

DANIELI MARCOLAN CARARI

**OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS TERPÊNICOS POR OXIGÊNIO MOLECULAR
CATALISADA POR Pd(OAc)₂ NA PRESENÇA DE BASES
NITROGENADAS E CARBONATOS**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011**

DANIELI MARCOLAN CARARI

**OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS TERPÊNICOS POR OXIGÊNIO MOLECULAR
CATALISADA POR Pd(OAc)₂ NA PRESENÇA DE BASES
NITROGENADAS E CARBONATOS**

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

Aprovada: 21 de Fevereiro de 2011.

Prof. Róbson Ricardo Teixeira
(Co-orientador)

Prof. Antônio Augusto Neves
(Co-orientador)

Prof^a. Patrícia Alejandra Robles
Dutenhefner

Prof. José Roberto da Silveira Maia

Prof. Márcio José da Silva
(Orientador)

"Todo aquele que se dedica ao estudo da ciência chega a convencer-se de que nas leis do Universo se manifesta um Espírito sumamente superior ao do homem, e perante o qual nós, com os nossos poderes limitados, devemos humilhar-nos."

Albert Einstein

Aos meus pais, Rubens Carlos e Maria Helena pela confiança e educação.

Ao meu irmão Alessandro pelo amor. Aos meus queridos avôs Mário e Santa e, Gilberto e Elizabeta (*in memoriam*) pelas orações. A minha madrinha Marluce, tia Marlene e tio Sérgio pelo apoio incondicional. Ao meu namorado Bruno pelo companheirismo e paciência nos momentos de estresse. A todos os amigos que contribuíram pelas alegrias durante essa jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar a vida e a fé para acreditar que tudo é possível, confortando nos dias de desesperança.

Ao Professor Márcio José da Silva pela orientação, oportunidade e amizade durante a graduação e realização desse trabalho.

Ao professor Cláudio Pereira Jordão do Departamento de Solos por ter me motivado a fazer o mestrado e pela experiência.

A Capes/REUNI pela bolsa de estudos.

Ao professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, por ter disponibilizado a infra-estrutura do LASA e, ao José Luis por se dispor a ajudar na Cromatografia Gasosa.

Aos Co-orientadores Antônio Augusto Neves e Róbson Ricardo Teixeira pela confiança, amizade e pela participação na banca.

Ao professor José Roberto pela amizade e ajuda de sempre e por participação na banca.

A professora Patrícia Alejandra Robles Dutenhofner pela participação na banca.

Aos professores Daniele C. Menezes e Sergio A. Fernandes pela amizade e colaboração como suplentes nesta banca.

A Marisa e ao Jorge, secretários da pós-graduação, pela amizade e pela preocupação com os alunos desta.

A toda minha família pelo apoio incondicional e amor.

Aos amigos do laboratório 309 do DEQ, da turma de 2005 e de república.

E a todos aqueles não citados, mas que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. JUSTIFICATIVA.....	3
1.2. OBJETIVO GERAL.....	5
1.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	7
2.1. ÁLCOOIS TERPÊNICOS.....	7
2.2. SISTEMAS OXIDATIVOS DE ÁLCOOIS CATALISADOS POR Pd(II).....	8
2.3. SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	11
2.3.1. MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO.....	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
3.1. REAGENTES.....	13
3.2. CATÁLISE HOMOGÊNEA.....	13
3.2.1. EFEITO DO LIGANTE NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE PENEIRA MOLECULAR.....	14
3.2.2. EFEITO DA ADIÇÃO DE CARBONATOS NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE PENEIRAS MOLECULARES.....	15
3.2.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PIRIDINA NA PRESENÇA DE CARBONATO DE POTÁSSIO.....	15
3.2.4. EFEITO DO SOLVENTE NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE PIRIDINA E CARBONATO.....	15
3.2.5. EFEITO DA TEMPERATURA: CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	16
3.3. CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	17

3.3.1. PREPARO DO CATALISADOR E TESTE DE LIXIVIAÇÃO.....	17
3.3.2. RECUPERAÇÃO E RECICLO.....	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
4.1. ASPECTOS GERAIS.....	19
4.2. CATÁLISE HOMOGÊNEA.....	19
4.2.1. EFEITO DO LIGANTE NITROGENADO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE PENEIRA MOLECULAR.....	20
4.2.2. EFEITO DA ADIÇÃO DE CARBONATOS NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE PENEIRA MOLECULAR.....	24
4.2.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PIRIDINA NA PRESENÇA DE CARBONATO DE POTÁSSIO.....	26
4.2.4. EFEITO DO SOLVENTE NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE PIRIDINA E CARBONATO.....	28
4.2.5. EFEITO DA TEMPERATURA: MEDIDA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	29
4.2.6. CICLO CATALÍTICO.....	32
4.3. CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	34
4.3.1. ATIVIDADE CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS.....	34
4.3.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PIRIDINA..	36
4.3.3. LIXIVIAÇÃO, RECUPERAÇÃO E RECICLO.....	37
5. CONCLUSÕES.....	38
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	39
7. ANEXOS.....	43
7.1. ESPECTROS DE MASSAS.....	43
7.2. CROMATOGRAMAS.....	44
7.3. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Transformações oxidativas dos principais terpenos (aromatizantes e fragrâncias).....	5
Figura 2.	Citronelol, <i>E</i> -Geraniol e Linalol respectivamente.....	7
Figura 3.	Esquema de ciclo catalítico simplificado de uma reação de oxidação com oxigênio molecular como oxidante do paládio.....	8
Figura 4.	Oxidação catalítica do β -citronelol na presença de Pd(II)/piridina.....	20
Figura 5.	Ligantes nitrogenados avaliados: piridina, trietilamina e (-)-esparteína, respectivamente.....	21
Figura 6.	Oxidação do β -citronelol por dioxigênio catalisada por Pd(II) na presença de ligante nitrogenado.....	21
Figura 7.	Efeito dos ligantes piridina, (-)-esparteína e trietilamina, na ausência (A) e presença (B) de peneira molecular, na oxidação do β -citronelol.....	24
Figura 8.	Efeito da adição de carbonatos, na ausência (A) e presença (B) de peneira molecular, na oxidação do β -citronelol.....	26
Figura 9.	Oxidação do β -citronelol catalisada por Pd(OAc) ₂ a diferentes concentrações de piridina.....	28
Figura 10.	Solvente: <i>N,N</i> -dimetilformamida	28
Figura 11.	Oxidação do β -citronelol catalisada por Pd(OAc) ₂ /piridina/K ₂ CO ₃ a diferentes temperaturas.....	30
Figura 12.	Gráfico de ln[β -citronelol] versus tempo para determinação da ordem da reação (experimento realizado a 80 °C).....	31
Figura 13.	Influência da temperatura na reação de oxidação catalisada por Pd(OAc) ₂ /piridina/K ₂ CO ₃ . (equação de Arrhenius).....	32
Figura 14.	Ciclo catalítico possível para a oxidação do β -citronelol catalisada por Pd(OAc) ₂ /ligante na presença de oxigênio molecular.....	34
Figura 15.	Oxidação dos álcoois terpênicos na presença de catalisador heterogêneo Pd(OAc) ₂ impregnado em K ₂ CO ₃ ..	35
Figura 16.	Experimento de lixiviação.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Comparação entre algumas características da catálise homogênea e heterogênea.....	2
Tabela 2.	Oxidação catalítica do β -citronelol e do geraniol a 60 °C e 80 °C.....	27
Tabela 3.	Oxidação do β -citronelol e do geraniol catalisada por Pd(OAc) ₂ , variando a presença de piridina/K ₂ CO ₃ em <i>N,N</i> -dimetilformamida, conversão ao aldeído de interesse.....	29
Tabela 4.	Equação linear ($\ln([\beta\text{-citronelol}]/[\beta\text{-citronelol}]_0)$ em função do tempo em segundos com os respectivos valores de correlação obtidos através da Figura 11.....	31
Tabela 5.	Oxidação dos álcoois terpênicos a aldeídos, a diferentes concentrações de piridina.....	36

RESUMO

CARARI, Danieli Marcolan, M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2011. **Oxidação de álcoois terpênicos por oxigênio molecular catalisada por Pd(OAc)₂ na presença de bases nitrogenadas e carbonatos.** Orientador: Márcio José da Silva. Coorientadores: Antônio Augusto Neves e Róbson Ricardo Teixeira.

Neste trabalho, o objetivo principal foi avaliar o desempenho catalítico do acetato de paládio(II), em soluções de tolueno contendo bases aniônicas e nitrogenadas, que podem atuar como ligantes e bases exógenas, em reações de oxidação de álcoois terpênicos por oxigênio molecular. Estas reações em fase homogênea permitiram obter seletivamente os derivados oxigenados terpênicos, em processos onde o oxidante é de baixo impacto ambiental. Os efeitos da natureza de diferentes ligantes nitrogenados e bases aniônicas na atividade e seletividade do catalisador foram investigados. Em especial, verificou-se que o sistema Pd(OAc)₂/piridina/K₂CO₃/tolueno/O₂ foi o mais eficiente em promover a oxidação dos substratos estudados, β-citronelol e geraniol, com conversão e seletividade para aldeídos maiores que 90%. Este sistema mostrou-se mais efetivo que sistemas descritos na literatura, também avaliados aqui, como Pd(OAc)₂/piridina/MS3A/tolueno/O₂. Foi também realizado um estudo cinético da reação de oxidação do citronelol catalisada por Pd(OAc)₂/piridina/K₂CO₃ onde a energia de ativação do processo foi determinada. Por outro lado, foi realizada a heterogeneização do catalisador Pd(OAc)₂/piridina suportando-o em K₂CO₃, por meio do processo de impregnação. O processo de síntese mostrou-se simples e eficiente. Todavia, embora o catalisador Pd(OAc)₂/piridina suportado em K₂CO₃ tenha se mostrado ativo e seletivo na conversão os álcoois terpênicos em aldeídos, ocorreram problemas de estabilidade e desativação, não sendo por isto reutilizável.

ABSTRACT

CARARI, Danieli Marcolan, M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, February of 2011. **Terpenic alcohols oxidation by molecular oxygen catalyzed by Pd(OAc)₂ in presence of nitrogen bases and carbonates.** Adviser: Márcio José da Silva. Co-advisers: Antônio Augusto Neves and Róbson Ricardo Teixeira.

The main objective herein was evaluate the catalytic performance of Pd(OAc)₂ in toluene solutions, containing nitrogen and anionic bases, which may act as ligands as well as exogenous base, in oxidation reactions of terpenic alcohols by molecular oxygen. In this system, terpenic alcohols were selectively oxidated in homogeneous phase where the oxidant is of minimal environmental impact. The effects of the nature of different nitrogen ligands and anionic bases in the activity and selectivity of the catalyst were investigated. In particular, it was found that the system Pd(OAc)₂/pyridine/K₂CO₃/toluene/O₂ was the most effective in promoting oxidation of substrates studied, β-citronellol and geraniol, with high conversion and selectivity to aldehydes upper to 90%. This system was more effective than those systems described in literature, and also evaluated here, such as Pd(OAc)₂/pyridine/MS3A/toluene/O₂. It also conducted a kinetic study of citronellol oxidation catalyzed by Pd(OAc)₂/pyridine/K₂CO₃ where the activation energy of the process was determined. On the other hand, heterogeneous reactions were performed through the process of impregnation the Pd(OAc)₂/pyridine catalyst on K₂CO₃ solid support. The synthesis process proved simple and efficient. However, although the catalyst Pd(OAc)₂/pyridine supported in K₂CO₃ has been shown be active and selective in converting the terpenic alcohols to aldehydes, stability and deactivation problems occur and it is not reusable.

1. INTRODUÇÃO

Monoterpenos são matérias primas abundantes, renováveis e de grande ocorrência em diversos países de todo o mundo. Vários de seus derivados oxigenados apresentam propriedades organolépticas atraentes, sendo por esse motivo de grande interesse para as indústrias de fragrâncias e perfumes (PYBUS e SELL, 1999). Além disso, terpenos puros e/ou que possuem centros pró-quirais são particularmente interessantes para uma funcionalização estereosseletiva, sendo assim materiais de partida importantes e potenciais intermediários na síntese de fármacos. O citronelol, por exemplo, é intermediário de síntese de antimaláricos (SNIDER e LU, 1999; TAKACS e JIANG, 2003).

A maioria dos processos químicos industriais envolve compostos de metais como catalisadores e um número crescente de processos catalíticos estão sendo desenvolvidos. As grandes vantagens dos processos catalíticos comparativamente aos não catalíticos são (PARSHALL e ITTEL, 1992).

- i)* a economia, devido às condições mais brandas de reação, o que reduz sensivelmente o custo de construção e operação de uma planta industrial;
- ii)* a maior rapidez;
- iii)* a maior seletividade dos processos, que evitam gastos excessivos para purificar e separar os produtos;
- iv)* a utilização mais racional da matéria prima.

Em contrapartida, a facilidade de recuperação e separação do catalisador heterogêneo do meio reacional são as grandes vantagens da catálise heterogênea (ORO e SOLA, 2000). Na Tabela 1 têm-se as principais características da catálise homogênea e heterogênea.

Tabela 1. Comparação entre algumas características da catálise homogênea e heterogênea (ORO e SOLA, 2000)

	Homogênea	Heterogênea
Condições reacionais	Brandas	Drásticas
Separação dos produtos do meio reacional	Difícil	Fácil
Recuperação do catalisador	Cara	Simples
Estabilidade térmica do catalisador	Baixa	Alta
Tempo de vida do catalisador	Variável	Alta
Atividade	Alta	Variável
Seletividade	Alta	Menor
Resistência ao envenenamento	Variável	Baixa
Determinação de propriedades estereoquímicas e eletrônicas do catalisador	Possível	Muito difícil
Determinação do mecanismo	Frequente	Muito difícil
Problemas de difusão	Baixo	Importantes
Tempo de vida do catalisador	Variável	Alta

Em processos industriais oxidativos, predominam o uso de oxidantes estequiométricos reversíveis, os quais, normalmente, contêm metais tóxicos. O processo Wacker ($\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{LiCl}$), usado na oxidação do etileno, foi um dos primeiros processos catalíticos industrialmente usados em grande escala com o O_2 como oxidante, embora, em fase homogênea (CORNELL e SIGMAN, 2007; NISHIMURA *et al.*, 1999). Por outro lado, similarmente ao que ocorre na indústria de commodities, na indústria de química fina, ambos os processos também são atraentes. Os catalisadores homogêneos devido a sua maior seletividade e brandas condições de reação; os catalisadores heterogêneos, devido a vantagens como a simples recuperação e a possibilidade de reutilização, além do potencial para o uso em reatores contínuos, que os torna mais ambientalmente favoráveis.

Em fase homogênea, o uso do paládio como catalisador é bastante conhecido em diversas reações orgânicas importantes; na forma de complexos em reações de acoplamento, e na forma de sais, nas reações de oxidação de olefinas e álcoois (HENRY, 1980; HEUMANN *et al.*, 1994; TSUJI, 1980; CHOUDHARY *et al.*, 2006). Recentemente, em condições heterogêneas, a aplicação de nano partículas de paládio disperso em polímeros orgânicos tem sido divulgada para a oxidação de álcoois (MANN, 2005). Alguns catalisadores estudados como Pd/C (MALLAT e BAIKER, 1994), Pd-hidrotalcita (NISHIMURA, 2000; KAKIUCHI, 2001), Pd/TiO₂ (CHOI *et al.*, 2003), requerem quantidade expressiva de catalisador e tem baixa atividade catalítica, além de se aplicar a um escopo limitado de substratos.

As reações de oxidação de olefinas catalisadas por sais de paládio tradicionalmente necessitam de reoxidantes para o paládio como benzoquinona ou sais de metais de transição como CuCl₂ ou LiNO₃ (SILVA e GOUSVSKAYA, 2001). Estes oxidantes aumentam a complexidade da reação, reduzem a economia atômica e dificultam a separação dos produtos. Todavia, nas reações de oxidação de álcoois, pode-se constatar recentemente, um aumento significativo do número de reações que empregam oxigênio molecular como oxidante e nenhum cocatalisador para reoxidação do paládio (STAHL, 2004). Tais avanços têm sido obtidos com o emprego de ligantes nitrogenados, que em certas condições de reação, mostraram-se hábeis na estabilização das espécies reduzidas de paládio (STEINHOFF *et al.*, 2004). Deve-se destacar que, devido à sua importância comercial, a oxidação de álcoois catalisada por sais de Pd(II) tem recebido grande atenção, especialmente quando está envolvido oxigênio molecular - oxidante abundante e de baixo custo.

1.1. JUSTIFICATIVA

Industrialmente, grande parte dos produtos oxigenados é obtida através de reações de oxidação de olefinas em fase homogênea por oxidantes estequiométricos reversíveis como sais de cromo e ósmio (SWIFT, 2004), os quais são altamente tóxicos. Por isso, o

desenvolvimento de sistemas catalíticos que empreguem condições oxidantes não poluentes, de baixo custo e abundantes (como o oxigênio molecular) são de grande interesse. Além disso, desenvolver catalisadores heterogêneos ativos nestas reações pode também contribuir significativamente para o avanço da tecnologia de valorização de matéria prima abundante e renovável como álcoois terpênicos.

Um aspecto importante, é que o controle da seletividade é um desafio na oxidação de substratos bi-funcionais, como alcoóis terpênicos. Entretanto, avanços significativos tais como o melhor controle da seletividade de formação de produtos e uma utilização mais racional da matéria prima, podem ser alcançados empregando-se catalisadores de paládio, alvo deste projeto.

Os substratos alvos deste projeto são álcoois terpênicos, cujos produtos de oxidação são importantes para indústrias de agroquímicos, fragrâncias e aromatizantes (Figura 1). Entretanto, estes nem sempre são obtidos em condições simples de reação. Por exemplo, aproximadamente 2000 ton por ano de (R)-citronelal são produzidos por Takasago International Co. (processo Takasago) usando mirceno como material de partida e catalisador de Rh-fosfina (YOJI *et al.*, 2002). O mesmo catalisador também é utilizado na síntese do mentol e do isopulegol (LENARDÃO *et al.*, 2007). Este processo é uma patente usada industrialmente, requer um rígido controle das condições de reação (atmosfera, umidade, temperatura), devido ao ligante fosfina; além do substrato de partida, o mirceno, ser um monoterpeneo não tão abundante.

