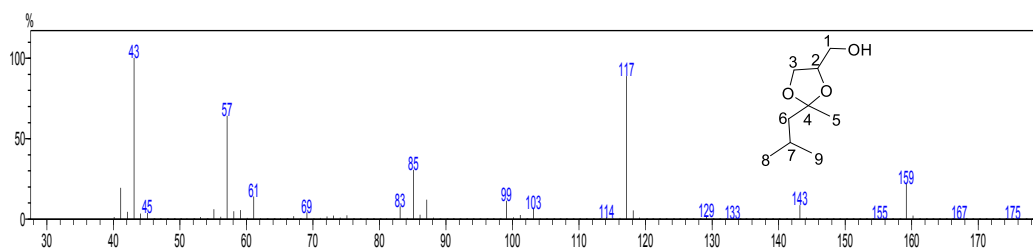
Anexo 11. Espectro no IV do (1,4-dioxaspiro-[4.4]nonan-2-il)metanol.



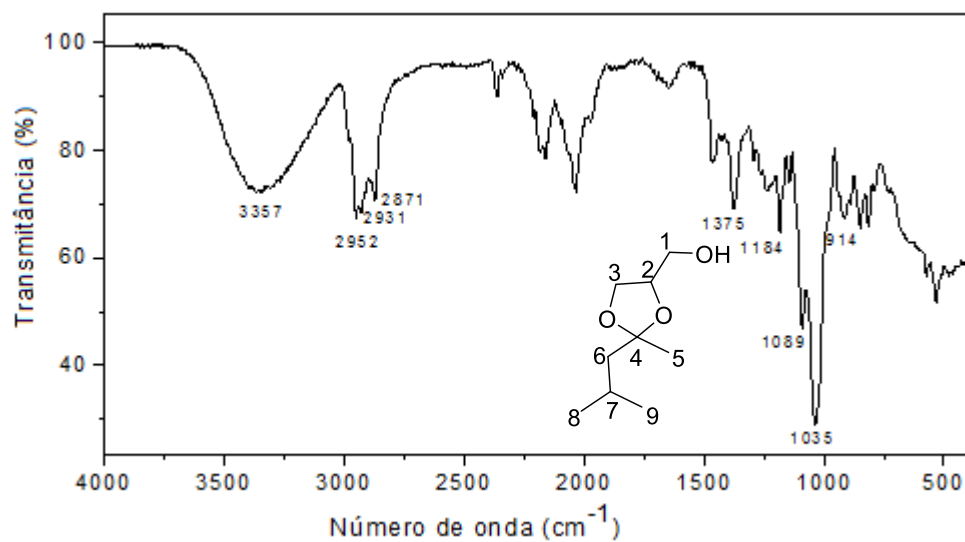
Anexo 12. Espectro de RMN ^1H do (2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.



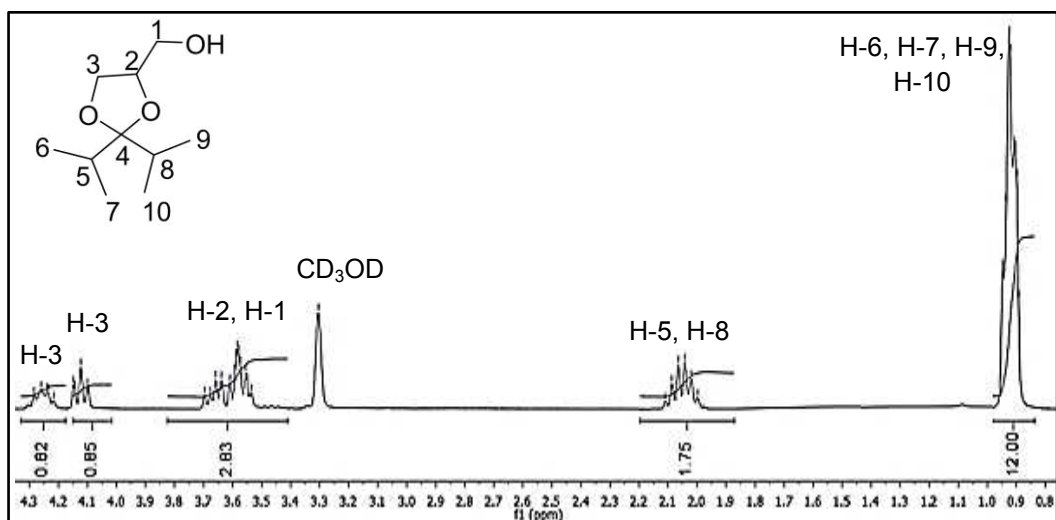
Anexo 13. Espectro de RMN ¹³H do (2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.



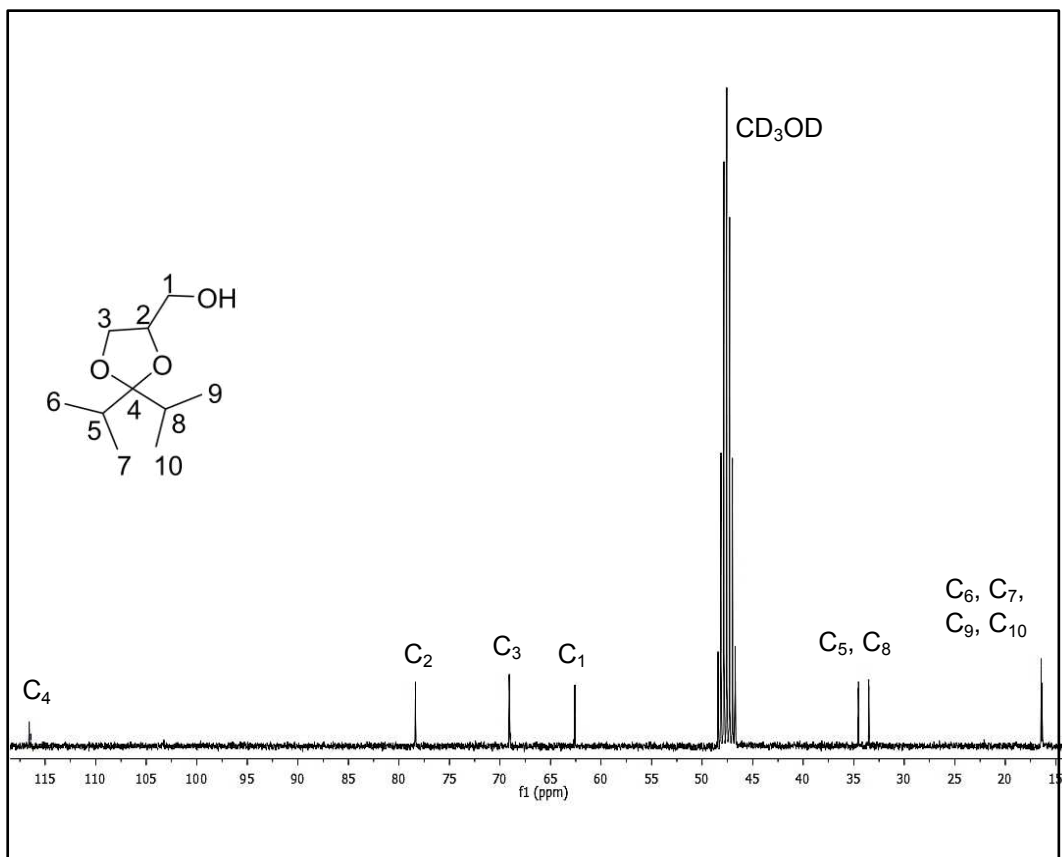
Anexo 14. Espectro de massas do (2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.



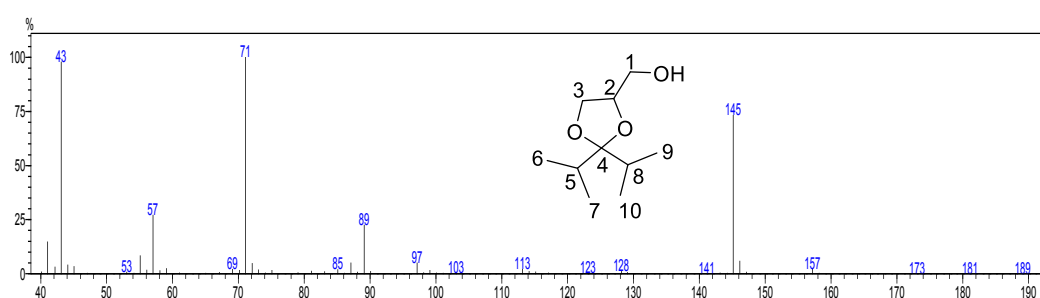
Anexo 15. Espectro no IV do (2-isobutil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.



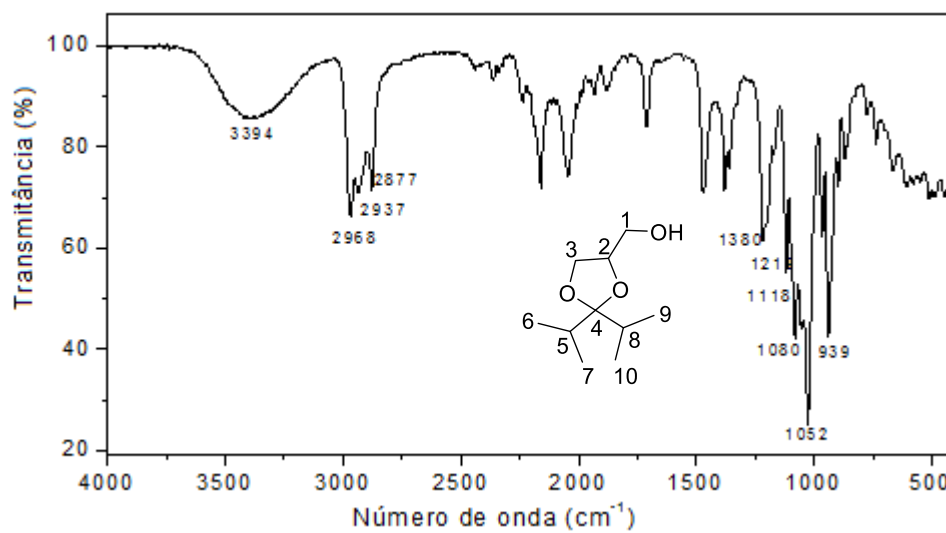
Anexo 16. Espectro de RMN ^1H do (2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.



Anexo 17. Espectro de RMN ¹³H do (2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.



Anexo 18. Espectro de massas do (2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.



Anexo 19. Espectro no IV do (2,2-diisopropil-1,3-dioxolan-4-il)metanol.

