

LILIAN BERLINI

**REAÇÕES DE OLEFINAS COM O₂ E H₂O₂ CATALISADAS POR
SAIS DE Pd(II) E Fe(III)**

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
2016

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

T

Berlini, Lilian, 1984-
B515r Reações de olefinas com O₂ e H₂O₂ catalisadas por sais
2016 de Pd(II) e Fe(III) : --- / Lilian Berlini. - Viçosa, MG, 2016.
xx, 127f : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador : Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Reações químicas. 2. Química inorgânica.
3. Monoterpenos. 4. Olefinas. 5. Oxidação. 6. Catálise.
7. Catalisadores. 8. Paládio. 9. Ferro. I. Universidade Federal
de Viçosa. Departamento de Química. Doutorado em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed.

LILIAN BERLINI

**REAÇÕES DE OLEFINAS COM O₂ E H₂O₂ CATALISADAS POR
SAIS DE Pd(II) E Fe(III)**

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: 28 de março de 2016.

Lígia Maria Mendonça Vieira

André Gustavo Sato

Renata Pereira Lopes Moreira

Eduardo Vinícius Vieira Varejão

Márcio José da Silva
(Orientador)

Dedico

Aos meus pais, Carlos e Regina, pelo imensurável esforço por minha educação.

Doutorando

Mais um entre tantos

Pequeno entre os grandes

Incompreendido entre os pequenos

Perdido na interseção, na inconstância

Nem república nem casa própria

Nem filho nem pai

Nem rico nem pobre

Mas ainda cheio de princípios e valores

Como um rei ao receber sua coroa

Ainda cheio de sonhos

Como a criança que lê uma palavra pela primeira vez.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar o meu caminho e colocar na minha vida pessoas que são verdadeiros anjos da guarda.

Agradeço ao professor Márcio pela oportunidade, por todos os ensinamentos e orientações. À Natália, pelo carinho e preocupação com os alunos do laboratório.

À CAPES pela bolsa concedida. Ao CNPq e FAPEMIG, pelo financiamento de projetos.

Aos professores, Lígia, Renata, Sergio, Eduardo e Sato, pela disponibilidade e contribuições, essenciais para a organização e finalização deste trabalho.

Aos técnicos e funcionários do DEQ, em especial José Luiz e Chicão e Gabriel, sempre muito dispostos a ajudar.

Aos meus pais, Regina e Carlos, que sempre se esforçaram e contribuíram pela educação de seus filhos. As minhas vitórias são alicerçadas pelo respeito, carinho e felicidade que tenho dentro do meu lar. Dedico, aos meus dois maiores mestres, meu maior sorriso neste momento.

À minha família pelo carinho e apoio. Em especial agradeço meu irmão Carlos por ser meu exemplo mais forte de foco e dedicação.

Aos meus amigos de longa data que, mesmo à distância (bendito Whatsapp!), incentivam e torcem por mim.

À Juliana, pela fraternidade indescritível que nos resume.

Aos amigos Gabi, Milena, Bia, Jonas, Dani, Lívia, Diego, Lu, Tiago, pela amizade, convivência e nosso crescimento juntos.

Aos amigos que ganhei nessa jornada, Alex, Tiago, Camila, Pâmela, Digão, Antônio Augusto. Aos amigos do laboratório, Abiney, Lígia, Dani, Milene,

Fabiano, Armanda, Lorena, Diêgo, Xuxu, Milena, Natália; amigos que terei sempre em meu coração. Aos amigos internacionais, Nelson, Dieguito, Alexander, Jesús e Castelo, obrigada por nosso intercâmbio cultural. A convivência com vocês foi sempre divertida e com muito aprendizado. A todos os alunos de iniciação e estagiários, Mateus, Natália, Paula, Raul, Ronald, Letícia, Thayná, Thallyta, Luna, César, Suzana e Amanda, agradeço a confiança e alegria dentro do laboratório.

Ao Ricardo, por todo seu amor, por ampliar meus sorrisos e enxugar minhas lágrimas. A confiança em cada passo que trilho é construída com base no pensamento constante de tê-lo ao meu lado.

Agradeço, de coração repleto de felicidade, a todos que contribuíram com minha formação pessoal e profissional. Àqueles que simplesmente ofereceram um abraço, uma palavra de incentivo, de carinho e que, com certeza, tornaram meu dia melhor.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ESQUEMAS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS	xviii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xx
INTRODUÇÃO GERAL	1
Catálise	1
Oxidação de olefinas	2
Reações de oxidação de monoterpenos	3
Catalisadores de Paládio	4
Oxidantes H ₂ O ₂ / O ₂	6
Catalisadores de ferro	6
Reações de desproporcionamento do cicloexeno	8
1. CAPÍTULO 1	14
Reações de monoterpenos com metanol catalisadas por sais de ferro(III)	14
1.1 INTRODUÇÃO	15
1.2 OBJETIVOS	15
1.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
1.3.1 Reagentes e solventes	16
1.3.2 Processamento das reações	17
1.3.3 Instrumentação	17
1.3.4 Monitoramento cinético das reações	18
1.3.5 Identificação dos produtos	18
1.3.6 Separação dos produtos principais.....	18
1.3.7 Cálculos de conversão e seletividade.....	19
1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
1.4.1 Efeito de diferentes sais de nitrato na reação do β -pineno com metanol na presença e na ausência de acetato de paládio(II)	21

1.4.2 Efeito da fase gasosa e fonte de íons Fe(III) na reação do β -pineno com metanol	23
1.4.3 Discussão sobre o mecanismo de formação dos éteres catalisada por nitrato de ferro(III) em metanol.....	25
1.4.4 Efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na reação de β -pineno com metanol 28	
1.4.5 Efeito da temperatura na reação de β -pineno com metanol catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	31
1.4.6 Efeito da natureza do catalisador de ferro na reação do β -pineno com metanol	33
1.4.7 Efeito do solvente na reação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	34
1.4.8 Reação dos monoterpenos limoneno e α -pineno com metanol catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	35
1.4.9 Caracterização do produto majoritário da reação do β -pineno com metanol catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	37
1.5 CONCLUSÃO	46
1.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
2 CAPÍTULO 2	49
2.1 INTRODUÇÃO	50
2.2 OBJETIVOS	52
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
2.3.1 Reagentes e solventes	52
2.3.2 Procedimento para reações.....	53
2.3.3 Instrumentação	53
2.3.4 Monitoramento cinético das reações	54
2.3.5 Identificação dos produtos	54
2.3.6 Separação dos produtos.....	54
2.3.7 Cálculos de conversão e seletividade.....	55
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57

2.4.1 Efeito da natureza do catalisador de Pd(II) na oxidação de cicloexeno por oxigênio molecular em ácido acético	57
2.4.2 Efeito do reoxidante na oxidação do cicloexeno por dioxigênio catalisada por Pd(OAc) ₂ em soluções de HOAc	60
2.4.3 Efeito da concentração do catalisador Pd(OAc) ₂ na oxidação do cicloexeno por O ₂ em ácido acético	64
2.4.4 Efeito da concentração do reoxidante Fe(NO ₃) ₃ na oxidação do cicloexeno por O ₂	66
2.4.5 Efeito da temperatura na conversão e seletividade das reações de oxidação do cicloexeno catalisadas por Pd(OAc) ₂ /Fe(NO ₃) ₃	68
2.4.6 Caracterização do produto majoritário da reação do cicloexeno catalisada por Pd(OAc) ₂ / Fe(NO ₃) ₃ em ácido acético	73
2.4.7 Desproporcionamento do cicloexeno em cicloexano e benzeno, catalisada por paládio, na presença de oxigênio molecular e soluções de metanol	81
2.5 CONCLUSÃO	88
2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
3 CAPÍTULO 3	92
3.1 INTRODUÇÃO	93
3.2 OBJETIVOS	93
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	94
3.3.1 Reagentes e solventes	94
3.3.2 Procedimento para reações.....	94
3.3.3 Instrumentação	95
3.3.4 Monitoramento cinético das reações	96
3.3.5 Identificação dos produtos	96
3.3.6 Cálculos de conversão e seletividade.....	96
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
3.4.1 Oxidação do hex-1-eno por peróxido de hidrogênio catalisada por Pd(II)	

3.4.1.1 Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na reação de oxidação do hex-1-eno catalisada por PdCl ₂	104
3.4.1.2 Efeito da temperatura na oxidação do hex-1-eno por H ₂ O ₂ catalisada por PdCl ₂	106
3.4.1.3 Efeito da concentração de catalisador na conversão e seletividade do hex-1-eno por H ₂ O ₂	108
3.4.1.4 Mecanismo de reação proposto para a oxidação do hex-1-eno por H ₂ O ₂ catalisada por PdCl ₂	110
3.4.2 Reações de oxidação do cicloexeno por H ₂ O ₂ catalisada por sais de Pd(II)	111
3.4.2.1 Efeito da natureza do catalisador na oxidação do cicloexeno por H ₂ O ₂	112
3.4.2.2 Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na oxidação do cicloexeno catalisada por PdCl ₂	115
3.4.2.3 Efeito da temperatura na conversão e seletividade na oxidação do cicloexeno por H ₂ O ₂ catalisada por PdCl ₂	117
3.4.2.4 Efeito da concentração de PdCl ₂ na oxidação do cicloexeno por H ₂ O ₂	118
3.4.3 Reações de oxidação do hex-2-eno por H ₂ O ₂ catalisadas por sais de Pd(II)	120
3.5 CONCLUSÃO	123
3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
CONCLUSÃO GERAL	125
ANEXOS.....	126

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Cromatograma representativo das reações de funcionalização do β -pineno em metanol catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$20
- Figura 2: Efeito da concentração do catalisador de ferro na reação do β -pineno com metanol. *Condições de reação: β -pineno (12,5 mmol); metanol (25 mL); 328 K; 8 horas de reação.*.....30
- Figura 3: TON *versus* massa de catalisador, calculada para a primeira hora de reação.31
- Figura 4: Efeito da temperatura na reação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ metanol. *Condições de reação: β -pineno (12,5 mmol); catalisador (0,020 mmol); metanol (25 mL); 8 horas de reação.*32
- Figura 5: Efeito do catalisador de ferro na reação do β -pineno com metanol. *Condições de reação: β -pineno (12,5 mmol); catalisador (1,2 mmol); metanol (25 mL); 328 K; 8 horas de reação.*33
- Figura 6: Estrutura tridimensional do substrato limoneno.37
- Figura 7: Estrutura do produto α -terpinil metil éter.....37
- Figura 8: Espectro de RMN ^1H do α -terpinil metil éter (CDCl_3 , 300 MHz).....39
- Figura 9: Espectro de RMN ^1H e ^{13}C , HSQC, do α -terpinil metil éter.....40
- Figura 10: Espectro de RMN ^{13}C do α -terpinil metil éter (CDCl_3 , 75 MHz).41
- Figura 11: DEPT 135 para o α -terpinil metil éter.....42
- Figura 12: Espectro na região do Infravermelho do α -terpinil metil éter.....43
- Figura 13: Espectro de massas por impacto de elétrons, para o α -terpinil metil éter.....44
- Figura 14: Cromatograma representativo das reações de oxidação do cicloexeno por O_2 catalisadas por Pd(II)/ Fe(III) em ácido acético. ...56

Figura 15: Curvas cinéticas da oxidação do cicloexeno com catalisador de Pd(II) por oxigênio molecular. <i>Condições de reação: catalisador (0,10 mmol); cicloexeno (5 mmol), Fe(NO₃)₃ (0,06 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 2 horas.</i>	59
Figura 16: Conversão (a) e seletividade (b) da oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular. <i>Condições de reação: cicloexeno (5 mmol), catalisador (2 mol%), Fe(NO₃)₃ (0,06 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 2 horas.</i>	60
Figura 17: Efeito do reoxidante na conversão (a) e seletividade (b) na oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular catalisada por Pd(OAc) ₂ em HOAc. <i>Condições de reação: cicloexeno (5 mmol), catalisador (0,10 mmol), Fe(NO₃)₃ (0,06 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 3 horas.</i>	62
Figura 18: Curvas cinéticas da oxidação do cicloexeno catalisada por diferentes concentrações de Pd(OAc) ₂ . <i>Condições de reação: cicloexeno (5 mmol), Fe(NO₃)₃ (0,06 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 3 horas.</i>	66
Figura 19: Efeito da concentração de Fe(NO ₃) ₃ na conversão das reações de oxidação do cicloexeno por O ₂ . <i>Condições de reação: cicloexeno (5 mmol), Pd(OAc)₂ (0,10 mmol), temperatura (323 K), HOAc (15 mL), 3 horas.</i>	68
Figura 20: Efeito da temperatura na conversão das reações de oxidação do cicloexeno por O ₂ catalisada por Pd(OAc) ₂ . <i>Condições de reação: cicloexeno (5 mmol), Pd(OAc)₂ (0,10 mmol), Fe(NO₃)₃ (0,06 mmol), HOAc (15 mL), 3 horas.</i>	69
Figura 21: Gráfico de $\ln[\text{cicloexeno}]_{\text{final}} / [\text{cicloexeno}]_{\text{inicial}}$ versus tempo de reação obtido da oxidação do cicloexeno em Pd(OAc) ₂ /Fe(NO ₃) ₃ /O ₂ em diferentes temperaturas (a) e gráfico de Arrhenius dessa reação (b).....	71
Figura 22: Estrutura do produto acetato de cicloex-2-enila.....	73

Figura 23: Espectro de RMN ^1H do acetato de cicloex-2-enila (CD_3OD , 300 MHz).....	74
Figura 24: Espectro de RMN ^{13}C do acetato de cicloex-2-enila (CD_3OD , 75 MHz).....	75
Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C do acetato de cicloex-2-enila (CD_3OD , 75 MHz).....	76
Figura 26: Espectro na região do Infravermelho do acetato de cicloex-2-enila.	78
Figura 27: Espectro de massas por impacto de elétrons do acetato de cicloex-2-enila.	79
Figura 28: Cromatograma representativo da reação de oxidação do hex-1-eno por H_2O_2 catalisada por Pd(II).	98
Figura 29: Curvas cinéticas da oxidação do hex-1-eno por diferentes catalisadores de Pd(II) em acetonitrila. <i>Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol); acetonitrila (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas.</i>	99
Figura 30: Curvas cinéticas da oxidação do hex-1-eno por diferentes catalisadores em metanol. <i>Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol); metanol (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas.</i>	100
Figura 31: Redução de peróxidos com trifenilfosfina.	102
Figura 32: Cromatograma de uma alíquota, sem adição de trifenilfosfina, da reação de oxidação do hex-1-eno por H_2O_2 catalisada por Pd(II), em acetonitrila.....	102
Figura 33: Cromatograma de uma alíquota, com adição de PPh_3 , da reação de oxidação do hex-1-eno por H_2O_2 catalisada por Pd(II).....	103
Figura 34: curva cinética da reação do hex-1-eno utilizando catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. <i>Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); catalisador</i>	

(0,15 mmol); H ₂ O ₂ (5,3 mmol); volume final: 15 mL; T = 333 K; 4 horas.....	104
Figura 35: Curvas cinéticas do efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na reação de oxidação do hex-1-eno. <i>Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); Pd(II) (0,15 mmol); volume final: 15 mL; T = 333 K; 2 horas.....</i>	106
Figura 36: Curvas cinéticas da variação da temperatura nas reações de oxidação do hex-1-eno por H ₂ O ₂ catalisada por PdCl ₂ . <i>Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); Pd(II) (0,15mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); volume final: 15 mL.....</i>	107
Figura 37: Curvas cinéticas do efeito da concentração de PdCl ₂ nas reações de oxidação do hex-1-eno por H ₂ O ₂ em acetonitrila. <i>Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol) volume final: 15 mL; T = 333 K; 2 horas.....</i>	109
Figura 38: Avaliação do efeito da fonte de Pd(II) na oxidação de cicloexeno em acetonitrila. <i>Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); acetonitrila (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas.....</i>	112
Figura 39: Cinética de reação da oxidação do cicloexeno por H ₂ O ₂ catalisada por sais de Pd(II), em metanol. <i>Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); metanol (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas.....</i>	113
Figura 40: Avaliação do catalisador Fe(NO ₃) ₃ na oxidação de cicloexeno por H ₂ O ₂ , em metanol. <i>Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); volume final: 15 mL; T = 333 K; 4 horas.....</i>	115
Figura 41: Avaliação do efeito da concentração de H ₂ O ₂ na oxidação do cicloexeno em metanol catalisada por PdCl ₂ . <i>Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); PdCl₂ (0,15 mmol); metanol: 15 mL; T = 333 K; 2 horas.....</i>	116

- Figura 42: Curvas cinéticas do efeito da temperatura nas reações de oxidação do cicloexeno por H_2O_2 catalisadas por $PdCl_2$. *Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); $PdCl_2$ (0,15 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol); volume final: 15 mL; 2 horas*..... 117
- Figura 43: Curvas cinéticas do efeito da concentração de catalisador nas reações de oxidação do cicloexeno por H_2O_2 em metanol. *Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol) volume final: 15 mL; $T = 333 K$; 2 horas*..... 119
- Figura 44: Curvas cinética das reações de hex-2-eno com diferentes catalisadores de paládio(II) em acetonitrila. *Condições de reação: hex-2-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol); acetonitrila (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas*. 121
- Figura 45: cinética das reações de hex-2-eno com diferentes catalisadores de paládio(II) em metanol. *Condições de reação: hex-2-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol); metanol (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas*. 122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Efeito dos sais nitratos metálicos na reação de β -pineno com oxigênio na presença e na ausência de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em soluções de metanol	22
Tabela 2: Efeito da fase gasosa na conversão e seletividade das reações do β -pineno com metanol catalisada por sais de $\text{Fe}(\text{III})$	24
Tabela 3: Efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na conversão e seletividade na reação de β -pineno com metanol.....	29
Tabela 4: Efeito da temperatura na conversão e seletividade da reação de β -pineno com metanol catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	33
Tabela 5: Efeito de diferentes solventes na conversão e seletividade das reações do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	35
Tabela 6: Reações de monoterpenos com metanol catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	36
Tabela 7: Efeito do catalisador de $\text{Pd}(\text{II})$ na oxidação do cicloexeno por O_2 em soluções de HOAc contendo o reoxidante $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	57
Tabela 8: Efeito do reoxidante na oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em soluções de ácido acético (HOAc).....	61
Tabela 9: Efeito da concentração de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ na oxidação de cicloexeno por oxigênio molecular	65
Tabela 10: Efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular.	67
Tabela 11: Efeito da temperatura na conversão e seletividade da oxidação do cicloexeno por $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	70
Tabela 12: Desproporcionamento do cicloexeno em benzeno e cicloexano catalisada por $\text{Pd}(\text{II})$ em soluções de metanol sob condições aeróbicas.....	82

Tabela 13: Desproporcionamento do cicloexeno catalisada por Pd(II) em soluções de metanol sob condições aeróbicas na presença de reoxidante $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	84
Tabela 14: Efeito do catalisador na oxidação do hex-1-eno por H_2O_2	101
Tabela 15: Avaliação do efeito da concentração de H_2O_2 na oxidação de hex-1-eno por PdCl_2 em acetonitrila.....	105
Tabela 16: Efeito da temperatura na oxidação do hex-1-eno por H_2O_2 e PdCl_2 em acetonitrila.....	108
Tabela 17: Efeito da variação da concentração de PdCl_2 na oxidação de hex-1-eno por H_2O_2 em acetonitrila.....	110
Tabela 18: Avaliação do efeito do catalisador nas reações de oxidação do cicloexeno.	114
Tabela 19: Efeito da concentração de H_2O_2 nas reações de oxidação do cicloexeno por PdCl_2 em metanol.	116
Tabela 20: Efeito da temperatura na oxidação do cicloexeno por H_2O_2 e PdCl_2 em metanol.	118
Tabela 21: Efeito da concentração de PdCl_2 na oxidação do cicloexeno por H_2O_2 em metanol.	120
Tabela 22: Efeito da fonte de Pd(II) na oxidação do hex-2-eno por H_2O_2	123

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Produto principal da reação do β -pineno em solução de metanol contendo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	25
Esquema 2: Isômeros e éteres obtidos na reação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sob O_2 em metanol.	25
Esquema 3: Isomerização do α -pineno catalisada por ácidos de Brønsted (Hartati <i>et al.</i> , 2013 - Adaptado).	26
Esquema 4: Proposta do mecanismo de isomerização do β -pineno seguida de adição nucleofílica catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol (Hartati <i>et al.</i> , 2013 - Adaptado).	27
Esquema 5: Transformações oxidativas do cicloexeno catalisadas por Pd(II)/Fe(III).....	59
Esquema 6: Mecanismo proposto para acetoxilação de cicloexeno catalisada por Pd(OAc) ₂ no sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{O}_2/\text{HOAc}$ (Adaptado de Cook <i>et al.</i> , 2015; Stowers <i>et al.</i> , 2012).....	63
Esquema 7: produtos principais na oxidação do hex-1-eno.	98
Esquema 8: Mecanismo sugerido para oxidação do hex-1-eno por H_2O_2 catalisada por PdCl ₂ (Adaptado de Escola <i>et al.</i> , 2008).	111
Esquema 9: Produtos detectados nas reações com o substrato cicloexeno; cicloexanona, cicloexano e benzeno.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS

CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG-DIC	Cromatógrafo a Gás com Detector de Ionização por Chama
CG-EM	Cromatógrafo a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massas
Ea	Energia de Ativação
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
IV-TF	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
MHz	Megahertz
MPa	Megapascal
m/z	Razão massa carga
PND	Produtos não detectados
PPh ₃	Trifenilfosfina
R _f	Fator de Retenção
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TON	<i>Turnover Number</i>
δ	Deslocamento químico
v	Estiramento de ligação

RESUMO

BERLINI, Lilian, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2016.
Reações de olefinas com O₂ e H₂O₂ catalisadas por sais de Pd(II) e Fe(III).
Orientador: Márcio José da Silva.

Reações de oxidação de olefinas são de interesse sintético e industrial porque fornecem produtos valiosos como fármacos, fragrâncias, flavorizantes, dentre outros. O uso de oxidantes ambientalmente benignos e de baixo custo nestes processos é, portanto, estratégico por razões econômicas e ambientais. Neste trabalho foram desenvolvidos sistemas para a oxidação de olefinas, em fase homogênea, usando O₂ e H₂O₂ como oxidantes e sais comerciais de Pd(II) e Fe(III) como catalisadores. Como substratos foram usadas olefinas naturais (monoterpenos), matéria prima renovável e fonte de produtos de maior valor agregado. Posteriormente, o sistema foi estendido à oxidação de olefinas cíclicas mais estáveis (cicloexeno) e acíclicas (hex-1-eno, hex-2-eno). No desenvolvimento dos sistemas catalíticos, foram otimizados parâmetros-chave das reações como a concentração dos reagentes e catalisadores, tipo do catalisador, temperatura da reação e natureza do solvente. O Fe(NO₃)₃ mostrou-se muito promissor tanto como co-catalisador na reação de oxidação do cicloexeno catalisada por sais de Pd(II) quanto na reação de oxifuncionalização do α e β -pineno (ambas na presença de O₂ como oxidante). Na oxidação do cicloexeno por O₂ em CH₃COOH catalisada por sais de Pd(II) em presença de Fe(NO₃)₃ como reoxidante foram atingidas conversões de 90% com seletividade de 70-80% para acetato de cicloex-2-enila. Por outro lado, o Fe(NO₃)₃ catalisou eficientemente a reação de isomerização/rearranjo do esqueleto carbônico do β -pineno e de adição nucleofílica do solvente (metanol), resultando no α -terpenil metil éter. Este procedimento mostrou-se efetivo método para síntese de éteres terpênicos. Em outra etapa, também foi investigada a reação de oxidação do cicloexeno no sistema Pd(II)/O₂/CH₃OH à temperatura ambiente. Nestas condições o cicloexeno sofreu um desproporcionamento, resultando em benzeno e cicloexeno. Quando investigamos essas reações usando o H₂O₂ como oxidante, foi verificada a formação indesejada de oligômeros, que comprometeu a seletividade da reação de oxidação.

ABSTRACT

BERLINI, Lilian, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2016.
Reactions of olefins with O₂ and H₂O₂ catalyzed by Pd(II) and Fe(III) salts.
Adviser: Márcio José da Silva.

Olefin oxidation reactions are of synthetic and industrial interest because they provide valuable products such as pharmaceuticals, fragrances, flavors, among others. The use of environmentally benign and low cost oxidant in these processes is therefore strategic for economic and environmental reasons. In this work, were developed oxidation olefins systems, in homogeneous phase, using O₂ and H₂O₂ as oxidant and commercial Pd(II) and Fe(III) salts as catalysts was desenvolved. The substrates used were natural olefins (monoterpenes), a renewable raw material and source of value-added products. Later, the system was extended to oxidation of cyclic olefin (cyclohexene) and acyclic (hex-1-ene, hex-2-ene). In the development of catalyst systems, key reactions parameters such as the concentration of reagents and catalysts, catalyst type, reaction temperature and the nature of the solvent were optimized. Fe(NO₃)₃ was shown to be very promising as co-catalyst for both Pd(II)-catalyzed cyclohexene oxidation reaction and oxifunctionalization reaction of α and β -pinene (both in the presence of O₂ as oxidant) . In the oxidation of cyclohexene by O₂ in CH₃COOH by Pd(II), in the presence of Fe(NO₃)₃ as reoxidant, 90% conversions were achieved, with 70-80% selectivity to cyclohex-2-enyl acetate. Furthermore, Fe(NO₃)₃ efficiently catalyzed isomerization/rearrangement reaction of the carbon skeleton of β -pinene and the nucleophilic addition of the solvent (methanol), resulting in α -terpenil methyl ether. This procedure proved to be effective method for synthesis of terpenic ethers. In another step, we also investigated the cyclohexene oxidation reaction in the Pd(II)/O₂/CH₃OH system at room temperature. In these conditions, the cyclohexene suffered disproportionation, resulting in benzene and cyclohexane. Also, the use of H₂O₂ as oxidant in such reactions resulted in poor selectivity, affording undesired oligomers.

INTRODUÇÃO GERAL

Catálise

O termo “catálise” foi introduzido por Jonh Jacobs Berzelius, no século IX, para explicar o aumento da velocidade de uma reação química na presença de certas substâncias, denominadas por ele como “catalisadores” (Gates, 1992). Nas reações catalíticas, o catalisador propicia um novo caminho de reação, o qual possui uma menor barreira de energia quando comparado àquele da reação não catalisada. Em alguns casos, Isto pode ter consequências não só na velocidade de formação dos produtos, mas também na natureza dos mesmos. A espécie ativa do catalisador é, na maioria das vezes, gerada *in situ* sob as condições de reação, mas que se regenera ao final do ciclo catalítico, deixando o catalisador na sua forma original (Crabtree, R.H., 1994; Comils e Hermann, 1996).

A catálise, por suas características, se tornou uma ferramenta indispensável para uma parcela significativa dos processos químicos industriais. Um aspecto industrialmente interessante da catálise é a economia atômica, pois busca incorporar o maior número possível dos átomos presentes nos reagentes aos produtos de reação (Bayón, 2000). Isso faz com que o custo de construção e operação de uma planta industrial seja sensivelmente reduzido, proporcionando maior rapidez e maior seletividade dos processos, evitando gastos excessivos para purificar e separar os produtos, além de uma utilização mais viável, ambientalmente, da matéria prima.

Além disso, a catálise está inserida nos princípios da “química verde”, visto que é, por si só, um modo mais eficiente de obtenção de compostos. A busca crescente por processos catalíticos menos poluentes que empreguem reagentes menos tóxicos constitui, portanto, em um caminho crucial rumo ao desenvolvimento sustentável. Neste sentido, o estudo e o conhecimento dos mecanismos das reações catalíticas são fundamentais para o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais efetivos.

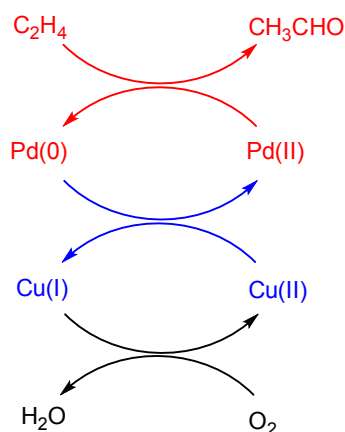
Os processos catalíticos podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Quando o catalisador e o substrato estão presentes na mesma fase, os processos são classificados como homogêneos; quando estes estão em fases diferentes, os processos são classificados como heterogêneos. Cabe

destacar que processos catalíticos homogêneos têm como principal vantagem, em relação aos heterogêneos, o maior controle da seletividade da reação, já que a natureza e o número de centros ativos do catalisador podem ser mais bem controlados (Hagen, 2006). Além disso, o elevado custo dos produtos, a complexidade da sua estrutura e a necessidade de obtê-los em alto grau de pureza valoriza extremamente a aplicação da catálise homogênea.

Oxidação de olefinas

A oxidação seletiva de olefinas catalisada por complexos de metais de transição é uma rota muito usada para obter compostos de maior valor agregado ou mesmo intermediários de síntese. Devido à sua importância comercial, a oxidação de olefinas por sais de Pd(II) tem, há algum tempo, recebido grande atenção (Gusevskaya e da Silva, 2003; da Silva *et al.*, 2009), especialmente quando está envolvido oxigênio molecular, um oxidante abundante e de baixo custo.

Desde a descoberta da oxidação do etileno a acetaldeído por sais de Pd(II) (i.e., reação de Philips), este metal de transição tem sido extensivamente usado em síntese orgânica (Hibbitts e Neurock, 2013; Barthos *et al.*, 2015). A invenção do “processo Wacker”, no qual o Pd(0) formado na oxidação da olefina é reoxidado via reações com sais de Cu(II), e o Cu(I) é reoxidado por oxigênio molecular, possibilitou o desenvolvimento de um dos primeiros processos catalíticos industriais homogêneos (Esquema 1). Este processo atualmente é responsável pela produção anual de 160.000 toneladas de acetaldeído.



Esquema 1. Processo Wacker de oxidação do etileno a acetaldeído (Gusevskaya, 2003).

Apesar dos grandes avanços ocorridos nos processos industriais nos últimos quarenta anos, ainda é necessário desenvolver processos envolvendo catalisadores metálicos que sejam mais ambientalmente seguros. A oxidação catalítica seletiva baseada em oxidantes verdes como peróxido de hidrogênio ou oxigênio tem papel de grande importância neste contexto, porque evita o uso de oxidantes em quantidades estequiométricas, reduzindo a quantidade de resíduos gerados (Cavani *et al.*, 2005; Cavani, 2010).

Reações de oxidação de monoterpenos

Catalisadores metálicos também podem ser usados em processos de oxidação de olefinas mais complexas, como os terpenos, os quais são matéria-prima natural, abundante e renovável. “Terpeno” deriva do fato de que os primeiros membros da classe foram isolados da turpentina (“terpentin” em alemão), uma planta do grupo das coníferas (Bakkali *et al.*, 2008).

Os monoterpenos são olefinas naturais formadas por 10 átomos de carbono, podendo ser acíclicos, mono, bi ou tricíclicos. Essa classe de substâncias é assim chamada por conter 2 unidades de 2-metilbutadieno (isopreno), um hemiterpeno proveniente de emissões de algodoeiro, eucalipto, carvalho e pinheiros brancos. São encontrados como componentes de essências voláteis de flores e de óleos essenciais de ervas e especiarias (Croteau *et al.*, 2000; Abreu, 2007). A maior parte das plantas que produzem monoterpenos pertence ao grupo das coníferas, à família Myrtaceae e ao gênero *Citrus*. Dentre estes, se destacam o α e β -pineno, principais componentes da terebentina, e o limoneno, encontrado em árvores de frutas cítricas e nos espinhos de pinho (Nunes *et al.*, 2000).

Embora as plantas sejam as fontes por excelência de uma gigantesca variabilidade estrutural destes compostos, as ocorrências das diversas classes de terpenos em teores economicamente interessantes podem estar restritas a poucos grupos de plantas (Bakkali *et al.*, 2008).

De fato, os derivados oxigenados destes terpenos (i.e., terpenoides), como aldeídos, álcoois e ésteres, possuem propriedades organolépticas atrativas, tendo então maior valor agregado que os monoterpenos não oxigenados. Terpenoides são matérias-primas úteis para indústrias de agroquímicos, cosméticos, farmacêutica, de aromas e fragrâncias e química

fina (Gonçalves *et al.*, 2006). Entretanto, as plantas produzem terpenoides em pequenas quantidades, fazendo necessária sua obtenção por síntese ou semissíntese.

Canfeno, α -pineno e β -pineno são exemplos de substratos industrialmente usados para produção de monoterpenos oxigenados (Antunes, 2005). Processos de produção de terpenoides a partir de matérias-primas renováveis como óleos essenciais ou rejeitos da indústria de celulose também atendem a uma das exigências da “química verde”, sendo fonte de compostos úteis em síntese orgânica.

Entretanto, aspectos estruturais dos monoterpenos como as ligações duplas com diferentes reatividades, além da existência de anéis bicíclicos, tornam as reações de oxidação de monoterpenos complexas, devido ao difícil controle de seletividade. Além disso, os processos oxidativos usados em rotas sintéticas são normalmente baseados em oxidantes tóxicos e estequiométricos, o que gera uma grande quantidade de efluentes e resíduos (Bayón *et al.*, 2000).

Portanto, o desenvolvimento de processos oxidativos com base em oxidantes menos poluentes e catalisadores metálicos eficientes constitui uma alternativa ambientalmente amigável e economicamente atrativa para a utilização desta matéria-prima abundante.

Catalisadores de Paládio

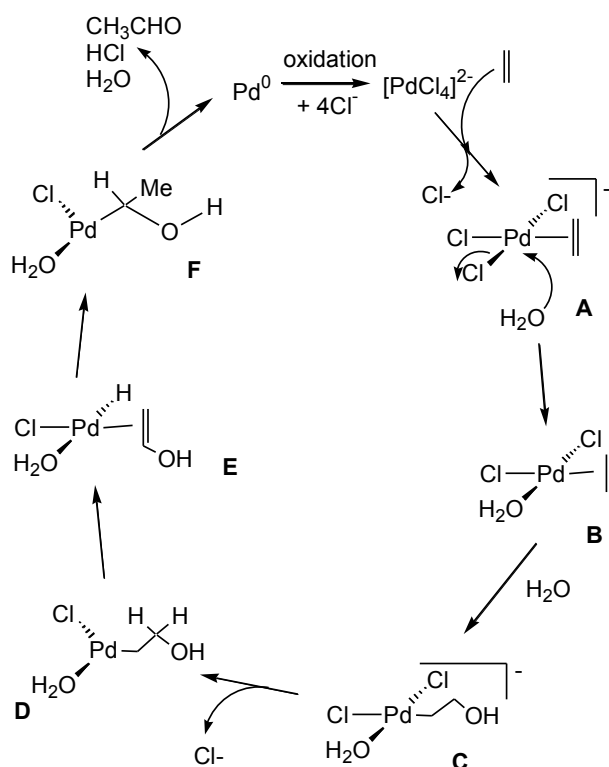
Compostos de paládio são amplamente utilizados em síntese orgânica devido à sua versatilidade em promover tanto a incorporação de oxigênio como a retirada de hidrogênio em moléculas orgânicas, fazendo da química do paládio uma das mais extensamente empregadas em química orgânica e organometálica (Xu *et al.*, 2012; Fernandes *et al.*, 2014).

