

Oxidação do β -citronelol por dioxigênio catalisada por sistema Pd(OAc)₂/K₂CO₃/piridina

Márcio José da Silva (PQ)^{1*}, Danieli Marcolan Carari (PG)¹

silvami2003@ufv.br

¹Departamento de Química – Universidade Federal de Viçosa, Av. P. H. Rolfs, Campus, s/n

Palavras Chave: oxidação catalítica, paládio, dioxigênio, álcoois terpênicos.

Introdução

Aldeídos terpênicos são compostos oxigenados de grande valor agregado, principalmente, para as indústrias de fragrâncias, farmacêutica, e de química fina. São obtidos industrialmente a partir de óleos essenciais via dispendiosos processos extrativos ou alternativamente, a partir da oxidação de terpenos neles existentes.

Todavia, os principais processos oxidativos industriais utilizam oxidantes estequiométricos tóxicos como sais de Cr e Mn. Estes oxidantes, além de sua toxicidade, aumentam a complexidade da reação, reduzem a economia atômica e dificultam a separação dos produtos [1].

Por estas razões, a busca por sistemas catalíticos que empregam oxigênio molecular como oxidante estequiométrico tem cada vez mais tornado-se importante. Neste trabalho, a atividade do sistema Pd(OAc)₂/K₂CO₃/piridina foi investigada na oxidação por dioxigênio do β -citronelol.

Resultados e Discussão

No presente trabalho, o β -citronelol (**1**) foi seletivamente oxidado (ca. 95%) para seu respectivo aldeído, β -citronelal (**2**) (Figura 1).

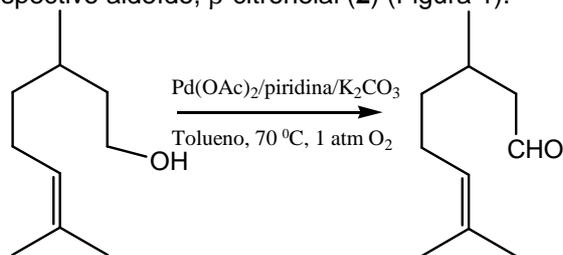


Figura 1. Oxidação do β -citronelol a β -citronelal

O sistema proposto por Uemura e colaboradores, constituído de Pd(OAc)₂/piridina/peneiras moleculares 3A (MS3A), tem se mostrado efetivo na oxidação aeróbica de álcoois alílicos e aromáticos [2]. Visando avaliar sua atividade na oxidação de álcoois terpênicos, testes catalíticos foram realizados na presença e na ausência de K₂CO₃ (Tabela 1).

Tabela 1. Efeito da composição do sistema catalítico na oxidação do β -citronelol por dioxigênio¹

Exp.	K ₂ CO ₃ (mmol)	Peneiras MS3A ²	Conversão ³ (%)	Seletividade ³ (%)
1	-	-	21,7	95
2	-	+	69,9	97
3	0,25	-	67,8	96
4	0,25	+	68,7	97

¹Condições de reação: [β -citronelol]=2,75 mmol; [Pd(OAc)₂] = 0,05 mmol; [piridina] = 5,0 mmol; tolueno (10 mL); 70 °C; 1 atm O₂; 8hs.

²Peneiras moleculares ativadas a 400 °C; 50 mg.

³Conversão e seletividade determinadas por CG.

Os dados apresentados na Tabela 1 revelaram que o sistema Pd(OAc)₂/K₂CO₃/piridina proposto neste trabalho mostrou-se tão efetivo quanto o sistema Uemura (Pd(OAc)₂/piridina/MS3A). Foi constatado que ambas conversão e seletividade obtidas foram similares. Todavia, diferentemente do sistema “Uemura”, existe uma maior facilidade para heterogeneização do paládio no carbonato utilizado. Neste sentido, diversos testes visando avaliar a atividade do catalisador de paládio, preparado via dispersão de acetato de paládio em K₂CO₃ pela técnica de impregnação, encontram-se em desenvolvimento em nosso Laboratório.

A atividade de outras bases nitrogenadas (triethylamina e esparteína) e de diferentes bases aniônicas (Na₂CO₃, Cs₂CO₃, (NH₄)₂CO₃ e NaHCO₃) foi também avaliada. Entretanto, estes sistemas mostraram-se menos efetivos.

Conclusões

O sistema Pd(OAc)₂/K₂CO₃/piridina mostrou-se altamente ativo e seletivo na conversão do β -citronelol a β -citronelal, similarmente ao sistema Uemura, porém com a possibilidade adicional de poder ser heterogeneizado.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FAPEMIG, FUNARBE.

¹ da Silva MJ, Carari, D.M.; Araújo, R.R. *J Organomet Chem*, **2009**, 694, 3254.

²Nishimura, T.; Kakiuchi, N.; Inoue, M.; Uemura, S. *Chem. Commun.* **2000**, 1245.