Capítulo II

Reações de oxidação da cicloexanona com H_2O_2 catalisadas por metais de transição

RESUMO

JULIO, Armanda Aparecida, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Reações de oxidação da ciclohexanona com H_2O_2 catalisadas por metais de transição.** Orientador: Márcio José da Silva.

As reações de oxidação permite a funcionalização de diversas moléculas, agregando valor às mesmas e tornando-as atrativas industrialmente. Porém essas reações, geralmente, são realizadas em condições estequiométricas, o que gera resíduos poluentes que devem ser dispostos no ambiente. O desenvolvimento de processos de oxidação catalítica pode evitar este problema, não apenas tornando os processos mais limpos e ambientalmente amigáveis, mas também pela redução dos seus custos, tornando-os mais seletivo. A ciclohexanona é um intermediário de diversos processos de síntese como, por exemplo, de lactonas, e foi selecionada neste trabalho para ser o substrato em reações de oxidação com H_2O_2 , catalisado por diferentes metais de transição. Essas reações de síntese de lactonas a partir de cetonas são denominadas Oxidação de Baeyer-Villiger e são realizadas normalmente utilizando perácidos (persulfato de potássio, ácido 3-cloroperoxibenzóico, MCPBA, ácido meta-cloroperbenzóico, por exemplo) como oxidantes estequiométricos. Neste trabalho, a atividade catalítica de sais de três metais de transição (Fe, Co e Cu) nas reações de oxidação da ciclohexanona com H_2O_2 (um oxidante que gera apenas água como subproduto) foi investigada. Dentre os catalisadores avaliados, o que apresentou melhor resultado foi o sal $Fe(NO_3)_3$, o qual foi selecionado para os testes seguintes. Foram investigados os principais parâmetros de reação na conversão e seletividade tais como a concentração do catalisador, a estequiometria dos reagentes e a temperatura. Os principais produtos de reação foram identificados por CG/EM e RMN de 1H e ^{13}C . O produto principal da reação de oxidação da ciclohexanona foi o metil-6-hidroxihexanoato, obtido a partir da abertura da lactona através de um ataque nucleofílico ao carbono carbonílico.

ABSTRACT

JULIO, Armanda Aparecida, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2015. **Oxidation reactions of cyclohexanone with H_2O_2 catalyzed by transitions metal.** Advisor: Márcio José da Silva.

The oxidation reaction allows the functionalization of various molecules, adding value to them and making them attractive industrially. However, these reactions are generally performed at stoichiometric condition, which generates polluting waste which must be disposed into the environment. The development of catalytic oxidation processes can avoid this problem, not only by turning the processes cleaner and environmentally friendly, but also by reducing their costs, making them more selective. The cyclohexanone is an intermediate in various processes of synthesis, as example, lactones, and was selected in this work for the substrate in oxidation reactions with H_2O_2 , catalyzed by various transition metals. These synthesis reactions of lactones from ketones are called Baeyer-Villiger oxidation and are typically conducted using peracids (potassium persulfate, 3-chloroperoxybenzoic acid, MCPBA, meta-chloroperbenzoic acid, for example) as stoichiometric oxidants. In this study, the catalytic activity of the three transition metal salts (Fe, Co and Cu) in oxidation reactions of cyclohexanone with H_2O_2 (an oxidant which generates only water as a byproduct) was investigation. Among the evaluated catalysts, the salt $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ showed the best results, so it was selected for the following tests. The major reaction parameters were investigated in the conversion and selectivity such as catalyst concentration, stoichiometry of reagents and the temperature. The major reaction products were identified by GC/MS, IR and ^1H and ^{13}C NMR. The main product of the oxidation reaction of cyclohexanone was methyl-6-hydroxyhexanoate obtained from the opening of the lactone via a nucleophilic attack on the carbonyl carbon.

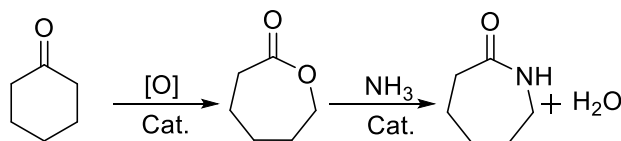
1. Introdução

A busca por processos que agregam valor a diferentes tipos de moléculas é cada vez mais explorada, visto que a valorização de um produto é de grande interesse para as indústrias, tais como de agroquímicos, cosméticos, de alimentos, de fármacos e de polímeros.

Atualmente, o uso de polímeros pela sociedade contemporânea vem ganhando destaque, visto que a demanda por produtos a base de polímeros é crescente, principalmente, devido à preocupação com o meio ambiente, a busca por polímeros biodegradáveis é de extrema importância. Nesse contexto, destaca-se o uso do monômero obtido a partir da oxidação da ciclohexanona, uma vez que é ponto de partida para a produção de alguns biopolímeros (STEFFEN *et al.*, 2008).

A funcionalização da ciclohexanona, através de processos oxidativos para a produção de polímeros tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, pois ela também é utilizada como intermediário na síntese de diversos compostos como fármacos, inseticidas e herbicidas. Entretanto, sua maior aplicação é na produção de *nylon* (STEFFEN *et al.*, 2008).

A produção do *nylon-6* (produzido a partir da condensação da caprolactama) e a produção do ácido adípico, que é utilizado na produção do *nylon-6,6*, plastificantes e aditivos para alimentos também podem ser obtidos a partir da ϵ -caprolactona (MELGO, 2004; CHAVAN, SRINIVAS, RATNASAMY, 2002; ZHANG *et al.*, 2003).



Esquema 1. Esquema da reação de oxidação da ciclohexanona para a produção da caprolactona e da caprolactama, respectivamente.

As reações de oxidação de cetonas foram descritas inicialmente por Adolf Von Baeyer e Villiger Victor em 1899 utilizando o oxigênio de um peroxiácido para obtenção de ésteres (MICHELIN *et al.*, 2010). Nos trabalhos realizados por Baeyer-Villiger foi descrito a oxidação da

mentona, da carvomentona e da cânfora às suas respectivas lactonas, utilizando persulfato de potássio (KHSO_5) como oxidante e a reação foi realizada por um período de 24 horas a temperatura ambiente (RENZ e MEUNIER, 1999) (Figura 1).

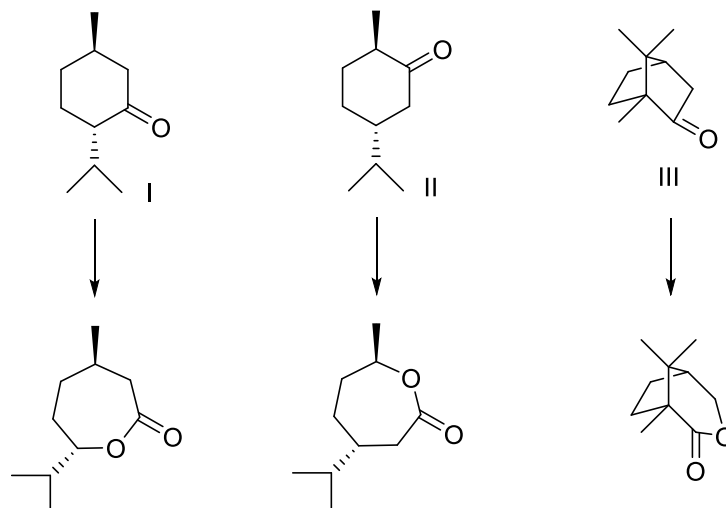


Figura 1. Oxidação da mentona (I), carvomentona (II) e da cânfora (III) formando suas respectivas lactonas.

A partir de então, as reações de Baeyer-Villiger (BV) se tornaram uma das mais importantes para a química orgânica, pois lactonas ou ésteres podem ser obtidos a partir da correspondente cetona (UIANIK E ISHIHARA, 2013). Oxidantes como ácido persulfúrico (H_2SO_5), ácido perbenzóico e ácido *m*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) têm sido frequentemente utilizados em reações de oxidação BV (KAWABATA *et al.*, 2006). Porém, essas reações são realizadas a partir da proporção estequiométrica entre o substrato (cetona) e o oxidante. Além disso, elas o tempo de reação relativamente longo, sendo desvantajoso do ponto de vista econômico e industrial.

O inconveniente dessas reações de oxidação estequiométricas pode ser contornado com a utilização de um catalisador capaz de ativar oxidantes menos impactantes do ponto de vista ambiental, como peróxido de hidrogênio ou oxigênio molecular, otimizando o tempo de reação e reduzindo a quantidade de resíduos indesejáveis.

Na busca por oxidantes verdes, destaca-se o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), pois sua utilização resulta em água como co-produto. O H_2O_2 é um oxidante verde no ponto de vista da química ambiental e seu

uso tem sido ainda relativamente menor se comparado com o oxigênio molecular (BERKESSEL *et al.*, 2002; TEM BRINK, ARENDS E SHELDON, 2004; JIMENEZ-SANCHIDRIAN *et al.*, 2006).

A catálise tem sido de grande importância para as indústrias químicas, visto que mais de 70 % dos processos presentes envolvem pelo menos uma etapa catalítica (INPE, 2015). Os catalisadores favorecem as reações devido a um menor gasto de energia e também permitem a diminuição não só no tempo do processo, como também na geração de produtos indesejáveis, aumentando a seletividade do processo (FISCHER E HOLDERICH, 1999).

2. Revisão de Literatura

2.1. Lactonas

Lactonas são ésteres cíclicos que podem ser obtidos a partir da esterificação intramolecular de um ácido carboxílico que tem um grupo hidroxila, conhecidos como hidroxíácidos. A lactonização direta dos ω -hidroxíácidos, $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ com $n = 5, 7, 10, 11$ já foi estudada (MUKAIYAMA, USUI, SAIGO, 1976; JUNIOR, BOMBONATO, FERRAZ, 2007)

As lactonas também podem ser obtidas a partir de reações de oxidação de Baeyer-Villiger de cetonas cíclicas (BACK, 1977). Na oxidação BV ocorre a clivagem na ligação C-C adjacente ao grupo carbonila o qual converte a cetona cíclica à correspondente lactona e esse processo, normalmente, é catalisado.

As lactonas são de grande interesse para as indústrias, visto que podem ser utilizadas para a produção de polímeros (VARMA *et al.*, 2005; NAMEKAWA *et al.*, 2011). A ξ -caprolactona é um exemplo de lactona utilizada na fabricação de polímeros biodegradáveis, em produtos utilizados na medicina, bem como na odontologia, além disso, derivados da ξ -lactona também são utilizados no tratamento contra o câncer de pulmão (RATUS *et al.*, 2009). Devido a grande aplicabilidade da ξ -caprolactona, ela é um dos focos deste trabalho.

