

GIOVANNA RODRIGUES NOBILE DA SILVA

**OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS E BENZALDEÍDO COM PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO CATALISADA POR TUNGSTATO DE SÓDIO E SAIS
DE PALÁDIO(II)**

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do título de
Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2019

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa

T

S586o
2019
Silva, Giovanna Rodrigues Nóbile da, 1988-
Oxidação de álcoois e benzaldeído com peróxido de hidrogênio
catalisada por tungstato de sódio e sais de paládio (II) / Giovanna
Rodrigues Nóbile da Silva. - Viçosa, MG, 2019.
xx, 98 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 83-90.

1. Oxidação. 2. Tungstato. 3. Paládio. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.


CDD 22. ed. 541.393

GIOVANNA RODRIGUES NOBILE DA SILVA

**OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS E BENZALDEÍDO COM PERÓXIDO DE
HIDROGÊNIO CATALISADA POR TUNGSTATO DE SÓDIO
E SAIS DE PALÁDIO(II)**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 26 de fevereiro de 2019.


Juliana Baptista Simões


Wagner Luis da Silva Faria


Vânia Maria Teixeira Carneiro


César Reis


Márcio José Da Silva
(Orientador)

Porque para Deus nada é impossível.

Lucas 1:37

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea da Universidade Federal de Viçosa, com o apoio da Coordenação de Pessoal do Nível Superior (CAPES).

Dedico ao João Pedro, que me trouxe tanta alegria e por quem dou a vida se for preciso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me mostrar durante toda minha vida que para Ele nada é impossível de ser alcançado.

À minha mãe Maria Aparecida, que nunca mediu esforços para que eu realizasse meus sonhos.

Ao meu pai Giovanni (*in memoriam*), por acreditar em mim e me dar carinho pelo tempo necessário.

Ao meu esposo Clayton, que por todos esses anos esteve ao meu lado, me incentivando e me dando seu ombro nos momentos que precisei.

Ao meu filho João Pedro, que mesmo tão pequeno e sem entender me ofereceu seu amor mais puro e sincero, você foi o presente mais lindo que Deus me deu!

À minha irmã Priscilla pelo carinho de sempre e por me ouvir quando precisei.

Aos meus sobrinhos Richard e Isabella por todo amor e carinho.

Às amigas de uma vida inteira Marília, Natália, Juliana e Sílvia por todos bons momentos vividos e por sempre estarem comigo.

Aos amigos da Química e da vida Ana Paula, Diêgo, Antonio, Armanda, Poliana, Milena, Paloma Sousa, Lorena e Paloma, pelos momentos compartilhados com alegria.

A todos os companheiros do Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea.

Ao professor Márcio pelo voto de confiança ao me acolher e aceitar me orientar e por todo conhecimento compartilhado durante esses 4 anos.

Aos professores da banca Juliana, Vânia, Wagner e César, por disponibilizarem um pouco do seu tempo para contribuir com meu trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Química, por sempre serem amigáveis e prestativos.

À CAPES pela bolsa de estudos e à FAPEMIG e CNPQ pelos financiamentos de projetos tornando possível a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

GIOVANNA RODRIGUES NÓBILE DA SILVA, filha de Giovanni Braz Nóbile e Maria Aparecida Rodrigues Nóbile, nasceu em 18 de janeiro de 1988, na cidade de Coimbra, Minas Gerais.

Em março de 2007, ingressou na Universidade Federal de Viçosa, onde começou cursando Ciência e tecnologia de laticínios, transferindo de curso em 2009 na mesma instituição de Ensino, obtendo o título de Licenciada em Química em maio de 2013.

Em abril do mesmo ano, ingressou no curso de Mestrado em Agroquímica, área de concentração em Química Inorgânica, na Universidade Federal de Viçosa, defendendo a dissertação em 23 de fevereiro de 2015.

Em março de 2015 ingressou no curso de Doutorado em Agroquímica, área de concentração Química Inorgânica, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em 26 de fevereiro de 2019.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA ESQUEMAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xvi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xix
INTRODUCAO GERAL	1
CAPÍTULO 1	4
1.1 INTRODUÇÃO.....	5
1.2 OBJETIVOS.....	10
1.2.1 Objetivo Geral	10
1.2.2 Objetivos específicos.....	10
1.3 MATERIAIS E METODOS.....	11
1.3.1 Reagentes e solventes	11
1.3.2 Testes catalíticos.....	11
1.3.3 Instrumentação.....	12
1.3.4 Monitoramento cinético das reações	12
1.3.5 Cálculos de conversão e seletividade	13
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
1.4.1 Efeito do solvente na reação de oxidação por H ₂ O ₂ catalisada por tungstato de sódio... 13	
1.4.2 Efeito da razão molar H ₂ O ₂ : borneol na oxidação do borneol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₂ WO ₄ 19	
1.4.3 Efeito da concentração do catalisador (Na ₂ WO ₄) na oxidação do borneol por H ₂ O ₂ 22	
1.4.4 Efeito da temperatura na oxidação do borneol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₂ WO ₄ 24	
1.4.5 Reação de oxidação de álcoois terpênicos e benzílico por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₂ WO ₄ 26	
1.5 CONCLUSÃO.....	32
CAPÍTULO 2	33
2.1 INTRODUÇÃO.....	34
2.2 OBJETIVOS.....	40
2.2.1 Objetivo Geral	40
2.2.2 Objetivos específicos.....	40
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41

2.3.1 Reagentes e solventes	41
2.3.2 Testes catalíticos.....	41
2.3.3 Instrumentação.....	42
2.3.4 Monitoramento cinético das reações	42
2.3.5 Cálculos de conversão e seletividade	42
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
2.4.1 Esterificação oxidativa do benzaldeído com peróxido de hidrogênio catalisada por sais de Pd(II) 44	
2.4.1.1 Efeito da natureza do sal de Pd(II) na esterificação oxidativa do benzaldeído	44
2.4.1.2 Efeito da razão molar benzaldeído:peróxido de hidrogênio na esterificação oxidativa do benzaldeído.....	55
2.4.1.3 Efeito da concentração do catalisador na esterificação oxidativa do benzaldeído	58
2.4.1.4 Efeito da temperatura na esterificação oxidativa do benzaldeído	65
2.4.1.5 Efeito da natureza do álcool na esterificação oxidativa do benzaldeído	66
2.4.2 Oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio catalisada por sais de Pd(II) 71	
2.4.2.1 Efeito da natureza do catalisador de Pd(II) na oxidação do álcool benzílico.....	71
2.4.2.2 Efeito da razão molar H ₂ O ₂ :álcool benzílico na oxidação do álcool benzílico	74
2.4.2.3 Efeito da concentração de catalisador na oxidação do álcool benzílico.....	75
2.4.2.4 Efeito do solvente na oxidação do álcool benzílico	76
2.5 CONCLUSÃO.....	79
CONCLUSÃO GERAL	81
PERSPECTIVAS FUTURAS	82
REFERÊNCIAS	83
ANEXOS.....	91
ANEXO 1	92
ESPECTROS DE MASSAS.....	92
ANEXO 2	96
PRODUÇÕES CIENTÍFICAS	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro no infravermelho do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sem peróxido de hidrogênio.	16
Figura 2. Espectro no infravermelho do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com peróxido de hidrogênio.....	17
Figura 3. Efeito da razão molar H_2O_2 :borneol na conversão e seletividade da oxidação do borneol por H_2O_2 sem presença de catalisador. ^a	19
Figura 4. Efeito da razão molar H_2O_2 : borneol na conversão e seletividade de reações de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisadas por Na_2WO_4 . ^a	21
Figura 5. Curvas cinéticas das diferentes razões molares avaliadas nas reações de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisadas por Na_2WO_4 . ^a	22
Figura 6. Efeito da concentração do catalisador nas curvas cinéticas da reação de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 . ^a	23
Figura 7. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade da cânfora da reação de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 . ^a	24
Figura 8. Efeito da temperatura da reação na conversão e seletividade da oxidação do borneol por H_2O_2 sem catalisador. ^a	25
Figura 9. Efeito da temperatura nas curvas cinéticas da reação de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 . ^a	25
Figura 10. Efeito da temperatura na conversão e seletividade da cânfora da reação de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 . ^a	26
Figura 11. Estrutura dos álcoois.	27
Figura 12. Curvas cinéticas das reações de oxidação dos álcoois terpênicos por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 . ^a	28
Figura 13. Seletividade dos produtos das reações de oxidação dos álcoois terpênicos por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 . ^a	29

Figura 14. Cromatograma para reação de esterificação do benzaldeído catalisada por PdCl ₂ , em um tempo de 4 horas de reação.....	45
Figura 15. Curvas cinéticas das reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por diferentes sais de paládio (II). ^a	46
Figura 16. Curva cinética para reações de esterificação oxidativa do benzaldeído utilizando diferentes razões molares benzaldeído:H ₂ O ₂ . ^a	55
Figura 17. Efeito das diferentes razões molares benzaldeído:H ₂ O ₂ na conversão do benzaldeído em reações de esterificação oxidativa do benzaldeído sem a presença do PdCl ₂ . ^a	56
Figura 18. Efeito da razão molar do oxidante (H ₂ O ₂) nas reações de esterificação oxidativa do benzaldeído. ^a	57
Figura 19. Efeito da concentração do catalisador na conversão do benzaldeído em reações de esterificação oxidativa catalisadas por PdCl ₂ . ^a	59
Figura 20. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisadas por PdCl ₂ . ^a	60
Figura 21. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisadas por PdCl ₂ . ^a	61
Figura 22. Efeito da concentração do catalisador na conversão do benzaldeído em reações de esterificação oxidativa catalisadas por PdCl ₂ . ^a	62
Figura 23. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisadas por PdCl ₂ . ^a	63
Figura 24. Efeito da concentração do catalisador na conversão do benzaldeído em reações de esterificação oxidativa catalisadas por PdCl ₂ . ^a	64
Figura 25. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisadas por PdCl ₂ . ^a	65

Figura 26. Efeito da temperatura de reação na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído por H ₂ O ₂ catalisada por PdCl ₂ ^a	66
Figura 27. Efeito da natureza do álcool nas reações de esterificação oxidativa do benzaldeído por H ₂ O ₂ catalisada por PdCl ₂ ^a	67
Figura 28. Efeito da natureza do álcool na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído por H ₂ O ₂ catalisada por PdCl ₂ ^a	68
Figura 29. Estruturas dos ésteres obtidos.	69
Figura 30. Efeito da natureza do sal de paládio na reação de oxidação do álcool benzílico por H ₂ O ₂ ^a	72
Figura 31. Efeito da natureza do sal de paládio na reação de oxidação do álcool benzílico por H ₂ O ₂ ^a	73
Figura 32. Efeito da natureza do sal de paládio na conversão e seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico por H ₂ O ₂ ^a	73
Figura 33. Efeito da razão molar peróxido:álcool benzílico na reação de oxidação do álcool benzílico por H ₂ O ₂ ^a	74
Figura 34. Efeito da razão molar peróxido:álcool na conversão e seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico por H ₂ O ₂ ^a	75
Figura 35. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico por H ₂ O ₂ ^a	76
Figura 36. Efeito do solvente na reação de oxidação do álcool benzílico por H ₂ O ₂ ^a	77
Figura 37. Efeito do solvente na conversão e seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico por H ₂ O ₂ ^a	77
Figura 38. Espectro de massas do α-citral.....	93
Figura 39. Espectro de massas do β-citral.....	93
Figura 40. Espectro de massas do citronelal.	93

Figura 41. Espectro de massas do benzaldeído.	94
Figura 42. Espectro de massas do ácido benzóico.	94
Figura 43. Espectro de massas do álcool benzílico.	94
Figura 44. Espectro de massas do benzoato de n-propila.	95
Figura 45. Espectro de massas do benzoato de n-butila.	95

LISTA ESQUEMAS

Esquema 1. Representação da reação de oxidação do borneol por peróxido de hidrogênio catalisada por tungstato de sódio.....	14
Esquema 2. Proposta para a reação de oxidação do borneol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₂ WO ₄ (Adaptado de Hida e Nogusa,2009).	18
Esquema 3. Oxidação do borneol em alquil peróxido seguido de redução com PPh ₃ (SHULPIN et. al, 2010; SHULPIN, 2016).	20
Esquema 4. Espectro de massas e proposta mecanística de fragmentação para a cânfora.....	30
Esquema 5. Representação das reações promovidas pelo sistema Pd(II)/H ₂ O ₂ /MeOH.....	35
Esquema 6. Esterificação Oxidativa do benzaldeído por peróxido de hidrogênio catalisada por sais de Pd(II).	45
Esquema 7. Proposta de mecanismo para as reações de oxidação e redução de benzaldeído promovidas pelos catalisadores de paládio.....	48
Esquema 8. Mecanismo proposto para esterificação do ácido benzóico onde o paládio promove a libertação de cátions H ⁺ (adaptado de RUBIO-CABALLERO et al.,2014).....	51
Esquema 9. Espectro de massas e proposta mecanística de fragmentação para o benzoato de metila.	52
Esquema 10. Proposta de mecanismo da condensação catalisada por ácido de Bronsted no sistema PdCl ₂ /MeOH/H ₂ O ₂ (Adaptado de (DA SILVA et al., 2015)).	53
Esquema 11. Espectro de massas e proposta mecanística de fragmentação para o (dimetóximetil)benzeno.....	54
Esquema 12. Espectro de massas e proposta mecanística de fragmentação para o benzoato de etila.	70
Esquema 13. Reação de oxidação do álcool benzílico por H ₂ O ₂ catalisada por Pd(II).....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito do solvente na oxidação do borneol por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4	14
Tabela 2. Conversões e seletividades para as reações com diferentes catalisadores de paládio(II).....	47
Tabela 3. Valores das medidas de pH para os álcoois puros e na presença do PdCl_2	68

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ACN	Acetonitrila
DMA	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
GC-FID	Cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama
GC-MS	Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas
m/z	Razão massa/carga
IV-FT	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
δ	Deformação angular da ligação
V_{ass}	Estiramento assimétrico da ligação
V_{s}	Estiramento simétrico da ligação

RESUMO

SILVA, Giovanna Rodrigues Nóbile, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Oxidação de álcoois e benzaldeído com peróxido de hidrogênio catalisadas por sais de Paládio(II) e tungstato de sódio.** Orientador: Márcio José da Silva.

Reações de oxidação de álcoois terpênicos são um meio de agregar valor às matérias primas, gerando assim compostos de alto valor agregado muito utilizado em diversas indústrias, dentre elas farmacêuticas e de fragrâncias. Vários esforços têm sido feitos para que novos sistemas, menos agressivos ao meio ambiente e que demandam menos etapas, sejam obtidos. Em tais processos, o uso de oxidantes ambientalmente benignos como peróxido de hidrogênio, resulta não somente na redução de impactos ambientais como também no custo de produção. Neste trabalho, o objetivo principal foi avaliar a atividade catalítica do tungstato de sódio e de sais de Pd(II) em reações de oxidação de álcoois terpênicos e benzílico em soluções de dimetilacetamida (DMA) e posteriormente, testar a eficiência dos sais de paládio na esterificação oxidativa do benzaldeído em soluções alcoólicas e também na oxidação do álcool benzílico. Em todas as reações foi utilizado como oxidante o peróxido de hidrogênio, que se destaca por ser um oxidante de baixo custo e ambientalmente amigável pois gera somente água como subproduto. Parâmetros como a natureza e concentração do catalisador, razão molar substrato: oxidante e temperatura da reação foram analisados. O sistema $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{DMA}$ se mostrou altamente eficiente na oxidação de álcoois terpênicos e benzílico, alcançando altas conversões e seletividades para compostos carbonílicos (valores $> 80\%$ e $>90\%$, respectivamente). A esterificação é uma das reações de maior importância na química orgânica, e a transformação direta de aldeído em éster vem atraindo cada vez mais a atenção e se faz uma alternativa valiosa, principalmente se pensar que quando a reação é feita por etapas, a etapa de oxidação do aldeído a ácido utiliza oxidantes estequiométricos e que geram resíduos tóxicos. O sistema testado para a esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por sais de paládio(II) se mostrou eficiente para a obtenção do produto de esterificação sem ser necessárias outras etapas de reação. A esterificação oxidativa do benzaldeído foi realizada no sistema $\text{PdCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{MeOH}$ e os resultados preliminares mostraram conversões de 60 -70 %. A reação de esterificação oxidativa do benzaldeído resultou na formação de produtos catalisados por espécies de paládio (ácido benzóico e álcool benzílico), como também de produtos catalisador por H^+ produzido *in situ* (benzoato de alquila e acetal). Produtos de oxidação foram favorecidos pelo aumento da razão molar H_2O_2 : benzaldeído. Outros sais de paládio também foram avaliados ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ e $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), porém foram menos eficientes que o

PdCl_2 . Na oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio PdCl_2 foi o catalisador mais eficiente, constatou-se que entre os solventes testados o DMA melhorou a conversão. E o sistema estudado foi altamente seletivo para obtenção do benzaldeído.

ABSTRACT

SILVA, Giovanna Rodrigues Nóbile, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Alcohols and benzaldehyde oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by Palladium (II) salts and sodium tungstate.** Advisor: Márcio José da Silva.

Oxidation reactions of terpenes are a means of adding value to the raw materials, thus generating compounds of high added value widely used in several industries, among them pharmaceutical and fragrances. A number of efforts have been made to develop new, less environment-friendly and less time-consuming systems. In such processes, the use of environmentally benign oxidants such as hydrogen peroxide results not only in the reduction of environmental impacts but also in the production cost. The main objective this work was to evaluate the catalytic activity of sodium tungstate and Pd (II) salts in oxidation reactions of terpene and benzylic alcohols in dimethylacetamide (DMA) solutions and, subsequently, to test the efficiency of the palladium salts in oxidative esterification of benzaldehyde in alcoholic solutions and also in the oxidation of benzyl alcohol. In all reactions the hydrogen peroxide was used as oxidant, which stands out as a low cost and environmentally friendly oxidant because it generates only water as a by-product. Parameters such nature, catalyst concentration, molar ratio substrate: oxidant and reaction temperature were analyzed. The Na₂WO₄/H₂O₂/DMA system was highly efficient in the terpenic and benzylic alcohols oxidation, reaching high conversions and selectivities for carbonyl compounds (values > 80% and > 90% respectively). Esterification is one of the most important reactions in organic chemistry, and the direct transformation of aldehyde into ester has attracted increasing attention and a valuable alternative, especially if one thinks that when the reaction is done in stages, the oxidation of the aldehyde to the acid uses stoichiometric oxidants and that generate toxic waste. The system tested for oxidative esterification of benzaldehyde catalyzed by palladium (II) salts proved to be efficient for obtaining the esterification product without further reaction steps being required. Oxidative esterification of benzaldehyde was performed in the PdCl₂/H₂O₂/MeOH system and preliminary results showed conversions of 60-70 %. The oxidation esterification reaction of benzaldehyde resulted in the formation of products catalyzed by palladium species (benzoic acid and benzyl alcohol), as well as catalysts by H⁺ produced *in situ* (alkyl benzoate and acetal). Oxidation products were favored by increasing the molar ratio H₂O₂: benzaldehyde. Other palladium salts were also evaluated (Pd(CH₃COO)₂, Pd(CF₃COO)₂ and Pd(C₅H₇O₂)₂) but were less efficient than PdCl₂. In the oxidation of the benzyl alcohol with hydrogen peroxide PdCl₂

was the most efficient catalyst, it was found that among the solvents tested DMA improved the conversion. And the studied system was highly selective to obtain benzaldehyde.

INTRODUCAO GERAL

Reações de oxidação são uma rota interessante para obtenção de compostos importantes para indústrias de química fina, fragrância, agroquímica e fármacos. Em tais processos, o uso de oxidantes ambientalmente benignos como H_2O_2 , resulta não somente na redução de impactos ambientais como também nos custos de produção.

Neste trabalho, o objetivo principal foi avaliar a atividade catalítica do tungstato de sódio e de sais de Pd(II) em reações de oxidação de álcoois terpênicos e benzílico por peróxido de hidrogênio em soluções de dimetilacetamida (DMA) e, posteriormente, testar a eficiência dos sais de paládio na esterificação oxidativa por peróxido de hidrogênio do benzaldeído em soluções alcoólicas. O oxidante H_2O_2 , usado em todas as reações, destaca-se por ser um reagente facilmente manipulável, de baixo custo e ambientalmente amigável, pois gera somente água como subproduto.

No Capítulo 1, usando uma rota simples e ambientalmente amigável, sem o uso de nenhum aditivo ácido ou alcalino, peneiras moleculares ou catalisador de transferência de fase, foram alcançadas altas conversões de substrato e seletividade. Nesse sistema para a oxidação de álcoois terpênicos foi utilizado o peróxido de hidrogênio, um oxidante verde que não gera resíduos tóxicos e foram catalisadas pelo tungstato de sódio.

Foram avaliados os efeitos dos principais parâmetros na conversão e seletividade das reações tais como a natureza e concentração do catalisador, razão molar substrato: oxidante e temperatura. O sistema $Na_2WO_4/ H_2O_2/ DMA$ se mostrou altamente eficiente na oxidação dos álcoois terpênicos assim como o álcool benzílico, alcançando altas conversões e seletividades para compostos carbonílicos (valores $> 80\%$ e $> 90\%$, respectivamente). Foi verificado que os álcoois alifáticos (geraniol e nerol), o álcool primário citronelol e o álcool secundário (borneol)

foram eficientemente convertidos nos seus produtos carbonílicos. Já o linalol (álcool terciário insaturado) não forneceu derivados de oxidação.

Através da espectroscopia de massas, foi possível a confirmação das estruturas de todos os aldeídos e a cetona obtidos como produtos sendo atingidas altas seletividades para todos substratos estudados.

No Capítulo 2, foi avaliada a esterificação oxidativa do benzaldeído com peróxido de hidrogênio na presença de diferentes catalisadores de paládio (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ e $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$). O sistema $\text{PdCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ foi o mais eficiente.

Notavelmente, o paládio demonstrou ter mais de uma ação catalítica neste processo, promovendo a reação de oxidação do benzaldeído a ácido benzoico (i), sua redução a álcool benzílico (ii), sua condensação com álcool gerando o (dimetóximetil)benzeno (iii) e a esterificação do ácido benzoico com álcool resultando em ésteres benzílicos (iv). De fato, nas reações (iii) e (iv) o verdadeiro catalisador foi o íon H^+ , gerado pela reação do sal de paládio (II) com o álcool ou água presentes no meio reacional. Na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído, diferentes produtos foram formados por diferentes espécies de paládio, teve a formação do ácido benzóico, pela catálise por Pd(II), e também a obtenção do álcool benzílico, este através da catálise por Pd(0), espécie formada pela redução do Pd(II).

Produtos de oxidação foram favorecidos pelo aumento da razão molar H_2O_2 : benzaldeído. Dados experimentais simples, como medições de pH e seletividade de produtos, permitiram propor vias de reação que podem explicar a participação do paládio na formação dos principais produtos (ácido benzóico, benzoato de alquila, (dimetóximetil)benzeno e álcool benzílico).

Na oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio, o PdCl_2 foi o catalisador mais eficiente, entretanto esta reação foi menos eficiente que a oxidação do benzaldeído.

Somente uma conversão máxima de 33% foi alcançada, ao utilizar DMA como solvente.

Todavia, a oxidação do álcool benzílico em benzaldeído foi altamente seletiva.

CAPÍTULO 1

Oxidação de álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio catalisada
por tungstato de sódio

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.1 *Monoterpenos*

Os monoterpenos são uma importante classe de compostos que podem ser transformados por reações como as de isomerização, hidratação, condensação, hidrogenação, ciclização e oxidação, levando a compostos com alto valor agregado e de grande importância nas indústrias de fármacos, perfumaria ou alimentícia (MACHADO, 2013).

Substratos de grande abundância no nosso país e de baixo custo, os terpenos estão presentes em plantas, insetos, fungos e algumas bactérias. Eles são os principais compostos que dão perfume à flores e frutos. São suas propriedades organolépticas que fazem com que os monoterpenos sejam importantes matérias primas nas indústrias de fragrâncias e flavorizantes (SEIGLER, 1998; PYBUS & SELL, 1999).

Reações de oxidação de terpenos é um meio de transformação e de agregar valor às matérias primas. Quando se trata de processos industriais, ainda se utilizam de reações em várias etapas e que se baseiam em oxidantes estequiométricos que são tóxicos e corrosivos. Podemos citar como exemplo o processo industrial de produção da cânfora (usada como agente aromatizante, na culinária, como fluido de embalsamamento e para fins medicinais) que se dá através do α -pineno, em uma síntese que requer várias etapas. Essas etapas vão desde a hidratação do canfeno, que necessita de condições fortemente ácidas, até a oxidação do isoborneol através do uso de oxidantes estequiométricos, como sais de Cr e Mn, que são tóxicos e geram resíduos ao meio ambiente (RITTER, 1933; MACHADO, 2013; PONOMAREV & METTEE, 2016).

A aplicação dos terpenos vai além do seu uso como fragrâncias. Eles também têm sido alvo de estudos que mostram seus potenciais como anti-inflamatórios, inseticidas, atividades sobre o sistema nervoso central (ansiolíticos, sedativo, anticonvulsivante, entre outros), antioxidante, antibacteriano, bem como, podem ser usados como fungicidas, tripanocidas e no tratamento de doenças infecciosas (MAREI *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2014; ZAHRAN & ABDELGALEI, 2011; SCHNEIDER *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2007; ANDRADE *et al.*, 2012; PASSOS *et al.*, 2009; VIEGAS Jr, 2003; SOUZA *et al.*, 2014; SIMAS *et al.*, 2004; LIMA *et al.*, 2017).

O β -citronelal, um derivado do β -citronelol, é um importante intermediário em síntese orgânica, sendo uma matéria prima importante utilizada em síntese de fármacos como a artemisina, um antimalárico, e a (+)-piridoxantina, utilizado no tratamento de doenças cardiovasculares (SNIDER & LU, 1994; LENARDÃO *et al.*, 2007).

1.1.2 Catálise: uma breve introdução

O termo catálise foi introduzido em 1835 por Jöns Jacob Berzelius, que verificou que o catalisador é uma espécie que aumenta a velocidade de um processo sem ser consumido ao final do mesmo (LINDSTRÖM & PETTERSON, 2003). Catalisadores, são substâncias utilizadas numa reação em pequenas quantidades, e que promovem o aumento da velocidade das mesmas, através da introdução de novos caminhos de reação com energias de ativação menores (SHRIVER & ATKINS, 2008; BERNARDO-GUSMÃO *et al.*, 2017).

A catálise está presente em mais de 85% dos processos industriais de transformação química, sendo que mais de 80% dos produtos químicos industriais utilizou de processos catalíticos em pelo menos uma etapa de sua fabricação (BERNARDO-GUSMÃO *et al.*, 2017; DUPONT, 2002). A principal vantagem do uso de processos catalíticos é devido ao uso de

condições mais brandas, o que promove um menor gasto de energia. Além disso, os processos catalíticos permitem o uso mais racional da matéria prima por serem, em geral, mais seletivos.

Os processos catalíticos podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos. Na catálise homogênea o catalisador está na mesma fase que o substrato no meio reacional, enquanto na catálise heterogênea o catalisador e o substrato estão em fases distintas. Vale ressaltar que a catálise homogênea tem como vantagens a alta seletividade devido ao melhor conhecimento do sítio catalítico e as condições mais brandas de reação. Um aspecto ainda mais importante, as propriedades estereoquímicas e eletrônicas desses catalisadores podem ser melhor controladas, o que permite a produção “sob medida” de produtos moleculares e macromoleculares (DUPONT, 2000).

