

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

**Luciana Alves Parreira**

***OXIDAÇÃO AERÓBICA DE OLEFINAS ALIL AROMÁTICAS CATALISADA  
POR PALÁDIO E DO ÁLCOOL BENZÍLICO CATALISADA POR  
NANOPARTÍCULAS DE OURO.***

Belo Horizonte  
2010

UFMG / ICEx / DQ 822<sup>a</sup>  
D. 474<sup>a</sup>

LUCIANA ALVES PARREIRA

**Oxidação aeróbica de olefinas alil aromáticas catalisada por paládio e do álcool benzílico catalisada por nanopartículas de ouro.**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

Belo Horizonte  
2010

Parreira, Luciana Alves

P259o  
2010  
D

Oxidação aeróbica de olefinas alil aromáticas catalisada por paládio e do álcool benzílico catalisada por nanopartículas de ouro./ Luciana Alves Parreira. 2010.

iii; 62 f. : il.

Orientadora: Elena Vitalievna Goussevskaia.

Co-Orientador: Luciano Menini.

Mestrado (Dissertação) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia p.51-55

1.Química inorgânica - Teses 2.Catálise - Teses  
3.Oxidação de olefinas alil aromáticas - Teses  
I.Goussevskaia, Elena Vitalievna, Orientadora  
II.Menini, Luciano, Co-Orientador III.Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Oxidação Aeróbica de Olefinas Alil Aromáticas Catalisada por Paládio e do  
Álcool Benzílico Catalisada por Nanopartículas de Ouro."**

**Luciana Alves Parreira**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Elena Vitalievna Goussevskaia - Orientadora  
UFMG

Prof. Luciano Merlini - Co-Orientador  
IFES

Profa. Rosemeire Brondi Alves  
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo  
UFMG

Belo Horizonte, 18 de junho de 2010.

*Dedico este trabalho aos amores da  
minha vida: a minha mãe, Mary, ao  
meu pai, Ronaldo, a minha irmã,  
Marina, e ao Luciano.*

## Agradecimentos

Muito obrigada Senhor, por me dar saúde, sabedoria, paciência, alegria e amor para concluir esse trabalho.

Aos meus pais, Ronaldo e Mary, e a minha irmã Marina, agradeço o carinho e a confiança. Obrigada por serem sempre luz na minha vida!

Ao meu amor... nossa... tenho tanto a agradecer... Obrigada pela paciência, pela orientação tão dedicada e diferenciada, pelos carinhos, pelo companheirismo e amizade! Lu, te amo  $\infty$ !

Muito obrigada a minha querida orientadora Elena! Esses anos de convivência foram muito especiais! Obrigada pelos conselhos tão valiosos e pela confiança! Sou eternamente grata pela atenção e excelente orientação! Essa vitória não seria possível sem a sua ajuda.

As minhas amigas, HOSAS, e aos meus amigos Bruna e Fernando, agradeço pela amizade tão imprescindível.

Aos meus tios, tias, primos, primas, vovó Braulina e vovô Wilson, obrigada pela calorosa torcida de sempre! A minha madrinha, tia Mara, obrigada por ser uma pessoa tão especial e presente na minha vida. A minha, tão amada, vovó Lindalva agradeço o amor capaz de ser visto em seus olhos e pelos anos de convivência tão gostosa.

A Kell agradeço pelas conversas intermináveis (mesmo!), pela companhia e por ser essa amiga tão querida!

Aos meus amigos de laboratório, Vinícius, Bruno, Kelley, Camila, Ricardo, Aline, Camila IC, Rafaela, André, Agatha, Cristiano, Augusto, João, Gabriel, Alexandra, Kelly, Patrícia, Marina e Gilberto, muito obrigada pela convivência tão divertida, pelos lanchinhos e pelas gargalhadas. Um agradecimento especial as “minhas meninas”, Camila e Rafaela, que além de me auxiliarem muito nos meus trabalhos no laboratório, me ensinaram a ensinar. Além disso, preciso agradecer muito a Kelley pelas tantas injeções no “massas” e no “apolar” e ao Ricardo que me ajudou com tanto carinho com as colunas. Pessoal, vocês estão pra sempre no meu coração!

