

Oxidação “verde” do citrônol catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ na presença de ligantes nitrogenados em condições aeróbicas: atuação da piridina como ligante e base exógena

Márcio José da Silva (PQ)*, Danieli Marcolan Carari (IC)

*silvamj2003@ufv.br

Laboratório de Catálise – Departamento de Química – Universidade Federal de Viçosa – Av. P.H. Hoffs, s/n, Campus CEP 36571-000, Campus Universitário, Viçosa, Minas Gerais

Palavras Chave: paládio, citrônol, oxidação catalítica, ligantes nitrogenados

Introdução

O desenvolvimento de *sistemas catalíticos* que empreguem oxigênio molecular para reações de oxidação de terpenos, matéria prima abundante, renovável e de interesse, para as indústrias de química fina, agroquímica e farmacêutica, tem sido alvo de diversos grupos de pesquisa [1].

O *processo Wacker* de oxidação de olefinas destaca-se por ser um dos primeiros processos catalíticos em fase homogênea empregado industrialmente. Este emprega a combinação $\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$, e O_2 para em água oxidar o acetileno a acetaldeído. Entretanto neste processo, o uso de $\text{Cu}(\text{II})$ como reoxidante reversível do Pd trás sérios inconvenientes. A elevada corrosão dos reatores causada pelo CuCl_2 é uma delas. Além disso, o escopo de substratos oxidáveis restringe-se a olefinas não ramificadas e acíclicas, devido às reações indesejáveis provocadas pelo $\text{Cu}(\text{II})$. Isto torna o este processo pouco eficaz nas reações de oxidação de olefinas cujos produtos de oxidação são valiosos como, por exemplo, os terpenos.

Neste trabalho, estão apresentados alguns resultados obtidos estudando-se a performance de um “novo” sistema catalítico constituído de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, ligantes nitrogenados em solução de tolueno, na oxidação *aeróbica* do citrônol [2].

Resultados e Discussão

A estabilidade do catalisador $\text{Pd}(\text{II})$ nas condições de reação parece ser o ponto vital para a eficiência das reações de oxidação na ausência de um oxidante reversível. Como descrito pela literatura, a presença no meio de reação de ligantes nitrogenados apropriados consegue evitar a formação das espécies reduzidas de $\text{Pd}(\text{II})$ permitindo sua oxidação direta pelo oxigênio [3]. Assim, realizaram-se testes catalíticos com diferentes proporções Pd/ligantes nitrogenados com destaque para a piridina e a trietilamina. Pode-se observar nestas condições que na presença de trietilamina logo se formava $\text{Pd}(0)$

mesmo com o ligante em excesso. Todavia, a piridina mostrou-se excepcionalmente hábil na *estabilização* das espécies reduzidas de Pd sendo constatado que mesmo com longos períodos de reação não se formou $\text{Pd}(0)$, principalmente quando este ligante foi empregado em excesso.

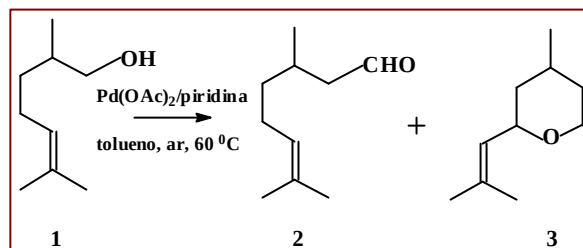


Figura1. Principais produtos de oxidação do citrônol ao ar catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ com piridina

A atuação exógena da piridina ficou evidente ao constatar-se que quando empregada em excesso houve uma drástica redução no tempo de reação e na seletividade de formação dos produtos. Análises preliminares realizadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e por ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C mostraram que o citrônol 1, em solução de tolueno e na presença de piridina, teve como principais produtos de oxidação ao ar catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ o citrônolal 2 e o óxido de rosa 3.

Conclusões

O emprego do sistema $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /piridina/tolueno/ar mostrou-se bastante promissor para a oxidação de álcoois terpênicos.

Agradecimentos

Ao DEQ da UFV pela infraestrutura.

¹Silva, M. J., Gonçalves, J. A., Veloso, D. P., Howarth, O. W., Gusevskaya, E. V., *J. Org. Chem.*, **2005**, 690, 2996.

²Schultz, M. J., Hamilton, S. S., Jensen, D. R., Sigman, M. S., *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3343.

³Popp, B. V., Stahl, S. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2804.