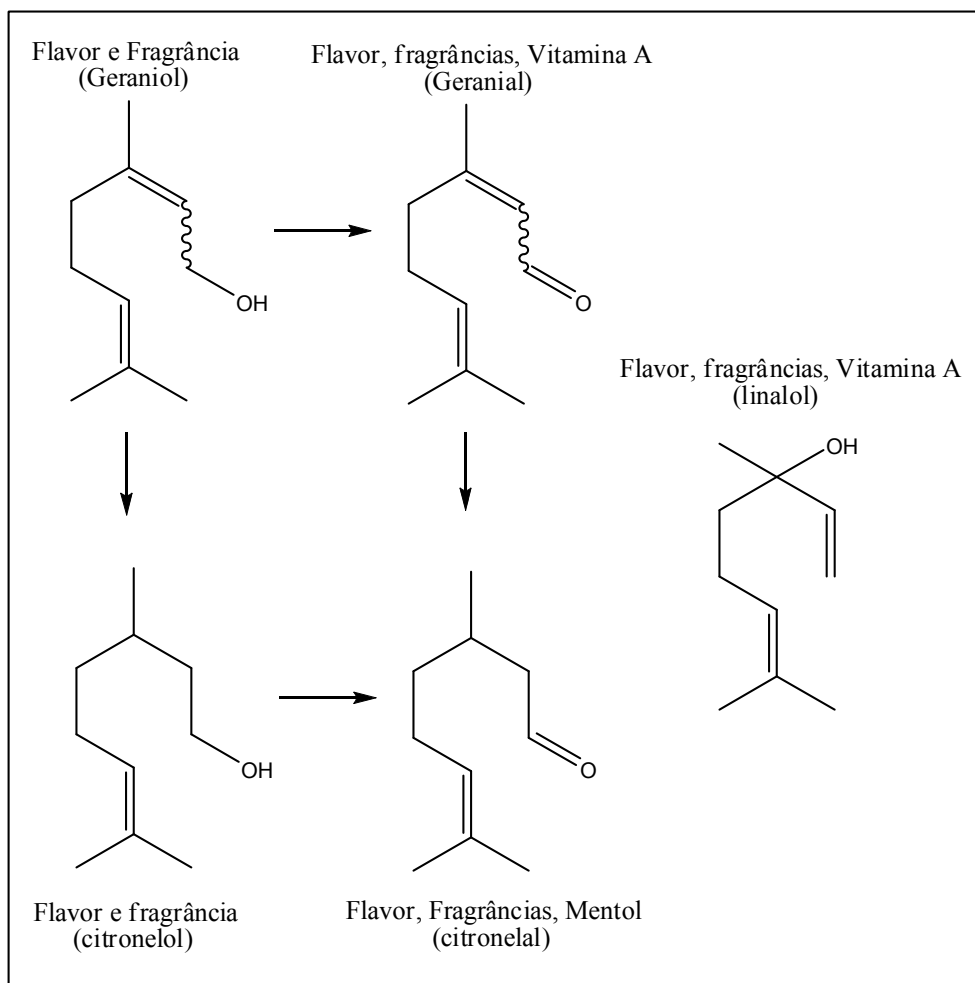


Figura 1. Transformações oxidativas dos principais terpenos (aromatizantes e fragrâncias).

1.2. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver sistemas catalíticos para reações de oxidação de álcoois terpênicos e acetato de paládio(II) como catalisador, utilizando oxigênio molecular como oxidante final. Para isto, foram investigados os efeitos de diversos aditivos (bases aniônicas e ligantes nitrogenados).

1.2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as reações de oxidação dos terpenos catalisadas por acetato de paládio na presença de ligantes nitrogenados (piridina, trietilamina, (-)-esparteína), carbonatos e peneira molecular por métodos cinéticos, com monitoramento por cromatografia gasosa;
- Otimizar as variáveis de reação: natureza do solvente, natureza do substrato, natureza do ligante nitrogenado, adição de bases exógenas, temperatura e tempo de reação para avaliação da reatividade dos diferentes compostos terpênicos e determinar a energia de ativação dos processos homogêneos;
- Preparar catalisadores heterogêneos, pelo método de impregnação e avaliar sua atividade catalítica.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. ÁLCOOIS TERPÊNICOS

Monoterpenos são matérias primas renováveis e de baixo custo, além, de alguns deles como α - pineno e β -pineno serem subprodutos da indústria de celulose. A química das indústrias de fragrâncias e de flavorizantes é essencialmente baseada nestes compostos (BAUER *et al.*, 1997; PYBUS e SELL, 1999). Aldeídos, álcoois e ésteres monoterpênicos quase sempre apresentam propriedades organolépticas interessantes e se constituem nos principais compostos usados na síntese de fragrâncias modernas. O citronelal, derivado do citronelol (Figura 2), pode ser empregado como matéria-prima na síntese de fármacos como a artemisina, um potente agente antimalárico e, também, a (+)-piridoxatina, que é utilizada contra doenças cardiovasculares, além de sua atividade inseticida (LENARDÃO *et al.*, 2007; SNIDER e LU *et al.*, 1994).

Além da sua aplicação na síntese de fragrâncias e flavorizantes, terpenos são importantes para a produção de defensivos agrícolas e compostos biologicamente ativos (BAUER *et al.*, 1997; TROST e FLEMING, 1992; HOSOKAWA e MURAHASJI, 1990).

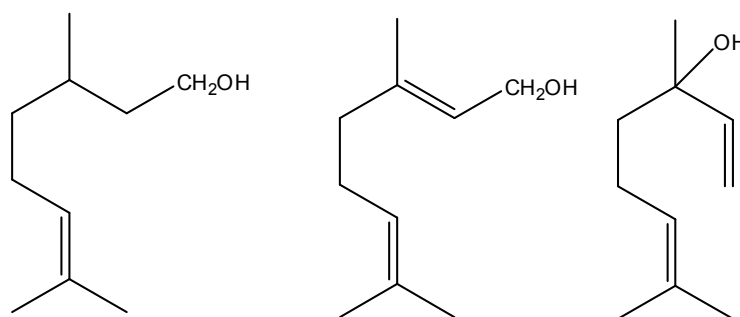
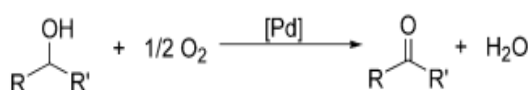


Figura 2. Citronelol, *E*-Geraniol e Linalol respectivamente.

2.2. SISTEMAS OXIDATIVOS DE ÁLCOOIS CATALISADOS POR Pd(II)

Em reações de oxidação de compostos orgânicos, o paládio é capaz de catalisar tanto a incorporação de oxigênio ao substrato oxidável, como a abstração de hidrogênio deste substrato. Na química do paládio, podem ser obtidos efeitos significativos na quimiosseletividade da formação dos produtos com pequenas mudanças nas condições de reação, na estereoquímica e no caráter eletrônico dos ligantes (acceptor/doador), permitindo assim, um razoável controle da distribuição dos produtos.

As reações de álcoois a compostos carbonílicos é uma transformação importante em laboratórios e indústrias químicas, e métodos catalíticos para oxidação aeróbica desses substratos tem recebido considerável atenção. Catalisadores homogêneos de paládio são particularmente efetivos para a oxidação de álcoois (Equação 1), e a equação global inclui dois estados de oxidação do paládio (Figura 3).



(Equação 1) (STAHL, S. S., 2004)

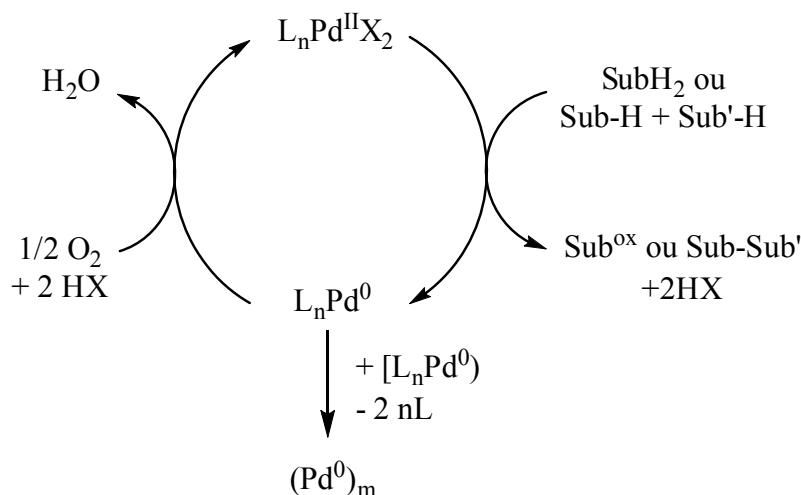


Figura 3. Esquema de ciclo catalítico simplificado de uma reação de oxidação com oxigênio molecular como oxidante do paládio (STAHL, 2004).

A oxidação estequiométrica de álcoois por Pd(II) pode ser atribuída a trabalhos de Berzelius em 1828 (BERZELIUS, 1828), com a oxidação do etanol em solução na presença de KCl e PdCl₂ como catalisador, posteriormente sistemas eficientes de acoplamento catalítico de dioxigênio (3 atm) utilizava misturas de catalisador de paládio, PdCl₂, e de sais de cobre, CuCl₂, em álcool puro como solvente e substrato (LLOYD, 1867). Em 1977, Blackburn e Schwartz reportaram o primeiro exemplo de oxidação de álcoois catalisada por paládio (PdCl₂) submetido a dioxigênio na ausência de cocatalisador. A oxidação aeróbica de álcoois secundários procede com uma mistura de PdCl₂(1%)/NaOAc(5%) em carbonato de etileno a temperatura ambiente (BLACKBURN e SCHWARTZ, 1977, 1978). Ao longo dos próximos 20 anos, relativamente poucos trabalhos nesta área tem sido reportadas. Echavarren e colaboradores descobriram que [Pd(dba)₂](10%)/PPh₃(30%), onde “dba” equivale a dibenzilideno acetona, catalisava a oxidação de álcoois em tolueno sob ar atmosférico (GÓMEZ-BENGOA *et al.*, 1994). Mais tarde, Muzart e colaboradores reportaram a oxidação por PdCl₂ do indanol (51% de rendimento) em hexano com refluxo sob ar atmosférico com catalisador de transferência de fase andôgeno 464 (10%) e Na₂CO₃ (2 equivalentes) (AÏT-MOHAND *et al.*, 1995). Nos últimos cinco anos, o primeiro avanço significativo foi reportado por Peterson e Larock, que empregava o sistema catalítico Pd(OAc)₂(5%)/DMSO(solvente) para a oxidação de álcoois benzílicos e alílicos com oxigênio molecular (1atm) como único oxidante (PETERSON e LAROCK, 1998). Bases aniônicas como NaHCO₃ e K₂CO₃ (2 equiv.) aumentaram significativamente a taxa reacional e o rendimento dos produtos para substratos de álcoois secundários (STAHL, 2004).

Quase simultaneamente ao sistema Pd(OAc)₂/DMSO, Uemura e colaboradores reportaram um sistema mais versátil e operacionalmente simples que consistia em um sistema Pd(OAc)₂(5%)/piridina(20%)/MS3A em tolueno a 80°C que era capaz de oxidar, geralmente com bons rendimentos, álcoois primários, secundários, benzílicos e alílicos (NISHIMURA *et al.*, 1998; NISHIMURA *et al.*, 1999; NISHIMURA *et al.*, 2000). Em 2000, Sheldon e colaboradores reportaram o primeiro exemplo de oxidação de álcoois por dioxigênio em solução aquosa, que consistia do

pré-catalisador [(PhenS)Pd(OAc)₂](0,2-0,5 mol%) que quando dissolvido em água formava um dímero, NaOAc (10%) e pressão do ar de 30 bar a 100°C (BRINK *et al.*, 2000). Concomitantemente, Uemura e colaboradores, suportam Pd(OAc)₂ em hidrotalcita para a oxidação catalítica heterogênea de álcoois, na presença de piridina e tolueno (NISHIMURA *et al.*, 2000). Em 2001, o grupo de Sigman reportou o uso de Pd(OAc)₂ em conjunto com a (-)-esparteína e O₂ resultando em alta enantiosseletividade na oxidação de álcoois secundários, benzílicos e alifáticos em dicloroetano a 60°C (JENSEN *et al.*, 2001). Enquanto Stoltz reportou que Pd(nbd)Cl₂ (nbd = norbornadieno) e (-)-esparteína produziu resultados semelhantes em tolueno (FERREIRA e STOLTZ, 2001). Anos depois, em 2004, o grupo de Stahl oxidou álcoois benzílicos e alílicos em sistema Pd(OAc)₂/DMSO na presença de NaHCO₃ ou K₂CO₃ (SILVA e GOUSVSKAYA, 2001).

Choudhary e colaboradores em 2006 descrevem uma nova série de catalisadores de paládio suportados em sílica para oxidação de aeróbica de álcoois primários e secundários (CHOUDHARY *et al.*, 2006). Em 2008, Buffin descreve o emprego de Pd(II)-biquinolina na oxidação de álcoois benzílicos substituídos na presença de água a altas pressões (BUFFIN *et al.*, 2008). Nesse mesmo ano, Liu oxida diferentes tipos de álcoois à 70°C na ausência de solventes, em sistema Pd(OAc)₂/oxalato de sódio/H₂O₂ (LIU *et al.*, 2008). Em 2010, Yang e colaboradores descrevem a imobilização de paládio em guanidina, altamente ativo e reciclável, catalisando reações de acoplamento de Suzuki (YANG *et al.*, 2010). Assim como Prati e colaboradores, a imobilização de Pd em carvão ativado e em nano tubos de carbono na oxidação de álcool benzílico, na ausência de solvente ou na presença de água (VILLA *et al.*, 2010). Muitos outros trabalhos além dos descritos tem sido desenvolvidos para a catálise homogênea e heterogênea na oxidação de álcoois com oxigênio molecular, ar ou peróxido de hidrogênio, que atuam como oxidantes do paládio e ainda geram subprodutos “limpos”, de baixo impacto ambiental, como a água.

2.3. SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A preparação de catalisadores heterogêneos permite sua aplicação nas reações com a grande vantagem de sua fácil separação do meio reacional e de sua capacidade em ser reciclado. Os reagentes suportados em matrizes sólidas também apresentam maior estabilidade térmica e química. As habilidades destes compostos imobilizados sugerem sua alta aplicabilidade em processos reacionais, com o forte propósito de se aumentar a eficiência das reações e diminuir a quantidade de resíduos e subprodutos durante os processos químicos (PRICE *et al.*, 2000; MACQUARRIE, 1999; MACQUARRIE, 2000). Os suportes também devem apresentar alta área superficial com o objetivo de melhorar a acessibilidade aos sítios ativos destes materiais para que a catálise seja eficaz (PRADO, 2003).

2.3.1. MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO

O método de impregnação é relativamente simples devido às condições mais brandas e a facilidade de preparo do catalisador heterogêneo, entretanto os materiais assim preparados geralmente apresentam estruturas pouco homogêneas. De um modo geral, o método consiste em impregnar um suporte, com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida calcinar, a fim de compor o sal, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte, sendo esta interna e/ou externa.

O suporte pode ser um sólido poroso ou não, estável em relação à solução do catalisador e em relação à temperatura de trabalho, tais como carvão ativo, zeólitas e peneiras moleculares, óxidos metálicos (sílica, alumina, MgO, ZnO, TiO₂, ZrO₂), polímeros entre outros (YIN e LIEBSCHER, 2007). A quantidade de material poderá ser introduzida por uma única impregnação ou por várias (BARBALHO, 2007). A técnica da impregnação, apesar de muito empregada, tem como principal

desvantagem produzir materiais não uniformes, devido à migração durante a evaporação do material que estava dentro do poro para a superfície. A fim de se evitar parcialmente este fenômeno, a secagem deve ser feita a baixa temperatura (CIOLA, 1981).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Todos os reagentes foram adquiridos a partir de fontes comerciais. O sal de paládio Pd(OAc)₂ (acetato de paládio) foi adquirido junto a Sigma-Aldrich e é de grau analítico. Os sais K₂CO₃ anidro (mín. 99,0% m/m, Vetec), Na₂CO₃ anidro (mín. 99,5% m/m, Merck), Cs₂CO₃ (mín. 99,0% m/m, Fluka), CaCO₃ (mín. 98,0% m/m, Nuclear), BaCO₃ (C.P. Backers Analysed), LiCO₃ (Merck) e H₂NCOONH₄ P.A. (Ridel-de Haën AG Seelze-Hannover), foram utilizados como recebidos. Tolueno anidro 99,8% m/m (Sigma-Aldrich), N,N-dimetilformamida (Fisher Scientific Company) e éter etílico P.A. (Vetec) foram utilizados como recebidos. Os ligantes (-)-esparteína 99% m/m (Sigma-Aldrich) e trietilamina (Vetec) foram utilizados como recebidos e, a piridina 99% m/m (Merck) foi utilizada após seca e mantida vedada na presença de pastilhas de KOH.

Os substratos terpênicos β-citronelol (95% m/m, Sigma-Aldrich), geraniol (98% m/m, Sigma-Aldrich) e linalol (97% m/m, Sigma-Aldrich) foram utilizados sem tratamento prévio.

A ativação da peneira molecular 3 Å (8 a 12 mesh, Acros Organics) foi realizada pelo aquecimento da mesma a 400 °C por 4 h e depois mantida por 24 h em estufa a 60 °C. Após ativação, a peneira molecular foi mantida em dessecador e antes de cada experimento foi novamente aquecida a 400 °C por 30 min em mufla.

3.2. CATÁLISE HOMOGÊNEA

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro tri tubulado (50 mL), equipado com septo para amostragem, com agitação magnética e em banho termostaticado, sob atmosfera de oxigênio. Em um experimento típico, foram dissolvidos em tolueno, na temperatura de reação, o acetato de paládio, o ligante nitrogenado; após adicionar o carbonato (insolúvel no sistema) o substrato foi adicionado e a reação iniciada. Nas reações na

presença de peneira molecular, esta foi adicionada à solução após ser ativada, sob as mesmas condições reacionais.

As reações foram monitoradas via análise de alíquotas retiradas periodicamente (a cada 2h) por cromatografia em fase gasosa, em um cromatógrafo a gás (Varian 450), equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar Carbowax 20M (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). As condições de análise foram as seguintes: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C / min; temperatura final de 260 °C; tempo total de análise 22 min; temperatura do injetor de 250 °C; temperatura do detector de 260 °C. As porcentagens de conversão de cada composto nas reações foram estimadas a partir da área dos correspondentes picos cromatográficos comparadas com padrões (citronelal, Sigma-Aldrich, 99% m/m e citral, Sigma-Aldrich, 95% m/m).