Muitos produtos podem ser obtidos pela oxidação de olefinas catalisada por paládio. Nestas reações, intermediários organopaládio são formados, e o estudo do seu comportamento desperta grande interesse tanto do ponto de vista sintético como catalítico.

Reações de oxidação de olefinas catalisada por sais de Pd(II) mostram que a seletividade depende muitas vezes da espécie reativa do Pd(II), do

solvente utilizado, e da natureza do co-oxidante (Kozitsyna *et al.*, 2000; Moiseev *et al.*, 2004; Gusevskaya *et al.*, 1998).

Nos numerosos processos orgânicos de transformação de olefinas utilizando catalisadores de paládio, há um número limitado de reações elementares da química organometálica. Normalmente, estas etapas envolvem a coordenação da olefina ao paládio formando complexos π ou π -alílico, a adição oxidativa, a inserção da olefina na ligação Pd-ligante (i.e., hidreto, hidroxi, alquil ou haleto), o deslocamento do hidrogênio- β e a eliminação redutiva (Esquema 2).



Esquema 2. Ciclo Wacker da oxidação do etileno a acetaldeído por Pd(II) (Gusevskaya, 2003).

Estas reações são etapas normalmente envolvidas nos ciclos catalíticos promovidos pelo paládio. A natureza dos produtos de oxidação depende normalmente do modo de interação Pd-olefina que, por sua vez, é determinado pela estrutura da própria olefina. Os tipos de intermediários formados (σ -alquil, σ -vinil, etc.), a natureza do solvente e os nucleófilos presentes no meio podem também ser determinantes na seletividade da formação de produtos (Maleron *et al.*, 1997; Kozitsyna *et al.*, 2001).

Oxidantes H₂O₂/ O₂

O oxigênio molecular é um oxidante de baixo custo e comumente empregado em escala industrial já que, além do baixo preço, é altamente disponível e um oxidante “verde”. Processos de oxidação tornam-se ambientalmente aceitáveis, ou seja, com impactos ambientais reduzidos ou nulos, quando utilizam oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio, os quais geram apenas água como subproduto (Gallezot, 2007; Wu e Jiang, 2012).

Uma diferença fundamental do uso destes oxidantes na presença de paládio é que enquanto a oxidação direta do Pd(0) formado nas reações de oxidação (pressão ambiente) para Pd(II) pelo oxigênio molecular não é cineticamente favorável, o peróxido de hidrogênio consegue fazê-lo em velocidades aceitáveis. Por isso, nas reações catalisadas por paládio, quando se usa H₂O₂ evita-se o uso de reoxidantes auxiliares (i.e., como CuCl₂, no sistema Wacker) ou bases nitrogenadas, as quais impedem a precipitação do Pd(0) (Carari e da Silva, 2012). Ainda assim, muita atenção tem sido dedicada ao desenvolvimento de processos de oxidação aeróbica eficientes, com base na combinação de oxigênio molecular, catalisadores de paládio e oxidantes reversíveis (Wu e Jiang, 2012).

O peróxido de hidrogênio é usado em inúmeros processos industriais (branqueamento de celulose e papel, detergentes, tratamento de águas residuais, indústria têxtil e processos químicos oxidativos), porque além do produto de sua degradação ser apenas água, ele é um oxidante líquido, de baixo custo, não inflamável e compatível com vários catalisadores (Campos-Martin *et al.*, 2006).

Além disso, H₂O₂ apresenta uma maior quantidade de oxigênio ativo por unidade de massa e é menos corrosivo e mais fácil de manusear do que os peróxidos orgânicos, o que torna seu uso atrativo para oxidar uma variedade de substratos orgânicos e inorgânicos sob suaves condições de reação em fase líquida (Campos-Martin *et al.*, 2006).

Catalisadores de ferro

Em processos industriais é desejável que o catalisador tenha baixo custo, baixa toxicidade ao meio ambiente, longa-vida e elevada atividade.

Tratando-se de catalisadores solúveis, seu uso deve ser acompanhado por um processo de extração eficiente (a concentração máxima permitida de alguns metais presentes em águas residuais é estritamente regulada) (Chapuis e Jacoby, 2001).

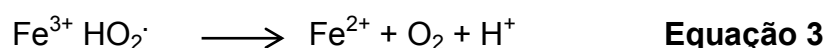
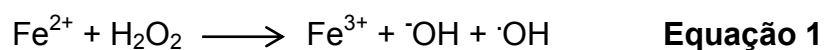
Dentre os metais de transição, os catalisadores de ferro apresentam significativa vantagem em relação aos metais nobres, uma vez que são de baixo custo, mais abundantes e tem baixa toxicidade (Shejwalkar *et al.*, 2011).

Sais de ferro podem também ser usados como co-catalisadores em reações catalisadas por paládio, como as reações de oxidação Wacker de olefinas, em substituição ao sais de Cu(II), os quais são mais tóxicos, caros e corrosivos. O reoxidante tem um papel de grande importância nas reações catalisadas por Pd. Quando cetona ou álcoois são os principais produtos de oxidação, o reoxidante nitrato deve transferir o átomo de oxigênio para a olefina (Guo *et al.*, 2014; Wickens *et al.*, 2014). Por outro lado, em muitas reações o solvente é quem fornece o átomo de oxigênio para a olefina, como no processo Wacker tradicional, onde a água é quem doa oxigênio para o etileno ser convertido a acetaldeído (Sanhueza *et al.*, 2013).

Neste sentido, algumas modificações ao sistema Wacker têm sido desenvolvidas. Potekhin *et al.* investigaram o uso de nanopartículas de paládio agregadas a íons aquosos de Fe(III) como catalisadores na oxidação de olefinas e álcoois (i.e., metanol e propan-1-ol) (Potekhin *et al.*, 2006; Potekhin, 2007).

Recentemente, o uso de nitrato de ferro(III) suportado como catalisador na oxidação de álcoois a compostos carbonílicos foi também investigado em reações sem solventes, atingindo elevadas taxas de conversão e seletividade (Namboodiri *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2014).

Neste contexto cabe lembrar que a oxidação Fenton (Fe(II)/H₂O₂) é comumente utilizada na oxidação de fenóis residuais em efluentes de indústrias têxteis, altamente prejudiciais à saúde humana (Bokare *et al.*, 2014). O sistema Fenton consiste basicamente na oxidação do Fe(II) a Fe(III). Com a oxidação, ocorre a redução de um elétron do H₂O₂, produzindo o radical hidroxila, um oxidante altamente energético (equação 1) e cátions Fe(III) (Barbusinski, 2009, Qian e Buettner, 1999). Também ocorre uma reação em cadeia, regenerando o Fe²⁺ (equações 2 e 3) (Venny *et al.*, 2012; Bokare *et al.*, 2014).



Reações de desproporcionamento do cicloexeno

Reações de desproporcionamento são aquelas em que a substância ou elemento sofre oxidação e redução simultaneamente. A reação de desproporcionamento do cicloexeno em cicloexano e benzeno é uma reação estudada há bastante tempo. Trost *et al.* reportaram resultados desta reação sofrida pelo cicloexeno catalisada por $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ usando ácido maleico como um reagente aceptor de hidreto (Trost e Metzner, 1980). De forma diferente, alguns pesquisadores tentaram criar condições de reação nas quais o cicloexeno pode preferencialmente sofrer desidrogenação oxidativa (fornecendo somente benzeno), ao invés de sofrer desproporcionamento em cicloexano e benzeno (Diaz *et al.*, 2004).

O interesse nesta reação não foi diminuído e, assim, tem sido investigada em fase homogênea e heterogênea (reações em fase gasosa ou líquida) (Rebhan e Haensel, 1998; Iosub e Stahl, 2015; Cvengrosova e Hronec, 1994). Recentemente, Iosub e Stahl desenvolveram um sistema de Pd(II) como catalisador para desidrogenar aerobicamente cicloexenos diferentemente substituídos por grupos alquila para os derivados-areno correspondentes. Estes autores utilizaram sal de sódio (antraquinona-2-sulfonato de sódio) como co-catalisador, o que melhora o rendimento dos produtos de interesse (Iosub e Stahl, 2015).

Hronec e Cvengrosova avaliaram a conversão do cicloexeno para benzeno e cicloexano em reações processadas em paládio ou platina sólida (Cvengrosova e Hronec, 1994). Esses autores investigaram esta reação sob pressão de oxigênio de 2 a 6 atmosferas, quando apenas uma pequena quantidade de produtos foi detectada. Eles descobriram que, apesar de um aumento na pressão de oxigênio ter aumentado a conversão; o oposto ocorre com qualquer suporte catalítico ou solvente (acetona, por exemplo), os quais não afetam a reação.

Anteriormente, Labinger *et al.* avaliaram a atividade do catalisador de $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, utilizando solvente de “sacrifício” (acetona) como acceptor de prótons (Bercaw *et al.*, 2008). Verificaram que à temperatura ambiente, cicloexeno foi convertido seletivamente ao benzeno (97%); no entanto, apenas 25% de conversão foi alcançado após 24 h de reação, sob oxigênio (0,1 MPa). Eles descobriram que, sob estas condições de reação, a presença de oxigênio molecular inibe a reação de desproporcionamento (Bercaw *et al.*, 2008).

Hronec *et al.* mostraram que o desproporcionamento de cicloexeno sob as condições do sistema Wacker pode ocorrer por meio de espécies de Pd(0) intermediárias formadas após a oxidação estequiométrica de cicloexeno por espécies de Pd(II). Já que não há nenhum oxidante presente, esses intermediários não são reoxidados. Dessa forma, elas poderiam, em parte, se agregar superficialmente e, em seguida, de forma semelhante à superfícies metálicas, desidrogenar o cicloexeno para 1,2-cicloexadieno e posteriormente, benzeno. As espécies de hidrogênio formadas migrariam na superfície de paládio(0) e hidrogenariam o cicloexeno para cicloexano (Hronec *et al.*, 1994).

REFERÊNCIAS

ABREU, P. M.; HEGGIE, W., Terpenoides e Esteroides em: Lobo, A. M.; Lourenço, A. M. Biossíntese de Produtos Naturais, 123-150, **2007**.

ANTUNES, O. C., Química Nova., 28, Suplemento, 64-75, **2005**.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M., Food and Chemical Toxicology, 46, 446-475, **2008**.

BARBUSINSKI, K. Fenton reaction – controversy concerning the chemistry. Ecological Chemistry and Engineering S, 16, 347-357, **2009**.

BARTHOS, R.; HEGIESSY, A.; KLÉBERT, S.; VALYON, J. Microporous and Mesoporous Materials, 207, 1-8, **2015**.

BAYÓN, J. C. La Catálisis Homogénea em la Industria Química em: Oro, L. A.; Sola, E. Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea, 11-22, **2000**.

BERCAW, J. E.; HAZARI, N.; LABINGER, J. A. Journal of Organometallic Chemistry, 73, 21, 8654-8657, **2008**.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Journal of Hazardous Materials, 275, 121-135, **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, 45, 6962-6984, **2006**.

CARARI, D. M.; da SILVA, M. J.. Catalysis Letters, 142, 251-258, **2012**.

CAVANI, F.; CENTI, G.; PEREGO, C.; VACCARI, A., Catalysis Today, 99, 1-3, **2005**.

CAVANI, F., Catalysis Today, 157, 8-15, **2010**.

CHAPUIS, C.; JACOBY, D. Applied Catalysis A: General, 221, 93-117, **2001**.

COMILS, B.; HERMANN, W. A.; Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics Compounds, Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **1996**.

CRABTREE, R. H.; The Organometallics Chemistry of the Transition Metal, Wiley, New York, **1994**.

CROTEAU, R.; KUTCHAN, T. M.; LEWIS, N. G., Natural Products (Secondary Metabolites) em: Buchanan, B., Grisse, W., Jones, R., Biochemistry and Molecular Biology of Plants, 1250-1318, **2000**.

DA SILVA, M. J.; CARARI, D. M.; TEIXEIRA, R. R. Journal of Organometallic Chemistry, 694, 3254-3261, **2009**.

DIAZ, E.; ADRIO, G.; ORDONEZ, S.; VEGA, A.; COCA, J. Catalysis Letters, 96, 169-175, **2004**.

FERNANDES, R.; BETHI, V., Tetrahedron, 70, 4760-4767, **2014**.

GALLEZOT, P. Catalysis Today, 121, 76-9, **2007**.

GATES, B.; Catalytic Chemistry, Wiley, New York, **1992**.

GONÇALVES, J. A.; BUENO, A. C.; GUSEVSKAYA, E. V., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 252, 5-11, **2006**.

GUO, J.; TEO, P. Dalton Transactions, 43, 6952-6964, **2014**.

GUSEVSKAYA, E. V.; ROBLES-DUTENHEFNER, P. A.; FERREIRA, V. M. S., Applied Catalysis A: General, 174, 177-186, **1998**.

GUSEVSKAYA, E. V.; DA SILVA, M. J. Journal of Brazilian Chemical Society, 14, 1, 83-89, **2003**.

HAGEN, J. *Industrial Catalysis A. Practical Approach*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2006**.

HIBBITTS, D. D.; NEUROCK, M. *Journal of Catalysis*, 299, 261-271, **2013**.

HRONEC, M.; CVENGROSOVA, Z.; HOLOTIK, S. *Journal of Molecular Catalysis A*, 91, 343-352, **1994**.

IOSUB, A. V.; STAHL, S. S. *Journal of American Society*, 137, 3454, **2015**.

KOZITSYNA, N. Y.; VARGAFTIK, MOISEEV, I. I., *Journal of Organometallic Chemistry* 593-594, 274-291, **2000**.

KOZITSYNA, N. Y.; BUKHARKINA, A. A.; MARTENS, M. V.; VARGAFTIK, M. N.; Moiseev, I. I.; *Journal of Organometallic Chemistry*, 636, 69, **2001**.

MALERON, J. L.; FIAUD, J. C.; LEGROS, J. Y.; *Handbook of Palladium Catalyzed Organic Reactions*, Academic Press: London, **1997**.

MOISEEV, I. I.; VARGAFTIK, M. N. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 2381-2391, **2004**.

NAMBOODIRI, V. V.; POLSHETTIWAR, V.; VARMA, R. S. *Tetrahedron Letters*, 48, 8839-8842, **2007**.

NUNES, F. M. N.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B., *Química Nova*, 23, 6, **2000**.

POTEKHIN, V. V.; MATSURA, V. A. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 55, 4, 650-655, **2006**.

POTEKHIN, V. V. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 56, 5, 875-882, **2007**.

QIAN, S. Y.; BUETTNER, G. R. Free Radical Biology & Medicine, v. 26, 1447-1456, **1999**.

REBHAN, D. M.; HAENSEL, V. Journal of Catalysis, 111, 397, **1998**.

SANHUEZA, I. A.; WAGNER, A. M.; SANFORD, M. S.; SCHOENEBECK, Chemical Sciences, 4, 2767-2775, **2013**.

SHEJWALKAR, P.; RATH, N. P.; BAUER, E. B. Dalton Transactions, 40, 7617-7631, **2011**.

TROST, B. M.; METZNER, P. J. Journal of American Chemical Society, 102, 3572, **1980**.

VENNY, GAN, SUYIN GAN; HOON KIAT NG. Chemical Engineering Journal, 213, 295-317, **2012**.

WICKENS, Z. K.; SKAKUJ, K.; MORANDI, B.; GRUBBS, R. H. Journal of American Chemical Society, 890-893, **2014**.

WU, W.; JIANG, H. Accounts of Chemical Research, 45 (10), 1736, **2012**.

XU, D.; LU, C.; CHEN, W., Tetrahedron, 68, 1466-1474, **2012**.

ZHAO, H.; SUN, W.; MIAO, C.; ZHAO, Q. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 393, 62-67, **2014**.

1. CAPÍTULO 1

**Reações de monoterpenos com
metanol catalisadas por sais de
ferro(III)**

1.1 INTRODUÇÃO

Na literatura há trabalhos que descrevem o uso de nitrato de ferro(III) como reoxidante de catalisadores de paládio, na oxidação de monoterpenos por oxigênio molecular, onde o oxidante nitrato transfere átomos de oxigênio para a olefina através de intermediários organopaládio (da Silva e Gusevskaya, 2001).

O papel do reoxidante nitrato neste processo é também reoxidar as espécies reduzidas de paládio, evitando sua precipitação na forma de Pd(0). Nestes processos, a forma reduzida do nitrato (i.e. nitrito ou nitro) é em seguida reoxidada pelo oxigênio molecular, num processo onde os cátions Fe(III) presentes no sal de nitrato atuam como co-catalisadores (da Silva *et al.*, 2009). Estas reações de reoxidação são favorecidas pela presença de solventes próticos como ácido acético.

Entretanto, nas reações de oxidação de monoterpenos em ácido acético como solvente, processos indesejáveis como isomerização e oligomerização do substrato, além de formação de produtos de adição nucleofílica do solvente, ocorrem reduzindo a seletividade para produtos de oxidação.

Com isto em mente, nesta etapa do presente trabalho nós substituímos o ácido acético por um solvente prótico menos ácido, como o metanol. Como catalisadores, continuamos a usar os sais de paládio(II) e como reoxidante reversíveis os sais de ferro(III). Dessa forma, buscamos direcionar as reações para a menor formação de oligômeros, isômeros e produtos de adição.

1.2 OBJETIVOS

- Avaliar a atividade do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na reação de monoterpenos com metanol.
- Avaliar os efeitos das variáveis de reação (i.e., temperatura, natureza do solvente, concentração e natureza do catalisador de Pd(II) na conversão e na seletividade das reações de monoterpenos com metanol;

- Caracterizar os principais produtos obtidos nas reações, usando técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1 Reagentes e solventes

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec)

LiNO_3 (Vetec)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo científica)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (Aldrich)

β -pineno (Sigma-Aldrich)

α -pineno 98% (Aldrich)

(S)-(-)-Limoneno 96% (Aldrich)

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 97% (Sigma-Aldrich)

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec)

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)

O_2 (Air Products)

Metanol (Sigma-Aldrich)

Etanol (Sigma-Aldrich)

Acetonitrila (Sigma-Aldrich)

Methanol-d (Aldrich)

Clorofórmio-d (Aldrich)

Tolueno (Sigma-Aldrich)

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio.

1.3.2 Processamento das reações

As reações foram realizadas em um reator bi ou tritubulado de vidro de 50 mL com septo de amostragem, em banho termostaticado com agitação magnética.

De forma padrão, as reações foram preparadas dissolvendo o substrato no solvente adequado e, em seguida, adicionando-se o catalisador. Foi acoplado ao condensador de refluxo um balão de borracha preenchido com o oxigênio e, logo depois o balão de vidro foi acoplado ao sistema de refluxo com banho já na temperatura pré-estabelecida.

Os catalisadores e reoxidantes usados neste trabalho foram: cloreto de paládio(II), acetato de paládio(II), nitrato de ferro(III), sulfato de ferro(III), sulfato de ferro(II), cloreto de ferro(III), nitrato de cobre(II) e nitrato de lítio(I).

Os estudos catalíticos foram conduzidos variando-se a fonte e a concentração de catalisador, a temperatura e o substrato.

1.3.3 Instrumentação

Para análise das alíquotas das reações foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo Varian 450, equipado com detector de ionização em chama (DIC) e coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e auto-injetor. As condições de análise foram: 80°C (3 min), taxa de aquecimento de 10°C/min; temperatura final de 200°C; temperatura do injetor de 250°C; temperatura do detector de 250°C; modo Split/splitless com razão de Split de 1:30.

Para a identificação prévia dos produtos foi usada a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas: espectrômetro de massas modelo Shimadzu MS-QP 5050A operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV acoplado a um cromatógrafo Shimadzu GC 17 operando nas mesmas condições citadas acima (mesmas condições do CG-DIC). Os compostos foram identificados comparando-se os tempos de retenção e o padrão de fragmentação dos produtos com o banco de dados do aparelho (biblioteca Wiley).

Foram feitas também análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier em espectrofotômetro FT-IR

Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , sendo as amostras preparadas em pastilhas de KBr.

Para a caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H , 300 MHz) e de carbono (RMN de ^{13}C , 75 MHz) foi usado espectrômetro VARIAN MERCURY 300 empregando como solvente deuterado o clorofórmio (CDCl_3).

1.3.4 Monitoramento cinético das reações

Durante o tempo das reações, alíquotas de 1,0 mL foram retiradas periodicamente com auxílio de uma seringa e transferidas para frascos de vidro de 2,0 mL (*vials*). As alíquotas foram analisadas por cromatografia a gás.

1.3.5 Identificação dos produtos

De forma geral, a identificação prévia dos produtos foi feita por análises utilizando cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), comparando a fragmentação obtida nos espectros com padrões e com o banco de dados do equipamento (biblioteca Wiley).

1.3.6 Separação dos produtos principais

Para a separação do produto majoritário, foi feita primeiramente a reação otimizada, ou seja, com as condições em que foram obtidas maiores conversão e seletividade. Após o tempo final, retirou-se o solvente dessa reação em um evaporador rotatório. O líquido residual foi levado a uma coluna de vidro contendo sílica gel para separação dos produtos.

A separação por coluna cromatográfica foi feita utilizando uma coluna de vidro preenchida com sílica gel porosa 60Å (Sigma-Aldrich), granulometria de 70-230 mesh. Como eluente foi utilizada uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção de 5:1 (v/v). Ao longo da eluição as frações foram coletadas e analisadas por cromatografia em camada delgada (CCD), com placas comerciais de sílica sobre alumínio com indicador fluorescente 254 nm (Sigma Aldrich). A constatação visual dos compostos foi possível após a pulverização com o revelador vanilina (1 g de vanilina 99 % Sigma Aldrich, 100 mL de etanol

e gotejamento de 4 mL de ácido sulfúrico P.A. - Proquímicos), seguida de aquecimento. Para análises espectroscópicas foram reunidas as frações contendo mesmo R_f na placa CCD.

1.3.7 Cálculos de conversão e seletividade

A taxa de conversão refere-se à quantidade de substrato consumida em determinado intervalo de tempo com relação à quantidade de substrato inicial. Para estimar a taxa de conversão foi feita a curva analítica usando concentrações diferentes de substrato e utilizando como padrão interno o tolueno. A regressão linear da curva (mínimos quadrados) forneceu a equação utilizada para o cálculo da conversão do β -pineno (equação 1).

$$y = 377891,9x + 5397,6 \quad \text{Equação 1}$$
$$R^2 = 0,9979$$

O cálculo de conversão foi realizado utilizando-se a área referente ao substrato no cromatograma de cada alíquota analisada. Substituindo y na equação de regressão linear (equação 1) pelo valor de área do substrato no cromatograma, obtemos a concentração do substrato residual na amostra (valor de x). Com o valor dessa concentração final de substrato calculamos a porcentagem de substrato convertido através da equação 2.

$$\% \text{Conversão total} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Onde C_i : concentração inicial de substrato e;

C_f : concentração final do substrato obtida pela equação de regressão linear.

A fração de substrato convertido em um produto de interesse denota a seletividade da reação em relação a esse produto. A seletividade foi estimada com base na área do cromatograma referente à concentração de substrato consumido. Usando a Equação 3, calcula-se a porcentagem para cada produto.

$$\% \text{Produto A} = \frac{\text{Área produto A}}{(A_i - A_f)} \times 100\% \quad \text{Equação 3}$$

Onde A_i : Área inicial de substrato e;

A_f : Área final (área do substrato remanescente no cromatograma).

As áreas usadas para os cálculos de conversão e seletividade foram obtidos dos cromatogramas. A Figura 1 mostra um cromatograma típico para as reações do β -pineno.

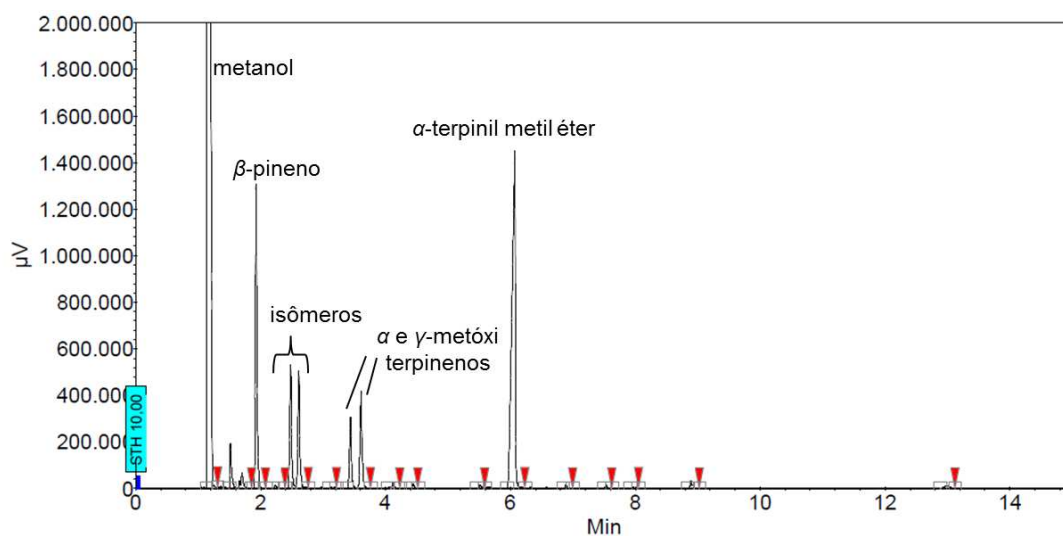


Figura 1: Cromatograma representativo das reações de funcionalização do β -pineno em metanol catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

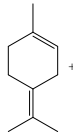
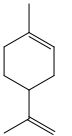
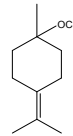
1.4.1 Efeito de diferentes sais de nitrato na reação do β -pineno com metanol na presença e na ausência de acetato de paládio(II)

Inicialmente, pretendia-se verificar se o sistema Pd(II)/NO₃⁻ seria ativo na oxidação do β -pineno por oxigênio molecular em metanol. Por este motivo, foi avaliada a atividade dos diferentes sais de nitrato metálicos M(NO₃)_n (M = Li(I), Cu(II), ou Fe(III); n = 1, 2 ou 3), testando-os como reoxidantes do catalisador de paládio(II). Nessa etapa foi utilizado o Pd(OAc)₂ nas reações de oxidação do substrato por O₂ em metanol.

Metanol é polar, capaz de solubilizar tanto os catalisadores de paládio quanto os sais reoxidantes. Além disso, é um solvente prótico, porém muito menos ácido que o ácido acético, um solvente onde o sistema Pd(II)/NO₃⁻ foi avaliado com sucesso (Da Silva e Carari, 2009). Em princípio, não havia certeza sobre a atividade nestas condições (em metanol). Entretanto, em metanol, reações indesejáveis como isomerização e oligomerização foram minimizadas.

Na tabela 1 constam os resultados obtidos para reações usando o catalisador acetato de paládio(II) e um reoxidante (experimentos 1, 2 e 3) e para reações na ausência do catalisador de Pd(II) (experimentos 4, 5 e 6). Os sais metálicos usados foram Fe(NO₃)₃, LiNO₃ e Cu(NO₃)₂. Com base em reações descritas, usando como solvente o HOAc, seria esperado que reações contendo Pd(II)/reoxidante fossem mais eficientes do que a reação branco (sem o catalisador).

Tabela 1: Efeito dos sais nitratos metálicos na reação de β -pineno com oxigênio na presença e na ausência de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em soluções de metanol^a

Exp ^d	Nitrato	Conc. ^e (mmol)	Conv. ^f (%)	Seletividade			Outros ^c
							
1 ^b	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1,2	97	12	20	62	6
2 ^b	LiNO_3	3,6	<3	-	-	-	-
3 ^b	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1,8	<3	-	-	-	-
4	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	1,2	97	13	20	61	6
5	LiNO_3	6,25	<3	-	-	-	-
6	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	3,12	<3	-	-	-	-

^aCondições de reação: β -pineno (12,5 mmol); metanol (25 mL); 328 K; 8 horas de reação.

^bReações contendo 0,010 mmol de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

^cmistura de produtos não identificados.

^dExp. = Experimento

^eConc. = Concentração

^fConv. = Conversão

Surpreendentemente, foi observado que as conversões foram similares para os experimentos com o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ e sem o catalisador. Os resultados mostraram que o catalisador de Pd(II) é dispensável nestas reações (Tabela 1). Foi um resultado inesperado, levando-se em conta que não houve formação de precipitado de Pd(0) durante as reações. Dessa forma, o sal de paládio permaneceu como Pd(II), ou seja, o catalisador não foi desativado, mas foi incapaz de oxidar as olefinas em metanol. Considerando que em ácido acético o processo de oxidação ocorre normalmente (da Silva e Gusevskaya, 2001), podemos concluir que o solvente desempenha um papel fundamental para esse sistema.

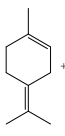
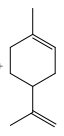
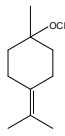
Por outro lado, a elevada conversão observada nas reações em presença de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (97%) sugere que este sal foi capaz de eficientemente catalisar uma transformação seletiva do substrato. Em princípio, poderíamos suspeitar da oxidação do β -pineno pelos próprios ânions nitrato, sem uma efetiva participação dos cátions Fe(III). Entretanto, para as reações com LiNO_3

e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ não foi observada conversão significativa (<3 %), o que mostra que o Fe(III) é responsável pela alta conversão apresentada (97%) e não somente os ânions nitrato. Sendo a taxa de conversão extremamente baixa, a seletividade não foi estimada para as reações com LiNO_3 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

1.4.2 Efeito da fase gasosa e fonte de íons Fe(III) na reação do β -pineno com metanol

Para avaliar o efeito da fase gasosa as reações foram conduzidas utilizando quantidades catalíticas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em atmosfera de oxigênio, ar atmosférico e nitrogênio. Na tabela 2 observa-se que a fase gasosa não afetou a conversão e seletividade das reações catalisadas por Fe(III). De fato, o produto foi formado independente de uma atmosfera oxidante. Estes resultados sugerem que o oxigênio molecular não é a fonte de oxigênio do produto.

Tabela 2: Efeito da fase gasosa na conversão e seletividade das reações do β -pineno com metanol catalisada por sais de Fe(III)^a.

Exp	Fase	Catalisador	Conv ^c . (%)	Seletividade			Outros ^b
							
1	O ₂	Fe(NO ₃) ₃	93	12	19	61	8
2	ar atm.	Fe(NO ₃) ₃	93	11	19	58	12
3	O ₂	Fe ₂ (SO ₄) ₃	93	10	18	62	10
4	ar atm.	Fe ₂ (SO ₄) ₃	92	10	19	60	11
5	N ₂	Fe(NO ₃) ₃	90	15	20	60	5

^aCondições de reação: β -pineno (7,5 mmol); Fe(III) (0,5 mmol); metanol (25 mL); 328 K; 8 horas de reação.

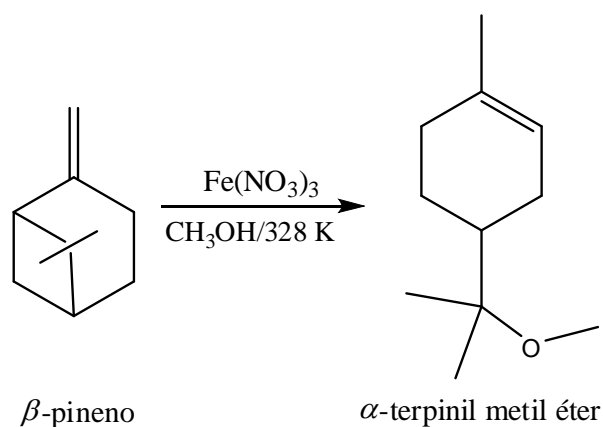
^bmistura de produtos não identificados.

^cConversão

O mesmo efeito foi observado quando a fonte de íons Fe(III) foi diferente, ou seja, Fe(NO₃)₃ e Fe₂(SO₄)₃ foram igualmente ativos e seletivos na reação do β -pineno com metanol (Conversões acima de 90% e seletividade em torno de 60%), mostrando que o Fe³⁺ foi o responsável pela alta taxa de conversão.

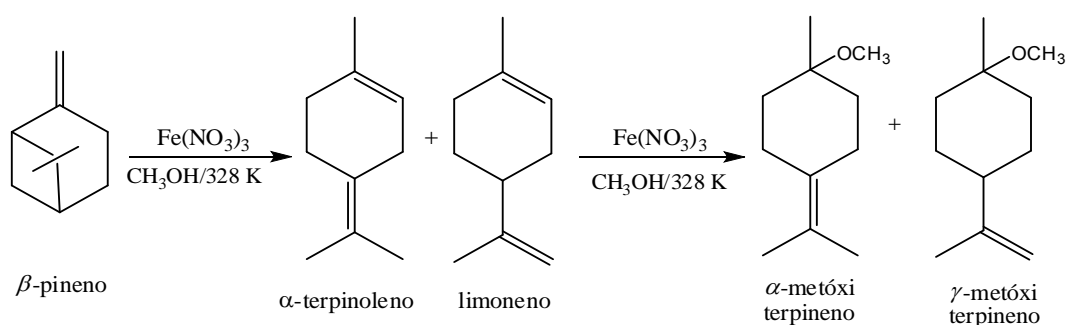
Inicialmente, quando as reações foram conduzidas sob atmosfera de oxigênio, suspeitou-se que os produtos formados fossem de oxidação. Entretanto, reações realizadas sob atmosfera de nitrogênio revelaram que tanto as conversões quanto a seletividade das reações catalisadas por Fe(NO₃)₃ continuaram inalteradas.

As análises por CG-EM sugeriram que o produto principal tratava-se do éter mostrado no Esquema 1. Portanto, para confirmar tal hipótese, este produto majoritário da reação do β -pineno foi isolado por cromatografia em coluna de sílica, caracterizado através de análises espectroscópicas e identificado como o α -terpinil metil éter (Esquema 1).



Esquema 1: Produto principal da reação do β -pineno em solução de metanol contendo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Os produtos minoritários obtidos foram identificados por análise CG-EM como isômeros do β -pineno e seus respectivos éteres (esquema 2).