2.2. Catalisadores usados nas reações de oxidação da cicloexanona

Na catálise oxidativa os processos têm sido realizados tanto em fase heterogênea como em fase homogênea, porém alguns requisitos devem ser considerados quando se pretende trabalhar com compostos que possam atuar como catalisadores nestes processos (DUMAS *et al.*, 2002). Os principais aspectos a serem destacados são:

- ❖ O catalisador deve ser capaz de ativar seletivamente o oxidante, devendo este ser não poluente, tal como o H_2O_2 e o O_2 ;
- ❖ Deve ser estável em condições fortemente oxidantes;
- ❖ O reuso do catalisador deve ser um processo simples e quantitativo;
- ❖ No caso de se usar peróxido de hidrogênio, o catalisador não deve catalisar a sua decomposição;
- ❖ No caso de se usar oxigênio, deve sempre que possível prevenir a auto-oxidação catalítica, por ser esta menos seletiva.

Na literatura há descrito diferentes catalisadores utilizados para as reações de oxidação da cicloexanona (Tabela 1).

Tabela 1: Diferentes catalisadores utilizados nas reações de oxidação BV da cicloexanona

Catalisador	Oxidante	Autor (es)
ausente	Mistura de O ₂ e aldeído	Kaneda <i>et al.</i> , 1994
SbF ₃ suportado	H ₂ O ₂	Lambert <i>et al.</i> , 2000
complexos cluster de Mn/Co*	ar a alta pressão	Chavan, Srinivas, Ratnasamy, 2002
Na ₂ WO ₄ .H ₂ O	H ₂ O ₂	Zhang <i>et al.</i> , 2003
hidrotalcita Fe/Mg-Al	O ₂	Kawabata <i>et al.</i> , 2006
biocatalisador	<i>Escherichia coli</i> BL21(DE3)	Lee <i>et al.</i> , 2007
hidrotalcita Mg/Al	H ₂ O ₂ /nitrila	Llamas, Jimenez-Sanchidrian, Ruiz, 2007

* CoMn₂(μ₃-O)(OAc)₆(py)₃, Mn₃(μ₃-O)(OAc)₆(py)₃, Co₃(μ₃-O)(OAc)₆(py)₃

Reações utilizando os catalisadores citados na Tabela 1 necessitam de condições reacionais mais drásticas. Assim, a busca por processos que utilizam condições reacionais mais brandas são mais atraentes, principalmente para as indústrias, visto que há redução no custo de produção.

2.3. Catalisadores de metais de transição

Metais de transição vêm sendo muito utilizados como catalisadores em diversas reações em fase homogênea ou heterogênea, podendo afetar inclusive a seletividade dos processos (GATES, 1992; CRABTREE, 1994; COMILS, HERRMANN, 1996). Os catalisadores mais amplamente utilizados desta classe são os metais de transição dos grupos 8-10 (Pt, Pd, Rh, Ru, Fe, Co, Ni) e do grupo 11 (Cu, Ag, Au).

Os óxidos de metais de transição catalisam reações de oxidação e de desidrogenação, sendo os óxidos com estrutura eletrônica d^0 ou d^{10} mais utilizados na catálise oxidativa (HAGEN, 2006).

Na oxidação BV de cetonas os metais de transição também têm se destacado. Bolm *et al.* (1993) utilizaram acetato de cobre (II) e acetato de níquel (II) como catalisadores na oxidação da ciclohexanona na presença de oxigênio molecular, utilizando uma solução de diclorometano com 3 equivalentes de benzaldeído, à temperatura ambiente. A duração da reação foi de 21 h, com um rendimento em torno de 90 % para a lactona.

Em 1994, Hermann *et al.* estudaram a oxidação de cetonas cíclicas na presença de H_2O_2 catalisada por metiltrioxorênio (CH_3ReO_3) utilizando *tert*-butanol como solvente a 25 °C; porém, o tempo de reação para obter um rendimento de 90 % para a lactona quando o substrato foi a ciclohexanona foi de 3 dias.

Chavan *et al.* (2002) utilizaram complexos clusters de Cu/Mn na oxidação do cicloexano, cicloexano e ciclohexanona na presença de ar (pressão de 550 psig (37,3 atm) quando aquecido. Para iniciar a oxidação utilizou metil-etil-cetona (MEC), a pressão do reator foi de 700 psig (47,5 atm), a 90 °C e 4 h de reação. Neste trabalho, a ciclohexanona foi oxidada a ácido adípico e o rendimento foi em torno de 80 %.

O hidróxido duplo lamelar de Fe/Mg-Al também já foi investigado na oxidação BV da ciclohexanona por Kawabata *et al.* (2006). O oxidante utilizado foi oxigênio molecular (10 mL min^{-1}) e 3 mmol de benzaldeído, sendo a temperatura reacional de 45 °C por um período de 15 h. A conversão da ciclohexanona à lactona variou de acordo com a carga do catalisador na faixa de 25-99%.

Em 2006, Llamas *et al.* estudaram as reações de oxidação BV de cetonas cíclicas. Foi estudada a reação de oxidação da ciclohexanona com peróxido de hidrogênio, utilizando hidrotalcita de Mg/Al em proporções variáveis, sendo conduzida a pressão atmosférica, temperatura de 70 °C por um período de 6 h, com conversão de 100% da ciclohexanona à respectiva lactona.

Vários grupos de pesquisa já estudaram a oxidação BV de cetonas cíclicas catalisadas por metais de transição, entretanto, alguns utilizaram condições que não são interessantes para as indústrias, como altas

pressões de oxigênio, tempo de reação longo ou mesmo catalisadores com alto custo. Diante dessas questões, este trabalho teve o intuito de desenvolver uma metodologia para a reação de oxidação BV da ciclohexanona por peróxido de hidrogênio, utilizando sais de metais de transição que são mais acessíveis e de menor custo.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

Desenvolver um sistema catalítico para oxidação de Baeyer – Villiger (BV) da ciclohexanona catalisado por metais de transição utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante estequiométrico.

3.2. Objetivos Específicos

- ❖ Avaliar a atividade catalítica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ em reações de oxidação da ciclohexanona na presença de peróxido de hidrogênio;
- ❖ Avaliar o efeito das variáveis da reação (natureza e concentração do catalisador, proporção oxidante/substrato e temperatura);

Selecionar o melhor catalisador metálico para a reação de oxidação da ciclohexanona e investigar sua atividade.

4. Parte Experimental

4.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes, assim como os catalisadores são de grau de pureza analítico e foram adquiridos de fontes comerciais, sendo utilizados sem tratamento prévio. Os catalisadores $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e FeCl_3 foram adquiridos junto a Vetec, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ foram adquiridos junto a Êxodo Científica e a Dinâmica, respectivamente, sendo todos com grau de pureza acima de 98 %. A ciclohexanona (99, 5 %) foi adquirida junto a Fluka Analytical. O peróxido de hidrogênio (35 %, v/v) foi

adquirido junto a Neon. O naftaleno (PI) foi adquirido junto a Sigma Aldrich, assim como o solvente metanol.

4.2. Procedimento geral utilizado nas reações de oxidação da cicloexanona

As reações foram realizadas em um reator tritubulado de vidro de 50 mL com septo de amostragem, realizadas em banho termostaticado com agitação magnética e condensador de refluxo.

Tipicamente, as reações foram preparadas adicionando-se a cicloexanona (4,79 mmol), em seguida, adicionou-se a quantidade de catalisador adequada ao reator, o naftaleno (PI, 0,150 g) e por último, adicionou-se o oxidante H_2O_2 (19,16 mmol) e o volume de reação foi completado para 15 mL com metanol. A reação foi monitorada por análises de CG de alíquotas retiradas em intervalos pré-determinados durante 4 horas.

Reações-branco na ausência de catalisador foram realizadas nas mesmas condições das reações para verificar a influência do catalisador neste tipo de reação.

4.3. Equipamentos utilizados

4.3.1. Cromatografia gasosa (CG)

Foi utilizado um cromatógrafo a gás CG-2010 plus da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m), com detector de ionização em chama (FID). As condições de análise foram: rampa de temperatura começando em 80 °C, taxa de aquecimento de 10 °C / min, até 210 °C (13 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H_2 .

4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros obtidos na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de reflectância total atenuada (FTIR-ATR) do produto da oxidação da cicloexanona foi obtidos na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} no equipamento Varian 660-IR.

4.3.3. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG / EM)

As análises foram realizadas em um espectrômetro de Massas Shimadzu MS-QP5050A acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu 17A. As condições usadas foram iguais às empregadas nas análises de CG. O hélio foi o gás de arraste (fluxo de 1,6 mL min^{-1}). As temperaturas da interface CG – EM e do detector de massas foram 260 °C e 270 °C respectivamente, o qual operou no modo de impacto de elétrons à 70 eV. A varredura de massas foi realizada no intervalo de 50-400m/z.

4.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75 MHz) foram obtidos em espectrômetro VARIAN MERCURY 300. A solução foi preparada em metanol deuterado (CD_3OD) adquirido junto a Sigma – Aldrich.

4.4. Separação dos produtos

O produto principal da reação de oxidação da cicloexanona foi separado por cromatografia em coluna (CC) utilizando sílica gel 60 da Merck, com granulometria de 70-230 mesh. Os solventes utilizados como eluentes foram hexano e acetato de etila, sendo empregados na proporção estequiométrica 1:1. Após isolamento dos produtos, suas

estruturas foram confirmadas através de técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C , IV e CG – EM.

4.5. Quantificação dos produtos

As reações foram monitoradas por análises de cromatografia gasosa com alíquotas de 1,5 mL retiradas periodicamente. As porcentagens de conversão foram estimadas com base na área do pico cromatográfico da ciclohexanona remanescente e foi comparada com as áreas obtidas na curva analítica construída com soluções preparadas dissolvendo-se a ciclohexanona em metanol na faixa de concentração de 0,06 a 0,32 mol L⁻¹. A equação linear da curva obtida correlaciona a área do pico no CG do substrato com sua concentração, como mostra a Figura 2.

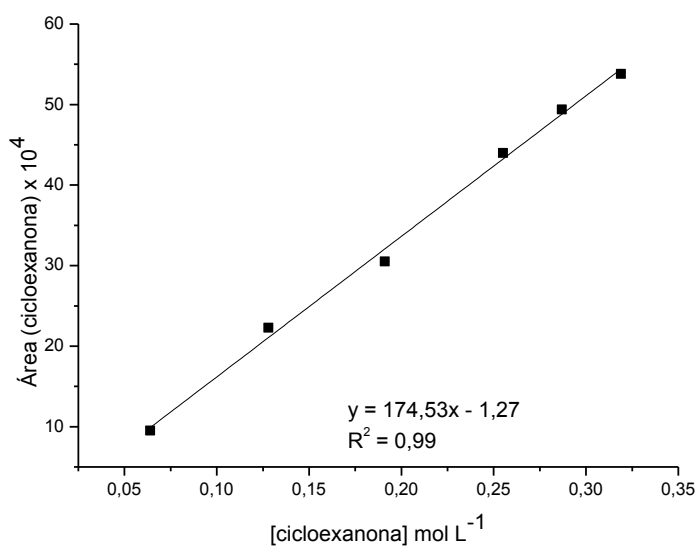


Figura 2. Curva analítica da ciclohexanona construída via análise de CG.

