Oxidação aeróbica de álcool alílico catalisada por Pd(II) para obtenção de produto de interesse para química fina

Alice Jadjischi Bernardino¹\*, Luciana Alves Parreira¹, Gisely Ferreira Moura¹, Aldino Neto Venancio², Kamille Azevedo Costa¹, Luciano Menini³

1 Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, Brasil.

2 Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.

3 Laboratório de Fitoquímica e Catálise, Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Alegre, Brasil.

\*E-mail: ajadjischi@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – O processo Wacker é um dos sistemas catalíticos mais utilizados na indústria para oxidar olefinas, porém apresenta como desvantagens a corrosão dos reatores e a formação de produtos indesejados resultantes da cloração e isomerização do substrato, devido a necessidade de altas quantidades de íons cloretos e meio ácido. Pesquisas recentes têm utilizado heteropoliácidos, benzoquinona e nitratos com intuito de substituir o uso de cloretos. O sistema Wacker também é aplicado para oxidação de álcoois. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi aplicar o sistema catalítico baseado em Pd(OAc)2/Cu(OAc)2 em meio acetonitrila para oxidação do bacdanol, um álcool alélico de fórmula C14H24O que é utilizado comercialmente com fragrância para perfumes e cosméticos. Foram variados diferentes parâmetros desse sistema catalítico, como concentrações molares de substrato e Cu(OAc)2, temperatura e pressão. O produto obtido na reação foi resultado da oxidação do grupo álcool do bacdanol com seletividade acima de 70%.

*Palavras-chave: Química fina, processo Wacker, oxidação, paládio(II).*

ABSTRACT - The Wacker process is one of the most used catalytic systems in the industry for the oxidation of olefins, but it has the disadvantages of corrosion of the reactors and the formation of unwanted products resulting from the chlorination and isomerization of the substrate, due to the need for high amounts of chloride ions and medium acid. Recent research has used heteropolyacids, benzoquinone and nitrates in order to replace the use of chlorides. The Wacker system is also applied for the oxidation of alcohols. In this sense, the objective of this work was to apply the catalytic system based on Pd(OAc)2/Cu(OAc)2 in acetonitrile medium for the oxidation of bacdanol, an allylic alcohol with formula C14H24O that is used commercially as a fragrance for perfumes and cosmetics. Different parameters of this catalytic system were varied, such as molar concentrations of substrate and Cu(OAc)2, temperature and pressure. The product obtained in the reaction resulted from the oxidation of the alcohol group of bacdanol with selectivity above 70%.

*Keywords: Fine chemistry, Wacker process, oxidation, palladium(II).*

## Introdução

A Química Fina é o ramo da química responsável pela síntese de produtos com alto valor agregado e produzidos normalmente em pequena escala e que são utilizados principalmente para a fabricação de fármacos, agroquímicos, fragrâncias, cosméticos, dentre outros. Geralmente a produção de substâncias pela indústria de química fina envolvem processos tradicionais com reações que demandam muito tempo, muitas etapas reacionais e uma grande produção de resíduos químicos e que, na maioria das vezes, apresentam um baixo rendimento. Neste cenário, os catalisadores vêm sendo imprescindíveis nesses processos devido a sua eficácia e viabilidade econômica e ambiental (1).

Os compostos derivados de óleos essenciais apresentam diversas propriedades, a maioria são hidrocarbonetos, aldeídos, álcoois e cetonas, sendo esses de extrema importância para a química fina. Consequentemente a oxidação dessas moléculas pode levar à síntese de novos produtos que podem despertar o interesse da indústria de química em geral. A produção de rejeitos químicos industriais provocam grandes danos ao meio ambiente, dessa forma, novas rotas sintéticas mais viáveis têm sido estudadas para tornar os processos químicos mais seguros e eficientes (2).