1.1.3 Reações de oxidação com peróxido de hidrogênio catalisadas por compostos de tungstênio

O tungstênio é um metal de transição pertencente ao grupo 6 da tabela periódica. É um metal bem conhecido e forma compostos com valências que variam de -2 à +6, sendo que os compostos mais estáveis apresentam valência +5 e +6. Seu uso vem crescendo nos últimos tempos, variando de necessidades domésticas à ciência e tecnologia moderna (SACHDEVA & FLORA, 2014; LASSNER & SCHUBERT, 1999).

O molibdênio e tungstênio são os únicos elementos dos períodos 2 e 3 dentre os metais de transição que apresentam função biológica conhecida. Devido a versatilidade química e biodisponibilidade do tungstênio, este foi incorporado ao sítio ativo de diversas enzimas ao longo da evolução, enzimas estas que são responsáveis por catalisar reações importantes no metabolismo de microrganismos, plantas e animais (McMASTER & ENEMARK, 1998; HILLE, 2002).

Na catálise, muitos estudos têm sido realizados e vários compostos de tungstênio tem se mostrado ativos como catalisadores em uma diversidade de reações. O tungstênio na sua forma suportada, vem sendo utilizado em dessulfurização oxidativa (GARCÍA-GUTIÉRREZ *et al.*, 2014). Assim como, são observados vários relatos na literatura sobre compostos de tungstênio na forma de heterotungstatos como catalisadores de reações de oxidação, acetilação, esterificação, alquilação (CONTRERAS *et al.*, 2019; VILANCULO *et al.*, 2018; DA SILVA *et al.*, 2018; DA SILVA *et al.*, 2016; RICHARD *et al.*, 2014; FERNANDES *et al.*, 2012). Além de estudos realizados com os tungstatos seja na sua forma suportada ou como catalisador homogêneo em reações de oxidação (KARIMI *et al.*, 2014; ALENCAR *et al.*, 2016; NOYORI *et al.*, 2003; SATO *et al.*, 1998; HIDA & NOGUSA, 2009).

Existem vários sistemas catalisados por metal frequentemente usados em reações de oxidação com peróxido de hidrogênio; no entanto, aqueles baseados em catalisadores de tungstênio receberam uma grande atenção por alcançar alta eficiência e seletividade principalmente na oxidação de álcoois (SLOBODA-ROZNER *et al.*, 2003; VASYLYEV & NEUMANN, 2004; KARIMI *et al.*, 2014).

Merece destaque o trabalho de Noyori *et al.* no qual descreveram o primeiro uso de tungstato de sódio como catalisador homogêneo nas reações de oxidação (SATO *et al.*, 1998; NOYORI *et al.*, 2003). Esses autores desenvolveram um sistema oxidativo prático, eficiente e ambientalmente aceitável usando o peróxido de hidrogênio como oxidante estequiométrico (SATO *et al.*, 1997). No entanto, este sistema requer condições fortemente ácidas e necessita de catalisadores de transferência de fase que são de alto custo.

O controle do pH é de muita importância para o sucesso de reações de oxidação por peróxido de hidrogênio (H₂O₂) catalisada por Na₂WO₄ (tungstato de sódio). Ao avaliar a oxidação de octan-2-ol por H₂O₂, Hida e Nogusa (2009) verificaram que a adição de dihidrogenofosfato de sódio (NaH₂PO₄) à solução de dimetilacetamida (DMA) contendo

oxidante e o catalisador Na_2WO_4 resultou em um aumento de pH de 5,4 para 6,5, e elevou o rendimento da octan-2-ona de 74 para 94% (HIDA & NOGUSA, 2009).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Esse capítulo teve como objetivo principal desenvolver sistemas catalíticos para oxidação de álcoois terpênicos, empregando o tungstato de sódio (Na_2WO_4) como catalisador em fase homogênea.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar o sistema $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ para oxidação dos álcoois terpênicos, usando a dimetilacetamida (DMA) como solvente;
- ✓ Estudar as reações de oxidação dos álcoois terpênicos por Na_2WO_4 através de métodos cinéticos, com monitoramento por cromatografia gasosa;
- ✓ Avaliar os efeitos das variáveis da reação, tais como, concentração do catalisador Na_2WO_4 , concentração do oxidante, temperatura e natureza do álcool, na conversão e seletividade das reações de esterificação oxidativa dos álcoois terpênicos;
- ✓ Identificar os produtos obtidos nessas reações por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e co-eluição com amostras-padrão em CG.

1.3 MATERIAIS E METODOS

1.3.1 Reagentes e solventes

Para a realização deste trabalho, todos os reagentes e solventes foram adquiridos de fontes comerciais. Os reagentes: peróxido de hidrogênio (35% v/v), tungstato de sódio (99% m/m), borneol (99% m/m, mistura racêmica), β -citronellol (mistura racêmica 90-95% m/m), linalol (99% m/m), nerol (97% m/m) e geraniol (98% m/m). Os solventes: dimetilacetamida (DMA), dimetilformamida (DMF), metanol (todos com 99% m/m) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

1.3.2 Testes catalíticos

As reações foram realizadas em um reator de vidro tritubulado de 25 mL com septo de amostragem acoplado a um condensador, em banho termostaticado e sob agitação magnética à pressão atmosférica.

De maneira padrão, as reações foram preparadas dissolvendo o substrato no solvente apropriado e, em seguida, adicionou-se o catalisador. Por fim, adicionou-se o oxidante (H_2O_2) na concentração pré-estabelecida e a reação foi iniciada. Alíquotas foram colhidas de tempos em tempos (intervalos de 1 hora) e foram analisadas por cromatografia gasosa. Foi realizada também reações onde nenhuma quantidade de catalisador foi adicionada, chamadas de “branco”, nas mesmas condições supracitadas. O tungstato de sódio foi utilizado como catalisador.

Os estudos catalíticos foram conduzidos através da variação da natureza e concentração do catalisador, concentração do oxidante, temperatura, substrato e solvente.

1.3.3 Instrumentação

Para análise das alíquotas das reações foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2010 plus, equipado com coluna capilar Carbowax 20 M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) e detector de ionização em chama (FID) e auto-injeção, sendo injetado um volume de 0,4 μL de amostra.

As reações tiveram a seguinte condição de análise: rampa de temperatura começando em 80 $^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; temperatura final de 230 $^{\circ}\text{C}$; temperatura do injetor de 250 $^{\circ}\text{C}$; temperatura do detector de 250 $^{\circ}\text{C}$, hidrogênio (H_2) como gás de arraste.

A identificação dos produtos das reações foi feita através da análise em um cromatógrafo a gás, Shimadzu GC 17 operando nas mesmas condições citadas para o GC-FID, acoplado à um espectrômetro de massas, Shimadzu MS-QP 5050A operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV. Os compostos foram identificados através da comparação de seus tempos de retenção e padrão de fragmentação com o banco de dados do aparelho.

Os espectros no infravermelho foram obtidos no equipamento Varian 660-IR utilizando a técnica de reflectância total atenuada, todos espectros foram adquiridos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

1.3.4 Monitoramento cinético das reações

O monitoramento da reação foi realizado pela da retirada de alíquotas de 1,5 mL periodicamente com o auxílio de uma seringa durante o tempo de processamento da reação, essas alíquotas foram armazenadas, sob refrigeração, em frascos de vidro de 2 mL (*vials*) e analisadas por cromatografia gasosa.

1.3.5 Cálculos de conversão e seletividade

Os cálculos de conversão foram realizados empregando as áreas dos picos do substrato e dos produtos mostrados no cromatograma, conforme **equação 1** mostrada a seguir:

$$\% \text{ conversão} = \left(\frac{A_0 - A_s}{A_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde A_0 : área inicial do substrato;

A_s : área do pico do substrato existente no cromatograma.

A seletividade dos produtos formados nas reações foi calculada pelo uso da seguinte equação:

$$\% \text{ Seletividade} = \left(\frac{A_{pi}}{\sum A_p} \right) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde A_{pi} : é a área do pico do produto de interesse no cromatograma e;

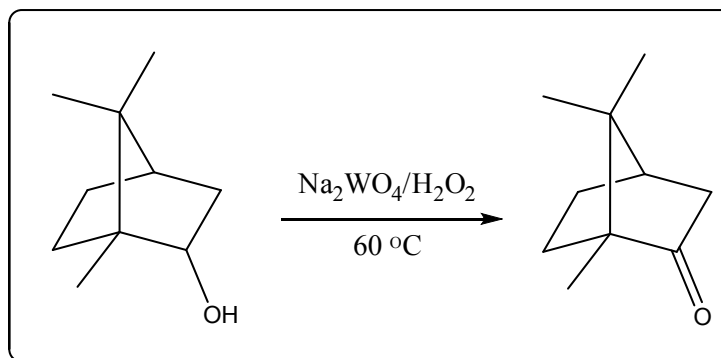
$\sum A_p$: é o somatório das áreas dos picos de todos produtos formados na reação.

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1 Efeito do solvente na reação de oxidação por H_2O_2 catalisada por tungstato de sódio

Para avaliar o efeito do solvente na oxidação, foram realizadas reações em diferentes solventes, tais como, dimetilacetamida (DMA), dimetilformamida (DMF), acetonitrila (ACN) e metanol (MeOH). Essas reações foram realizadas sob temperatura de refluxo dos diferentes solventes analisados. Os resultados estão mostrados na **Tabela 1**.

As análises de cromatografia gasosa (GC-FID) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) mostraram que a cânfora, cuja estrutura é mostrada no **Esquema 1**, foi o principal produto obtido em todas as reações.



Esquema 1. Representação da reação de oxidação do borneol por peróxido de hidrogênio catalisada por tungstato de sódio.

Embora a cânfora tenha sido obtida seletivamente independente do solvente utilizado, as reações atingiram altas conversões apenas na presença de solventes doadores fortes, como DMA e DMF. Como mostrado na **Tabela 1** a seguir.

Tabela 1. Efeito do solvente na oxidação do borneol por H₂O₂ catalisada por Na₂WO₄.

Experimento	Solvente	Temperatura (°C)	Conversão (%)	seletividade da cânfora (%)
1	DMF	70	80	91
2	DMA	70	83	94
3	ACN	50	15	83
4	CH ₃ OH	50	14	82

^aCondições de reação: borneol (2,4 mmol); Na₂WO₄ (2,5 mol %); H₂O₂ (2,4 mmol), 4 h.

A eficiência do DMA e DMF foi atribuída ao fato desses solventes exercerem um efeito estabilizador sobre o tetraperoxotungstato, um importante intermediário de reação, detectado e caracterizado por Hida e Nogusa (HIDA & NOGUSA, 2009). Por outro lado, a menor atividade do catalisador em soluções de acetonitrila e em metanol pode ser atribuída à baixa solubilidade do tungstato de sódio nesses solventes.

Vale ressaltar que, nesse trabalho não foi utilizado nenhum aditivo para controlar o pH ou um catalisador de transferência de fase, como previamente descrito na literatura (HIDA & NOGUSA, 2009; NOYORI *et al.*, 2003; SATO *et al.*, 1999; BORTOLINI *et al.*, 1986). O que é vantajoso, pelo fato desse tipo de catalisador apresentar um alto custo e também aditivos como o dihidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4) utilizado para se fazer o controle do pH favorecer reações indesejáveis que comprometem a seletividade da oxidação.

Alguns pesquisadores têm feito propostas sobre o mecanismo dessas reações com base em resultados experimentalmente obtidos (HIDA & NOGUSA, 2009; KAMATA *et al.*, 2007; ISHIMOTO *et al.*, 2012; USUI & SATO, 2003). Em reações de oxidação catalisadas por tungstato de sódio, é comumente descrito que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) primeiro se liga ao centro metálico (etapa 1, **Esquema 2**), gerando assim intermediários tunguistoperoxos, que são as espécies catalíticas ativas.

Deve ser destacado que, em reações de oxidação catalisadas por tungstênio em DMA, até quatro grupos peróxidos podem ser coordenados ao centro metálico gerando o intermediário $\text{Na}_2\text{W}(\text{O}_2)_4$ (HIDA & NOGUSA, 2009). Essa hipótese foi confirmada através da obtenção de espectros no infravermelho (IV-FT). Foram obtidos espectros do catalisador tanto na presença quanto na ausência de peróxido de hidrogênio, que estão mostrados nas **Figuras 1 e 2**. Os espectros no infravermelho também foram obtidos em DMA, porém devido a existência de grande quantidade de bandas de absorção proveniente do solvente, serão discutidos apenas os espectros no infravermelho adquiridos sem solvente.

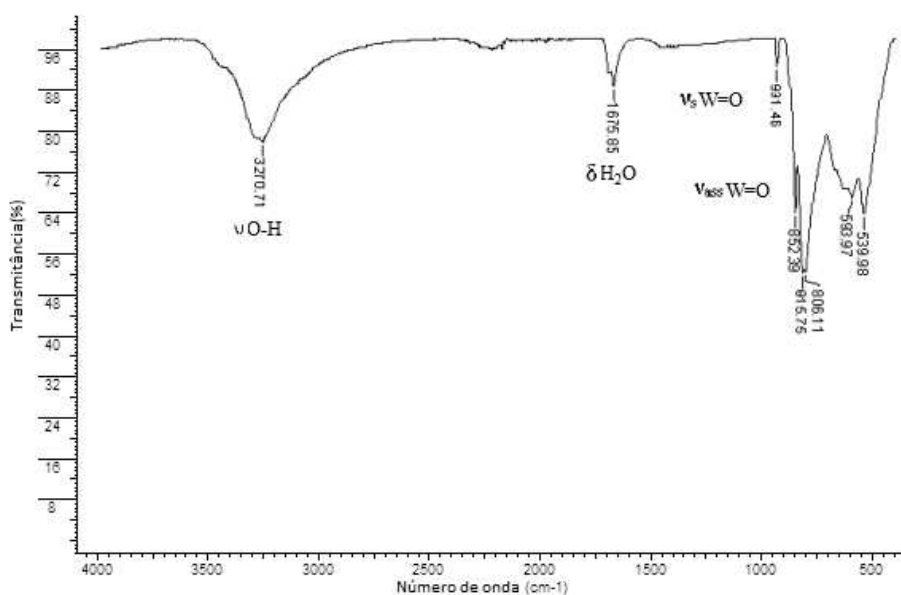


Figura 1. Espectro no infravermelho do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sem peróxido de hidrogênio.

No espectro no infravermelho do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mostrado na **Figura 1**, podem ser observadas as principais bandas de absorção. Nos números de onda 931 e 832 cm^{-1} , estão mostrados os estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente, da ligação $\text{W}=\text{O}$. Além disso, o espectro exibiu também as bandas de absorção características das moléculas de água, sendo em 3270 cm^{-1} o estiramento da ligação $\text{O}-\text{H}$ e em 1675 cm^{-1} corresponde a deformação angular de $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ (HILLMAN *et al.*, 1986).

As outras bandas de absorção típicas dos ânions tungstato foram observadas em baixas frequências (cerca de 815 a 539 cm^{-1}). Encontrou-se bandas de absorção que podem ser atribuídas aos átomos de oxigênio em pontes que pertencem aos grupos tetraedro (WO_4) com ligação simples ou dupla (TH *et al.*, 1968). As bandas existentes entre os números de onda 800

e 950 cm^{-1} estão associadas às vibrações ν_3 e ν_1 do tetraedro (SARAIVA *et al.*, 2013; MILLER & WILKINS, 1952).

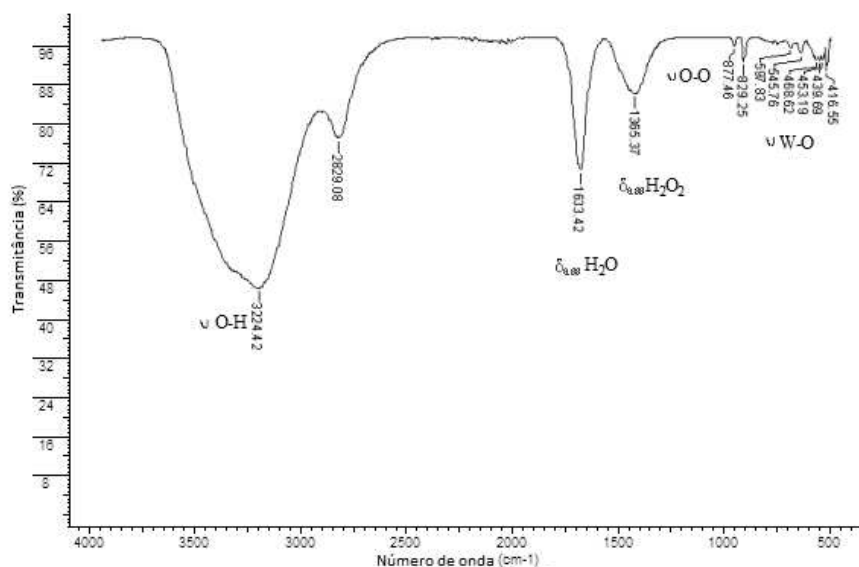
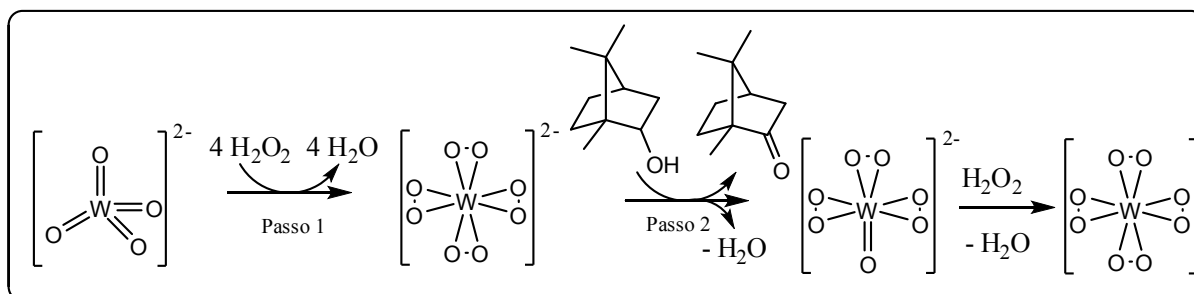


Figura 2. Espectro no infravermelho do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com peróxido de hidrogênio.

Após a análise do espectro no infravermelho do tungstato de sódio em peróxido de hidrogênio, verificou-se que, além das bandas características de absorção da vibração de deformação angular de moléculas de H_2O_2 e H_2O (aproximadamente 1633 e 1365 cm^{-1} , respectivamente), encontrou-se bandas atribuídas as vibrações de estiramento das ligações O-O e W-O (cerca de 877 e 829 cm^{-1} , respectivamente). Como resultado principal foi observado o desaparecimento da banda no número de onda de 931 cm^{-1} , presente no espectro do Na_2WO_4 , como mostrado na **Figura 2**, essa banda é advinda do estiramento simétrico das ligações duplas $\text{W} = \text{O}$ que são típicas do ânion tungstato (PRASAD *et al.*, 2012). Por outro lado, pode ser notada uma mudança nas bandas de absorção em frequências inferiores a 597 cm^{-1} , que devem corresponder as vibrações das ligações simples tungstênio-oxigênio (W-O), essas bandas estão próximas dos dados infravermelhos para complexos peroxotungstato (ISHIMOTO *et al.*, 2012; PRASAD *et al.*, 2012).

Assim, conclui-se que, mesmo sem controle de pH, o complexo tetraperoxotungstato é a espécie cataliticamente ativa nesta reação de oxidação, de forma semelhante à descrita por Hida e Nogusa (2009), como pode ser observado no **Esquema 2** abaixo.



Esquema 2. Proposta para a reação de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 (Adaptado de Hida e Nogusa, 2009).

Como pode ser visto no **Esquema 2**, o intermediário peroxidado possui um centro metálico altamente deficiente em elétrons que pode sofrer ataque nucleofílico da hidroxila do borneol, o que resulta em uma abertura de anel de três membros altamente instável, onde um átomo de hidrogênio será transferido do borneol para o átomo de oxigênio que está ligado ao tungstênio, dando o grupo OOH e alcóxido de bornil. É possível que, nesta etapa, ambos os grupos permaneçam coordenados com o metal. Em oxidações catalisadas por tungstênio, é muito comum a formação desses intermediários com grupos peróxido e/ou alcóxido ligados ao cátion de tungstênio (HIDA & NOGUSA, 2009; SATO *et al.*, 1999; BORTOLONI *et al.*, 1986; KAMATA *et al.*, 2007). No entanto, como não existe nenhuma evidência experimental comprovando que esse passo realmente ocorreu na esfera de coordenação do tungstênio, o mesmo não foi incluído no **Esquema 2**.

No último passo, a eliminação simultânea de água e substrato oxidado geram o ânion tungstato que depois de reagir com um mol de H_2O_2 é novamente peroxidado voltando a participar de mais um ciclo catalítico (**Esquema 2**).

1.4.2 Efeito da razão molar H₂O₂: borneol na oxidação do borneol por H₂O₂ catalisada por Na₂WO₄

O efeito da razão molar H₂O₂: borneol foi primeiramente avaliada nas reações com ausência do catalisador. Na **Figura 3** é apresentado o efeito da razão molar na conversão e seletividade da oxidação do borneol sem o catalisador.

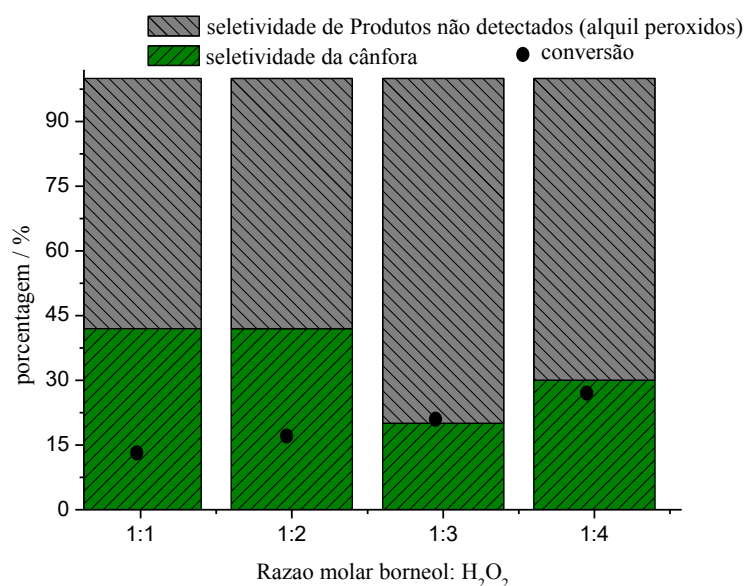
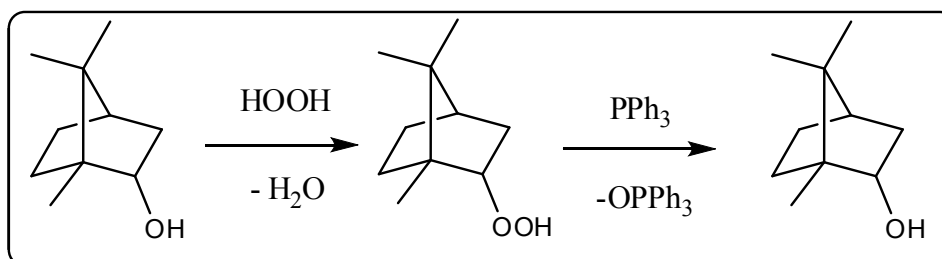


Figura 3. Efeito da razão molar H₂O₂:borneol na conversão e seletividade da oxidação do borneol por H₂O₂ sem presença de catalisador.^a

^a Condições de reação: borneol (2,4 mmol); DMA (10 mL); 2 h; 70 °C.

Na **Figura 3** pode-se observar que uma conversão máxima de 27% foi alcançada nas reações com razão molar 1:4 e sem Na₂WO₄. No entanto, destaca-se o fato de que embora o borneol tenha sido consumido, a quantidade de cânfora formada não era compatível com o consumo do substrato, o que sugere a formação de produtos não detectáveis, e essa formação foi confirmada pelo balanço de massa da reação. É possível que o borneol tenha sido convertido em alquil peróxidos que provavelmente foram submetidos a decomposição térmica no injetor do cromatógrafo a gás e, portanto, não foram detectados (SHULPIN *et al.*, 2010).

Para comprovar essa hipótese, foi realizado um teste proposto por Shulpin *et al.* (2010), que consiste em comparar as intensidades de picos no cromatograma do álcool em amostras com e sem adição de trifenilfosfina (PPh₃). Caso os alquil peróxidos estiverem presentes, haverá um aumento na intensidade do pico do substrato no cromatograma na amostra onde foi adicionada PPh₃, devido à redução dos alquil peróxidos para o álcool, como ilustrado no **Esquema 3**.



Esquema 3. Oxidação do borneol em alquil peróxido seguido de redução com PPh₃ (SHULPIN *et. al.*, 2010; SHULPIN, 2016).

Portanto, foram analisadas duas alíquotas coletadas simultaneamente da corrida catalítica realizada com uma proporção de 1: 4 borneol: H₂O₂ após 2 h de reação. Antes da análise, adicionou-se PPh₃ à uma das alíquotas. As análises do GC mostraram que, a cânfora era minoria em ambas as alíquotas, assim como se encontra descrito na **Figura 3**. No entanto, a alíquota que não foi colocada PPh₃ apresentou o pico do borneol no cromatograma (GC) com uma área inferior à alíquota contendo a fosfina.

Quando na presença de PPh₃, as espécies de alquil peróxido (ROOH), não detectáveis por análise de GC e que são formadas durante a reação, foram reduzidas ao borneol, fazendo com que a área inicial do pico do substrato no cromatograma fosse regenerada e surgisse o pico referente ao óxido da trifenilfosfina, que foi confirmada por análise de GC-MS. A decomposição preferencial das espécies de ROOH para o álcool está de acordo com a literatura (SHULPIN *et al.*, 2010; SHULPIN, 2016). Assim, em reações realizadas na ausência de catalisador, o peróxido de hidrogênio converteu a maior parte do borneol em alquil peróxidos.

Por outro lado, quando as reações foram realizadas na presença de catalisador Na_2WO_4 , o borneol foi preferencialmente convertido em cânfora, atingindo uma seletividade constante superior a 90%, como mostrado na **Figura 4** abaixo, onde tem-se os valores de conversão e seletividade para todas as razões molares avaliadas.

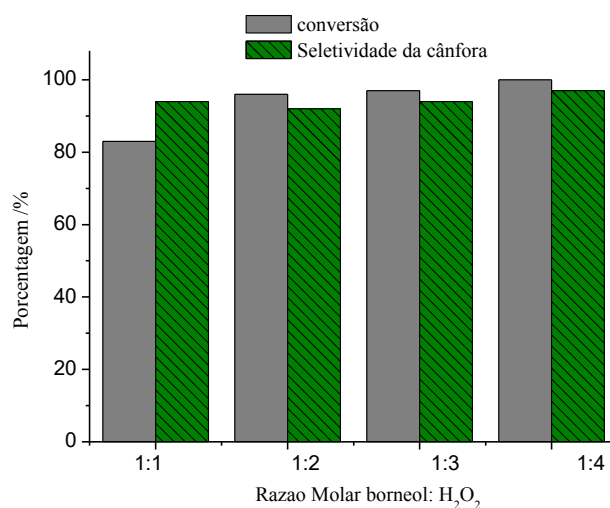


Figura 4. Efeito da razão molar H_2O_2 : borneol na conversão e seletividade de reações de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisadas por Na_2WO_4 .^a

^a Condições de reação: borneol (2,4 mmol); DMA (10 mL); Na_2WO_4 (2,5 mol%); 2 h; 70 °C.