Os produtos de reação foram identificados via análise por GC/MS (Espectrômetro de Massas Shimadzu MS-QP 5050A acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu 17A) e por comparação com padrões e banco de dados do equipamento. A seletividade foi determinada por CG pelo desaparecimento do álcool. Condições de análise do CG-EM: condições de CG similares às usadas nas análises de CG. Hélio foi o gás de arraste (fluxo de 1,6 mL min⁻¹). As temperaturas da interface CG-EM e do detector de massas foram 260 °C e 270 °C respectivamente, o qual operou no modo de impacto de elétrons a 70 eV. A varredura de massas foi feita no intervalo de 30-400 *m/z*.

3.2.1. EFEITO DO LIGANTE NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE PENEIRA MOLECULAR.

Acetato de paládio (0,005 molL⁻¹; 0,05 mmols) e o ligante nitrogenado (0,5 molL⁻¹, 5,0 mmols) (piridina, (-)-esparteína ou trietilamina) foram dissolvidos em 10,0 mL de solução de tolueno sob atmosfera de oxigênio; então após adicionar o β -citronelol (0,275 molL⁻¹, 2,75 mmols) a reação foi iniciada. Quando em presença de peneira molecular, esta foi

adicionada à solução após ser ativada. Todas as reações foram realizadas por 8h.

3.2.2. EFEITO DA ADIÇÃO DE CARBONATOS NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE PENEIRAS MOLECULARES

Acetato de paládio ($0,005 \text{ molL}^{-1}$; 0,06 mmol) e piridina ($0,5 \text{ molL}^{-1}$, 6,0 mmol) foram dissolvidos em 12,0 mL de solução de tolueno à 60°C sob atmosfera de oxigênio. A base aniônica adequada, sólida e insolúvel, foi adicionada a 0,3 mmol (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Cs_2CO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , Li_2CO_3 , $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$) e após adicionar o β -citronelol ($0,275 \text{ molL}^{-1}$, 3,3 mmol), iniciou-se a reação. Nas reações em presença de peneira molecular, esta foi adicionada à solução após ser ativada, sob as mesmas condições. Todas as reações foram realizadas por 12h.

3.2.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PIRIDINA NA PRESENÇA DE CARBONATO DE POTÁSSIO

Acetato de paládio ($0,005 \text{ molL}^{-1}$; 0,06 mmol) e piridina (0,0 mmol, 3,0 mmol, 6,0 mmol, 12,0 mmol e 18,0 mmol) foram dissolvidos em 12 mL de solução de tolueno à 80°C sob atmosfera de O_2 . O carbonato de potássio (2,6 mmol), sólido e insolúvel, foi adicionado posteriormente e, por último o β -citronelol ($0,275 \text{ molL}^{-1}$, 3,3 mmol). As reações foram mantidas por 12h.

3.2.4. EFEITO DO SOLVENTE NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE PIRIDINA E CARBONATO

Acetato de paládio ($0,005 \text{ molL}^{-1}$; 0,06 mmol) e piridina (0,0 mmol ; $0,5 \text{ molL}^{-1}$, 6,0 mmol) foram dissolvidos em 12 mL de solução de N,N-dimetilformamida. Posteriormente, carbonato de potássio insolúvel (0,0 equiv.; 2,6 mmol– apenas a 80°C) e o substrato (β -citronelol e geraniol $0,275 \text{ molL}^{-1}$, 3,3 mmol) são adicionados e mantidos sob atmosfera de O_2 por 12h de reação.

3.2.5. EFEITO DA TEMPERATURA: CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Os experimentos foram realizados em banho termostatizado à 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C sob atmosfera de oxigênio. Acetato de paládio (0,005 molL⁻¹; 0,06 mmol), piridina (1,25 molL⁻¹, 15,0 mmol), o β-citronelol (0,275 molL⁻¹, 3,3 mmol) foram dissolvidos em 12,0 mL de solução de tolueno; então, após adicionar carbonato de potássio (2,6 mmol.) a reação foi conduzida por 4h.

No decorrer das reações, a partir de alíquotas retiradas periodicamente (a cada 15 min na primeira hora e depois a cada 1h), foram realizadas análises de cromatografia em fase gasosa em cromatógrafo a gás Varian 450, e calculadas as porcentagens de conversão.

Para o cálculo da energia de ativação foi utilizada a equação linearizada da Lei de Arrhenius (HOUSE, 2007; CARDOSO, 2008).

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{(Equação 2)}$$

A partir desta equação, pode-se construir um gráfico de $\ln K$ versus $1/T$. A inclinação é E/R , onde E é a energia de ativação e R é as constantes dos gases, obtendo-se:

$$y = a + bx \quad \text{(Equação 3)}$$

Sendo:

$$a = \ln A \quad e \quad b = -\frac{E}{R}$$

3.3. CATÁLISE HETEROGÊNEA

3.3.1. PREPARO DO CATALISADOR E TESTE DE LIXIVIAÇÃO

O catalisador Pd(OAc)₂piridina/K₂CO₃ foi obtido segundo procedimento descrito na literatura (NISHIMURA *et al.*, 2000) e consistiu em adicionar acetato de paládio (125,0 mg, 0,557 mmol) em tolueno (30 mL), em balão de 100 mL equipado com agitador magnético, e após solubilização do Pd(OAc)₂, adicionar piridina (110,2 mg, 1,39 mmol) à 80 °C. Formou-se uma suspensão marrom que foi se tornando amarelo-claro. Após a solubilização do sal de paládio, foi adicionado o carbonato de potássio (3,338 g) e mantido em agitação por durante 2h à 80 °C. Após esse tempo, a mistura foi resfriada a -18 °C e mantido assim por 17h. Posteriormente, o sólido foi filtrado e lavado com éter etílico (20 mL x 2) e mantido a temperatura ambiente até evaporação do éter e em seguida seco em estufa à 100 °C por mais 2h. O material resultante foi armazenado em dessecador.

Dois testes de lixiviação foram realizados, onde o primeiro consistia em adicionar o catalisador preparado a um frasco contendo tolueno e mantido a 60 °C e a 80 °C por 20 min. E o segundo teste, consistiu em repetir um experimento conhecido, onde o catalisador era mantido em contato com a solução durante 15 min, filtrado e a reação mantida até 2h com retiradas de alíquotas a cada 15 min e analisadas em cromatógrafo a gás Varian 450.

Em experimento típico para estudos catalíticos consistiu em adicionar o catalisador heterogêneo (372,98 mg), piridina (1,5 molL⁻¹, 18,0 mmol) e o β-citronelol (0,275 molL⁻¹, 3,3 mmol) em 12 mL de solução de tolueno em reator de vidro tri tubulado, equipado com septo para amostragem, banho termostaticado à 80°C, sob atmosfera de oxigênio mantido por 12h.

3.3.2. RECUPERAÇÃO E RECICLO

Ao final da reação, a solução foi filtrada e o catalisador sólido retirado, lavado com éter etílico, seco ao ar e posteriormente seco em estufa à 80°C até massa constante. O reciclo consistiu em repetir a reação descrita anteriormente, para a recuperação, com o catalisador recuperado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ASPECTOS GERAIS

Este trabalho visou desenvolver catalisadores de paládio que promovessem a oxidação de álcoois terpênicos por dióxigênio em fase homogênea e heterogênea. Entretanto, reações catalisadas por paládio(II) têm como principal inconveniente a formação de paládio(0), o qual uma vez formado, geralmente cessa a reação e, dificulta a reutilização do mesmo quando se trata de catálise heterogênea.

Uemura e colaboradores (NISHIMURA *et al.*, 1998; NISHIMURA *et al.*, 1999; NISHIMURA *et al.*, 2000) desenvolveram o sistema Pd(II)/piridina/peneira molecular o qual se mostrou ativo na oxidação de álcoois alílicos e aromáticos. Nós propusemos uma modificação neste sistema: o uso de carbonatos em substituição a peneira molecular de 3Å. Além disso, investigamos a eficiência de outros ligantes nitrogenados e de outros solventes nestas reações.

4.2. CATÁLISE HOMOGÊNEA

A oxidação do álcool β -citronelol foi realizada preliminarmente na presença apenas de piridina e do catalisador em solução de tolueno, à 60 °C sob atmosfera de oxigênio. O resultado está na Figura 4.

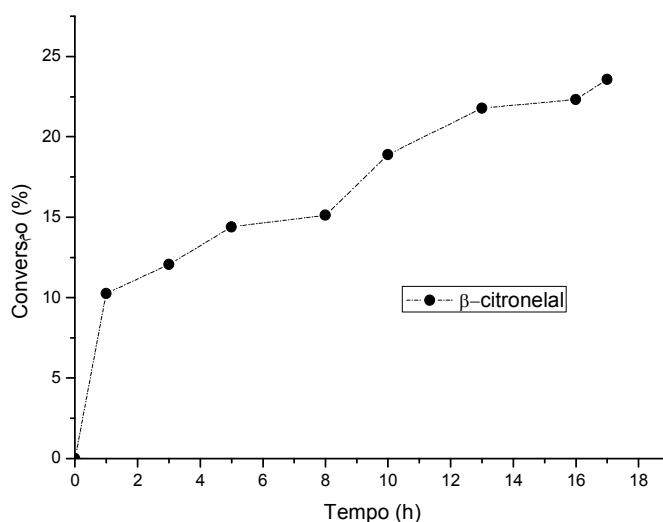


Figura 4. Oxidação catalítica do β -citronelol na presença de Pd(II)/piridina.

^a Condições: [substrato] = 2,75 mmol; [piridina] = 1,25 mmol; [Pd(OAc)₂] = 0,05 mmol; 10 mL de solução de tolueno, O₂ (0,10 MPa), 60 °C, 17h.

Sob as condições empregadas, longos tempos de reação superiores à 10h foram necessários para a conversão de parte do substrato no aldeído correspondente (Figura 4). Pode-se observar que a conversão do álcool em produtos de oxidação, após 17h de reação, foi de cerca de 25%, com seletividade para o aldeído de interesse (β -citronelal) superior a 90%. A seletividade do sistema na obtenção de aldeídos foi um indicativo da eficiência do catalisador. Além disso, a ausência de formação de “negro de paládio” demonstrou ser este um sistema catalítico promissor para ser usado sob pressão atmosférica de O₂. Todavia, sua atividade mostrou-se baixa e somente 25% de conversão foi obtida ao fim da reação. Assim, a fim de melhorar a conversão, novos experimentos, sob novas condições, foram realizados e serão descritos adiante.

4.2.1. EFEITO DO LIGANTE NITROGENADO NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE PENEIRA MOLECULAR

Sob as condições de reação estudadas, observou-se que a estabilidade do catalisador, Pd(II), é um fator importante para a eficiência

das mesmas, na ausência de oxidante reversível. Dados da literatura sugerem que a presença de ligantes nitrogenados apropriados consegue evitar a formação de espécies reduzidas de Pd(0), permitindo sua oxidação direta pelo oxigênio molecular. Deste modo, foi investigado o efeito dos ligantes piridina, trietilamina e (-)-esparteína (Figura 5) sobre a estabilidade do catalisador de Pd(II).

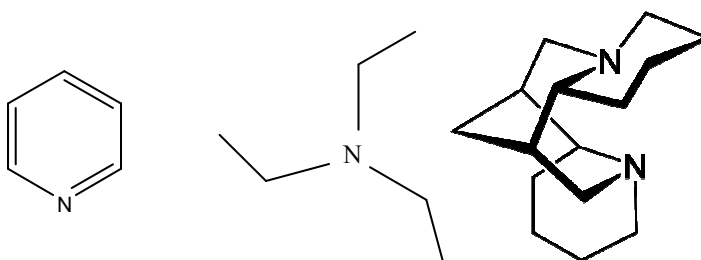


Figura 5. Ligantes nitrogenados avaliados: piridina, trietilamina e (-)-esparteína, respectivamente.

De fato, pode-se observar a ausência de qualquer aglomerado de Pd(0) durante as oito horas de reação em presença destes ligantes nitrogenados. Essa estabilidade está relacionada com a habilidade de doação dos pares de elétrons dos átomos de nitrogênio dos ligantes para o metal, estabilizando-o. A maior estabilidade, em geral, é seguida por uma maior conversão e, o ideal é que a seletividade da reação não seja comprometida, como foi observado para o caso do β -citronelol (> 90%) (Figura 6).

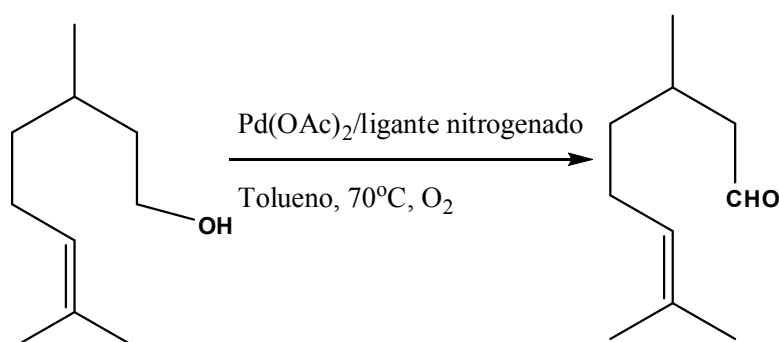


Figura 6. Oxidação do β -citronelol por dioxigênio catalisada por Pd(II) na presença de ligante nitrogenado.

No gráfico da Figura 7A pode-se observar que uma maior conversão (ca. 35%) foi alcançada na presença de trietilamina. Isto pode estar

relacionado com a habilidade de doação de densidade eletrônica dos grupos etil, disponibilizando, em maior extensão, os pares de elétrons do nitrogênio. Efeito semelhante foi observado na oxidação de álcoois benzílicos (SCHULTZ *et al.*, 2002). Em contrapartida, o ligante (-)-esparteína foi o menos efetivo (conversão ca. 10%), o que pode ser atribuído ao maior impedimento estereoquímico ao redor do átomo de nitrogênio. Como na piridina este efeito de impedimento está ausente, o par de elétrons pode estar mais disponível, uma vez que este não está em ressonância com os elétrons do anel benzênico. Conseqüentemente, comparando os dados de conversão obtemos uma conversão máxima de ca.25%, menor que na presença de trietilamina.

Outro fator importante que ajuda a elucidar o efeito desses ligantes é a basicidade dos mesmos. Espera-se que a base nitrogenada possa atuar na desprotonação do intermediário paládio(II)-alcóxido, normalmente envolvido nessas reações (CORNELL e SIGMAN, 2006). Caso este ligante, ou base exógena, não seja suficientemente básico, a desprotonação deste intermediário pode ser desfavorecida e reduzir a atividade catalítica. Esta hipótese tem sido observada em reações catalisadas por PdCl₂/esparteína, onde o ligante aniônico, cloreto, não é suficientemente básico e assim uma base exógena deve ser adicionada à reação de oxidação do álcool (CORNELL e SIGMAN, 2006). Nossos resultados sugerem que o efeito exógeno está diretamente relacionado à basicidade do ligante. Os valores de pK_b extraídos da literatura para as bases são: esparteína (>11,8) (NEUMANN *et al.*, 1983), piridina (8,75) e trietilamina (3,35) (LIDE, 1999-2000). Estes valores estão de acordo com a maior conversão do álcool na presença de trietilamina.

Contrariamente (Figura 7B), o ligante trietilamina foi menos efetivo do que a piridina. Isso pode estar relacionado com a função da peneira molecular. Há controvérsias na literatura sobre o papel das peneiras moleculares. Inicialmente, propôs-se que peneiras moleculares atuariam facilitando o desproporcionamento do H₂O₂ (NISHIMURA *et al.*, 1999) (Equação 4), que por sua vez poderia inibir a formação de um provável intermediário alcóxi-paládio, o que desfavoreceria a reação. Entretanto, recentemente foi proposto que elas podem estar atuando contrariamente,

inibindo a decomposição do H₂O₂, o qual por sua vez, poderia atuar em outra etapa importante da reação (STEINHOFF *et al.*, 2006). Além disso, neste trabalho foi proposto que as peneiras moleculares serviriam como base de Brønsted aumentando a conversão e também como suporte heterogêneo prevenindo a formação de aglomerados de paládio (STEINHOFF *et al.*, 2006).



Postulou-se que, como o ligante piridina é menos volumoso que os demais (trietilamina e (-)-esparteína), a interação do complexo metal-ligante nitrogenado com o suporte (MS3A) é favorecida e, conseqüentemente, maiores conversões à aldeído são alcançadas (*ca.*70%), sem comprometer a seletividade. Além disso, a atuação como base exógena da piridina no sistema catalítico já foi avaliada anteriormente. Embora os resultados aqui obtidos estejam de acordo com dados da literatura (NISHIMURA e UEMURA, 2000), deve-se ressaltar que a quantidade empregada do catalisador é inferior (1,8 mol% ao invés de 5,0 mol%) e a temperatura também (70 °C ao invés de 80 °C).

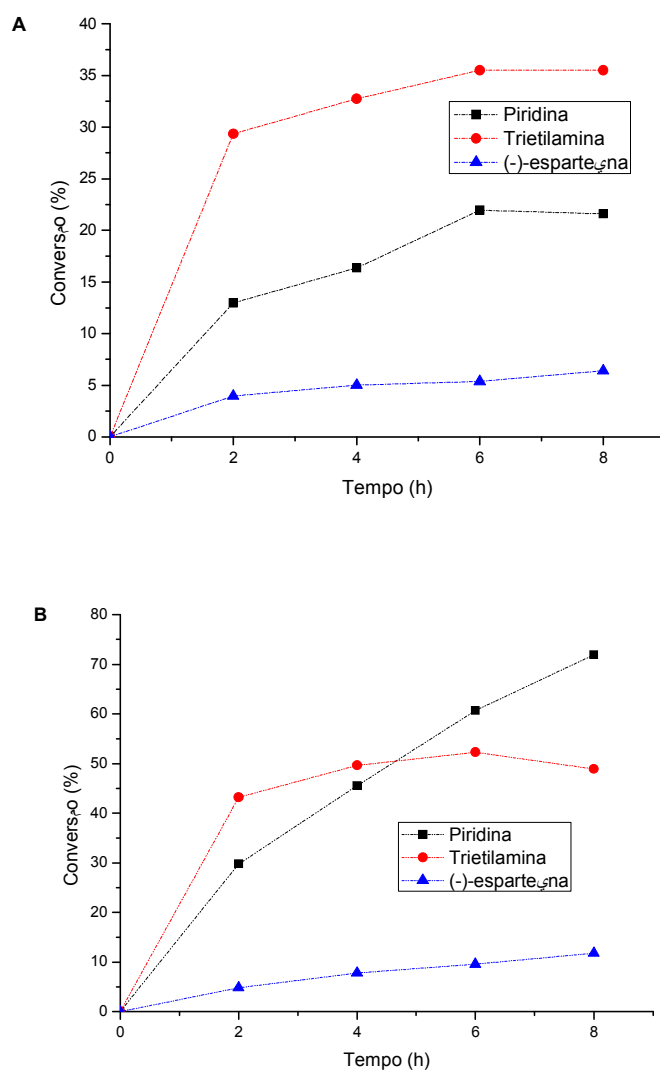


Figura 7. Efeito dos ligantes piridina, (-)-esparteína e trietilamina, na ausência (A) e presença (B) de peneira molecular, na oxidação do β -citronelol. Condições: [substrato] = 2,75 mmol; [piridina] = 5,0 mmol; [Pd(OAc)₂] = 0,05 mmol; 10 mL de solução de tolueno, O₂ (0,10 MPa), 70 °C, 8h, ^B MS3A.