4.6. Cálculo da porcentagem de conversão nas reações de cetalização do glicerol

O cálculo da conversão do substrato foi utilizando a curva analítica, que leva em consideração a área remanescente do substrato em cada cromatograma e a área total dos produtos formados, segundo a equação seguinte:

$$\% \text{ Conversão total} = 100 - \left(\frac{C_s}{C_o} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C_s é a concentração final do glicerol obtida através da equação da reta da curva analítica da cicloexanona.

C_o é a concentração inicial da cicloexanona.

A fim de verificar a existência da formação de produtos não detectados pelo CG, os quais além de afetar o balanço de massa das reações também afetam o cálculo da seletividade dos processos, foi utilizado um segundo cálculo de conversão através de um fator de resposta igual a 2 (determinado comparando a resposta do substrato e seu derivado oxigenado) para checar se a área do substrato consumido (determinada via curva de calibração) correspondeu à área dos produtos formados (corrigidas por 2). Os cálculos foram realizados de acordo com as equações seguintes.

$$\% \text{ Conversão} = \left[\frac{A_{\text{substrato convertido}}}{A_{\text{substrato convertido}} + A_{\text{substrato reamnescente}}} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Portanto, temos:

$$\% \text{ Conversão} = \left[\frac{(\sum A_{\text{produtos}})}{(\sum A_{\text{produtos}}) \times 2 + A_{\text{substrato reamnescente}}} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

4.7. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos de cetalização do glicerol

Para o cálculo da seletividade dos produtos formados foi utilizada a seguinte equação:

$$\% \text{ Seletividade} = \left(\frac{A_{pi}}{\sum A_{produtos}} \right) \times 100$$

(Equação 4)

Onde A_{pi} é a área dos produtos de interesse e $\sum A_{produtos}$ é a soma das áreas dos picos de todos os produtos visualizados no cromatograma.

5. Resultados e Discussão

5.1. Efeito da natureza do catalisador

Os testes catalíticos iniciais foram realizados utilizando diferentes catalisadores de metais de transição na oxidação da cicloexanona (substrato) visando selecionar o mais adequado para estudos posteriores. A seleção do catalisador foi feita de acordo com a conversão do substrato.

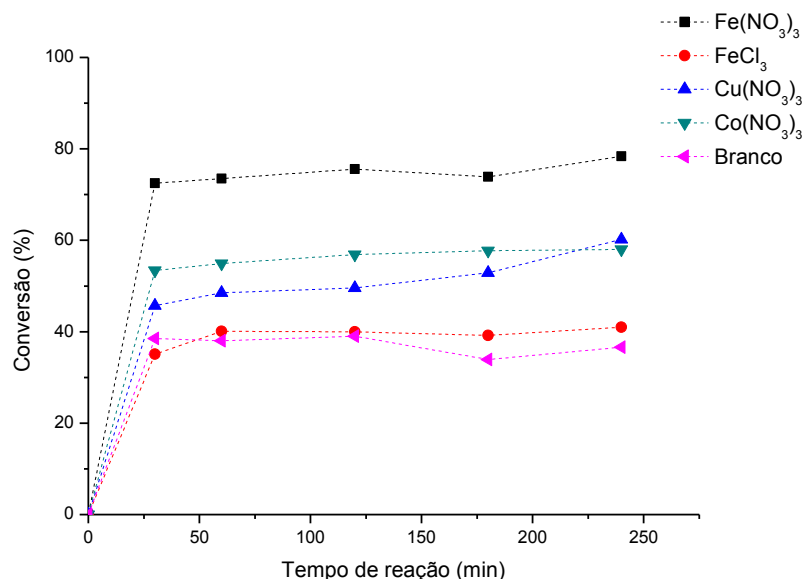


Figura 3. Curvas cinéticas das reações de oxidação da cicloexanona usando diferentes catalisadores.

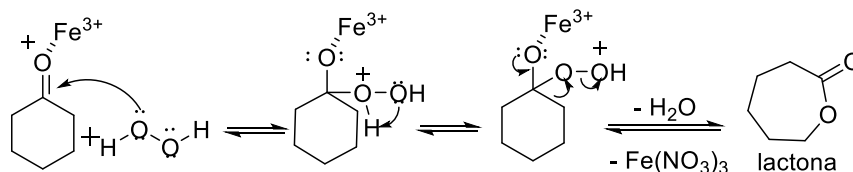
Condições reacionais: cicloexanona (4,79 mmol), naftaleno (PI), catalisador (10 mol %), H₂O₂ (19,16 mmol), metanol (12,86 mL), 60 °C, 4h.

Os sais de metais de transição selecionados para catalisar as reações de oxidação BV da cicloexanona são solúveis no meio reacional. Pode-se observar na Figura 3 que a maior conversão da cicloexanona foi quando utilizou-se o catalisador Fe(NO₃)₃. Previamente, já havíamos verificados que este catalisador foi eficiente na oxidação de monoterpenos por H₂O₂ (SILVA *et al.*, 2015). O fato do Fe(NO₃)₃ ser mais ativo que o FeCl₃ pode ser atribuído ao íon nitrato, o qual, por efeito de ressonância, é mais elétron-retirador que o cloreto (*i.e.* que retira densidade eletrônica por ser eletronegativo e doa densidade eletrônica por efeito indutivo). Este fato torna o cátion Fe³⁺ do Fe(NO₃)₃ mais elétron-deficiente e, conseqüentemente, mais efetivo na polarização da carbonila, o que favorece o mecanismo da reação.

Outro fato que deve ser destacado é com relação à adição do oxidante à reação. Quando o peróxido de hidrogênio foi adicionado ao meio reacional catalisado por compostos de Fe (III), foi perceptível a natureza exotérmica da reação. Também foi observada a formação de bolhas, evidenciando a decomposição do oxidante, que ocorreu mais

fortemente com o catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ do que com o FeCl_3 . Porém, mesmo com a decomposição parcial, ele foi capaz de oxidar o substrato.

As reações de oxidação BV da cicloexanona para a formação da lactona ocorrem com a clivagem da ligação carbono-carbono adjacente a carbonila. A seguir, é proposto um mecanismo para essas reações.

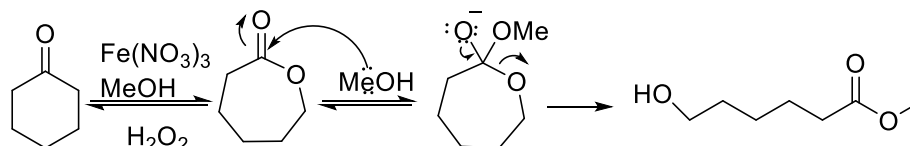


Esquema 2. Mecanismo proposto para a oxidação da cicloexanona.

*Adaptado de Renz et al, 2002.

Na proposta mostrada no Esquema 2, primeiramente ocorre a ativação do substrato pela polarização da carbonila devido a coordenação do cátion metálico do catalisador, seguida do ataque nucleofílico do oxigênio do peróxido ao carbono da carbonila. Posteriormente há um rearranjo formando um intermediário e nesta etapa há eliminação de uma molécula de água; depois, o catalisador é regenerado e a lactona é formada.

No sistema catalítico proposto neste trabalho para a oxidação da cicloexanona por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ resultou na formação do 6-hidroxihexanoato de metila e também na formação do ácido adípico. Uma proposta para a formação do 6-hidroxihexanoato de metila é mostrada no Esquema 3.



Esquema 3. Proposta para a formação do 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

Na proposta apresentada, a cicloexanona foi oxidada via reação de oxidação BV com peróxido de hidrogênio para a formação da ξ -caprolactona. Entretanto, ela foi pouco estável no meio da reação, sofrendo um ataque pelo metanol. Segundo nossa proposta, a hidroxila do metanol atacaria o carbono da carbonila, formando um intermediário que sofreria abertura do anel para formar um ξ -hidróxi-ester (hidroxialcanoatos).

A partir dos hidróxi-esteres podem ser obtidos polihidroxialcanoatos, que podem ser utilizados como polímeros biodegradáveis. Os polihidroxialcanoatos são obtidos a partir de fontes renováveis, mas também podem ser sintetizados quimicamente (CHODAK, I, 2008; LIM, J. S.; NODA, I.; IM, S. S., 2008).

Os produtos descritos como (1a), (2a), (3a) e (4a) foram determinados de acordo com o tempo de retenção (tr) no CG, sendo os tempos de retenção de 0,96, 1,95, 6,88 e 9,59, respectivamente. Os produtos (1a) e (2a) tem tempos de retenção menor que cicloexanona (tr = 0,96 e 1,95) e não foram identificados, enquanto que os produtos (3a) e (4a) foram identificados como ácido adípico e o 6-hidroxihexanoato de metila, respectivamente.

A seletividade dos produtos das reações de oxidação BV da cicloexanona está disposta a seguir (Tabela 2).

Tabela 2. Conversão da cicloexanona e seletividade dos produtos formados usando diferentes catalisadores de metais de transição ^a.

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)					
			Ppd ^b				Pmd ^c	PND ^d
			(1a)	(2a)	(3a)	(4a)		
1	Fe(NO ₃) ₃	78	19	12	13	36	20	0
2	FeCl ₃	41	13	12	11	19	45	0
3	Cu(NO ₃) ₃ *	60	7	3	-	22	12	43
4	Co(NO ₃) ₃	59	2	-	1	12	1	84
5	Branco **	38	1	-	-	-	-	89

Condições reacionais: cicloexanona (4,79 mmol), naftaleno (PI), catalisador (10 mol %), H₂O₂ (19,16 mmol), metanol (12,86 mL), 60 °C, 4h.

^b Ppd = Produtos principais detectados pelo CG; ^c Pmd = Produtos minoritários detectados pelo CG; ^d PND = Produtos não detectados pelo CG

*O Cu(NO₃)₃ formou um produto com tr = 2,2 com seletividade de 13% %; ** A reação branco forma um produto com tr = 8,5 com 10 % de seletividade.