Nessas reações, o balanço de massas foi sempre alcançado. Isso reforça a importância do catalisador de tungstênio, cuja presença melhorou significativamente tanto a conversão das reações quanto a seletividade da cânfora. As análises de GC-MS também mostraram que houve a formação de uma mistura de produtos minoritários, tais como, álcoois de isômeros do borneol, derivados de cânfora. No entanto, a seletividade para essa mistura foi inferior a 10%.

Pode ser observado pelas curvas cinéticas das reações, mostradas na **Figura 5**, que um aumento da quantidade de oxidante de 1: 1 a 1: 2 melhorou a conversão das reações (**Figura 4**). Os valores foram próximos de 100%, indicando a alta eficiência do catalisador.

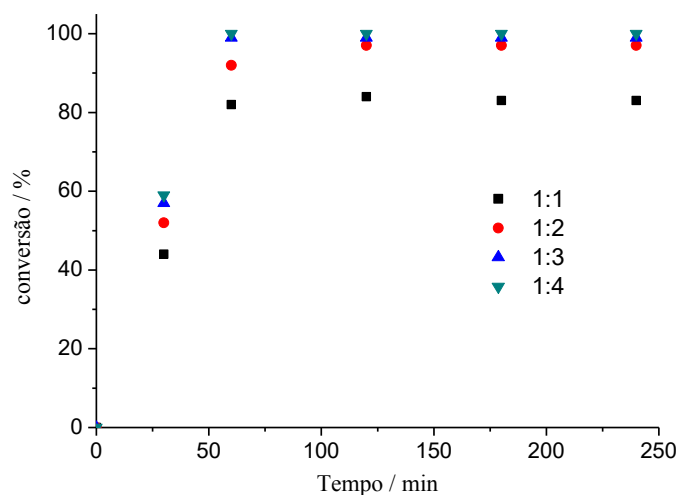


Figura 5. Curvas cinéticas das diferentes razões molares avaliadas nas reações de oxidação do do borneol por H_2O_2 catalisadas por Na_2WO_4 .^a

^a Condições de reação: borneol (2,4 mmol); Na_2WO_4 (2,5 mol%); DMA (10 mL); 4 h; 70 °C.

1.4.3 Efeito da concentração do catalisador (Na_2WO_4) na oxidação do borneol por H_2O_2

Foi realizado um estudo do efeito de diferentes concentrações (0,63; 1,25; 2,50; 5,00 e 7,00 mol%) de tungstato de sódio para determinar a menor concentração que fornece a maior conversão e seletividade dentro do tempo estudado nas reações. A **Figura 6**, mostra as curvas cinéticas para as reações estudadas.

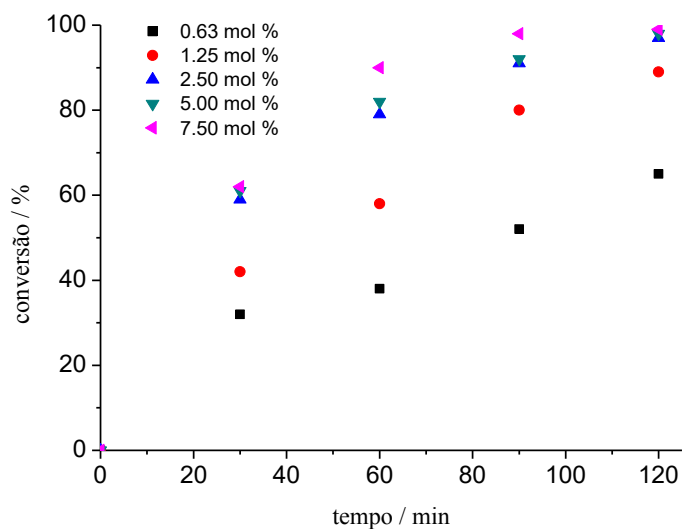


Figura 6. Efeito da concentração do catalisador nas curvas cinéticas da reação de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 .^a

^a Condições de reação: borneol (2,4 mmol); H_2O_2 (4,8 mmol); DMA (10 mL); 70 °C.

As curvas cinéticas mostradas na **Figura 6** revelam que um aumento na concentração do catalisador teve um efeito benéfico na conversão. Isto indica que as reações não atingiram o equilíbrio (até 2,5 mol % de catalisador). Pode-se observar que, no geral com concentrações superiores a 0,63 mol%, a conversão do borneol foi praticamente completa, ou seja, valores próximos ou superiores a 90%.

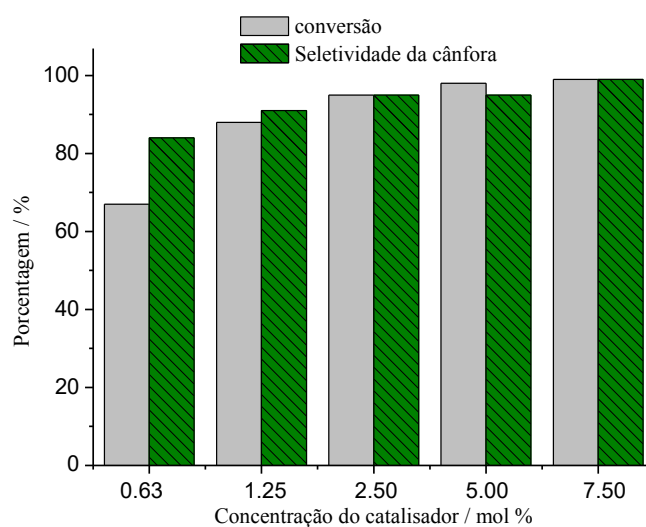


Figura 7. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade da cânfora da reação de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 .^a

^a Condições de reação: borneol (2,4 mmol); H_2O_2 (4,8 mmol); DMA (10 mL); 70 °C.

Na **Figura 7**, nota-se que a partir de valores de concentração do catalisador de 1,25 mol%, a seletividade da cânfora se manteve superior a 90 %.

1.4.4 Efeito da temperatura na oxidação do borneol por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4

A temperatura da reação pode desempenhar um papel importante nas oxidações com peróxido de hidrogênio. Dependendo da temperatura utilizada os intermediários peroxidados podem ser formados, porém permanecem intactos na solução da reação. Esse fato foi observado na reação de oxidação de borneol por H_2O_2 realizada a temperatura ambiente na ausência de catalisador, como pode ser observado na **Figura 8** abaixo.

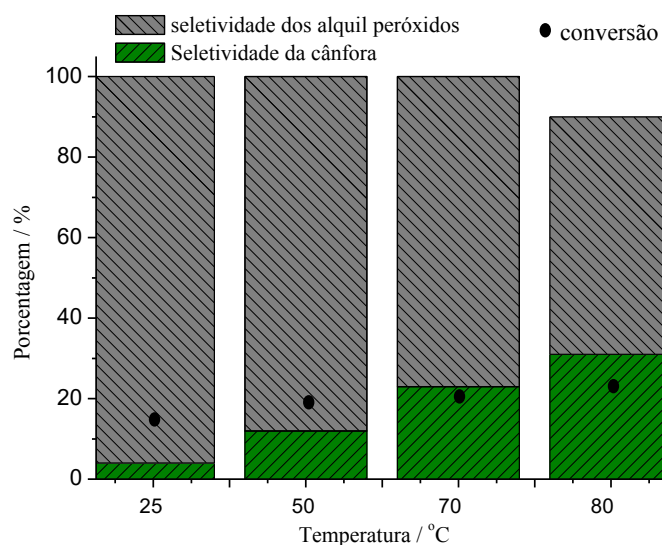


Figura 8. Efeito da temperatura da reação na conversão e seletividade da oxidação do borneol por H_2O_2 sem catalisador.^a

^aCondições de reação: borneol (2,40 mmol); H_2O_2 (4,80 mmol); DMA (10 mL); 2 h.

Além da conversão mais baixa, a reação realizada à temperatura ambiente exibiu uma seletividade da cânfora também mais baixa. Em todas as reações livres de catalisadores, os alquil peróxidos foram os produtos formados preferencialmente (**Figura 8**).

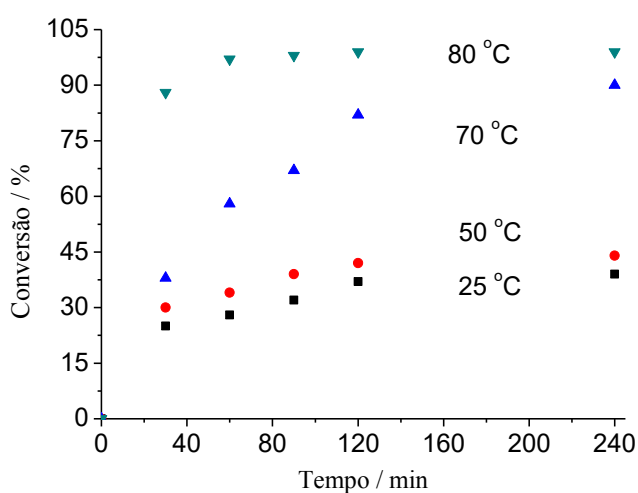


Figura 9. Efeito da temperatura nas curvas cinéticas da reação de oxidação do borneol por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 .^a

^a Condições de reação: borneol (2,4 mmol); H₂O₂ (4,8 mmol); DMA (10 mL); Na₂WO₄ (2,5 mol%)

Por outro lado, como mostrado na **Figura 9**, na presença do catalisador, a conversão do borneol em cânfora foi especialmente favorecida. O aumento da temperatura resultou em um consequente aumento da conversão e da seletividade.

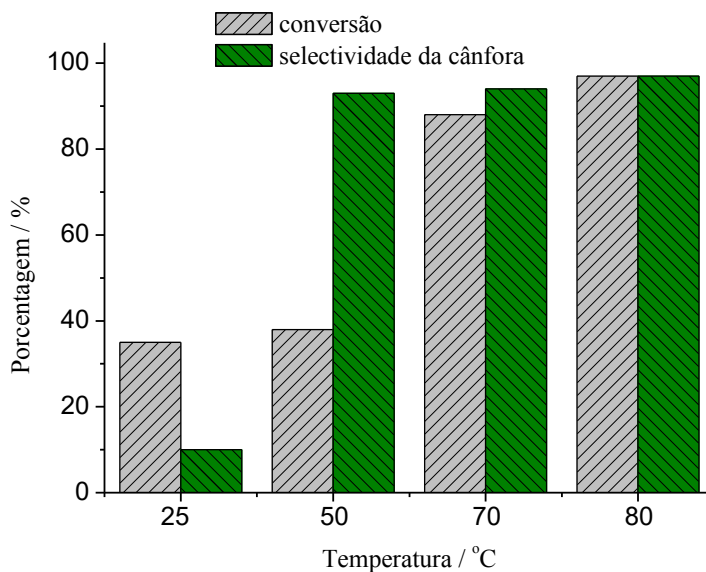


Figura 10. Efeito da temperatura na conversão e seletividade da cânfora da reação de oxidação do borneol por H₂O₂ catalisada por Na₂WO₄ ^a

^aCondições de reação: borneol (2,4 mmol); H₂O₂ (4,8 mmol); DMA (10 mL); Na₂WO₄ (2,5 mol%).

Pode-se observar na **Figura 10**, que quando as reações foram realizadas em temperaturas iguais ou superiores a 50 °C, os intermediários alquil peróxidos foram decompostos pelo catalisador, resultando na formação seletiva de cânfora.

1.4.5 Reação de oxidação de álcoois terpênicos e benzílico por H₂O₂ catalisada por Na₂WO₄

A presença de ligações duplas na estrutura dos álcoois terpênicos, além de ter possibilidade de reações de rearranjo da cadeia carbônica pode também afetar a seletividade das reações de oxidação. Quando a oxidação prossegue através da via homolítica o controle se torna mais

difícil, pois os radicais intermediários são formados devido à presença de oxidante peróxido (MIMOUN, 1986).

Como o borneol é um álcool saturado, foram selecionados também álcoois terpênicos insaturados para testar a eficiência do sistema catalítico assim como o álcool benzílico, que foi adicionado com a intenção de comparação, pois ele é um substrato amplamente estudado. Para que a eficiência do sistema fosse testada, realizou-se as reações com os demais álcoois sob as condições ótimas estabelecidas para borneol.

Na **Figura 11** abaixo, temos as estruturas dos álcoois utilizados.

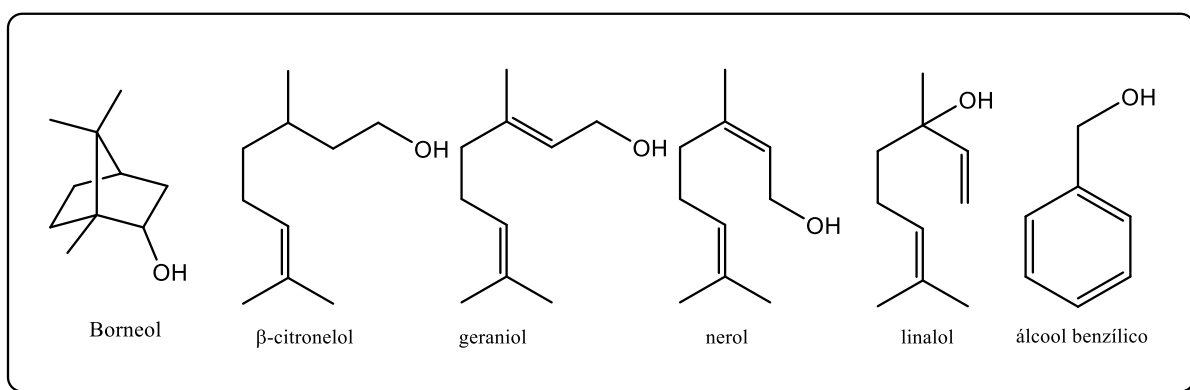


Figura 11. Estrutura dos álcoois.

Em geral, a reatividade dos álcoois primários é maior do que a dos secundários, enquanto os álcoois terciários não são reativos. Entretanto, duplas ligações também podem ser oxidadas, por isso, mesmo sendo um álcool terciário o linalol foi incluído nesse trabalho, como pode ser observado na **Figura 11**. No entanto, como mostrado na curva cinética (**Figura 12**), este foi o menos reativo apresentando uma conversão muito baixa.

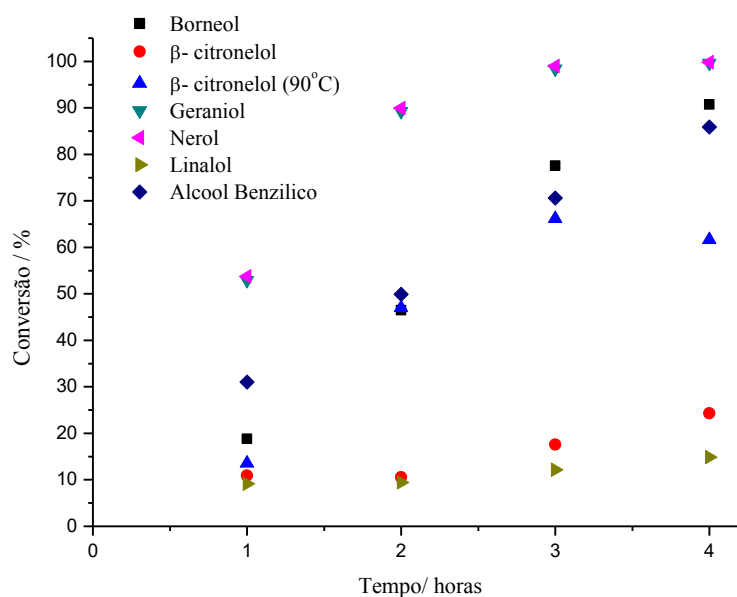


Figura 12. Curvas cinéticas das reações de oxidação dos álcoois terpênicos por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 .^a

^aCondições de reação: borneol (2,4 mmol); H_2O_2 (4,8 mmol); DMA (10 mL); Na_2WO_4 (2,5 mol%)

Em termos de conversão, o comportamento dos álcoois foi o seguinte; geraniol e nerol que são álcoois primários alifáticos foram mais reativos do que o borneol, um álcool secundário saturado. Este resultado está de acordo com a literatura (CARARI & DA SILVA, 2012). E o álcool benzílico, um álcool primário aromático, se apresentou menos reativo que os álcoois primários alifáticos. O que era esperado, já que compostos aromáticos são mais estabilizados, ou seja, menos reativos.

Por outro lado, o β -citronelol, um álcool primário, foi menos reativo que o borneol, um álcool secundário saturado, mesmo quando a reação do β -citronelol foi realizada à uma temperatura mais alta (90 °C). Essa maior reatividade do borneol, pode ser pelo fato que, a alta rigidez do esqueleto de carbono do borneol favorece a formação de intermediário alcoxi-tungstênio, formado durante o passo da remoção do átomo de hidrogênio do grupo hidroxila.

Na **Figura 13**, está a relação das seletividades dos produtos das reações de oxidação dos álcoois terpênicos.

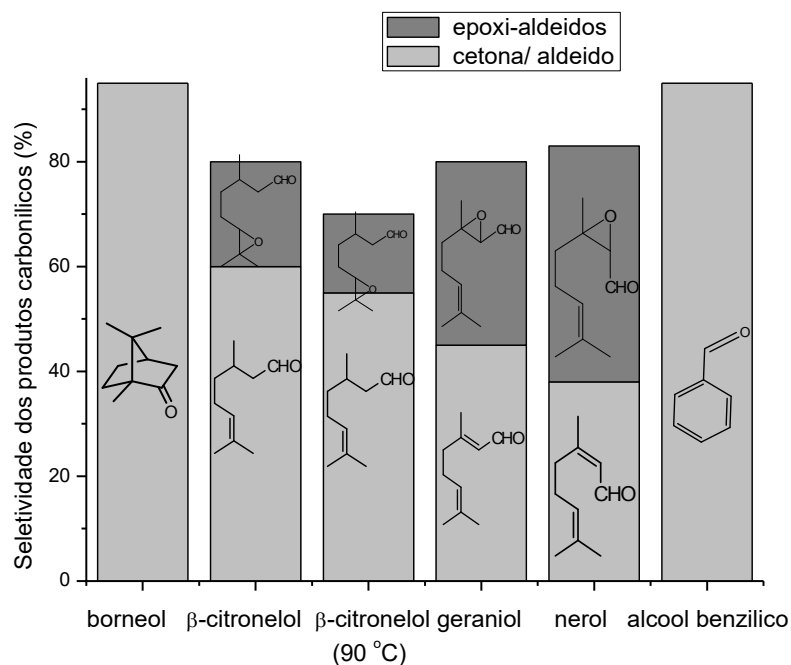


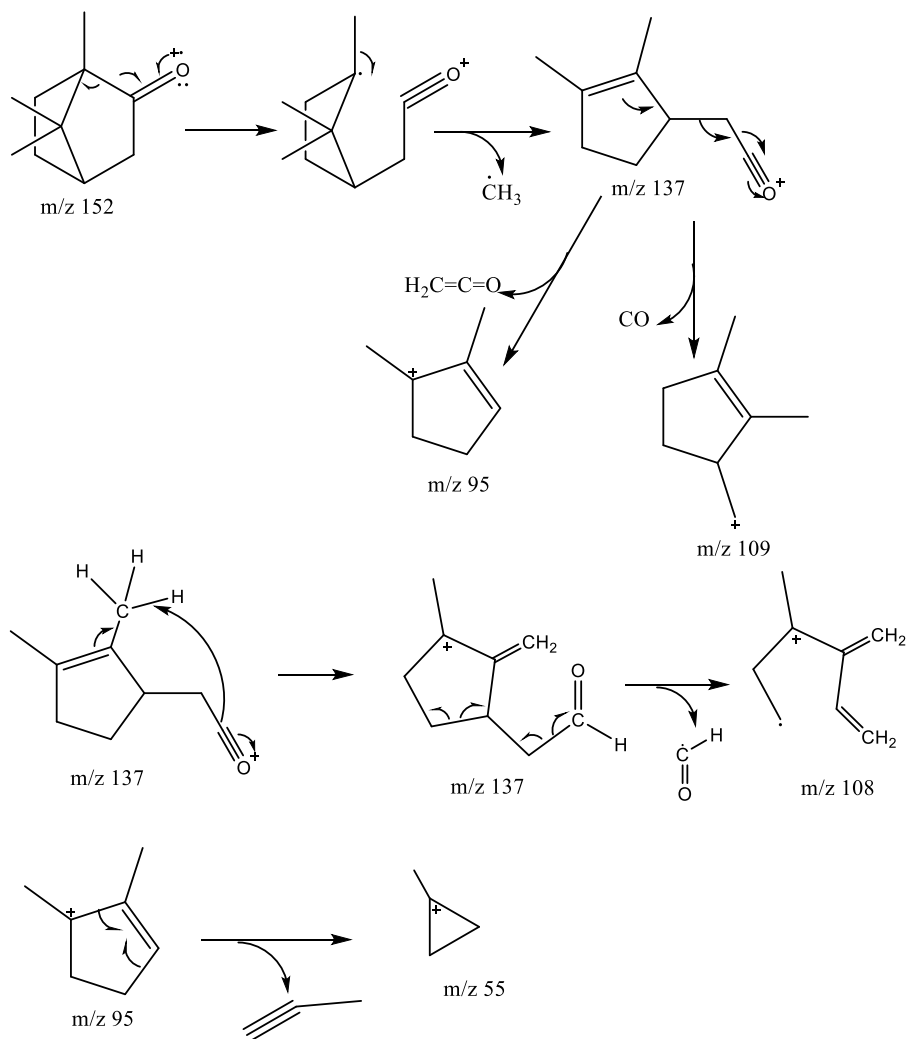
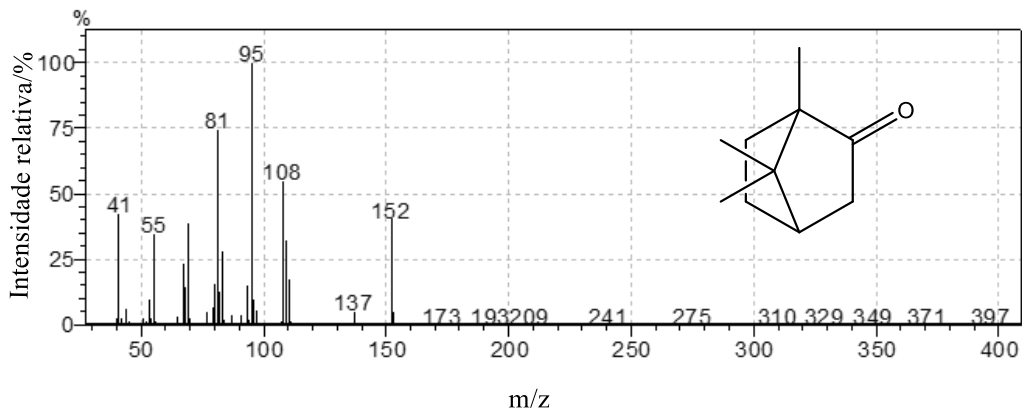
Figura 13. Seletividade dos produtos das reações de oxidação dos álcoois terpênicos por H_2O_2 catalisada por Na_2WO_4 .^a

^aCondições da reação: álcool (2.40 mmol); Na_2WO_4 (1.25 mol %); H_2O_2 (4.80 mmol).

Como pode ser observado na **Figura 13**, para os álcoois insaturados houve a formação de epóxidos, como já era esperado, pois as ligações duplas na estrutura dos álcoois terpênicos eram outro sítio ativo para que ocorresse a oxidação. Em todos os casos, os aldeídos insaturados formados foram submetidos a epóximação posterior. No entanto, uma alta seletividade combinada para produtos carbonílicos (aldeídos e epoxi-aldeídos) perto de 90% foi alcançado nas reações de oxidação de β-citronelol, geraniol e nerol. Para o álcool benzílico foi obtida uma seletividade elevada (> 90%) na formação do benzaldeído.

Todos os aldeídos e a cetona formados foram identificados pela análise em GC-MS. No **Esquema 4** temos o espectro de massas da cânfora assim como a proposta mecanística da

fragmentação de seus principais picos. No **anexo 1** encontra-se os espectros de massas dos demais produtos.



Esquema 4. Espectro de massas e proposta mecanística de fragmentação para a cânfora.

No espectro de massas (**Esquema 4**) foi observado o pico referente ao íon molecular em m/z 152. O pico base pôde ser visto em m/z 95, assim como outros fragmentos estáveis foram visualizados em m/z 137, 108, 109, e 55. As propostas mecanísticas para fragmentação de todos os picos anteriormente citados se encontra no **Esquema 4**.

1.5 CONCLUSÃO

Neste primeiro capítulo, foi desenvolvido um sistema catalítico para oxidação de álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio em DMA em que o catalisador é o tungstato de sódio. Este sistema $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{DMA}$ transformou os substratos terpênicos em compostos carbonilados com altos rendimentos sem ser necessário o uso de aditivos como controladores de pH ou catalisadores de transferência de fase.

Os álcoois alifáticos primários (geraniol e nerol) foram os que apresentaram uma maior reatividade seguido pelo álcool secundário (borneol) foi eficientemente convertido na cânfora. Já o linalol (álcool terciário insaturado) não forneceu derivados de oxidação.

Espectros no infravermelho confirmaram que $\text{Na}_2\text{W}(\text{O}_2)_4$ é a espécie catalítica ativa. As reações além de apresentarem altos valores de conversões também se mostrou muito seletiva através do uso de oxidantes não poluentes e ambientalmente amigável. Espectros de massas confirmaram a formação de todos compostos obtidos.

CAPÍTULO 2

Esterificação oxidativa do benzaldeído e oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio catalisada por sais de Pd(II)

2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 Aspectos Gerais

A oxidação de álcoois é de extrema importância na indústria, especialmente na indústria de química fina. A obtenção de aldeídos e cetonas se torna importante pelo fato de serem intermediários valiosos na indústria química, no entanto, esse processo envolve o uso de reagentes tóxicos e preocupações ambientais vem fazendo com que essas rotas sejam repensadas e modificadas (WANG *et al.*, 2016; MIEDZIAK *et al.*, 2011; ZHENG *et al.*, 2017).