Aos funcionários e professores da UFMG pela importante colaboração para o meu aprendizado científico e intelectual. Agradecimento especial a Katia, a Paulete, a Lilian e ao professor Humberto, sempre dispostos a ajudar.

A Capes pela bolsa concedida.

## RESUMO

Foi desenvolvido um processo de oxidação de alilbenzenos de ocorrência natural (eugenol, metileugenol, safrol e estragol) por oxigênio molecular catalisada por cloreto de paládio(II) em ausência de co-catalisador ou ligantes especiais. O processo ocorre em soluções de dimetilacetamida/água em condições suaves (5-10 atm de O<sub>2</sub>, 25-60°C) com utilização de catalisador em pequenas quantidades (1-2 mol%) e com altas frequências de rotação (maiores que 20 h<sup>-1</sup>). As metilcetonas correspondentes foram obtidas como principais produtos destas reações com bons ou excelentes rendimentos. Os produtos minoritários são os aldeídos provenientes da clivagem da ligação carbono-carbono: vanilina, metilvanilina, piperonal e *p*-anisaldeído. Tanto as metilcetonas quanto os aldeídos são compostos importantes para as indústrias de flavorizantes e farmacêutica. Esse método catalítico simples representa uma rota econômica e ecologicamente atrativa para a síntese de fragrâncias a partir de substratos renováveis e abundantes no Brasil.

Além disso, foram testados novos materiais, compostos por nanopartículas de ouro suportadas em sílica mesoporosa hexagonal (HMS) pura ou modificada por metais (ferro, titânio e cério), como catalisadores na oxidação do álcool benzílico com oxigênio molecular. Essa reação deu origem ao benzoato de metila e ao benzaldeído como produtos principais, formados com rendimento conjunto praticamente quantitativo e número de rotações (quantidade de matéria do produto por quantidade de matéria de ouro, *turnover number*) de até 4300. O metal modificador encontrado no suporte exerce influência significativa na estabilidade do catalisador. Os materiais mais estáveis são aqueles que contêm Cério ou Titânio na estrutura. Esse trabalho é de grande relevância do ponto de vista científico, pois o interesse pelas reações catalíticas utilizando nanopartículas de ouro tem tido um crescimento exponencial nos últimos anos devido ao avanço da Química Verde.

## ABSTRACT

Palladium-catalyzed aerobic oxidation of naturally occurring allyl benzenes, *i.e.*, eugenol, methyleugenol, safrole, and estragole, in dimethylacetamide/water solutions under mild conditions (5–10 atm, 25–60 °C) has been developed, in which palladium(II) chloride is used in the absence of co-catalysts or special stabilizing ligands as the sole and recyclable catalyst. Corresponding methyl ketones have been obtained in good to excellent yields with low catalyst loadings (1–2 mol%) and high average turnover frequencies (up to 20 h<sup>-1</sup>). The minor products of these reactions are corresponding aldehydes, *i.e.*, vanillin, methylvanillin, piperonal, and *p*-anisaldehyde, which are also useful compounds important for flavor and/or pharmaceutical industries. This simple catalytic method represents ecologically benign and economically attractive route to valuable fragrance compounds starting from renewable substrates easily available from essential oils.

In addition, several new materials, consisting of gold nanoparticles supported on pure hexagonal mesoporous silica (HMS) or HMS modified by metals (iron, titanium and cerium), have been tested as catalysts in the oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen. This reaction gives only two major products, benzaldehyde and methyl benzoate, with a virtually quantitative combined yield and turnover numbers of up to 4300 (moles of the products per mole of gold). The doping metal has a remarkable effect on the stability of the supported gold catalysts. The materials containing cerium and titanium in the structure are the most stable ones. This work is very relevant both from scientific and industrial point of view, because the interest to catalytic reactions promoted by gold nanoparticles grows up exponentially in the last years due to the advancement of Green Chemistry.

