

# Oxidação de monoterpenos por peróxido de hidrogênio em metanol catalisada por sais de paládio.

Lígia Maria M. Vieira<sup>1</sup> (PG), Murillo Cardoso Ribeiro<sup>1</sup> (IC), Márcio José da Silva<sup>1\*</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa.

\* ligjvieira100@yahoo.com.br – Grupo de Catálise Homogênea e Heterogênea

Palavras chave: monoterpenos, catalisador de paládio(II), peróxido de hidrogênio.

## Introdução

Monoterpenos, matéria-prima abundante e renovável no Brasil são de interesse para indústrias química fina. Em especial, seus derivados oxigenados são usados na síntese de fragrâncias, flavorizantes, fármacos, agroquímicos e compostos biologicamente ativos<sup>1</sup>. Todavia, sua produção industrial consome oxidantes estequiométricos tóxicos como sais de Cr e Os. Por este motivo, desenvolver sistemas catalíticos que usem oxidantes menos poluentes, mais seletivos e que permitam então uma utilização mais racional da matéria prima torna-se cada vez mais importante.

Em particular, temos desenvolvido sistemas que usam sais de paládio como catalisador e peróxido de hidrogênio como oxidante<sup>2</sup>. Neste trabalho, descrevemos a oxidação do β-pineno e do 3-careno por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por PdCl<sub>2</sub> e Pd(OAc)<sub>2</sub>. Neste sistema, os substratos foram seletivamente convertidos em seus produtos de oxidação (Figuras 1 e 2) sem o uso dos oxidantes metálicos tóxicos.

## Resultados e Discussão

As reações de oxidação foram realizadas em um reator de vidro (50 mL) equipado com septo para amostragem sob agitação magnética e à 60°C durante 8 horas. As reações foram monitoradas analisando alíquotas retiradas periodicamente por cromatografia gasosa (CG) (Varian 450, detector FID). Os produtos de reação foram identificados por análise comparativa com padrões de CG e por espectrometria de massas (CG-EM) (QP5050, Shimadzu). Nos testes catalíticos, 3-careno ou β-pineno foram adicionados a uma solução de CH<sub>3</sub>OH a 60 °C, contendo o catalisador de paládio dissolvido; então, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 34% m/m foi adicionado e a reação iniciada. Reações “branco” na ausência do catalisador de paládio foram realizadas. Os principais produtos de oxidação do β-pineno (**1**) formados foram: pinocarveol (**1a**), mirtenol (**1b**), epóxi-β-pineno (**1c**) e metóxi-mirteno (**1d**) (Figura 1). Foram detectados também a formação de produtos minoritários, resultantes de isomerização e ou rearranjo, além de adição nucleofílica de água presente no oxidante e/ou formada em reação.

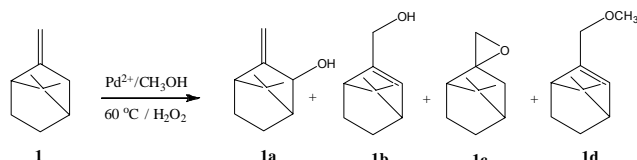


Figura 1. Produtos de oxidação do β-pineno por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em metanol.

O principal produto de oxidação do 3-careno (**2**) formado foi o 3-careno-2-ona (**2a**) (figura 2).

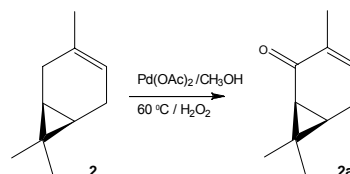


Figura 1. Produto de oxidação do 3-careno por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em metanol.

Tabela 1. Efeito da natureza do catalisador de Pd<sup>2+</sup> na conversão e seletividade da oxidação do β-pineno por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em soluções de CH<sub>3</sub>OH

Cat.	Conv. (%)	Seletividade dos P.O.(%)			
		1a	1b	1c	1d
PdCl <sub>2</sub>	98,8	6,7	2,3	-	59,9
Pd(OAc) <sub>2</sub>	80,0	63	10	8,5	-

<sup>1</sup> Condições de reação: [β-pineno] = 3,75 mmols; [Pd<sup>2+</sup>] = 0,15 mmol; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 4,5 mmols; 60°C; 15mL solução CH<sub>3</sub>OH. Cat=catalisador utilizado; Conv.=Conversão Total do Substrato; P.O.=Produtos de Oxidação.

## Conclusões

A oxidação do β-pineno e do 3-careno com peróxido de hidrogênio em metanol na presença de catalisador de paládio(II), resultou na oxidação seletiva destes substratos. Altas conversões foram obtidas com ambos os catalisadores avaliados (PdCl<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>). A natureza do catalisador mostrou-se um ponto chave no controle da quimiosseletividade da reação.

## Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, Capes e FUNARBE.

<sup>1</sup> Ernan, W.E.; *Chemistry of Monoterpenes: An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker: New York, **1985**.

<sup>2</sup> Oliveira, A.O., Silva, M. J., Silva, M.L., *Catal Lett*, **130**, **2009**, 424.