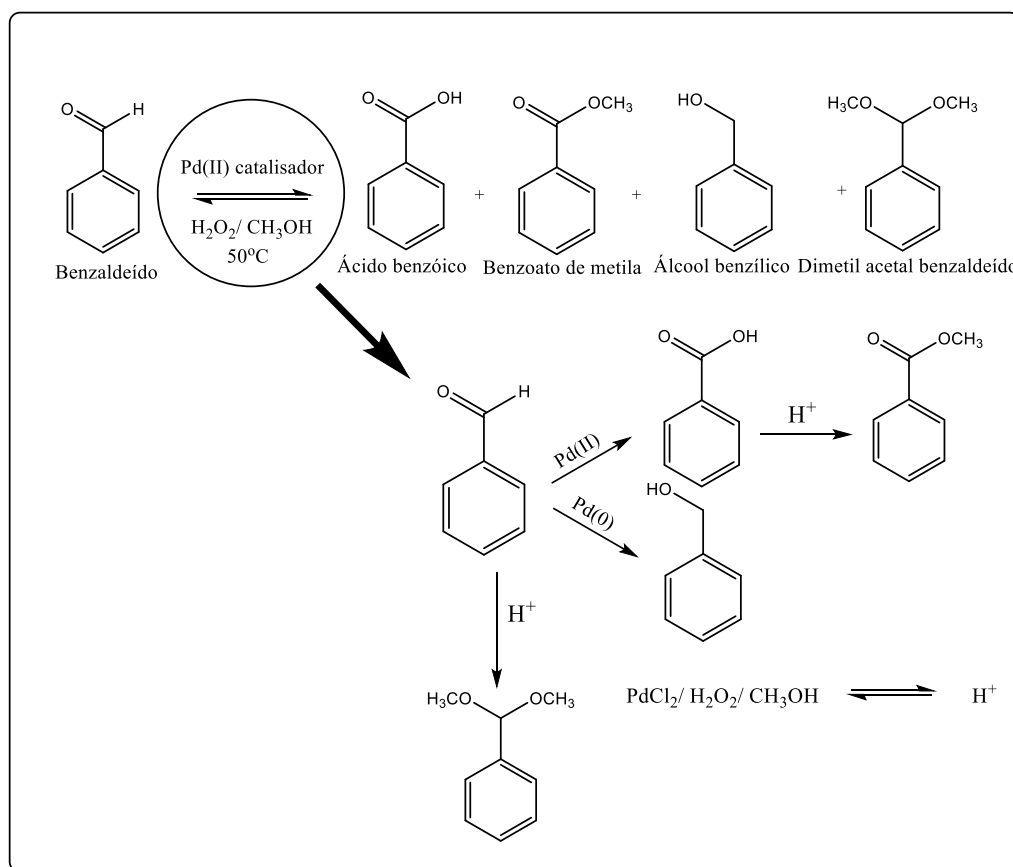
A esterificação é uma das reações mais importantes e fundamentais da síntese orgânica. Embora vários métodos tenham sido explorados, a esterificação até o momento ocorre entre os derivados dos ácidos carboxílicos e os álcoois, o que exige prévia oxidação do aldeído para ácido carboxílico, envolvendo várias etapas e tendo produção de subprodutos tóxicos. No entanto, a conversão direta de aldeídos em ésteres é uma alternativa valiosa e vem chamando bastante a atenção (HEROPOULOS & VILLALONGA-BARBER, 2011; LUO *et al.*, 2011; YOO & LI, 2007; LIU *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2015; BIAJOLI *et al.*, 2017).

A produção de ácido benzóico e seus ésteres despertaram a atenção, pois têm sido amplamente utilizados como matéria-prima para a produção industrial de fibras, cosméticos, plastificantes, corantes (ILYAS & SADIQ, 2009; CHUMBHALE *et al.*, 2005). O ácido benzóico tem sido produzido industrialmente através da oxidação de tolueno em fase líquida ou vapor a altas temperaturas, em um processo que consome oxidante ambientalmente hostil, que é caro e gera metal como resíduo, além disso, são alcançados baixos rendimentos (DASH *et al.*, 2009; SEDELMEIER *et al.*, 2010).

A reação de acetalização pode ser utilizada para proteção dos grupos carbonila na presença de outros grupos funcionais durante a manipulação de moléculas orgânicas multifuncionais. Além do seu uso como grupos de proteção, muitos dos acetais possuem

aplicações diretas como fragrâncias, em cosméticos, aditivos para alimentos e bebidas, produtos farmacêuticos e detergentes. A obtenção de acetais se dá em meio ácido, sendo utilizados ácidos de Bronsted como catalisador, o que causa geração de resíduos durante as etapas de purificação de produtos e neutralização de catalisadores ácidos, além de serem altamente corrosivos tornando o processo nocivo ao meio ambiente (CLIMENT *et al.*, 2002; DA SILVA & TEIXEIRA, 2018).

Neste capítulo serão estudadas reações de oxidação catalisada por sais de paládio(II) (**Esquema 5**), onde este catalisador se mostrou bastante versátil atuando também em reações de redução e como principal agente para a obtenção de íons H^+ responsáveis por catalisar reações de acetalização e esterificação.



Esquema 5. Representação das reações promovidas pelo sistema Pd(II)/ H_2O_2 /MeOH.

2.1.2 Benzaldeído

O benzaldeído é o aldeído aromático mais simples e possui um grupo carbonila bastante reativo, sendo um reagente largamente utilizado nas indústrias de corantes, farmacêutica, de perfumarias, além de ser um importante intermediário de sínteses (ZHENG *et al.*, 2017).

Esse aldeído aromático é encontrado em amêndoas e cerejas. Sua obtenção sintética pode ocorrer através da oxidação do tolueno, o que envolve a formação de co-produtos bem como o uso de reagentes tóxicos e corrosivos como cromato, permanganato e peroxiácidos. Porém, preocupações ambientais estão fazendo com que oxidantes menos agressivos sejam utilizados em seus processos de obtenção (MIEDZIAK *et al.*, 2011; ZHENG *et al.*, 2017).

Em termos industriais, o benzaldeído é produzido através da oxidação do tolueno. Essa oxidação pode se dar através do uso de oxidantes como dióxido de manganês em ácido sulfúrico, óxido de cromo (IV) entre outros. Outros processos de obtenção do benzaldeído, porém com pouca importância para a indústria são: reação do benzeno com monóxido de carbono e hidrólise do cloreto de benzila (BRÜHNE & WRIGHT, 2000).

Várias pesquisas têm sido feitas com relação à oxidação de álcool benzílico para obtenção do benzaldeído e testados diversos sistemas catalíticos, onde podemos citar, uso de nanopartículas de ouro-paládio suportadas, íons tungstato usando peróxido de hidrogênio como oxidante, nanopartículas de cobre e ouro suportadas em alumina e também o uso de polioxometalatos (SANKAR *et al.*, 2011; MIEDIZIAK *et al.*, 2011; KAWAMURA *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2017; KARIMI *et al.*, 2014; NDOLOMINGO & MEIJBOOM, 2017; FARSANI & YADOLLAHI, 2014).

2.1.3 *Álcool benzílico*

O álcool benzílico é um composto orgânico levemente solúvel em água e miscível em etanol, éter e clorofórmio. Ele pode ser produzido naturalmente por plantas e existe em muitos óleos essenciais. É comumente utilizado como solvente, anestésico local, além de ser um precursor de uma variedade de éteres na indústria. No campo de cuidados com a saúde, é frequentemente adicionado às soluções de medicação intravenosa como conservante por causa de suas propriedades bacteriostáticas e antipuríticas (ANVISA; GERSHANIK *et al.*, 1982; CAI *et al.*, 2014).

Esse álcool é um dos substratos mais amplamente estudados. Na literatura, muitos pesquisadores relatam a oxidação do álcool benzílico utilizando uma variedade de sistemas catalíticos, como também reações de esterificação do glicerol com esse álcool aromático (SANKAR *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2016; MIEDIZIAK *et al.*, 2011; KAWAMURA *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2017; FARSANI & YADOLLAHI, 2014; AL-RIFAI *et al.*, 2016; KARIMI *et al.*, 2014; MOTA *et al.*, 2009).

2.1.4 *Catalisadores de paládio*

O paládio é um metal de transição nobre, encontrado em minérios de cobre e níquel. Quando combinado exibe estados de oxidação 0, +1, +2 e +4. Esse metal pode ser utilizado em conversores catalíticos de automóveis, manufaturas de jóias, tratamento dentários, em compostos para tratamento antitumoral e como catalisador (SILVA & GUERRA, 2011).

Como catalisador, os compostos de paládios são amplamente utilizados em sínteses orgânicas devido a sua versatilidade. A espécie Pd(0) é capaz de catalisar reações de hidrogenação e de acoplamento carbono-carbono e a espécie Pd(II) catalisa reações de oxidação (WU & JIANG, 2012; SIGMAN & SCHUTLZ, 2004; SUN *et al.*, 2016).

Desde a descoberta da oxidação do etileno à acetaldeído pelo Pd(II), esse metal de transição vem sendo utilizado na química moderna e provocando mudanças importantes, principalmente em síntese orgânica ((PHILLIPS, 1894; SMIDT *et al.*, 1962; TROST e FLEMING, 1992; HOSOKAWA & MURAHASJI, 1990). Originalmente a oxidação do etileno é conhecida como “processo Wacker” e é um dos primeiros processos catalíticos industriais que se utiliza da catálise homogênea.

As reações catalisadas por complexos de paládio tradicionalmente necessitam de oxidantes estequiométricos secundários que consistem em reagentes orgânicos como benzoquinona ou sais de metais de transição como CuCl_2 ou LiNO_3 (SILVA e GOUSVSKAYA, 2001). Isto leva a um aumento da complexidade da reação, reduz a economia atômica e dificulta a separação dos produtos.

Esforços tem sido desenvolvidos com o intuito de substituir estes sistemas catalíticos baseados em reoxidantes metálicos por outros sistemas mais simples. Como exemplo, ligantes nitrogenados como piridina, esparteína ou trietilamina tem sido utilizados em reações de oxidação de álcoois com oxigênio molecular e evitando a desativação do catalisador, impedindo que o Pd(II) reduza e precipite na forma de Pd(0) (CARARI & DA SILVA, 2012; STEINHOFF *et al.*, 2004; NISHIMURA *et al.*, 1998).

Embora o paládio seja um catalisador ativo em oxidações em fase homogênea, seu uso na forma suportada tem se mostrado pouco eficiente devido a problemas de lixiviamento e desativação. Entretanto, alguns catalisadores de paládio na forma de nanopartículas têm mostrado ser estáveis e ativos em reações de oxidação de álcoois. (CHOLDHARY *et al.*, 2005; DELL’ANNA *et al.*, 2014; MIRZA-AGHAYAN *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2014; VERMA *et al.*, 2015; YAN *et al.*, 2014). Todavia, geralmente, elevadas pressões de oxigênio (2-10 atm) tem sido necessária para que as reações sejam cineticamente favoráveis.

2.1.5 Reações de oxidação com peróxido de hidrogênio catalisadas por paládio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um oxidante de baixo custo e ambientalmente amigável, pois gera somente água como subproduto, sendo então classificado como um oxidante “verde”. Ele é um líquido incolor completamente miscível em água, suas soluções aquosas podem ser altamente concentradas ($> 65\%$ m/m); é solúvel em uma variedade de solventes orgânicos. O peróxido de hidrogênio não forma mistura azeotrópica com a água e podem ser completamente separados por destilação. É utilizado em processos industriais como branqueamento de celulose, tratamento de águas residuais e efluentes na indústria têxtil, além de ser compatível com diversos catalisadores metálicos (CAMPOS-MARTIN *et al.*, 2006; JONES, 1999).

Quando comparado ao oxigênio molecular, um outro oxidante verde também utilizado em reações de oxidações catalisadas por Pd(II), o peróxido de hidrogênio apresenta a vantagem especial de ser capaz de reoxidar o Pd(0) para Pd(II) em condições cineticamente favoráveis. Isto evita o uso de reoxidantes metálicos auxiliares como compostos sais nitrogenados ou CuCl_2 , simplificando o processo, reduzindo seu custo e evitando reações paralelas provocada pelos sais tais como a adição nucleofílica dos ânions cloreto ou nitrato aos substratos olefínicos.

O H_2O_2 tem se mostrado eficiente em reações de oxidação de álcoois, seja elas catalisadas por Pd(II) (LIU *et al.*, 2008; CARARI & DA SILVA, 2012; DA SILVA & VILLARREAL, 2017), ou com o uso de catalisadores heterogêneos (MENATI *et al.*, 2016; YAMAGUCHI *et al.*, 2018; FARSANI & YADOLLAHI, 2014; LU *et al.*, 2013).

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo Geral

Esse capítulo teve como objetivo principal desenvolver sistemas catalíticos para oxidação do álcool benzílico (catalisada por sais de Pd(II)), assim como a esterificação oxidativa do benzaldeído (catalisada por sais de Pd(II)). O peróxido de hidrogênio foi utilizado como oxidante final, e fez-se uso de solventes tanto próticos como apróticos, visando a obtenção de produtos oxigenados de maneira mais racional, seletiva e com um menor impacto ao ambiente.

2.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a atividade de sais de Pd(II) em reações de esterificação oxidativa do benzaldeído;
- ✓ Avaliar os efeitos das variáveis da reação, tais como, natureza e concentração do sal de Pd(II), concentração do oxidante, temperatura e natureza do álcool, na conversão e seletividade das reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por Pd(II);
- ✓ Identificar os produtos obtidos nessas reações por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).
- ✓ Avaliar a atividade de sais de Pd(II) em reações de oxidação do álcool benzílico usando acetonitrila (ACN) como solvente;
- ✓ Avaliar os efeitos das variáveis da reação, tais como, natureza e concentração do sal de Pd(II), concentração do oxidante, temperatura e natureza do solvente, na conversão e seletividade das reações de oxidação do álcool benzílico catalisada por sais de Pd(II);

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Reagentes e solventes

Para a realização deste trabalho, todos os reagentes e solventes foram adquiridos de fontes comerciais pela Sigma-Aldric. Os reagentes: benzaldeído, peróxido de hidrogênio (35% v/v), cloreto de paládio(II) (99% m/m), acetato de paládio(II) (98% m/m), acetilacetonato de paládio(II) (98% m/m), trifluoroacetato de paládio(II) (97% m/m). Os solventes: tolueno, dimetilacetamida (DMA), dimetilformamida (DMF), metanol, acetonitrila, etanol, propan-2-ol, propan-1-ol, butan-1-ol tinham 99% m/m e foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

2.3.2 Testes catalíticos

As reações foram realizadas em um reator de vidro tritubulado de 25 mL com septo de amostragem acoplado a um condensador, em banho termostaticado sob agitação magnética à pressão atmosférica.

De maneira padrão, as reações foram preparadas dissolvendo o substrato no solvente apropriado e, em seguida, adicionou-se o catalisador. Por fim, adicionou-se o oxidante (H_2O_2) na concentração pré-estabelecida e a reação foi iniciada, colhendo alíquotas de tempos em tempos que foram analisadas por cromatografia gasosa. Foi realizada também reações onde nenhuma quantidade de catalisador foi adicionada, essas foram chamadas “branco”, e foram realizadas nas mesmas condições supracitadas.

Os catalisadores utilizados nesse trabalho foram: cloreto de paládio(II), acetato de paládio(II), acetilacetonato de paládio(II), trifluoroacetato de paládio(II).

Os estudos catalíticos foram conduzidos através da variação da natureza e concentração do catalisador, a concentração do oxidante, a temperatura e o álcool.

2.3.3 Instrumentação

Para análise das alíquotas das reações foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo Shimadzu CG-2010 plus, equipado com coluna capilar Carbowax 20 M (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e detector de ionização em chama (FID) e auto-injeção, sendo injetado um volume de 0,4 µL de amostra.

As reações tiveram a seguinte condição de análise: rampa de temperatura começando em 80 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/mim; temperatura final de 260 °C; temperatura do injetor de 250 °C; temperatura do detector de 280 °C, o gás de arraste é o hidrogênio (H₂).

A identificação dos produtos das reações foi feita através da análise em um cromatógrafo a gás, Shimadzu GC 17 operando nas mesmas condições citadas para o GC-FID, acoplado à um espectrômetro de massas, Shimadzu MS-QP 5050A operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV. Os compostos foram identificados através da comparação de seus tempos de retenção e padrão de fragmentação com o banco de dados do aparelho.

2.3.4 Monitoramento cinético das reações

O monitoramento da reação foi realizado pela da retirada de alíquotas de 1,5 mL periodicamente com o auxílio de uma seringa durante o tempo de processamento da reação, essas alíquotas foram armazenadas em frascos de vidro de 2 mL (*vials*) e analisadas por cromatografia gasosa.

2.3.5 Cálculos de conversão e seletividade

Os cálculos de conversão foram realizados empregando as áreas dos picos do substrato e dos produtos mostrados no cromatograma, conforme **equação 3** mostrada a seguir:

$$\% \text{ conversão} = \left(\frac{A_0 - A_s}{A_0} \right) \times 100$$

Equação 3

Onde A_0 : área inicial do substrato;

A_{sub} : área do pico do substrato existente no cromatograma.

A seletividade dos produtos formados nas reações foi calculada pelo uso da seguinte equação:

$$\%Seletividade = \left(\frac{A_{pi}}{\sum A_p} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde A_{pi} : é a área do pico do produto de interesse no cromatograma e;

$\sum A_p$: é o somatório das áreas dos picos de todos produtos formados na reação.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Esterificação oxidativa do benzaldeído com peróxido de hidrogênio catalisada por sais de Pd(II)

2.4.1.1 Efeito da natureza do sal de Pd(II) na esterificação oxidativa do benzaldeído

Para avaliar o efeito da natureza dos sais de paládio nas reações de esterificação oxidativa do benzaldeído, foram avaliados os seguintes catalisadores a fim de selecionar o sal de paládio mais ativo: Cloreto de paládio(II) (PdCl_2); acetato de paládio(II) ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$); trifluoroacetato de paládio(II) ($\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$) e acetilacetonato de paládio(II) ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$). Essa avaliação foi feita seguindo as condições descritas a seguir: sal de paládio (2,5 mol%); benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30 mmol); metanol (MeOH) (6,45 mL); temperatura 50 °C e em um tempo de reação de 4 horas. É importante saber que as condições de reação não foram otimizadas para alcançar a máxima conversão ou alta seletividade de produtos desejados.

Nesse estudo inicial, teve-se que o sistema Pd(II)/MeOH/ H_2O_2 promoveu a conversão do benzaldeído em quatro produtos diferentes, sendo eles: ácido benzóico (**1a**), benzoato de metila (**1b**), álcool benzílico (**1c**) e o dimetilacetalbenzaldeído (**1d**), tem-se o resumo da reação no **Esquema 6**. Mostrado na **Figura 14**, tem-se o cromatograma para a reação catalisada pelo PdCl_2 , que se mostrou o catalisador mais ativo. Era esperado a obtenção do ácido benzóico e do benzoato de metila, provenientes da oxidação e esterificação do benzaldeído. Porém, pode-se notar a formação também do álcool benzílico que é produto da redução do benzaldeído assim como um produto proveniente da acetalização do substrato.

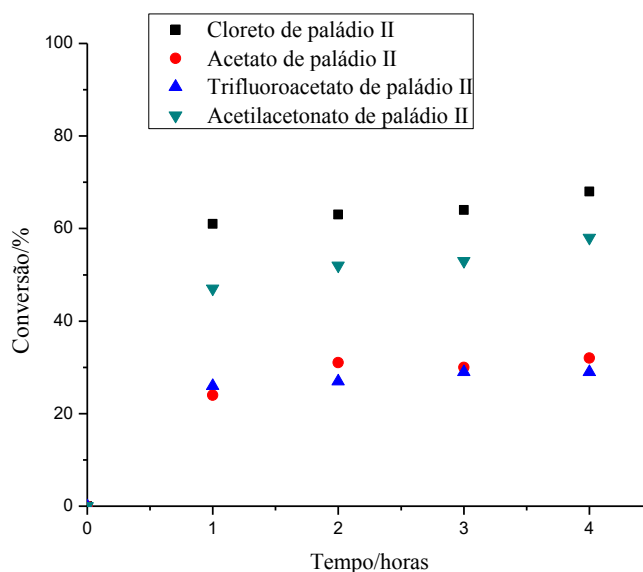


Figura 15. Curvas cinéticas das reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisada por diferentes sais de paládio (II).^a

^a Condições da reação: sal de paládio (2,5 mol%); benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (30 mmol); metanol (MeOH) (6,45 mL); à temperatura de 50 °C

Quando as reações foram processadas na presença dos sais, PdCl₂ e o (Pd(C₅H₇O₂)₂), apresentaram maiores valores de conversão, chegando a 68% o PdCl₂ e 58 % para o (Pd(C₅H₇O₂)₂).

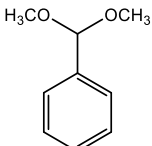
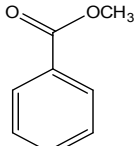
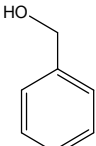
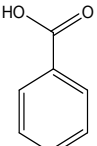
Constata-se ainda que os sais Pd(CH₃COO)₂ e Pd(CF₃COO)₂ apresentaram a menor atividade para essa reação, já que seus valores de conversão são baixos (32% e 29% respectivamente), mostrando assim que, os catalisadores de paládio com os ligantes mais fortes foram os menos ativos, provavelmente, devido à menor labilidade dos mesmos.

O melhor resultado encontrado foi para o PdCl₂, e esse pode ser explicado pela labilidade do ânion ligado ao paládio e também pelo fato de o cloreto ser um ligante doador de densidade eletrônica, fazendo com que o ambiente ao redor do paládio seja mais rico em elétrons

e assim sua energia de ligação menor, constituindo um catalisador mais ativo, como observado no estudo de estrutura-atividade de compostos de paládio realizado por Paul e Clark, 2004.

Para todos os catalisadores testados o padrão dos produtos formados ((dimetóximetil)benzeno, benzoato de metila, álcool benzílico e ácido benzoico) foi o mesmo, não havendo variações no tipo de produto, apenas nas quantidades, como pode ser observado na **Tabela 2**.

Tabela 2. Conversões e seletividades para as reações com diferentes catalisadores de paládio(II).

Sal de paládio (II)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
		(dimetóximetil)benzeno 	benzoato de metila 	álcool benzílico 	ácido benzoico 
PdCl ₂	68	3	30	18	49
Pd(CH ₃ COO) ₂	32	10	21	22	47
Pd(CF ₃ COO) ₂	29	8	40	25	27
Pd(C ₃ H ₇ O ₂) ₂	58	5	25	22	48
Branco	15	29	39	0	32

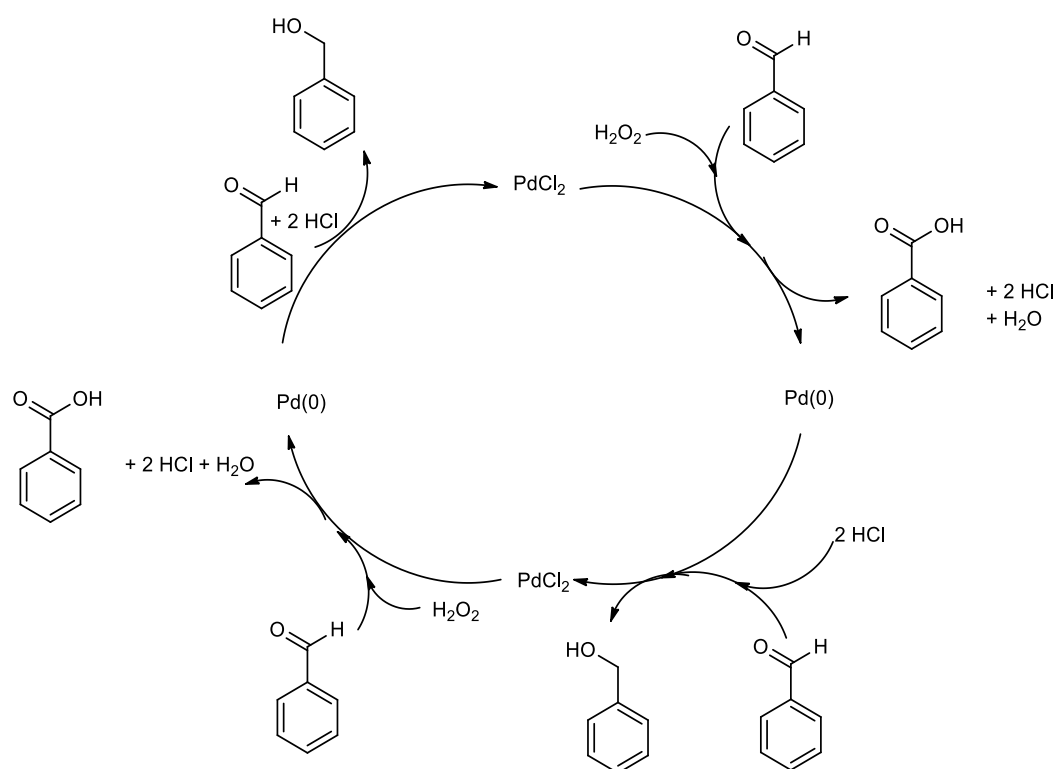
Ao analisar os produtos da reação (**Tabela 2**), nos deparamos com compostos advindos de mais três tipos de reações diferentes além do produto de oxidação (ácido benzoico), que era o de maior certeza de ser formado e do qual tivemos seletividades próximas do 50%, se tratando de reações com os catalisadores mais ativos. Além da formação dos produtos cujas reações foram catalisadas por espécies de paládio, ácido benzoico (oxidação catalisada por Pd(II)) e álcool benzílico (redução catalisada por Pd(0)), observou-se a formação do

(dimetóximetil)benzeno, um produto de acetalização e do benzoato de metila formado por reação de esterificação. Ambas reações são catalisadas por ácido.

Com uma maior eficiência encontrada para o PdCl₂, como pode-se observar na **Tabela 2**, chegando a valores de conversão de 68%, a partir desse ponto seguiremos analisando a formação dos diferentes produtos pelos diferentes tipos de reação para o sistema catalítico PdCl₂/H₂O₂/MeOH.

❖ **A formação dos produtos catalisados pelas espécies de paládio**

Já é bem conhecida a capacidade de catalisadores de paládio promoverem reações de oxidação, bem como reações de redução, introdução de átomos de oxigênio ou hidrogênio em substratos orgânicos, como álcoois e olefinas (DA SILVA *et al.*, 2009; DA SILVA & BERLINI, 2016). Em especial, substratos como o benzaldeído podem ser potencialmente convertidos em produtos de oxidação (isto é, ácido benzóico) e derivados de redução (isto é, álcool benzílico), em processos realizados na presença de catalisadores de paládio (**Esquema 7**).



Esquema 7. Proposta de mecanismo para as reações de oxidação e redução de benzaldeído promovidas pelos catalisadores de paládio.

O sistema catalítico PdCl₂/H₂O₂ foi o mais eficiente na oxidação do benzaldeído em ácido benzóico, se comparado aos demais catalisadores de paládio (**Tabela 2**). O peróxido de hidrogênio forneceu o átomo de oxigênio incorporado ao benzaldeído, espécies formadas pela adição de H₂O₂ ao PdCl₂, hidroperóxido de paládio (ClPdOOH e /ou HOPdOOH), é o intermediário ativo mais provável nessa reação (REMIAS & SEN, 2002).

Na etapa de oxidação a espécie ativa é o Pd(II), levando à formação do ácido benzoico, com a desativação dessa espécie há a formação do Pd(0), espécie que é a responsável por catalisar a redução do benzaldeído à álcool benzílico. Pode-se esperar que a presença H₂O₂ leve a rápida reoxidação das espécies de Pd (0) que forem formadas no meio de reacional. De fato, nenhuma precipitação de negro de paládio foi observada durante as reações. No entanto, possivelmente as espécies reduzidas de paládio foram formadas por um curto período de tempo, porém o suficiente para catalisar a redução do benzaldeído ao ácido benzílico, que também foi um produto formado significativamente nas reações (**Esquema 7**).

Assim, como representado no **Esquema 7**, supõe-se a reação de uma outra molécula de benzaldeído com espécies de Pd(0) na presença de HCl, que foi previamente formado e que fornecem átomos de hidrogênio que serão incorporados no benzaldeído, gerando álcool benzílico e, conseqüentemente, reoxidando Pd(0) a PdCl₂. Esse comportamento duplo do paládio é relativamente raro, porém autores relatam que catalisadores de paládio promoveram a desidrogenação/hidrogenação do ciclo-hexeno em reações *one-pot*, resultando na formação de ciclo-hexano e benzeno (DA SILVA & BERLINI).