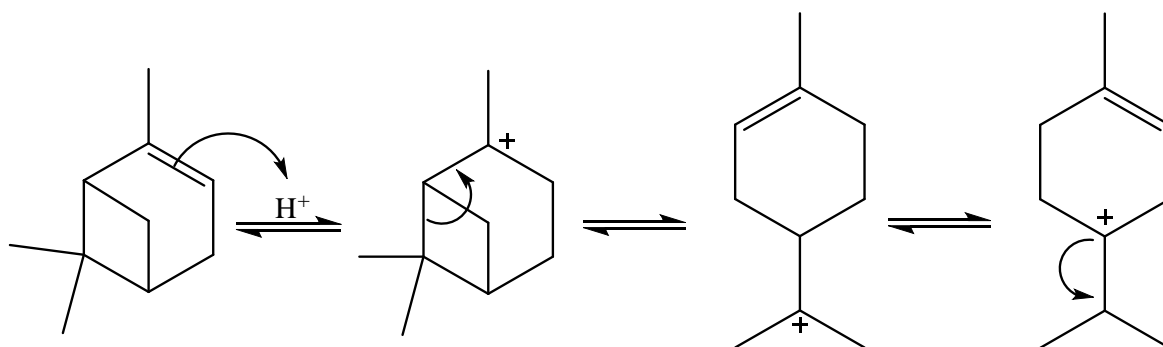
Esquema 2: Isômeros e éteres obtidos na reação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sob O_2 em metanol.

1.4.3 Discussão sobre o mecanismo de formação dos éteres catalisada por nitrato de ferro(III) em metanol

Como mostrado na tabela 1, as primeiras reações foram feitas testando diferentes sais nitratos. Dentre estes, somente o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi capaz de converter o β -pineno a α -terpinil metil éter, produto principal, e ao par de éteres derivados de isômeros do β -pineno.

A formação de produtos com esqueleto tipo α -terpineno é comumente catalisada por ácidos de Brønsted, os quais promovem a isomerização do esqueleto carbônico dos monoterpenos (Hartati *et al.*, 2013). Esta isomerização

por ácidos de Brønsted é mostrada no esquema 3. Hartati *et al.* Sugeriram um caminho para essa isomerização a partir do α -pineno.

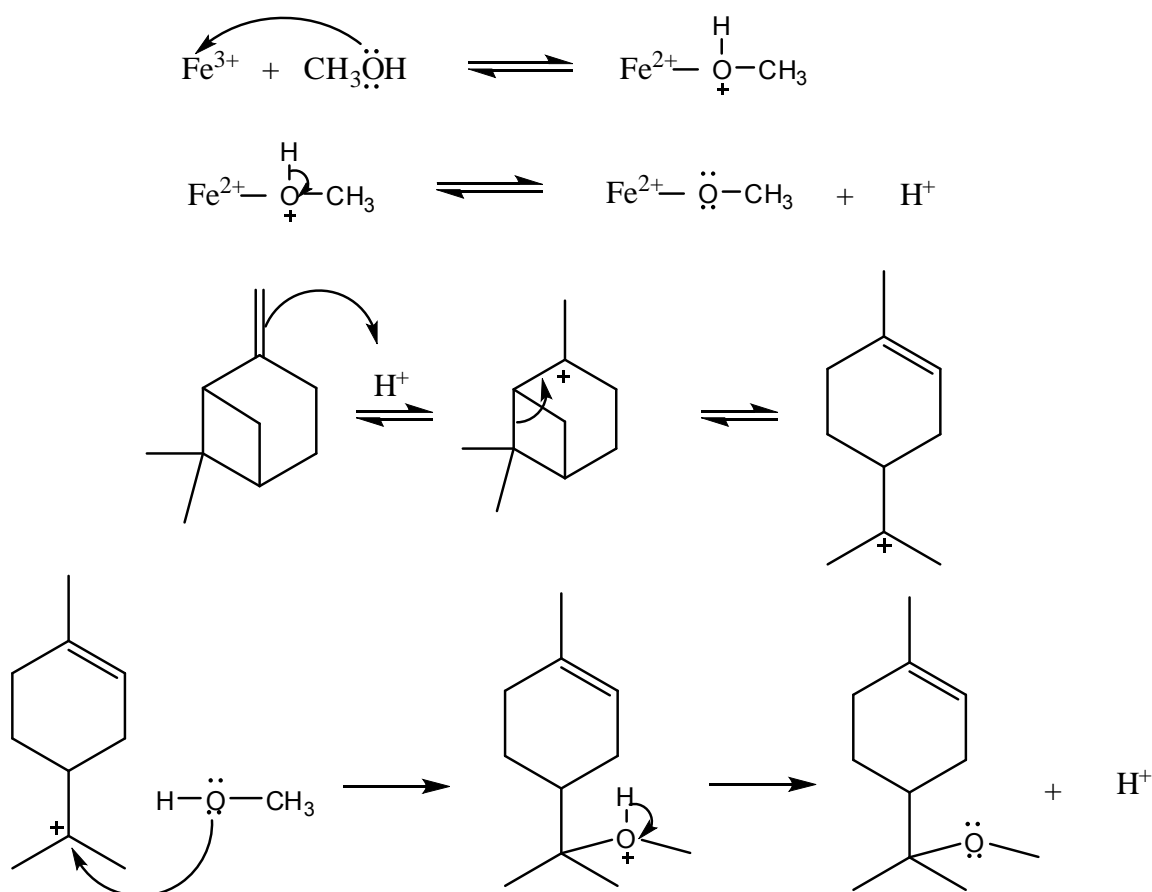


Esquema 3: Isomerização do α -pineno catalisada por ácidos de Brønsted (Hartati *et al.*, 2013 - Adaptado).

Os carbocátions terciários, mostrados no esquema 3 podem sofrer reações de adição nucleofílica do solvente. Em princípio, esses carbocátions poderiam ser também originados da isomerização do α -pineno ou limoneno, e não somente do β -pineno (Román-Aguirre *et al.*, 2005; Yuasa e Yoko, 2006).

Ácidos de Lewis também podem promover essa isomerização, o que foi observado em reações de adição de álcool ou ácidos carboxílicos (Mayer e Bolm, 2008). No Esquema 4, foi proposto um mecanismo com o objetivo de explicar a isomerização do β -pineno seguida de adição nucleofílica catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em soluções de metanol.

Para que tais reações ocorram, é necessário que íons H^+ sejam formados. Isto pode ocorrer com a coordenação dos cátions Fe^{3+} (i.e., um ácido de “Lewis duro”) ao oxigênio do solvente metanol (i.e. um átomo com caráter de base “dura”), resultando então na liberação do cátion H^+ . Os cátions H^+ poderiam promover a abertura do anel bicyclico e em seguida ocorreria a adição nucleofílica do solvente e, novamente, há liberação de H^+ (Esquema 4).



Esquema 4: Proposta do mecanismo de isomerização do β -pineno seguida de adição nucleofílica catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol (Hartati *et al.*, 2013 - Adaptado).

Experimentos foram conduzidos a fim de averiguar se os cátions $\text{Fe}(\text{III})$ poderiam promover liberação de cátions H^+ em soluções alcoólicas. Medidas de pH em trabalhos semelhantes mostraram que tal hipótese foi confirmada. Mais do que isso, recentemente foi constatado que cations Fe^{3+} catalisaram com sucesso reações de esterificação de álcoois terpênicos com ácido acético, pois aumentaram a ionização deste ácido, que foi comprovado experimentalmente por medidas de pH na presença de diferentes sais metálicos (da Silva e Ayala, 2015).

A literatura relata diversas reações que corroboram os resultados obtidos, como reações de etoxilação, que dispensam a adição de peróxido de hidrogênio (Hensen *et al.*, 1997; Stanciulescu e Ikura, 2006; Pito *et al.*, 2010, Catrinescu *et al.*, 2013). Foi verificado que a presença do catalisador é

imprescindível para a formação dos produtos, ainda que sejam originados de rearranjo do esqueleto carbônico.

Em princípio, haveria a coordenação do solvente ao metal, sendo o Fe(III) um ácido duro de Lewis, o qual receberia o par de elétrons do álcool, uma base dura de Lewis, de acordo com a teoria de Pearson, *HSAB* (Hard and Soft Acids and Bases) (Ho, 1985, Shriver *et al.*, 2008). Posteriormente haveria a liberação do cátion H^+ , promovendo a abertura do anel bicíclico do substrato. A partir daí, ocorreria a adição nucleofílica do solvente e liberação de H^+ , ao mesmo tempo em que aconteceria a adição nucleofílica do metal coordenado ao solvente, regenerando o Fe(III) (Esquema 4).

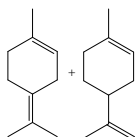
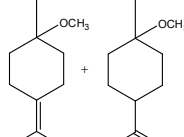
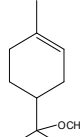
O aumento da acidez do meio com a liberação de H^+ pode ser verificado com medidas de pH em diferentes soluções. Com a adição de nitrato de ferro(III) em metanol, o pH diminuiu de 5,47 para 1,59, indicando aumento da acidez. Assim, a adição dos íons Fe(III) em metanol favorece a formação tanto dos íons H^+ , que promovem a isomerização do esqueleto carbônico de β -pineno, quanto do íon metoxila (da Silva *et al.*, 2015).

1.4.4 Efeito da concentração de $Fe(NO_3)_3$ na reação de β -pineno com metanol

Com base nas discussões anteriores constata-se que $Fe(NO_3)_3$, testado primeiramente como reoxidante, foi capaz de, sem o uso do $Pd(OAc)_2$, catalisar a transformação do β -pineno, tornando-se dispensável o uso de Pd(II). Portanto, a partir desta etapa o $Fe(NO_3)_3$ foi utilizado como único catalisador da reação.

O efeito da concentração de $Fe(NO_3)_3$ foi avaliado na faixa de concentração de 0,010 a 1,200 mmol (a concentração será expressa em mmol para facilitar a comparação direta entre quantidades de substrato, catalisador e reoxidante). Os principais resultados são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na conversão e seletividade na reação de β -pineno com metanol^a

Exp	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mmol)	Conv. ^c (%)	Seletividade			Outros ^b
						
1	0,010	48	12	22	59	7
2	0,020	66	11	22	58	9
3	0,030	70	9	22	59	10
4	0,085	77	9	17	63	11
5	0,120	89	8	15	69	8
6	0,250	91	8	15	70	7
7	0,500	93	12	19	61	8
8	0,850	99	13	21	61	5
9	1,200	97	12	20	61	5

^aCondições de reação: β -pineno (12,5 mmol); metanol (25 mL); 328 K; dioxigênio (1 atm); 8 horas de reação.

^bmistura de produtos não identificados.

^cConversão

A variação da concentração do catalisador não afeta o equilíbrio termodinâmico de uma reação. Entretanto, os resultados mostrados na tabela 3 sugerem que, ao menos nas reações onde uma menor concentração foi utilizada, as reações não haviam atingido o equilíbrio, tendo em vista as diferentes conversões obtidas. Independente de se alcançar ou não o equilíbrio, o objetivo principal aqui foi avaliar o efeito da concentração do catalisador na conversão dentro do período de tempo estudado.

Verificou-se que com o aumento da concentração do catalisador, há um aumento na conversão do substrato, com valores próximos a 100% para as concentrações mais altas testadas. As taxas de seletividades para todos os produtos não se alteraram com o aumento da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, mantendo a mesma proporção de distribuição dos produtos.

As curvas cinéticas do efeito da concentração do catalisador são mostradas na figura 2. Como pode ser observado, as maiores concentrações de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ são mais eficientes já na primeira hora de reação. Considerando

as taxas de conversão ao longo do tempo de reação (figura 2), a concentração de 1,2 mmol foi a mais satisfatória (97% de conversão e 62% de seletividade para o α -terpinil metil éter).

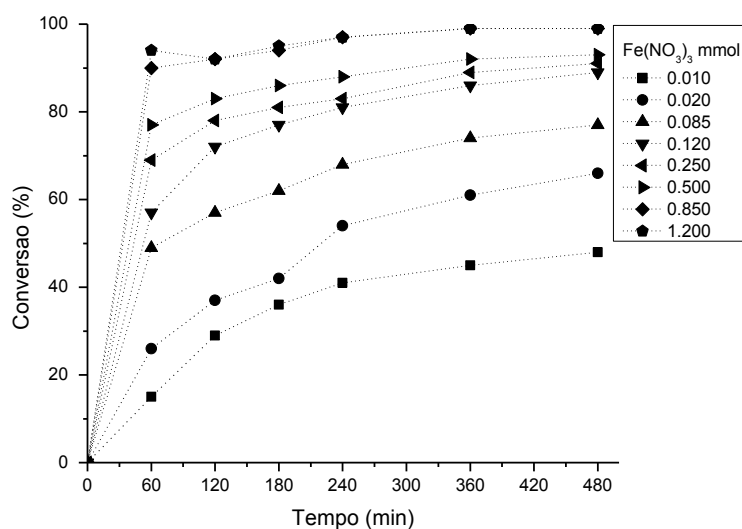


Figura 2: Efeito da concentração do catalisador de ferro na reação do β -pineno com metanol. *Condições de reação: β -pineno (12,5 mmol); metanol (25 mL); 328 K; 8 horas de reação.*

As reações com menores concentrações de catalisador forneceram conversões mais baixas (48% de conversão usando 0,010 mmol de catalisador). Apesar disso, os resultados mostraram que o catalisador nitrato de ferro(III) além de seletivo foi notavelmente ativo nestas reações. De fato, a seletividade para o produto majoritário (α -terpinil metil éter) permaneceu elevada e praticamente constante em porcentagem.

Para fazer uma análise da eficiência do catalisador foi calculado o número de “turnover” (*TON – Turnover number*). Esse valor é calculado de acordo com a taxa de conversão do substrato em relação à quantidade de catalisador (equação 3) (Schmal, 2011).

$$TON = \frac{n^{\circ} \text{ de mol de substrato convertido}}{n^{\circ} \text{ de mol de catalisador}}$$

Equação 4

Para cada concentração testada foi calculado o *TON* na primeira hora de reação, ou seja, no tempo de 60 minutos, e é dado pela quantidade em mol de substrato convertido por mol do catalisador em cada ponto (Figura 3). Este número refere-se ao número de mols de substrato que o catalisador é capaz de converter até sua desativação. O gráfico da figura 3 mostra claramente que quanto maior a massa de catalisador utilizada, menor o *TON*, embora a conversão tenha aumentado com o aumento da concentração do catalisador.

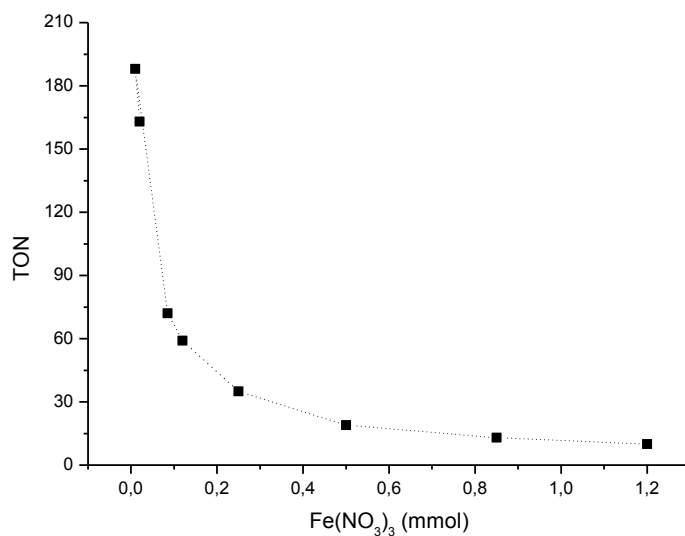


Figura 3: *TON versus* massa de catalisador, calculada para a primeira hora de reação.

1.4.5 Efeito da temperatura na reação de β -pineno com metanol catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

As reações seguintes foram conduzidas utilizando uma baixa concentração de catalisador (0,020 mmol), com o objetivo de observar com mais clareza o efeito da temperatura.

A figura 4 mostra as taxas de conversão calculadas no decorrer do tempo de reação. Como esperado, maiores temperaturas fornecem maior conversão do substrato, já que o aumento da energia cinética do sistema aumenta o número de choques efetivos entre as moléculas.

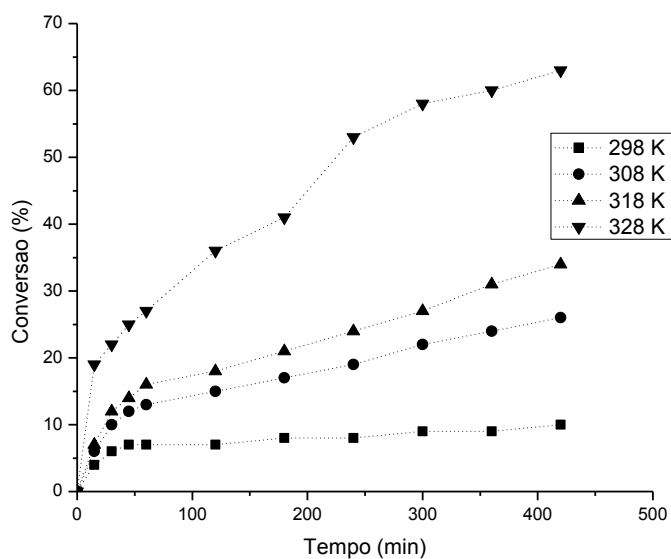
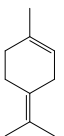
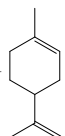
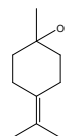


Figura 4: Efeito da temperatura na reação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ metanol. Condições de reação: β -pineno (12,5 mmol); catalisador (0,020 mmol); metanol (25 mL); 8 horas de reação.

Sob temperatura mais amena, 298 K, observou-se que somente uma baixa conversão foi obtida (8% de conversão). Além disso, a baixa temperatura favoreceu uma maior formação de isômeros (51%). Para temperaturas iguais ou superiores a 308 K houve um aumento na conversão das reações. Para essas temperaturas, as reações foram seletivas para o éter, em torno de 60%.

Considerando os resultados obtidos, a reação que melhor se enquadra ao propósito do trabalho quanto à conversão e seletividade é aquela feita com aquecimento a 328 K.

Tabela 4: Efeito da temperatura na conversão e seletividade da reação de β -pineno com metanol catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^a

Exp	Temp. ^c (K)	Conversão (%)	Seletividade			Outros ^b
						
1	328	66	11	22	58	9
2	318	34	9	23	59	11
3	308	24	9	23	58	10
4	298	8	51	23	14	12

^aCondições de reação: β -pineno (12,5 mmol); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,020 mmol); metanol (25 mL); 328 K; 8 horas de reação.

^bmistura de produtos não identificados.

^cTemperatura

1.4.6 Efeito da natureza do catalisador de ferro na reação do β -pineno com metanol

Foram avaliados diferentes sais de ferro como catalisadores, todos considerando a mesma concentração de ferro(III) (figura 5).

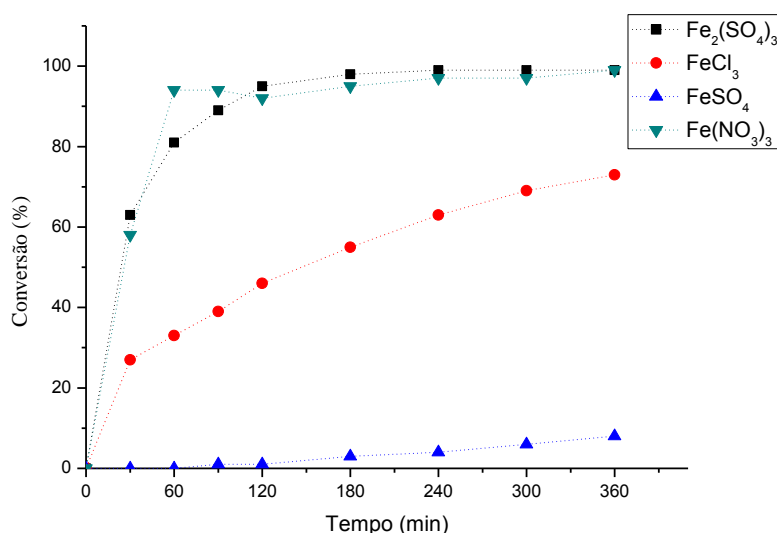


Figura 5: Efeito do catalisador de ferro na reação do β -pineno com metanol. Condições de reação: β -pineno (12,5 mmol); catalisador (1,2 mmol); metanol (25 mL); 328 K; 8 horas de reação.

Os resultados obtidos revelam que o estado de oxidação do metal é um aspecto importante na reação do β -pineno com metanol. Os sais de ferro(III) foram catalisadores mais eficientes do que o sal de ferro(II).

Além disso, foi observado que os sais $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foram os mais ativos (conversão de 99%). Os ânions sulfato e nitrato são grupos fortemente retiradores de densidade eletrônica, atuando como retiradores de elétrons por efeito indutivo e por ressonância, o que aumenta o caráter eletrofílico do metal, facilitando sua coordenação ao solvente. Na reação com catalisador FeSO_4 , foi obtida uma conversão muito abaixo dos outros sais de Fe(III) (8%). O sulfato de ferro(II) não é completamente solúvel no meio reacional, o que, com certeza, afetou negativamente os resultados.

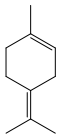
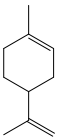
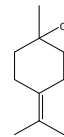
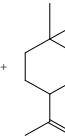
As reações com o substrato β -pineno catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol mostraram que ocorre a adição do solvente ao substrato gerando um éter como produto. Ao contrário do esperado não foi obtido um produto de oxidação do β -pineno, mas sim, de adição do solvente, o que explica o fato da fase gasosa não interferir na formação do produto.

Neste caso, tratamos a reação como a oxifuncionalização do β -pineno, formando um produto que, mesmo não sendo de oxidação, possui maior valor agregado. Atualmente, 1 L de β -pineno 99% custa R\$ 1.065,00; 250 mL do α -terpineol 90% custam R\$ 1.288,00 e 1mL de *trans*-pinocarveol 96% custa R\$ 1.097,00 (www.sigmaaldrich.com). O éter metílico do β -pineno (α -terpinil metil éter) não é disponível comercialmente.

1.4.7 Efeito do solvente na reação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Visando avaliar o efeito do solvente nesta reação de adição, foram feitas reações com etanol, propanol e acetonitrila, além do metanol. Os resultados estão descritos na tabela 5.

Tabela 5: Efeito de diferentes solventes na conversão e seletividade das reações do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3^a$.

Exp	Solvente	Conversão (%)	Seletividade				
							PA e PO ^b
1	CH ₃ OH	93	12	19	-	61	8
2	C ₂ H ₅ OH	70	28	21	-	46	5
3	C ₃ H ₇ OH	-	-	-	-	-	-
4	CH ₃ CN	25	46	-	29	-	25

^aCondições de reação: β -pineno (7,5 mmol); $\text{Fe}(\text{III})$ (0,5 mmol); solvente (25 mL); 328 K; 8 horas de reação.

^bOs produtos de adição e oxidação foram formados com a seguinte seletividade: terpineol (15%), pinocarveol (9%), ácido mirtênico (5%);

^cMistura de produtos não identificados.

R = -CH₃ (metanol); R = -CH₂CH₃ (etanol)

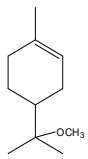
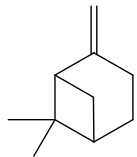
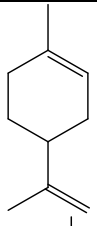
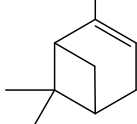
A formação do produto α -terpinil alquil éter mostrou-se dependente do álcool utilizado. Da mesma forma que na reação com metanol, no uso de etanol como solvente, o produto principal também foi um éter, nomeado de mirtanol etil éter, obtido com seletividade de 46%. Para a reação em álcool propílico, o catalisador não foi solúvel e, assim, não foram feitas análises dessa reação.

No experimento usando a acetonitrila como solvente, o catalisador nitrato de ferro(III) foi parcialmente solúvel. Obviamente nenhum éter foi obtido, mas sim, produtos de oxidação como o pinocarveol, 9% e um produto de adição (terpineol, 15%), além dos dois isômeros do β -pineno, formados em todas as reações analisadas.

1.4.8 Reação dos monoterpenos limoneno e α -pineno com metanol catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

A atividade catalítica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ também foi avaliada na oxidação de outros monoterpenos (tabela 6). Os substratos testados foram o limoneno (nome IUPAC: 1-metil-4-isopropenilcicloex-1-eno) e α -pineno (nome IUPAC: 2,6,6-trimetilbicyclo[3.1.1]hept-2-eno).

Tabela 6: Reações de monoterpenos com metanol catalisadas por Fe(NO₃)₃^a

Exp	Substrato	Conversão (%)	Rendimento ^c	Seletividade (%)	
					outros
1		97	59,2	61	39
2		25	22,5	90	10
3 ^b		97	66,9	69	31

^aCondições de reação: monoterpenos (12,5 mmol); catalisador (1,2 mmol); metanol (25 mL); 328 K; 8 horas de reação; O₂.

^b12 horas de reação.

^ccálculo do rendimento: (conversão x seletividade)/100.

A eficiência do catalisador de Fe(III) foi afetada drasticamente pela natureza dos substratos. Entretanto, o α -terpinil metil éter foi mantido como produto principal nas reações de oxidação do α -pineno (tabela 6). Foi observado que o comportamento do α -pineno foi similar ao β -pineno (a natureza dos produtos de oxidação é a mesma), embora o tempo requerido para o α -pineno ser convertido com a taxa de 97% seja maior que para o β -pineno.

Apesar da semelhança estrutural com o β -pineno, o α -pineno foi menos reativo, e o motivo dessa menor reatividade pode estar relacionada à posição da ligação dupla. Na estrutura do β -pineno a ligação dupla é externa ao anel bicíclico, enquanto que no α -pineno a ligação dupla faz parte do anel, posição que torna a dupla menos disponível espacialmente para a reação.

Na reação do limoneno, a seletividade para o éter foi de 90%, valor consideravelmente maior que nas reações com β -pineno, porém a taxa de

conversão estimada foi baixa (25%). Em princípio, por já haver a ligação dupla exocíclica, o carbocátion terciário deveria ser mais facilmente formado. Porém embora a seletividade tenha refletido isso, o rendimento obtido no tempo testado foi menor (22 contra 59 e 66). Possivelmente o impedimento espacial provocado pela metila do limoneno (figura 6) dificulta o ataque nucleofílico do álcool sobre o carbocátion.

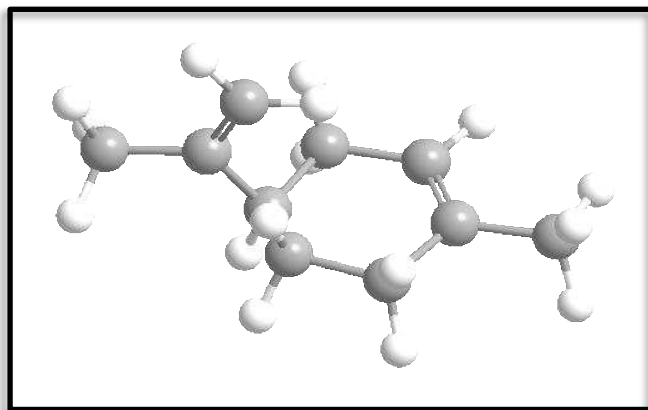


Figura 6: Estrutura tridimensional do substrato limoneno.

1.4.9 Caracterização do produto majoritário da reação do β -pineno com metanol catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

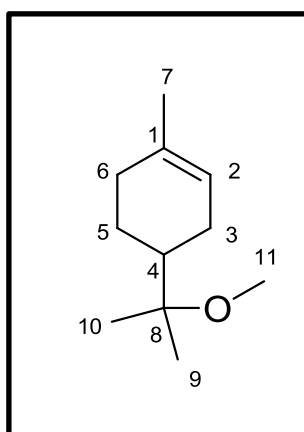


Figura 7: Estrutura do produto α -terpinil metil éter.

Nome IUPAC: 4-(2-metoxipropan-2-il)-1-metilciclohex-1-eno

Dados espectroscópicos:

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 1,12 (s, 3H, H-10 ou H-9); 1,13 (s, 3H, H-10 ou H-9); 1,18-1,24 (m, 1H, H-5); 1,67 (s, 3H, H-7); 1,74–2,02 (m, 7H, H-3/H-4/H-5/H-6); 3,20 (s, 3H, H-11); 5,41 (m, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 21,8 (C-10); 22,3 (C-9); 23,3 (C-7); 23,9 (C-5); 26,9 (C-3); 31,2 (C-6); 41,5 (C-4); 48,4 (C-11), 76,4 (C-8); 120,7 (C-2); 133,8 (C-1).

IV (cm^{-1}): 2970; 2918; 2823; 1629; 1447; 1370; 1145; 1067.

CG-EM/IE (m/z / (%)): 153 (1); 136 (28); 121 (16); 93 (15); 73 (100); 59 (6); 43 (8); 41 (6).

A figura 8 mostra o espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil metil éter. Observa-se no espectro, o sinal marcado como H-2, um multiplete em δ 5,41 ppm integrado para um hidrogênio, referente ao átomo de hidrogênio da dupla ligação no carbono 2 (figura 8). Outro simpleto foi observado em δ 3,20 ppm, muito intenso, integrado para três hidrogênios, H-11. Este sinal indicou a presença de uma metila ligada a um átomo muito eletronegativo, neste caso um átomo de oxigênio. Demais sinais referentes à estrutura carbônica foram observados na região de maior blindagem (Silverstein, 1995).

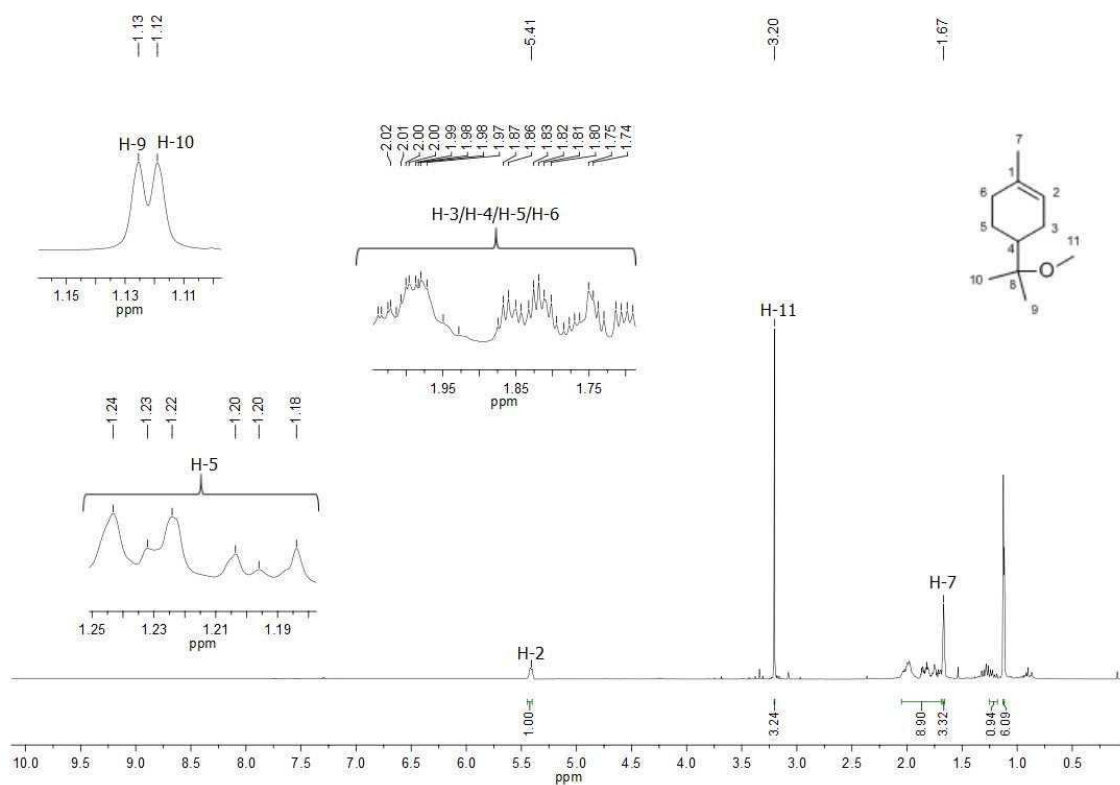


Figura 8: Espectro de RMN ^1H do α -terpinil metil éter (CDCl_3 , 300 MHz).

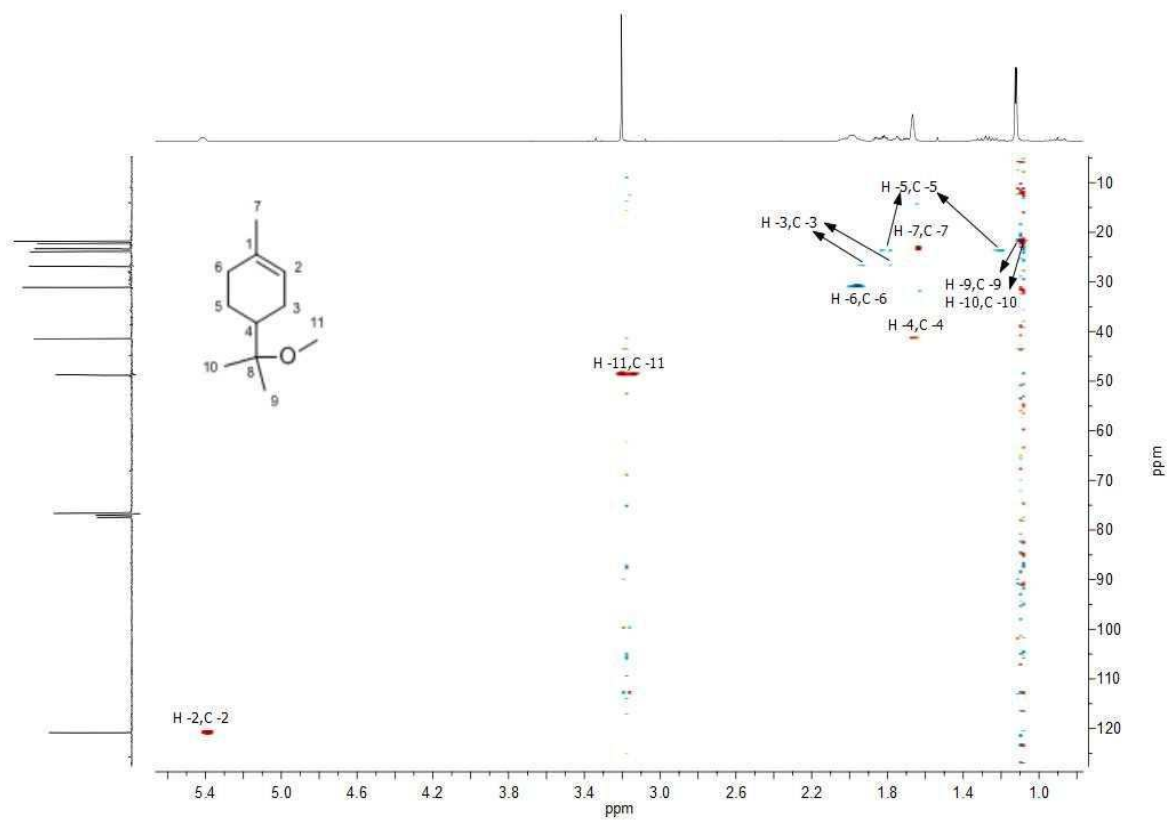


Figura 9: Espectro de RMN ^1H e ^{13}C , HSQC, do α -terpinil metil éter

No espectro de RMN de ^{13}C obtido para o α -terpinil metil éter (Figura 10) observa-se um sinal de carbono ligado ao oxigênio em δ 76,4 ppm (carbono C-8). Sinais referentes à dupla ligação são encontrados em δ 133,8 e 120,7 ppm correspondendo aos carbonos C-1 e C-2.