# SUMÁRIO

Lista de Figuras .....	- I -
Lista de tabelas .....	- III -
<b>Capítulo 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	- 1 -
1.1 Catálise.....	- 2 -
1.2 Catálise Homogênea e Heterogênea.....	- 3 -
1.3 Conceitos importantes em reações catalíticas .....	- 4 -
1.3.1. Cinética das reações catalíticas .....	- 4 -
1.3.2. Ciclos catalíticos.....	- 6 -
1.3.3. Propriedades dos catalisadores.....	- 6 -
<b>Capítulo 2 - OBJETIVOS</b> .....	- 9 -
<b>Capítulo 3 - EXPERIMENTAL</b> .....	- 11 -
3.1 Reagentes .....	- 12 -
3.2. Testes Catalíticos .....	- 12 -
3.3. Instrumentação .....	- 14 -
3.3.1 Cromatografia á gás (CG) .....	- 14 -
3.3.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS).....	- 15 -
3.3.3 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN).....	- 15 -
3.5. Identificação e Análise dos Produtos.....	- 16 -
<b>Capítulo 4 - OXIDAÇÃO DE OLEFINAS NATURAIS ALIL AROMÁTICAS CATALISADA POR PALÁDIO</b> .....	- 17 -
4.1 Introdução.....	- 18 -
4.2 Resultados e Discussão .....	- 22 -
4.2.1. Testes Catalíticos .....	- 22 -
4.2.2. Caracterização dos produtos formados .....	- 33 -
4.2.3 Conclusões.....	- 34 -

<b>Capítulo 5 - OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO CATALISADA POR NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS</b> .....	- 35 -
5.1 Introdução.....	- 36 -
5.2 Resultados e Discussão .....	- 40 -
5.2.1 Síntese dos catalisadores de nanopartículas de ouro suportadas em sílica mesoporosa hexagonal (HMS).....	- 40 -
5.2.2. Caracterização dos catalisadores.....	- 41 -
5.2.3. Testes catalíticos .....	- 43 -
5.3 Conclusões.....	- 49 -
 <b>Capítulo 6 - REFERÊNCIAS</b> .....	 - 51 -
 <b>ANEXO</b> .....	 - 56 -