 Um sistema catalítico que pode ser usado para oxidar uma olefina ou um álcool é conhecido como processo Wacker e emprega PdCl2 e CuCl2.. Apesar de eficiente para transformação de moléculas de cadeia curta, este sistema apresenta alguns contratempos, como a possibilidade de formação de produtos clorados indesejáveis, devido à presença de excesso de íons cloreto, necessários para estabilizar as espécies de paládio e cobre em solução; a ocorrência de isomerização de olefinas de cadeias maiores, devido a acidez de Lewis do CuCl2 que também é responsável pela corrosão dos reatores. Por esses motivos desde o desenvolvimento do sistema Wacker, muitas pesquisas vêm sendo feitas visando o seu aperfeiçoamento (3).

Dentro dessa perspectiva, o uso de reagentes como heteropoliácidos, benzoquinona e nitratos pode substituir o uso de cloretos; o comum tem sido adoção do acetato de paládio(II) e acetato de cobre(II). Essa compinação a 10 atm de pressão de gás oxigênio e na presença de metanol tem oxidado olefinas para obtenção de éteres (4-5). O uso de peróxido de hidrogênio também tem sido adotado como oxidante final em combinação com processo Wacker, sendo muitas vezes usado para oxidação de álcool a aldeído (6). Assim sendo, esse trabalho teve como objetivo usar um sistema baseado em Pd(OAc)2/Cu(OAc)2 em meio de acetonitrila para oxidação do bacdanol um composto encontrado em óleos essenciais de madeira de sândalo e muito utilizado em fragrâncias (7).

## Experimental

*Reagentes*

Os reagentes usados: Pd(OAc)2, Cu(OAc)2, bacdanol e acetonitrila foram obtidos da Sigma Aldrich. O gás oxigênio tem pureza de 99,8%.

*Testes catalíticos*

Os testes catalíticos para a oxidação do bacdanol foram conduzidos variando a concentração de substrato (0,2 mol.L-1 e 0,4 mol.L-1) e Cu(OAC)2 (0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,05 mol.L-1), pressão (1, 5 e 10 atm) e temperatura (60° à 100°C). As reações foram acompanhadas por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC), por meio de alíquotas que foram retiradas em intervalos definidos ao longo de 7 horas de experimento. As reações padrão utilizaram 0,2 mol.L-1 de substrato, 1,00 mmol de tolueno (padrão interno) e 0,01mol.L-1 de Cu(OAC)2 em acetonitrila. Após a solubilização completa do substrato, padrão e sal de cobre(II), foi retirada uma alíquota inicial, sem a adição do catalisador. A partir dessa alíquota inicial foram realizados os cálculos das conversões e seletividades da reação. Após isso, foi adicionado o catalisador, acetato de paládio(II), e o gás oxigênio sob pressão ou não. Para experimentos sob pressão de 5 e 10 atm de oxigênio, reatores de aço inox 316 de 100 mL, com amostrador acoplado, foram utilizados para retirada das alíquotas periodicamente. Para as reações a pressão ambiente (1 atm), foram utilizados balões de vidro tritubulados de 25,0 mL como reatores. Os reatores foram mantidos em banho de silicone, sob aquecimento e agitação constante. Os experimentos conduzidos sob pressão de O2 foram preparados com volume total de 12,00 mL enquanto aqueles realizados à pressão ambiente possuíam volume de 5,00 mL. Nos experimentos sob pressão ambiente foi conectada uma bureta com gás oxigênio ao balão de vidro. Nessa montagem, quando o gás oxigênio era consumido, a água ocupava seu lugar garantindo o monitoramento volumétrico do consumo de oxigênio e a manutenção da pressão no interior do reator. As alíquotas foram retiradas periodicamente através de um septo de borracha adaptado em uma das bocas do balão, posteriormente foram acompanhadas por cromatografia a gás (CG) com detector de ionização de chama (CG-DIC – Shimadzu GC2010 - Plus).

*Identificação do produto da reação*

O produto obtido da reação do bacdanol foi separado por uma coluna líquida de sílica gel 60 com gradiente com hexano e diclorometano. Após seco o produto foi submetido a análise de cromatografia a gás com detector de massas, para isso foi usado um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo QP2010-PLUS, operando no método de impacto eletrônico a 70 eV equipado com uma coluna RTx5MS. O produto da reação do bacdanol também foi submetido a análise de ressonância (RMN) de 13C e 1H em um espectrômetro da marca Bruker, modelo DRX-400 Avance, onde foi usado como padrão o tetrametilsilano (TMS) e clorofórmio deuterado (CDCl3) (Aldrich) como solvente.