No espectro DEPT (Figura 11) a presença de um sinal em δ 120,7 ppm confirma a abertura do anel bicíclico, assim como a presença de uma ligação dupla endocíclica. O sinal referente à quarta metila mais desblindada (48,4 ppm) denota a formação de um éter, indicando que se encontra ligada ao carbono ligado a oxigênio (C-11). Os demais valores de C-H aparecem nos sinais entre 21,8 e 41,5 ppm, o que também indica a abertura do anel do β -pineno.

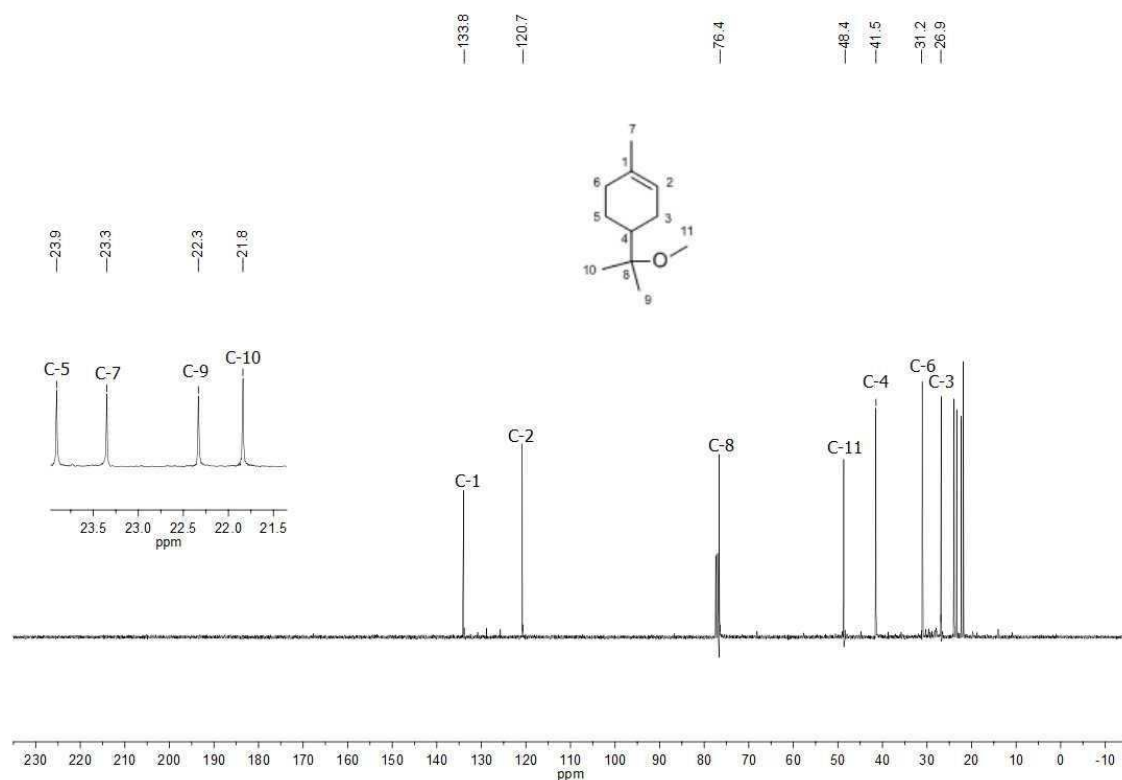


Figura 10: Espectro de RMN ^{13}C do α -terpinil metil éter (CDCl_3 , 75 MHz).

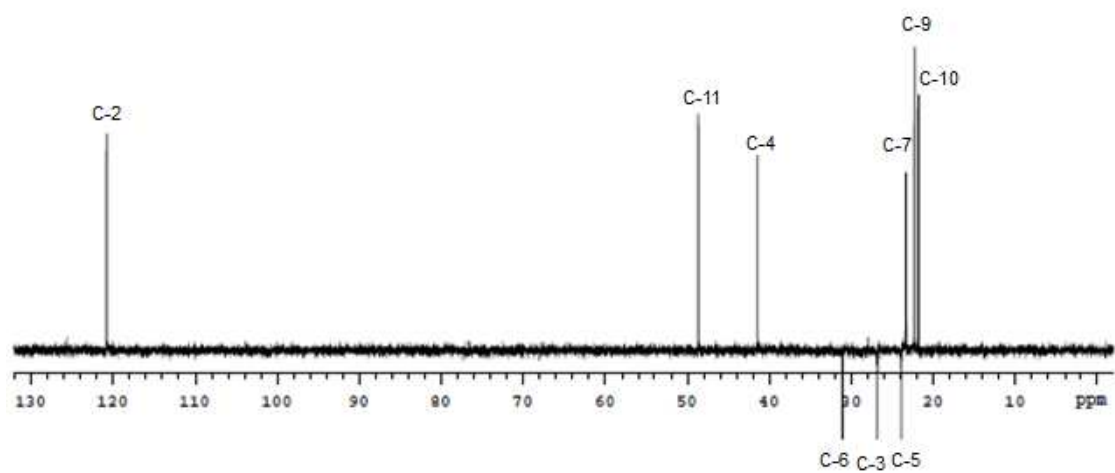


Figura 11: DEPT 135 para o α -terpinil metil éter.

Outro método de caracterização utilizado foi espectroscopia na região do infravermelho. No espectro obtido para o α -terpinil metil éter (Figura 12), observamos bandas de estiramento assimétrico e simétrico referente a C-O em ν 1145 e 1067 cm^{-1} respectivamente. Em ν 1629 cm^{-1} é observada uma banda de estiramento correspondente à ligação C=C. Uma banda em 1370 cm^{-1} relacionada à deformação angular de ligação CH_3 (Barbosa, 2007).

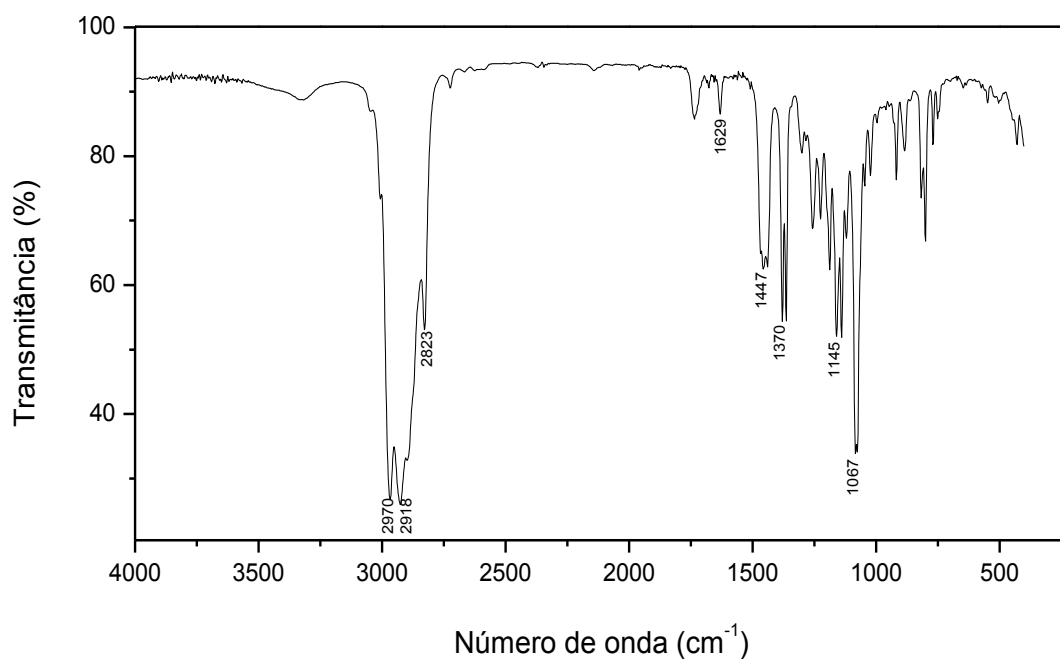


Figura 12: Espectro na região do Infravermelho do α -terpinil metil éter.

Quanto à espectrometria de massas, o espectro forneceu picos de fragmentação correspondentes à estrutura do α -terpinil metil éter. Foi observada a ausência do pico do íon molecular em 168 m/z (Figura 13). Os picos mostrados referem-se ao rearranjo seguido da eliminação de CH_3OH (pico em 136 m/z), à perda de um radical metil fornece o pico em 121 m/z e à perda do radical cíclico a partir do íon molecular, correspondendo ao pico base em 73 m/z (Esquema 7).

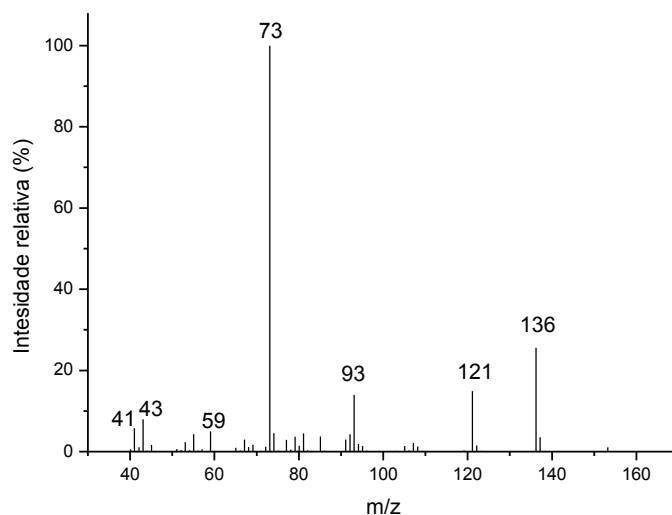
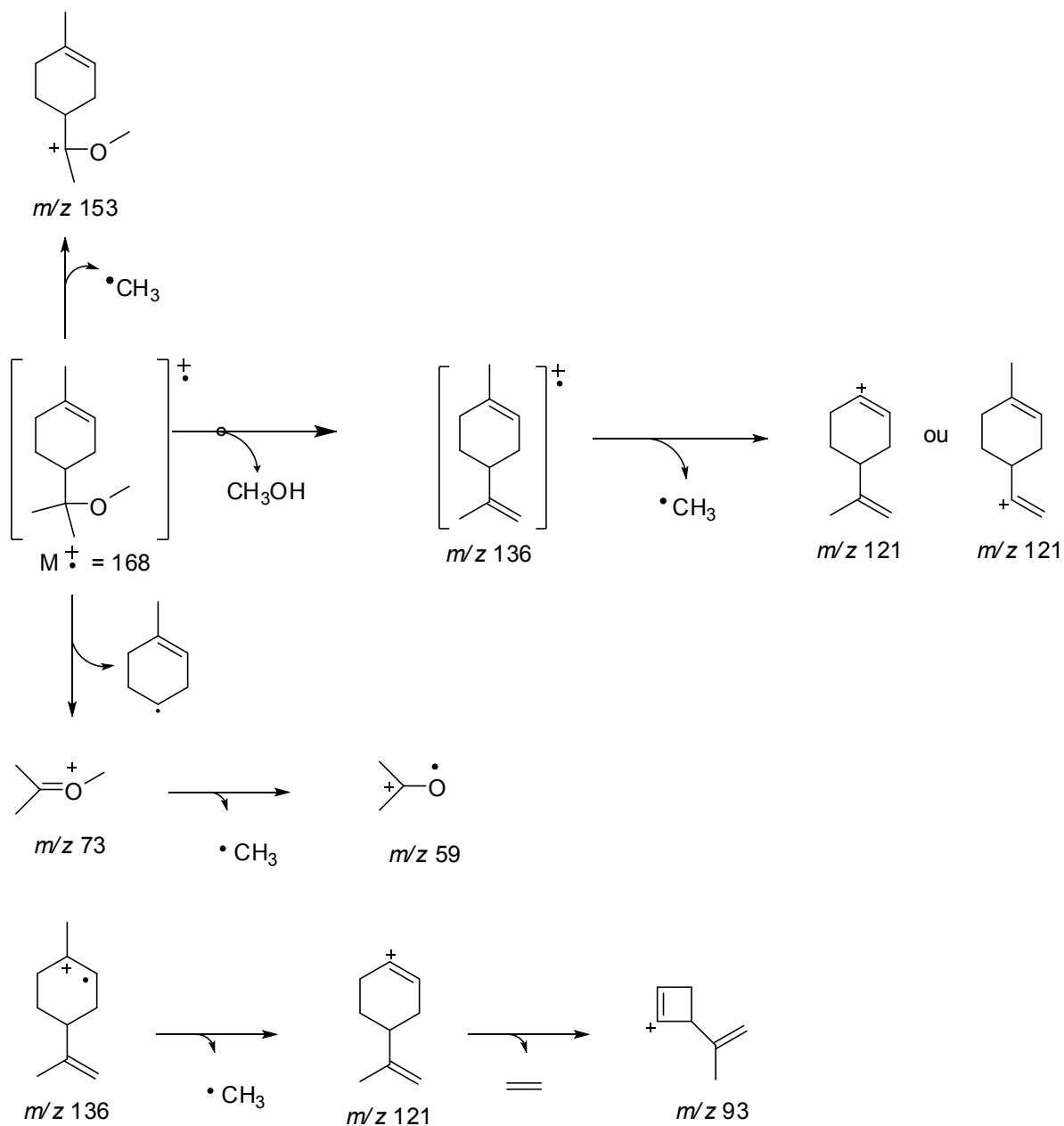


Figura 13: Espectro de massas por impacto de elétrons, para o α -terpinil metil éter.



Esquema 7. Propostas de fragmentação para o α -terpinil metil éter.

1.5 CONCLUSÃO

As reações do β -pineno em metanol foram catalisadas sem a necessidade de um catalisador de Pd(II). O nitrato de ferro(III), inicialmente usado como reoxidante, mostrou grande atividade como catalisador. O oxigênio molecular, usado como atmosfera da reação também foi desnecessário, uma vez que o produto não foi gerado via oxidação.

Os melhores sais de Fe(III) usados foram o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (99% de conversão para ambos). Foram otimizados parâmetros como a temperatura (maior conversão à 328 K) e a concentração do catalisador (1,2 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). Quanto ao substrato, o β -pineno foi que apresentou melhores resultados de conversão associados à seletividade, ao fim de oito horas de reação. O metanol foi o melhor solvente para esse sistema.

O produto majoritário formado foi um éter resultante da adição do metanol à olefina, de nome usual α -terpinil metil éter. Outros produtos identificados formados em menor quantidade foram dois isômeros do β -pineno e um par de éteres derivados dos isômeros. Os demais produtos quantificados não foram identificados.

1.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, Viçosa: Ed. UFV, **2007**.

CATRINESCU, C.; FERNANDES, C.; CASTILHO, P.; BREEN, C.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; CANSADO, I. P. P. Applied Catalysis A: General, 467, 38– 46, **2013**.

DA SILVA, M. J.; GUSEVSKAYA, E. Journal Molecular Catalysis A: Chemical, 176, 23-27, **2001**.

DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, R. R.; CARARI, D. M. Journal of Organometallic Chemistry, 694, 3254-3261, **2009**.

DA SILVA, M. J.; AYALA, D. A. M. Catalysis Science e Technology, *in press*, **2015**.

DA SILVA, M. J.; CARARI, D. M.; DA SILVA, A. M. RSC Advances, 5, 10529-10536, **2015**.

HARTATI, H.; SANTOSO, M.; TRIWAHYONO, S.; PRASETYOKO, D. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 8, 14-33, **2013**.

HENSEN, K.; MAHAIM, C.; HOLDERICH, W. F.. Applied Catalysis A: General, 149, 311-329, **1997**.

HO, T. Tetrahedron, 41, 1, 1-86, **1985**.

MAYER, A. C.; BOLM, C. Reactions and Applications, Weinheim: Wiley-VCH, **2008**.

PITO, D. S.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Applied Catalysis A: General, 373, 140–146, **2010**.

ROMÁN-AGUIRRE, M.; DE LA TORE-SÁENZ, A. F. W.; ROBAU-SÁNCHEZ, A.; ELGUÉZABAL, A. A. *Catal. Today*, 107, 310-314, **2005**.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Editora Synergia, 1 ed., **2011**.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. *Química Inorgânica*. Trad. Sob a direção de Roberto de Barros Faria e Cristina Maria Pereira dos Santos. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, **2008**.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 387, **1994**.

STANCIULESCU, M.; IKURA, M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75, 217-225, **2006**.

YUASA, Y.; YOKO, Y.; *Organic Process Research and Development*, 10, 1231-1232, **2006**.

<https://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>
(acesso em 17/03/2016).

2 CAPÍTULO 2

Reações de transformação do cicloexeno por O₂ catalisadas por Pd(OAc)₂/Fe(NO₃)₃: oxidação vinílica e alílica, desproporcionamento e desidrogenação oxidativa

2.1 INTRODUÇÃO

Os sais de paládio são descritos na literatura como catalisadores em diversas transformações orgânicas. Na oxidação de olefinas por oxigênio molecular, o paládio tem o papel essencial de ativar a olefina para que a reação ocorra (Guoa *et al.*, 2014; Wickens *et al.*, 2014).

No entanto, a recuperação das espécies de paládio reduzido requer um reoxidante reversível que poderia ser facilmente recuperado pelo oxigênio. O processo tradicional Wacker é industrialmente usado para oxidar etileno a acetaldeído usando CuCl_2 como reoxidante do paládio. Entretanto, este processo requer uma quantidade extra de íons cloreto, os quais são corrosivos e comprometem a seletividade da reação, principalmente quando olefinas superiores são usadas como substrato.

Nesta etapa do trabalho, o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi usado em substituição ao CuCl_2 para a oxidação de olefinas de cadeia curta por dioxigênio em soluções de ácido acético. Trabalhos prévios realizados pelo nosso Grupo de Catálise mostram que o sistema $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi eficiente somente na oxidação do canfeno por oxigênio molecular (da Silva *et al.*, 2009).

De fato, o grande inconveniente deste sistema $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{O}_2/\text{HOAc}$ é a presença do ácido acético. No capítulo anterior demonstramos que a reoxidação do paládio não ocorreu em solventes como o metanol e etanol, já que o paládio não sofreu redução. Em ácido acético, o paládio é prontamente reoxidado pelo reoxidante nitrato (da Silva e Gusevskaya, 2001). Porém, a presença do HOAc favorece reações de rearranjo do esqueleto carbônico e oligomerização de monoterpenos como α -pineno, β -pineno, limoneno e 3-careno, comprometendo a seletividade da oxidação. Estas reações são menos pronunciadas com o canfeno.

Entretanto, tal sistema não foi avaliado ainda na oxidação de olefinas mais estáveis como cicloexeno, hex-1-eno e hex-2-eno. Com o intuito de avaliar a eficiência do sistema $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{O}_2/\text{HOAc}$ foram realizadas reações de oxidação do cicloexeno.

Acetatos alílicos são altamente procurados como intermediários para a preparação de produtos como fragrâncias e drogas, e, portanto, são alvos sintéticos importantes. Bystram *et al.*, avaliaram a atividade de um sistema tipo

Wacker modificado ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ / hidroquinona) na oxidação alílica do cicloexeno por oxigênio molecular, em soluções de ácido acético à temperatura de 323 K (Bystram *et al.*, 1990). Os autores mostram que o cicloexeno foi convertido seletivamente para acetato alílico (85%). No entanto, um longo tempo de reação foi requerido para alcançar uma conversão alta (cerca de 90%, 22 h).

A oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular catalisada por metal, também pode favorecer a formação de epóxidos ou produtos de desproporção, dependendo das condições de reação. Vários autores têm tentado compreender os principais aspectos que direcionam a seletividade para produtos de oxidação alílica, epóxidos ou desproporção do cicloexeno, explorando o uso de catalisadores metálicos diferentes (Serwicka *et al.*, 2004; Zimowska *et al.*, 2007). Por exemplo, o uso de porfirina metálica (Manganês e cobre) como catalisadores tem sido extensivamente estudado (Rutkowska-Zbik *et al.*, 2011). Uma desvantagem destes catalisadores é que eles exigem geralmente uma síntese trabalhosa.

Catalisadores de cobre-MOF (*metal-organic framework*), também foram eficientes para oxidar cicloexeno em produtos alílicos, no entanto, um longo tempo de reação foi necessário (cerca de 15 horas) (Jiang *et al.*, 2010). Estes catalisadores são sólidos cristalinos porosos compostos por uma rede tridimensional metálica estruturada por moléculas orgânicas.

Buscamos ampliar o escopo da combinação catalítica de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, investigando a oxidação de olefinas acíclicas (hex-1-eno e hex-2-eno) por oxigênio molecular. Estes substratos são modelos úteis para compreender e melhorar os processos de oxidação de olefinas cíclicas naturais, como monoterpenos, os quais são matérias-primas atraentes para sintetizar produtos químicos valiosos.

Dessa forma uma atenção especial foi dada a estudar os fatores que induzem à seletividade para a oxidação, otimizando os principais parâmetros de reação (ou seja, temperatura, solvente, concentração de reagente e catalisador e tempo de reação).

2.2 OBJETIVOS

- Avaliar a atividade do sistema Pd(II)/ Fe(NO₃)₃ na oxidação de cicloexeno por O₂ em fase homogênea.
- Avaliar os efeitos das variáveis de reação (i.e., concentração do reoxidante, temperatura, natureza do solvente, concentração e natureza do catalisador de Pd(II)) na conversão e na seletividade das reações de oxidação do cicloexeno por O₂ em fase homogênea;
- Caracterizar os principais produtos obtidos nas reações, usando técnicas espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, infravermelho e espectrometria de massas.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Reagentes e solventes

Fe(NO₃)₃.9H₂O (Vetec)
LiNO₃ (Vetec)
Cu(NO₃)₂.3H₂O (Êxodo científica)
Cicloexeno (Sigma-Aldrich)
Hex-1-eno 97 % (Aldrich)
Hex-2-eno 85% (Aldrich)
Pd(OAc)₂ (Aldrich)
PdCl₂ (Aldrich)
Pd(C₄F₆O₄) (Fluka)
Pd(C₅H₇O₂)₂ (Aldrich)
FeCl₃.6H₂O (Vetec)
O₂ (Air Products)
Ácido acético 99% (Sigma-Aldrich)
Metanol (Sigma-Aldrich)
Methanol-d (Aldrich)
Clorofórmio-d (Aldrich)
Tolueno (Sigma-Aldrich)

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio.

2.3.2 Procedimento para reações

As reações foram realizadas em um reator bi ou tritubulado de vidro de 50 mL com septo de amostragem, em banho termostaticado com agitação magnética.

As reações foram preparadas de forma padrão, dissolvendo o substrato no solvente adequado e, em seguida, adiciona-se o catalisador. A um condensador de refluxo foi colocado um balão de borracha contendo O₂. Em seguida o balão de vidro foi acoplado ao condensador e deixado em banho de água já na temperatura estabelecida e com agitação magnética.

Os catalisadores usados neste trabalho foram: acetato de paládio(II), cloreto de paládio(II), trifluoroacetato de paládio(II) e acetilacetato de paládio(II). Como reoxidantes foram usados os sais nitrato de ferro(III), nitrato de lítio(I), nitrato de cobre(II) e cloreto de ferro(III).

Os estudos catalíticos foram conduzidos variando-se a fonte e a concentração de catalisador, a fonte e a concentração de reoxidante, a temperatura e o substrato.

2.3.3 Instrumentação

Para análise das alíquotas foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo SHIMADZU GC-2010 plus, equipado com detector de ionização em chama e coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e auto-injetor AOC 20i. As condições de análise foram: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C/min; temperatura final de 200 °C; temperatura do injetor de 250 °C; temperatura do detector de 250 °C; modo Split/Splitless com razão de Split de 1:30.

De forma geral, foi usada a cromatografia à gas acoplada à espectrometria de massas para identificação prévia dos produtos. Para tanto foi usado um espectrômetro de massas modelo Shimadzu MS-QP 5050A

operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV acoplado a um cromatógrafo Shimadzu GC 17 operando nas mesmas condições usadas para o CG-DIC.

As análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas em aparelho FT-IR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , sendo as amostras preparadas em pastilhas de KBr.

Para a caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H , 300 MHz) e de carbono (RMN de ^{13}C , 75 MHz) foi usado espectrômetro VARIAN MERCURY 300 empregando como solvente deuterado o metanol (CD_3OD).

2.3.4 Monitoramento cinético das reações

Ao longo do tempo das reações (2 ou 3 horas), alíquotas de 1,0 mL foram retiradas periodicamente com auxílio de uma seringa e transferidas para frascos de vidro de 2,0 mL (*vials*). As alíquotas foram analisadas por cromatografia à gás.

2.3.5 Identificação dos produtos

Inicialmente, os produtos foram identificados por análises utilizando cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), comparando a fragmentação obtida nos espectros com padrões e com o banco de dados do equipamento (biblioteca Wiley).

2.3.6 Separação dos produtos

Para a separação do produto majoritário da oxidação do cicloexeno, primeiramente o ácido acético foi extraído da reação otimizada, para evitar o uso do rotaevaporador em alta temperatura e pressão. Para tanto, a reação foi transferida para um funil de separação de 250 mL. Em seguida foi adicionada uma mistura contendo 100 mL de água destilada e 20 mL de clorofórmio. Após a formação das duas fases, a fase aquosa foi retirada do funil. Adicionou-se mais 100 mL de água destilada e novamente a fase aquosa foi extraída. A fase

orgânica foi levada ao evaporador rotatório para retirar o solvente (clorofórmio). O líquido residual foi levado a uma coluna de vidro contendo sílica gel para separação dos produtos.

A separação por coluna cromatográfica foi feita utilizando uma coluna de vidro preenchida com sílica gel porosa 60Å (Sigma-Aldrich), granulometria de 70-230 mesh. Como eluente foi utilizada uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção de 3:1 (v/v). Ao longo da eluição as frações foram coletadas e analisadas por cromatografia em camada delgada (CCD), com placas comerciais de sílica sobre alumínio com indicador fluorescente 254 nm (Sigma Aldrich). A visualização dos compostos foi feita por meio de pulverização com o revelador vanilina, seguida de aquecimento. Para análises espectroscópicas foram reunidas as frações contendo mesmo R_f na placa CCD.

2.3.7 Cálculos de conversão e seletividade

A taxa de conversão, ou seja, a porcentagem de substrato consumida em determinado intervalo de tempo com relação à quantidade de substrato inicial foi estimada. Para isso foi feita a curva analítica usando várias concentrações do substrato e utilizando como padrão interno o tolueno. O método dos mínimos quadrados (ou regressão linear) da curva forneceu a equação utilizada para o cálculo da conversão do cicloexeno (equação 1).

$$y = 4E - 08x - 0,0008$$

Equação 1

$$R^2 = 0,9928$$

Para cada alíquota da reação foi calculada a taxa de conversão utilizando-se a área referente ao substrato em cada cromatograma obtido. Substituindo na equação de regressão linear obtemos a concentração do substrato residual na amostra. Com o valor dessa concentração final, calculamos a porcentagem de substrato convertido através da equação 2, como mostrado no capítulo 1.

$$\% \text{Convers\~{a}o total} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100\% \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 2}$$

Onde C_i : concentra\~{c}\~{a}o inicial de substrato e;

C_f : concentra\~{c}\~{a}o final do substrato obtida pela equa\~{c}\~{a}o de regress\~{a}o linear.

Quanto \~{a} seletividade para os produtos de interesse, essa foi estimada com base na \~{a}rea do cromatograma referente \~{a} concentra\~{c}\~{a}o de substrato consumido. Usando a equa\~{c}\~{a}o 3, calcula-se a porcentagem para cada produto.

$$\% \text{Produto A} = \frac{\text{\~{a}rea produto A}}{A_i - A_f} \times 100\% \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 3}$$

Onde A_i : \~{A}rea inicial de substrato e;

A_f : \~{A}rea final (\~{a}rea do substrato remanescente no cromatograma).

A figura 14 mostra o cromatograma t\~{i}pico para as rea\~{c}\~{o}es de oxida\~{c}\~{a}o do cicloexeno catalisadas por Pd(II)/ Fe(III), de onde foram obtidas as \~{a}reas do substrato e dos produtos para os c\~{a}lculos de convers\~{a}o e seletividade.

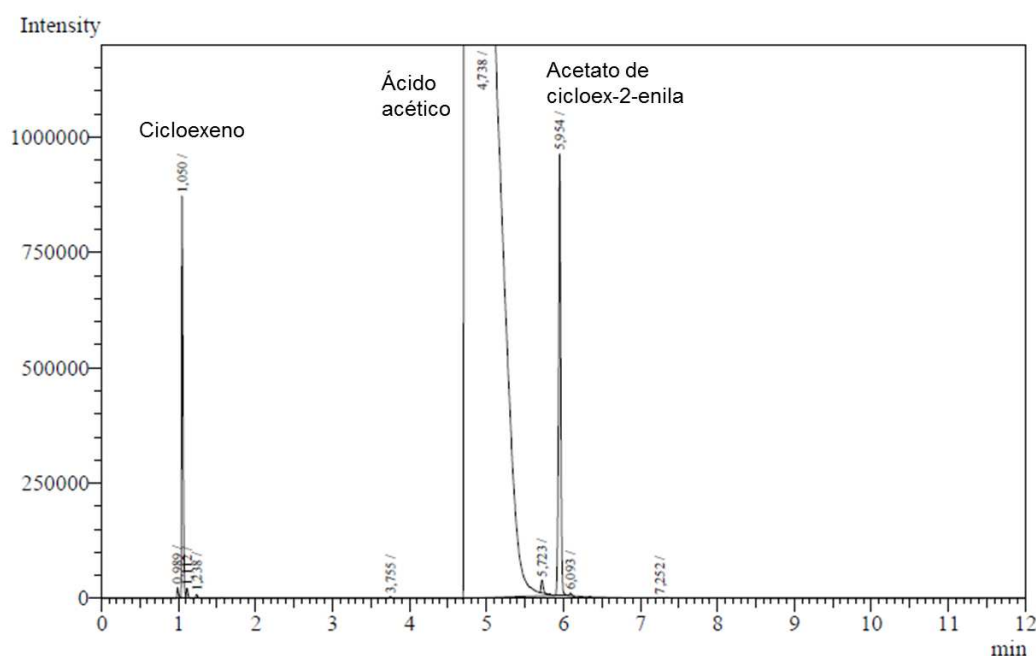


Figura 14: Cromatograma representativo das rea\~{c}\~{o}es de oxida\~{c}\~{a}o do cicloexeno por O_2 catalisadas por Pd(II)/ Fe(III) em \~{a}cido ac\~{e}tico.

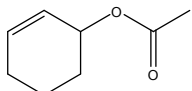

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Efeito da natureza do catalisador de Pd(II) na oxidação de cicloexeno por oxigênio molecular em ácido acético

Primeiramente, foi investigada a atividade dos sais de paládio PdX₂ (X= Cl⁻, CH₃COO⁻, CF₃COO⁻ e C₅H₇OO⁻) nas reações de oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular em soluções de ácido acético. Os resultados de conversão e formação de produtos são mostrados na Tabela 7.

As reações 1 e 2 da Tabela 7 foram realizadas sem a presença do catalisador e, apesar de fraca, a acidez do ácido acético promoveu a oligomerização do cicloexeno. Por outro lado, a presença dos sais de paládio diminuiu estas reações concorrentes, favorecendo as reações de oxidação.

Tabela 7: Efeito do catalisador de Pd(II) na oxidação do cicloexeno por O₂ em soluções de HOAc contendo o reoxidante Fe(NO₃)₃^a

Exp	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)			
					Outros ^d	Oligom. ^e
1 ^b	-	39	0	0	12	88
2 ^c	-	42	0	0	8	92
3	Pd(OAc) ₂	51	76	4	15	5
4	PdCl ₂	30	6	0	10	84
5	Pd(CF ₃ COO) ₂	47	62	6	4	28
6	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	57	21	0	5	74

^aCondições de reação: catalisador (0,10 mmol); cicloexeno (5 mmol), Fe(NO₃)₃ (0,06 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 2 horas.

^breação procedida na ausência de catalisador e reoxidante;

^cFe(NO₃)₃ (0,06 mmol) e ausência de catalisador;

^dmistura complexa de produtos não identificados;

^edeterminados através de balanço de massas.

Na avaliação do efeito do catalisador, as condições de reação não foram ajustadas de forma a obter o máximo de conversão. A intenção nesta etapa foi avaliar a atividade de cada sal de paládio e selecionar o catalisador mais ativo.

Como mostra a Tabela 7, a reação catalisada por acetilacetato de paládio ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) apresentou maior conversão do substrato (57%), enquanto a reação catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ forneceu melhores resultados considerando não somente a conversão mas também a seletividade para o produto de oxidação (conversão de 51% e seletividade 76%). O íon acetilacetato é maior que o íon acetato o que pode ter acarretado, por impedimento espacial, em menor seletividade na formação do produto.

Estes estudos levam a propor que o papel do ligante iônico no paládio é o de controlar qual etapa do mecanismo é determinante na formação dos produtos de oxidação e de oligomerização (Sanhueza *et al.*, 2013).

Seria esperado que catalisadores contendo ligantes retiradores de elétrons no paládio fossem mais eficientes, favorecendo sua coordenação à olefina. Foi observado que quando o paládio está coordenado ao íon cloreto, um ligante menos retirador de elétrons do que os ligantes acetilacetato ($\text{C}_5\text{H}_7\text{OO}^-$), acetato (OAc^-) ou trifluoroacetato (CF_3COO^-), sua atividade foi a menor (30% de conversão) (Figura 15). Por outro lado, as reações na presença dos catalisadores $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ e $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ apresentaram conversões próximas e mais elevadas (47 e 51 %, respectivamente); entretanto, o $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ foi o catalisador mais ativo (57% de conversão).