4.2.2. EFEITO DA ADIÇÃO DE CARBONATOS NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE PENEIRA MOLECULAR

A adição de uma base aniônica, os carbonatos, tem se mostrado eficiente em diferentes sistemas catalíticos, como foi observado por Stoltz (BAGDANOFF *et al.*, 2003) na resolução cinética oxidativa de álcoois secundários catalisada por Pd(nbd)Cl₂/(-)-esparteína utilizando carbonato de céσιο (1 equiv.) e por Larock (PETERSON e LAROCK, 1998) na

oxidação de álcoois alílicos primários e secundários e, benzílicos catalisado por Pd(OAc)₂/DMSO na presença de NaHCO₃, KHCO₃, Na₂CO₃ e K₂CO₃ (2 equiv.).

Deste modo, buscou-se empregar carbonatos como bases aniônicas no sistema Pd(OAc)₂/piridina, onde as bases utilizadas teriam principalmente uma atuação exógena na reação. Na Figura 8A, pode-se observar que os carbonatos de cério e de potássio foram os mais efetivos na conversão do β-citronelol (ca. 60% e ca. 90%, respectivamente) e, o carbonato de potássio, mais eficiente do que as peneiras moleculares (Figura 7B e 8B).

Similarmente as peneiras moleculares, os carbonatos avaliados são insolúveis e podem atuar como suporte heterogêneo para a reação, além de poder atuar como base de Brønsted auxiliando a desprotonação do intermediário paládio-hidreto ou até mesmo antes, na β-eliminação. Possivelmente, o carbonato também pode atuar capturando água do meio reacional. Entretanto este efeito não foi observado para todos os sais, o que sugere que cátions volumosos, com maior caráter iônico, como K⁺ e Cs⁺ favorecem mais a reação.

No entanto, contrariando o que era esperado (Figura 8B), a adição de peneira molecular não favoreceu as reações com carbonato de potássio e cério, apesar de ter aumentado ligeiramente a conversão à aldeído na presença de carbonato de sódio. Logo, aparentemente, não se pôde considerar um sinergismo entre a MS3A e os carbonatos avaliados.

Assim, o sistema com K₂CO₃ possibilitou excelentes conversões, principalmente, na ausência de peneiras moleculares e a uma quantidade bastante inferior a literatura, 0,3 mmol. Posteriormente, utilizaremos 2,6 mmol de carbonato por ter sido usado essa quantidade para a impregnação do paládio, além disso, o volume da solução passa a ser de 12 mL uma vez que há necessidade de retirar alíquotas por 12h. Mesmo aumentando a massa de carbonato, pode-se verificar que esta ainda se mantém bastante inferior a literatura.

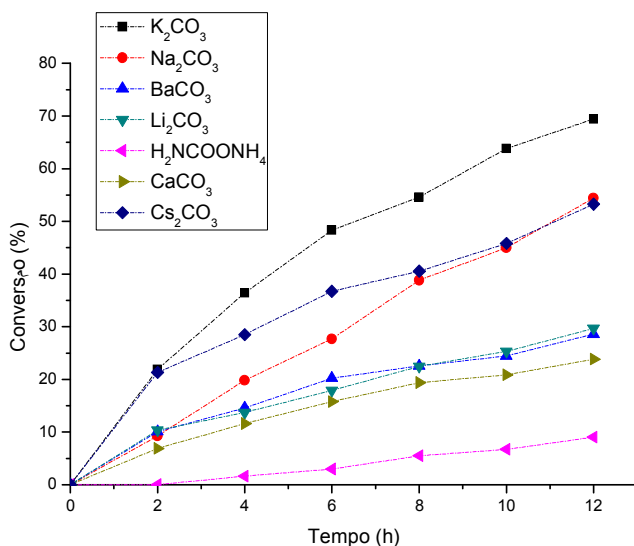
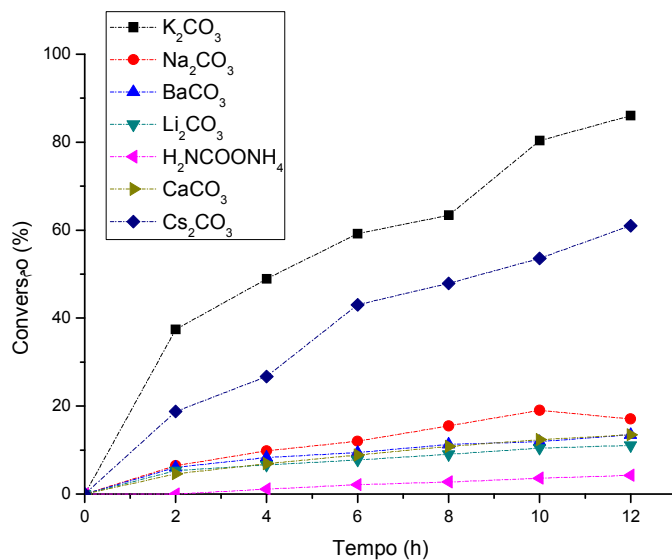


Figura 8. Efeito da adição de carbonatos, na ausência (A) e presença (B) de peneira molecular, na oxidação do β -citronelol.

Condições: [substrato]=3,3 mmol; [piridina]=6,0 mmol; [Pd(OAc)₂]=0,06 mmol; [base aniônica]= 0,3 mmol; ^B MS3A, 60 °C, O₂ (0,10 MPa), 12 ml de solução de tolueno.

4.2.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PIRIDINA NA PRESENÇA DE CARBONATO DE POTÁSSIO

Uma vez que a piridina foi o ligante mais efetivo para o sistema, foi necessário um estudo onde se alcançaria um ótimo de concentração da mesma em que haveria a estabilização das espécies de Pd(II), evitando a

formação de “negro de paládio”. Primeiramente, foram realizados quatro experimentos a fim de encontrar uma temperatura onde a conversão fosse ótima e, esta foi obtida a 80°C (Tabela 3).

Tabela 2. Oxidação catalítica do β -citronelol e do geraniol a 60 °C e 80 °C^a

Substrato	T = 60 °C		T = 80 °C	
	Conversão	Seletividade	Conversão	Seletividade
	(%)	(%)	(%)	(%)
β -citronelol	54,6	>98	85,2	>98
geraniol	54,0	>97	84,8	>97

^a Condições: [substrato] = 3,3 mmol; piridina = 6,0 mmol; Pd(OAc)₂ = 0,06 mmol, K₂CO₃ = 2,6 mmol; 12 mL de solução de tolueno, O₂ (0,10 MPa), 8h de reação. ^b Cromatograma em Anexo.

Como era esperado, o linalol que é um álcool terciário, não sofreu oxidação nem mesmo na dupla ligação, o que demonstra a quimiosseletividade do sistema, ou seja, oxidar apenas a hidroxila.

A partir da análise da Tabela 2, é verificado que com o aumento da temperatura, aumenta-se a energia cinética das moléculas e conseqüentemente os choques entre elas são favorecidos, aumentando o número de moléculas com energia suficiente para serem transformadas em produtos. Assim, foram realizados experimentos variando a concentração de piridina na temperatura de 80°C (Figura 9) nas concentrações de 0,0; 3,0; 6,0; 12,0 e 18,0 mmol na presença de carbonato de potássio, uma vez que há significativa contribuição deste para a conversão dos álcoois como foi descrito anteriormente (Figura 8).

De acordo com dados da literatura (MUZART, 2003), um excesso de piridina poderia inibir a reação. Entretanto, nas concentrações estudadas isso não foi verificado; houve apenas um ligeiro decréscimo na conversão com a adição de 18,0 mmol de piridina. No entanto, para valores de concentração inferiores a 6,0 mmol de piridina, houve a formação de Pd(0) em poucos minutos. Dessa forma, concentrações de piridina entre 12,0 e 18,0 mmol seriam ideais em estabilizar as espécies de Pd(II) assim como obter boas conversões do substrato.

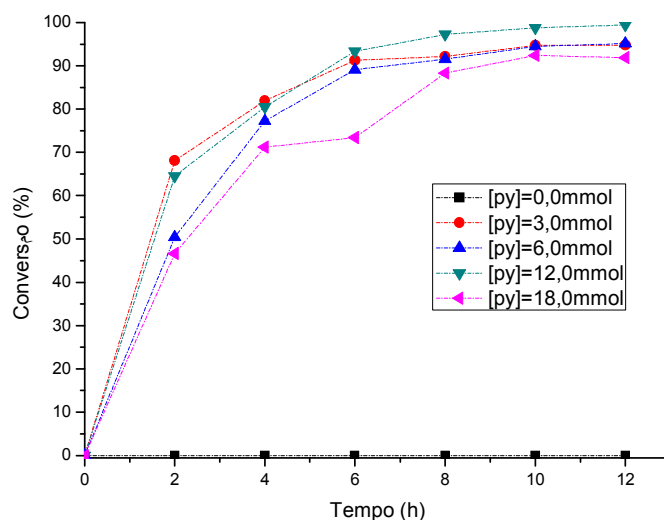


Figura 9. Oxidação do β -citronelol catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ a diferentes concentrações de piridina. Condições: [substrato]=3,3 mmol; $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]=0,06$ mmol; $[\text{K}_2\text{CO}_3]=2,6$ mmol; 80°C , O_2 (0,10 MPa), 12 ml de solução de tolueno.

4.2.4. EFEITO DO SOLVENTE NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE PIRIDINA E CARBONATO

Após realizar experimentos com tolueno como solvente e piridina como ligante nitrogenado, propôs-se que poderia haver um composto que fosse ao mesmo tempo solvente e ligante, e assim experimentou-se utilizar a *N,N*-dimetilformamida (Figura 10). Os resultados estão descritos na Tabela 3.

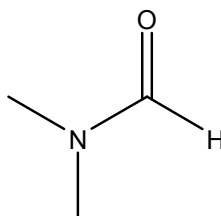


Figura 10. Solvente: *N,N*-dimetilformamida.

Tabela 3. Oxidação do β -citronelol e do geraniol catalisada por Pd(OAc)₂, variando a presença de piridina/K₂CO₃ em *N,N*-dimetilformamida, conversão ao aldeído de interesse

Substrato	T = 60 °C		T = 80 °C		Conv. (%) ^c	Conv. (%) ^d
	Conv. (%) ^a	Conv. (%) ^b	Conv. (%) ^a	Conv. (%) ^b		
β-citronelol	2,6	2,9	13,0	6,7	25,2	1,6
Geraniol	3,6	2,8	11,7	8,9	4,4	< 0,2

Condições: [substrato]=3,3 mmol; [Pd(OAc)₂]=0,06 mmol; [piridina]=6,0 mmol; [K₂CO₃]=2,6 mmol; 12 ml de solução de *N,N*-dimetilformamida. ^a Presença de piridina; ^b Ausência de piridina; ^c Presença de K₂CO₃ e piridina à 80 °C; ^d Presença de K₂CO₃ à 80 °C, 12h. ^e Cromatograma em Anexo.

Como foram observados, os resultados foram bastante inferiores quando comparados aos anteriores com tolueno e piridina. Embora o ligante bi dentado seja eficiente em estabilizar as espécies de Pd(II) impedindo a formação de Pd(0), nas condições estudadas, ele estaria bloqueando o paládio o que pôde ser concluído pelos baixos resultados de conversão. Percebeu-se também, que há a necessidade de piridina mesmo em *N,N*-dimetilformamida para que as conversões fossem melhores. Isso pode ser atribuído à atuação exógena desta base, a piridina.

Outro resultado interessante, foi que mesmo na presença de carbonato e piridina, as conversões à aldeído também foram muito inferiores. Assim, este experimento sugere o uso de solventes fracamente coordenantes.

4.2.5. EFEITO DA TEMPERATURA: MEDIDA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

O aumentando da temperatura em uma reação deve sempre aumentar a energia cinética média das moléculas dos reagentes. Dessa forma, o esperado é que o número de choques intermoleculares aumente, o que faz com que um número maior de moléculas possa adquirir energia suficiente para se converter em produtos, vencendo a barreira energética

da reação. A esta barreira denomina-se Energia de Ativação (EA). Reações com baixos valores de EA devem ser mais sensíveis a pequenas variações de temperatura. Neste ponto, nosso interesse é avaliarmos o efeito da temperatura na reação e conseqüentemente determinar sua EA. Reações de oxidação do β -citronelol foram realizadas a 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C.

Comparando as temperaturas estudadas com o resultado em conversão a aldeído, pôde-se concluir, concordando com a literatura, que o aumento da temperatura proporcionou um aumento na conversão (Figura 11). Observa-se que à menor temperatura o máximo de conversão não alcança 5% mesmo em 4h de reação. Entretanto, à maior temperatura, alcançou-se cerca de 80% de conversão em 4h. Assim, conclui-se que a temperatura ótima para as reações de oxidação, considerando nenhuma formação de Pd(0) é 80 °C.

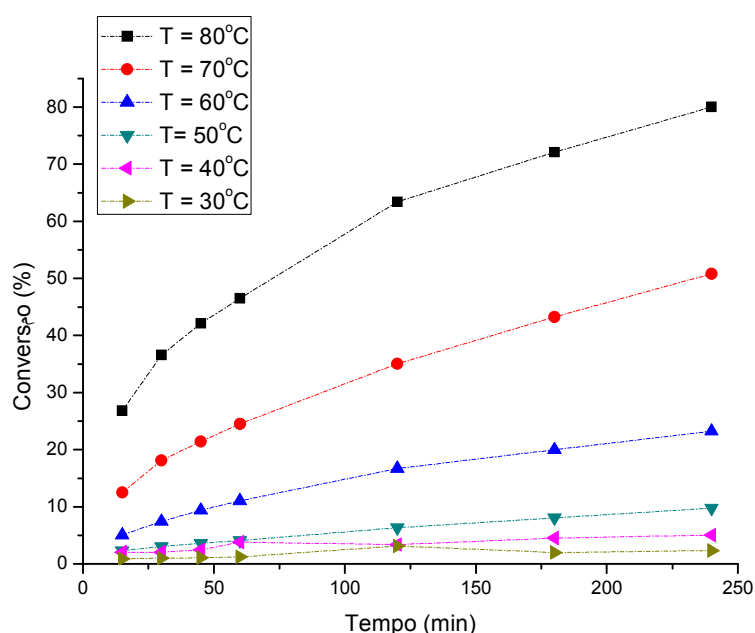


Figura 11. Oxidação do β -citronelol catalisada por Pd(OAc)₂/

piridina/K₂CO₃ a diferentes temperaturas. Condições: [substrato]=3,3 mmol; [Pd(OAc)₂]=0,06 mmol; [piridina]= 15,0 mmol; [K₂CO₃]=2,6 mmol; O₂ (0,10 MPa), 12 ml de solução de tolueno. ^b Cromatograma em Anexo.

Com o intuito de calcular a energia de ativação da reação de oxidação primeiramente construiu-se um gráfico para determinar a ordem da reação. É sabido que a velocidade dessa reação depende apenas da

concentração do álcool, uma vez que o dióxigênio se encontrava em excesso. A Figura 12 demonstra que a reação é de primeira ordem.

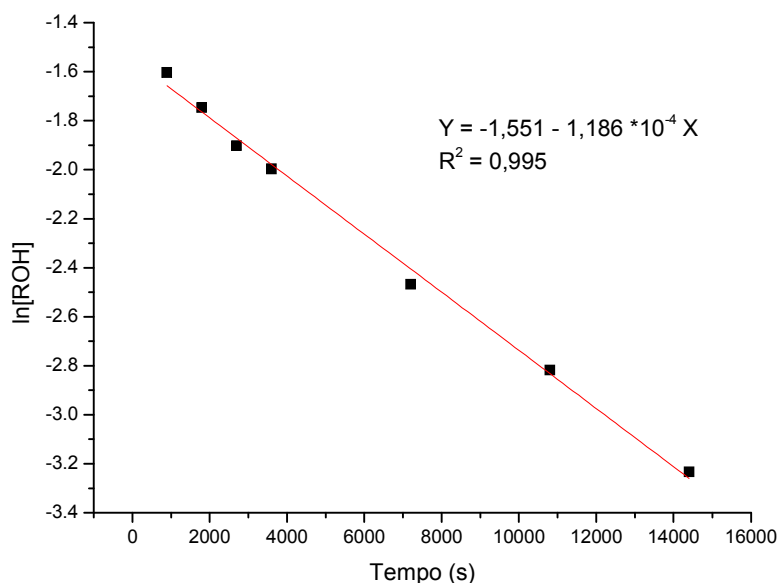


Figura 12. Gráfico de $\ln[\beta\text{-citronelol}]$ versus tempo para determinação da ordem da reação (experimento realizado a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A partir daí, construíram-se gráficos em função de $\ln([\beta\text{-citronelol}]/[\beta\text{-citronelol}]_0)$ e da temperatura a fim de encontrar os valores da constante de velocidade (Tabela 4). Esse resultado é necessário para a construção do gráfico de $\ln K$ por $1/T$ (Kelvin) (Figura 13).

Tabela 4. Equação linear ($\ln([\beta\text{-citronelol}]/[\beta\text{-citronelol}]_0)$) em função do tempo em segundos com os respectivos valores de correlação obtidos através da Figura 11.