Os catalisadores de Cu(II) foram menos eficientes na reação que os de Fe(III). Isto pode ser consequência do diferente caráter ácido duro-mole destes cátions. Os cátions Fe(III) são ácidos mais duros que os cátions Cu(II) e Co(II). Então sua coordenação ao oxigênio da carbonila (uma base dura), torna-se mais favorável, favorecendo esta etapa de ativação. Outro aspecto importante é que na ausência de um catalisador metálico, embora tenha se observado uma conversão da ordem de 40% do substrato, não houve a formação significativa de produtos detectáveis por CG. Isto sugere que provavelmente, alquilperóxidos não detectáveis tenham sido formados, os quais causam o consumo do substrato, mas não são detectáveis pelo detector FID do CG. Nós pensamos que o papel do catalisador consiste não somente em ativar a carbonila como também decompor estes intermediários em produtos.

Observando a Tabela 2, os resultados da reação-branco da reação de oxidação da cicloexanona nota-se que a mesma foi convertida majoritariamente em oligômeros ou intermediários alquil-peróxidos. Uma das funções do catalisador metálico nessas reações é decompor os intermediários alquil-peróxidos nos respectivos produtos de oxidação. Isso explica o resultado obtido na reação-branco.

Baseado nos resultados da Tabela 2, o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi selecionado para os testes posteriores, pois foi o catalisador com os melhores resultados tanto para a conversão do substrato quanto para a seletividade dos produto principal formado.

5.2. Efeito da concentração do catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na oxidação da cicloexanona

A concentração do catalisador é um fator importante, pois pode não somente reduzir o custo dos processos como também afetar a seletividade dos produtos. As curvas cinéticas das reações de oxidação da cicloexanona catalisadas por diferentes concentrações de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ são mostradas na Figura 4.

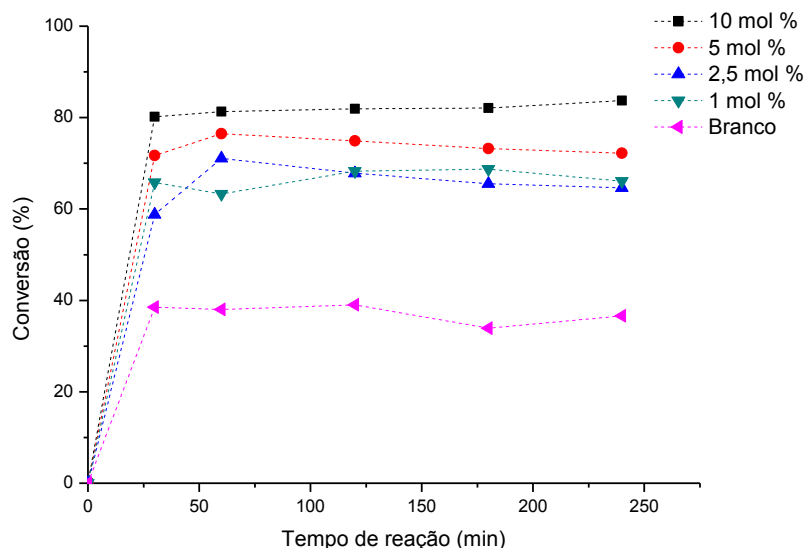


Figura 4. Curvas cinéticas das reações de oxidação da ciclohexanona usando diferentes concentrações de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Condições reacionais: ciclohexanona (4,79 mmol), naftaleno (PI), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ variável, H_2O_2 (19,16 mmol), metanol (12,86 mL), 60 °C, 4h.

Como diferentes conversões foram atingidas com diferentes concentrações, conclui-se que as reações não atingiram o equilíbrio. Um aumento na concentração do catalisador resultou em uma maior conversão do substrato. Além disso, embora diferentes taxas de reação iniciais tenham sido obtidas, após um período inicial as conversões permaneceram praticamente constantes. Isto sugere que devido ao rápido consumo do substrato no início da reação e ao rápido consumo do peróxido nesta faixa tempo, o qual também sofre decomposição, a taxa de reação diminui rapidamente.

Observa-se também que na ausência do catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, o H_2O_2 promoveu uma conversão de aproximadamente 40 % do substrato, além disso, não houve formação dos produtos de interesse nestas reações.

Na Tabela 3 é possível observar a seletividade dos produtos principais formados quando as reações de oxidação da ciclohexanona por H_2O_2 foi catalisada utilizando diferentes concentrações do catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Tabela 3. Conversão da cicloexanona e seletividade dos produtos formados usando diferentes concentrações do catalisador ^a.

Exp.	[Fe(NO ₃) ₃]	Conversão (%)	Seletividade (%)					
			Ppd ^b				Pmd ^c	PND ^d
			(1a)	(2a)	(3a)	(4a)		
1	10 mol %	81	20	12	14	33	19	2
2	5 mol %	70	20	14	11	25	18	13
3	2,5 mol %	67	24	8	8	31	15	14
4	1 mol %	66	19	6	6	26	18	25
5	Branco **	38	1	-	-	-	-	89

^a Condições reacionais: cicloexanona (4,79 mmol), naftaleno (PI), [catalisador] (variável), H₂O₂ (19,16 mmol), metanol (12,86 mL), 60 °C, 4h.

^b Ppd = Produtos principais detectados pelo CG; ^c Pmd = Produtos minoritários detectados pelo CG; ^d PND = Produtos não detectados pelo CG.

** A reação branco forma um produto com tr = 8,5 com 10 % de seletividade

A maior concentração do catalisador (10 mol %) promoveu a maior formação dos produtos detectados pelo CG. Por outro lado, uma redução na concentração do mesmo resultou numa maior quantidade de produtos não detectados. A formação do produto 6-hidroxihexanoato de metila foi menor quando a concentração do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi menor, isto corrobora que para a formação do mesmo é necessário a participação ativa do catalisador. A concentração de 10 mol % foi a que formou maior quantidade de produtos detectáveis, sendo utilizada nas reações seguintes.

5.3. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na oxidação da cicloexanona

Para investigar o efeito da concentração de H_2O_2 , a quantidade de oxidante variou na faixa de 4,79 - 23,95 mmol (solução aquosa de H_2O_2 , 35 % m/m), sendo as seguintes proporções de substrato oxidante: 1:1, 1:2, 1:3, 1:3,5, 1:4 e 1:5. Tal investigação visou encontrar a menor proporção de oxidante que promovesse maior conversão do substrato e maior seletividade dos produtos detectados no CG.

As curvas cinéticas das reações de oxidação da cicloexanona utilizando diferentes quantidade de H_2O_2 catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ são mostradas na Figura 5.

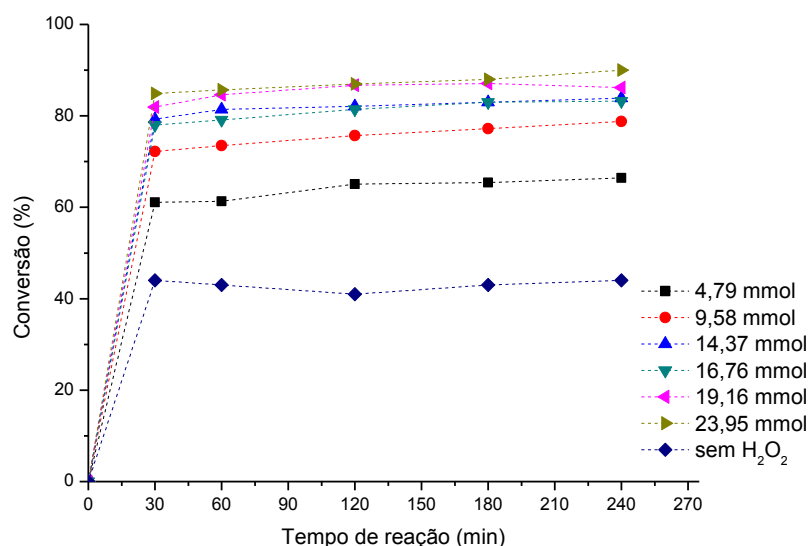


Figura 5. Curvas cinéticas das reações de oxidação da cicloexanona catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ usando diferentes quantidades de H_2O_2 .

Condições da reação: 4,79 mmol cicloexanona, H_2O_2 variável, 10 mol % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 60 °C, naftaleno (PI), 15 mL de reação, 4h.

Observa-se pelas curvas cinéticas que um aumento na quantidade de oxidante no meio reacional causou um aumento na conversão da cicloexanona. Novamente, independente da concentração de H_2O_2 , houve um rápido decréscimo na taxa de reação após o período inicial.

Os resultados que relacionam a seletividade dos produtos formados quando foram utilizadas diferentes quantidade de oxidante (solução aquosa de H_2O_2 , 35 % m/m) estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4. Conversão da cicloexanona e seletividade dos produtos formados usando diferentes quantidades de oxidante ^a.

Exp.	H ₂ O ₂ (mmol)	Conversão (%)	Seletividade (%)					
			Ppd ^b				Pmd ^c	PND ^d
			(1a)	(2a)	Ácido adípico	6- hidroxihexanoato de metila		
1	4,79	66	9	9	19	14	14	35
2	9,58	78	12	8	16	19	12	33
3	14,37	80	20	11	10	15	15	29
4	16,76	83	24	11	8	31	16	10
5	19,16	85	19	12	14	32	20	3
6	23,95	88	25	9	10	28	18	10
7	-	44	2	30	-	-	8	60

^a Condições da reação: 4,79 mmol cicloexanona, H₂O₂ variável, 10 mol % Fe(NO₃)₃, 60 °C, naftaleno (PI), 15 mL de reação, 4h.

^b Ppd = Produtos principais detectados pelo CG; ^c Pmp = Produtos minoritários detectados pelo CG; ^d PND = Produtos não detectados pelo CG.

Observa-se que um aumento da concentração de oxidante reduziu a formação de produtos não detectados e aumentou a formação do produto (1a) e do 6-hidroxihexanoato de metila, porém o aumento ocorreu até a quantidade de 19,16 mmol de H_2O_2 . Todavia, embora tenha aumentado a conversão, também aumentou a formação de produtos minoritários não identificados.

Os produtos (2a) e ácido adípico não foram afetados pela variação da concentração de peróxido de hidrogênio. A quantidade mínima de H_2O_2 que promoveu melhor formação dos produtos foi de 19,16 mmol e foi selecionada para os testes seguintes.

5.4. Efeito da temperatura nas reações de oxidação da cicloexanona

Geralmente, um aumento da temperatura resulta em um aumento das taxas de conversão do substrato, pois a energia cinética das moléculas dos reagentes é maior e aumenta a frequência das colisões entre as moléculas e a energia liberada nestas colisões. Desta forma, há uma maior probabilidade das moléculas reagentes atingirem a energia necessária para transpor a barreira da energética que separa os reagentes dos produtos.