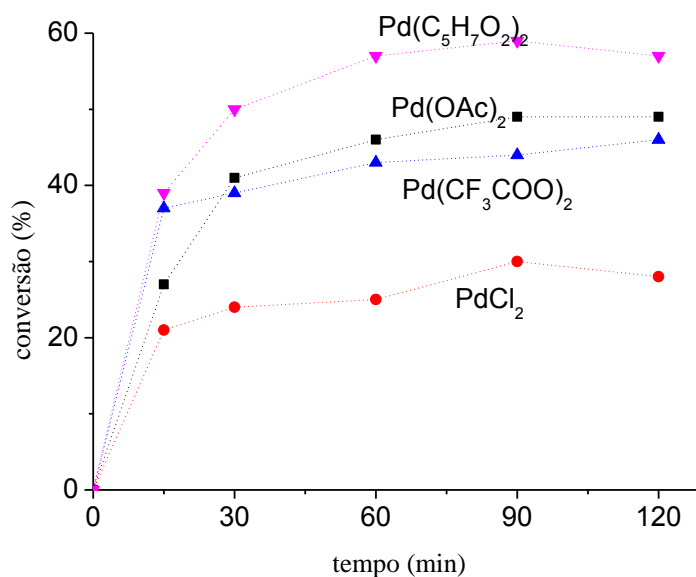
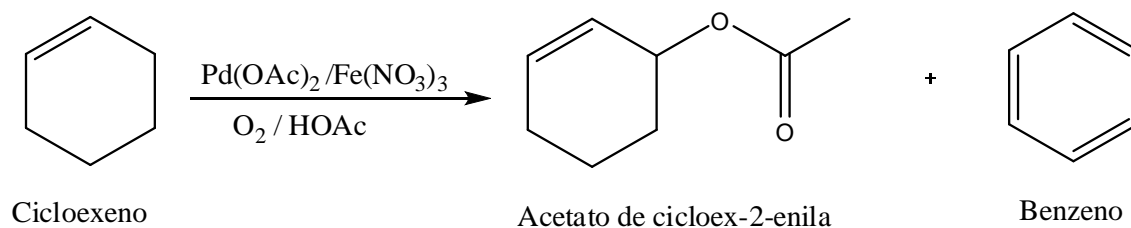


Figura 15: Curvas cinéticas da oxidação do cicloexeno com catalisador de Pd(II) por oxigênio molecular. *Condições de reação: catalisador (0,10 mmol); cicloexeno (5 mmol), Fe(NO₃)₃ (0,06 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 2 horas.*

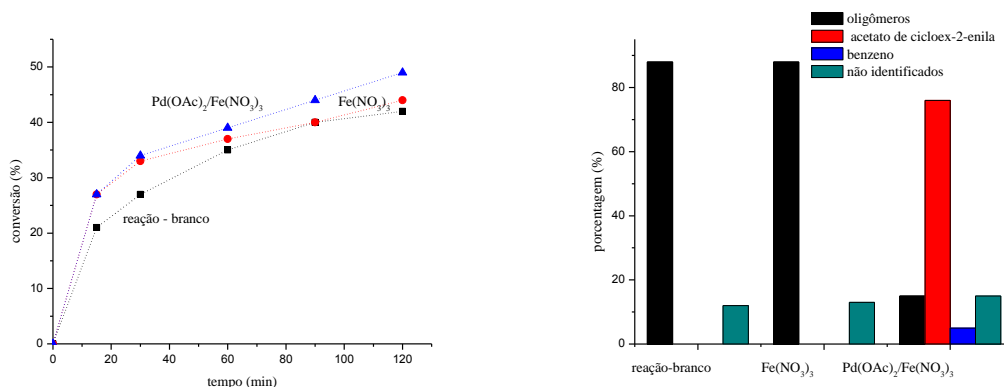
Duas transformações oxidativas foram observadas nas reações do cicloexeno em presença de Pd(II)/NO₃⁻ (Esquema 5);

- i. a oxidação alílica, que foi a que ocorreu em maior extensão, fornecendo o produto acetato de cicloex-2-enila;
- ii. e a desidrogenação oxidativa, que resultou na aromatização do cicloexeno formando benzeno. Porém nestas condições este foi um produto minoritário se comparado ao acetato. As duas serão discutidas separadamente.



Esquema 5: Transformações oxidativas do cicloexeno catalisadas por Pd(II)/Fe(III).

Nas reações branco (experimentos 1 e 2, Tabela 7) foi observado o comportamento das reações na presença e ausência do reoxidante $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. No geral, as conversões para as três reações mostradas na Figura 16a foram semelhantes (entre 40 e 50%), entretanto, a seletividade foi notadamente diferente (Figura 16b). As reações consideradas reações-branco, ou seja, sem catalisador, não formaram produtos de oxidação.



(b) seletividade

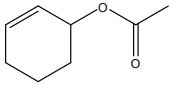
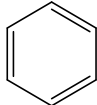
(a) conversão

Figura 16: Conversão (a) e seletividade (b) da oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular. *Condições de reação: cicloexeno (5 mmol), catalisador (2 mol%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,06 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 2 horas.*

2.4.2 Efeito do reoxidante na oxidação do cicloexeno por dioxigênio catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em soluções de HOAc

Em muitos casos, o ânion do reoxidante metálico pode participar da reação. A adição de haleto ou nitrato à ligação dupla da olefina deve comprometer a seletividade dos produtos de oxidação. Para investigar os possíveis efeitos foi avaliada a variação do reoxidante nas reações. Os resultados estão descritos na tabela 8.

Tabela 8: Efeito do reoxidante na oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular catalisada por Pd(OAc)₂ em soluções de ácido acético (HOAc)^a.

Exp	Reoxidante	Conversão (%)	Seletividade (%)			
					Outros ^d	Oligom. ^e
1	-	30	0	1	6	93
2	LiNO ₃	82	0	1	5	94
3 ^b	LiNO ₃	57	72	0	4	24
4	Fe(NO ₃) ₃	72	0	0	3	96
5 ^b	Fe(NO ₃) ₃	77	72	0	7	21
6	Cu(NO ₃) ₂	57	0	1	3	95
7 ^b	Cu(NO ₃) ₂	79	38	0	3	59
8 ^c	Cu(OAc) ₂	>90	85	-	-	-
9	FeCl ₃	19	0	0	12	88
10 ^b	FeCl ₃	37	0	3	10	87

^aCondições de reação: cicloexeno (5 mmol), NO₃⁻ (0,027 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 3 horas.

^bcatalisador Pd(OAc)₂ (0,10 mmol);

^ccatalisador Pd(OAc)₂ (0,25 mmol), Cu(OAc)₂ (0,25 mmol), hidroquinona (0,5 mmol), conversão após 22 horas de reação (resultados retirados de Byström et al., 1990);

^dmistura complexa de cicloexanona e produtos não identificados;

^edeterminados através de balanço de massas.

A presença do nitrato na ausência do paládio não foi suficiente para oxidar o cicloexeno (experimentos 2, 4 e 6), formando oligômeros em maior porcentagem. De fato, independente do seu potencial oxidante, todos os reoxidantes foram ineficientes mesmo em atmosfera de oxigênio e não converteram o cicloexeno para produtos de oxidação.

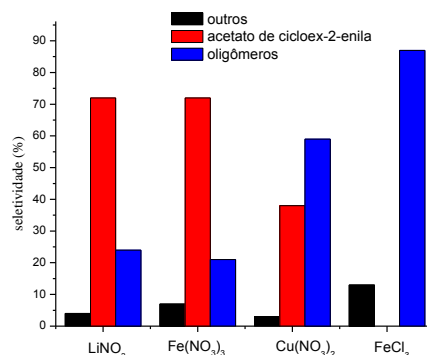
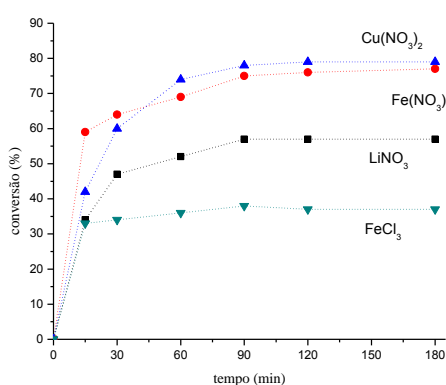
Essas reações (sem catalisador) forneceram oligômeros como produtos majoritários (em torno de 90%). Cicloexanona (produto da oxidação Wacker) foi detectada em pequenas quantidades (<5%). Nenhum produto de oxidação foi obtido quando somente o nitrato foi usado, o que prova que a ligação do nitrato à olefina ocorre via átomo de paládio (Wickens et al., 2013).

Grubbs *et al.* desenvolveram o sistema $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2/\text{CuCl}_2/\text{AgNO}_2/t\text{-BuOOH}/\text{CH}_3\text{NO}_2$ para oxidação de alquenos tipo Wacker (seletiva para aldeído). Neste trabalho o nitrito atuou como cocatalisador à temperatura ambiente com oxigênio molecular (Wickens *et al.*, 2013). Sob essas condições de reação, estes pesquisadores verificaram a possibilidade de um mecanismo radicalar ocorrer, o que poderia explicar a seletividade anti-Markovnikov do aldeído nessas reações. Entretanto, diferentemente deste trabalho, nesta Tese o produto majoritário obtido foi um acetato alílico.

Embora o paládio tenha um papel essencial como catalisador, a contribuição do reoxidante nitrato torna-se, sem dúvida, indispensável nestas reações, sendo um aspecto chave para a conversão e seletividade (Sanhueza *et al.*, 2013).

Em comparação aos dados da literatura, a substituição de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ por $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $n = \text{nox do metal}$) aumentou significativamente a taxa de conversão da reação (Byström *et al.*, 1990). Nós verificamos que cátions de cobre(II) e ferro(III) são capazes de acelerar a reoxidação dos ânions nitrito para nitrato por oxigênio molecular mais do que cátions lítio(I). Estes resultados corroboram os resultados encontrados na literatura (Wenzel, 1989).

Embora tenham sido obtidas conversões próximas, as reações com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foram muito mais seletivas para oxidação do que aquelas na presença de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (79% e 38%, respectivamente; Figura 17).



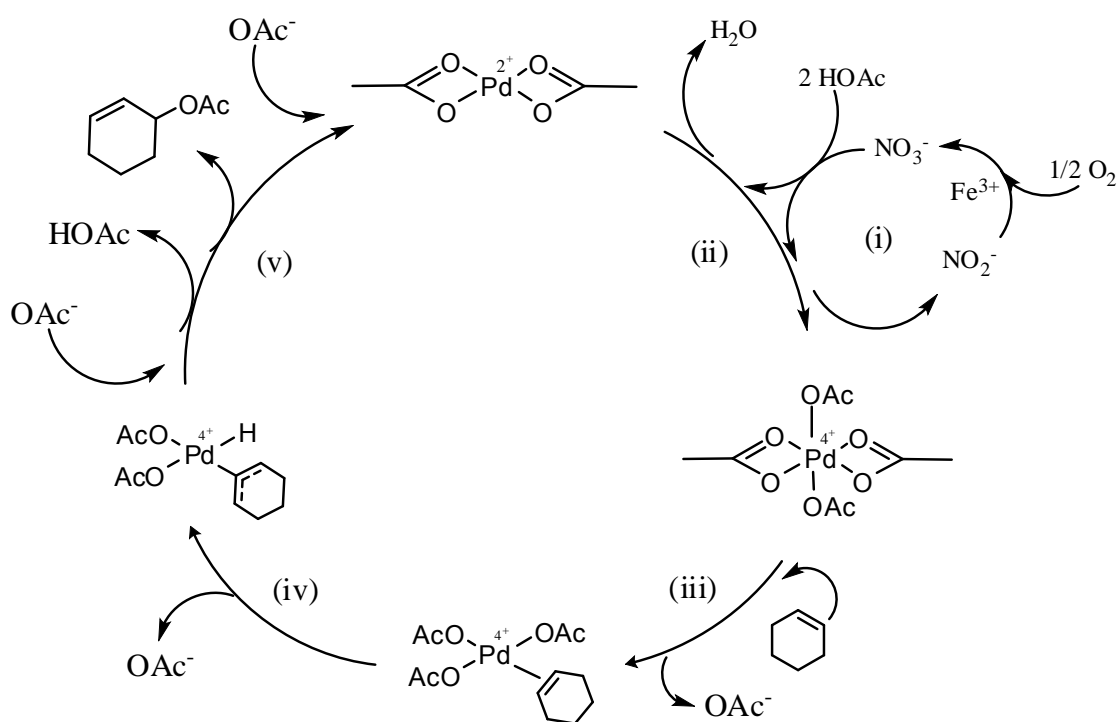
(a) conversão

(b) seletividade

Figura 17: Efeito do reoxidante na conversão (a) e seletividade (b) na oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em HOAc. Condições de reação: cicloexeno (5 mmol), catalisador (0,10 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,06 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 3 horas.

Isto sugere que cátions ferro(III) poderiam estar envolvidos na formação do acetato de cicloex-2-enila. No entanto, quando cátions ferro(III) estavam em solução na ausência de nitrato (como FeCl_3), as reações catalisadas por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ não resultaram na formação do produto de oxidação, o acetato alílico (Figura 17).

Pode-se concluir que o ferro(III) tem a função de favorecer o acoplamento redox nitrato-nitrito, o qual compreende a formação do produto de oxidação. Com base nos experimentos realizados e na literatura, foi proposto um mecanismo para a formação do acetato de cicloex-2-enila no sistema $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{O}_2/\text{HOAc}$ (Cook *et al.*, 2015; Stowers *et al.*, 2012) (Esquema 6).



Esquema 6: Mecanismo proposto para acetoxilação de cicloexeno catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ no sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{O}_2/\text{HOAc}$ (Adaptado de Cook *et al.*, 2015; Stowers *et al.*, 2012).

A transformação do cicloexeno para acetato de cicloex-2-enila utiliza $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como catalisador em associação ao nitrato de ferro como reoxidante

reversível (cocatalisador). Os dois hidrogênios acídicos dos grupos acetato do ácido acético são eliminados juntamente como o oxigênio fornecido pelo grupo nitrato formando água. Similarmente à reação tradicional Wacker, onde o solvente fornece o oxigênio para a olefina, aqui se supõem que o grupo acetil incorporado no produto deriva do solvente HOAc (Sanhueza *et al.*, 2013).

Supomos que durante a primeira etapa da reação, acetato de paládio(II) na presença de íons nitrato passa por uma etapa de adição oxidativa do ligante acetato, formando uma espécie ativa de complexo de Pd(IV) ($\text{Pd}(\text{OAc})_4$; etapa ii, esquema 6). A formação de espécies intermediárias Pd(IV) em reações de oxidação de olefinas é amplamente descrita na literatura (Cook *et al.*, 2015; Stowers *et al.*, 2012).

Quando temos cations Fe(III) em solução, o oxigênio molecular oxida mais rapidamente os ânions nitrito a nitrato (etapa i, esquema 9). Dessa forma, a alta seletividade obtida em reações catalisadas por $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ deve ser atribuída à sua participação nessa etapa.

Em seguida, a olefina se coordena ao intermediário Pd(IV) (intermediário tipo π), sofre β -hidrogenação que resulta em um intermediário π -alílico (etapa iii; esquema 6). Esta proposta é embasada pelos resultados de Bäckwall e Grennberg, que demonstraram que a acetoxilação de cicloexeno induzida por Pd(II) ocorre através da rota π -alílica, preferencialmente pela rota de oxipaladação (Grennberg; Bäckwall, 1998).

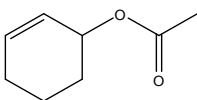
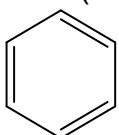
Na última etapa ocorre a eliminação redutiva, na qual o acetato de cicloex-2-enila é formado, regenerando o acetato de Pd(II), que pode participar de mais um ciclo catalítico após ser oxidado a Pd(IV).

2.4.3 Efeito da concentração do catalisador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ na oxidação do cicloexeno por O_2 em ácido acético

Foi investigado o efeito da concentração do catalisador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ nas reações de oxidação do cicloexeno por oxigênio usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ como reoxidante. Os resultados são mostrados na tabela 9.

No geral, um aumento na concentração de catalisador resulta no aumento da conversão, o que seria uma indicação de que a reação não atingiu o equilíbrio termodinâmico.

Tabela 9: Efeito da concentração de Pd(OAc)₂ na oxidação de cicloexeno por oxigênio molecular^a

Exp	Pd(OAc) ₂ (mmol)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
					Outros ^c	Oligom. ^d
1	0	42	0	0	8	92
2	0,025	58	51	0	5	44
3	0,05	59	57	0	4	39
4	0,10	74	93	0	3	4
5 ^b	0,15	87	61	0	6	33

^aCondições de reação: cicloexeno (5 mmol), Fe(NO₃)₃ (0,06 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 3 horas.

^bformação do espelho de paládio(0) no final da reação;

^cmistura de produtos não identificados;

^dOligômeros: determinados através de balanço de massas.

A seletividade para o produto de oxidação acetato de cicloex-2-enila foi maior quando a concentração de acetato de paládio(II) foi de 0,10 mmol. Em uma concentração maior do catalisador de paládio, 0,15 mmol, a seletividade, entretanto, diminui de 93% (0,10 mmol) para 61 %, quando o esperado seria o aumento da seletividade.

Este resultado poderia ser explicado analisando-se o esquema 9. Foi proposto que as espécies ativas sejam os intermediários Pd(IV), cuja formação depende da presença de íons nitrato. Assim, quando há uma alta concentração de paládio, maior que a concentração de ferro(III), é possível que algumas espécies de Pd(II) sejam capazes de oxidar diretamente a olefina. Neste caso, o paládio poderia ser reduzido a Pd(0), o que justificaria a formação do espelho de paládio no fim da reação no experimento 5 (Tabela 9).

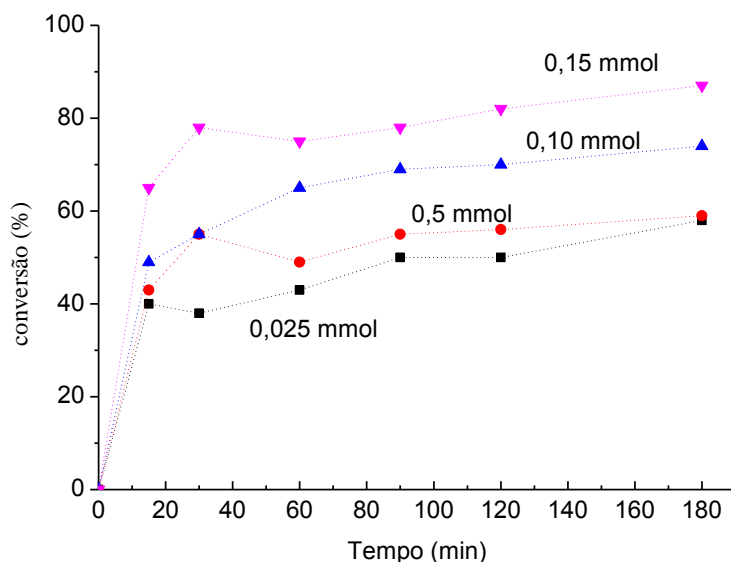


Figura 18: Curvas cinéticas da oxidação do cicloexeno catalisada por diferentes concentrações de Pd(OAc)₂. Condições de reação: cicloexeno (5 mmol), Fe(NO₃)₃ (0,06 mmol), temperatura (333 K), HOAc (15 mL), 3 horas.

O perfil das curvas cinéticas (figura 18) sugere que há uma tendência das taxas de conversão atingirem um máximo e, então, se manterem constantes após um período inicial de reação. Isto é um indicativo de que a desativação do nitrato de ferro(III) deve comprometer a eficiência da reação. No entanto, é possível que na etapa de reoxidação do paládio o Fe(NO₃)₃ seja rapidamente consumido.

A análise do efeito da concentração do catalisador mostrou que independente da concentração avaliada, depois das primeiras duas horas de reação, as taxas de conversão ficaram praticamente constantes (figura 18).

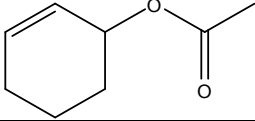
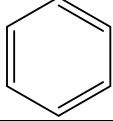
Vale ressaltar que as altas taxas de seletividade e conversão obtidas, o uso de solvente biodegradável e um oxidante ambientalmente benigno (O₂) são os aspectos positivos do sistema Pd(OAc)₂/ Fe(NO₃)₃/ O₂/ HOAc.

2.4.4 Efeito da concentração do reoxidante Fe(NO₃)₃ na oxidação do cicloexeno por O₂

Em aquecimento, íons nitrato podem decompor em óxidos de nitrogênio gasoso, principalmente em meio ácido. Para avaliar este efeito, algumas reações foram processadas com diferentes concentrações do reoxidante nitrato

de ferro(III) (Tabela 4). A temperatura usada para as reações foi de 323 K para melhor observação deste efeito.

Tabela 10: Efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular^a.

Exp	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mmol)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
					Outros	Oligom. ^b
1	0,03	42	46	1	8	45
2	0,06	47	85	5	6	4
3	0,12	62	92	3	3	2
4	0,15	67	90	1	4	5
5	0,18	77	93	1	3	3
6	0,21	79	95	1	2	2

^aCondições de reação: cicloexeno (5 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,10 mmol), temperatura (323 K), HOAc (15 mL), 3 horas.

^bOligômeros: determinados por balanço de massas.

Na tabela 10, observa-se que quanto mais altas as concentrações do reoxidante mais altas são as taxas de conversão e seletividade para o acetato. Além disso, o aumento da concentração do reoxidante aumenta as taxas de conversão iniciais das reações (figura 19).

No esquema 6, foi sugerido que os íons nitrato são essenciais para a formação do produto acetato de cicloex-2-enila. Este resultado corrobora os dados previamente descritos pelo Grupo de Catálise, onde verificamos que ambos, metal e nitrato do reoxidante, participam da etapa determinante da velocidade da reação, além do catalisador de paládio e os reagentes (oxigênio e olefina) (da Silva *et al.*, 2009).

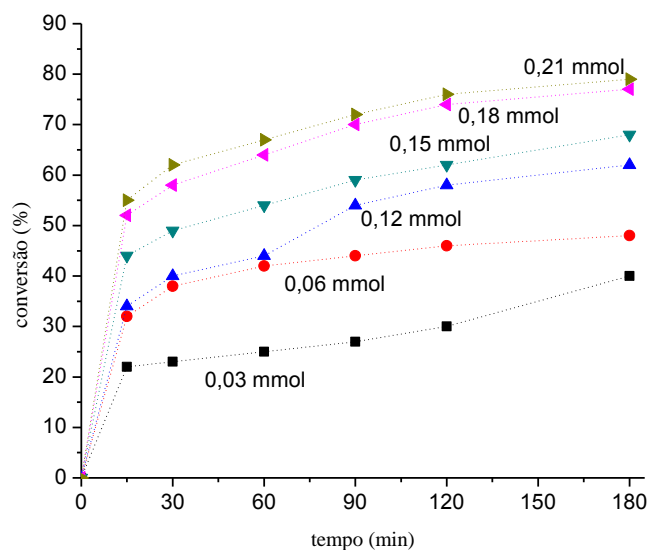


Figura 19: Efeito da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na conversão das reações de oxidação do cicloexeno por O_2 . Condições de reação: cicloexeno (5 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,10 mmol), temperatura (323 K), HOAc (15 mL), 3 horas.

2.4.5 Efeito da temperatura na conversão e seletividade das reações de oxidação do cicloexeno catalisadas por $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

A temperatura é um parâmetro que pode afetar drasticamente a eficiência de uma reação. Assim, a atividade do catalisador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ foi avaliada em diferentes temperaturas, e as curvas cinéticas são mostradas na figura 20.

Com o aumento da temperatura observa-se que há um aumento na taxa inicial das reações, mas independente da temperatura, as reações apresentaram as maiores taxas de conversão já nos primeiros 30 minutos. Após esse tempo somente um pequeno aumento de conversão foi observado (Figura 20).

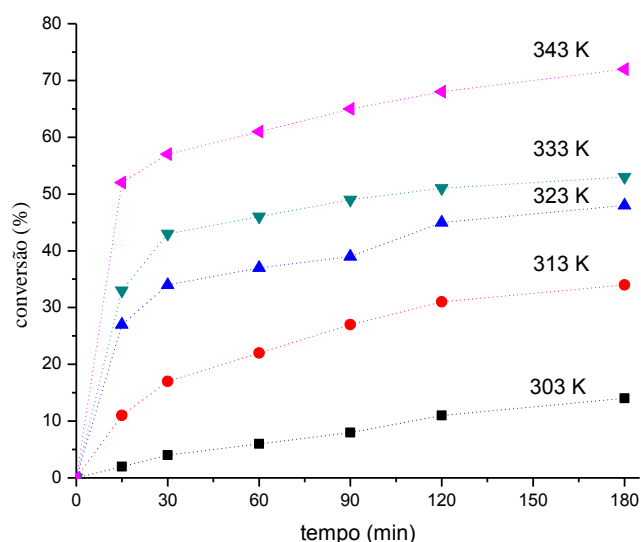
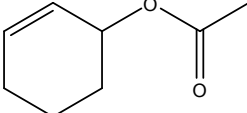
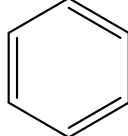


Figura 20: Efeito da temperatura na conversão das reações de oxidação cicloexeno por O_2 catalisada por $Pd(OAc)_2$. Condições de reação: cicloexeno (5 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0,10 mmol), $Fe(NO_3)_3$ (0,06 mmol), HOAc (15 mL), 3 horas.

Este comportamento sugere que a reoxidação do catalisador de paládio por ânions nitrato começa a ser menos eficiente com o avanço da reação. Por outro lado, enquanto o aumento da temperatura aumenta a taxa de conversão inicial da reação, a seletividade para o produto de oxidação alílica começa a ser afetada.

Os resultados de conversão e seletividade para o efeito da temperatura são mostrados na Tabela 11. Como observado, em temperaturas mais brandas as conversões obtidas foram as mais baixas. Entretanto, nestes experimentos foram obtidas maiores taxas de formação de produto de oxidação (experimento 1). De fato, no experimento sob mais alta temperatura (343 K; experimento 5) observou-se menor seletividade para o acetato, o que mostra que altas temperaturas favorecem a formação de oligômeros. Além disso, a decomposição parcial dos íons nitrato provocada pelo aumento de temperatura pode comprometer a reoxidação do paládio, diminuindo a concentração da espécie cataliticamente ativa.

Tabela 11: Efeito da temperatura na conversão e seletividade da oxidação do cicloexeno por Pd(OAc)₂/ Fe(NO₃)₃^a

Exp	Temperatura (K)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
					Outros	Olig. ^b
1	303	14	95	0	5	0
2	313	34	96	0	4	0
3	323	47	85	0	8	7
4	333	51	76	4	15	5
5	343	75	44	2	17	37

^aCondições de reação: cicloexeno (5 mmol), Pd(OAc)₂ (0,10 mmol), Fe(NO₃)₃ (0,06 mmol), HOAc (15 mL), 3 horas.

^bOligômeros: determinados por balanço de massas.

Cabe ressaltar que as medidas cinéticas das reações em diferentes temperaturas foram obtidas no tempo em que as reações catalisadas por Pd(OAc)₂ se encontravam distante do equilíbrio, uma condição fundamental para a obtenção de dados consistentes.

Apesar da figura 21 mostrar as curvas cinéticas obtidas após o monitoramento da reação ao longo de 3 horas, apenas os pontos obtidos dentro de um período inicial (isto é, 45 minutos de reação) para cada uma das temperaturas de reação foram usados para construir os gráficos mostrados na Figura 21a. Isso porque depois de 45 minutos a inclinação das curvas de temperatura eram quase nulas, o que dificultaria fazer uma distinção entre elas.

A figura 21b confirma a primeira ordem, dependente da taxa de reação em relação ao cicloexeno. Os coeficientes angulares das curvas representadas na Figura 21a fornecem a constante de velocidade (k) utilizando a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem.

A equação de Arrhenius (equação 4) permite calcular a energia de ativação em função da temperatura e da constante de velocidade da reação.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Equação 4

Onde:

k = constante de velocidade da reação

A = constante pré exponencial

E_a = energia de ativação

R = constante dos gases

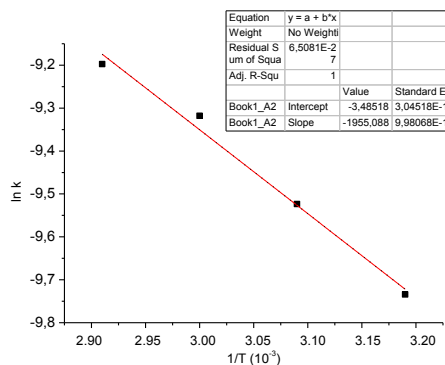
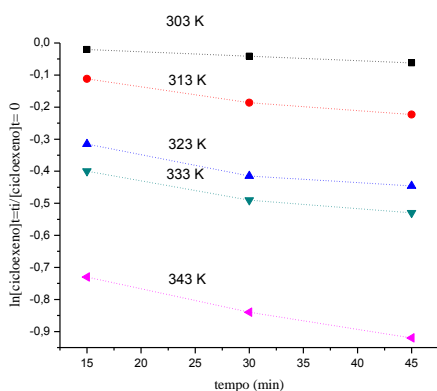
T = temperatura (em Kelvin)

Aplicando o logaritmo natural na equação 4, obtemos uma nova equação (equação 5), onde $\ln(k)$ está em função de $\frac{1}{T}$.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

Equação 5

Dessa forma, foi plotado o gráfico da figura 21b, $\ln k \times 1/T$ (equação linear de Arrhenius), com valores de k determinado nas diferentes temperaturas)



(b) Gráfico de Arrhenius

(a) gráfico de primeira ordem do efeito da concentração

Figura 21: Gráfico de $\ln[\text{cicloexeno}]_{\text{final}} / [\text{cicloexeno}]_{\text{inicial}}$ versus tempo de reação obtido da oxidação do cicloexeno em $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{O}_2$ em diferentes temperaturas (a) e gráfico de Arrhenius dessa reação (b).

O gráfico da figura 21b fornece a equação:

$$y = -1955,08 x - 3,48518 \quad \text{Equação 6}$$

Sabe-se que o coeficiente angular do gráfico é igual a $-E_a/R$. Assim:

$$-\frac{E_a}{R} = -1955,08 \text{ K} \quad \text{Equação 7}$$

Para o valor da constante dos gases $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, temos que:

$$E_a = 1955,08 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \quad \text{Equação 8}$$

$$E_a = 16,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{Equação 9}$$

Embora colinear com outros pontos, o primeiro ponto medido, 303 K, foi excluído por causa de sua baixa taxa de reação. No entanto, o alto coeficiente de linearidade confirma que a equação de Arrhenius pode ser aplicada. A inclinação da curva na figura 21b fornece uma energia de ativação igual a 16,3 KJ.mol^{-1} . Valores de energia de ativação em sistemas semelhantes de oxidação de olefinas não foram encontrados, o que dificulta a comparação com outros catalisadores ou substratos.

2.4.6 Caracterização do produto majoritário da reação do cicloexeno catalisada por Pd(OAc)₂ / Fe(NO₃)₃ em ácido acético

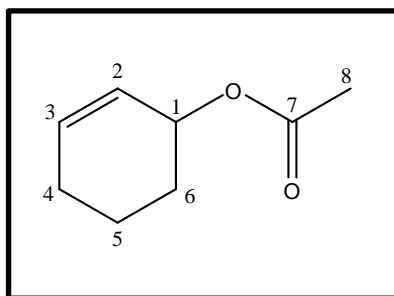


Figura 22: Estrutura do produto acetato de cicloex-2-enila.

Dados espectroscópicos:

RMN de ¹H (300 MHz, CD₃OD): δ 5,94 (m, H-2); 5,67 (m, H-3); 5,19 (m, H-1); 2,01 (s, H-8); 1,83 (m, H-6); 1,72 (m, H-4); 1,66 (m, H-5).

RMN de ¹³C (75 MHz, CD₃OD): δ 171,16 (C-7); 132,10 (C-2); 125,28 (C-3); 68,11 (C-1); 27,93 (C-6); 24,40 (C-4); 19,80 (C-8); 18,43 (C-5).

IV (cm⁻¹): 2937; 1726; 1370; 1265.

MS/EI (m/zl (%): 43 (77); 70 (29); 79 (100); 98 (69); 140 (6).

A figura 23 mostra o espectro de RMN de ¹H para o produto majoritário da reação do cicloexeno (Pd(OAc)₂/Fe(NO₃)₃), acetato de cicloex-2-enila. No espectro pode ser observado dois duplo dupletos em δ 5,94 ppm e δ 5,67 ppm, referentes aos hidrogênios da dupla ligação no anel.

Um multipletto centrado em δ 5,19 ppm correspondente ao hidrogênio ligado ao carbono C-1. Outro simpleto foi observado em δ 2,01 ppm, muito intenso, e corresponde aos hidrogênios do grupo metila, carbono C-8. Multiplettos foram observados em região de maior blindagem entre δ 2,0 ppm e δ 1,5 ppm referentes aos hidrogênios dos demais carbonos, saturados, do anel (Silverstein, 1994).

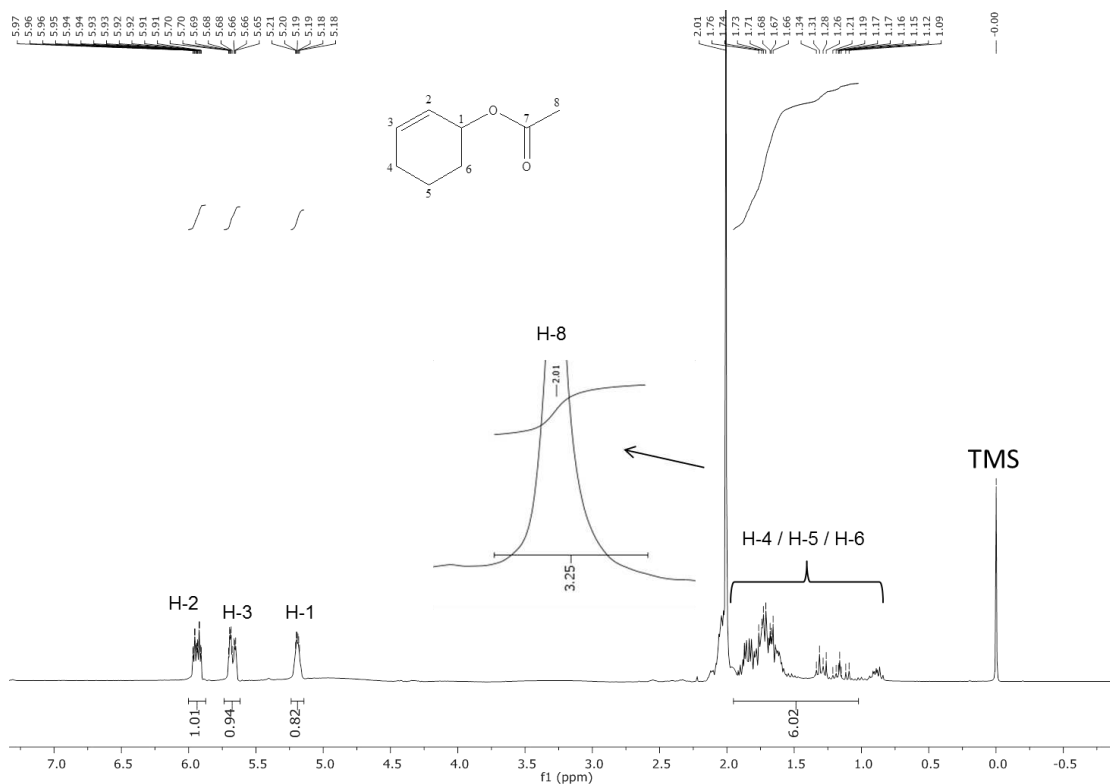


Figura 23: Espectro de RMN ^1H do acetato de cicloex-2-enila (CD_3OD , 300 MHz).