$T/(^{\circ}\text{C})$	Valores de K^a (1/s)	Regressão Linear $\ln([\beta\text{-citronelol}]/[\beta\text{-citronelol}]_0) =$	R^2
30	$1,235 \cdot 10^{-6}$	$-0,00788 - 1,235 \cdot 10^{-6} X$	0,978
40	$6,635 \cdot 10^{-6}$	$-0,0114 - 6,635 \cdot 10^{-6} X$	0,683
50	$6,730 \cdot 10^{-6}$	$-0,0184 - 6,730 \cdot 10^{-6} X$	0,990
60	$2,436 \cdot 10^{-5}$	$-0,0316 - 2,436 \cdot 10^{-5} X$	0,992
70	$5,384 \cdot 10^{-5}$	$-0,093 - 5,384 \cdot 10^{-5} X$	0,975
80	$1,484 \cdot 10^{-4}$	$-1,478 - 1,484 \cdot 10^{-4} X$	0,986

^a Constante de velocidade da reação de oxidação em cada temperatura.

De acordo com os resultados da Tabela 4, pode-se notar que a 40 °C, os dados não se ajustaram bem a regressão linear ($R^2 = 0,683$) e, portanto, esse resultado foi descartado na construção do gráfico da Figura 13.

Por outro lado, os elevados coeficientes de correlação sugerem a linearidade das curvas obtidas; assim conclui-se que a reação é de primeira ordem em relação a concentração do substrato.

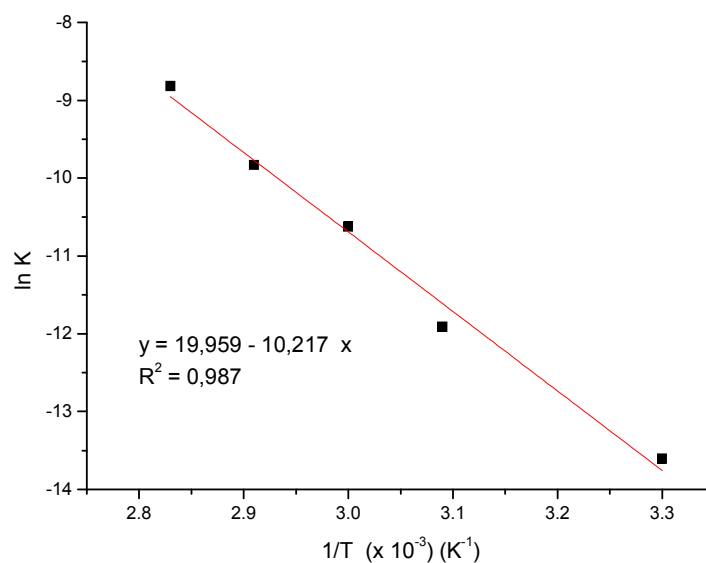


Figura 13. Influência da temperatura na reação de oxidação catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{piridina}/\text{K}_2\text{CO}_3$. (equação de Arrhenius).

Como descrito na literatura e em **3.2.5**, a inclinação da reta corresponde a $-E/R$, assim pode-se determinar o valor da energia de ativação E , o qual foi de 84,94 J/mol. Experimentos visando avaliar a EA do sistema catalítico Uemura ($\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{piridina}/\text{MS3A}$) (NISHIMURA *et al.*, 1998; NISHIMURA *et al.*, 1999; NISHIMURA *et al.*, 2000) encontram-se em andamento.

4.2.6. CICLO CATALÍTICO

Estudos cinéticos (STAHL, 2004) permitiram propor o mecanismo para a oxidação de álcoois, onde, primeiramente, há formação do

complexo quadrático $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{L}_2$ (L = ligante nitrogenado) *in situ*, dando origem ao intermediário (2) (NISHIMURA *et al.*, 1998; NISHIMURA *et al.*, 1999; NISHIMURA *et al.*, 2000; NISHIMURA e UEMURA, 2000) (Figura 14). Posteriormente ocorre a formação do aduto entre o complexo quadrático e o álcool, nesse caso o β -citronelol, provavelmente via ligação de hidrogênio (intermediário (3)), com posterior eliminação de HOAc para a formação do intermediário (4) Pd(II)-alcóxido. Nesta etapa o acetato coordenado pode atuar como base interna, ou como vimos uma base exógena se presente no sistema poderia também realizar tal etapa de desprotonação. Em seguida, a dissociação reversível do ligante gerando um intermediário tri coordenado com consequente β -eliminação de hidreto formando o aldeído (β -citronelal) e espécie de paládio-hidreto (intermediário 5).

Diferentes propostas têm sido discutidas para explicar a recuperação do paládio pelo oxigênio molecular (GLIGORICH e SIGMAN, 2009). A oxigenação do intermediário Pd(II)-hidreto por eliminação redutiva de HOAc geralmente é sugerida em ciclos catalíticos tradicionais Pd(II)/Pd(0). Esta espécie de paládio reduzida pode ser oxidada a $\text{L}_n\text{Pd}(\text{II})\text{X}_2$ na presença de 2 equiv. de HX (X = OAc) (KONNICK *et al.*, 2004). Entretanto, a abstração do átomo de hidrogênio pode ocorrer sem a formação de espécies de Pd(0), o que resultaria na conversão direta do Pd(II)-hidreto em espécies de Pd(II)-hidro peróxidos (intermediário (6)) (POPP e STAHL, 2007). Estas espécies podem ser formadas via inserção direta do dioxigênio na ligação Pd(II)-hidreto (KONNICK *et al.*, 2004) (como foi sugerido na Figura 14), ou também por etapas sucessivas onde provavelmente haveria um intermediário $\text{L}_n\text{Pd}(0)$. Em ambas as situações, há necessidade de HX a fim de eliminar H_2O_2 resultando na espécie ativa $\text{L}_2\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (intermediário (2)) (POPP e STAHL, 2007), fechando o ciclo catalítico.

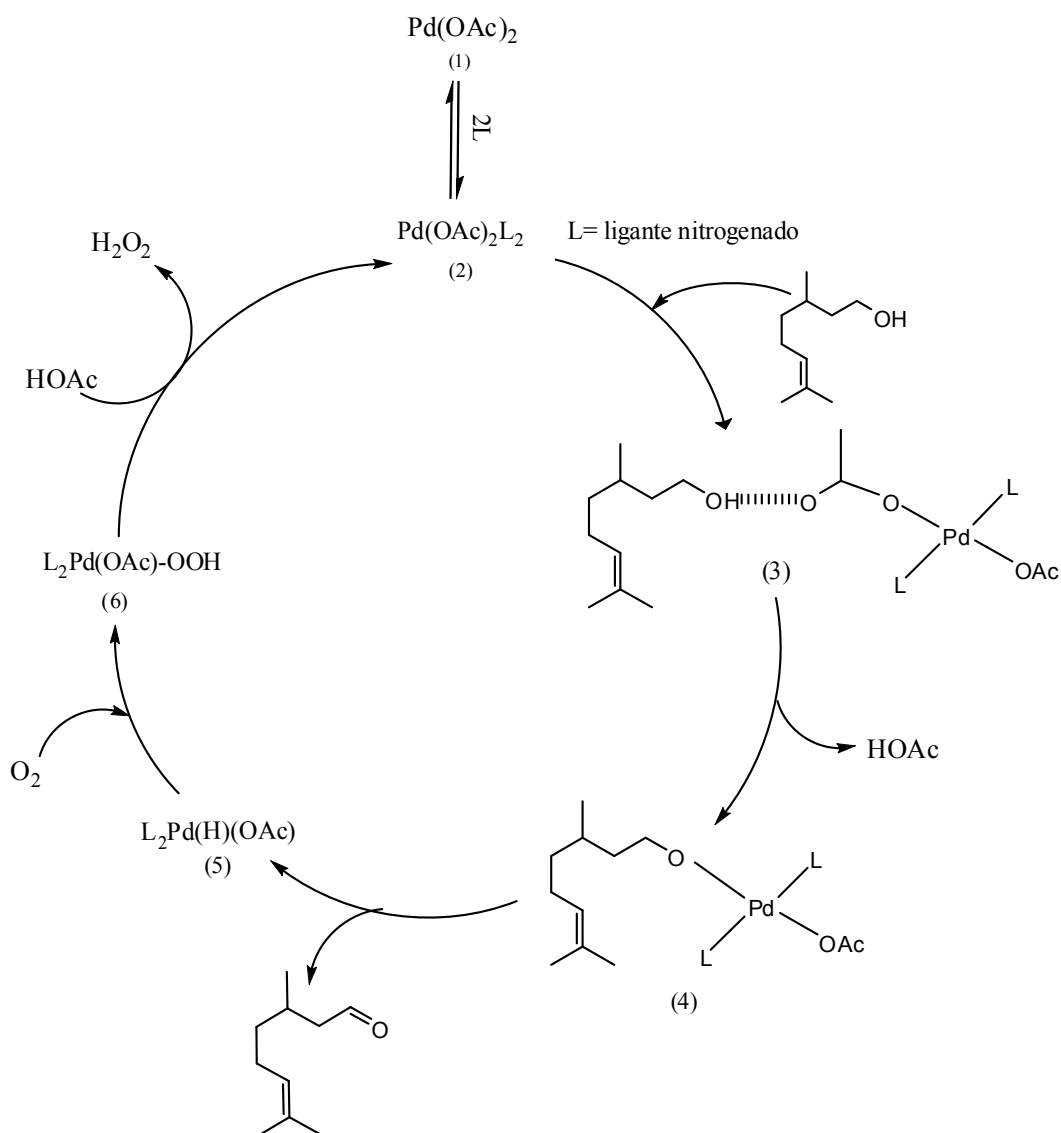


Figura 14. Ciclo catalítico possível para a oxidação do β-citronelol catalisada por Pd(OAc)₂/ligante na presença de oxigênio molecular.

4.3. CATÁLISE HETEROGÊNEA

4.3.1. ATIVIDADE CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

Embora a catálise homogênea apresente grandes vantagens como a seletividade, atividade, condições brandas de reação e esteja em crescente desenvolvimento, a catálise heterogênea ainda é predominante, principalmente, do ponto de vista industrial. Assim, uma vez realizados experimentos homogêneos do sistema catalítico Pd(OAc)₂/piridina/K₂CO₃

para a oxidação de álcoois terpênicos e, alcançados excelentes resultados, buscou-se uma versão heterogênea para o mesmo.

A Figura 15 demonstra que o catalisador preparado como descrito em 3.3.1, mostrou-se eficiente na oxidação dos álcoois β -citronelol e geraniol. Novamente, a ausência de qualquer produto a partir do linalol, representa a seletividade do sistema em oxidar apenas o álcool sem promover reações laterais. Embora as conversões não se mostrassem excelentes (ca. 34%), o formato do gráfico, quase linear, sugere que com um aumento no tempo de reação, a conversão poderia alcançar valores ainda maiores. Outra modificação no sistema poderia ser o aumento da temperatura, que aumentaria a velocidade da reação e possivelmente, a conversão, como ocorreu no sistema homogêneo.

Diante disso, buscou-se modificar esse sistema a fim de alcançar excelentes conversões e a estabilização das espécies de paládio, sem perder a alta seletividade a aldeído (ca.99% para o β -citronelol e ca.95% para o geraniol).

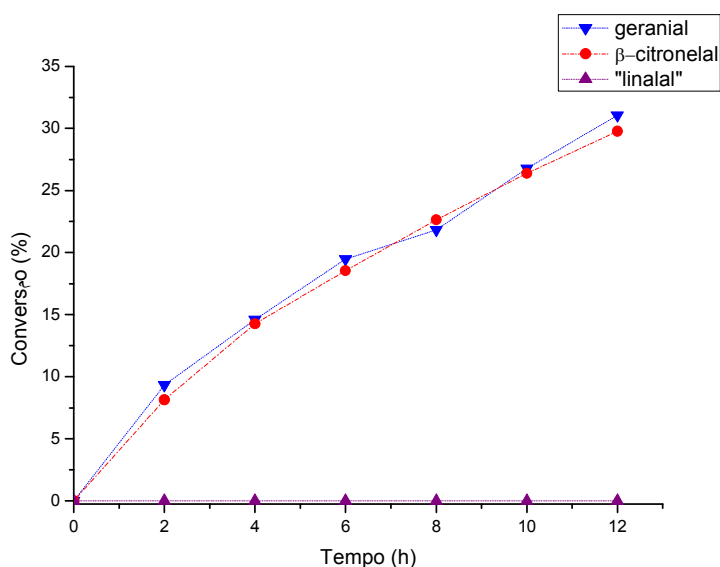


Figura 15. Oxidação de álcoois terpênicos na presença de catalisador heterogêneo $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ impregnado em K_2CO_3 . ^a Condições: [substrato] = 3,3 mmol; [piridina] = 6,0 mmol; [catalisador heterogêneo] = 372,98 mg.; 12 mL de solução de tolueno, O_2 (0,10 MPa), 60 °C. ^b Cromatograma em Anexo.

4.3.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PIRIDINA

A concentração de piridina é um fator muito importante na estabilização do Pd(II), como foi observado na catálise homogênea, onde concentrações entre $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e $1,5 \text{ molL}^{-1}$ (Figura 9) se mostraram as mais adequadas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Como no tópico anterior, há necessidade de aumentar a temperatura da reação a fim de possibilitar a obtenção de maiores conversões num tempo hábil (até 12h). Desse modo, a temperatura estudada foi de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que os estudos variando a temperatura já tinham sido realizados em catálise homogênea (Figura 11) e; as concentrações de piridina foram $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e $1,5 \text{ molL}^{-1}$.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para a oxidação do β -citronelol a β -citronelal e do geraniol a geranial. A $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de piridina, contrariamente ao sistema homogêneo, houve o escurecimento da solução, o que demonstra a formação de Pd(0). Assim, a melhor concentração foi de $1,5 \text{ molL}^{-1}$, hábil na estabilização de Pd(II). Pode-se notar também o efeito do aumento da temperatura, com conversões altíssimas até 12h de reação. A concentrações superiores a $1,5 \text{ molL}^{-1}$, provavelmente ocorrerá o bloqueio do paládio pela piridina, dificultando a interação com o substrato e, a reação terá uma queda significativa na conversão, como observado na catálise homogênea (Figura 9).

Tabela 5. Oxidação dos álcoois terpênicos a aldeídos, a diferentes concentrações de piridina ^a

Substrato	$[\text{py}] = 1,0 \text{ molL}^{-1}$		$[\text{py}] = 1,5 \text{ molL}^{-1}$	
	Conversão (%)	Seletividade (%)	Conversão (%)	Seletividade (%)
β -citronelol	99,2	>99	88,3	>99
geraniol	94,8	>95	99,1 ^b	>99

^a Condições: [substrato] = 3,3 mmol; piridina = $1,0 \text{ molL}^{-1}$, 12,0 mmol; $1,5 \text{ molL}^{-1}$, 18,0 mmol; catalisador heterogêneo = 372,98 mg.; 12 mL de solução de tolueno, O_2 (0,10 MPa), $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 12h. ^b 4h de reação, conversão total do geraniol.

4.3.3. LIXIVIAÇÃO, RECUPERAÇÃO E RECICLO

A fim de verificar a estabilidade do catalisador sintetizado, foi realizado o teste de lixiviação do mesmo, onde uma reação conhecida com 90% de conversão em 2h foi realizada novamente. Esse teste como descrito em 3.3.1 consistiu em retirar o catalisador sólido no tempo de 15 min e continuar a reação até completar 120 min. Como pode ser observado na Figura 16, a conversão do substrato não alcança 20% o que podemos sugerir que o catalisador não foi lixiviado ou se ocorreu, ocorreu em pequena proporção.

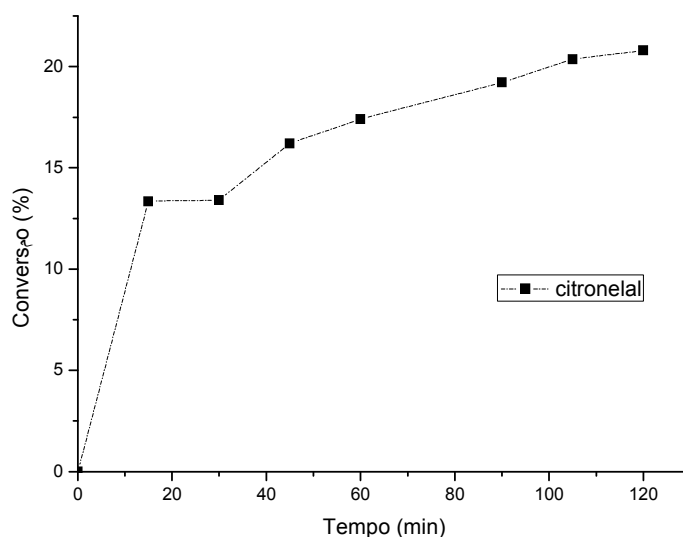


Figura 16. Experimento de lixiviação. ^a Reação em teste: [β -citronelol]= 5,5 mmol; [piridina]=10,0 mmol; [catalisador heterogêneo]=621,6 mg; 20 mL de solução de tolueno, O₂ (0,10 MPa), 80 °C.

Posterior ao teste de lixiviação foi realizado então o de recuperação e reciclo cuja metodologia também se encontra em 3.3.1. Para a recuperação, esta não ultrapassou 62% e no reciclo, a conversão ficou em 12%. Estes resultados demonstram que o catalisador sólido ainda precisa de maiores estudos, uma vez que não foi estável o bastante para ser recuperado e reciclado, papel de grande importância em se tratando de química verde.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram avaliados os efeitos da natureza do solvente, do substrato, do ligante nitrogenado, da adição de bases exógenas, da temperatura e do tempo de reação e, posterior determinação da energia de ativação dos processos homogêneos. Além de preparar um catalisador heterogêneo de Pd(OAc)₂/K₂CO₃ e avaliar sua atividade catalítica.

Após todos os experimentos realizados pode-se concluir que a adição de K₂CO₃ ao sistema Pd(OAc)₂/piridina se mostrou mais eficiente na oxidação dos álcoois terpênicos β-citronelol e geraniol - importantes para indústria de fragrâncias, aromatizantes, fármacos entre outras - frente as peneiras moleculares descritas na literatura, com conversão e seletividade superiores a 90%.

Provavelmente, o carbonato pode atuar como um suporte heterogêneo para a reação, e como uma base de Brønsted auxiliar. Aparentemente, carbonatos contendo cátions monovalentes de raios grandes (K⁺ e Cs⁺) foram os mais eficientes.

Papel importante também foi observado com os ligantes, onde a piridina, um ligante sem impedimento estereoquímico e com elétrons mais disponíveis permitiu uma melhor interação Pd(II)-suporte heterogêneo. Assim, uma vez que se conseguiu evitar a formação de negro de paládio, foi possível determinar a energia de ativação desta reação, para a qual se obteve o valor de 84,94 J/mol.

