

Oxidação Catalítica de Limoneno por complexos de vanádio

Heiddy M. Alvarez¹ (PQ), Ingrid C. R. Costa¹ (IC)*, Karen M. Gonçalves¹ (IC), Daniela de L. Martins² (PG), Estela M. F. Muri³ (PQ), O. A. C. Antunes¹ (PQ), ingridchastinet@hotmail.com

¹Instituto de Química, UFRJ, CT, Bloco A, Laboratório 641, Rio de Janeiro, RJ 21945-970, Brasil; ²Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, UFRJ, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, CCS Bloco H, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21941-590, Brasil; ³Faculdade de Farmácia, UFF, Niterói, RJ 24241-000, Brasil;

Palavras Chave: R- Limoneno, oxidação, peróxido de hidrogênio 60%, catalisadores de vanádio.

Introdução

Os monoterpenos são componentes não nutritivos presentes, fundamentalmente, nos óleos essenciais dos frutos cítricos e outras plantas.

Monoterpenos são compostos muito importantes para a indústria química. A oxidação catalítica destes compostos é um processo que tem sido extensamente estudado em catálise homogênea¹ heterogênea² e através de processos bioquímicos³.

Nosso grupo de pesquisa, tem desenvolvido vários trabalhos que visam estudar e otimizar o processo de oxidação destes substratos⁴⁻⁶.

O objetivo do presente trabalho é estudar a oxidação do R- limoneno, utilizando complexos de vanádio e H₂O₂ 60% ou se t-BuOOH (5M em decano) como doadores de oxigênio, figura 1.

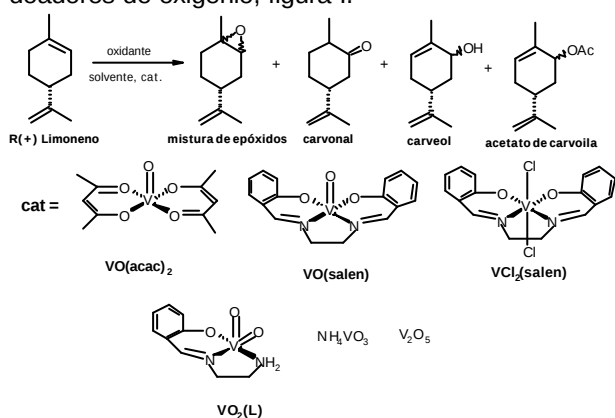


Figura I. Reação de oxidação do R-limoneno.

Resultados e Discussão

O estudo da oxidação do R- Limoneno começou com a utilização do complexo VCl₂(salen) como catalisador da reação de oxidação e H₂O₂ 60%. Nesta reação foram testados dois solventes água e acetonitrila seca e o AcOH foi utilizado como aditivo. O tempo reacional foi de 6 horas com agitação magnética a temperatura ambiente. Os resultados obtidos nesta síntese apresentam-se na Figura II. Nesta reação observamos que o complexo VCl₂(salen) oxidava-se rapidamente pelo H₂O₂ 60% em AcOH para fornecer o peroxo complexo de vanádio de cor laranja "in situ".

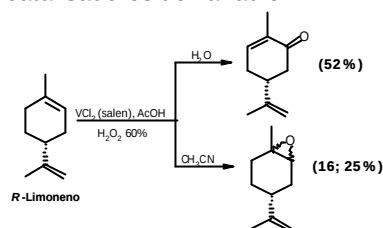


Figura II. Reação de oxidação do R- limoneno levando a carvona e epóxido, dependendo do meio reacional.

Outras reações de oxidação do R- Limoneno foram realizadas utilizando os catalisadores: V₂O₅, NH₄VO₃, VO(salen), VCl₂(salen), VO₂(ensal), VO(salcn). De forma geral, as conversões obtidas dos produtos de oxidação do R-Limoneno foram baixas; aumentando quando utiliza-se t-BuOOH (5M em decano) como oxidante terminal. Sob estas condições de reação o produto favorecido é a carvona, observando-se uma alta seletividade. O H₂O₂ 30% mostrou-se um pobre oxidante, embora favoreça a formação seletiva de carveol e do epoxilimoneno com todos os catalisadores de vanádio com exceção do NH₄VO₃. Esta reação deve estar acontecendo por um mecanismo diferente que para o resto dos catalisadores de vanádio.

Quando utilizou-se H₂O₂ 60%, verificou-se que o AcOH, utilizado em quantidades maiores (40 µL) aumentava a conversão dos produtos de reação e a formação de produtos acetilados e outros produtos que não são de interesse neste estudo.

Conclusões

O catalisador VCl₂(salen) mostrou-se efetivo na oxidação de R-Limoneno.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, COPPE, CAPES, FUJB.

¹ Fdil N.; Romane A.; Allaoud S.; Karim A.; Castant Y. e Mortreux A., *J. Mol. Cat. A Chemical* **1996**, 108, 15 .

² Mandelli D.; Van Vliet M. C. A.; Sheldon R. A. e Schuchardt U. *Appl. Catal. A General* **2001**, 219, 209.

³ Wüst M. e Croteaur. B. *Biochem.* **2002**, 41, 1820.

⁴ Gomes T. M. F.; Antunes O. A. C. *J. Mol. Catal. A* **1997**, 121, 145.

⁵ Gomes T. M. F.; Antunes O. A. C. *Catal. Letters* **1996**, 42, 213.

⁶ Silva A. D.; Patitucci M. L.; Bizzo H. R.; D'elia E.; Antunes O. A. C. *Catal. Comm.* **2002**, 3(9), 435.