❖ *A obtenção do produto de esterificação*

A obtenção do benzoato de metila se deu após a oxidação do benzaldeído a ácido benzóico. Vale reassaltar que, todas essas reações foram realizadas numa única via, com a

utilização de um sistema que contava com o H₂O₂ aquoso em solução de metanol contendo quantidades catalíticas de cloreto de paládio.

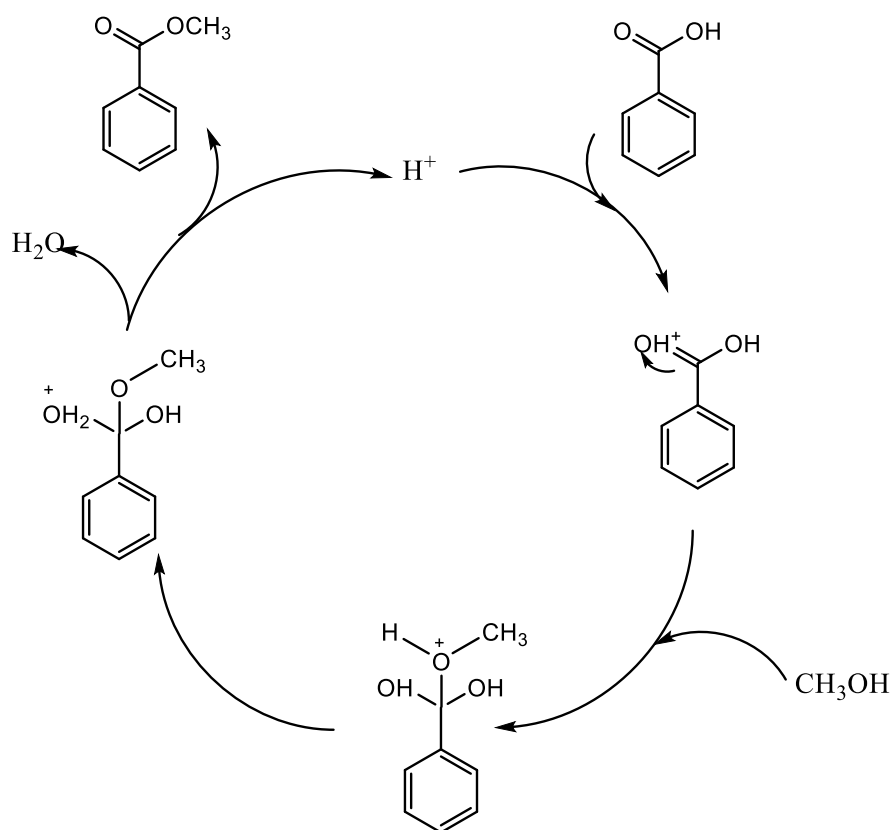
As reações de esterificação são catalisadas por ácidos de Bronsted sejam eles sólidos ou solúveis (PASQUALE *et al.*, 2012). No entanto, neste trabalho não foi adicionado nenhum ácido, já que o processo foi realizado em sistema PdCl₂/MeOH/H₂O₂. Mesmo sendo possível que o Pd(II) polarize a carbonila do ácido e favoreça o ataque pelo metanol resultando na formação do éster, da mesma forma que outros cátions de metais que são ácidos de Lewis (RUBIO-CABALLERO *et al.*, 2014), acredita-se que por esse sistema a reação tenha ocorrido seguindo outro caminho.

Para fazer uma análise mais criteriosa sobre o caminho seguido pela reação, foram feitas medidas dos valores de pH, esses valores foram medidos para o metanol puro, para o metanol com cloreto de paládio e também metanol, cloreto de paládio e peróxido de hidrogênio e foram obtidos os seguintes valores: MeOH (8,0); MeOH/PdCl₂ (5,2) e MeOH/PdCl₂/H₂O₂ (3,2). Estes resultados asseguraram que a adição de paládio ao sistema desencadeia um aumento da acidez média e é uma evidência de que os íons H⁺ são liberados em solução.

Portanto, devido a estas medições de pH, concluímos que o PdCl₂ reagiu preferencialmente com um dos compostos próticos presentes na solução (H₂O₂, H₂O ou MeOH) gerando íons H⁺, como representado na **Equação 5**. Estes cátions formados que poderão efetivamente catalisar a reação de esterificação do ácido benzóico ao benzoato de metila, como evidenciado no **Esquema 8**.



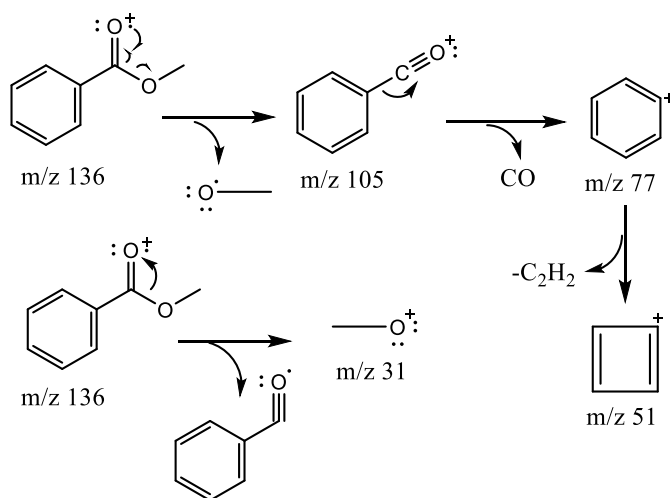
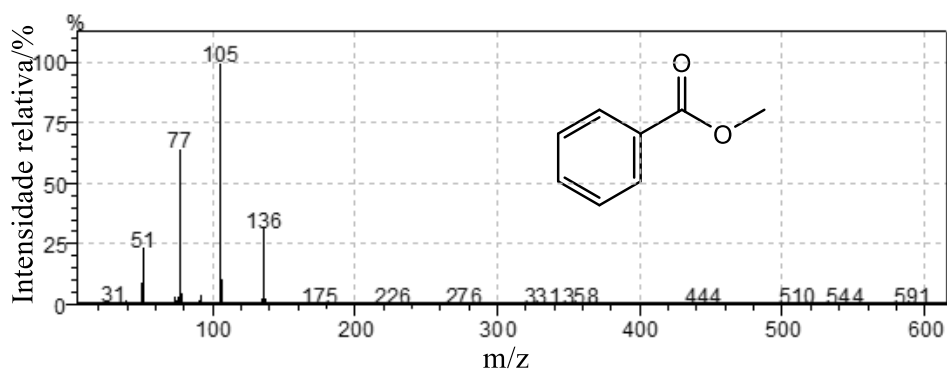
Equação 5. Representação da reação entre o cloreto de paládio e os solventes próticos.



Esquema 8. Mecanismo proposto para esterificação do ácido benzóico onde o paládio promove a libertação de cátions H^+ (adaptado de RUBIO-CABALLERO *et al.*, 2014).

Inicialmente, o cloreto de paládio reage com H_2O_2 aquoso ou com metanol liberando cátions de H^+ (**Equação 4**), similarmente ao observado na hidrólise de cátions metálicos, e então a reação segue uma rota típica de esterificação catalisada por ácidos de Bronsted (RUBIO-CABALLERO *et al.*, 2014; DA SILVA *et al.*, 2015). Após o cátion H^+ protonar o grupo carbonila do ácido benzóico, o ataque pelo metanol ao carbono da carbonila é favorecido (**Esquema 8**). Então, logo após a formação do intermediário protonado este passa pela etapa de prototropismo, liberando água e benzoato de metila.

O benzoato de metila teve sua formação evidenciada através da análise por cromatografia gasosa acoplada ao espectrometro de massas e seu espectro de massas assim como sua proposta mecanística de fragmentação encontra-se no **Esquema 9**.



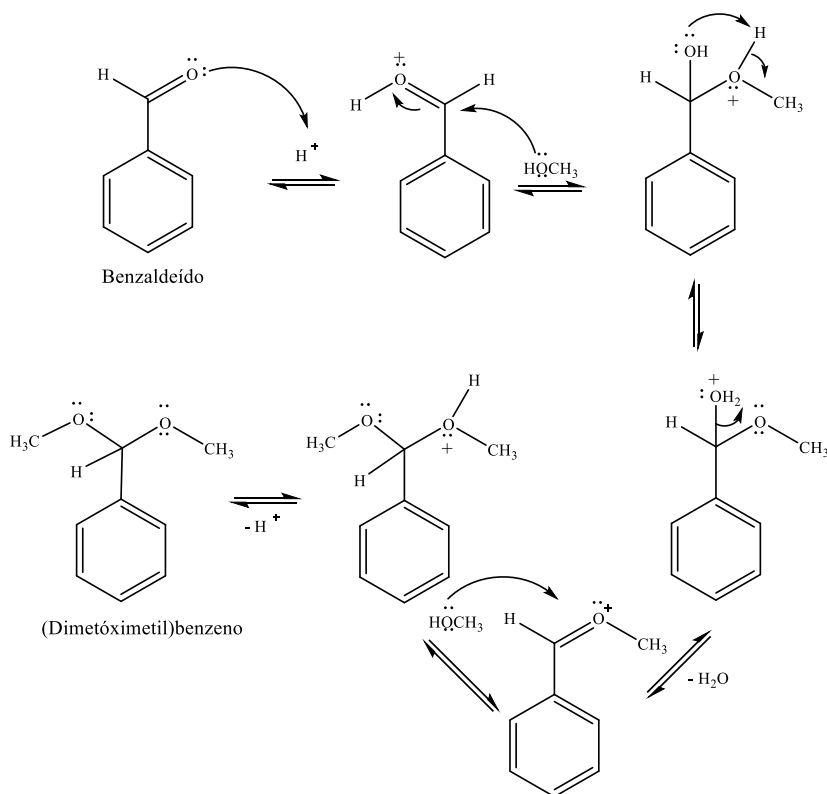
Esquema 9. Espectro de massas e proposta mecanística de fragmentação para o benzoato de metila.

No espectro de massas (**Esquema 9**) foi observado o pico referente ao íon molecular em m/z 136. O pico base pôde ser visto em m/z 105, assim como outros fragmentos estáveis foram visualizados em m/z 77, 51 e 31. As propostas mecanísticas para fragmentação de todos os picos anteriormente citados se encontra no **Esquema 9**.

❖ **(Dimetóximetil)benzeno: O produto de condensação com metanol**

A condensação de aldeídos com álcoois são reações comumente catalisadas pelos ácidos de Bronsted (CHEN *et al.*, 2018). A redução no valor do pH, que foi relatada anteriormente, é uma evidência de que os cátions de H^+ são formados em solução e, conseqüentemente, assim

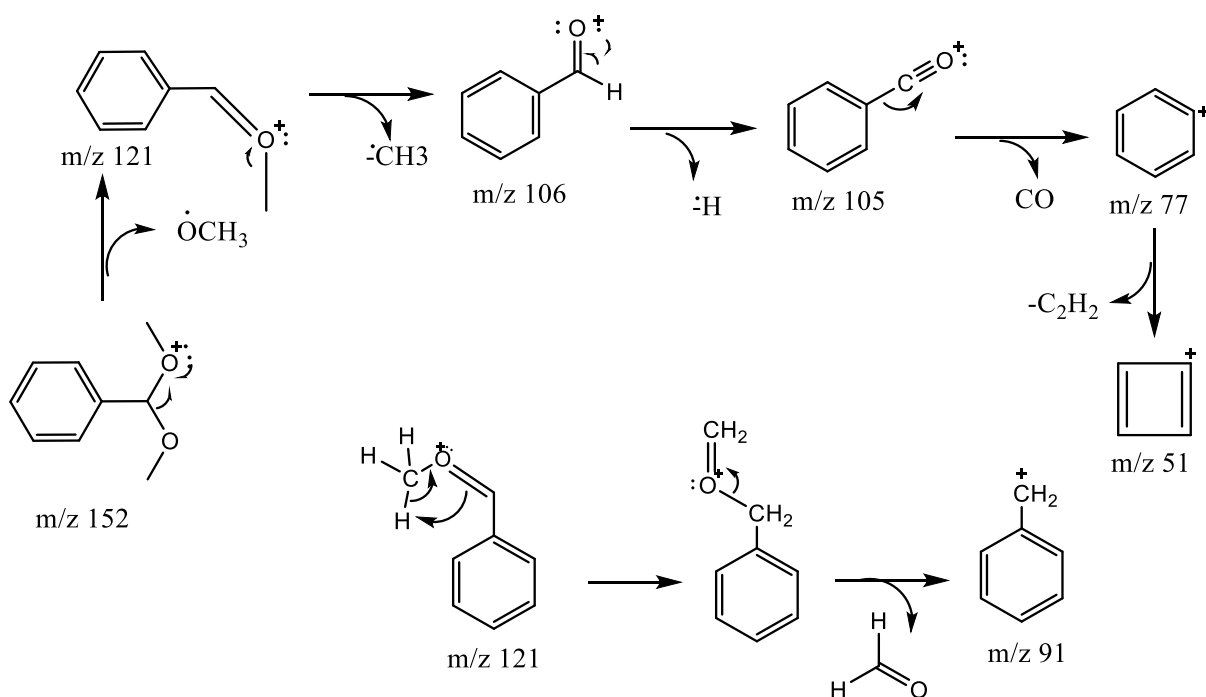
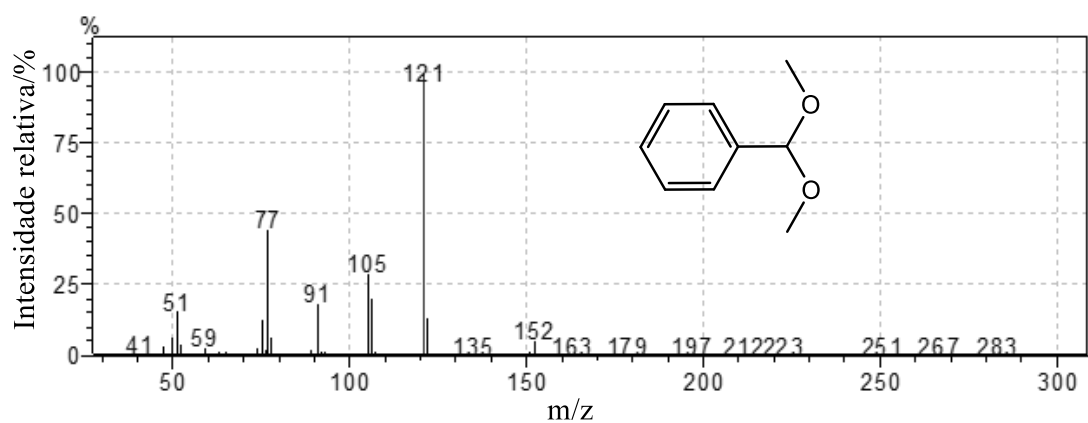
como o que foi proposto para as reações de esterificação, pode promover uma condensação do benzaldeído com metanol (**Esquema 10**).



Esquema 10. Proposta de mecanismo da condensação catalisada por ácido de Bronsted no sistema PdCl₂/MeOH/H₂O₂ (Adaptado de (DA SILVA et al., 2015)).

Posteriormente à protonação do benzaldeído pelos cátions H⁺, que foram gerados no sistema PdCl₂/MeOH/H₂O₂ (**Equação 5**), é favorecido o ataque nucleofílico ao carbono da carbonila pelo metanol, gerando um intermediário positivamente carregado, que libera água dando um intermediário muito reativo em virtude de seu carbono deficiente de elétrons, que será então atacado por outra molécula de metanol, logo após haverá uma perda do próton H⁺ através da qual resultará na obtenção do (dimetóximetil)benzeno como produto (**Esquema 10**).

O produto da reação foi comprovado através da análise por GC-MS, e o espectro de massas assim como a proposta mecanística das fragmentações encontra-se no **Esquema 11**.



Esquema 11. Espectro de massas e proposta mecânica de fragmentação para o (dimetóximetil)benzeno.

No espectro de massas do acetal foi possível observar a presença do íon molecular, que apareceu em m/z 152. O pico base foi visto em m/z 121 assim como outros fragmentos importantes que apareceram em m/z 105, 91, 77 e 51. As propostas mecânicas para fragmentação de todos os picos anteriormente citados se encontra no **Esquema 11**.

Como evidenciado pela seletividade distinta dos produtos, a reação apresenta várias nuances que merecem ser melhor compreendidas, portanto, selecionamos o PdCl_2 , que mostrou

ser o catalisador mais ativo e seletivo (**Tabela 2**), para investigar o impacto dos principais parâmetros de reação (razão molar substrato:oxidante, concentração do catalisador, temperatura e natureza do álcool) na conversão e seletividade da esterificação oxidativa do benzaldeído com peróxido de hidrogênio catalisada por PdCl₂.

2.4.1.2 Efeito da razão molar benzaldeído:peróxido de hidrogênio na esterificação oxidativa do benzaldeído

Para avaliar os efeitos causados pela variação da razão molar H₂O₂:benzaldeído nessa reação, foi selecionado o sal de paládio com o qual obteve-se os melhores resultados, no caso o cloreto de paládio. Esse catalisador foi utilizado em uma quantidade de 2,5 mol%, as reações foram feitas em metanol à 50 °C e as razões molares avaliadas foram: 1:0; 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:7 e 1:9.

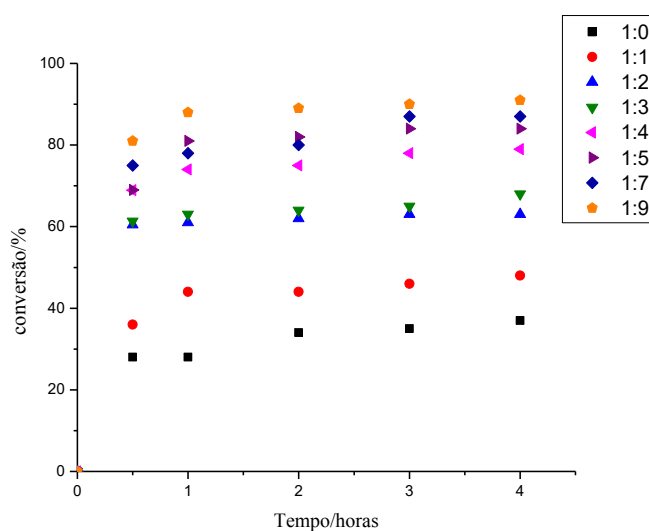


Figura 16. Curva cinética para reações de esterificação oxidativa do benzaldeído utilizando diferentes razões molares benzaldeído:H₂O₂.^a

^a Condições da reação: sal de paládio (2,5 mol%); benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (0-90 mmol); metanol (MeOH), 4 horas à temperatura de 50 °C.

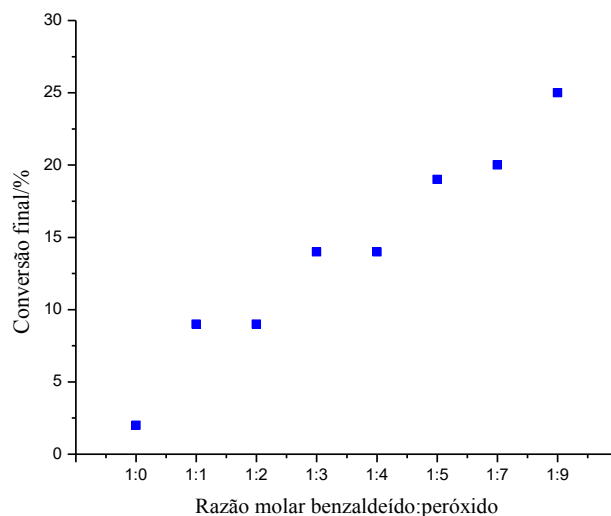


Figura 17. Efeito das diferentes razões molares benzaldeído:H₂O₂ na conversão do benzaldeído em reações de esterificação oxidativa do benzaldeído sem a presença do PdCl₂.^a

^aCondições da reação: benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (0-90 mmol); metanol (MeOH), 4 horas à temperatura de 50 °C.

Ao se comparar os resultados presentes nas Figuras 16 e 17, nota-se que evidentemente a presença do cloreto de paládio é fundamental para a ocorrência da reação, já que na ausência do catalisador (**Figura 17**) houve uma diminuição acentuada nos valores de conversão.

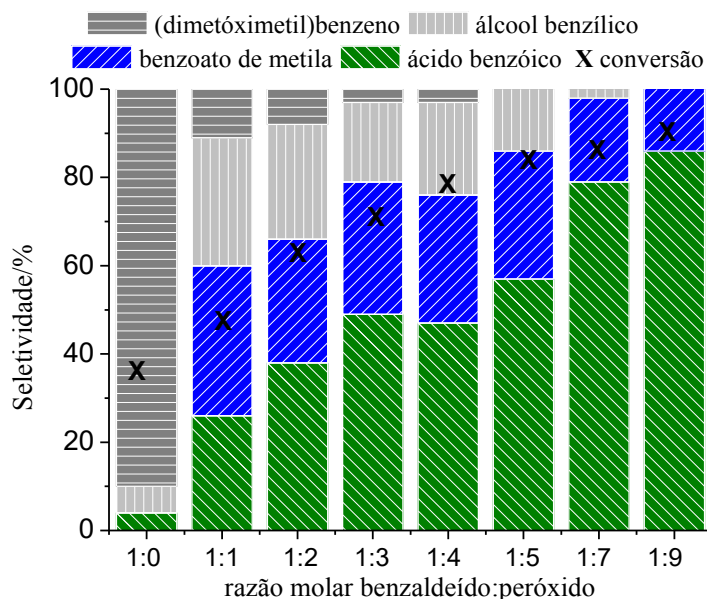


Figura 18. Efeito da razão molar do oxidante (H_2O_2) nas reações de esterificação oxidativa do benzaldeído.^a

^aCondições da reação: sal de paládio (2,5 mol%); benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (0-90 mmol); metanol (MeOH), 4 horas à temperatura de 50 °C.

O aumento da razão molar leva a um aumento da conversão, assim como era esperado (**Figura 16**). No geral, o aumento na quantidade do oxidante acarreta em uma diminuição na quantidade de álcool benzílico formado, mostrando que o catalisador é rapidamente reoxidado pelo peróxido de hidrogênio prevalecendo em solução a espécie Pd(II) (**Figura 18**).

Constata-se que na proporção 1:0 (onde não há presença do peróxido de hidrogênio) não houve a formação significativa de produtos de oxidação, o $PdCl_2$ oxida o benzaldeído em ácido benzóico (com uma seletividade muito baixa) neste caso, provavelmente a fonte de oxigênio é o solvente ou qualquer água residual. Verificou-se que sem peróxido, consequentemente, devido à presença de espécies de Pd (0), houve a formação do álcool benzílico.

No entanto, o acetal foi o principal produto formado, o que mostra que a presença do $PdCl_2$ foi suficiente para a conversão do benzaldeído no acetal. Essa conversão se dá devido a formação de íons H^+ no meio, devido a reação do paládio com o metanol, que foi evidenciado

pela diminuição do pH causada pela presença do PdCl₂ (8,0 para 5,2). Estes resultados evidenciaram a fundamental importância do peróxido de hidrogênio para a ocorrência da oxidação.

2.4.1.3 Efeito da concentração do catalisador na esterificação oxidativa do benzaldeído

O efeito da concentração do catalisador foi testado para três razões molares benzaldeído:peróxido de hidrogênio, são elas: 1:3; 1:5 e 1:9.

Para avaliar o efeito da concentração do catalisador na esterificação oxidativa do benzaldeído para a razão 1:3, as quantidades do PdCl₂ foram variadas de 0,078-7,5 mol%. Para as demais razões molares as quantidades de catalisador foram variadas de 0,5-2,5 mol%.

❖ *Efeito da variação da concentração do PdCl₂ na razão molar 1:3*

O efeito da concentração do catalisador foi avaliado em um amplo conjunto de valores (variando de 0,078 a 7,5 mol%). Foi mostrado que independentemente da concentração do catalisador, todas as reações tiveram uma conversão máxima após 2 horas de reação, estes valores estão apresentados na **Figura 19**, após esse tempo de reação as conversões permaneceram praticamente constantes.

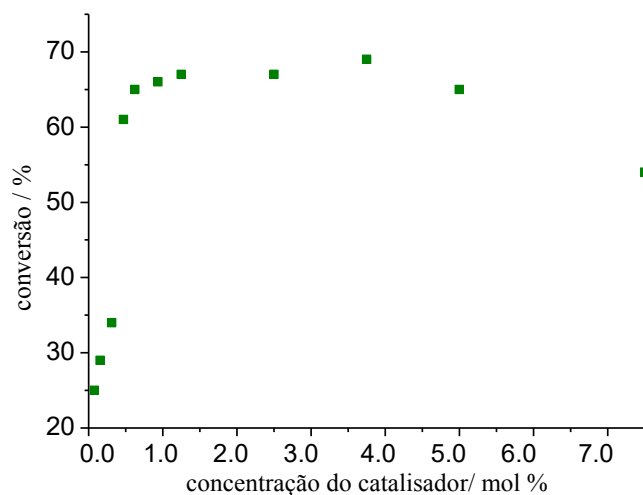


Figura 19. Efeito da concentração do catalisador na conversão do benzaldeído em reações de esterificação oxidativa catalisadas por PdCl₂.^a

^aCondições da reação: benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (30 mmol); metanol (MeOH) (6,45 mL) à temperatura de 50 °C, tempo (2 horas)

A maior conversão obtida foi com o uso de 3,75 mol% de PdCl₂ (cerca de 69%), em reações onde se usou uma concentração superior a essa observou-se que a conversão sofria uma queda, que foi atribuída à rápida decomposição do peróxido de hidrogênio causada pela alta concentração de catalisador (**Figura 19**).

O efeito da variação da concentração do catalisador não foi percebido nos valores da conversão, no entanto, a seletividade das reações foi muito mais afetada pela variação na carga do catalisador. Com o intuito de tornar os dados mais claros e o efeito na seletividade mais limpo, os dados de seletividade serão apresentados em dois níveis diferentes de concentração de catalisador: baixa (**Figura 20**; variando de 0,078 a 0,936 mol%) e concentrações mais elevadas (**Figura 21**, variando de 1,25 a 7,50 mol%).

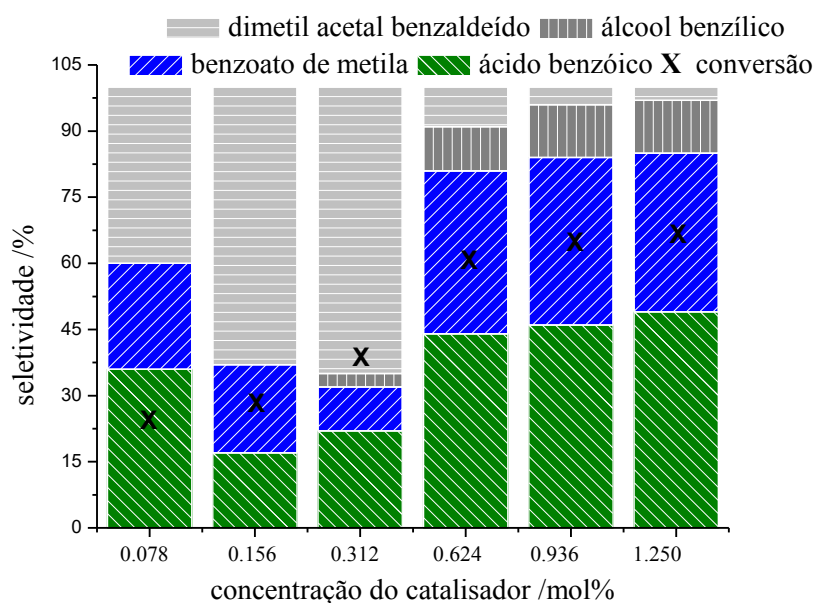


Figura 20. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisadas por PdCl₂.^a

^aCondições da reação: benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (30 mmol); metanol (MeOH) (6,45 mL) à temperatura de 50 °C, tempo (4 horas)

Quando foi utilizada uma concentração do catalisador muito baixa (0,078 e 0,156 mol%) não foi observada formação de álcool benzílico (**Figura 20**), pois nessas condições de reação havia uma maior proporção de peróxido: paládio, o que desfavorecia a formação de espécies reduzidas de paládio (Pd(0)), espécies estas que são responsáveis pela redução do aldeído ao álcool.