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Gráfico da energia de Gibbs em função da extensão da reação.....	- 5 -
<b>Figura 1.2.</b> Representação esquemática de um ciclo catalítico. ....	- 6 -
<b>Figura 3.1.</b> Fotografia da montagem padrão de uma reação em atmosfera de 1 atm de oxigênio. ....	- 12 -
<b>Figura 3.2.</b> Fotografia da montagem padrão de uma reação realizada a pressão maior que 1 atm de oxigênio. ....	- 13 -
<b>Figura 4.1.</b> Estrutura dos alil benzenos estudados .....	- 18 -
<b>Figura 4.2.</b> Sistema Wacker.....	- 20 -
<b>Figura 4.3.</b> Oxidação de alil benzenos a metil cetonas.....	- 24 -
<b>Figura 4.4.</b> Produtos minoritários da oxidação dos alil benzenos <b>1a–4a</b> .....	- 24 -
<b>Figura 4.5.</b> Efeito da concentração de água na oxidação do eugenol catalisada por paládio(II). Condições de reação: [eugenol] = 0,4 molL <sup>-1</sup> , [PdCl <sub>2</sub> ] = 0,005 molL <sup>-1</sup> ; fase gasosa – O <sub>2</sub> , 10 atm; 60°C; [H <sub>2</sub> O] <sub>exp 1</sub> = 15% em volume e [H <sub>2</sub> O] <sub>exp 2</sub> = 20% em volume. ....	- 25 -
<b>Figura 4.6.</b> Efeito da concentração de paládio(II) na oxidação do eugenol. Condições de reação: [eugenol] = 0,4 molL <sup>-1</sup> , solvente – DMA/H <sub>2</sub> O (20 vol%); fase gasosa – O <sub>2</sub> , 10 atm; 60°C ou 50°C; [Pd] <sub>exp 2 e 4</sub> = 0,005 molL <sup>-1</sup> e [Pd] <sub>exp 3 e 5</sub> = 0,01 molL <sup>-1</sup> .....	- 26 -
<b>Figura 4.7.</b> Efeito da pressão de oxigênio na oxidação do eugenol catalisada por paládio(II). Condições de reação: [eugenol] = 0,20 molL <sup>-1</sup> , solvente – DMA/H <sub>2</sub> O (20 vol%); [PdCl <sub>2</sub> ]=0,005 molL <sup>-1</sup> ; fase gasosa–O <sub>2</sub> ; 60°C; P <sub>exp 6</sub> = 10 atm, P <sub>exp 7</sub> = 5 atm e P <sub>exp 9</sub> = 1 atm....	- 27 -
<b>Figura 4.8.</b> Oxidação do eugenol catalisada por PdCl <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. Condições: [eugenol] = 0,40 molL <sup>-1</sup> , solvente – DMA/H <sub>2</sub> O (20 vol%); [PdCl <sub>2</sub> ] = 0,01 molL <sup>-1</sup> ; fase gasosa – O <sub>2</sub> , 10atm; T <sub>exp 3</sub> = 80°C; T <sub>exp 5</sub> = 50°C; T <sub>exp 10</sub> = 80°C. ....	- 28 -
<b>Figura 4.9.</b> Gráfico de ln v versus 1/T para as reações de oxidação do eugenol catalisada por PdCl <sub>2</sub> . (Reações 3, 5 e 10 da Tabela 4.1) .....	- 29 -
<b>Figura 4.10.</b> Oxidação do eugenol catalisada por PdCl <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. Condições: [eugenol] = 0,20 molL <sup>-1</sup> , solvente – DMA/H <sub>2</sub> O (20 vol%); [PdCl <sub>2</sub> ] = 0,005 molL <sup>-1</sup> ; fase gasosa – O <sub>2</sub> , 10atm; T <sub>exp 6</sub> = 60°C; T <sub>exp 11</sub> = 80°C; T <sub>exp 12</sub> = 100°C; T <sub>exp 13</sub> = 25°C.....	- 29 -
<b>Figura 4.11.</b> Gráfico de ln v versus 1/T para as reações de oxidação do eugenol catalisada por PdCl <sub>2</sub> . (Reações 6, 11 a 13 da Tabela 4.1) .....	- 30 -

**Figura 5.1.** Barras de ouro são utilizadas como reservas financeiras nos bancos mundiais...  
.....- 36 -

**Figura 5.2.** Difratoograma de Raio-x dos catalisadores Au/HMS, Au/HMS-Ti, Au/HMS-Fe e Au/HMS-Ce. ....- 42 -

**Figura 5.3.** Oxidação catalítica do álcool benzílico (1) a benzaldeído (2) e benzoato de metila (3) em presença de catalisadores heterogêneos de ouro. ....- 44 -

**Figura 5.4.** Oxidação do álcool benzílico utilizando diferentes catalisadores de ouro. Condições: substrato (2,5 mmol), catalisador (0,4 % em massa),  $K_2CO_3$  (0,4 mmol), metanol (2 mL), 110 °C e pressão de 10 atm de  $O_2$ . ....- 46 -

