

## Oxidação alílica de terpenos promovida por um catalisador magneticamente recuperável de óxido de cobalto.

Fernanda P. da Silva<sup>1\*</sup>(PG), Luciana A. Parreira<sup>2</sup>(PG), Elena V. Gusevskaya<sup>2</sup>(PQ), Liane M. Rossi<sup>1</sup>(PQ)

<sup>1</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, SP, Brasil ([parra.fe@gmail.com](mailto:parra.fe@gmail.com)).

<sup>2</sup> Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Química, MG, Brasil.

Palavras Chave: óxido de cobalto, oxidação alílica, terpenos, nanopartículas magnéticas.

### Introdução

Embora os metais nobres, como o paládio e o ródio, sejam conhecidos por suas elevadas atividades catalíticas, para aplicações industriais, os metais mais baratos, como o Co, despertam maior interesse. As oxidações encontram-se entre as mais importantes reações realizadas pela indústria química. Em particular, a epoxidação e a oxidação alílica, são pontos de grande interesse nesse campo de pesquisa. São inúmeros os reagentes que promovem esta transformação, no entanto, a maioria dos agentes oxidantes são tóxicos ou requeridos em grande excesso. Nesse sentido a utilização de oxigênio molecular ( $O_2$ ) como oxidante é uma opção atrativa tanto do ponto de vista ecológico como do econômico. Sais de cobalto e seus complexos têm sido largamente utilizados como catalisadores homogêneos para a oxidação de substratos orgânicos, tanto na síntese orgânica como na indústria. Neste trabalho é apresentado o estudo de oxidação aeróbica de terpenos utilizando um catalisador de cobalto magneticamente recuperável.

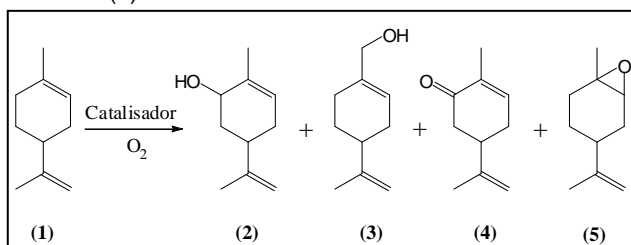
### Resultados e Discussão

**Preparação do catalisador de óxido de cobalto ( $Fe_3O_4@SiO_2-CoO$ ):** Nanopartículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) preparadas pelo método da co-precipitação, formam solução coloidal em cicloexano quando revestidas com ácido oléico.<sup>1</sup> Após a estabilização das partículas em cicloexano, estas foram resvestidas com uma camada de sílica, através do método de microemulsão, em meio alcalino, utilizando como surfactante IGEPAL, e como precursor de silício TEOS. A funcionalização foi feita utilizando-se 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), tornando o sólido funcionalizado com grupos amina.<sup>2</sup> O suporte magnético funcionalizado foi então submetido a uma solução aquosa de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , e o pH da solução foi ajustado para 11, a solução foi então deixada sob agitação por 2 horas. Após separação magnética e lavagem, o percentual de metal imobilizado no sólido foi determinado por ICP-OES (3,34% de Co).

**Oxidação de terpenos:** O catalisador de CoO (30 mg) foi adicionado a um balão contendo o substrato (2,5 g). O reator foi alimentado com gás oxigênio (1

atm). Os experimentos foram conduzidos em duas temperaturas diferentes (40°C e 60°C) por 24h. Após o término da reação, o catalisador foi separado magneticamente do meio reacional e o produto facilmente coletado, e analisado por CG.

**Esquema 1.** Principais produtos da oxidação do limoneno(1).



A análise do produto da reação mostrou que o catalisador de Co foi capaz de promover a oxidação do limoneno (esquema 1), com seletividade para a oxidação alílica. Uma reação promovida com um número de rotações (*turnover number*) de 650 mol substrato/mol de Co apresentou 65% de conversão aos produtos, sendo 41% de seletividade aos produtos de oxidação alílica (2, 3 e 4) e 30% ao produto de epoxidação (5). Reações com outros terpenos, como  $\beta$ -pineno,  $\alpha$ -pineno e careno, foram realizadas nas mesmas condições e mostraram resultados similares à oxidação do limoneno, apresentando também seletividade à formação dos produtos de oxidação alílica.

### Conclusões

As partículas magnéticas contendo óxido de cobalto mostraram ter atividade catalítica na oxidação de limoneno e outros terpenos. Foi possível ainda notar uma seletividade do catalisador para a formação dos produtos alílicos, tanto no caso do limoneno como dos outros terpenos estudados.

### Agradecimentos

CNPq, Capes, Fapesp, INCT-Catálise.

### Referências

<sup>1</sup> Rossi, L.M.; Vono, L.L.R.; Silva, F.P.; Kyohara, P.K.; Duarte, E.L.; Matos, J.R. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *330*, 139-144.

<sup>2</sup> Jacinto, M., Kiyohara, P., Masunaga, S., Jardim, R., Rossi, L.M. *Appl. Catal. A: Gen.*, *338*, 52-57, 2008