Sendo o K₂CO₃ uma base heterogênea e não solúvel em tolueno bastante eficiente na oxidação dos álcoois, houve a tentativa de suportar o Pd(OAc)₂ neste, através do processo de impregnação. Apesar dos testes catalíticos se mostrarem excelentes, com ótimas conversões e seletividades, este catalisador sólido não foi estável o bastante - além do problema de desativação - para ser recuperado e reciclado, o que ainda vai exigir novos estudos.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AÏT-MOHAND, S., HÉNIN, F., MUZART, J., *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 2473.

BAGDANOFF, J. T., FERREIRA, E. M., STOLTZ, B. M., *Org. Lett.*, 5 (6) (2003) 835.

BARBALHO, D. S. T., Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores mistos contendo cobalto e cobre. *Tese de Mestrado*. IQ-UnB, Brasília, Brasil (2007).

BAUER, K., GARBE, D., SURBURG, H., *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*, Wiley: New York, (1997).

BERZELIUS, J. J., *Ann. Phys. Chem.* 13 (1828) 435.

BLACKBURN, T. F., SCHWARTZ, J., *J. Chem. Soc. Commun.* (1977) 157; Correction: BLACKBURN, T. F., SCHWARTZ, J., *J. Chem. Soc. Commun.* (1978) 632.

BRINK, G. -J. ten , ARENDS, I. W. C. E., SHELDON, R. A., *Science* 287 (2000) 1636.

BUFFIN, B. P., BELITZ, N. L., VERBEKE, S. L., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 284 (2008) 149.

CARDOSO, A. L., Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Brønsted para produção de biodiesel. *Tese de Mestrado*, UFV, Viçosa, Brasil (2008).

CHOI, K.-M., AKITA, T., MIZUGAKI, T., EBITANI, K., KANEDA, K., *New. J. Chem.*, 27 (2003) 324.

CHOUDHARY, D., PAUL, S., GUPTA, R., CLARKB, J. H., *Green Chem.*, 8 (2006) 479.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*, EDUSP: São Paulo (1981).

CORNELL, C. N., SIGMAN, M. S., *Organic Letters*, 8 (2006) 4117.

CORNELL, C. N., SIGMAN, M. S., *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 1903.

FERREIRA, E. M., STOLTZ, B. M., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 7725.

GLIGORICH, K. M., SIGMAN, M. S., *Chem. Commun.*, (2009) 3854.

GÓMEZ-BENGOA, E., NOHEDA, P., ECHAVARREN, A. M., *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 7097.

HENRY, P.M., *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*, Reidel, Dordrecht, (1980).

HEUMANN, A., LENS, K.J., RÉGLIER, M., *Prog. Inorg. Chem.*, 42 (1994) 483.

HOSOKAWA, T., MURAHASJI, S.I., *Acc. Chem. Res.*, 23 (1990) 49.

HOUSE, J. E. *Principles of chemical kinetics. 2^a Edition*, Academic Press: Oxford (2007).

JENSEN, D. R., PUGSLEY, J. S., SIGMAN, M. S., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 7475.

KAKIUCHI, N., MAEDA, Y., NISHIMURA, T., UEMURA, S., *J. Org. Chem.*, 66 (2001) 6620.

KONNICK, M. M.; GUZEI, I. A.; STAHL, S. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 10212.

KONNICK, M. M., STAHL, S. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 5753.

LENARDÃO, E.J., BOTTESELLE, G.V., AZAMBUJA, F., PERIN, G., JACOB, R.G., *Tetrahedron*, 63 (2007) 6671.

LIDE, D.R. (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics.*, 80th ed., CRC Press, Boca Raton, (1999-2000).

LIU, J., WANG, F., SUN, K., XU, X., *Catal. Commun.*, 9 (2008) 386.

LLOYD, W. G., *J. Org. Chem.* 32 (1967) 2816.

MALLAT, T., BAIKER, A., *Catal. Today*, 19 (1994) 274.

MANN, J., *Secondary Metabolism*, 2^a Ed., Oxford University Press, (2005).

MACQUARRIE, D. J.; *Green Chem.* 1 (1999) 195.

MACQUARRIE, D. J.; *Phil. Trans. R., Soc. Lond. A* 358 (2000) 419.

MUZART, J., *Tetrahedron*, 59 (2003) 5789.

NEUMANN, D., KRAUSS, G., HIEKE, M., GROGER, D., *Plant Med*, 48 (1983) 20.

NISHIMURA, T., ONOUE, T., OHE, K., UEMURA, S., *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 6011.

NISHIMURA, T., ONOUE, T., OHE, K., UEMURA, S., *J.Org.Chem.* 64 (1999) 6750.

NISHIMURA, T., MAEDA, Y., KAKIUCHI, N., UEMURA, S., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (2000) 4301.

NISHIMURA, T., KAKIUCHI, N., INOUE, M., UEMURA, S., *Chem. Commun.* (2000) 1245.

NISHIMURA, T., UEMURA, S., *Catal. Surveys Japan*, 4 (2000) 31.

ORO, L. A., SOLA, E., (Eds.) *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, 1ª Ed., INO Reproducciones S. A., Zaragoza (2000).

PARSHALL, G.W., ITTEL, S.D., *Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, John Wiley & Sons, Inc., (1992).

PETERSON, K. P., LAROCK, R. C., *J. Org. Chem.* 63 (1998) 3185.

POPP, B. V., STAHL, S. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 4410.

PRADO, A. G. S., *Quím. Nova.* 26(5) (2003) 738.

PRICE, P. M.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 101.

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

SCHULTZ, M. J., PARK, C.C., SIGMAN, M. S., *Chem. Commun.*, (2002) 3034.

SILVA, M.J., GOUSVSKAYA, E.V., *J. Mol. Catal., A* 176 (2001) 23.

SNIDER, B. B., LU, Q., *Tetrahedron Lett.*, 35 (1994) 531.

STAHL, S.S., *Angew. Chem.*, 43 (2004) 3400.

STEINHOFF, B.A., GUZEI, I.A., STAHL, S.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 11268.

STEINHOFF, B. A., KING, A. E., STAHL, S. S., *J. Org. Chem.*, 71 (2006) 1861.

SWIFT, K. A. D., *Top. Catal.*, 27 (2004) 1. 143.

TAKACS, J.M., JIANG, X.T., *Curr.Org.Chem.*, (2003) 7369.

TROST, B.M., FLEMING, I., (Eds) *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, UK, (1992).

TSUJI, J., *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin, (1980).

VILLA, A., WANG, D., DIMITRATOS, N., SU, D., TREVISAN, V., PRATI, L., *Catal. Today*, 150 (2010) 8.

YANG, H., HAN, X., MA, Z., WANG, R., LIU, J., JI, X., *Green Chem.* 12 (2010) 441.

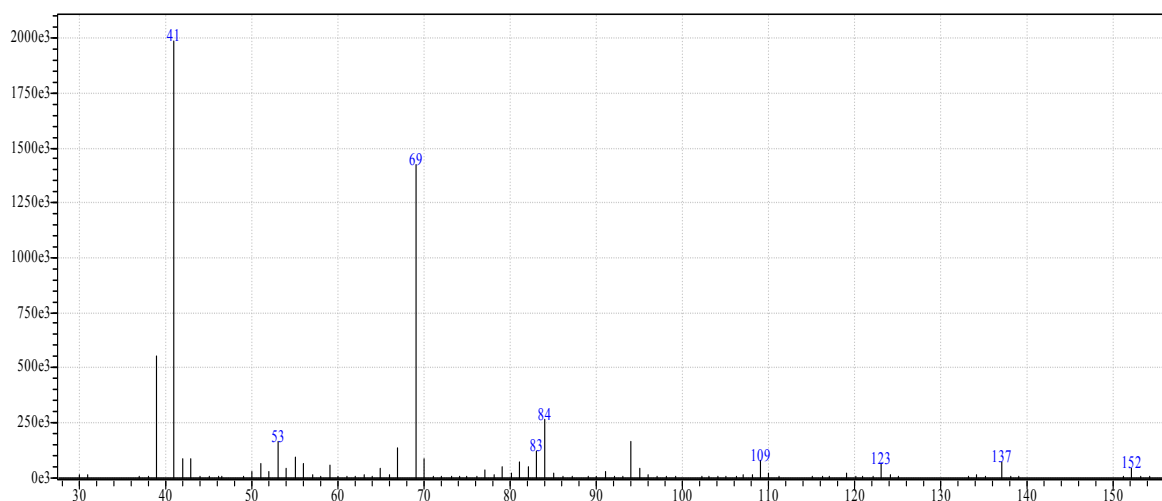
YIN, L., LIEBSCHER, J., *Chem.Rev.* 107 (2007) 133.

YOJI, H., TAKESHI, I., YOSHIKI, O., European Patent EP122516, (2002).

7. ANEXOS

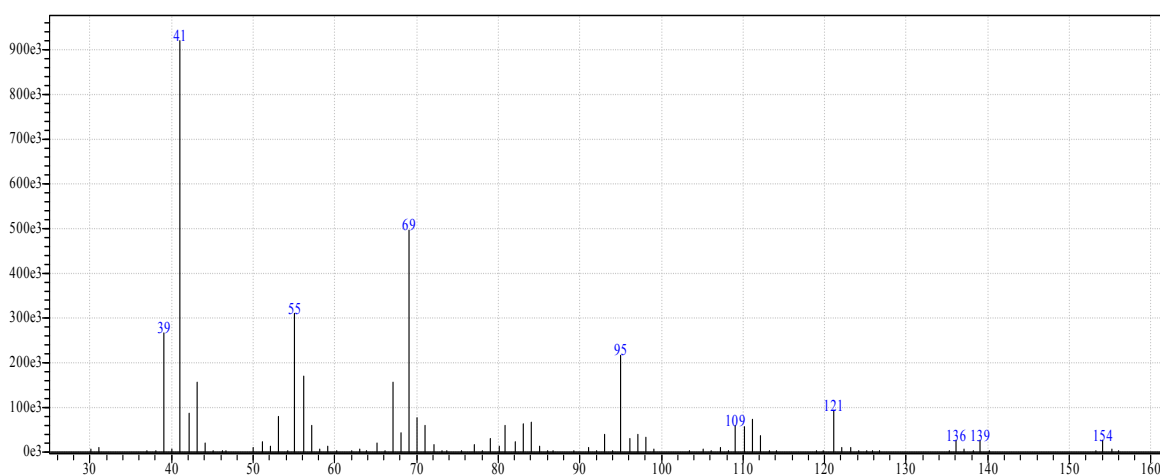
7.1. ESPECTROS DE MASSAS

Nomes equivalentes: *E*-citral, *E*-geranial ou ainda 2,6-octadienal



EM (*m/e* / int. rel): 152/2,2 (M^+); 137/3,3; 123/3,2; 109/3,9; 94/8,1; 84/13,2; 83/6,1; 69/7,2; 53/8,2; 41/100; 39/28.

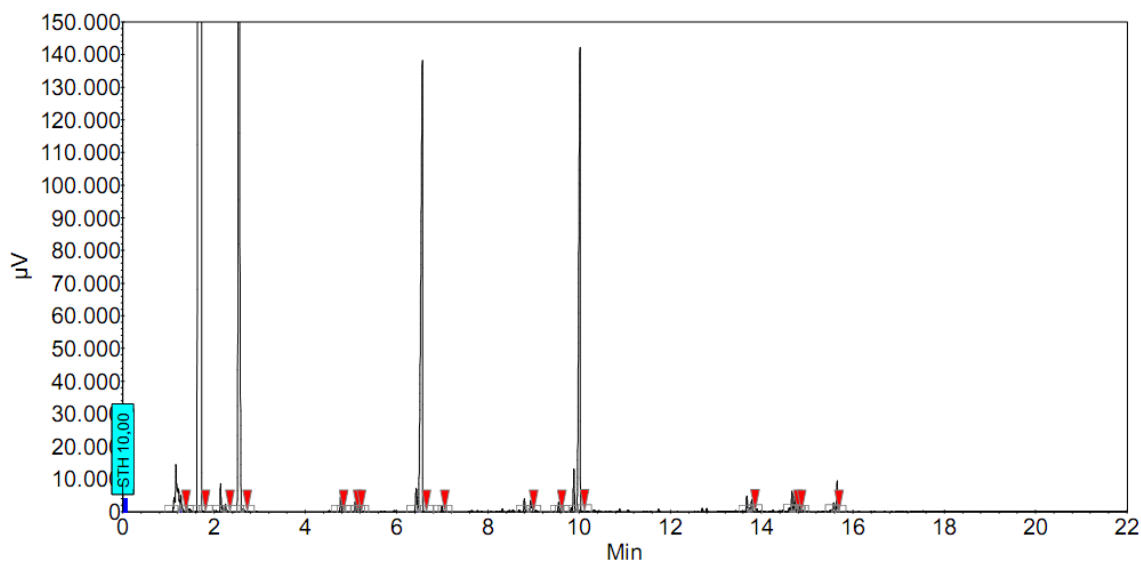
Nomes equivalentes: β -citronelal, citronela ou 6-octenal.



EM (*m/e* / int. rel): 154/2,8 (M^+); 139/2,8; 136/2,9; 121/9,9; 111/7,9; 110/6,1; 109/6,2; 95/23,5; 69/5,4; 67/1,7; 56/18,4; 55/33,8; 53/8,6; 43/16,8; 41/100; 39/28,9.

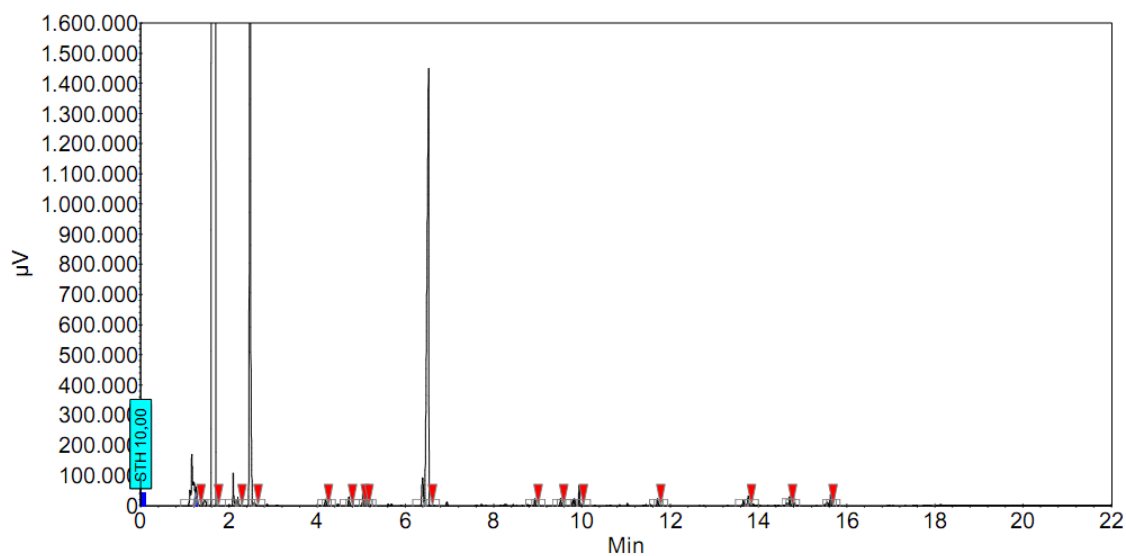
7.2. CROMATOGRAMAS

Referente à Tabela 3:



Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

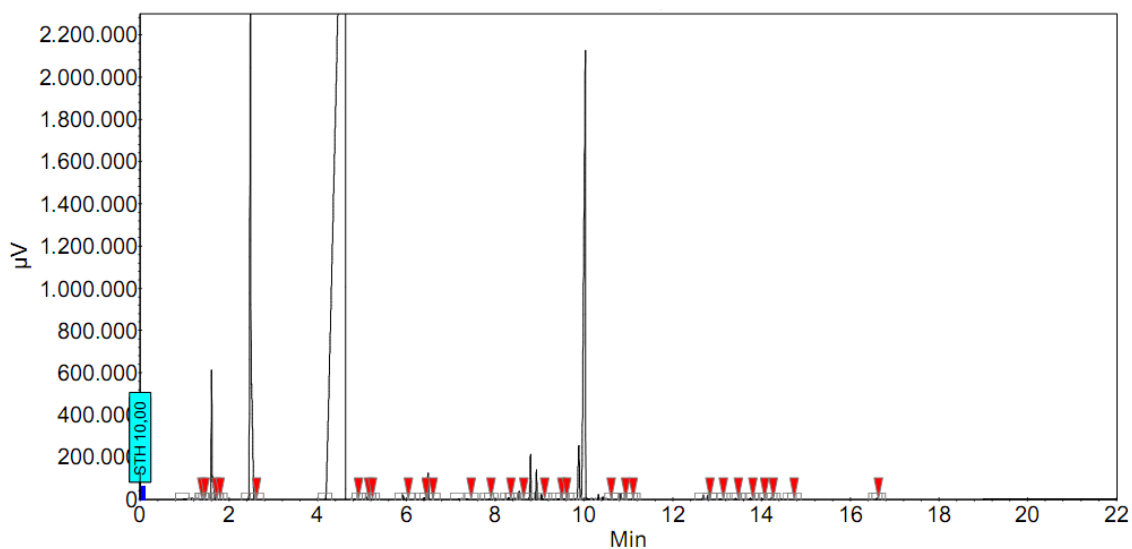
^aCondições: [β -citronelol] = 3,3 mmol; piridina = 6,0 mmol; Pd(OAc)₂ = 0,06 mmol, K₂CO₃ = 2,6 mmol; 12 mL de solução de tolueno, O₂, 60 °C, 12h.



Pico em 6,5 referente ao β -citronelal.