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1</b> Oxidação catalítica do eugenol ( <b>1a</b> ) por paládio e oxigênio molecular.....	- 31 -
<b>Tabela 4.2</b> Oxidação do eugenol ( <b>1a</b> ), metileugenol ( <b>2a</b> ), safrol ( <b>3a</b> ) e estragol ( <b>4a</b> ) catalisada por Paládio em dimetilacetamida (DMA) em atmosfera de oxigênio .....	- 32 -
<b>Tabela 4.3.</b> Caracterização por CG/EM dos produtos <b>1-4b</b> e <b>1-4c</b> . .....	- 34 -
<b>Tabela 5.1.</b> Dados obtidos por Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução .....	- 41 -
<b>Tabela5.2.</b> Áreas su erficiais ( $S_{BET}$ ), diâmetro médio dos poros e volume total dos poros ( $V_{total}$ ) dos catalisadores e dos suportes encontrados a partir da análise das Isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio.....	- 42 -
<b>Tabela 5.3.</b> Oxidação catalítica do álcool benzílico ( <b>1</b> ) por nanopartículas de Au suportadas sílica mesoporosa hexagonal (HMS) pura e modificada com Ce, Ti ou Fe .....	- 47 -

# **CAPÍTULO 1**

## **Introdução**

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Catálise

O termo “catálise” foi introduzido por John Jacobs Berzelius, no século XIX, para explicar o aumento da velocidade de uma reação química quando certas substâncias, denominadas “catalisadores”, estavam presentes<sup>1</sup>. Uma das definições para catálise é: “fenômeno de promoção das reações químicas ou mudança da sua velocidade por meio de uma substância (catalisador) que participa repetidamente nas interações químicas intermediárias com os reagentes e recupera sua composição depois de cada ciclo destas interações intermediárias”<sup>2</sup>. O efeito do catalisador é puramente cinético, interagindo com os reagentes, ele facilita a formação dos produtos de uma reação termodinamicamente possível.

Nas últimas décadas, a catálise tem sido essencial para o desenvolvimento da indústria química. Cerca de 85% dos produtos químicos manufaturados são obtidos mediante processos que requerem o uso de um catalisador em pelo menos uma das etapas de sua produção.<sup>3</sup> Os produtos sintetizados mediante processos catalíticos são muito variados, desde os combustíveis líquidos, como a gasolina, e produtos de comodites como o ácido sulfúrico, que são substâncias de estrutura simples e produzidas em grandes quantidades a um preço relativamente baixo; até diferentes tipos de polímeros, agroquímicos, aditivos, fragrâncias e fármacos, alguns dos quais apresentam estrutura química complexa e em geral são produzidos em quantidades pequenas com alto valor agregado (produtos de Química Fina).

São inúmeras as vantagens do emprego dos processos catalíticos na indústria. A mais importante, sem dúvida, é que os catalisadores permitem que reações termodinamicamente favoráveis possam ocorrer em espaços temporais reduzidos. Outra vantagem está na possibilidade de realizar as reações em condições menos drásticas (temperaturas e pressões reduzidas), o que para um processo industrial envolve uma grande economia de energia na construção e utilização de plantas industriais, incrementando assim, a competitividade das operações comerciais. Além disso, à pressões e temperaturas mais baixas, a contribuição das reações secundárias é menor, o que resulta no aumento da contribuição da reação desejada. Portanto, os catalisadores são essenciais para diminuir ou

até mesmo eliminar a formação de produtos indesejados aumentando a seletividade do processo.

Os rejeitos industriais têm sido uma das grandes preocupações da atualidade. O meio ambiente, ao longo do tempo, tem sofrido continuamente a ação de rejeitos tóxicos e poluentes. Por outro lado, leis cada vez mais exigentes e punitivas têm sido criadas para aqueles que agredem a natureza.<sup>1,3,4</sup> Um dos maiores desafios da indústria química atualmente é a utilização de metodologias menos agressivas ao meio ambiente (Química Verde), seguras e eficientes (baixos custos e altos rendimentos). A aplicação de processos catalíticos é, muitas vezes, uma ótima alternativa para se atingir esses objetivos.