Para valores de concentração até 0,312 mol% tem-se como produto principal o (dimetóximetil)benzeno, a partir desse valor até a concentração de 1,25 mol% o ácido benzóico e o seu éster tornam-se os principais produtos (**Figura 20**). Essa tendência foi confirmada quando as reações foram realizadas com uma concentração de PdCl₂ maior (**Figura 21**).

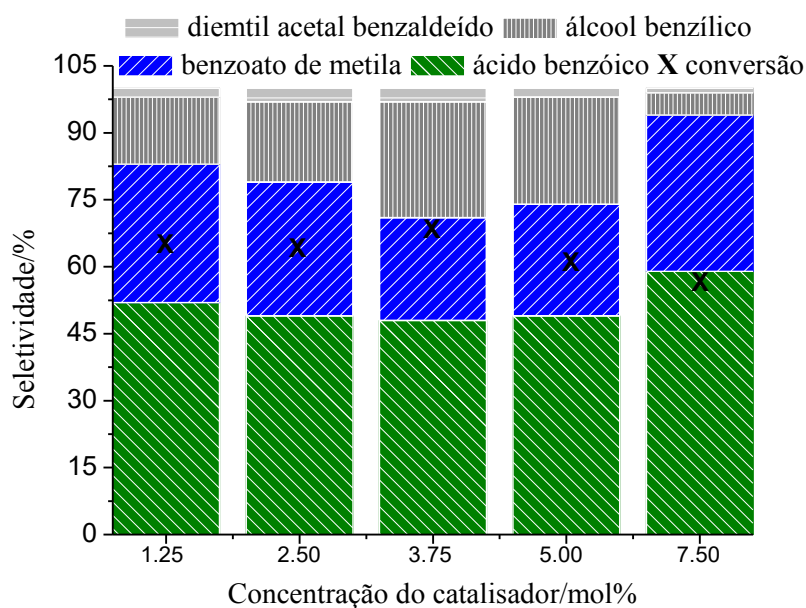


Figura 21. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisadas por PdCl₂.^a

^aCondições da reação: benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (30 mmol); metanol (MeOH) (6,45 mL) à temperatura de 50 °C, tempo (4 horas).

Os dados experimentais apresentados na **Figura 21** apontam que, os dois pares de reações concorrentes, as reações de oxidação/redução (ou seja, aquelas diretamente catalisadas pelas espécies de paládio), e o par esterificação/condensação (isto é, aquelas catalisadas pelos íons H⁺ fornecidos pela hidrólise de PdCl₂), possuem sensibilidade à variação da concentração do catalisador. Em geral, em reações com concentrações de PdCl₂ superiores a 0,312% molar, a seletividade combinada do éster e do ácido variou de 75 a 95%, utilizando um discreto excesso do oxidante (razão molar 1: 3).

Como não houve uma influência significativa nos valores de conversão nessas condições, foi testado o efeito da variação da concentração do catalisador em outras duas razões molares substrato:oxidante com o intuito de verificar essa influência.

❖ ***Efeito da variação da concentração do PdCl₂ na razão molar 1:5***

Para a razão 1:5 benzaldeído:peróxido, foram testadas as concentrações de PdCl₂ de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mol%. As reações apresentaram o mesmo perfil da razão 1:3, onde a partir de 2h de reação não foi observado um aumento significativo nos valores de conversão, os valores de conversão máxima estão apresentados na **Figura 22**. Pode-se notar que os valores de conversão não foram afetados por essa variação de concentração do catalisador.

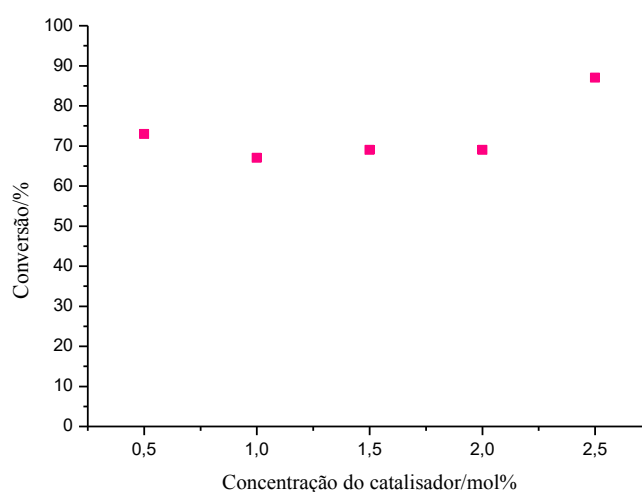


Figura 22. Efeito da concentração do catalisador na conversão do benzaldeído em reações de esterificação oxidativa catalisadas por PdCl₂.^a

^aCondições da reação: benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (50 mmol); metanol (MeOH) (5,65 mL) à temperatura de 50 °C, tempo (2 horas).

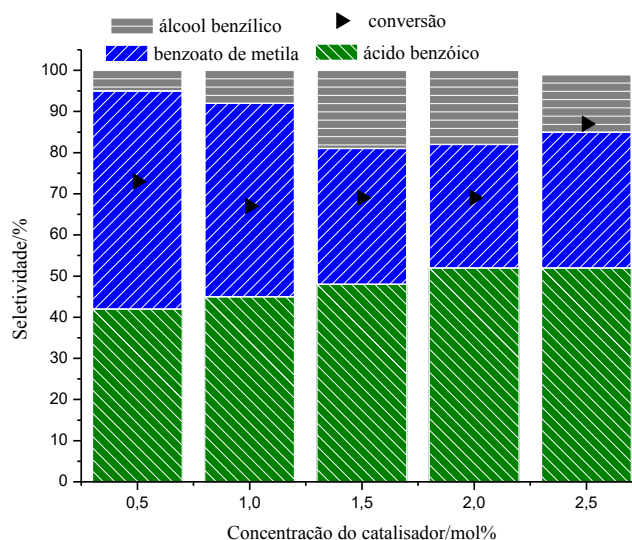


Figura 23. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisadas por PdCl₂.^a

^aCondições da reação: benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (50 mmol); metanol (MeOH) (5,65 mL) à temperatura de 50 °C, tempo (4 horas).

Analisando os valores de seletividade, constata-se que há uma diminuição na formação do éster, único produto formado pelas reações esterificação/condensação, que são catalisadas pelo H⁺, já que não houve formação do acetal em nenhuma das concentrações testadas. É notável o favorecimento das reações de oxidação/redução nessas condições de reação, pois, no geral há um aumento tanto na seletividade do álcool quanto na do ácido, chegando a valores de cerca de 70% para seletividade combinada do par ácido benzoico/álcool benzílico.

Logo, o aumento da concentração do catalisador nesta razão molar não influenciou nos valores de conversão, porém favoreceu as reações de oxidação/redução.

❖ *Efeito da variação da concentração do PdCl₂ na razão molar 1:9*

Para a avaliação do efeito da variação da concentração do catalisador em reações com razão molar 1:9 benzaldeído:peróxido foram testadas concentrações de 0,5 a 2,5 mol% de PdCl₂. Repetindo a tendência, foi observado que as reações também apresentaram uma conversão máxima em um tempo de 2 horas de reação, valores esses mostrados na **Figura 24**,

porém, nesse caso pode-se observar que, no geral, um aumento na concentração do catalisador levou a um aumento da conversão do substrato (**Figura 24**). A seletividade dos produtos formados também apresentou uma variação com o aumento da concentração do paládio (**Figura 25**)

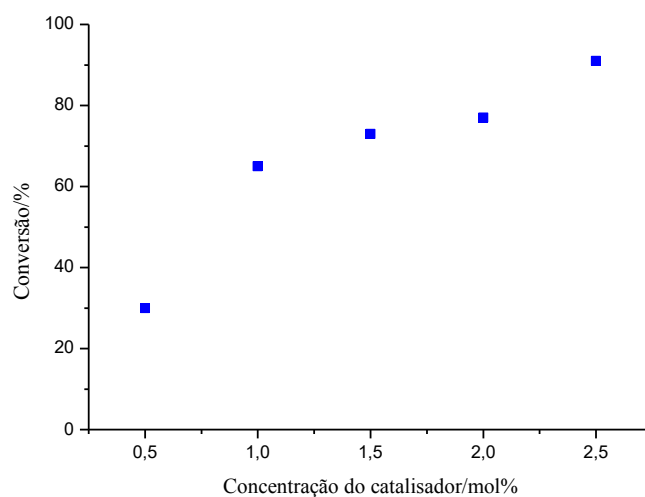


Figura 24. Efeito da concentração do catalisador na conversão do benzaldeído em reações de esterificação oxidativa catalisadas por PdCl₂.^a

^aCondições da reação: benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (90 mmol); metanol (MeOH) (1,28 mL) à temperatura de 50 °C, tempo (2 horas).

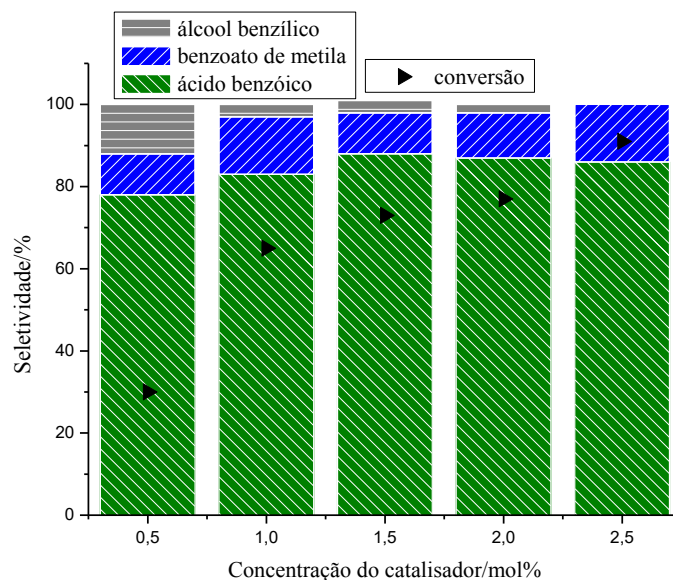


Figura 25. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído catalisadas por PdCl₂.^a

^aCondições da reação: benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (90 mmol); metanol (MeOH) (1,28 mL) à temperatura de 50 °C, tempo (4 horas).

Através da **Figura 25** nota-se que há uma maior formação do ácido benzóico e está é devida a uma maior quantidade de peróxido no meio, o que explica também a baixa obtenção do álcool, já que o paládio é reoxidado de maneira mais eficiente a espécie Pd(II) responsável pela oxidação do aldeído. Não foi observada uma variação significativa na obtenção do benzoato de metila.

2.4.1.4 Efeito da temperatura na esterificação oxidativa do benzaldeído

Para avaliar o efeito da temperatura na esterificação oxidativa do benzaldeído foram realizadas reações à 25, 35, 45, 50 e 55 °C. Observa-se que um aumento na temperatura de reação resultou em uma maior conversão de benzaldeído, todavia, a seletividade combinada ácido/éster foi pouco afetada (**Figura 26**).

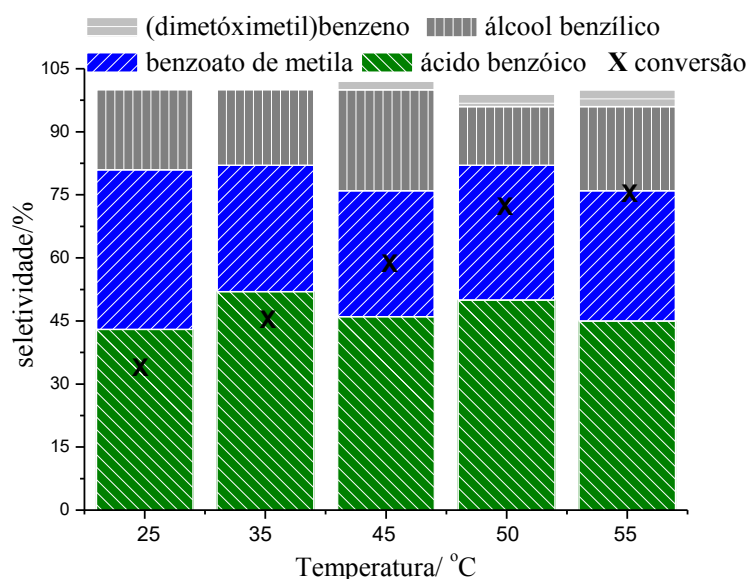


Figura 26. Efeito da temperatura de reação na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por $PdCl_2^a$.

^aCondições da reação: $PdCl_2$ (2,5 mol%); benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30 mmol); metanol (MeOH) (6,45 mL), tempo de reação (4 horas).

A formação do acetal, nessas condições de reação, foi baixa ou não foi observada. Na maior parte dos casos, independente da temperatura, obteve-se uma quantidade equimolar de ácido/éster, e nota-se que a seletividade de álcool benzílico atingiu valores em torno de 10%.

2.4.1.5 Efeito da natureza do álcool na esterificação oxidativa do benzaldeído

Para avaliar a influência da estrutura do álcool na esterificação oxidativa do benzaldeído, foram utilizados os seguintes álcoois: metanol, etanol, propano-1-ol, propano-2-ol e butan-1-ol.

O impedimento estérico no grupo hidroxila dos álcoois pode ser uma característica importante que distingue a reatividade dos mesmos em reações de esterificação e condensação. Além disso, devido a diferentes pKas de álcool, a reatividade de $PdCl_2$ também pode ser afetada. Portanto, para avaliar como esses aspectos terão impacto na conversão e seletividade de reações, realizamos reações com vários álcoois.

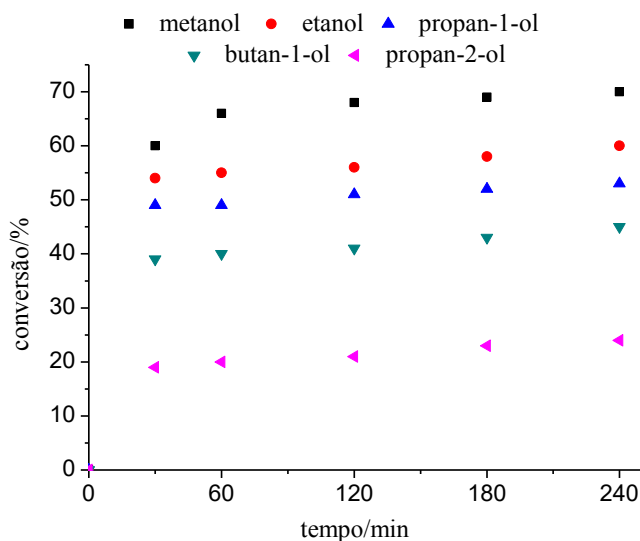


Figura 27. Efeito da natureza do álcool nas reações de esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por PdCl_2 .^a

^aCondições da reação: benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (20 mmol); PdCl_2 (2,5mol%); metanol (MeOH) (6,8 mL) à temperatura de 50 °C, tempo de reação (4 horas).

A reatividade dos álcoois teve a seguinte tendência: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} > \text{sec-C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Pode-se observar que um aumento no tamanho da cadeia carbônica causou uma diminuição na reatividade do álcool. Além disso, o álcool cujo grupo hidroxila está ligado ao carbono secundário foi o menos reativo. Os efeitos do tipo álcool na seletividade da reação também foram avaliados. A **Figura 28** resume os principais resultados de conversão e seletividade. A **Tabela 3** traz os valores de pH para os álcoois puros e na presença do cloreto de paládio, esses valores ajudarão a interpretar a seletividade da reação.

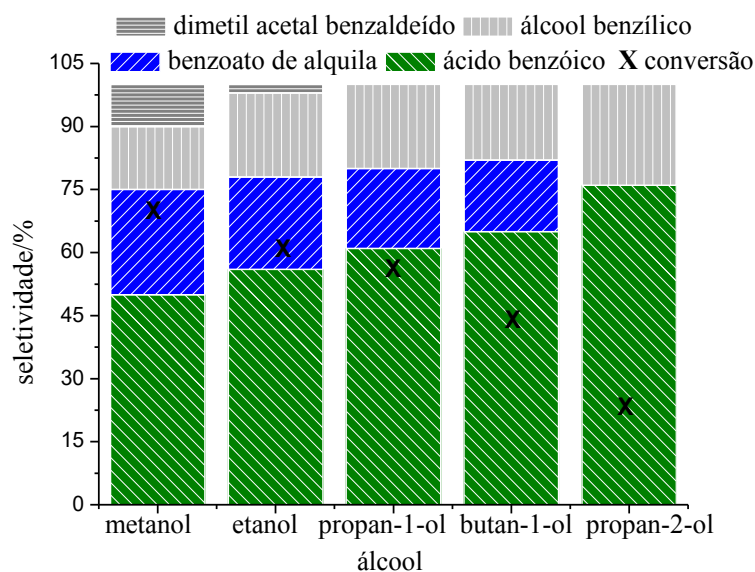


Figura 28. Efeito da natureza do álcool na conversão e seletividade de reações de esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por $PdCl_2$ ^a.

^aCondições da reação: $PdCl_2$ (2,5 mol%); benzaldeído (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30 mmol); metanol (MeOH) (6,45 mL), tempo de reação (4 horas).

Tabela 3. Valores das medidas de pH para os álcoois puros e na presença do $PdCl_2$.

Álcool	pH	Álcool + $PdCl_2$	pH
Metanol	8,0	Metanol+ $PdCl_2$	5,2
Etanol	7,3	Etanol+ $PdCl_2$	6,0
Propano-1-ol	6,8	Propano-1-ol+ $PdCl_2$	6,3
Propano-2-ol	5,6	Propano-2-ol+ $PdCl_2$	5,6
Butan-1-ol	6,2	Butan-1-ol+ $PdCl_2$	5,1

Como esperado, um aumento no tamanho da cadeia de carbono concomitante com uma diminuição na variação do valor de pH reduziu a seletividade do éster (**Figura 28**). Em contrapartida os álcoois que apresentaram a maior diminuição no valor do pH (metanol e etanol)

foram aqueles que apresentaram uma maior seletividade para os produtos advindos das reações catalisadas pelo H^+ , éster/acetil , (chegando a cerca de 35%), (**Tabela 3**).

Através da análise da **Tabela 3**, nota-se que propano-2-ol não apresentou variação no valor de pH e não foi observada formação dos produtos de esterificação/condensação. Além disso, também devido ao alto impedimento estérico no grupo hidroxila, nenhum éster foi detectado para esse álcool. No geral, o ácido benzóico foi o principal produto obtido (**Figura 28**).

Na **Figura 29**, temos as estruturas dos ésteres obtidos de cada álcool utilizado, todas as estruturas foram confirmadas através da análise por GC-MS. No **Esquema 12** temos o espectro de massas do benzoato de etila assim como a proposta mecanística da fragmentação de seus principais picos. No **anexo 1** encontra-se os espectros de massas dos demais ésteres obtidos.

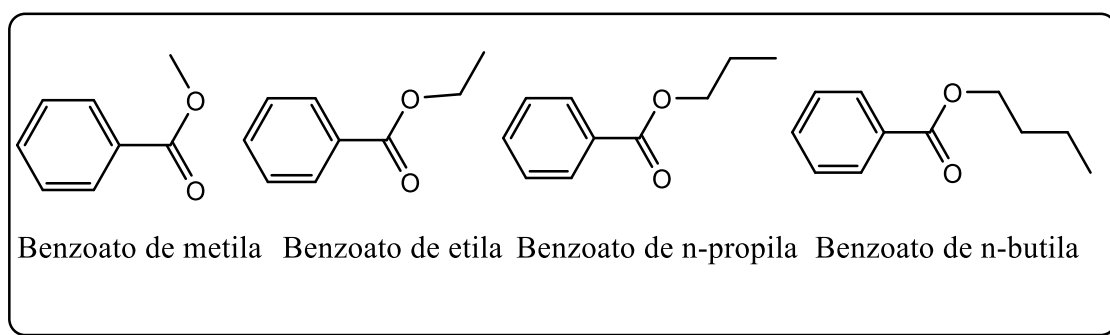
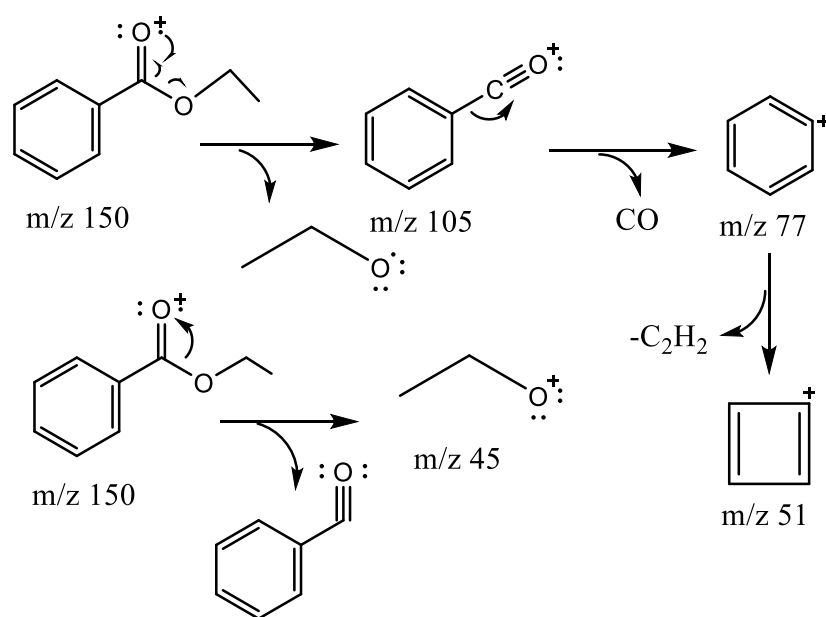
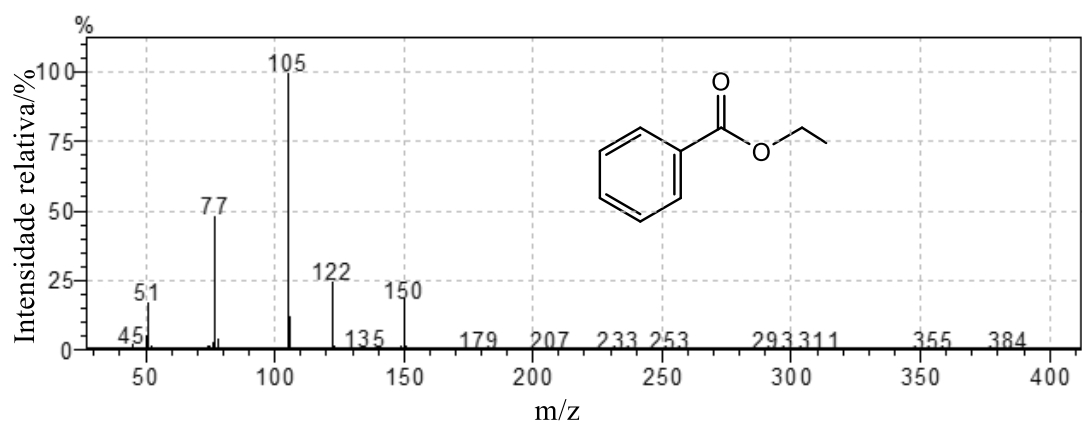


Figura 29. Estruturas dos ésteres obtidos.



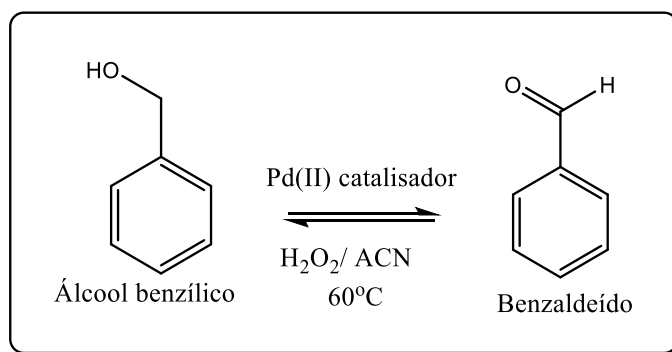
Esquema 12. Espectro de massas e proposta mecânica de fragmentação para o benzoato de etila.

No espectro de massas (**Esquema 12**) foi observado o pico referente ao íon molecular em m/z 150. O pico base pôde ser visto em m/z 105, assim como outros fragmentos estáveis foram visualizados em m/z 77, 51 e 45. As propostas mecânicas para fragmentação de todos os picos anteriormente citados se encontra no **Esquema 12**. Os espectros de massas dos demais ésteres formados encontra-se no **Anexo 1**.

2.4.2 Oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio catalisada por sais de Pd(II)

2.4.2.1 Efeito da natureza do catalisador de Pd(II) na oxidação do álcool benzílico

O primeiro parâmetro analisado para a oxidação do álcool benzílico foi a natureza do catalisador de Pd(II) e para essa análise foram testados os seguintes sais de Pd(II): Cloreto de paládio(II) (PdCl_2); acetato de paládio(II) ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$); trifluoroacetato de paládio(II) ($\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$) e acetilacetonato de paládio(II) ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$). As condições utilizadas na reação foram as seguintes: 10 mmol de álcool benzílico, 30 mmol de peróxido de hidrogênio, 2,5 mol% do sal de paládio, 7 mL de acetonitrila à temperatura de 60°C e um tempo de 4 horas. Tem-se no **Esquema 13** a reação de oxidação do álcool benzílico pelo sistema Pd(II)/ H_2O_2 /ACN.



Esquema 13. Reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 catalisada por Pd(II).

Na reação com o tempo de 4 horas não foi possível obter conversões altas (alcançando um máximo de 21%) através dessas condições de reação (**Figura 30**), logo decidiu-se aumentar o tempo de reação para 8 horas e analisar se a baixa conversão foi devida à essa variável, então as reações foram repetidas com um tempo total de 8 horas (**Figura 31**).

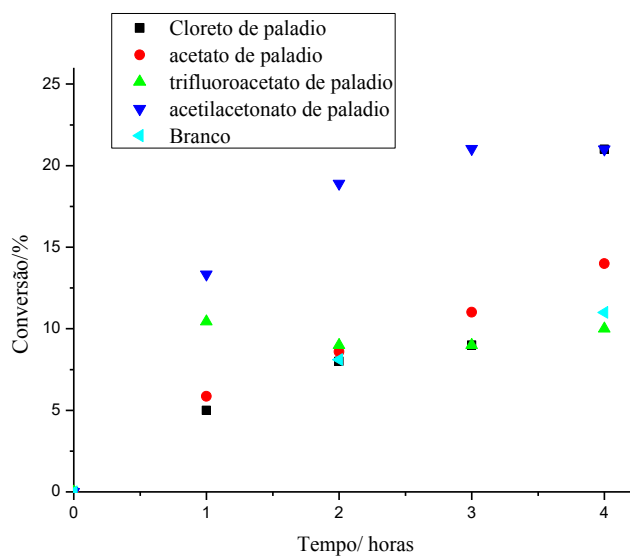


Figura 30. Efeito da natureza do sal de paládio na reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 .^a

^a Condições da reação: álcool benzílico (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30 mmol); sal de Pd(II) (2,5mol%); acetonitrila (ACN) (7 mL), 60 temperatura de °C, tempo de reação 4 horas.