## Resultados e Discussão

*Testes Catalíticos*

O bacdanol foi oxidado utilizando o sistema catalítico Pd(OAc)2/Cu(OAc)2 sob atmosfera de gás oxigênio e em acetonitrila como solvente. Como produto da reação foi obtido o composto 2, Figura 1 ((E)-2-ethyl-4-(2,2,3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)but-2-enal). O produto principal formado foi identificado, tendo sua estrutura definida por CG-EM e RMN de 1H e 13C.

 **Figura 1.** Reação de oxidação do bacdanol.

Para esse sistema catalítico foram variados diferentes parâmetros como as concentrações molares de substrato e Cu(OAc)2, temperatura e pressão de gás oxigênio. Inicialmente foi realizado um experimento sem adição do catalisador, o qual não apresentou resultados significativos do consumo do substrato para a formação do produto principal, com valores de conversão inferior a 20% mesmo após 7 horas de reação.

*Influência da concentração de Cu(OAc)2*

A concentração de Cu(OAc)2 foi estudada, visto que é de extrema importância, já que este sal tem a função de mediar a transferência de elétrons no processo e, de acordo com alguns trabalhos, atua na estabilização do paládio no meio através da formação de um complexo bimetálico Pd(II)-Cu(II) (8-9). Foram realizados alguns experimentos com a variação da concentração de Cu(OAc)2, como mostra a Figura 2.



**Figura 2**. Efeito da concentração de Cu(OAc)2 conversão da reação do bacdanol.a

a Condição da reação: Bacdanol (0,2 mol.L-1), catalisador Pd(OAc)2 (5,0 mol%), padrão interno (1 mmol) de tolueno, volume da reação (12 mL), temperatura (80°C), 10 atm de O2.

Com base nos resultados encontrados, que com aumento da concentração de Cu(II) ocorre uma diminuição da velocidade, parece que o excesso de Cu(II) pode dificultar a complexação do Pd ao substrato, sendo que uma das melhores concentrações de Cu(II) é com 0,01 mol.L-1 a mesma de Pd(II) o que corrobora com a formação de um catalisador bimetálico com Pd(II)-Cu(II), (experimentos 0,01 mol.L-1 da Figura 2).

Em relação a seletividade, o experimento em que utilizou-se a concentração de 0,04 mol.l-1 de Cu(II) foi o que se mostrou mais seletivos dentre todas as condições testadas nesse trabalho, Figura 3.

##

**Figura 3**. Efeito da concentração de Cu(OAc)2 na conversão e seletividade da reação do bacdanol.a

a Condição da reação: bacdanol (0,2 mol.L-1), catalisador Pd(OAc)2 (5,0 mol%), volume da reação (12 mL), temperatura (80°C), 10 atm de O2, tempo (3h).

*Influência da temperatura*

Para analisar o efeito da temperatura no sistema catalítico, as reações foram realizadas em temperatura de 60°C à 100°C, mantendo a pressão em 10 atm de O2 utilizando uma concentração pré estabelecida de 0,2 mol.L-1 de substrato, 0,1 mol.L-1 Pd(OAc)2 e 0,1 mol.L-1 Cu(OAc)2 em acetonitrila como solvente. Os experimentos realizados geraram o produto 2 com uma conversão de aproximadamente 99% e seletividade entre 70 e 85%, como apresentado nas Figuras 4 e 5.



**Figura 4**. Efeito da temperatura na conversão da reação do bacdanol.a

a Condição da reação: Bacdanol (0,2 mol.L-1), catalisador Pd(OAc)2 (0,1 mol.L-1 ), Cu(OAc)2 (0,01 mol.L-1), padrão interno (1 mmol) de tolueno, volume da reação (12 mL), 10 atm de O2.