No espectro de RMN de ^{13}C obtido para o produto principal (Figura 24) observa-se um sinal de carbono típico de carbonila de éster δ 171,16 ppm (carbono C-7). Dois sinais referentes à dupla ligação no anel são encontrados em δ 132,10 e 125,28 ppm (carbonos C-2 e C-3). Foi observado também um sinal em δ 68,11 ppm correspondente ao carbono C-1, da ligação C-O. Os demais sinais de carbono C-H, do anel e o carbono C-8 são encontrados na faixa de 28 a 18 ppm.

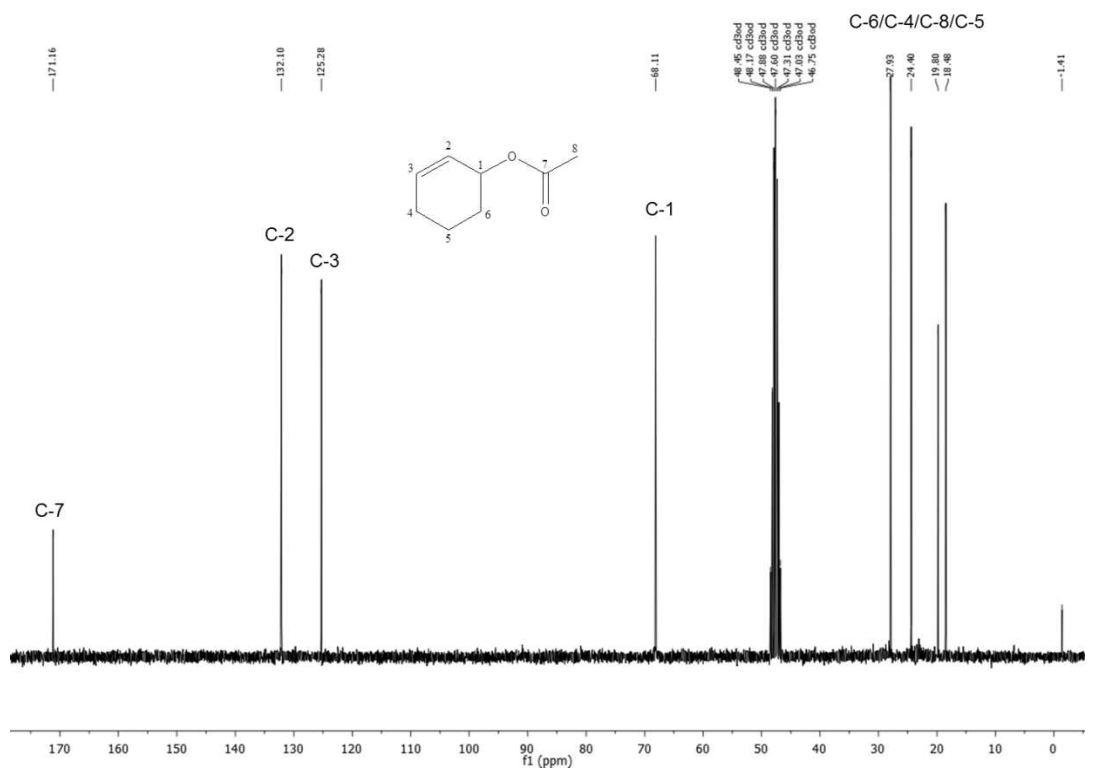


Figura 24: Espectro de RMN ^{13}C do acetato de cicloex-2-enila (CD_3OD , 75 MHz).

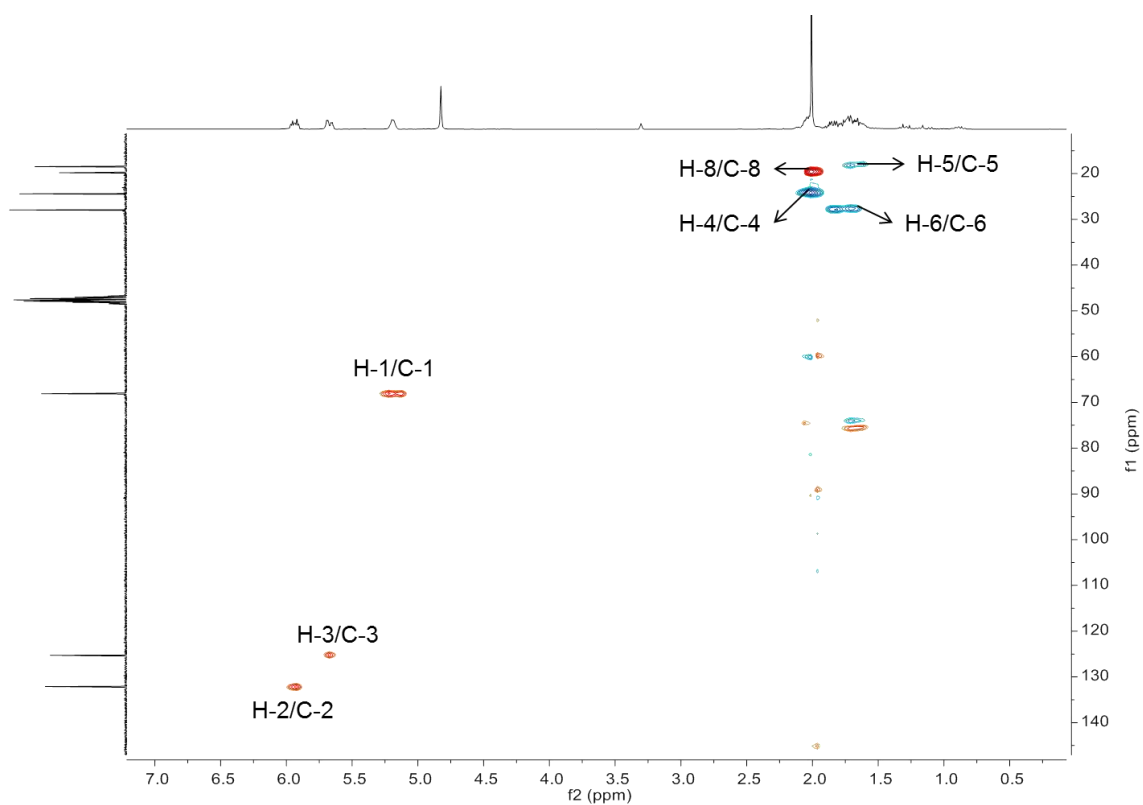


Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C do acetato de cicloex-2-enila (CD_3OD , 75 MHz).

Na figura 26 encontra-se o espectro vibracional na região do infravermelho. O espectro apresenta uma banda em $1725,9\text{ cm}^{-1}$ relacionada ao estiramento da ligação C=O característica de aril éster. Uma banda de absorção, forte, correspondente à ligação C-O de éster pode ser observada em 1236 cm^{-1} . Uma banda em 1371 cm^{-1} relacionada à deformação angular CH_3 e bandas parcialmente sobrepostas em 1435 e 1453 cm^{-1} , referentes à deformação angular assimétrica de CH_3 e simétrica da ligação $\text{Csp}^2\text{-H}$ (Barbosa, 2007).

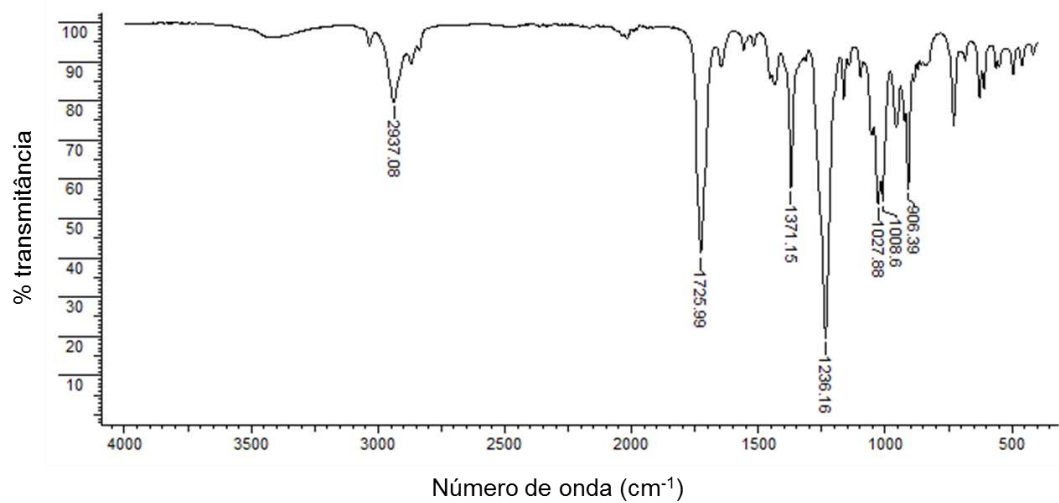


Figura 26: Espectro na região do Infravermelho do acetato de cicloex-2-enila.

A figura 27 mostra o espectro obtido por espectrometria de massas. O espectro forneceu picos de fragmentação correspondentes à estrutura do acetato de cicloex-2-enila. As estruturas de fragmentação do acetato estão no esquema 7.

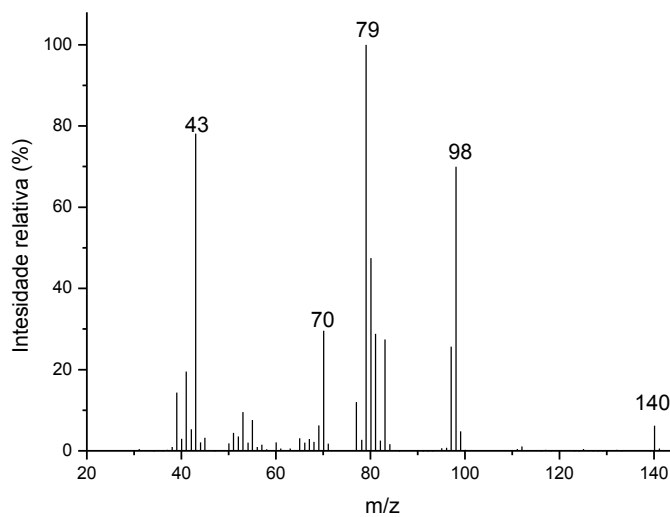
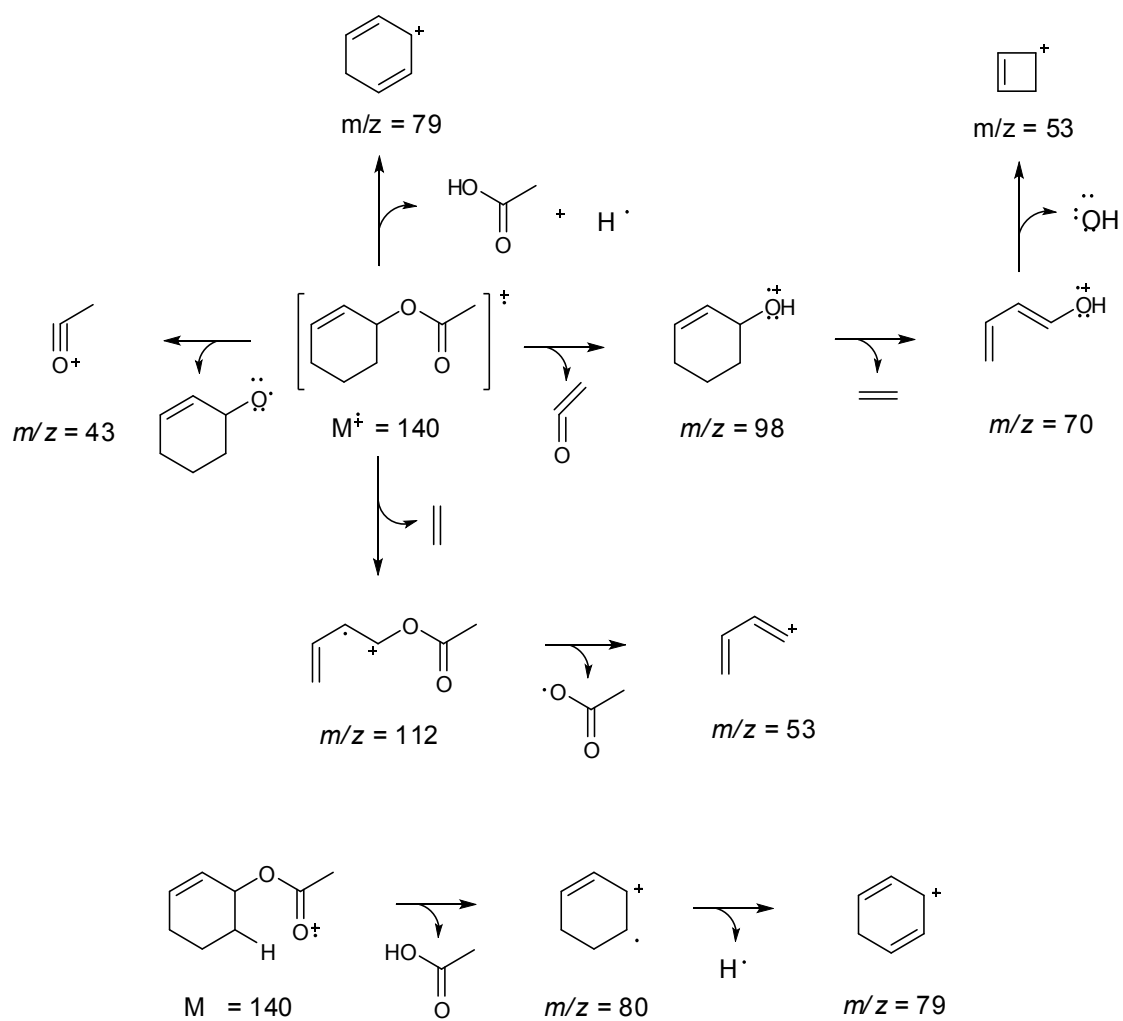


Figura 27: Espectro de massas por impacto de elétrons do acetato de cicloex-2-enila.



Esquema 7: Proposta de fragmentação para o espectro de massas do produto acetato de cicloex-2-enila.



2.4.7 Desproporcionamento do cicloexeno em cicloexano e benzeno, catalisada por paládio, na presença de oxigênio molecular e soluções de metanol

A reação de oxidação do cicloexeno por paládio(II) foi testada em metanol à temperatura ambiente sem o uso do oxidante (O₂). Nestas condições o próprio Pd(II) poderia agir como oxidante.

Neste presente trabalho foi investigada a reação de desproporcionamento do cicloexeno em fase líquida homogênea. Nesta seção, o benzeno foi o alvo principal, ao passo que para a primeira parte deste segundo capítulo, o acetato de cicloex-2-enila foi o produto principal. Portanto, substituímos o solvente ácido acético por metanol, outro solvente prótico, visando evitar a formação de produtos derivados alílicos contendo ânions de solventes e, portanto, favorecer a reação de desproporcionamento do cicloexeno em benzeno e cicloexano.

Conforme descrito na literatura, as reações foram inicialmente feitas sob ar atmosférico e temperatura ambiente, retardando sua desativação como paládio(0) e prolongando o tempo de ação do catalisador (Bercaw *et al.*, 2008).

Tabela 12: Desproporcionamento do cicloexeno em benzeno e cicloexano catalisada por Pd(II) em soluções de metanol sob condições aeróbicas^a

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Tempo até Pd(0) (min)	TON ^c	Seletividade (%)		
							ni ^b
1	PdCl ₂	55	10	27	54	39	6
2	Pd(OAc) ₂	43	56	13	41	21	38
3	Pd(CF ₃ COO) ₂	68	1	35	60	40	0
4 ^d	Pd(CF ₃ COO) ₂	25	-	5	-	97	3

^aCondições de reação: fase gasosa (ar atmosférico); metanol (15 mL); cicloexeno (2.75 mmol); catalisador de Pd(II) (0.0750 mmol); temperatura (298 K); 2 horas de reação.

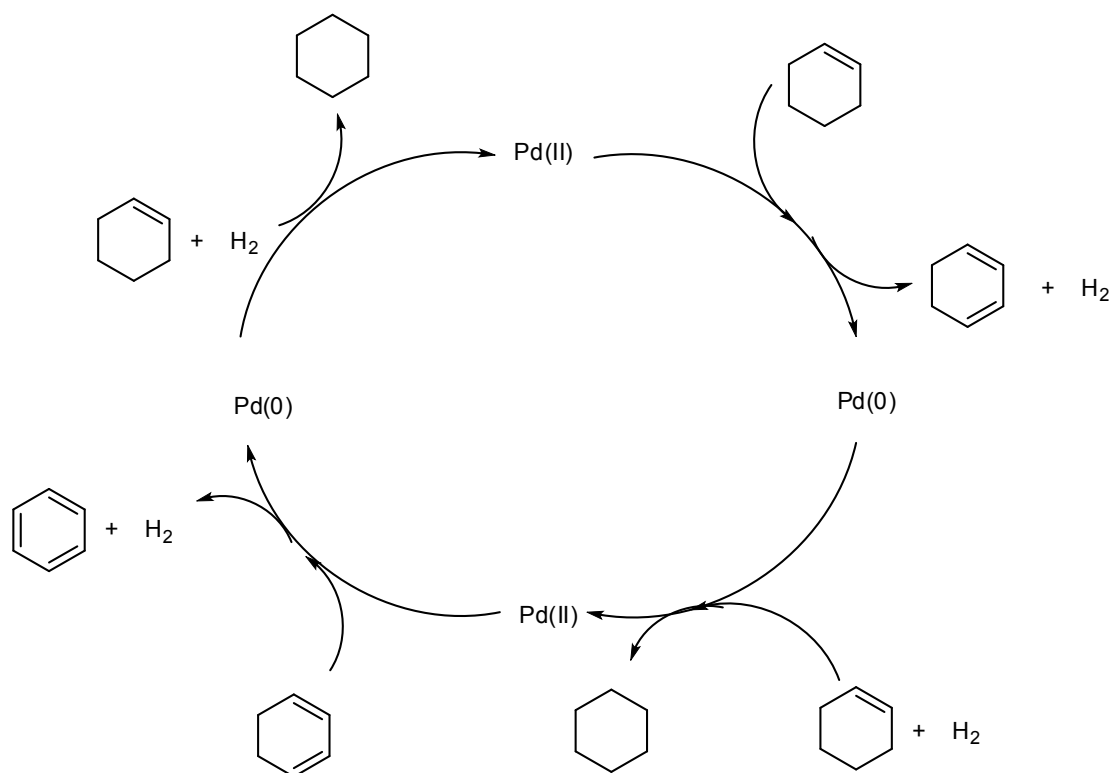
^bprodutos não identificados

^cTON calculado da seguinte maneira: $TON = (\text{mmol de cicloexano formado} + \text{mmol de benzeno formado}) / \text{mmol de catalisador de Pd}$.

^dAcetona foi o solvente; análises de RMN feitas após 24 h reação forneceu os resultados de conversão e seletividade, descrito em ref. Bercaw et al., 2008

A Tabela 12 mostra os principais resultados do desproporcionamento do cicloexeno catalisada por Pd(II) na ausência de nitrato de ferro(III), à temperatura ambiente. Nesta seção, o catalisador acetilacetato de paládio (Pd(C₅H₇O₂)₂) não foi estudado, pois foi quase insolúvel na reação.

Encontramos que, embora o metanol não seja um aceptor de hidreto, tal como outros solventes descritos na literatura (por exemplo, ácido maleico, acetona), as reações de desproporcionamento de cicloexeno procederam seletivamente a cicloexano e benzeno, atingindo uma razão molar de 1,4, 1,9 e 1,5 na presença de PdCl₂, Pd(OAc)₂ e Pd(CF₃COO)₂, respectivamente.



Esquema 8: Mecanismo proposto para desproporcionamento do cicloexeno em cicloexano e benzeno sob condições aeróbicas à temperatura ambiente em soluções de metanol (adaptado de Hronec *et al.*, 1994; Diaz *et al.*, 2004).



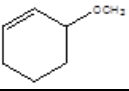
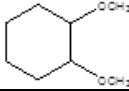
Como sugerido, baseado em nossa proposta no Esquema 8, poderíamos esperar que o desproporcionamento do cicloexeno para cicloexano e benzeno poderia ocorrer gerando estes produtos na proporção molar de 2:1. No entanto, o cicloexeno pode sofrer desidrogenação direta, sem que o hidrogênio gerado reagesse com cicloexeno para produzir cicloexano (ele pode reagir com o ligante OAc^- fornecido pelo catalisador de paládio(II)). Consequentemente, menos cicloexano seria formado, e uma proporção molar menor do que 2:1 seria obtida.

É importante salientar que na presença do catalisador $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ a reação foi pouco seletiva para o desproporcionamento, resultando na formação de oligômeros e produtos não identificados. No entanto, um aspecto-chave é que, mesmo na ausência de reoxidante do paládio ou pressão de oxigênio molecular, as reações ocorrem através de via catalítica. Isto significa que a reação gerou produtos em proporção maior do que a concentração do catalisador (razão estequiométrica de produtos > paládio). Os valores de *TON*

medidos foram 27, 13 e 35 para os catalisadores PdCl₂, Pd(OAc)₂ e Pd(CF₃COO)₂, respectivamente (Tabela 13).

Por conseguinte, de modo semelhante ao descrito na literatura, pode-se inferir que ocorreu uma reação de acoplamento oxidativo entre espécies de Pd(II) e Pd(0), formada ao longo da reação, que são necessários para a desidrogenação de cicloexeno a benzeno (espécies Pd(II)) e a reação de hidrogenação do cicloexeno para cicloexano (espécies de Pd(0)). No Esquema 8 foram descritas todas essas transformações.

Tabela 13: Desproporcionamento do cicloexeno catalisada por Pd(II) em soluções de metanol sob condições aeróbicas na presença de reoxidante Fe(NO₃)₃^a

Exp	Catalisador	t (min)	Conv. (%)	Seletividade ^c (%)					
								ni	oli
1 ^b	PdCl ₂	32	14	6	14	4	15	13	48
2	PdCl ₂	120	50	1	3	1	43	23	29
3 ^b	Pd(OAc) ₂	2	<2	<1	0	0	<1	0	0
4	Pd(OAc) ₂	120	32	5	19	7	11	12	46
5 ^b	Pd(C ₂ F ₃ O ₂)	1	6	24	57	8	7	4	0
6	Pd(C ₂ F ₃ O ₂)	120	37	5	34	2	2	15	42

^aCondições de reação: cicloexeno (2,7 mmol); catalisador de Pd(II) (0,08 mmol); Fe(NO₃)₃ (0,09 mmol); metanol (7,5 mL); O₂; temperatura (328 K); tempo (2 h).

^btempo até formação de espécies de Pd(0).

^c3-metóxicicloexeno; 1,2-dimetóxicicloexano; ni = mistura de cicloexanona e produtos não identificados; oli. = oligômeros determinados por balanço de massas.

Também se avaliou o papel do reoxidante Fe(NO₃)₃ no desproporcionamento do cicloexeno catalisado por Pd(II) com oxigênio molecular, realizando as reações sob as mesmas condições iniciais (isto é, soluções de metanol, 328 K) (Tabela 13). A atividade do catalisador de Pd(C₅H₇O₂)₂ não foi avaliada porque o sal foi insolúvel no meio de reacional.

A atividade do catalisador de PdCl₂ na oxidação do cicloexeno por oxigênio molecular, em solução alcoólica, contendo diferentes reoxidantes metálicos foi estudada (Takehira *et al.*, 1987). No entanto, diferente do uso de metanol como solvente, aqueles autores avaliaram as reações em soluções de etanol. Verificaram que PdCl₂-CuCl₂ foi o melhor sistema catalítico, atingindo 27% de conversão, 70% de seletividade para a oxidação Wacker (isto é, produzindo cicloexanona), após 2 horas de reação. Nestas condições de reação, a cicloexanona inicialmente formada foi consecutivamente desidrogenada para cicloex-2-en-1-ona e, em seguida, através do mecanismo de oxipaladação, a seletividade para cicloexanona foi reduzida devido à formação de 3-etóxicicloex-2-en-1-ona (ou seja, um ceto-éter alílico).

Takehira *et al.* não relataram a formação de oligômeros; no entanto, pode ser que presumivelmente oligômeros foram os outros produtos não apresentados (cerca de 30% de seletividade não foi atribuído a qualquer produto). De fato, as reações alcançaram conversão máxima de 27%, e os autores concentraram seus trabalhos na conversão da cicloexanona em seus derivados desidrogenados (Takehira *et al.*, 1987).

Enquanto as reações realizadas com Fe(NO₃)₃ em soluções de ácido acético a 323 K (cerca de 3% em mol), ou 303 K de temperatura (cerca de 1,2 mol%) , alcançaram elevada seletividade para acetato de cicloex-2-enila (no máximo de cerca de 95%), as reações realizadas em soluções de CH₃OH geraram uma quantidade significativa de oligômeros (entre 29 e 46%).

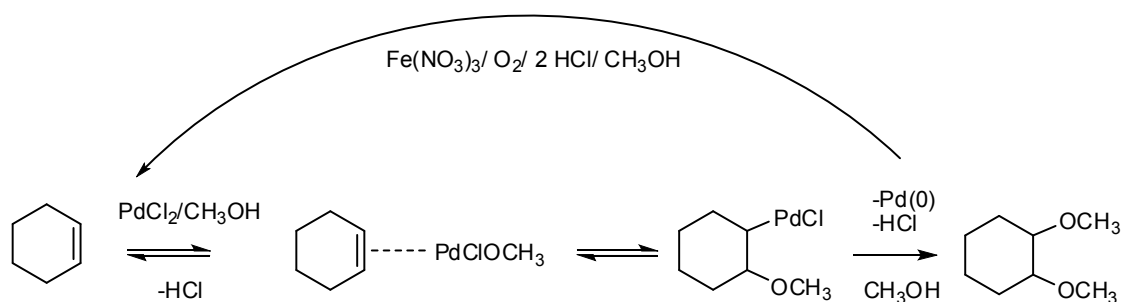
Na presença de reoxidante Fe(NO₃)₃, as reações entre cicloexeno e oxigênio molecular apresentaram um comportamento dependente da natureza do ligante aniônico do paládio. Portanto, cada catalisador gera resultados diferentes. Verificou-se que, mais uma vez, o catalisador PdCl₂ foi mais estável na ausência de Fe(NO₃)₃. A formação de Pd(0) proveniente do PdCl₂ foi mais lenta (ou seja, 10 e 32 minutos foi o tempo necessário para a sua redução sem reoxidante, respectivamente; experimentos 1, Tabelas 12 (temperatura ambiente) e 13 (328 K)).

Além disso, enquanto que na ausência de Fe(NO₃)₃ os produtos de desproporcionamento foram preferencialmente formados (experimento 2, Tabela 12), na reação na presença de Fe(NO₃)₃ catalisada por PdCl₂ os produtos de oxidação vinílicos foram obtidos seletivamente. (experimento 2, Tabela 13). Análises por CG-EM confirmaram a formação de 1,2-

dimetóxicicloexano. Além disso, também foi obtida uma pequena quantidade de 3-metóxicicloexeno (produto alílico).

Moiseev e Vargaftik reportaram que oxidações do etileno por PdX₂ foram racionalizadas como ocorrendo através de um etapa-chave (ou seja, isomerização do complexo π-paládio-alceno para o composto σ-organopaládio, XPd-CH₂CH₂OR; R = alquila (em álcool), gerando como produto CH₃CH(OR)₂ (Moiseev e Vargaftik, 2004). Os autores consideraram que o paládio σ-organopaládio pode sofrer uma rápida decomposição redox incluindo a clivagem heterolítica da ligação σ-Pd-C para dar origem à reação (isto é, acetal).

Neste trabalho um 1,2-diéter alquila substituído foi um dos produtos principais. Por isso, foi proposto um esquema semelhante, envolvendo o mesmo intermediário, mas com uma etapa final onde o ataque nucleofílico do metanol ocorre no carbono coordenado ao paládio (Esquema 9). Apesar da utilização de ácido acético como solvente, Jiang *et al.* relataram que a combinação de Pd(OAc)₂ e diferentes aditivos (isto é, KBr, KI), fornece de forma semelhante derivados de estireno dissustituídos (por exemplo, estireno 1,2-diacetato) (Wang *et al.*, 2009). No entanto, um longo tempo de reação (24 h) foi necessário para completar a transformação.

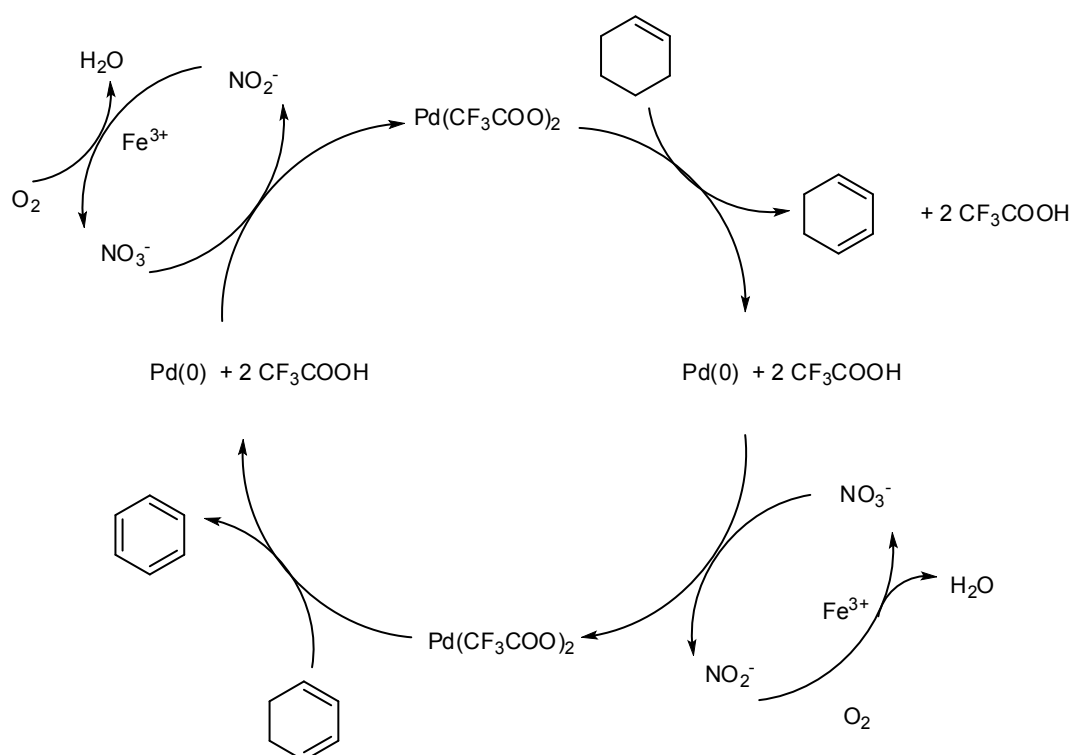


Esquema 9: Mecanismo proposto para a formação de 1,2-dimetóxicicloexano (Moiseev e Vargaftik, 2004; Wang *et al.*, 2009).

Em soluções de metanol o Pd(OAc)₂ foi menos estável do que PdCl₂, mesmo na presença de reoxidantes (experimentos 3, Tabelas 12 e 13). A seletividade também foi completamente distinta; Além dos produtos de

desproporcionamento, as reações catalisadas por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ fornecem derivados de oxidação alílica e vinílica.

Por fim, assim como na ausência de reoxidante, o catalisador de $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{OO})_2$ proporcionou a maior seletividade para o benzeno na presença de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. No entanto, cicloexano não foi significativamente obtido como nas reações sem reoxidante (60 e 24%, sem e com reoxidante, respectivamente). Portanto, esta reação pode ser nomeada simplesmente como desidrogenação oxidativa. O Esquema 10 descreve este comportamento distinto.



Esquema 10: Mecanismo proposto para a formação de benzeno através da desidrogenação oxidativa do cicloexeno catalisada por $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{OO})_2$ no sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$.

As espécies de $\text{Pd}(0)$ que podem ser geradas durante a reação, reagem preferencialmente com ânions NO_3^- sendo então convertido em espécies de $\text{Pd}(\text{II})$. Assim, a recuperação rápida das espécies de paládio reduzidas por ânions NO_3^- minimizam a formação de cicloexano, o qual envolve espécies de $\text{Pd}(0)$. As espécies de hidrogênio formadas podem então ser oxidadas a água (Hronec *et al.*, 1994).

2.5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram avaliados os principais aspectos que regem as vias de reação de oxidação do cicloexeno catalisada por Pd(II) com oxigênio molecular. Dependendo do solvente, da temperatura e de reação, e da presença ou ausência de reoxidante, as reações do cicloexeno catalisadas por paládio e oxigênio molecular fornecem produtos de desproporcionamento, de desidrogenação oxidativa, de oxidação ou oxidação a derivados vinílicos e alílicos. A atividade de catalisadores de sais de paládio (PdCl_2 , Pd(OAc)_2 , $\text{Pd(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ e $\text{Pd(CF}_3\text{COO)}_2$) foi avaliada nas reações usando solventes próticos (CH_3COOH e CH_3OH) à temperatura ambiente ou 333 K. Em soluções CH_3COOH , à 333 K, cicloexeno foi preferencialmente convertido ao acetato de cicloex-2-enila. Benzeno foi o produto secundário. Sob estas condições, verificou-se que a eficiência de reoxidante seguiu as tendências: $\text{Fe(NO}_3)_3 > \text{LiNO}_3 > \text{CuCl}_2 > \text{FeCl}_3$. Nestas reações, Pd(OAc)_2 foi o catalisador mais eficaz. A substituição de Cu(OAc)_2 por $\text{Fe(NO}_3)_3$ possibilitou, em nosso trabalho, um aumento significativo quanto a conversão e seletividade para a formação do acetato de cicloex-2-enila, reduzindo consideravelmente o tempo de reação de 22 para 3 h. De forma diferente, em soluções de CH_3OH , a seletividade da reação foi conduzida para a formação de benzeno e cicloexano, em reações à temperatura ambiente e na ausência de reoxidante. Neste caso, $\text{Pd(CF}_3\text{OO)}_2$, foi o catalisador mais ativo e seletivo. Já em reações em soluções de CH_3OH contendo $\text{Fe(NO}_3)_3$ à temperatura de 328 K, a seletividade da reação foi direcionada para 1,2-dimetóxicicloexano e benzeno. Ciclos catalíticos foram propostos para todas essas transformações, explicando as diferentes seletividades.