Mesmo após o aumento do tempo de reação para 8 horas, não foi obtido um avanço significativo em relação a conversão, a conversão alcançou valores de no máximo de 25% para o PdCl_2 decorrido as 8 horas. Portanto, foi mantido para a análise dos próximos parâmetros o tempo de 4 horas de reação.

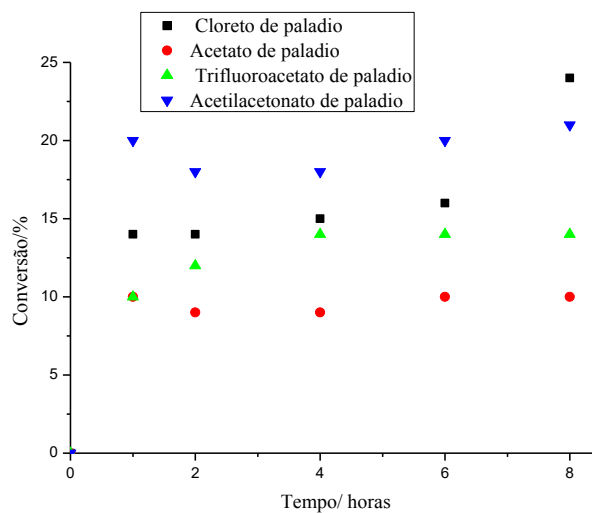


Figura 31. Efeito da natureza do sal de paládio na reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 .^a

^a Condições da reação: álcool benzílico (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30 mmol); sal de Pd(II) (2,5mol%); acetonitrila (ACN) (7 mL), temperatura de 60 °C, tempo de reação 8 horas.

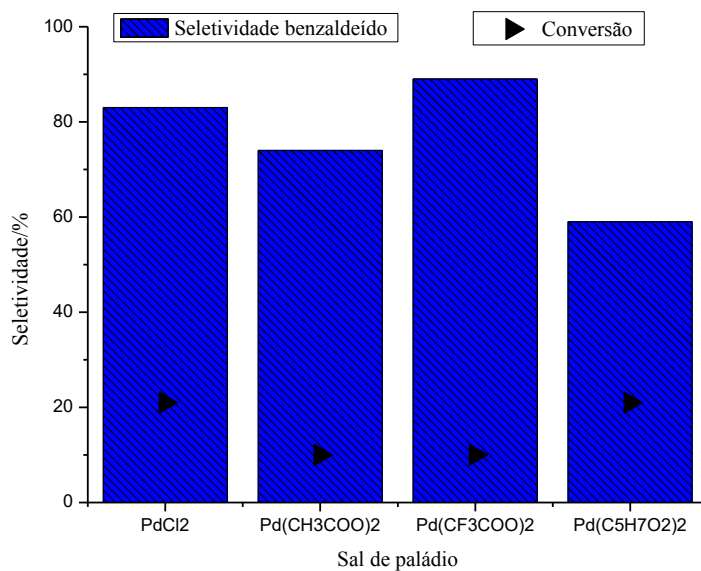


Figura 32. Efeito da natureza do sal de paládio na conversão e seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 .^a

^a Condições da reação: álcool benzílico (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30 mmol); sal de Pd(II) (2,5mol%); acetonitrila (ACN) (7 mL), 4 horas de reação à temperatura de 60 °C.

Ao analisar a conversão e seletividade no tempo de 4 horas de reação (**Figura 32**), pode-se observar que entre os dois sais com os quais obteve-se os melhores valores de conversão (PdCl_2 e $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), o PdCl_2 foi o que apresentou uma melhor seletividade para o benzaldeído (83%). Os 17 % de seletividade restantes são atribuídos a pequenos picos que não foi possível identificar no GC-MS.

Como as espécies de Pd(II) podem ser reduzidas a Pd(0) e contribuir para formação de produtos de redução, como foi relatado na oxidação do benzaldeído, essa pode ser a razão pela qual foram observados baixos valores de conversão, já que ao mesmo tempo que o álcool benzílico é oxidado poderá ser rapidamente produzido através da reação de redução.

2.4.2.2 Efeito da razão molar H_2O_2 :álcool benzílico na oxidação do álcool benzílico

O efeito da razão molar foi avaliado através da análise das reações feitas com as seguintes razões molares: 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5. Na **Figura 33** abaixo, temos as curvas para todas as razões estudadas.

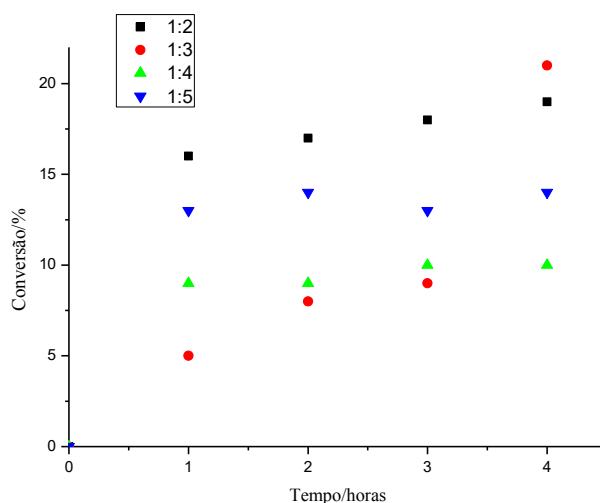


Figura 33. Efeito da razão molar peróxido:álcool benzílico na reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 .^a

^a Condições da reação: álcool benzílico (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (20-50 mmol); sal de Pd(II) (2,5mol%); acetonitrila (ACN), 4 horas de reação à 60 temperatura de °C.

As razões molares para as quais foram obtidas as melhores conversões foram 1:2 e 1:3 (**Figura 33**), sendo a diferença entre as conversões pouco significativa (19% para razão 1:2 e 21% para a 1:3), como as outras razões a conversão foi muito baixa, seguiremos com a análise da seletividade do produto somente para essas duas razões (**Figura 34**).

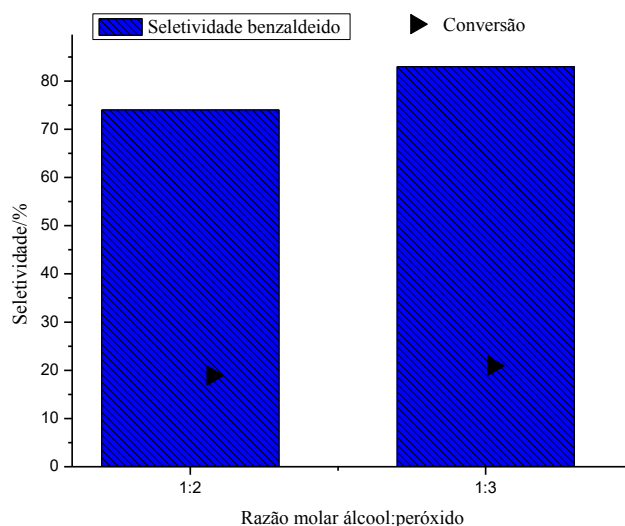


Figura 34. Efeito da razão molar peróxido:álcool na conversão e seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 .^a

^a Condições da reação: álcool benzílico (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (20 e 30 mmol); sal de Pd(II) (2,5mol%); acetonitrila (ACN), 4 horas de reação à 60 temperatura de °C.

A diferença na seletividade do benzaldeído para as duas razões molares não foi acentuada, porém para a razão molar 1:3 obteve-se em conjunto a melhor conversão e melhor seletividade (21 e 83%)

2.4.2.3 Efeito da concentração de catalisador na oxidação do álcool benzílico

Para avaliar o efeito da concentração do catalisador, foram feitas reações variando a quantidade de catalisador utilizado, nesse caso, foram testadas as seguintes concentrações de $PdCl_2$: 1,25 mol%; 2,5 mol%; 3,75 mol% e 5 mol%. Valores mais altos da concentração do

catalisador apresentou uma menor conversão o que pode ser atribuído à rápida decomposição do peróxido no meio causado por esse aumento na quantidade do paládio.

Através dos resultados de conversão nota-se que o melhor resultado encontrado foi para a reação em que usou a quantidade de 2,5 mol% do catalisador. A seletividade será então analisada para que se possa inferir sobre qual a melhor quantidade de PdCl₂ (**Figura 35**).

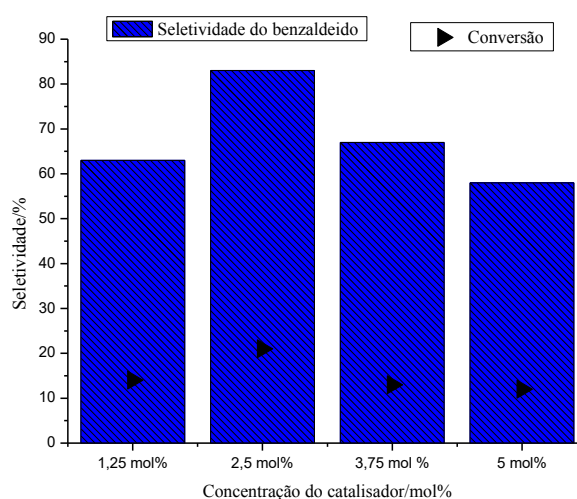


Figura 35. Efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico por H₂O₂.^a

^a Condições da reação: álcool benzílico (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (30 mmol); sal de Pd(II) (1,25-5mol%); acetonitrila (ACN) (7 mL), 4 horas de reação à temperatura de 60 °C.

Para concentrações de catalisador superior a 2,5 mol% foi possível observar uma queda na seletividade do benzaldeído. Os valores da seletividade do produto oxidado levam a concluir que a concentração de 2,5 mol% de PdCl₂ é a melhor, pois apresenta os melhores valores tanto de conversão quanto de seletividade (**Figura 35**).

2.4.2.4 Efeito do solvente na oxidação do álcool benzílico

Os solventes investigados para avaliação desse parâmetro foram: acetonitrila, tolueno, dimetilacetamida (DMA) e dimetilformamida (DMF). Para esse parâmetro utilizou-se a razão molar 1:2 de peróxido de hidrogênio: álcool benzílico por motivos de solubilidade no meio reacional. Foi observada uma atraente melhora nos valores de conversão para a reação quando

se utilizou como solvente a dimetilacetamida (DMA) (33%) em comparação à reação em acetonitrila (21%) (**Figura 36**).

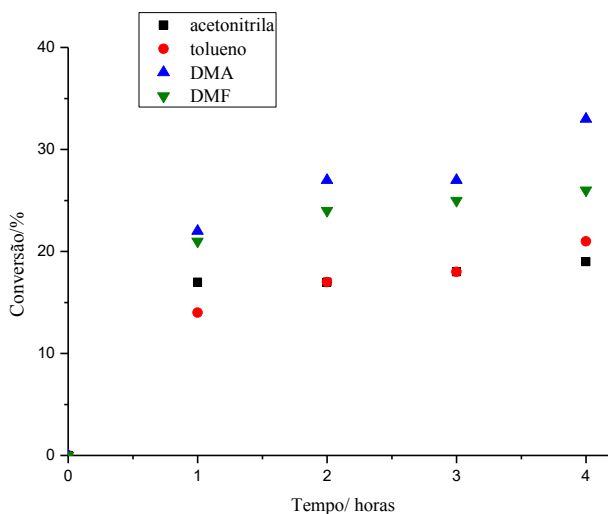


Figura 36. Efeito do solvente na reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 .^a

^a Condições da reação: álcool benzílico (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (20 mmol); sal de Pd(II) (2,5 mol%); 4 horas de reação à temperatura de 60 °C.

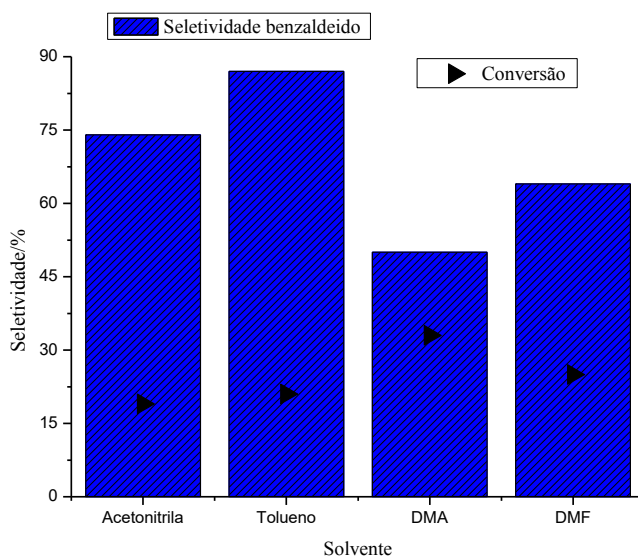


Figura 37. Efeito do solvente na conversão e seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico por H_2O_2 .^a

^a Condições da reação: álcool benzílico (10 mmol); peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (20 mmol); sal de Pd(II) (2,5 mol%); 4 horas de reação à temperatura de 60 °C.

Os valores de seletividade do benzaldeído continuaram sendo bons independente do solvente utilizado (valores superiores a 50%), tivemos os melhores valores quando se utilizou o tolueno como solvente da reação (87%) sendo então o melhor solvente quando comparado à acetonitrila (74%) até mesmo em valores de conversão (21-19%) por mais que a diferença tenha sido pequena. O DMA é o solvente que apresentou a melhor conversão, porém seu valor de seletividade foi o menor (**Figura 37**).

Assim como relatado por Hida & Nogusa, observamos que os solventes doadores fortes como o DMA e DMF promoveram melhores valores de conversão na oxidação do álcool benzílico.

2.5 CONCLUSÃO

Neste capítulo, foi realizada a esterificação oxidativa do benzaldeído pelo peróxido de hidrogênio em meio alcoólico catalisada por sais de paládio. Foram investigados os principais parâmetros em relação a conversão e seletividade das reações. Em uma reação que não demandou várias etapas tivemos a obtenção do ácido benzóico e de benzoato de alquila com boas seletividades.

Foi investigada a formação de dois produtos inesperados (álcool benzílico e (dimetóximetil)benzeno) e descobriu-se que, neste sistema, o paládio era um catalisador versátil promovendo reações como oxidação, redução, esterificação e acetalização, dependendo das condições da reação. Após reagir com peróxido de hidrogênio aquoso ou com moléculas de álcool, o PdCl₂ deu origem a cátions H⁺, que mostraram ser catalisadores eficientes para converter ácido benzóico em benzoato de alquila assim como benzaldeído em acetal.

O cloreto de paládio foi o catalisador mais ativo e seletivo dentre os sais avaliados. A razão molar benzaldeído: peróxido de hidrogênio, bem como a concentração de cloreto de paládio foram os principais parâmetros que governaram essas reações. Para a razão molar 1:9 foi possível melhor observar o comportamento da conversão quando se variou a concentração do catalisador.

A reatividade de diferentes álcoois foi avaliada, e verificou-se que sua reatividade frente a reações de esterificação e acetalização diminuía à medida que aumentava o tamanho da cadeia carbônica. Um ajuste adequado na quantidade de oxidante no sistema PdCl₂/H₂O₂/MeOH permite maximizar a conversão de benzaldeído e a seletividade do ácido/éster.

A oxidação do álcool benzílico por peróxido de hidrogênio e catalisada por sais de paládio também foi estudada neste capítulo. O sistema Pd(II)/H₂O₂/ACN se mostrou um sistema altamente seletivo para a obtenção do benzaldeído, alcançando valores de 83%. Ao

avaliar o solvente, constatou-se que o DMA foi o melhor solvente em termos de conversão, porém em termos de seletividade tem-se que o tolueno é o melhor solvente.

CONCLUSÃO GERAL

O sistema desenvolvido para oxidação dos álcoois terpênicos ($\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{DMA}$) foi altamente seletivo e apresentou ótimos valores de conversão do substrato (cerca de 95% e 86%, respectivamente). A espécie cataliticamente ativa foi confirmada pelas análises de espectroscopia no infravermelho como sendo o $\text{Na}_2\text{W}(\text{O}_2)_4$. Os espectros de massas confirmaram a formação dos produtos carbonilados.

O sistema testado nas reações de esterificação do benzaldeído se mostrou seletivo na obtenção de ácido benzóico e benzoato de alquila, em reações realizadas *one-pot*. O paládio revelou ser um catalisador versátil promovendo obtenção de produtos através de reações de oxidação (ácido benzóico), redução (álcool benzílico), esterificação (benzoato de alquila) e acetalização ((dimetóximetil)benzeno), dependendo das condições da reação. As duas primeiras reações catalisadas por espécies de paládio e as duas últimas por íons H^+ formados pela reação do sistema ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Pd}(\text{II})/\text{álcool}$). Dentre os sais avaliados o cloreto de paládio foi o catalisador mais ativo e seletivo. O metanol foi o álcool que permitiu os melhores valores de conversão e a melhor seletividade ácido/éster.

Na oxidação do álcool benzílico com peróxido de hidrogênio catalisada por paládio, o cloreto de paládio foi o melhor catalisador testado e constatou-se que o melhor solvente para a conversão dessa reação é a dimetilacetamida e que o sistema é altamente seletivo para a formação do benzaldeído.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Estender os estudos da esterificação oxidativa do benzaldeído para outros aldeídos, aromáticos e alifáticos.
- ✓ Avaliar os catalisadores de Pd(II) em reações de oxidação/redução de aldeídos utilizando solventes apróticos como, acetonitrila e acetona e diferentes oxidantes, como nitrogênio, oxigênio, ar e peróxido de hidrogênio. Estabelecer os melhores parâmetros de reação para obter melhores resultados de conversão e seletividade dos produtos.
- ✓ Estudar o mecanismo das reações de oxidação/redução de aldeídos via espectroscopia ultravioleta-visível.
- ✓ Avaliar os catalisadores de Pd(II) em reações de acetalização de aldeídos em diferentes álcoois e estabelecer os melhores parâmetros de reação para obter melhores resultados de conversão e seletividade dos produtos.
- ✓ Estudar o mecanismo das reações de acetalização de aldeídos via espectroscopia ultravioleta-visível.

REFERÊNCIAS

- AL-RIFAI, N. et al. Hydrodynamic effects on three phase micro-packed bed reactor performance – Gold–palladium catalysed benzyl alcohol oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 149, p. 129–142, 2016.
- ANDRADE, M. A. et al. Óleos essenciais de *Cymbopogon nardus*, *Cinnamomum zeylanicum*. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, n. 2, p. 399-408, 2012.
- ANVISA.
http://www.anvisa.gov.br/hotsite/farmacopeiabrasileira/arquivos/cp_220509/3_alcool_benzilico.pdf. Acesso em: 17 novembro 2017.
- BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. D. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova**, v. 40, n. 6, p. 650-655, 2017.
- BIAJOLI, A. F. P.; PERINGER, F.; MONTEIRO, A. L. Pd(OAc)₂/dppp, an efficient catalytic system for the oxidative esterification of benzaldehyde using organic halides as oxidants. **Catalysis Communications**, v. 89, p. 48-51, 2017.
- BORTOLINI, O. et al. Metal catalysis in oxidation by peroxides. Part 25. Molybdenum- and tungsten-catalyzed oxidations of alcohols by diluted hydrogen peroxide under phase-transfer conditions. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 51, n. 14, p. 2661–2663, 1986.
- BRÜHNE, F.; WRIGHT, E. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [S.l.]: [s.n.], 2000.
- CAI, C. et al. Benzyl Alcohol Attenuates Acetaminophen-Induced Acute Liver Injury in a Toll-Like Receptor-4-Dependent Pattern in Mice. **Hepatology**, v. 60, n. 3, 2014.
- CAMPOS-MARTIN, J. M.; BLANCO-BRIEVA, G.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 6962-6984, 2006.
- CARARI, D. M.; DA SILVA, M. J. A Highly Selective Pd(OAc)₂/Pyridine/K₂CO₃ System for Oxidation of Terpenic Alcohols by Dioxigen. **Catalysis Letters**, v. 142, p. 251-258, 2012.
- CHEN, L. et al. Glycerol acetalization with formaldehyde using heteropolyacid salts supported on mesostructured silica. **Applied Catalysis A: General**, v. 549, p. 207-215, 2018. ISSN 4.
- CHEN, Y. et al. Pd catalysts supported on MnCeOx mixed oxides and their catalytic application in solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol: Support composition and structure sensitivity. **Journal of Catalysis**, v. 283, p. 34–44, 2011.
- CHOUDHARY, V. R. et al. A green process for chlorine-free benzaldehyde from the solvent-free oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over a supported nano-size gold catalyst. **Green Chemistry**, v. 7, p. 768-770, 2005.
- CHUMBHALE V.R., PARADHY S. A., ANILKUMAR M, KADAM S.T., BOKADE V.V. Vapour Phase Oxidation of Acetophenone to Benzoic Acid Over Binary Oxides of V and Mo. **Chem Eng Res Des.**, V.83, P.75-80, 2005.

CLIMENT, M. J.; VELTY, A.; CORMA, A. Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent. **Green Chemistry**, v. 4, p. 565–569, 2002.

CONTRERAS, N. C. ; DA SILVA, M.J. ; FERREIRA, S. O. ; SILVA, R. C. ; NATALINO, R. . K₅PW₁₁NiO₃₉-catalyzed oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide. **ChemistrySelect**, V. 4, P. 302-310, 2019.

DA SILVA, M. J.; BERLINI, L. Exploring the reaction pathways of Pd(II)-catalyzed cyclohexene oxidation with molecular oxygen: vinylic and allylic oxidation, disproportionation and oxidative dehydrogenation. **New J. Chem.**, v. 40, p. 7996-8005 , 2016.

DA SILVA, M. J.; LIBERTO, N. A. ; DE ANDRADE LELES, L. C. ; PEREIRA, U. A. . Fe₄(SiW₁₂O₄₀)₃-catalyzed glycerol acetylation: Synthesis of bioadditives by using highly active Lewis acid catalyst. **Journal Of Molecular Catalysis A-Chemical**, V. 422, P. 69-83, 2016.

DA SILVA, M. J.; VILLARREAL, J. A. Novel Palladium-Catalyzed Oxidative Intramolecular Cyclization of β-Citronellol with H₂O₂: A Green and Selective Process to Synthesize Oxocine. **Catalysis Letters**, v. 147, p. 1646–1653, 2017.

DA SILVA, M.J.; GUIMARAES, M. O. ; JULIO, A. A. . A highly regioselective and solvent-free Sn(II)-catalyzed glycerol ketals synthesis at room temperature. **Catalysis Letters**, v. 145, p. 769-776, 2015.

DASH S., PATEL S., MISHRA B. K. Oxidation by permanganate: Synthetic and mechanistic aspects. **Tetrahedron**, V. 65, P.707-739.

DELL'ANNA, M. M. et al. Oxidation of benzyl alcohols to aldehydes and ketones under air in water using a polymer supported palladium catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** , v. 386, p. 114–119, 2014.

DUPONT, J. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 12-13, 2002.

DUPONT, J. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, 2000.

FARSANI, M. R.; YADOLLAHI, B. Synthesis, characterization and catalytic performance of a Fe polyoxometalate/silica composite in the oxidation of alcohols with hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** , v. 392 , p. 8–15, 2014.

FERNANDES, S. A. ; CARDOSO, A. L. ; DA SILVA, M. J. . A novel kinetic study of H₃PW₁₂O₄₀ - catalyzed oleic acid esterification with methanol via ¹H NMR spectroscopy. **Fuel Processing Technology**, V. 96, P. 98-103, 2012.

GARCÍA-GUTIÉRREZ, J. L. et al. Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide. **Fuel**, v. 138, p. 118-125, 2014.

GERSHANIK, J. et al. The gasping syndrome and benzyl alcohol poisoning. **New Engl J Med**, v. 307, n. 1, p. 384-388.

HIDA, T.; NOGUSA, H. Practical and versatile oxidation of alcohol using novel Na₂WO₄-H₂O₂ system under neutral conditions. **Tetrahedron**, v. 65, p. 270-274, 2009.

HILLE, R. Molybdenum and tungsten in biology. **TRENDS in Biochemical Sciences**, v. 27, p. 360-367, 2002. ISSN 7.

HILLMAN, J. J.; JENNINGS, D. E.; GOLDMAN, A. High-resolution infrared spectrum of hydrogen peroxide: The v₆ fundamental band. **J. Mol. Spectrosc.**, v. 117, n. 1, p. 46, 1986.

HOSOKAWA, T.; MURAHASHI, S. New aspects of oxypalladation of alkenes. **Accounts of Chemical Research**, v. 23, n. 2, p. 49-54, 1990.

ILYAS M, SADIQ M. Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by Platinum Supported on Zirconia in the Liquid Phase-Solvent Free Conditions. **Catal Lett**, V. 128, P.337, 2009.

ISHIMOTO, R.; KAMATA, K.; MIZUNO, N. A Highly Active Protonated Tetranuclear Peroxotungstate for Oxidation with Hydrogen Peroxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 19, p. 4662-4665, 2012.

JONES, C. W. **Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives**. London: Royal Society of Chemistry, 1999.

KAMATA, K. et al. Olefin Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Lacunary Polyoxometalate [γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]⁴⁻. **Chemistry A European Journal**, v. 13, n. 2, p. 639-648, 2007.

KARIMI, B.; ROSTAMI, F. B.; KHORASANI, M. Selective oxidation of alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by tungstate ions (WO₄²⁻) supported on periodic mesoporous organosilica with imidazolium frameworks (PMO-IL). **Tetrahedron**, v. 70, p. 6114-6119, 2014.

KAWAMURA, K. et al. Oxidation of aliphatic alcohols and benzyl alcohol by H₂O₂ under the hydrothermal conditions in the presence of solid-state catalysts using batch and flow reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 49-56, 2016.

KUMAR, P. et al. Biocontrol potential of essential oil monoterpenes against housefly, *Musca domestica* (Diptera: Muscidae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 100, p. 1-6., 2014.

LENARDÃO, E. J. et al. Citronellal as key compound in organic synthesis. **tetrahedron**, v. 63, p. 6671-6712, 2007.

LESSNER, E.; SCHUBERT, W. D., **Tungstein: Properties, chemistry, technology of the element, alloys and chemical compounds**. Springer, 1999.