Na figura 6 são mostrados os resultados dos estudos do efeito da temperatura na oxidação da cicloexanona catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na faixa de temperatura que variou de 25 °C a 60 °C.

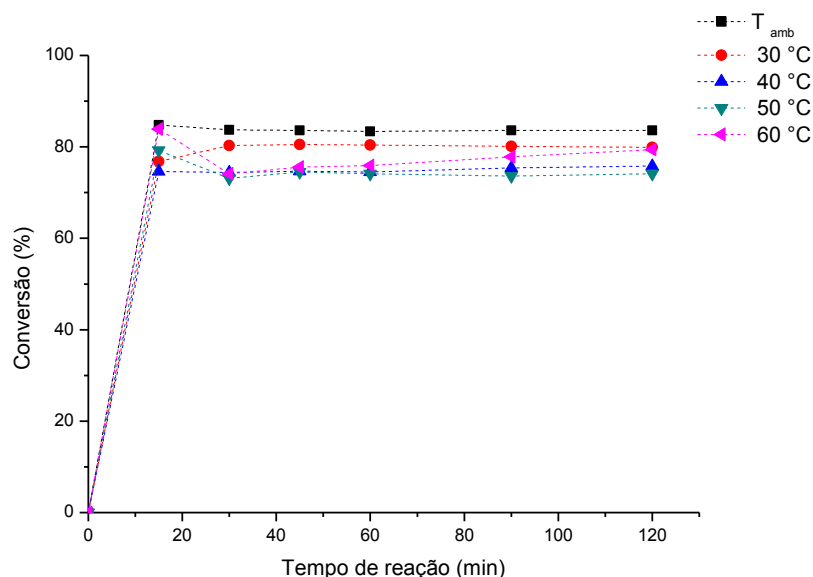


Figura 6. Curvas cinéticas das reações de oxidação da ciclohexanona realizada em diferentes temperaturas.

Condições da reação: 4,79 mmol ciclohexanona, 19,16 mmol H_2O_2 , 10 mol % $Fe(NO_3)_3$, T variável, naftaleno (PI), metanol (12, 86 mL), 2h.

Nota-se que a oxidação da ciclohexanona em diferentes temperaturas não apresentou diferenças significativas em relação à conversão do substrato. Um motivo que poderia explicar tal comportamento se deve ao caráter exotérmico desse tipo de reação, que fica evidente no momento em que a reação é realizada, pois com a adição de H_2O_2 ao sistema percebe-se um aumento da temperatura do reator. Na Tabela seguinte são mostrados os resultados para a seletividade dos produtos.

Tabela 5: Conversão da cicloexanona e seletividade dos produtos formados a partir de diferentes temperaturas de reação ^a.

Exp.	Temp. (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)					Pmd ^c	PND ^d
			Ppd ^b						
			(1a)	(2a)	Ácido adípico	6- hidroxihexanoato de metila			
1	ambiente	83	18	13	11	36		22	0
2	30	79	20	9	11	37		21	2
3	40	76	23	12	8	37		19	1
4	50	75	25	12	9	33		21	0
5	60	79	20	12	14	33		19	2

^a Condições da reação: 4,79 mmol cicloexanona, 19,16 mmol H₂O₂, 10 mol % Fe(NO₃)₃, T variável, naftaleno (PI), metanol (12, 86mL), 2h.

^b Ppd = Produtos principais detectados pelo CG; ^c Pmd = Produtos minoritários detectados pelo CG; ^d PND = Produtos não detectados pelo CG.

A seletividade dos produtos formados a diferentes temperaturas reacionais pode ser observada na tabela 5. A variação da temperatura nas reações de oxidação da cicloexanona catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ praticamente não alterou a seletividade dos produtos formados. Além disso, a formação de produtos não detectáveis pelo CG foi mínima (máximo de 2 %).

Esses resultados mostram que estas reações podem ser realizadas a temperatura ambiente sem prejudicar a seletividade dos produtos, o que é um ponto positivo do ponto de vista energético.

5.5. Caracterização dos produtos principais da oxidação da cicloexanona

As reações de oxidação da cicloexanona catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ forneceram 4 produtos principais detectados pelo CG (Figura 7).

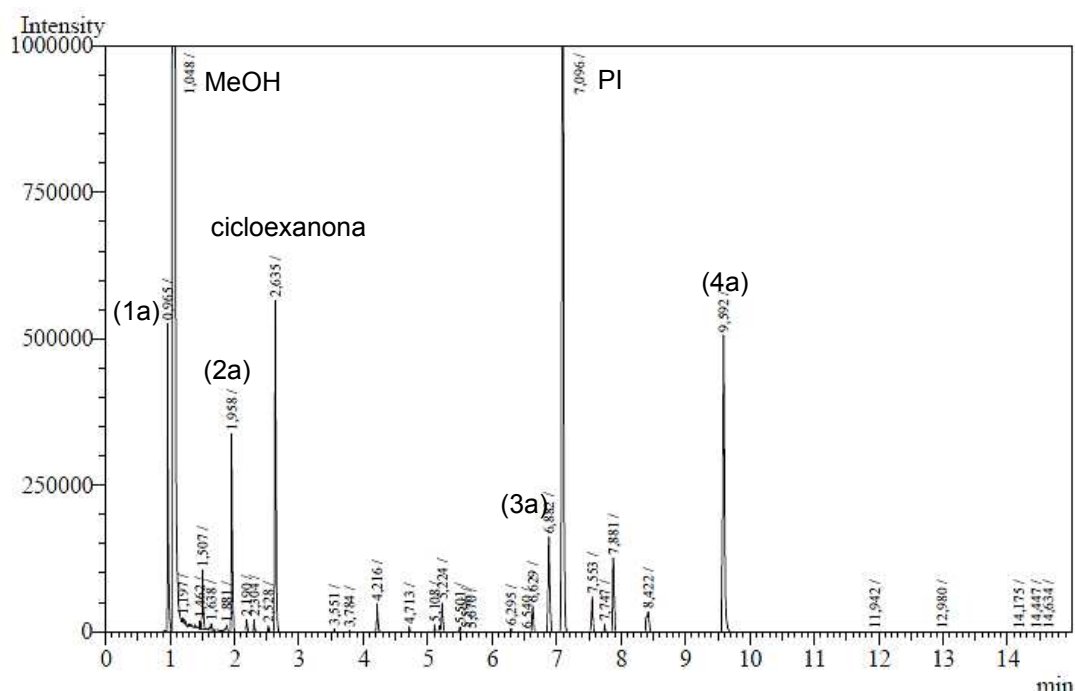


Figura 7. Cromatograma obtido a partir da reação de oxidação da cicloexanona com H_2O_2 catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^a.

^a Condições reacionais: 79 mmol cicloexanona, 19,16 mmol H_2O_2 , 10 mol % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, T_{ambiente} , naftaleno PI, metanol (12,86 mL), 4h.

Os produtos (1a) e (2a) não foram identificados e também houve dificuldade em separá-los por cromatografia em coluna, mas o Grupo de Catálise fará novas tentativas a fim de isolá-los, identifica-los e caracteriza-los.

O produto (3a) foi identificado pelo CG – EM ácido adípico (ácido hexanodióico, $C_6H_{10}O_4$, 146 g mol^{-1}) com 94 % de similaridade.

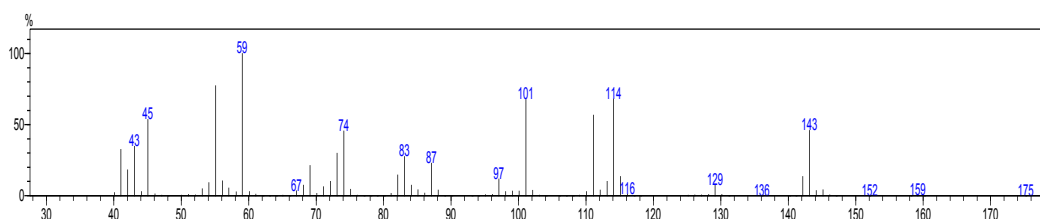


Figura 8. Espectro de massas do ácido adípico (3a) identificado pelo CG-EM.

O produto (4a) foi isolado por cromatografia em coluna, sendo obtido um líquido incolor, com seletividade em torno de 35 %. A caracterização foi feita por RMN de 1H e ^{13}C .

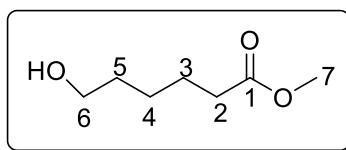


Figura 9. Estrutura do metil-6-hidroxihexanoato.

Dados espectroscópicos do metil-6-hidroxihexanoato (4a):

RMN de 1H (300 MHz, CD_3OD): $\delta = 1,33-1,43$ (m, 3H, H-3, H-4); $1,48-1,68$ (m, 5H, H-3, H-4, H-5); $2,33$ (t, 2H, H-2); $3,54$ (t, 2H, H-6); $3,65$ (s, 3H, H-7).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_3OD): $\delta = 24,43$ (C-4); $25,04$ (C-3); $31,84$ (C-5); $33,35$ (C-2); $50,56$ (C-7); $61,30$ (C-6), $174,48$ (C-1).

EM/IE (m/z /int. rel.): $146/0$ ($M^+ + 1$); $74/100$; $87/71$; $55/51$; $41/43$; $43/41$; $68/24$; $69/33$; $59/29$.