Nesse contexto, o conceito de economia atômica, que significa obter o produto desejado com o máximo de conversão e seletividade e com geração mínima de subprodutos e rejeitos, foi introduzido na década de 90 por Trost<sup>5</sup> e Sheldon<sup>6</sup> e vem ganhando grande importância nas indústrias devido às exigentes normas ambientais em vigor. Economia atômica é definida como a proporção entre as massas moleculares dos produtos desejados e a soma total das massas moleculares de todos os produtos formados em reação estequiométrica. O valor da economia atômica de 100% aplica-se às reações químicas nas quais se incorporam todos os átomos dos reagentes em produtos de reação desejados, ou seja, há uma máxima eficiência na utilização dos átomos e subprodutos não são formados. Em muitos casos, somente a utilização de um catalisador permite realizar este tipo de reação.

## **1.2 Catálise Homogênea e Heterogênea**

Os processos catalíticos podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos. Quando catalisador e reagentes se encontram em uma mesma fase, a catálise é homogênea. No caso de catalisador e reagentes se encontrarem em fases diferentes, o processo é classificado como catálise heterogênea.

Os sistemas catalíticos homogêneos com utilização dos catalisadores organometálicos, os quais são relativamente caros, geralmente são aplicados industrialmente para a produção de compostos de maior valor agregado, os chamados produtos da Química Fina. A Química Fina é o segundo principal setor na indústria química

brasileira e teve o faturamento anual de 12,3 bilhões de dólares no ano base de 2004<sup>7</sup>. Dentro dessa área da química, destacam-se os setores de fármacos, defensivos agrícolas, aditivos alimentares, fragrâncias, aromas e os cosméticos em geral.<sup>1,3,8</sup> Os processos catalíticos homogêneos são muito vantajosos no que diz respeito ao maior controle de seletividade da reação, uma vez que a natureza e o número de centros ativos do catalisador podem ser melhor controlados<sup>9</sup>. Além disso, em meio homogêneo, normalmente pode-se trabalhar em condições mais suaves e a dispersão do calor, em reações altamente exotérmicas, ocorre mais facilmente, o que conseqüentemente permite o emprego de temperaturas menores. Os problemas de difusão também são mais fáceis de resolver em meio homogêneo sendo possível, assim, realizar o controle cinético sobre as reações. Por outro lado, a facilidade de separação do catalisador dos produtos ao final da reação é o diferencial que faz dos catalisadores heterogêneos os preferidos por muitas indústrias químicas. Além disso, o catalisador sólido geralmente apresenta uma maior estabilidade térmica e pode suportar altas temperaturas, portanto as reações podem ser realizadas em tempos menores. Nesse sentido, o foco das pesquisas atualmente é o desenvolvimento de catalisadores homogêneos de alta seletividade e sua posterior imobilização em um suporte sólido. O grande desafio é que essa imobilização não leve a perda significativa da sua atividade e seletividade.

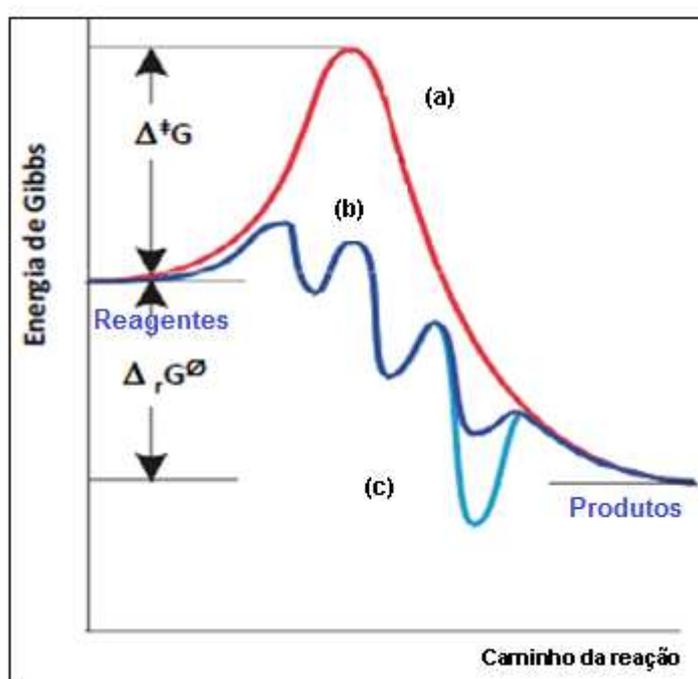
### 1.3 Conceitos importantes em reações catalíticas