**Figura 5**. Efeito da temperatura na conversão e seletividade da reação do bacdanol.a

a Condição da reação: Bacdanol (0,2 mol.L-1), catalisador Pd(OAc)2 (5,0 mol%), Cu(OAc)2 (0,01 mol.L-1), volume da reação (12 mL), 10 atm de O2, tempo (3h).

De acordo com os resultados obtidos, é possível avaliar qual a melhor condição, quanto a temperatura e a oxidação catalítica do bacdanol, para a formação do produto. Com as temperaturas mais altas nos possibilitou observar que temos uma velocidade maior de reação, esse efeito ocorre devido ao aumento da energia cinética das partículas e consequentemente o número de choques intermoleculares. Observando os demais experimentos, para menores temperaturas foi possível observar que a reação procede de forma mais lenta para a formação do produto.

Na temperatura de 60ºC (Figura 4 e Figura 5), a reação foi observada por um período de 5 horas com 93% de conversão e 78% de seletividade. À 70ºC e 80ºC, para os experimentos 2 e 3, foi possível observar que as velocidades iniciais de reação (30 minutos) foram aumentando com a temperatura, mas ao fim de 5 horas os resultados de conversão e seletividade foram similares aos descritos à 60ºC. Já para as reações à 90°C e 100ºC (Figura 4 e Figura 5) observa-se que convertem praticamente todo o substrato em tempos muito menores (2horas para a reação a 90ºC e 1 hora para a reação a 100ºC) com as melhores seletividades finais, em torno de 85 e 80%. De acordo com os experimentos apresentados nos gráficos da Figura 4 e 5, é possível observar a importância da temperatura nesse sistema catalítico.

*Identificação do Produto*



**Figura 1.** Atribuições de 1H e 13C para o produto 2.

**Produto 2**: 1H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 9,33 (s, 1H), 6,45 (t, *J*3 = 7,5 Hz, 1H), 5,20 (s, 1H), 2,45 (ddd, *J*3 = 14,5, 7,2, 4,2 Hz, 2H), 2,26 (dt, *J* 3= 15,2, 7,6 Hz, 2H), 1,96 – 1,79 (m, 1H), 1,61 – 1,53 (m, 3H), 1,03 – 0,91 (m, 8H), 0,80 (d, *J*3 = 4,1 Hz, 3H). 13C NMR (75 MHz, CDCl3) δ 195,30, 154,77, 148,42, 145,35, 121,50, 49,82, 35,55, 29,58, 25,90, 19,87, 17,41, 13,34, 12,69.

## Conclusões

Foi aplicado um sistema catalítico baseado em Pd(II) com acetado de cobre (II) como reoxidante em meio a acetonitrila como solvente para oxidação do bacdanol. O bacdanol é muito utilizado em fragrâncias e sua função álcool foi oxidada a aldeído. A reação se mostrou eficiente com rendimento superior a 70%.

## Agradecimentos

Agradecimentos ao *CNPQ*, *CAPES*, *FAPES*, pelo apoio e financiamento da pesquisa.

## Referências

1. A. G. Santos, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
2. A. C. Bueno; Á. O. DE Souza; E. V. Gusevskaya, *ChemCatChem*. **2012**, 4, 1382-1388.
3. J. Piera; J. E. Bäckvall, *A Biomimetic Approach, Angew. Chem.* **2008**, 47, 3506–3523.
4. M. G. Speziali; V. V. Costa; P. A. Robles-Dutenhefner; E. V. Gusevskaya, *Organometallics*. **2009**, 28, 3186-3192.
5. L. A. Parreira; L. Menini; E. V. Gusevskaya. *Catalysis Science & Technology*. **2014**, 4, 2016-2022.
6. D. M. Carari; M. J. Da Silva. *Catal. Lett*. **2012**, 142, 251-258.
7. M. Kucharska; B. Frydrych; W. Wesolowski; J. A. Szymanska; A. Kilanowicz. *Molecules*. **2021**, 26, 2249.
8. T. Nishimura; T. Onoue; K. Ohe; S. Uemura. *The Journal of Organic Chemistry*. **1999**, 64, 6750-6755.
9. J. Muzart. *Tetrahedron*. **2003**, 31, 5789-5816.