2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, Viçosa: Ed. UFV, **2007**.

BERCAW, J. E.; HAZARI, N.; LABINGER, J. A. *Journal of Organometallic Chemistry*, 73, 21, 8654-8657, **2008**.

BYSTRAM, S. E.; LARSSON, E. M.; AKERMARK, B. *Journal of Organometallic Chemistry*, 55, 5674-5675, **1990**.

COOK, A. K.; SANFORD, M. S. *Journal of American Chemical Society*, 137, 8, 3109-3118, **2015**.

DA SILVA, M. J.; GUSEVSKAYA, E. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, 176, 23-27, **2001**.

DA SILVA, M. J.; CARARI, D. M.; TEIXEIRA, R. R. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 3254-3261, **2009**.

DIAZ, E.; ADRIO, G.; ORDONEZ, S.; VEGA, A.; COCA, J. *Catalysis Letters*, 96, 169-175, **2004**.

GRENNBERG, H. BÄCKVALL, J. E. *Journal of Europe Chemistry*, 4, 1083-1089, **1998**.

GUO, J.; TEO, P. *Dalton Transactions*, 43, 6952-6964, **2014**.

HRONEC, M.; CVENGROSOVA, Z.; HOLOTIK, S. *Journal of Molecular Catalysis A*, 91, 343-352, **1994**.

JIANG, D.; MALLAT, T.; MEIER, D. M.; URAKAWA, A.; BAIKER, A. *Journal of Catalysis*, 270, 26-33, **2010**.

MOISEEV, I. I.; VARGAFTIK, M. N. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 2381-2391, **2004**.

RUTKOWSKA-ZBIK, D.; WITKO, M.; SERWICKA, E. M. *Catalysis Today*, 169, 10-15, **2011**.

SANHUEZA, I. A.; WAGNER, A. M.; SANFORD, M. S.; SCHOENEBECK, *Chemical Sciences*, 4, 2767-2775, **2013**.

SERWICKA, E. M.; POLTOWICZ, J.; BAHRANOWSKI, K.; OLEJNICZAK, Z.; JONES, W. *Applied Catalysis A*, 275, 9, **2004**.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 387, **1994**.

STOWERS, K. J.; KUBOTA, A.; SANFORD, M. S. *Chemical Science*, 3, 3192-3195, **2012**.

TAKEHIRA, K. K.; OH, I. H.; MARTINEZ, V. C.; CHAVIRA, R. S.; HAYAKAWA, T.; ORITA, H.; SHIMIDZU, M.; ISHIKAWA, T. *Journal of Molecular Catalysis A*, 42, 237-246, **1987**.

WANG, A.; JIANG, H.; CHEN, H. *Journal of American Chemical Society*, 131, 3846-3847, **2009**.

WENZEL, T. T. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 932-933, **1989**.

WICKENS, Z. K.; MORANDI, B.; GRUBBS, R. H. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 11257-11260, **2013**.

WICKENS, Z. K.; SKAKUJ, K.; MORANDI, B.; GRUBBS, R. H. *Journal of American Chemical Society*, 890-893, **2014**.

ZIMOWSKA, M.; MICHALIK-ZYM, A.; POLTOWICZ, J.; BAZARNIK, M.;
BAHRANOWSKI, K.; SERWICKA, E. M. *Catalysis Today*, 124, 55, **2007**.

3 CAPÍTULO 3

**Reações de oxidação de olefinas
por H₂O₂ catalisadas por sais de
Pd(II)**

3.1 INTRODUÇÃO

Reações de oxidação de olefinas simples são conhecidas e de grande interesse para a catálise homogênea. Esses substratos são úteis para serem usados como moléculas modelo, testando sistemas catalíticos e, posteriormente, serem aplicados a olefinas de estrutura mais complexa.

A oxidação de alquenos pode gerar produtos como alcoóis, aldeídos, cetonas e epóxidos (Baricelli *et al.*, 2000), e dessa forma, a seletividade da reação dependerá do caminho reacional que o sistema catalítico propicia. Nesta etapa do trabalho foram usados os substratos hex-1-eno, hex-2-eno e cicloexeno. Os dois primeiros são alquenos contendo seis átomos de carbono, de cadeia aberta, que se diferenciam na posição da ligação dupla. Já o cicloexeno é um alqueno cíclico.

Inicialmente foram realizadas reações para investigação da oxidação do hex-1-eno por peróxido de hidrogênio na presença de diferentes catalisadores de paládio(II) usando como solventes metanol e acetonitrila.

Para comparação de reatividade foi feito também o estudo da oxidação do cicloexeno. O cicloexeno é um substrato passível de ser oxidado a alcoóis, cetonas saturadas e insaturadas. Olefinas com ligações duplas em posições mais internas podem ser oxidadas a compostos carbonílicos com alta regioseletividade utilizando O_2 como oxidante (Mitsudome *et al.*, 2013; Zhizhina *et al.*, 2013). Aqui, foi usado o H_2O_2 .

Por fim, foi testado o hex-2-eno na reação de oxidação por H_2O_2 , sob refluxo, com os catalisadores $PdCl_2$, $Pd(OAc)_2$, $PdC_4F_6O_4$ e $Pd(C_5H_7O_2)_2$ e como solventes acetonitrila e metanol.

3.2 OBJETIVOS

- Estudar a atividade de catalisadores sais de Pd(II) na oxidação de olefinas-modelo (i.e. cicloexeno, hex-1-eno e hex-2-eno) por H_2O_2 em fase homogênea;
- Avaliar os efeitos das variáveis de reação (i.e., concentração do peróxido, temperatura, natureza do solvente, concentração e natureza

do catalisador de Pd(II) na conversão e na seletividade das reações de oxidação das olefinas por H₂O₂ em fase homogênea;

- Avaliar, para efeito comparativo, a eficiência do catalisador Fe(NO₃)₃ na oxidação de olefinas-modelo por H₂O₂ em fase homogênea;
- Identificar os principais produtos obtidos nas reações, usando a técnica da cromatografia à gas acoplada ao espectrômetro de massas.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Reagentes e solventes

Fe(NO₃)₃.9H₂O (Vetec)

Pd(OAc)₂ (Aldrich)

PdCl₂ (Aldrich)

Pd(C₄F₆O₄) (Fluka)

Pd (C₅H₇O₂)₂ (Aldrich)

H₂O₂ mín 34%(Vetec)

Hex-1-eno 97 % (Aldrich)

Hex-2-eno 85% (Aldrich)

Cicloexeno (Sigma-Aldrich)

Metanol (Sigma-Aldrich)

Acetonitrila (Sigma-Aldrich)

Tolueno (Sigma-Aldrich)

Trifenilfosfina (Vetec)

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio.

3.3.2 Procedimento para reações

As reações foram realizadas em um reator bi ou tritubulado de vidro de 50 mL com septo de amostragem, em banho termostatizado com agitação magnética.

As reações foram preparadas de forma padrão, dissolvendo o substrato no solvente determinado e, em seguida, adicionando-se o catalisador. Por último foi adicionado o oxidante H₂O₂, lentamente. Após adicionar todos os reagentes o balão foi acoplado ao sistema de refluxo com banho já na temperatura adequada.

Os catalisadores usados neste trabalho foram: cloreto de paládio(II), acetato de paládio(II), trifluoroacetato de paládio(II), acetilacetonato de paládio(II) e nitrato de ferro(III).

Os estudos catalíticos foram conduzidos variando-se a fonte e a concentração de catalisador, a concentração de peróxido de hidrogênio, a temperatura e o substrato.

3.3.3 Instrumentação

Para análise das alíquotas foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo SHIMADZU GC-2010 plus, equipado com detector de ionização em chama e coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e auto-injetor AOC 20i. As condições de análise foram: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C/min; temperatura final de 200 °C; temperatura do injetor de 250 °C; temperatura do detector de 250 °C; modo Split/Splitless com razão de Split de 1:30.

Para identificação dos produtos, foi usada a cromatografia à gás acoplada à espectrometria de massas. Para tanto foi usado um espectrômetro de massas modelo Shimadzu MS-QP 5050A operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV acoplado a um cromatógrafo Shimadzu GC 17 operando nas mesmas condições usadas para o CG-DIC. Os compostos foram identificados comparando-se os tempos de retenção e o padrão de fragmentação dos produtos com o banco de dados do aparelho (biblioteca Wiley), e fazendo a comparação com reagentes do laboratório.

3.3.4 Monitoramento cinético das reações

Durante o tempo das reações, alíquotas de 1,0 mL foram retiradas periodicamente com auxílio de uma seringa e transferidas para frascos de vidro de 2,0 mL (*vials*). As alíquotas foram analisadas por cromatografia à gás.

3.3.5 Identificação dos produtos

Os compostos foram identificados por cromatografia à gás acoplada ao espectrômetro de massas, comparando-se os tempos de retenção e o padrão de fragmentação dos produtos com o banco de dados do aparelho (biblioteca Wiley).

3.3.6 Cálculos de conversão e seletividade

A taxa de conversão, ou seja, a porcentagem de substrato consumida em determinado intervalo de tempo com relação à quantidade de substrato inicial foi estimada. Para isso foi feita a curva analítica usando várias concentrações do substrato e utilizando como padrão interno o tolueno. O método dos mínimos quadrados (ou regressão linear) da curva forneceu a equação utilizada para o cálculo da conversão. Para o substrato hex-1-eno foi usada a equação 1 abaixo.

$$y = 2E - 07x + 34477$$

Equação 1

$$R^2 = 0,9949$$

A equação para o substrato cicloexeno é mostrada na equação 2:

$$y = 206451x + 3721,7$$

Equação 2

$$R^2 = 0,9952$$

Para cada alíquota da reação foi calculada a taxa de conversão utilizando-se a área referente ao substrato em cada cromatograma obtido. Substituindo na equação de regressão linear obtemos a concentração do substrato residual na amostra. Com o valor dessa concentração final de substrato calculamos a porcentagem de substrato convertido através da equação 3, da mesma forma que foi calculado nos capítulos 1 e 2.

$$\% \text{Conversão total} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100\% \quad \text{Equação 3}$$

Onde C_i : concentração inicial de substrato e;

C_f : concentração final do substrato obtida pela equação de regressão linear.

Quanto à seletividade para os produtos de interesse, essa foi estimada com base na área do cromatograma referente à concentração de substrato consumido. Usando a equação 4, calcula-se a porcentagem para cada produto.

$$\% \text{ Produto A} = \frac{\text{área produto A}}{A_i - A_f} \times 100\% \quad \text{Equação 4}$$

Onde A_i : Área inicial de substrato e;

A_f : Área final (área do substrato remanescente no cromatograma).

A figura 28 mostra um cromatograma típico da reação de oxidação do hex-1-eno por H_2O_2 catalisada por sais de Pd(II) em acetonitrila.

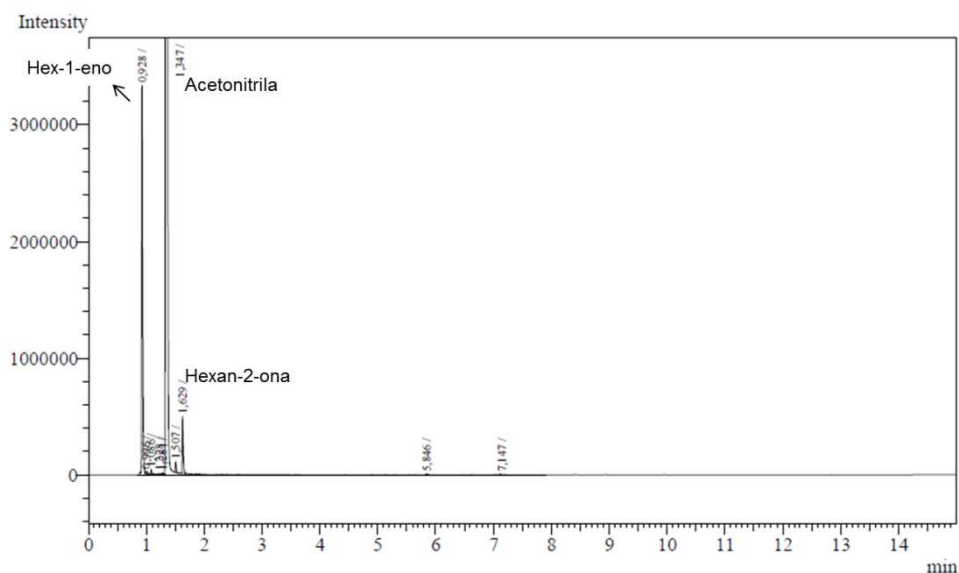
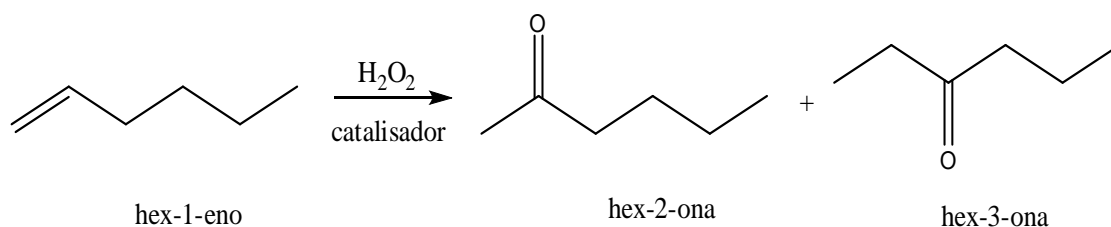


Figura 28: Cromatograma representativo da reação de oxidação do hex-1-eno por H_2O_2 catalisada por Pd(II).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Oxidação do hex-1-eno por peróxido de hidrogênio catalisada por Pd(II)

Neste trabalho foram obtidas duas cetonas como produtos principais (esquema 11) e hex-2-eno, um produto de isomerização do hex-1-eno. Os produtos das reações referentes a este capítulo foram identificados por CG-EM.



Esquema 7: produtos principais na oxidação do hex-1-eno.

As curvas cinéticas das reações de oxidação do hex-1-eno em acetonitrila, mostradas na figura 29, descrevem o progresso da taxa de conversão do substrato durante 4 horas de reação.

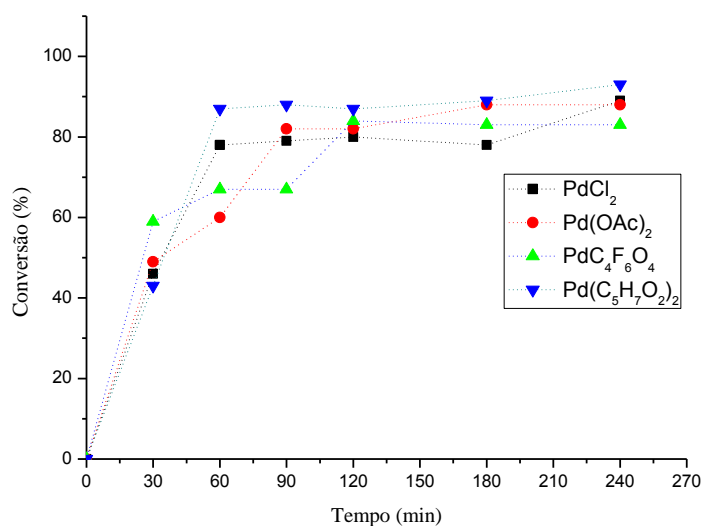


Figura 29: Curvas cinéticas da oxidação do hex-1-eno por diferentes catalisadores de Pd(II) em acetonitrila. *Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); acetonitrila (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas.*

Nota-se que as taxas de conversão são altas e pouco se alteram após 2 horas de reação. Comportamento semelhante ocorre para as reações procedidas utilizando metanol como solvente para quase todos os catalisadores testados (figura 30).

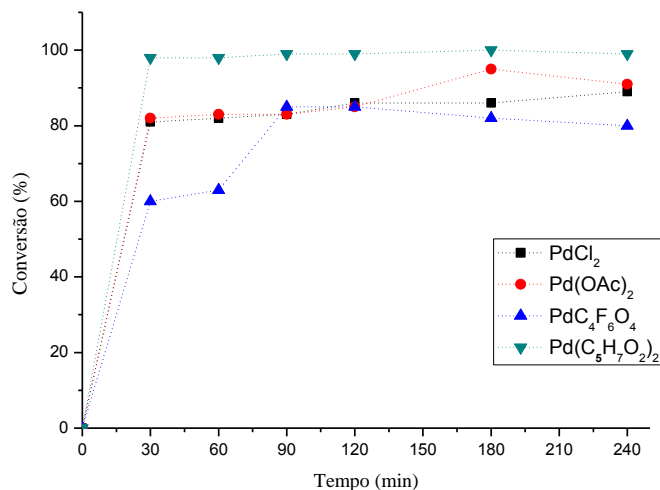


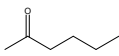
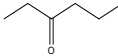
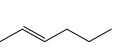
Figura 30: Curvas cinéticas da oxidação do hex-1-eno por diferentes catalisadores em metanol. *Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); metanol (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas.*

A tabela 14 mostra a taxa de conversão ao fim de cada reação, bem como a seletividade para os principais produtos.

Como observado, as taxas de conversão em todas as reações, com exceção do experimento 7, foram acima de 80 %, considerados valores altos de conversão. A seletividade, no entanto, foi baixa para produtos de oxidação como a hexan-2-ona e hexan-3-ona.

Cálculos de balanço de massa sugerem que o substrato foi convertido em maior parte em produtos que não foram detectados no cromatógrafo. Sugere-se que estes produtos sejam oligômeros ou intermediários alquilperóxidos, não detectáveis isoladamente, possíveis de serem formados em reações de oxidação de olefinas por H₂O₂ catalisadas por metais de transição (Shul'Pin *et al.*, 2009).

Tabela 14: Efeito do catalisador na oxidação do hex-1-eno por H₂O₂^a.

exp	Pd	% conv ^e	Seletividade				Olig ^d	outros
								
1 ^b	PdCl ₂	89	11	4	2	83	0	
2 ^b	Pd(OAc) ₂	88	21	2	1	74	2	
3 ^b	PdC ₄ F ₆ O ₄	83	40	14	4	38	4	
4 ^b	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	93	37	2	2	55	4	
5 ^c	PdCl ₂	89	14	7	0	64	15	
6 ^c	Pd(OAc) ₂	91	8	2	0	76	14	
7 ^c	PdC ₄ F ₆ O ₄	66	9	0	1	89	1	
8 ^c	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	99	18	1	0	76	5	
9 ^c	Fe(NO ₃) ₃	90	3	0	15	75	7	

^aCondições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); volume final: 15 mL; T = 333 K; 4 horas.

^bexperimentos em acetonitrila.

^cexperimentos em metanol.

^dprodutos não detectados, chamados de oligômeros.

^eConversão

Segundo Shul'Pin *et al.*, para identificar e quantificar os alquil hidroperóxidos é necessário adicionar trifetilfosfina (PPh₃) à amostra e comparar os cromatogramas das injeções com e sem trifetilfosfina. A trifetilfosfina reduz quantitativamente o hidroperóxido orgânico para o respectivo álcool (figura 31). Para a identificação, adicionou-se trifetilfosfina de 10 a 20 minutos antes da injeção da alíquota no cromatógrafo. Caso os hidroperóxidos estivessem presentes, seria observado um pico cromatográfico correspondente a um álcool formado em solução após adição de PPh₃, além de resultar em um outro pico correspondente ao óxido de trifetilfosfina.

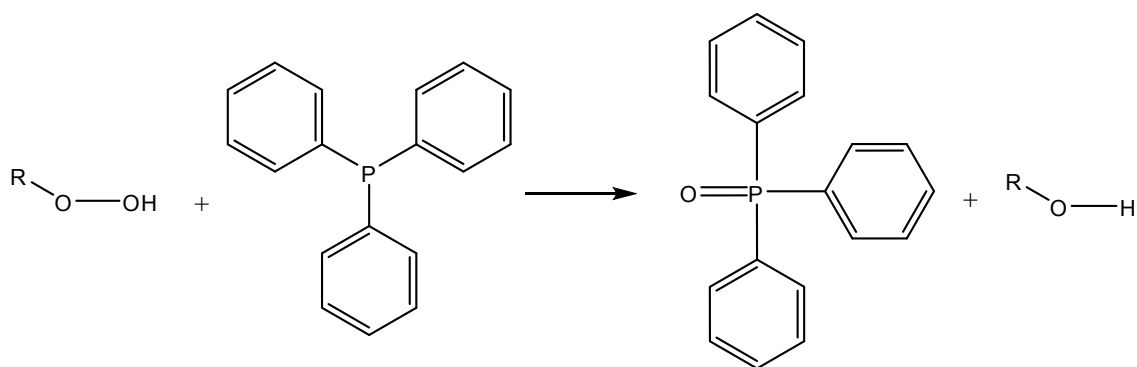


Figura 31: Redução de peróxidos com trifenilfosfina.

A figura 32 corresponde ao cromatograma de uma reação de hex-1-eno em acetonitrila na presença de H_2O_2 . A figura 33 mostra o cromatograma da mesma alíquota, após a adição de trifenilfosfina. Foi observado que a adição de PPh_3 , não alterou significativamente as áreas dos picos nos cromatogramas. Apenas verificou-se picos no CG correspondentes à trifenilfosfina e ao óxido de trifenilfosfina. Esse teste foi feito em todas as reações, obtendo o mesmo perfil de cromatograma. Ficou constatado, portanto, que a parcela não detectável no cromatógrafo não se trata de intermediários alquilperóxidos. Por exclusão, tratamos como oligômeros.

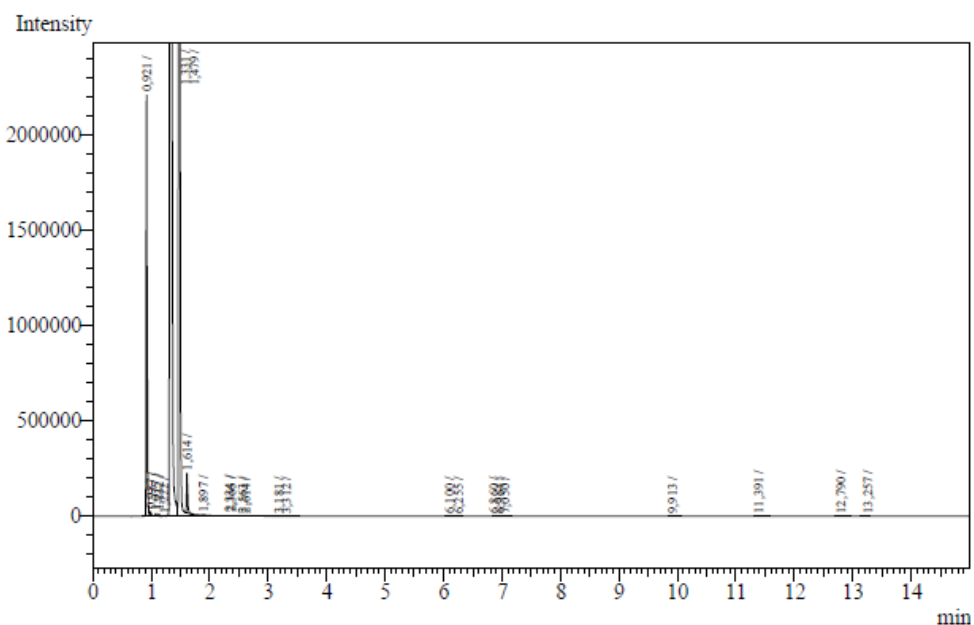


Figura 32: Cromatograma de uma alíquota, sem adição de trifenilfosfina, da reação de oxidação do hex-1-eno por H_2O_2 catalisada por Pd(II) , em acetonitrila.

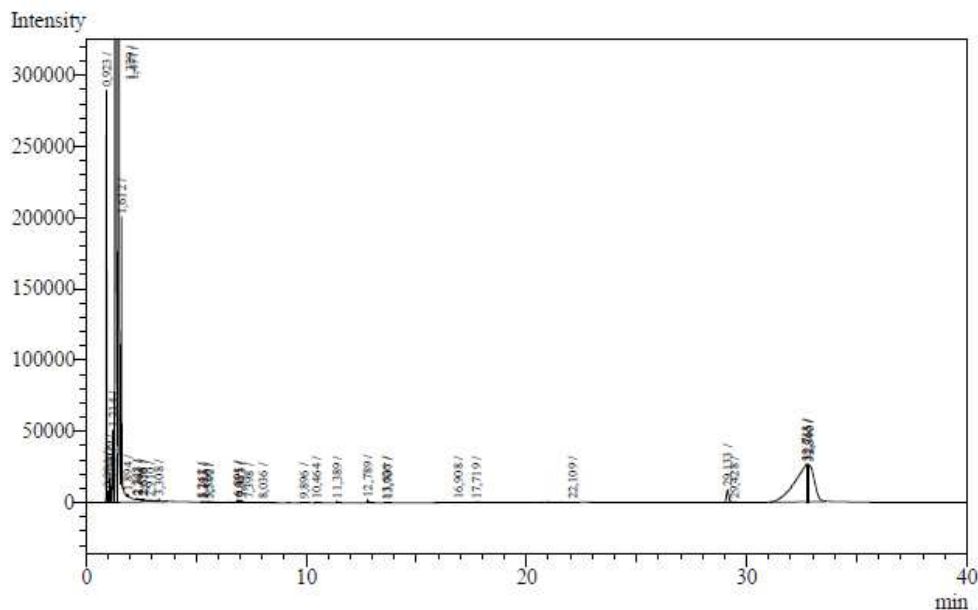


Figura 33: Cromatograma de uma alíquota, com adição de PPh_3 , da reação de oxidação do hex-1-eno por H_2O_2 catalisada por $\text{Pd}(\text{II})$.

Uma maior seletividade para a hexan-2-ona foi obtida nos experimentos utilizando acetonitrila como solvente, ficando esse solvente determinado para as reações seguintes.

Os catalisadores trifluoroacetato de paládio(II) e acetilacetato de paládio(II) apresentaram melhores taxas de seletividade. Entretanto, considerando que o PdCl_2 é de menor custo e mais disponível no grupo, optou-se por usar o cloreto de paládio para o estudo das variáveis de reação. Portanto, tornou-se um desafio melhorar a seletividade para as cetonas.

Além dos catalisadores de $\text{Pd}(\text{II})$, o nitrato de ferro(III) foi testado. A reação utilizando o nitrato de ferro(III) como catalisador, em metanol, mostrou-se favorável à conversão do hex-1-eno, porém, insatisfatória quanto a seletividade, já que praticamente não formou produtos de oxidação, gerando 15% de isômeros e 75% de oligômeros.

A figura 34 abaixo mostra a curva cinética para a reação de oxidação do hex-1-eno utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ como catalisador, mostra que a taxa de conversão é alta a partir de 1 hora de reação, o que é de grande interesse para o trabalho, porém, como já mencionado, a seletividade foi mais satisfatória à formação de oligômeros que produtos oxidados.

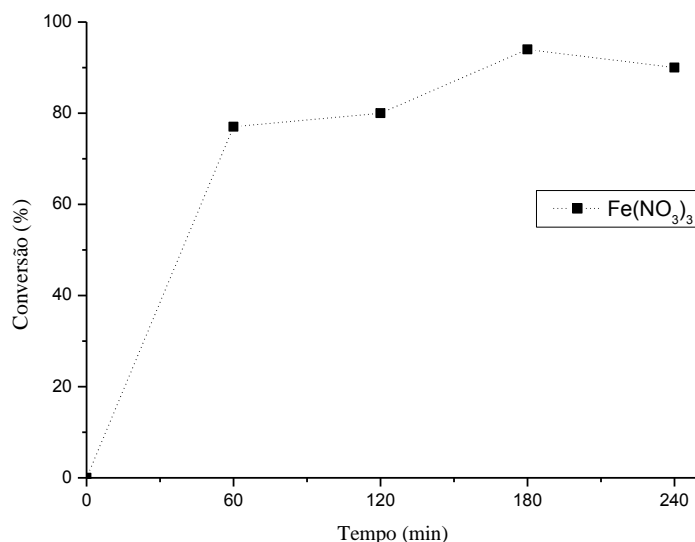
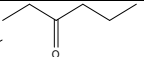
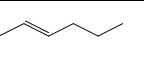


Figura 34: curva cinética da reação do hex-1-eno utilizando catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol); volume final: 15 mL; $T = 333 \text{ K}$; 4 horas.

3.4.1.1 Efeito da concentração de H_2O_2 na reação de oxidação do hex-1-eno catalisada por PdCl_2

Após a avaliação das reações, o solvente determinado para a realização das reações seguintes foi a acetonitrila e o catalisador o PdCl_2 , durante apenas duas horas. Assim, a tabela 2 mostra os resultados obtidos para as reações na avaliação das diferentes quantidades do peróxido de hidrogênio.

Tabela 15: Avaliação do efeito da concentração de H₂O₂ na oxidação de hex-1-eno por PdCl₂ em acetonitrila^a.

exp	[H ₂ O ₂] mmol	Conv. ^b %	Seletividade				
						Olig. ^c	outros
1	5,3	90	9	3	1	88	0
2	7,95	59	29	0	3	66	2
3	10,6	72	23	0	1	75	1
4	13,25	76	28	0	3	66	3
5	15,9	98	9	0	5	85	1

^aCondições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); Pd(II) (0,15 mmol); volume final: 15 mL; T = 333 K; 2 horas.

^bConversão.

^cOligômeros: determinados por balanço de massas.

Como pode ser notado, as taxas de conversão variam entre as concentrações de peróxido avaliadas, sendo a mais baixa obtida para a reação em 7,95 mmol de H₂O₂. A seletividade varia bastante também de reação para reação. Percebe-se que com o aumento da concentração do oxidante, há a formação de somente uma cetona, a hexan-2-ona, o que sugere que a hexan-3-ona seja um intermediário na formação da outra cetona e, assim, maiores quantidades de peróxido acelera o processo.

A reação utilizando 13,25 mmol de H₂O₂ foi a mais satisfatória em seletividade para a hexan-2-ona, considerando também a conversão do substrato e a formação de oligômeros que, ainda assim, foram obtidos em grandes quantidades.

De forma a visualizar a cinética de reação na avaliação do efeito de diferentes concentrações de oxidantes, a figura 35 mostra as curvas cinéticas durante o tempo de reação de 2 horas. As taxas de conversão começam a diferir significativamente após 30 minutos de reação e, apesar da alta taxa de conversão com 15,9 mmol de H₂O₂, essa reação tende a formar oligômeros quase que absolutamente.

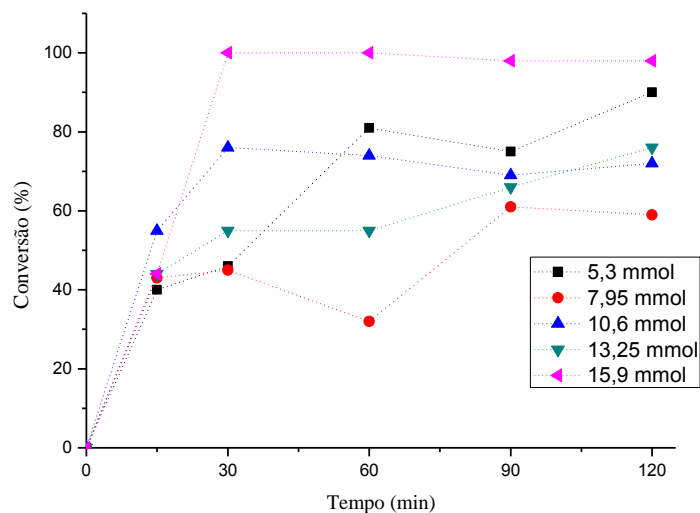


Figura 35: Curvas cinéticas do efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na reação de oxidação do hex-1-eno. *Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); Pd(II) (0,15 mmol); volume final: 15 mL; T = 333 K; 2 horas.*

3.4.1.2 Efeito da temperatura na oxidação do hex-1-eno por H₂O₂ catalisada por PdCl₂

Sabe-se que em uma reação, quanto maior a temperatura do sistema maior o número de choques efetivos entre as moléculas e, assim, espera-se que ocorra a formação dos produtos mais rapidamente. De fato, como pode ser observado nas curvas cinéticas da figura 36, à temperatura de 333 K foi obtida maior conversão do substrato. Nota-se uma tendência na avaliação da temperatura em relação à conversão, ou seja, quanto menor a temperatura, menor a taxa de conversão.

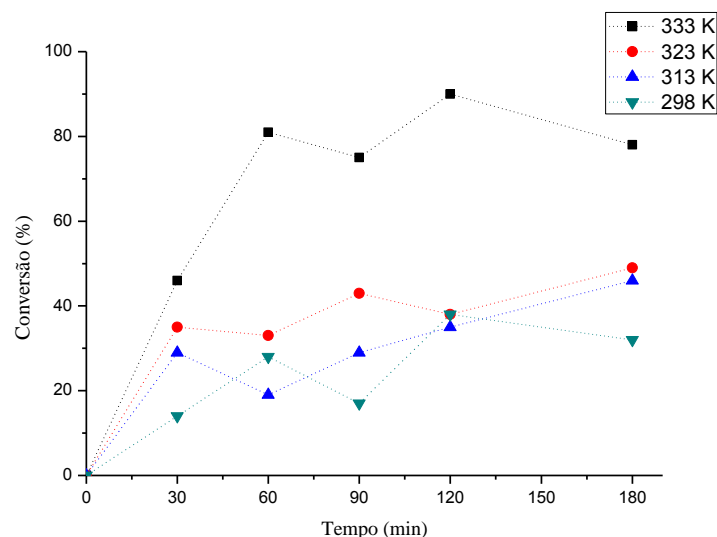


Figura 36: Curvas cinéticas da variação da temperatura nas reações de oxidação do hex-1-eno por H_2O_2 catalisada por $PdCl_2$. Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); $Pd(II)$ (0,15mmol); H_2O_2 (5,3 mmol); volume final: 15 mL.

Com relação à seletividade dessas reações, observa-se, na tabela 15, que a taxa de formação do produto hexan-2-ona é baixa para todas as reações. Nas reações procedidas a 333 K, 323 K e 313 K pouco do produto de isomerização foi formado, porém, há alta porcentagem de oligômeros. Um resultado interessante foi obtido na reação a 298 K, temperatura ambiente, na qual não ocorre formação de oligômeros. Nessa temperatura, o hex-1-eno isomeriza quase que completamente, mostrando que os oligômeros são produzidos a temperaturas mais altas.

Tabela 16: Efeito da temperatura na oxidação do hex-1-eno por H₂O₂ e PdCl₂ em acetonitrila^a.

exp	Temperatura K	Conv. ^b %	Seletividade				
						Olig. ^c	outros
1	333	90	9	3	1	88	0
2	323	43	10	0	0	90	0
3	313	29	12	0	8	80	0
4	298	17	9	1	90	0	0

^aCondições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); Pd(II) (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); volume final: 15 mL; 3 horas.

^bConversão.

^cOligômeros: determinados por balanço de massas.