A seguir, são mostrados os espectros de RMN para o 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

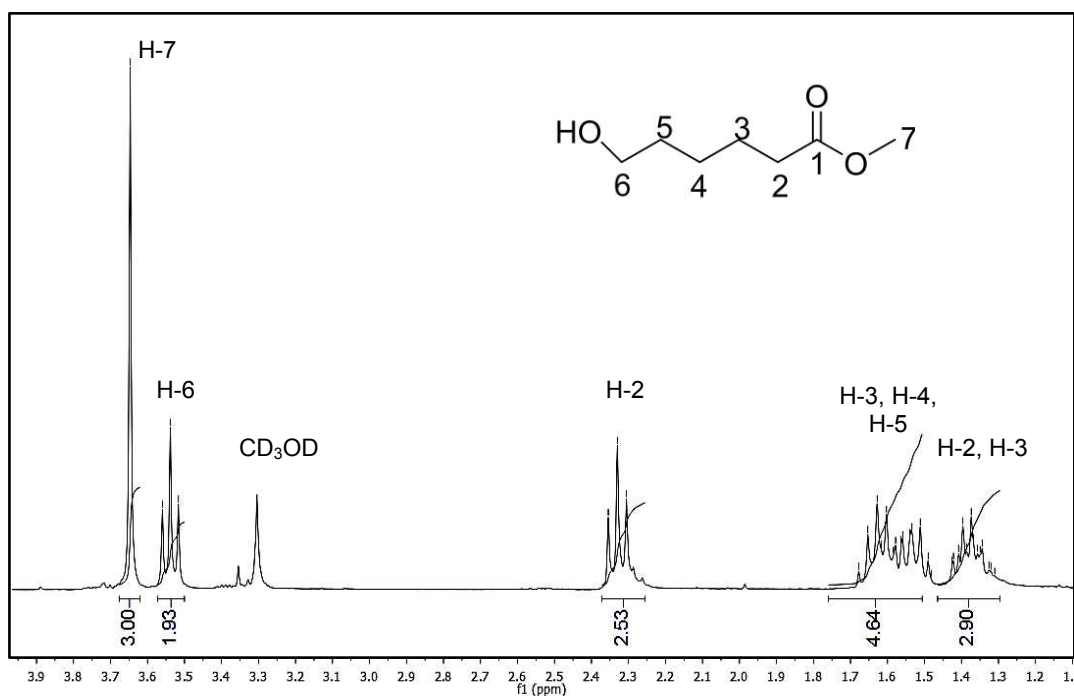


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H do produto 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

Na Figura 10, os sinais de ressonância observados na região de δ 1,33-1,43 ppm está presente na forma de um multipeto e referem-se aos hidrogênios H-2 e H-3, uma que estes hidrogênios encontram-se em ambientes químicos diferentes, assim como os hidrogênios H-3, H-4 e H-5 do multipeto presente na região de δ 1,48-1,68 ppm. O hidrogênio H-2 está presente na forma de um tripleto na região de δ 2,33 ppm, pois estes hidrogênios acoplam com os hidrogênios vizinhos (H-3) e o tripleto na região de δ 3,54 ppm refere-se aos hidrogênios H-6, pois a presença do grupo hidroxila faz com que ele fique um pouco desblindado. Os hidrogênios metílicos (H-7) estão presentes na forma de um simpleto (δ 3,65 ppm) uma vez que estes não acoplam com nenhum outro hidrogênio da molécula e está ligado a um oxigênio, o que o torna mais desblindado.

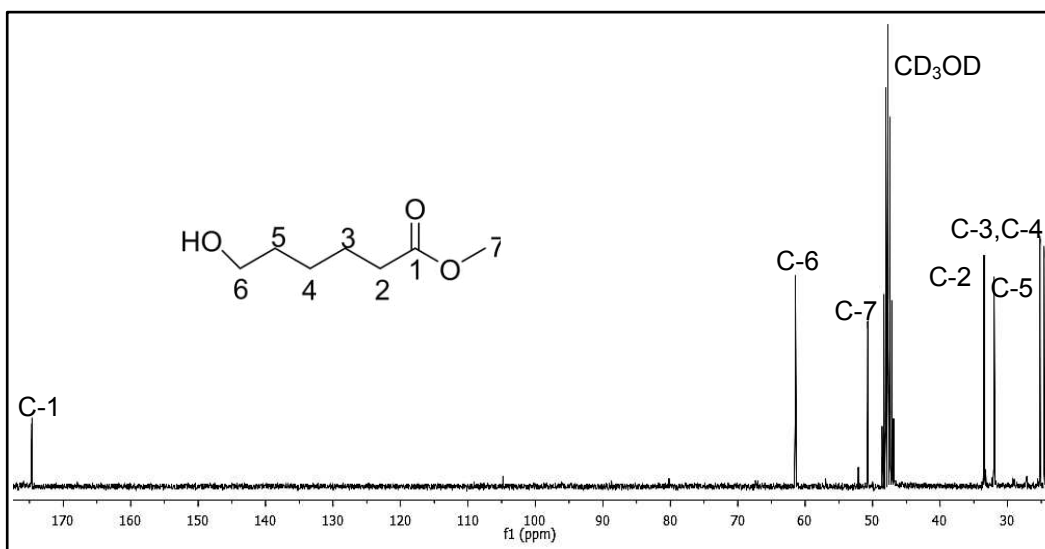


Figura 11. Espectro de RMN de ^{13}C do produto 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

No espectro de RMN de ^{13}C do metil-6-hidroxihexanoato, as atribuições foram feitas de acordo com os valores de deslocamentos químicos e de acordo com os átomos de oxigênio ligados aos carbonos. A faixa de deslocamento químico entre 25 e 55 ppm é característica de carbonos metilênicos, os carbonos C-4, C-3, C-5 e C-2 estão presentes nessa região. O carbono C-6 está presente em δ 50,56 ppm, pois ele está ligado a um grupo hidroxila, que causa a desblindagem do mesmo. O carbono C-6 está presente em δ 61,30 ppm, pois este está ligado a um oxigênio, o que o torna mais desblindado que o carbono C-7. O deslocamento químico na região de 174,48 ppm é característico de carbono carbonílico.

Apenas com os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C não foi possível elucidar a estrutura do produto obtido, portanto também foi feito o DEPT (intensificação da distorção por transferência de polarização) da molécula, pois ele nos fornece o número de átomos de hidrogênios ligados a ^{13}C . Esta análise foi importante na elucidação, pois forneceu o número de hidrogênios metilênicos e metílicos que a molécula possui.

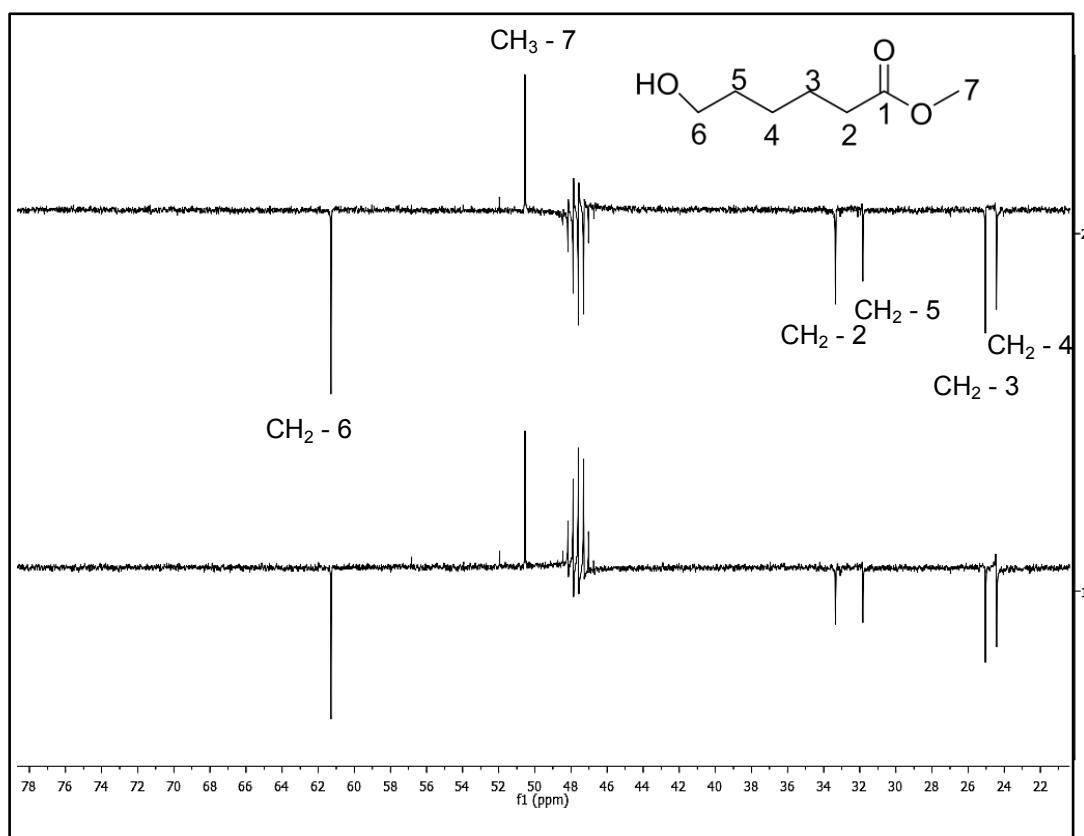


Figura 12. Espectro de RMN de DEPT 135 do produto 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

O espectro de RMN DEPT 135 possibilitou identificar os hidrogênios metilênicos (CH_2) ligados a ^{13}C , que são mostrados com os sinais para baixo no espectro, e os hidrogênios metílicos (CH_3) ligados a ^{13}C , que são indicados com o sinal para cima no espectro. No espectro de RMN DEPT o sinal dos hidrogênios metílicos encontram-se na faixa de 15 a 30 ppm, porém se este estiver ligado a um oxigênio seu deslocamento é apresentado próximo a 50 ppm, como confirmado no espectro de DEPT 135.

O espectro de massas do metil-6-hidroxihexanoato é mostrado a seguir.

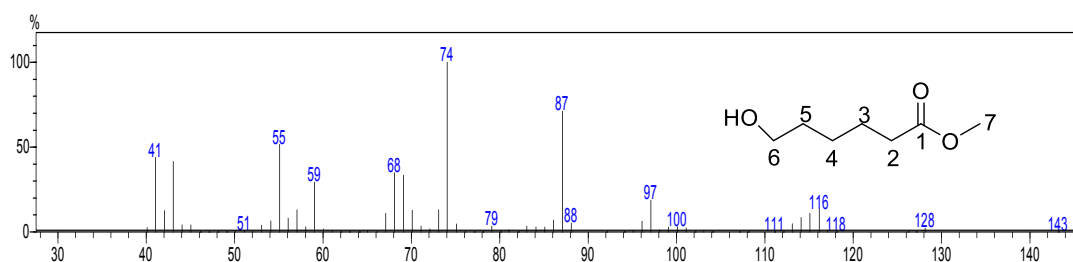


Figura 13. Espectro de massas do produto 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

Com espectro de massas, a princípio, não foi possível certificar qual seria a massa do produto obtido na reação de oxidação da ciclohexanona uma vez que o pico do íon molecular não estava evidenciado, mas após os estudos de RMN de ^1H , ^{13}C e DEPT ficou mais fácil interpretar o espectro de massas do produto (4a). A massa molecular do produto (146 g mol^{-1}) não apareceu no espectro devido à desidratação da molécula.