#### 1.3.1. Cinética das reações catalíticas

Um catalisador aumenta a velocidade dos processos introduzindo novos caminhos de reação com energias de Gibbs de ativações menores,  $\Delta^\ddagger G$ . Um catalisador não afeta a energia de Gibbs da reação global,  $\Delta_r G^\circ$ , porque G é uma função do estado (Figura 1.1). As reações termodinamicamente desfavoráveis não podem se tornar favoráveis pela presença de um catalisador<sup>10</sup>.

Na figura 1.1 pode-se observar que a reação não catalisada (**a**) tem uma energia de Gibbs de ativação  $\Delta^\ddagger G$  maior do que a energia de qualquer etapa na reação catalisada (**b**). A energia de Gibbs da reação global,  $\Delta_r G^\circ$ , permanece inalterada de (**a**) para (**b**). A curva (**c**) mostra o perfil para um mecanismo de reação com um intermediário estável<sup>10</sup>.

A Figura 1.1 também mostra que o perfil da energia de Gibbs de uma reação catalisada não contém picos altos e nem vales profundos. O novo caminho introduzido pelo catalisador apresenta uma forma muito diferente e com um máximo de energia de ativação menor. Um ponto igualmente importante é que não ocorre, no ciclo, a formação de intermediários estáveis ou não lábeis. Da mesma forma, o produto deve ser formado em uma etapa termodinamicamente favorável. Caso fosse formado um complexo estável com o catalisador, ele se tornaria o produto da reação e o ciclo terminaria. Pelo mesmo princípio, impurezas podem suprimir a catálise, coordenando-se fortemente aos sítios cataliticamente ativos e atuando como venenos de catalisador<sup>10</sup>.



**Figura 1.1.** Gráfico da energia de Gibbs em função da extensão da reação.

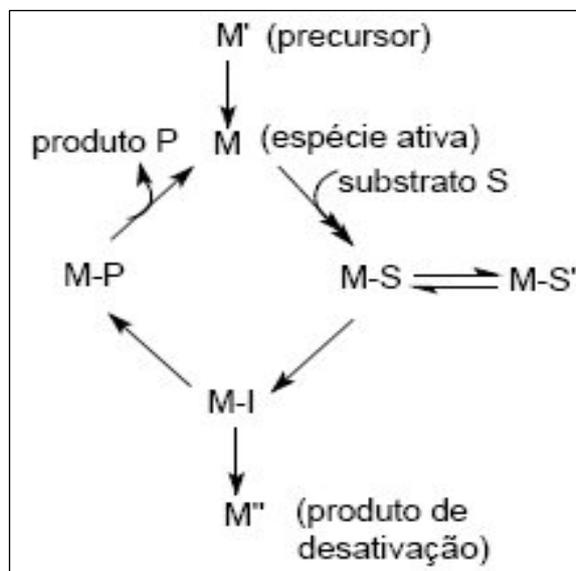
Desse modo, o efeito do catalisador é puramente cinético, interagindo com os reagentes, ele gera compostos intermediários, facilitando, assim, a transformação dos reagentes em produtos, através das etapas que compõem um ciclo catalítico.

O catalisador pode participar das etapas da reação, mas não é consumido pelas mesmas, portanto, ele não fornece energia à reação e não altera o  $\Delta H$  e o  $\Delta G$  da reação global. O catalisador participa da reação formando um complexo ativado de menor energia o que leva ao aumento da velocidade da reação.

### 1.3.2. Ciclos catalíticos

Um ciclo catalítico é uma seqüência de reações cujo resultado é o consumo dos reagentes e a formação dos produtos, com a espécie catalítica sendo regenerada após o ciclo.