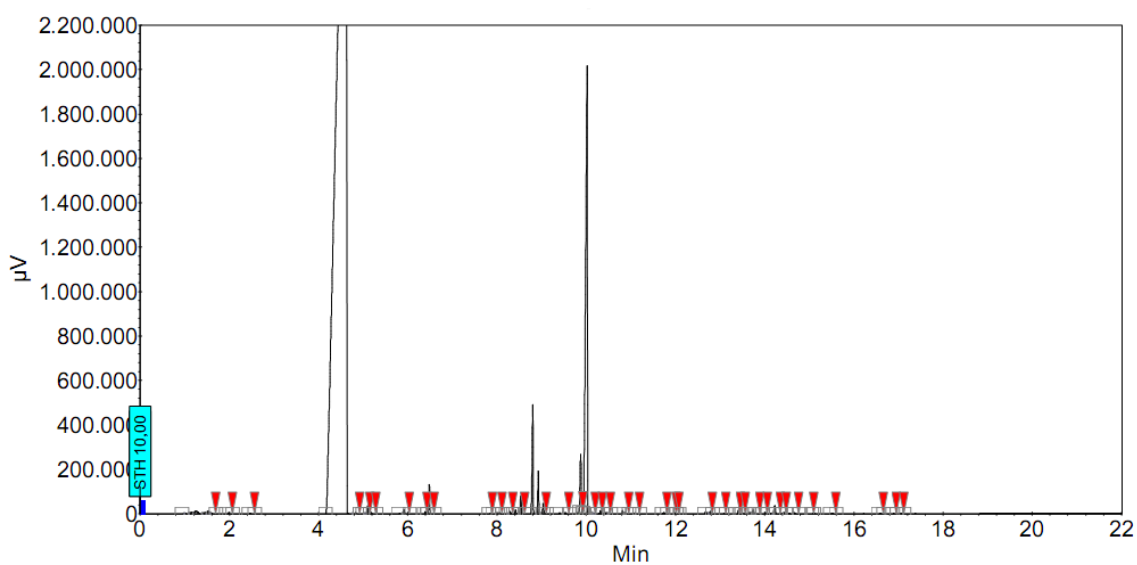
^aCondições: [β -citronelol] = 3,3 mmol; piridina = 6,0 mmol; Pd(OAc)₂ = 0,06 mmol, K₂CO₃ = 2,6 mmol; 12 mL de solução de tolueno, O₂, 80 °C, 12h.

Referente à Tabela 4:



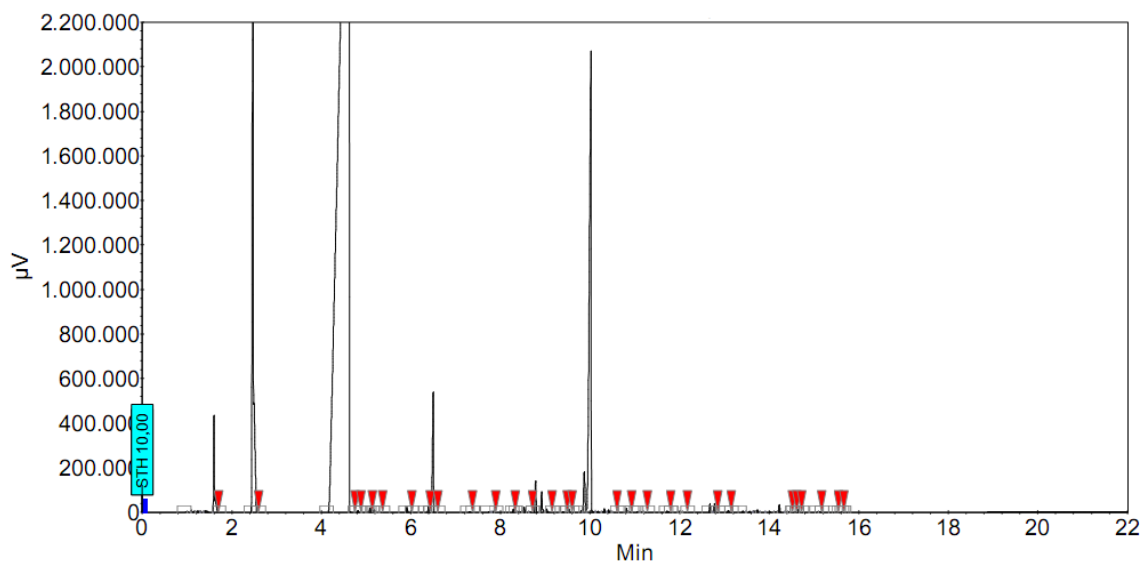
Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

[β -citronelol]=3,3 mmol; [Pd(OAc)₂]=0,06 mmol; [piridina]=6,0 mmol; 12 ml de solução de *N,N*-dimetilformamida, 60 °C, 12h.



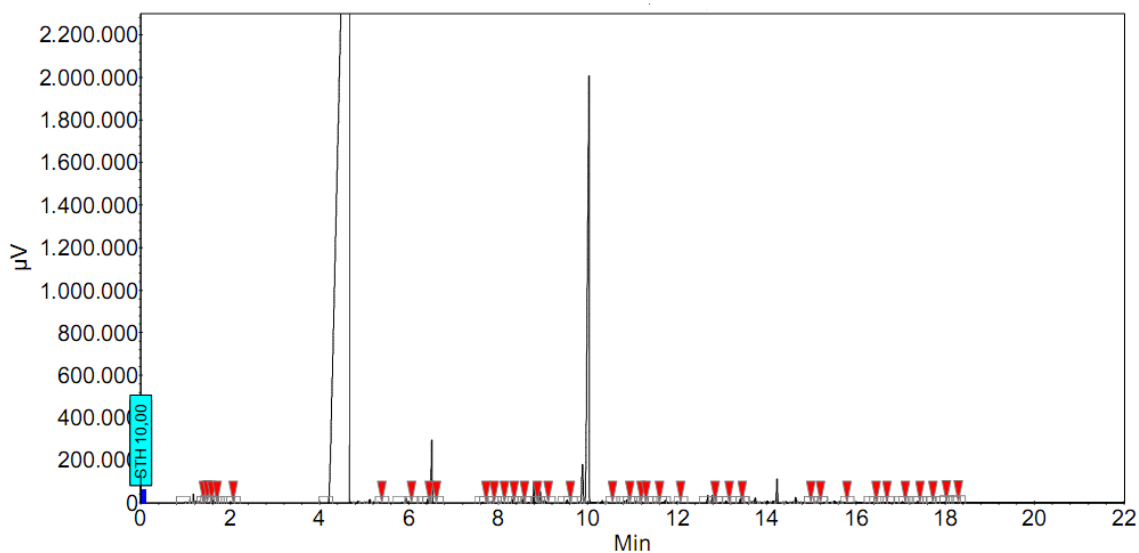
Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

[β -citronelol]=3,3 mmol; [Pd(OAc)₂]=0,06 mmol; 12 ml de solução de *N,N*-dimetilformamida, 60 °C, 12h.



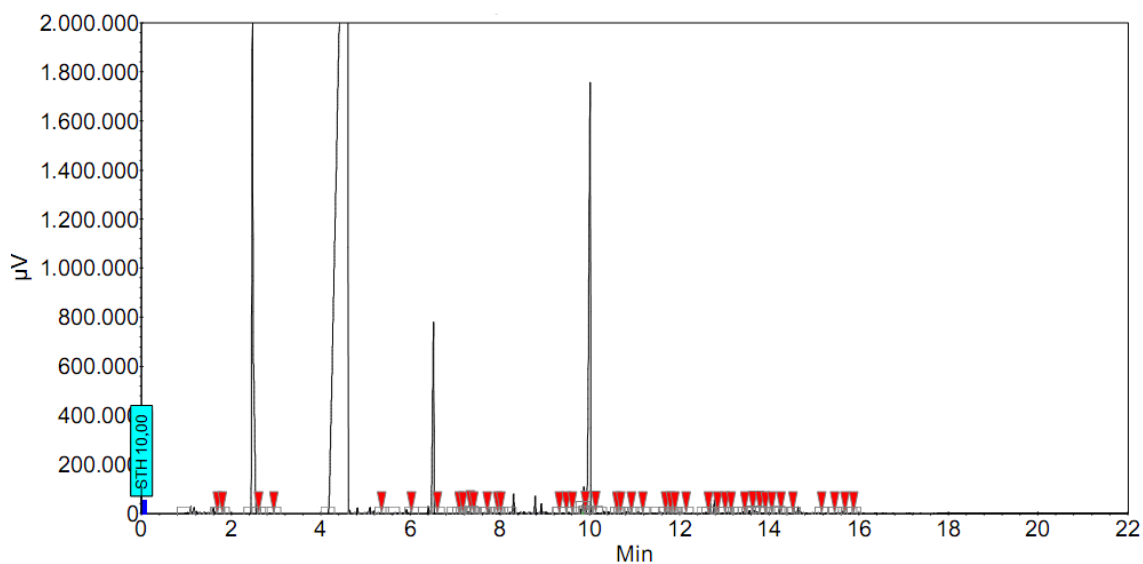
Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

$[\beta$ -citronelol]=3,3 mmol; $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ =0,06 mmol; [piridina]=6,0 mmol; 12 ml de solução de *N,N*-dimetilformamida, 80 °C, 12h.



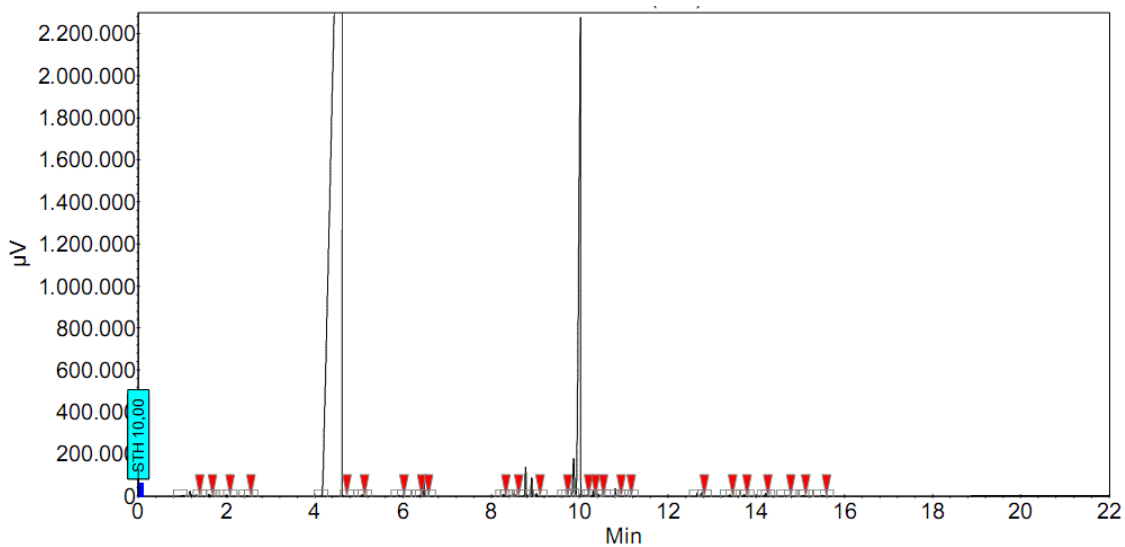
Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

$[\beta$ -citronelol]=3,3 mmol; $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ =0,06 mmol; 12 ml de solução de *N,N*-dimetilformamida, 80 °C, 12h.



Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

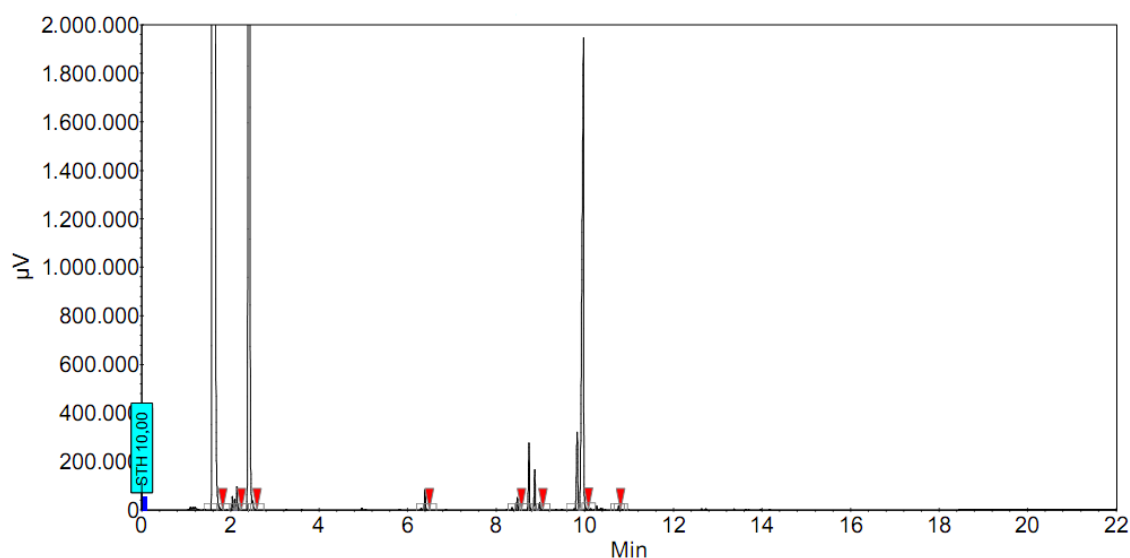
[β -citronelol]=3,3 mmol; [Pd(OAc)₂]=0,06 mmol; [piridina]=6,0 mmol; [K₂CO₃]= 2,6 mmol;
12 ml de solução de *N,N*-dimetilformamida, 80 °C, 12h.



Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

[β -citronelol]=3,3 mmol; [Pd(OAc)₂]=0,06 mmol; [K₂CO₃]= 2,6 mmol; 12 ml de solução de *N,N*-dimetilformamida, 80 °C, 12h.

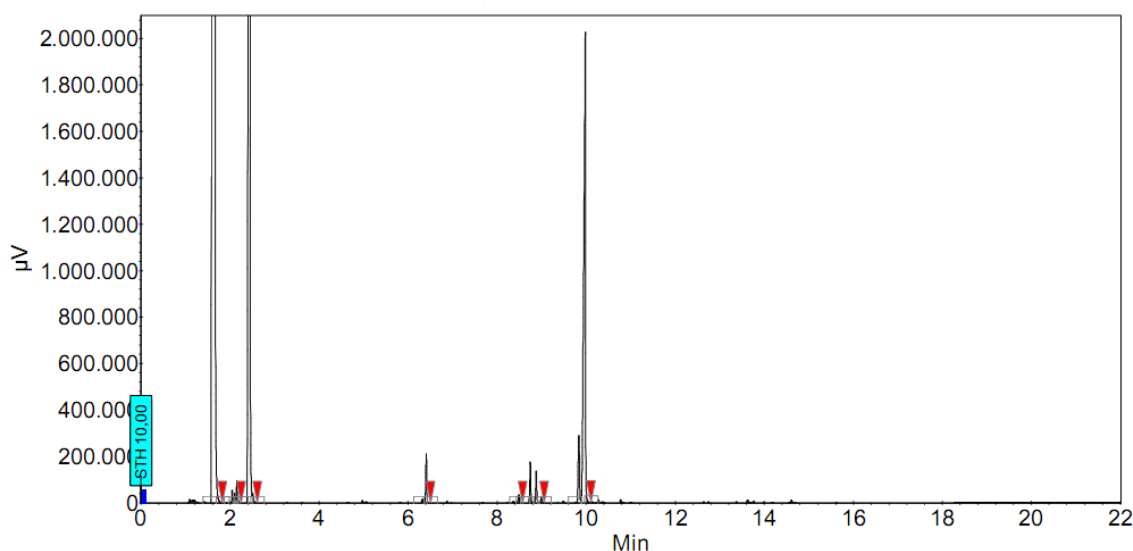
Referente à **Figura 11**:



Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

Os sinais entre 8 e 9 são resultantes da contaminação do substrato.

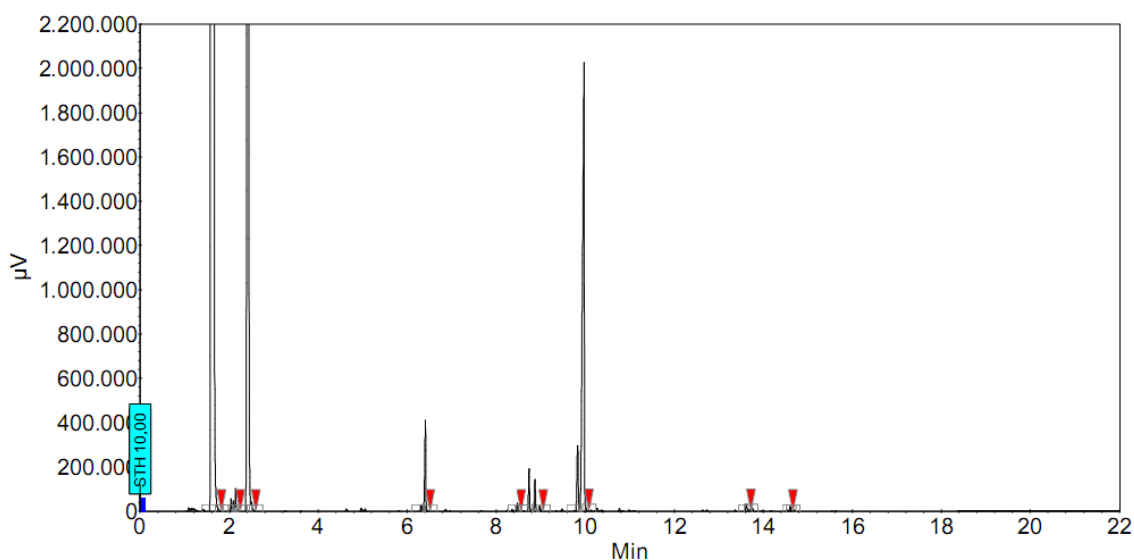
Condições: [β -citronelol]=3,3 mmol; [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$]=0,06 mmol; [piridina]= 15,0 mmol; [K_2CO_3]= 2,6 mmol; O_2 , 12 ml de solução de tolueno, 30 °C, 4h.



Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

Os sinais entre 8 e 9 são resultantes da contaminação do substrato.

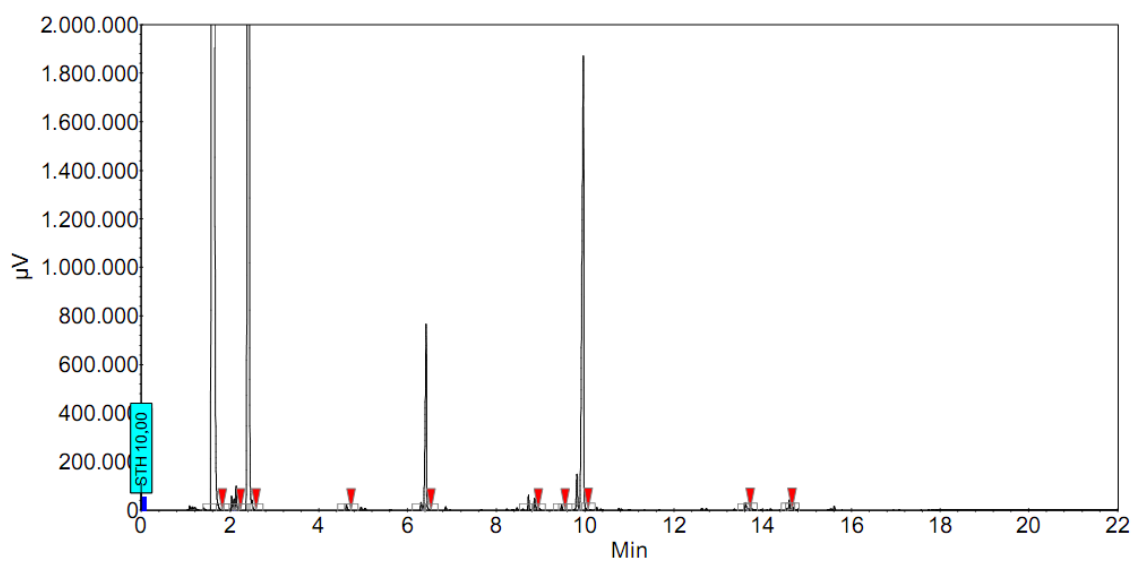
Condições: [β -citronelol]=3,3 mmol; [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$]=0,06 mmol; [piridina]= 15,0 mmol; [K_2CO_3]= 2,6 mmol; O_2 , 12 ml de solução de tolueno, 40 °C, 4h.



Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

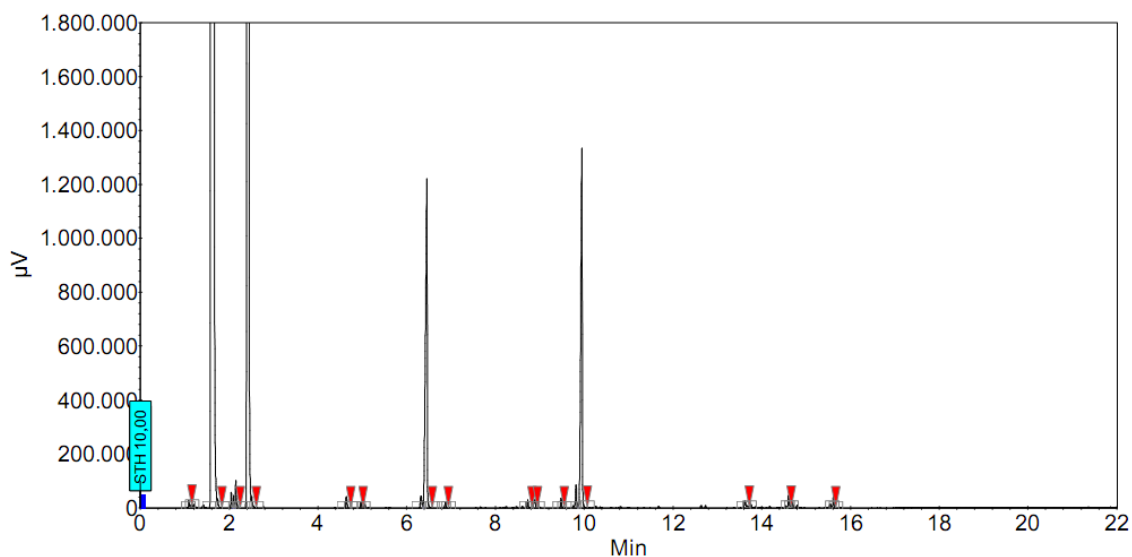
Os sinais entre 8 e 9 são resultantes da contaminação do substrato.

Condições: $[\beta\text{-citronelol}] = 3,3$ mmol; $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0,06$ mmol; $[\text{piridina}] = 15,0$ mmol; $[\text{K}_2\text{CO}_3] = 2,6$ mmol; O_2 , 12 ml de solução de tolueno, 50°C , 4h.



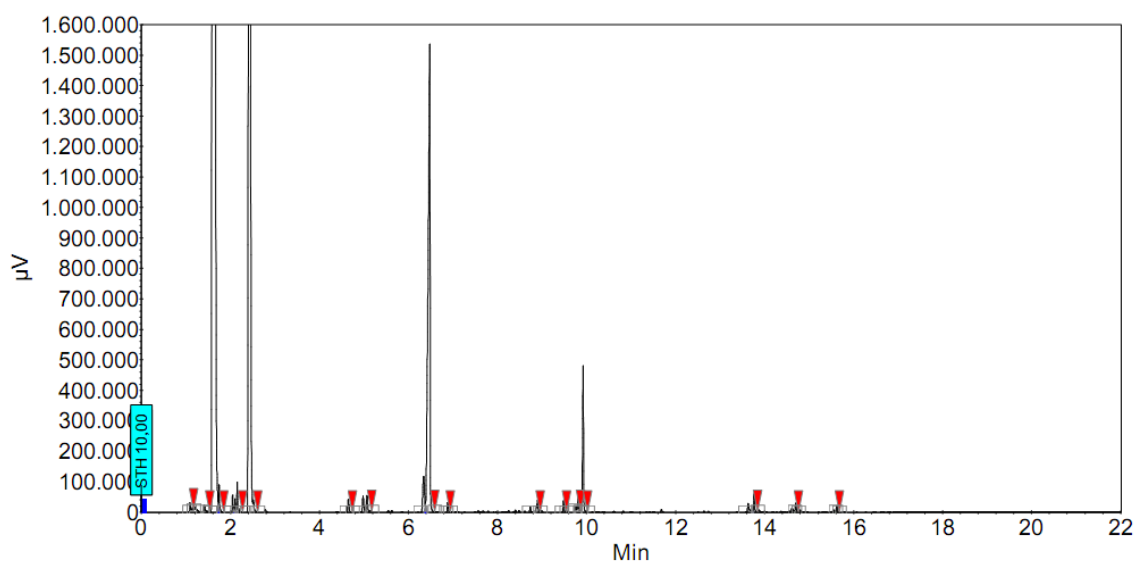
Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

Condições: $[\beta\text{-citronelol}] = 3,3$ mmol; $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0,06$ mmol; $[\text{piridina}] = 15,0$ mmol; $[\text{K}_2\text{CO}_3] = 2,6$ mmol.; O_2 , 12 ml de solução de tolueno, 60°C , 4h.



Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

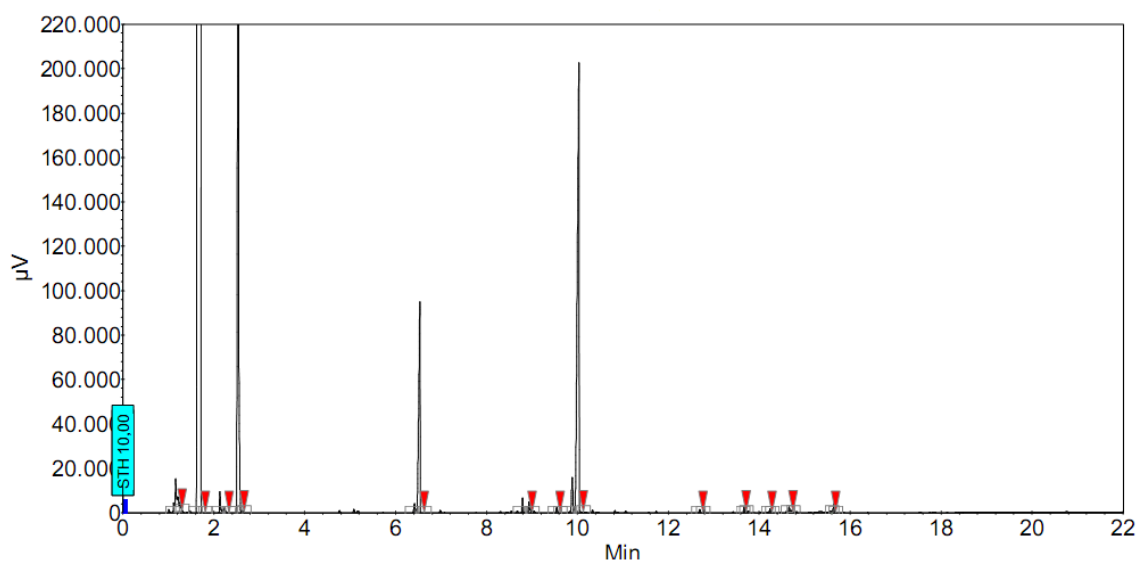
Condições: [β -citronelol]=3,3 mmol; [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$]=0,06 mmol; [piridina]= 15,0 mmol; [K_2CO_3]= 2,6 mmol; O_2 , 12 ml de solução de tolueno, 70 °C, 4h.



Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

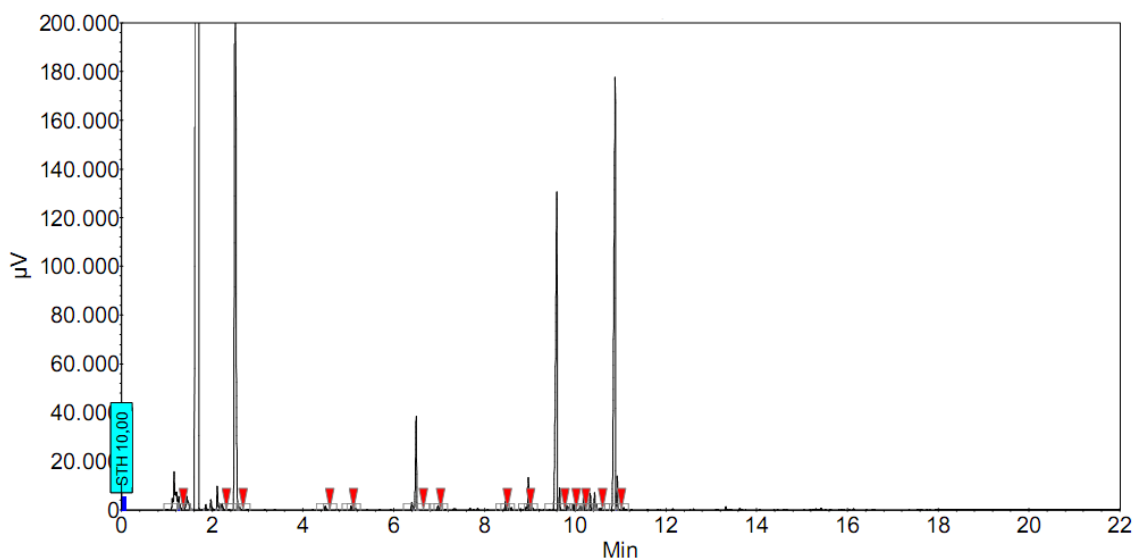
Condições: [β -citronelol]=3,3 mmol; [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$]=0,06 mmol; [piridina]= 15,0 mmol; [K_2CO_3]= 2,6 mmol.; O_2 , 12 ml de solução de tolueno, 80 °C, 4h.

Referente à **Figura 15**:



Pico em 6,5 referente ao β -citronelal e em 10,03 referente ao β -citronelol.

^aCondições: [β -citronelol]=3,3 mmol; [piridina]=6,0 mmol; [catalisador heterogêneo]=372,98 mg.; 12 mL de solução de tolueno, O₂, 60 °C, 12h.

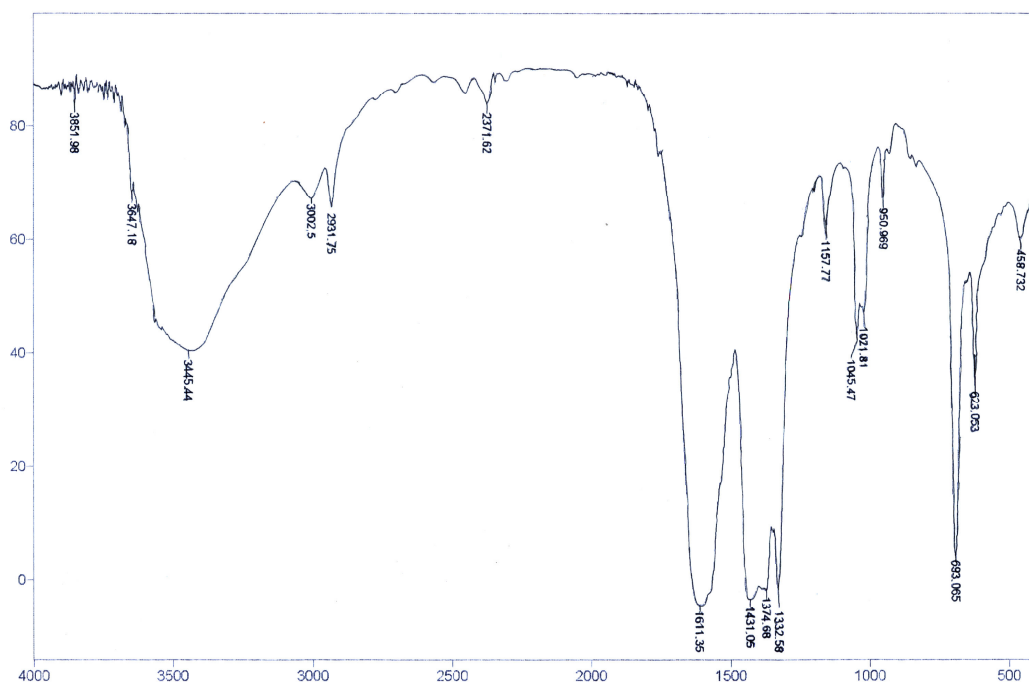


Pico em 6,5 referente ao β -citronelal*, em 10,88 ao *E*-geraniol e em 9,06 ao *E*-geraniol. * resultante da contaminação por β -citronelol no *E*-geraniol.

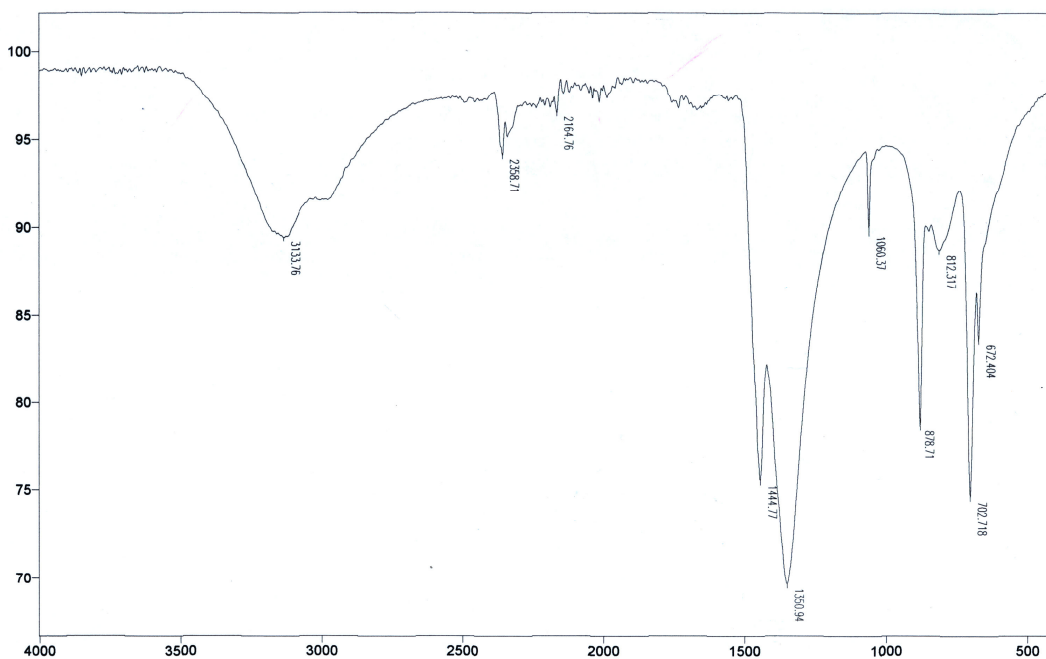
^aCondições: [*E*-geraniol]=3,3 mmol; [piridina]=6,0 mmol; [catalisador heterogêneo]=372,98 mg.; 12 mL de solução de tolueno, O₂, 60 °C, 12h.

7.3. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

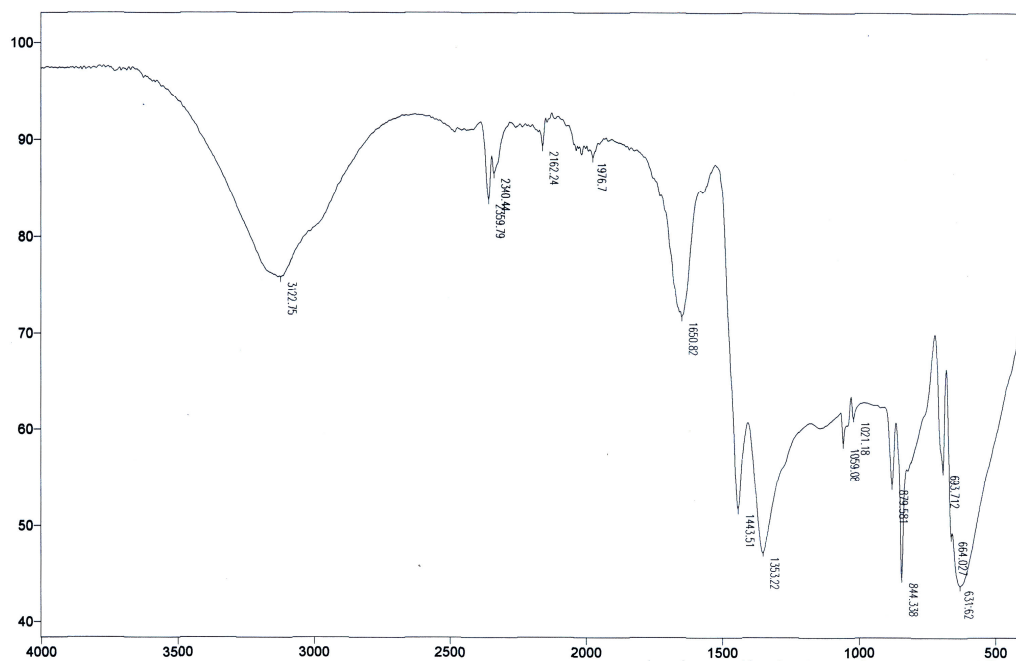
Os espectros no infravermelho do catalisador produzido foram obtidos na região de 500 a 4000 cm^{-1} (resolução de 4 cm^{-1} com 16 acumulações). As análises foram realizadas em um equipamento FTIR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin Elmer (Beaconsfield Bucks, Inglaterra) em pastilhas de KBr (2,0 mg de amostra para 98 mg de KBr).



$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ comercial.



K_2CO_3 comercial.



$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ suportado em K_2CO_3 .

Banda em 1611cm^{-1} referente a estiramento de carbonila do acetato de paládio(II) deslocada para 1650cm^{-1} e com perda de intensidade indicando uma forte interação entre catalisador ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) e suporte (K_2CO_3).