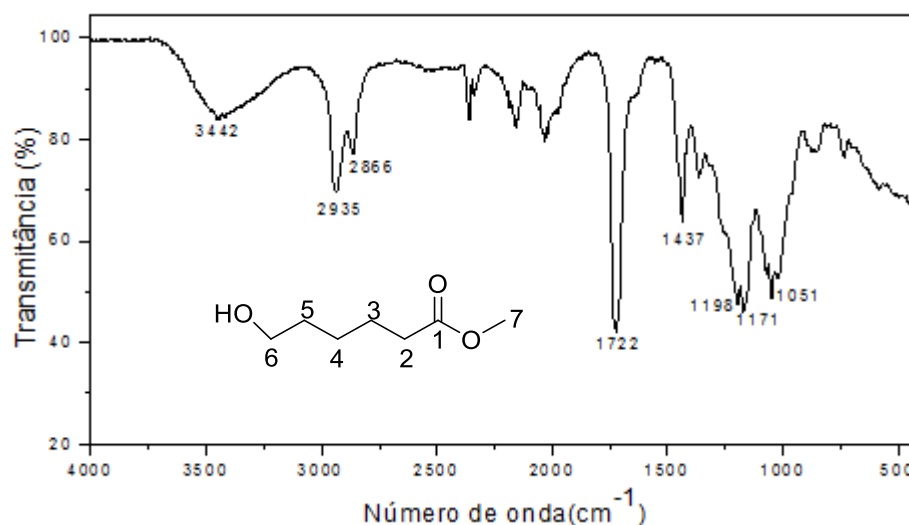


Figura 14. Espectro de IV do 6-hidroxihexanoato de metila (4a).

O espectro obtido na região do infravermelho para o 6-hidroxihexanoato de metila permitiu confirmar a presença dos grupos funcionais do produto obtido. A presença de uma banda larga em 3442 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação O-H. Outra banda importante é a do estiramento da ligação C=O do carbono carbonílico, que está presente em 1722 cm^{-1} .

A partir das análises espectroscópicas foi possível determinar a estrutura do produto principal formado nas reações de oxidação da cicloexanona.

6. Conclusão

A atividade catalítica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi investigada nas reações de oxidação Baeyer-Villiger da cicloexanona com H_2O_2 . O produto principal formado foi o metil-6-hidroxihexanoato, diferentemente do relatado pela literatura. Entretanto, assim como a caprolactona que era o produto alvo, ele também pode ser utilizado na fabricação de polímeros. Outro produto formado foi o ácido adípico, importante intermediário de síntese. Outros produtos também foram formados a partir das reações de oxidação da cicloexanona com H_2O_2 catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, por isso deve-se modificar o sistema reacional a fim de melhorar a seletividade de formação dos produtos de interesse.

7. Referências Bibliográficas

AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology*. V. 85, n. 3, p. 253–256, 2002.

BACK, T. G. The Synthesis of Macrocyclic Lactones Approaches to Complex Macrolide Antibiotics. *Tetrahedron*. N. 33, n. 46, p. 3041- 3059, 1977.

BERKESSEL, A.; ANDREAE, M. R. M.; SCHMICKLER, H.; LEX, J. Baeyer-Villiger Oxidations with Hydrogen Peroxide in Fluorinated Alcohols: Lactone Formation by a Nonclassical Mechanism. Communication *Angewandte Chemie International Edition*. V. 41, n. 23, p. 4481-4484, 2002.

BOLM, C.; SCHLINGLOFF, G.; WEICKHARDT, K. Use of molecular oxygen in the Baeyer-Villiger oxidation the influence of metal catalysts. *Tetrahedron Letters*. V. 34, n. 21, p. 3405-3408, 1993.

CHAVAN, S. A.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Oxidation of Cyclohexane, Cyclohexanone, and Cyclohexanol to Adipic Acid by a Non- HNO_3 Route over Co/Mn Cluster Complexes. *Journal of Catalysis*. V. 212, p. 39–45, 2002.

CHODAK, I. Chapter 22 - Polyhydroxialkanoates: Origin, Properties and Applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. P. 451-477, 2008.

COLLMAN, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, R.; Finke, R.G.; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2^a Ed., University Science Books, Mil Valley, 1987.

COMILS, B.; HERRMANN, W. A.; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics Compounds*, Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 1996.

CRABTREE, R. H. *The Organometallics Chemistry of the Transition Metal*, Wiley, New York, 1994.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. *Revista Virtual de Química*. V. 4, n.6, p. 840-871, 2012.

DIAS, H. P.; MENINI, L. Oxidação catalítica de substratos orgânicos de origem natural na síntese de produtos de Química Fina. *V Jornada de Iniciação Científica*. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, 2010.

DUMAS, E.; DEBIEMME-CHOUVY, C.; SEVOV, S. C. A Reduced Polyoxomolybdenum Borophosphate Anion Related to the Wells-Dawson Clusters. *Journal of the American Chemical Society*. V. 124, n. 6, p. 908-909, 2002.

FISCHER, J.; HOLDERICH, W. F. Baeyer-Villiger - oxidation of cyclopentanone with aqueous hydrogen peroxide by acid heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*. V.180, p. 435-443, 1999.

GATES, B. *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992.

GOTTLIEB, KOTLYAR, V.; NUDELMAN. A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *Journal of Organic Chemistry*. V. 62, p. 7212-7215, 1997.

HERMANN, W. A.; FISCHER, R. W.; CORREIA, J. D. G. Multiple bonds between main-group elements and transition metals. Part 133. Methyltrioxorhenium as a catalyst of the Baeyer-Villiger oxidation. *Journal of Molecular Catalysis*. V. 94, p. 213-223, 1994.

HAGEN, I. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2ª ED. WILEY, Germany, 2006.

INPE, Catálise. Encontrado em <http://www.lcp.inpe.br/Plone/LCP/linhas-de-pesquisa/catalise-1>, acessado em 19 de jan. de 2015.

JIMENEZ-SANCHIDRIAN, C.; HIDALGO, J. M.; LLAMAS, R.; RUIZ, J. R. Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone with hydrogen peroxide/benzonitrile over hydrotalcites as catalysts. *Applied Catalysis A: General*. V. 312, p. 86-94, 2006.

JUNIOR, L. S. L.; BOMBONATO, F. I.; FERRAZ, H. M. C. Métodos de Preparação de Lactonas de Anel Médio. *Química Nova*. V. 30, n. 2, p. 415-427, 2007.

KANEDA, K.; UENO, S.; IMANAKA, T.; SHIMOTSUMA, E.; NISHIYAMA, Y.; ISHII, Y. Baeyer-Villiger Oxidation of Ketones Using Molecular Oxygen and Benzaldehyde in the Absence of Metal Catalysts. *Journal of Organic Chemistry*. V. 59, n. 11, p. 1-3, 1994.

KAWABATA, T.; FUJISAKI, N.; SHISHIDO, T.; NOMURA, K.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Improved Fe/Mg-Al hydrotalcite catalyst for Baeyer–Villiger oxidation of ketones with molecular oxygen and benzaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 353, p. 279–289, 2006.

LAMBERT, A.; MACQUARRIE, D. J.; CARR, G.; CLARK, J. H. The catalytic oxidation of cyclohexanone to caprolactone using hexagonal mesoporous silica supported SbF₃. *New Journal of Chemical Letter*. V. 24, p. 485-488, 2000.

LEE, W-H.; PARK, J-B.; KIM, M-D.; SEO, J-H. Enhanced production of ϵ -caprolactone by overexpression of NADPH-regenerating glucose 6-phosphate dehydrogenase in recombinant *Escherichia coli* harboring cyclohexanone monooxygenase gene. *Applied Microbiology and Biotechnology*. V. 76, n. 2, p. 329-338, 2007.

LIM, J. S.; NODA, I.; IM, S. S. Effects of metal ion-carbonyl interaction on miscibility and crystallization kinetic of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/lightly ionized PBS. *European Polymer Journal*. V. 44, p. 1428-1440, 2008.

LLAMAS, R.; JIMENEZ-SANCHIDRIAN, C.; RUIZ, J. R. Heterogeneous Baeyer–Villiger oxidation of ketones with H₂O₂/nitrile, using Mg/Al hydrotalcite as catalyst. *Tetrahedron*. V. 63, p. 1435-1439, 2007.

MELGO, M. S.; Oxidação de cicloexeno a cicloexanona pelo processo Wacker. 2004, 67 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MICHELIN, R. A.; SGARBOSSA, P.; SCARSO, A.; STRUKUL, G. The Baeyer–Villiger oxidation of ketones: A paradigm for the role of soft Lewis acidity in homogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*. V. 254, p. 646–660, 2010.

MUKAIYAMA, t.; USUI, M.; SAIGO, K. The Facile Synthesis Of Lactones. *Chemistry Letters*. V. 5, n. 1, p. 49-50, 1976.

PARREIRA, L. A. Oxidação aeróbica de olefinas alil aromáticas catalisada por paládio e do álcool benzílico catalisada por nanopartículas de ouro. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.

RATUS, B.; GŁADKOWSKI, W.; WAWRZENCZYK, C. New aspects of the application of Fusarium strains to production of alkylsubstituted-lactones. *Enzyme and Microbial Technology*. V. 45, p. 156-163, 2009.

RENZ, M.; MEUNIER, B. 100 Years of Baeyer-Villiger Oxidations. *European Journal of Organic Chemistry*. P. 737-750, 1999.

RENZ, M.; BLASCO, T.; CORMA, A.; FORNÉS, V.; JENSEN, R.; NEMETH, L. Selective and Shape-Selective Baeyer ±Villiger Oxidations of Aromatic Aldehydes and Cyclic Ketones with Sn-Beta Zeolites and H₂O₂. *Chemistry – A European Journal*. V. 8, n. 20, p. 4708-4717, 2002.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Sinergia, 2011.

SILVA, M. J.; CARARI, D. M.; SILVA, A. M. Fe(III)-catalyzed α -terpinyl derivatives synthesis from β -pinene via reactions with hydrogen peroxide in alcoholic solutions. *RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences*. V. x, p. xx, 2015.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. 460p.

STEFFEN, R. A.; TEIXEIRA, S.; SEPULVEDA, J.; RINALDO, R.; SCHUCHARDT, U. Alumina-catalyzed Baeyer–Villiger oxidation of

cyclohexanone with hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 287, P. 41-44, 2008.

TEN-BRINK, G. -J.; ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A. The Baeyer-Villiger Reaction: New Developments toward Greener Procedures. *Chemical Review*. V. 104, p. 4105-4123, 2004.

UIANIK, M.; ISHIHARA, K. Baeyer-Villiger Oxidation Using Hydrogen Peroxide. *ACS Catalysis*. N. 3, p. 513-520, 2013.

VARMA, I. K.; ALBERTSSON, A-N.; RAJKHOWA, R.; SRIVASTAVA, R. K. Enzyme catalyzed synthesis of polyesters. *Progress in Polymer Science*. V. 30, p. 949-981, 2005.

ZHANG, S-G.; JIANG, H.; GONG, H.; SUN, Z-L. Green Catalytic Oxidation of Cyclohexanone to Adipic Acid. *Petroleum Science and Technology*. V. 21, n. 1 e 2, p. 275-282, 2003.