

Oxidação de alquenos fenílicos substituídos catalisada por paládio usando oxigênio molecular como único oxidante

Ágatha O. de Souza (IC), Aline C. Bueno (PG), Elena V. Gusevskaya (PQ)*

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

*e-mail: elena@ufmg.br

Palavras Chave: Oxidação, oxigênio molecular, paládio, estireno, 2-vinilnaftaleno.

Introdução

A oxidação aeróbica, catalisada por paládio, do estireno e do 2-vinilnaftaleno em soluções de DMA/H₂O ou DMF/H₂O, sob condições de reação suaves, foi desenvolvida. PdCl₂ é empregado como único componente do catalisador, na ausência de co-catalisadores ou ligantes estabilizantes especiais¹, e pode ser re-utilizado. As correspondentes metil cetonas foram obtidas com rendimentos excelentes, utilizando pequenas quantidades de catalisador (0,2 – 5 mol%), e com número de rotações elevado (~ 1000 em relação ao Pd). O método em questão apresenta vantagens sobre outros processos de síntese de metil cetonas, pois, frequentemente, estes últimos empregam H₂O₂ como agente oxidante², levando à dificuldade de separação do produto final, corrosão dos reatores e produção de grandes quantidades de resíduos tóxicos, bem como baixos rendimentos para acetofenona (12.4%)³.

Resultados e Discussão

O estireno reage facilmente com PdCl₂, em soluções de DMA ou DMF, e água, com seletividade para acetofenona de 80-96% e formação minoritária de benzaldeído. A velocidade da reação aumenta com o aumento na quantidade de água de 15 para 20 vol%. O sistema também é eficiente à pressão e temperatura ambientes, porém com uma velocidade menor. Em DMF a reação se processa mais lentamente e a seletividade para acetofenona é menor se comparado à reação em DMA (83% versus 92%).

Tabela 1. Oxidação do estireno em DMA.

H ₂ O (vol%)	T (°C)	T (h)	Conversão (%)	NR ^[a]	Seletividade (%)	
					acetofenona	aldeído
20	50	1.5	95	19	91	7
15 ^[b]	50	8	96	19	83	11
15	60	28	98	980 ^[c]	80	12

Condições: [estireno] = 0,20 mol.L⁻¹; [PdCl₂] = 0,01 mol.L⁻¹; 10 atm de pressão de O₂; aldeído = benzaldeído. ^[a] NR = número de mols do substrato convertido / número de mols de Pd. ^[b] DMF. ^[c] Reutilização do catalisador, após extração dos produtos com *n*-heptano, recarregando com 1,00 mol.L⁻¹ de estireno.

Na oxidação do 2-Vinilnaftaleno, utilizando o mesmo sistema, a 2-acetonaftona foi obtida com seletividade de 80-87% e o 2-naftaleno-carboxialdeído foi o produto minoritário. A reação foi rápida e, tanto em DMA quanto em DMF, o aumento da quantidade de H₂O acelerou a reação.

Tabela 2. Oxidação do 2-vinilnaftaleno.

Solvente (vol%)	T (h)	Conversão (%)	NR ^[a]	Seletividade (%)	
				2-acetonaftona	aldeído
DMA/H ₂ O (15)	1	98	20	87	13
DMF/H ₂ O (20)	5	80	16	80	10

Condições: [2-vinilnaftaleno] = 0,10 mol.L⁻¹; [PdCl₂] = 0,005 mol.L⁻¹; T = 80°C, 10 atm de pressão de O₂; aldeído = 2-naftalenocarboxialdeído. ^[a] NR = número de mols do substrato convertido / número de mols de Pd.

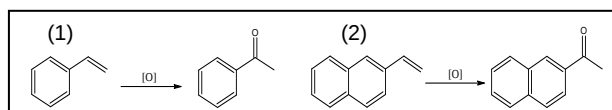


Figura 1. Oxidação do estireno (1) e do 2-vinilnaftaleno (2) às correspondentes metil cetonas.

Conclusões

Em resumo, foi desenvolvido um método altamente seletivo para a oxidação do estireno e do 2-vinilnaftaleno às correspondentes metil cetonas, sob condições aeróbicas suaves de reação. O emprego de PdCl₂ como único catalisador e que é reciclável, de solventes de elevados pontos de ebulição e baixo custo, e de oxigênio molecular como oxidante final, são significativas vantagens práticas para o processo. Esse método catalítico simples e eficiente representa uma atrativa via sintética para compostos importantes do ponto de vista industrial, utilizados, por exemplo, na manufatura de vários polímeros e remédios.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq

¹C. N. Cornell, M. S. Sigman, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4117.

²X. Wang, N. S. Venkataramanan, H. Kawanami, Y. Ikushima, *Green Chem.* **2007**, 9, 1352.

³H. -F. Jiang, Y. -X. Schen, Z. -Y. Wang, *Tetrahedron* **2008**, 64, 508.