- LIMA, D. S. D. et al. Estudo da atividade antibacteriana dos monoterpenos timol e carvacrol contra cepas de *Escherichia coli* produtoras de β -lactamases de amplo espectro. **Rev Pan-Amaz Saude** , v. 8, n. 1, p. 17-21, 2017.
- LINDSTRÖM, B.; PETTERSSON, L. J. A brief history of catalysis, 7, 2003.
- LIU, L. et al. Effective oxidation of alcohols to aldehydes with hydrogen peroxide catalyzed by Pd(OAc)₂/SO under solvent-free conditions. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 386–390, 2008.
- LU, Y. et al. Solid state oxidation of polyvinyl alcohol by hydrogen peroxide-Cu (II). **Polymer Degradation and Stability** , v. 98, p. 1103-1109, 2013.
- MAREI, G. I. K.; RASOUL, M. A. A.; ABDELGALEIL, S. A. M. Pesticide Biochemistry and Physiology, 103, 2012. 56–61.
- MCINTURF, S. M. et al. Neurobehavioral effects of sodium tungstate exposure on rats and their progeny. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 30, p. 455-461, 2008.
- MCMASTER, J.; ENEMARKT, J. H. The active sites of molybdenum- and tungsten-containing enzymes. **Bio-inorganicchemistry**, v. 2, p. 201-207, 1998.
- MENATI, S. et al. Synthesis and characterization of insoluble cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and palladium(II) Schiff base complexes: Heterogeneous catalysts for oxidation of sulfides with hydrogen peroxide. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, p. 347-356, 2016.
- MIEDZIAK, P. et al. Oxidation of benzyl alcohol using supported gold–palladium nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 164, p. 315-319, 2011.
- MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. **Analytical chemistry**, v. 24, n. 8, p. 1253–1294, 1952.
- MIRZA-AGHAYAN, M.; TAVANA, M. M.; BOUKHERROUB, R. Palladium nanoparticles supported on reduced graphene oxide as an efficient catalyst for the reduction of benzyl alcohol compounds. **Catalysis Communications** , v. 69, p. 97-103, 2015.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. D.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- NDOLOMINGO, M. J.; MEIJBOOM, R. Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over -Al₂O₃ supported copper and gold nanoparticles. **Applied Surface**
- NISHIMURA, T. et al. Pd(OAc)₂-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by Molecular Oxygen. **Tetrahedron Letters** ., v. 39, p. 6011 – 6014, 1998.
- NOYORI, R.; AOKI, M.; SATO, K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. **Chemical Communications**, p. 1977-1986, 2003.

PASQUALE, G. et al. Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst. **Catalysis Communications**, v. 18, p. 115-120, 2012.

PASSOS, C. S. et al. Terpenóides com atividade sobre o Sistema Nervoso Central (SNC). **Brasilian Journal of pharmacognosy**, v. 19, n. 1A, p. 140-149, 2009.

PAUL, S.; CLARK, J. H. Structure-activity relationship between some novel silica supported palladium catalysts: a study of the Suzuki reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 215, n. 1-2, p. 107-111, 2004.

PHILLIPS, F. C. **Am. Chem. J.**, v. 16, p. 225, 1894.

PRASAD, D. et al. Synthesis and characterization of peroxotungsten(VI) complexes bound to water soluble macromolecules and their interaction with acid and alkaline phosphatases. **RSC Advanced**, v. 2, n. 18, p. 7248-7261, 2012.

PYBUS, D. H.; C.S.SELL. The Chemistry of Fragrances. **RSC Paperbacks**, Cambridge, 1999.

REMIAS, J.E., SEN, A. Palladium-mediated aerobic oxidation of organic substrates: the role of metal versus hydrogen peroxide. **J Mol Catal A**, v.189, p.33-38, 2002.

RICHARD, F. et al. Alkylation of thiophenic compounds over heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on MgF_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152-153, p. 241-249, 2014.

RUBIO-CABALLERO, J. M. et al. Acetalization of furfural with zeolites under benign reaction conditions, v. 234, p. 233-236, 2014.

SACHDEVA, S. et al. Sodium tungstate induced neurological alterations in rat brain regions and their response to antioxidants. **Food and Chemical Toxicology**, v. 82, p. 64-71, 2015.

SACHDEVA, S.; FLORA, S. J. S. Efficacy of some antioxidants supplementation in reducing oxidative stress post sodium tungstate exposure in male wistar rats. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 28, p. 233-239, 2014.

SANKAR, M. et al. Controlling the Duality of the Mechanism in Liquid-Phase Oxidation of Benzyl Alcohol Catalysed by Supported Au-Pd Nanoparticles. **Chemistry A European Journal**, v. 17, p. 6524 – 6532, 2011.

SARAIVA, G. D. et al. Vibrational and structural properties in the dihydrate sodium tungstate and in the dihydrate sodium molybdate crystals. **Journal of Molecular Structure**, v. 1033, p. 154-161, 2013.

SATO, K. et al. A Practical Method for Alcohol Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide under Organic Solvent- and Halide-Free Conditions. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 10, 1999.

SCHNEIDER, A. R. J.; HAMMERSTINGL, R.; HELLER, M. Does secretin-stimulated MRCP predict exocrine pancreatic insufficiency? A comparison with non invasive exocrine pancreatic function tests. **J Clin Gastroenterol**, v. 40, p. 851-855, 2006.

SCHNEIDER, N. F. Z. et al. Composição química e atividade antimicrobiana do óleo volátil de *Casearia sylvestris* Swart. **Revista Brasileira de Farmacia**, v. 87, n. 4, p. 112-114, 2006.

SEDELMEIER J., LEY S.V., BAXENDALE I. R., BAUMANN M. KMnO₄-Mediated Oxidation as a Continuous Flow Process. **Org Lett**, v.12, p.3618-3621.

SEIGLER, D. S. **Plant Secondary metabolis**. [S.l.]: Springer My Copy UK, 1998.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **QUÍMICA INORGÂNICA**. Tradução de Roberto DE Barros Faria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SHUL'PIN, G. B. et al. Oxidation of alkanes and alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by complex Os₃(CO)₁₀(μ-H)₂. **Appl. Organometal. Chem**, v. 24, p. 464–472, 2010.

SHUL'PIN, G. B. New Trends in Oxidative Functionalization of Carbon–Hydrogen Bonds: A Review. **Catalysts** , v. 6, n. 4, p. 50, 2016.

SIGMAN, M. S.; SCHULTZ, M. J. The renaissance of palladium(II)-catalyzed oxidation chemistry. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 2, p. 2551 – 2554, 2004.

SILVA, M. J. D.; TEIXEIRA, M. G. Assessment on the double role of the transition metal salts on the acetalization of furfural: Lewis and Brønsted acid catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 461, p. 40-47, 2018.

SILVA, M. J.; GUSEVSKAYA, E. V. Palladium-catalyzed oxidation of monoterpenes: novel tandem oxidative coupling-oxidation of camphene by dioxygen. **Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical**, v. 176, p. 23-27, 2001.

SILVA, M. J.; OLIVEIRA, A. A. ; SILVA, M. L. . Palladium-Catalysed Oxidation of Bicycle Monoterpenes by Hydrogen Peroxide in Acetonitrile Solutions: A Metal Reoxidant-Free and Environmentally Benign Oxidative Process. **Catalysis Letters**, v. 130, p. 424-431, 2009.

SILVA, P. P.; GUERRA, W. Paládio. **Química nova na escola**, v. 33, n. 1, 2011.

SIMAS, N. K. et al. Produtos Naturais Para O Controle Da Transmissão Da Dengue – Atividade Larvicida. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 46-49, 2004.

SMIDT, J. et al. The Oxidation of Olefins with Palladium Chloride Catalysts. **Angewandt Chemie International Edition** , v. 11, p. 80, 1962.

SNIDER, B.B., LU, Q., A two-step synthesis of pyridoxatin analogues. **Tetrahedron Letters**, v. 35, n. 4, p. 531-534, 1994.

SOUZA, M. T. D. S.; GUIMARÃES, A. G.; SOUZA, A. A. D. Monoterpenes With Anti-inflammatory Activity: Technological. **Geintec**, v. 4, n. 2, p. 867-875, 2014.

SOUZA, T. J. T. et al. Composição Química e Atividade Antioxidante De Óleo Volátil de *Eupatorium Polystachyum* DC. **Brazilian Journal Of Pharmacognosy**, v. 17, n. 3, p. 368-372, 2007.

STEINHOFF, B. A.; GUZEI, I. A.; STAHL, S. S. Mechanistic Characterization of Aerobic Alcohol Oxidation Catalyzed by Pd(OAc)₂/Pyridine Including Identification of the Catalyst Resting State and the Origin of Nonlinear [Catalyst] Dependence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 36, p. 11268–11278, 2004.

SUN, X. et al. Immobilization of palladium (II) complexes on ethylenediamine functionalized core–shell magnetic nanoparticles: An efficient and recyclable catalyst for aerobic oxidation of alcohols and carbonylative Suzuki coupling reaction. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 5, p. 7-14, 2016.

TH, J. et al. Glass formation in alkali molybdate systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 1, n. 1, p. 18-28, 1968.

TROST, B. M. . F. I. . **Comprehensive Organic Synthesis**. Pergamon: Oxford, UK, 1992.

USUI, Y.; SATO, K. A green method of adipic acid synthesis: organic solvent- and halide-free oxidation of cycloalkanones with 30% hydrogen peroxide. **Green Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 373-375, 2003.

VERMA, S. et al. Palladium complex immobilized on graphene oxide–magnetic nanoparticle composites for ester synthesis by aerobic oxidative esterification of alcohols. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 17-23, 2015.

VIEGAS JR, C. Terpenos som atividade inseticida: Uma alternativa para o controle químico de insetos. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 390-400, 2003.

VILANCULO, C. B.; DA SILVA, M.J. ; LELES, L. C. A. . H₄SiW₁₂O₄₀-Catalyzed Levulinic Acid Esterification at Room Temperature for Production of Fuel Bioadditives. **Waste and Biomass Valorization**, 2018.

WANG, Q. et al. Pd nanoparticles encapsulated into mesoporous ionic copolymer: Efficient and recyclable catalyst for the oxidation of benzyl alcohol with O₂ balloon in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 242–251, 2016.

WU, W.; JIANG, H. Palladium-Catalyzed Oxidation of Unsaturated Hydrocarbons Using Molecular Oxygen. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, p. 1736 – 1748, 2012.

YAMAGUCHI, K.; MIZUNO, N. Supported Ruthenium Catalyst for the Heterogeneous Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 23, 2002.

YAN, Y. et al. Palladium nanoparticles supported on organosilane-functionalized carbon nanotube for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156–157, p. 385–397, 2014.

YOO, W.-J.; LI, C.-J. Copper-catalyzed oxidative esterification of alcohols with aldehydes activated by Lewis acids. **Tetrahedron Letters**, v. 48, p. 1033-1035, 2007.

ZAHRAN, H. E.-D. M.; ABDELGALEIL, S. A. M. Insecticidal and developmental inhibitory properties of monoterpenes on *Culex pipiens* L. (Diptera: Culicidae). **Journal of Asia-Pacific Entomology**, v. 14, n. 1, p. 46-51, 2011.

ZHAN, W. et al. A continuous-flow synthesis of primary amides from hydrolysis of nitriles using hydrogen peroxide as oxidant. **Tetrahedron**, v. 74, p. 1527-1532, 2018.

ZHENG, C. et al. Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde with high selectivity and conversion ratio over Bi₄O₅Br₂ nanoflakes under blue LED irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 201-210, 2017.

ZHOU, Y. et al. Preparation and Characterization of Covalent Organic Polymer Supported Palladium Catalysts for Oxidation of CO and Benzyl Alcohol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 1359–1367, 2014.

ANEXOS

ANEXO 1
ESPECTROS DE MASSAS

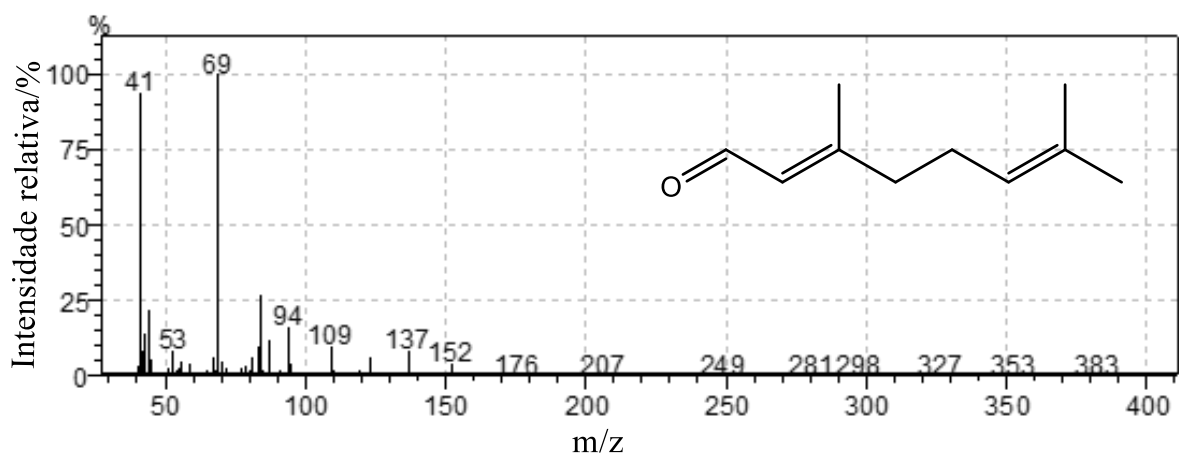


Figura 38. Espectro de massas do α -citral.

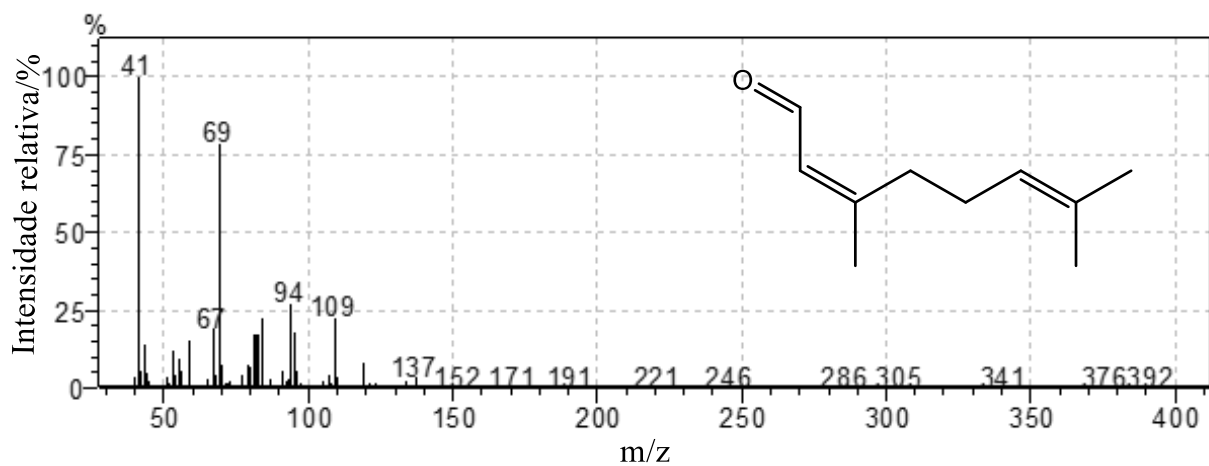


Figura 39. Espectro de massas do β -citral.

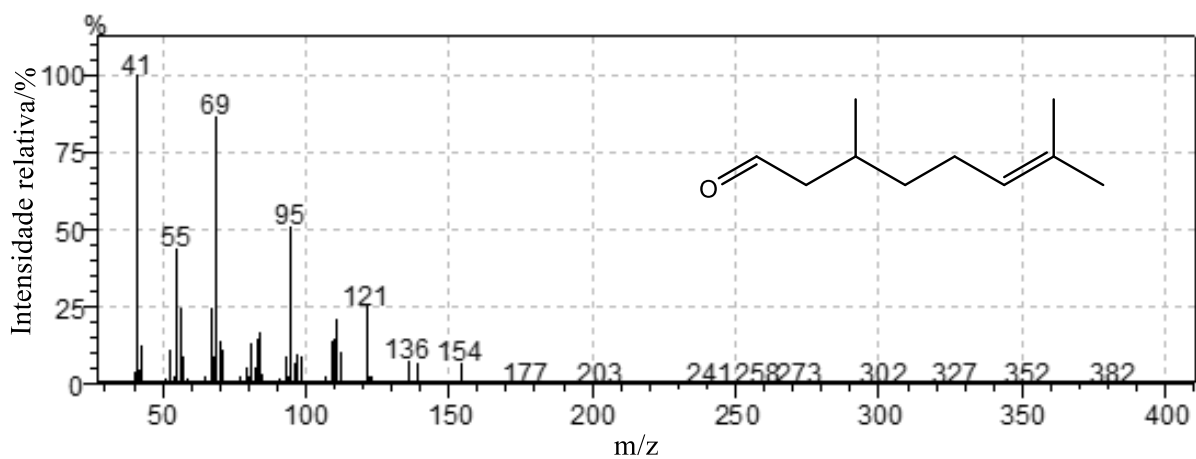


Figura 40. Espectro de massas do citronelal.

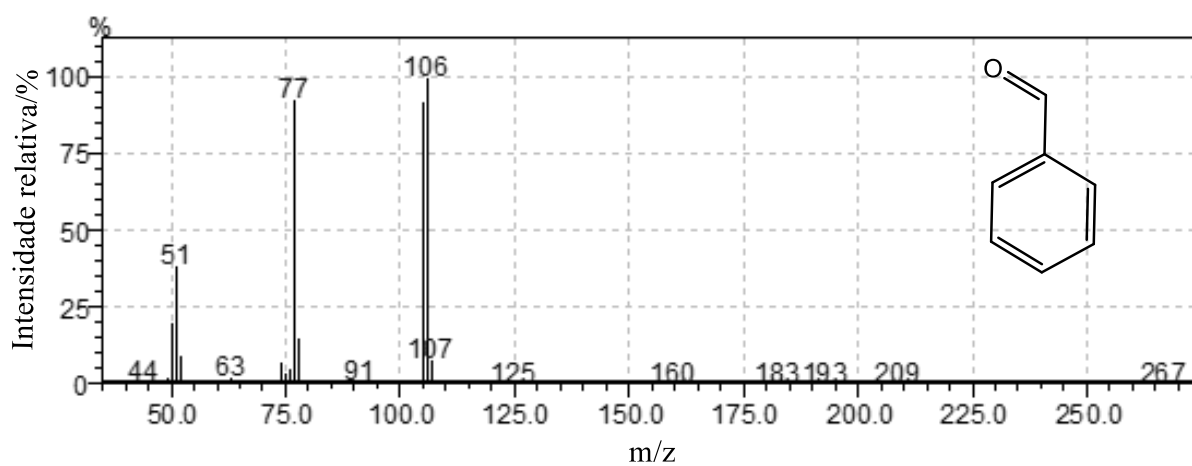


Figura 41. Espectro de massas do benzaldeído.

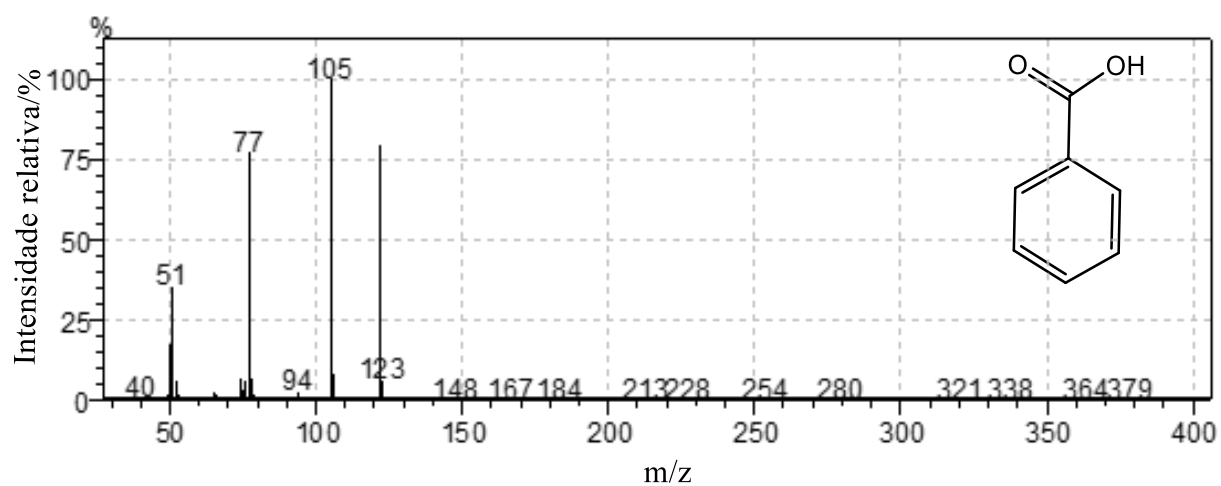


Figura 42. Espectro de massas do ácido benzóico.

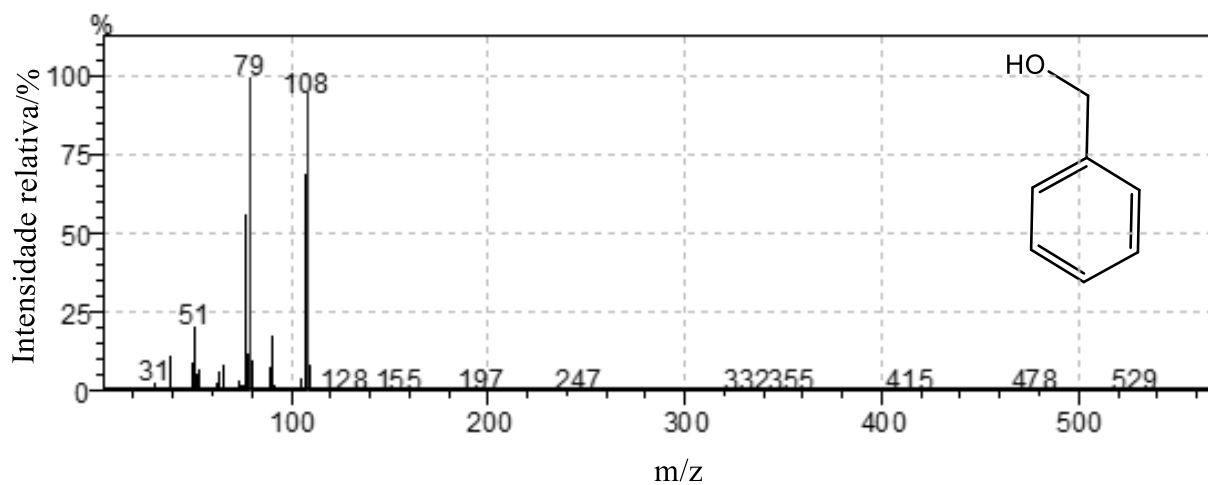


Figura 43. Espectro de massas do álcool benzílico.

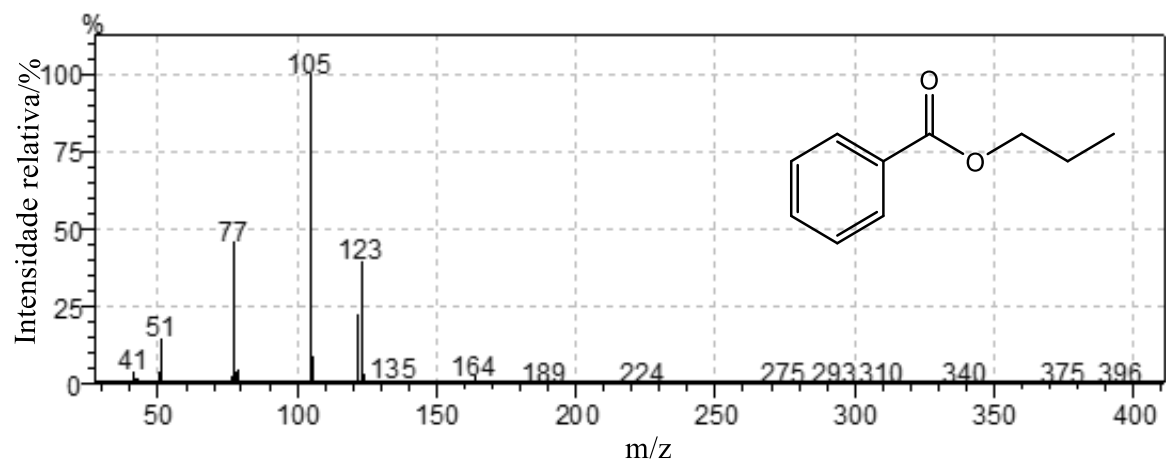


Figura 44. Espectro de massas do benzoato de n-propila.

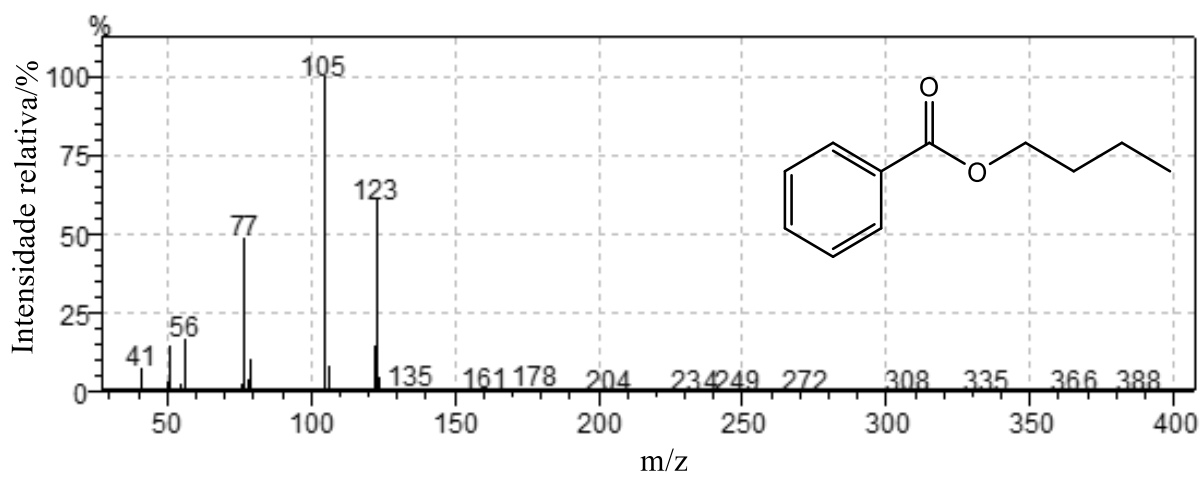


Figura 45. Espectro de massas do benzoato de n-butila.

ANEXO 2
PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

- ✓ Trabalho apresentado no XXXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química em sessão de pôster.



- ✓ Artigo publicado na revista Catalysis Letters.

Catalysis Letters
<https://doi.org/10.1007/s10562-017-2246-7>



A Highly Selective Na₂WO₄-Catalyzed Oxidation of Terpenic Alcohols by Hydrogen Peroxide

Luna Andrade Silva Viana¹ · Giovanna Rodrigues Nobile da Silva¹ · Márcio Jose da Silva¹

Received: 11 August 2017 / Accepted: 6 November 2017
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2017

✓ Artigo submetido à revista New Journal of Chemistry

Submission Confirmation

 Print

Thank you for your submission

Submitted to New Journal of Chemistry

Manuscript ID NJ-ART-01-2019-000374

Title One-pot synthesis of benzaldehyde derivatives in PdCl₂/ H₂O₂ system: acid, ester, acetal and benzyl alcohol

Authors da Silva, Giovana
Teixiera, Milena
Sampaio, Vinicius
da Silva, Márcio

Date Submitted 22-Jan-2019



NJC

One-pot synthesis of benzaldehyde derivatives in PdCl₂/ H₂O₂ system: acid, ester, acetal and benzyl alcohol

Journal:	<i>New Journal of Chemistry</i>
Manuscript ID	Draft
Article Type:	Paper
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	da Silva, Giovana; Universidade Federal de Viçosa, Química Teixiera, Milena; Universidade Federal de Viçosa, Química Sampaio, Vinicius; Universidade Federal de Viçosa, Química da Silva, Márcio; Universidade Federal de Viçosa, Química

SCHOLARONE™
Manuscripts