3.4.1.3 Efeito da concentração de catalisador na conversão e seletividade do hex-1-eno por H₂O₂

Em prosseguimento, as reações seguintes foram conduzidas também à 333 K. Foi avaliado o efeito da concentração do catalisador PdCl₂ na conversão e seletividade das reações. A figura 37 mostra a taxa de conversão ao longo do tempo de reação na avaliação da concentração de catalisador.

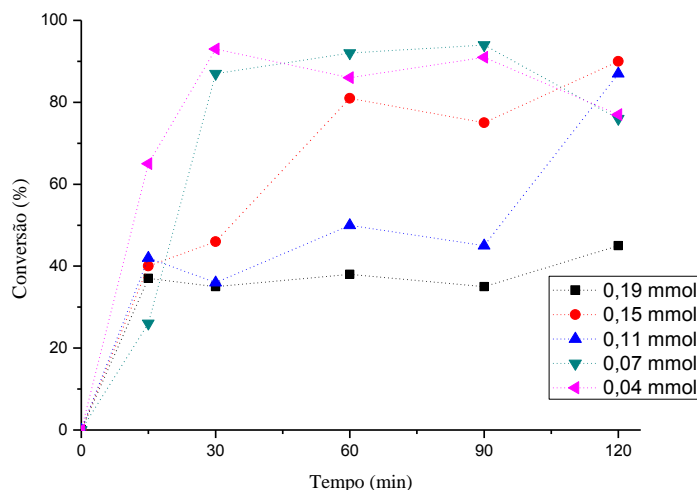
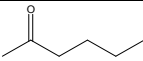
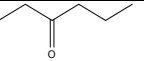
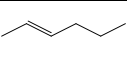


Figura 37: Curvas cinéticas do efeito da concentração de PdCl₂ nas reações de oxidação do hex-1-eno por H₂O₂ em acetonitrila. *Condições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol) volume final: 15 mL; T = 333 K; 2 horas.*

Contrariamente ao esperado, a maior concentração de catalisador apresentou menor conversão. Na reação utilizando 0,19 mmol de PdCl₂ a conversão foi de apenas 45%, enquanto que a reação em que foi utilizado 0,11 mmol a conversão foi de 87%. Para as reações com concentrações ainda menores de catalisador as taxas de conversão são relativamente altas, próximas de 80%. Possivelmente o peróxido de hidrogênio degrada mais rapidamente devido à maior concentração de catalisador no meio e acelera a redução do paládio, o que foi observado visualmente durante a reação.

Como pode ser notado na tabela 16 abaixo, concentrações menores de cloreto de paládio(II) também favorecem a formação de oligômeros em detrimento da formação de produtos oxigenados e isômero. Embora a quantidade de oligômeros seja muito alta em todas essas reações, a concentração de 0,15 mmol de catalisador foi a mais satisfatória na análise de conversão somada à seletividade.

Tabela 17: Efeito da variação da concentração de PdCl₂ na oxidação de hex-1-eno por H₂O₂ em acetonitrila^a.

exp	[PdCl ₂] mmol	Conv. ^b %	Seletividade				
						Olig. ^c	outros
1	0,19	45	10	0	2	87	1
2	0,15	90	9	3	1	88	0
3	0,11	87	6	0	1	92	1
4	0,07	76	7	1	1	90	1
5	0,04	77	6	0	0	93	1

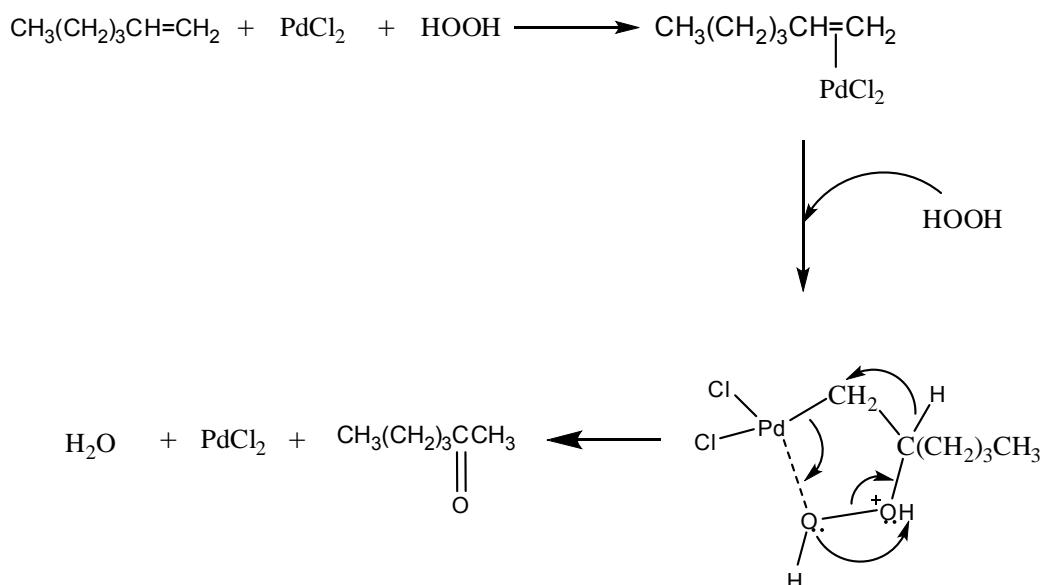
^aCondições de reação: hex-1-eno (5,3 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol) volume final: 15 mL; T = 333 K; 2 horas.

^bConversão

^cOligômeros

3.4.1.4 Mecanismo de reação proposto para a oxidação do hex-1-eno por H₂O₂ catalisada por PdCl₂

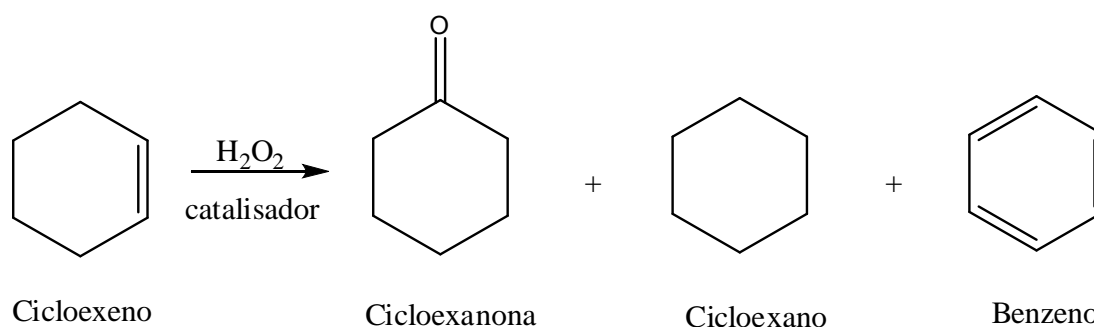
O mecanismo sugerido (esquema 12) de formação da cetona consiste primeiramente na complexação do cloreto de paládio à olefina via ligação π da ligação dupla do substrato. Em seguida o peróxido incorpora no complexo de paládio formando um complexo pseudocíclico. Ocorre a transferência de elétrons da ligação O-O do peróxido de hidrogênio formando a ligação carbonílica e migração de um hidreto, assim, a formação da cetona saturada (Escola *et al.*, 2008).



Esquema 8: Mecanismo sugerido para oxidação do hex-1-eno por H₂O₂ catalisada por PdCl₂ (Adaptado de Escola *et al.*, 2008).

3.4.2 Reações de oxidação do cicloexeno por H₂O₂ catalisada por sais de Pd(II)

Para as reações usando cicloexeno como substrato, as etapas foram semelhantes às reações anteriores. Primeiramente foram testados os sais de paládio(II) como catalisadores usando peróxido como oxidante, em soluções de metanol e acetonitrila.



Esquema 9: Produtos detectados nas reações com o substrato cicloexeno; cicloexanona, cicloexano e benzeno.

Nessas reações, o principal produto de oxidação obtido foi ciclohexanona, uma cetona saturada, formada tipicamente por mecanismo tipo-Wacker. A ciclohexanona é um importante precursor na produção de ácido adípico, um dos produtos químicos mais usados no mundo, principalmente na indústria de polímeros (Cavani *et al.*, 2011). Além da ciclohexanona foi observada a formação de cicloexano e benzeno como produtos (esquema 13).

3.4.2.1 Efeito da natureza do catalisador na oxidação do cicloexeno por H_2O_2

A figura 38 mostra que as reações do cicloexeno, em acetonitrila, diferem bastante entre os catalisadores de paládio quanto à conversão. Trifluoroacetato de paládio e acetato de paládio são os melhores catalisadores neste caso com conversões próximas a 100% já na primeira hora de reação.

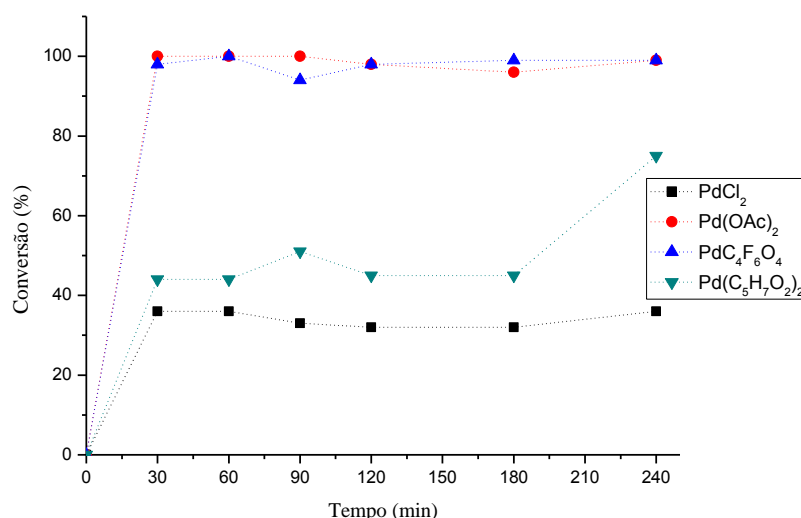


Figura 38: Avaliação do efeito da fonte de Pd(II) na oxidação de cicloexeno em acetonitrila. *Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol); acetonitrila (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas.*

Observa-se claramente na figura 39 que as taxas de conversão para as reações em metanol são mais satisfatórias que aquelas em acetonitrila, considerando que todos os catalisadores de paládio testados foram muito ativos.

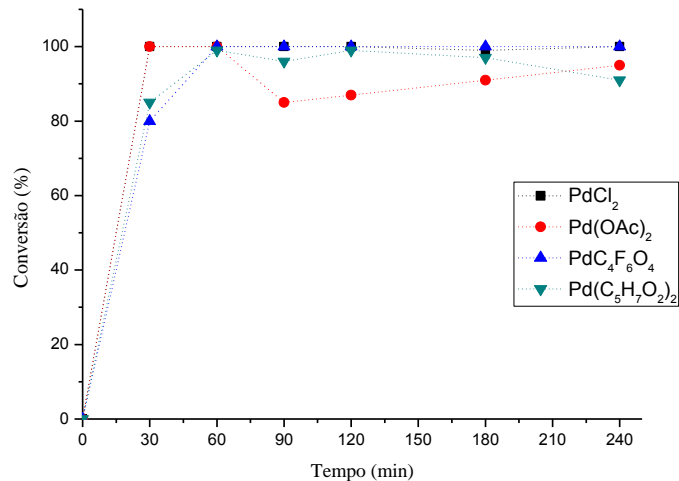
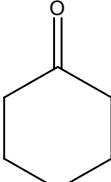
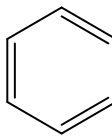
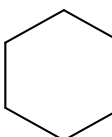


Figura 39: Cinética de reação da oxidação do cicloexeno por H_2O_2 catalisada por sais de Pd(II), em metanol. *Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol); metanol (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas.*

Embora as conversões sejam altas para os quatro catalisadores se comparados aos testes em acetonitrila, a seletividade foi novamente baixa. A taxa de formação oligômeros foi alta.

Tabela 18: Avaliação do efeito do catalisador nas reações de oxidação do cicloexeno^a.

exp	Pd	Con ^d (%)	Seletividade			Olig. ^e	outros
							
1 ^b	PdCl ₂	36	3	2	3	89	4
2 ^b	Pd(OAc) ₂	99	0	0	0	95	5
3 ^b	PdC ₄ F ₆ O ₄	99	3	0	0	88	9
4 ^b	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	75	2	0	1	91	7
5 ^c	PdCl ₂	100	34	0	1	53	12
6 ^c	Pd(OAc) ₂	94	3	22	12	58	5
7 ^c	PdC ₄ F ₆ O ₄	100	1	3	1	94	2
8 ^c	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	91	2	0	0	94	4
9 ^c	Fe(NO ₃) ₃	63	1	0	11	81	7

^aCondições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); volume final: 15 mL; T = 333 K; 4 horas.

^b:experimentos em acetonitrila;

^c: experimentos em metanol;

^dConversão;

^eOligômeros: determinados por balanço de massas.

Como mostrado na tabela 18, somente na reação usando cloreto de paládio em metanol foi obtida uma porcentagem de formação da cicloexanona em quantidade significativa (34 %).

Além dos sais de paládio, foi avaliada também a atividade do catalisador nitrato de ferro(III), mostrada na curva cinética da figura 40. Não somente a taxa de conversão foi baixa, 63% de conversão, como também a seletividade foi maior para a formação de oligômeros, não detectados no cromatógrafo.

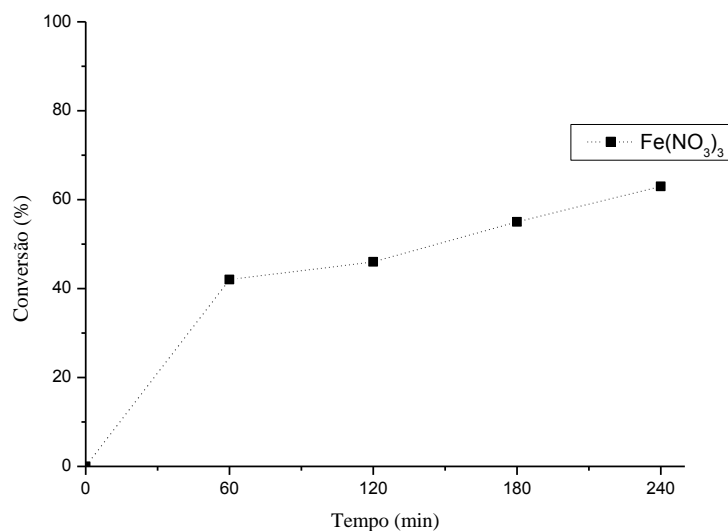


Figura 40: Avaliação do catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na oxidação de cicloexeno por H_2O_2 , em metanol. *Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol); volume final: 15 mL; $T = 333\text{ K}$; 4 horas.*

3.4.2.2 Efeito da concentração de H_2O_2 na oxidação do cicloexeno catalisada por PdCl_2

Posteriormente, foi avaliado o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio nas reações de oxidação do cicloexeno usando como catalisador o cloreto de paládio(II). As quantidades em mmol de peróxido variaram entre 5,3 e 15,9 mmol e seria esperada maior conversão para a reação com maior concentração de H_2O_2 . A figura 41 mostra que as conversões foram altas em todas as reações e bem próximas, porém, a conversão mais alta ocorreu para as reações processadas com 5,3 mmol e 10,6 mmol de oxidante.

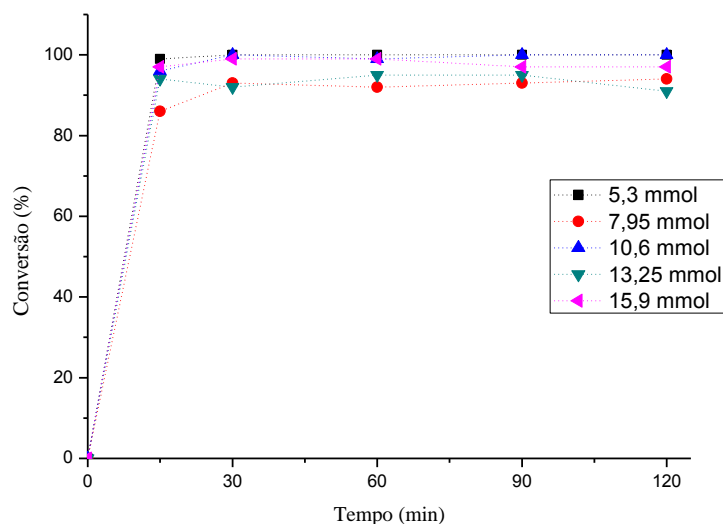
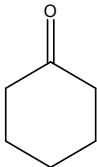
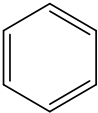
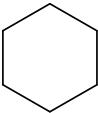


Figura 41: Avaliação do efeito da concentração de H_2O_2 na oxidação do cicloexeno em metanol catalisada por PdCl_2 . Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); PdCl_2 (0,15 mmol); metanol: 15 mL; $T = 333\text{ K}$; 2 horas.

A tabela 19 abaixo mostra que a seletividade é maior para a cicloexanona nas reações com 5,3 mmol e 15,9 mmol de oxidante e a formação de altas taxas de oligômeros é predominante em todas as reações.

Tabela 19: Efeito da concentração de H_2O_2 nas reações de oxidação do cicloexeno por PdCl_2 em metanol^a.

exp	[H_2O_2] mmol	Conv ^b %	seletividade				
						Olig. ^c	outros
1	5,3	100	24	0	1	65	11
2	7,95	94	16	2	3	68	12
3	10,6	99	13	0	4	72	10
4	13,25	91	19	2	2	63	14
5	15,9	97	24	1	3	63	8

^aCondições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); PdCl_2 (0,15 mmol); metanol: 15 mL; $T = 333\text{ K}$; 2 horas.

^bConversão;

^cOligômeros: determinados por balanço de massas.

Dessa forma, a alta conversão no experimento 1, juntamente com a seletividade apresentada sugerem que não há a necessidade do uso de quantidades acima de 5,3 mmol de peróxido de hidrogênio.

3.4.2.3 Efeito da temperatura na conversão e seletividade na oxidação do cicloexeno por H₂O₂ catalisada por PdCl₂

Diferente das reações com o substrato hex-1-eno, a variação da temperatura não influenciou consideravelmente as reações com cicloexeno. A figura 42 mostra que as taxas de conversão ficaram acima de 90% em todas as temperaturas avaliadas. Mesmo à temperatura ambiente (298 K), a reação prossegue de forma satisfatória quanto à conversão.

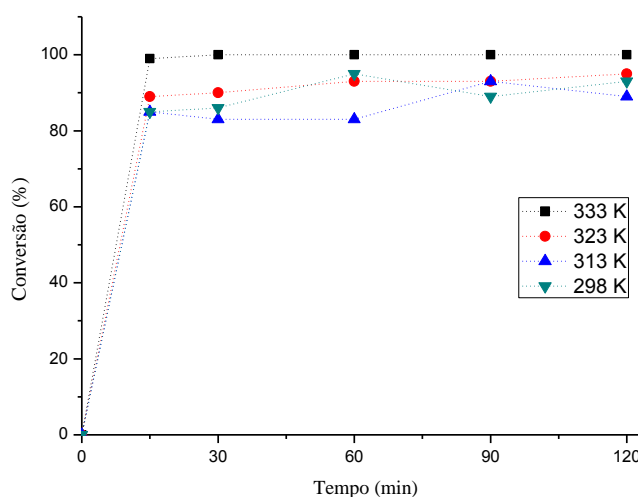
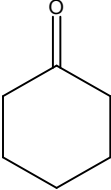
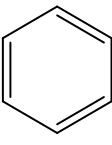
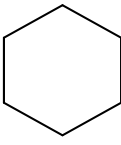


Figura 42: Curvas cinéticas do efeito da temperatura nas reações de oxidação do cicloexeno por H₂O₂ catalisadas por PdCl₂. *Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); PdCl₂ (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); volume final: 15 mL; 2 horas.*

Contrariamente ao observado para a conversão na avaliação do efeito da temperatura, a seletividade não foi semelhante entre as reações. Como observado na tabela 20, em temperaturas menores que 333 K, a reação tende a gerar grandes quantidades de oligômeros, diminuindo a formação de produtos de oxidação e, assim, 333 K foi tomada como temperatura de trabalho para as reações com cicloexeno. Em todas as reações observa-se que benzeno e cicloexano são formados minoritariamente.

Tabela 20: Efeito da temperatura na oxidação do cicloexeno por H₂O₂ e PdCl₂ em metanol^a.

exp	Temp. K	Conv. ^b %	Seletividade				
						Olig. ^c	outros
1	333	100	24	0	1	65	11
2	323	99	12	0	1	80	7
3	313	99	7	1	1	82	10
4	298	99	5	2	2	84	7

^aCondições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); PdCl₂ (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); volume final: 15 mL; 2 horas.

^bConversão;

^cOligômeros: determinados por balanço de massas.

3.4.2.4 Efeito da concentração de PdCl₂ na oxidação do cicloexeno por H₂O₂

Outro parâmetro de grande importância avaliado foi o efeito da concentração de cloreto de paládio(II) necessária para uma reação com conversão e seletividade satisfatórias. A figura 43 mostra as taxas de conversão calculadas ao longo de 2 horas para as reações com concentrações, em mmol, variando de 0,04 a 0,19 mmol de PdCl₂. Espera-se que maiores concentrações de catalisador possa acelerar a formação de produtos em uma reação. Como observado na figura 42, as conversões obtidas foram altas e semelhantes para todas as concentrações de PdCl₂ avaliadas, sendo a mais baixa, entretanto, para a reação na qual utilizou-se maior quantidade de catalisador (93% de conversão).

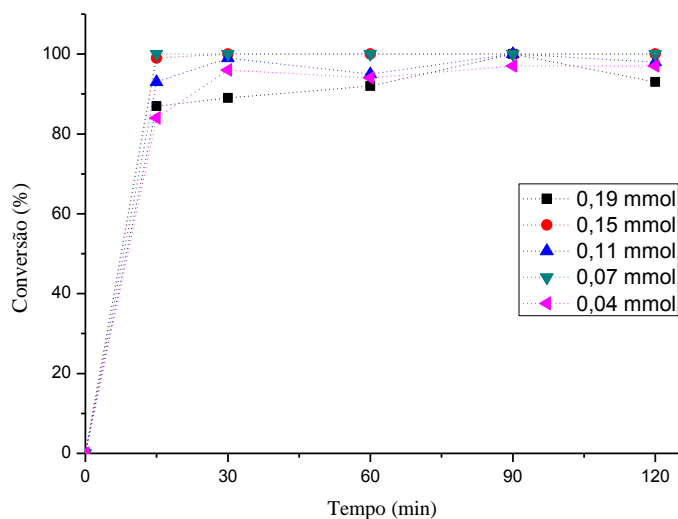
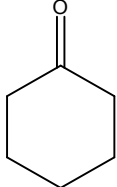
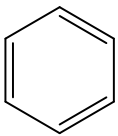
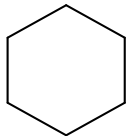


Figura 43: Curvas cinéticas do efeito da concentração de catalisador nas reações de oxidação do cicloexeno por H_2O_2 em metanol. *Condições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); H_2O_2 (5,3 mmol) volume final: 15 mL; $T = 333 K$; 2 horas.*

A tabela 21 mostra as porcentagens de seletividades nas reações e observa-se que, mesmo com a variação de alguns parâmetros influenciadores nas reações catalisadas, a formação de altas taxas de oligômeros é constante.

Tabela 21: Efeito da concentração de PdCl₂ na oxidação do cicloexeno por H₂O₂ em metanol^a.

exp	[PdCl ₂] mmol	Conv. ^b %	Seletividade				
						Olig. ^c	outros
1	0,19	93	11	0	2	77	9
2	0,15	100	24	0	1	65	11
3	0,11	98	12	1	3	78	7
4	0,07	100	13	0	1	79	7
5	0,04	97	4	1	1	88	6

^aCondições de reação: Cicloexeno (5,3 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol) volume final: 15 mL; T = 333 K; 2 horas.

^bConversão;

^cOligômeros.

Percebe-se também que para as menores concentrações de paládio(II) empregadas, a seletividade tende a ser menor para a cicloexanona e favorece a formação de oligômeros.

3.4.3 Reações de oxidação do hex-2-eno por H₂O₂ catalisadas por sais de Pd(II)

Nesta terceira parte do capítulo, os catalisadores de Pd(II) foram testados em reações usando como substrato o hex-2-eno. A figura 44 mostra diferentes reatividades dos catalisadores testados durante 4 horas de reação. Claramente, o cloreto de paládio e acetato de paládio foram os menos eficientes na conversão do hex-2-eno em acetonitrila.

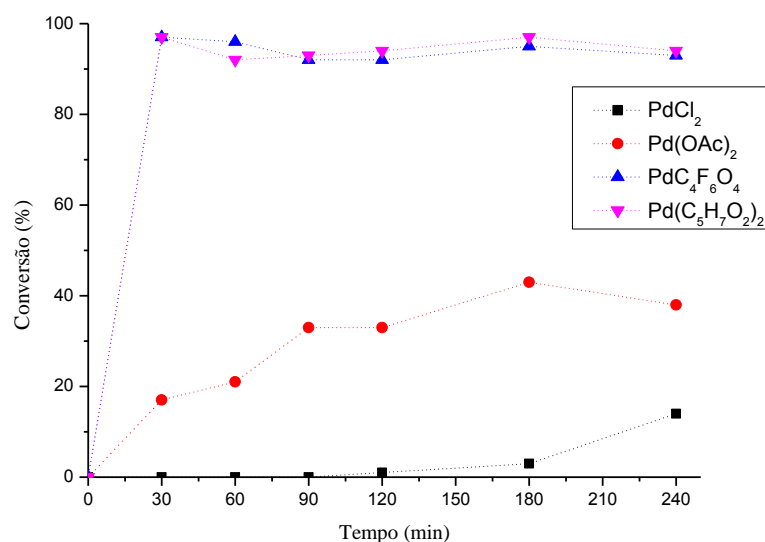


Figura 44: Curvas cinética das reações de hex-2-eno com diferentes catalisadores de paládio(II) em acetonitrila. *Condições de reação: hex-2-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); acetonitrila (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas.*

Para as reações executadas em metanol, as conversões obtidas foram um pouco menores e, como observado na figura 45, os catalisadores PdC₄F₆O₄ e Pd(C₅H₇O₂)₂ são menos eficientes que o Pd(OAc)₂, mostrando a influência do solvente neste tipo de reação.

Na presença de metanol, o cloreto de paládio converte em torno de 60 % o substrato em questão, já em acetonitrila a conversão é próxima de apenas 20 % ao final de 4 horas de reação.

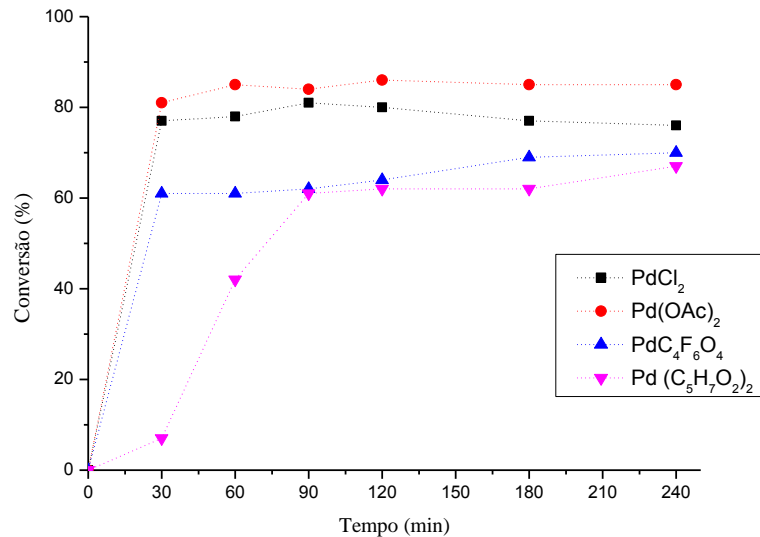
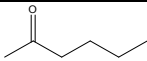
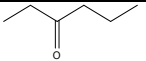


Figura 45: cinética das reações de hex-2-eno com diferentes catalisadores de paládio(II) em metanol. *Condições de reação: hex-2-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); metanol (15 mL); Temperatura (333 K); 4 horas.*

A tabela 22 expressa as porcentagens de conversão das reações do hex-2-eno em acetonitrila e metanol, bem como as seletividades obtidas para cada reação.

O substrato hex-2-eno foi usado para efeito de comparação ao hex-1-eno. As reações com este substrato apresentaram resultados mais satisfatórios do que as reações com hex-1-eno e cicloexeno, como a reação catalisada por PdCl₂ em metanol que apresentou 96% de seletividade para a hexan-2-ona. Apesar disso, não foram feitas avaliações das variáveis de reação devido à pouca disponibilidade do reagente para o grupo de pesquisa e o alto custo de obtenção do hex-2-eno.

Tabela 22: Efeito da fonte de Pd(II) na oxidação do hex-2-eno por H₂O₂^a

exp	Pd	Conv ^d %	Seletividade			
					Olig. ^e	outros
1 ^b	PdCl ₂	14	77	3	2	18
2 ^b	Pd(OAc) ₂	38	72	2	2	24
3 ^b	PdC ₄ F ₆ O ₄	93	58	0	4	38
4 ^b	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	94	4	0	76	20
5 ^c	PdCl ₂	76	96	1	0	3
6 ^c	Pd(OAc) ₂	85	11	0	73	16
7 ^c	PdC ₄ F ₆ O ₄	70	13	6	73	8
8 ^c	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	67	4	0	89	7

^aCondições de reação: hex-2-eno (5,3 mmol); catalisador (0,15 mmol); H₂O₂ (5,3 mmol); volume final: 15 mL; T = 333 K; 4 horas.

^b: experimentos em acetonitrila;

^c: experimentos em metanol;

^dConversão;

^eOligômeros.

3.5 CONCLUSÃO

De uma forma geral, as reações de oxidação das olefinas por peróxido de hidrogênio investigadas nesta parte do trabalho indicaram a formação em alta porcentagem de oligômeros. Apesar da mudança dos parâmetros das reações, a formação de oligômeros continuou predominante. Entretanto, em experimentos com hex-2-eno, a formação de oligômeros é menor que 5%, taxa de conversão significativa e formação de produto de oxidação (hexan-2-ona). Com base nos resultados das reações com hex-2-eno, um estudo mais aprofundado das reações buscando reduzir a formação dos oligômeros deve ser feito futuramente.

3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARICELLI, P. J.; SÁNCHEZ, V. J.; PARDEY, A. J.; MOYA, S. A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 164, 77-84, **2000**.

CAVANI, F.; FERRONI, L.; FRATTINI, A.; LUCARELLI, C.; MAZZINI, A.; RAABOVA, K.; ALINI, S.; ACCORINTI, P.; BABINI, P. *Applied Catalysis A: General*, 391, 118-124, **2011**.

ESCOLA, J. M.; BOTAS, J. A.; AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; VARGAS, C.; BRAVO, M. *Applied Catalysis A: General*, 335, 137-144, **2008**.

MITSDOME, T.; YOSHIDA, S.; TSUBOMOTO, Y.; MIZUGAKI, T.; JITSUKAWA, K.; KANEDA, K. *Tetrahedron Letters*, 54, 1596-1598, **2013**.

SHUL'PIN, G. B.; KOZLOV, Y. N.; SHUL'PINA, L. S.; KUDINOV, A. R.; MANDELLI, D. *Inorganic Chemistry*, 48, 10480-10482, **2009**.

ZHIZHINA, E. G.; ODYAKOV, V. F. *Chemical Engineering Journal*, 230, 308-313, **2013**.

CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema de síntese de éteres via reação de monoterpenos com metanol usando nitrato de ferro(III) como catalisador. Parâmetros importantes foram avaliados e otimizados. Ficou claro que há pouca diferença utilizando O_2 ou ar atmosférico, resultado muito interessante do ponto de vista econômico e ambiental. Sais simples de ferro foram eficientes catalisadores na transformação seletiva do β -pineno para α -terpinil metil éter. Valores altos de TON e seletividade foram obtidos em diferentes condições nesse sistema direto de síntese de éteres sem a necessidade de reoxidantes, usando um catalisador barato e comercialmente acessível, o $Fe(NO_3)_3$.

A necessidade do reoxidante foi observada nas reações de oxidação do cicloexeno por O_2 em metanol. Para o sistema cicloexeno/ $Pd(OAc)_2$ / $Fe(NO_3)_3$ / O_2 / ácido acético, o cicloexeno foi preferencialmente convertido a acetato de cicloex-2-enila e benzeno como produto secundário. O nitrato de ferro(III) foi o co-catalisador mais eficiente, comparado a outros sais nitratos e cloreto de ferro(II), usando $Pd(OAc)_2$ como catalisador. A substituição do $Cu(OAc)_2$ por $Fe(NO_3)_3$ reduziu drasticamente o tempo de reação para formação do acetato de 22 horas para 3 horas, mostrando-se um sistema promissor de oxidação de cicloexeno.

Para sistemas utilizando o H_2O_2 como oxidante, nota-se uma formação considerável de oligômeros nos experimentos, sob as condições testadas. Para o sistema com olefinas, apenas o substrato hex-2-eno forneceu resultados com menor formação de oligômeros e alquilperóxidos, tornando-se interessante a avaliação de alguns parâmetros, como concentração do catalisador, oxidante e temperatura. Os principais produtos de oxidação das olefinas foram cetonas, tanto para as olefinas alifáticas quanto para a olefina cíclica.

ANEXOS

➤ Trabalhos em Congressos

XXVI ERSBQ – Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Ouro Preto – MG, 2012.

Oxidação do cicloexeno e alfa-pineno por H_2O_2 catalisada por PdCl_2 em soluções de CH_3OH . Lilian Berlini; Márcio José da Silva. Apresentação na forma de painel.

17º Congresso Brasileiro de Catálise / VII Congresso de Catálise do Mercosul – Gramado – RS, 2013.

Oxidação do β -pineno por dioxigênio catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Lilian Berlini; Fabiano Gomes Ferreira de Paula; Márcio José da Silva. Apresentação na forma de painel.

XI ERCat – Encontro Regional de Catálise – Campinas – SP, 2014.

Efeito da Natureza do Catalisador de paládio(II) na oxidação de 1-hexeno por peróxido de hidrogênio. Lilian Berlini; Márcio José da Silva. Apresentação na forma de painel.

XXIV CICat – Congreso Iberoamericano de Catálisis – Medellín, Colômbia, 2014.

Oxidação de 1-hexeno por peróxido de hidrogênio em acetonitrila catalisada por sais de Pd(II). Lilian Berlini; Márcio José da Silva. Apresentação oral.

➤ Trabalho publicado em periódico



➤ Trabalho aceito para publicação: Abril / 2016

Título: Exploring the reaction pathways of Pd(II)-catalyzed cyclohexene oxidation with molecular oxygen: vinylic and allylic oxidation, disproportionation and oxidative dehydrogenation.

Periódico: New Journal of Chemistry.