

## Oxidação de monoterpenos bicíclicos por peróxido de hidrogênio em solução de metanol catalisada por cloreto de cobalto.

Milene Lopes da Silva (IC), Aline Mendes (IC) e Márcio José da Silva (PQ)<sup>1\*</sup>

silvamj2003@yahoo.com.br

<sup>1</sup>Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa

Laboratório de Catálise – Grupo de Catálise Homogênea e Heterogênea

Palavras Chave: monoterpenos, cloreto de cobalto, oxidação catalítica.

### Introdução

Derivados oxigenados de monoterpenos, matéria-prima renovável, abundante e de baixo custo, são de grande interesse para as indústrias farmacêuticas, de fragrâncias e de química fina<sup>1</sup>. Entretanto, comumente a maioria dos processos oxidativos de olefinas utiliza em quantidade estequiométrica de oxidantes metálicos tóxicos<sup>2</sup>.

Neste trabalho, avaliou-se a oxidação do  $\beta$ -pineno (1) e 3-careno (2) por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, um oxidante de baixo impacto ambiental. Como catalisador usou-se CoCl<sub>2</sub> em soluções de metanol.

### Resultados e Discussão

A reação foi monitorada analisando-se alíquotas retiradas periodicamente por CG (CG Varian 450, detector FID, coluna capilar Carbowax). Os produtos foram identificados por co-injeção com padrões (CG) e por espectrometria de massas (CG-EM QP 5050, Shimadzu).

As curvas cinéticas das reações de oxidação catalisadas por CoCl<sub>2</sub> estão mostradas na Figura 2. Após 8 horas de reação, conversões acima de 80% foram atingidas nas reações com o  $\beta$ -pineno (1) e o 3-careno (2) (Figura 2).

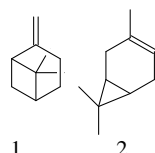


Figura 1: Estruturas dos substratos monoterpênicos

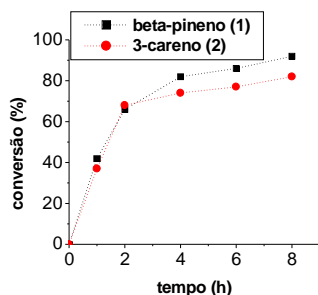


Figura 2. Condições de reação: substrato (5,0 mmol), CoCl<sub>2</sub> (0,4 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (21,2 mmol), em 10,0 mL de CH<sub>3</sub>OH, 60°C.

Tabela 1. Conversão e distribuição dos produtos obtidos na oxidação de monoterpenos por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisadas por CoCl<sub>2</sub><sup>a</sup>

Exp.	Substrato	Conversão (%)	Distribuição dos Produtos <sup>b</sup> (%)		
			PI	POx	PN
1	1	11	4	4	3
2	1	5	5	-	-
3	1	95	5	78	12
4	2	4	4	-	-
5	2	14	2	8	4
6	2	80	4	68	18

<sup>a</sup>Condições de reação: substrato (5,0 mmol), CoCl<sub>2</sub> (0,4 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (21,2 mmol), em 10,0 mL de CH<sub>3</sub>OH, 60°C. <sup>b</sup>PI: isômeros; POx: produtos de oxidação; PN<sup>c</sup>: complexa mistura de produtos minoritários

A Tabela 1 revela que ambos monoterpenos foram majoritariamente convertidos em produtos de oxidação. Testes realizados na ausência de solução aquosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (34% m/m) e com quantidade igual de H<sub>2</sub>O revelaram que a formação de produtos de hidratação não foi favorecida nestas reações.

Ambos os substratos foram majoritariamente convertidos em produtos de oxidação alílica. Na Figura 3, destacamos os produtos de oxidação obtidos a partir do  $\beta$ -pineno, juntamente com suas seletividades (dados da Exp. 3, Tabela 1).

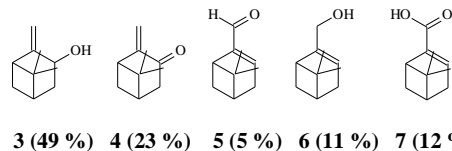


Figura 3. Produtos de oxidação alílica do  $\beta$ -pineno

### Conclusões

O sistema CoCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH mostrou-se eficiente na oxidação do  $\beta$ -pineno e 3-careno. Foram obtidas elevadas taxas de conversão, juntamente com uma alta seletividade para produtos de oxidação alílica.

### Agradecimentos

Ao CNPq, FAPEMIG, CAPES e a FUNARBE (Brasil).

<sup>1</sup>Gusevskaya, (2003) Quim. Nova 26: 242.

<sup>2</sup>da Silva MJ, Gonçalves JÁ, Alves RB, Howarth OW, Gusevskaya EV (2004) J Organomet Chem 689: 302.