O(s) reagente(s) interage(m) com o centro ativo do catalisador (por exemplo, o átomo ou íon metálico) onde sofrerá transformações, as quais resultam em formação dos produtos da reação e regeneração do centro ativo do catalisador. A cada vez que um produto é formado e que a espécie inicial cataliticamente ativa é recuperada, tem-se um ciclo catalítico. Idealmente, esse ciclo deveria se repetir indefinidamente. Entretanto, é possível que as espécies catalíticas sejam desviadas para fora do ciclo, tornando-se inativas, ou que contaminantes presentes no meio reacional interajam preferencialmente com as espécies catalíticas tornando-as inativas. Na Figura 1.2 está representado esquematicamente um ciclo catalítico.



**Figura 1.2.** Representação esquemática de um ciclo catalítico.

### 1.3.3. Propriedades dos catalisadores

(i) Eficiência e atividade catalítica:

A eficiência do catalisador pode ser avaliada pelo “turnover number” (TON) ou número de rotação. Podemos entender essa propriedade como o número de vezes que um

catalisador completa o ciclo catalítico, e o seu cálculo é realizado da seguinte maneira: (número de mols do substrato convertido ou produto formado) / (número de mols do catalisador).

Um catalisador deve ser capaz de promover um grande número de rotações para ser economicamente viável. Entretanto, ele pode ser destruído por reações secundárias ou pela presença de pequenas quantidades de impurezas nos materiais de partida. Em uma análise prática, por maior que seja a vida útil do catalisador, ele acabará sendo desativado.

A atividade do catalisador expressa a rapidez da reação catalítica e pode ser representada como “turnover frequency” (TOF) ou frequência de rotação, que considera o tempo de reação: (número de mols do substrato convertido) / (número de mols do catalisador x tempo).

(ii) Conversão:

A quantidade de substrato que foi consumida em um determinado intervalo de tempo em relação da quantidade inicial do substrato é denominada conversão:

$$\% C_t = \frac{[(\text{número de mols do substrato (tempo inicial)} - \text{número de mols do substrato (tempo t)}) \times 100]}{(\text{número de mols do substrato (tempo inicial)})}$$

(iii) Seletividade:

A seletividade da reação em relação a um determinado produto é a fração do substrato que foi convertida no produto desejado.

Um catalisador seletivo produz uma proporção elevada do produto desejado com quantidades mínimas de produtos secundários.

$$\% S_{PD} = [(\text{número de mols do produto desejado}) / (\text{número de mols do substrato convertido})] \times 100.$$

Onde  $S_{PD}$  é a seletividade para o produto desejado.

## (iv) Rendimento:

O rendimento da reação em relação a um determinado produto é a quantidade obtida deste produto em relação da quantidade inicial do substrato. O rendimento pode ser, também, calculado multiplicando-se os valores da seletividade e da conversão.

$$\% R_{PD} = (\% C \times \% S_{PD})$$

Onde,  $R_{PD}$  é o rendimento para o produto desejado,  $C$  é conversão e  $S_{PD}$  é a seletividade para o produto desejado.

## **CAPÍTULO 2**

### **Objetivos**

## 2. OBJETIVOS

Desde 1995, o Grupo de Catálise Organometálica da UFMG vem desenvolvendo projetos de pesquisa na área de catálise visando realizar transformações seletivas de produtos naturais com a intenção de agregar valor a estes substratos. Com a pretensão de dar continuidade a estes estudos pensamos em aplicar catalisadores de paládio na oxidação catalítica de compostos alil e propenil aromáticos.

Nosso grupo já trabalha com oxidação catalítica utilizando complexos de paládio a anos, e, portanto estamos constantemente buscando por novas tecnologias publicadas nessa área. Um dos maiores avanços dos últimos anos nesse campo foi publicado por Kaneda e colaboradores em 2006<sup>36</sup>. Nesse trabalho, um processo para oxidação de olefinas utilizando paládio e oxigênio molecular sem a necessidade de nenhum reoxidante adicional foi relatado. Muito admirados com esse sistema resolvemos investir nele com o objetivo de oxidar os produtos de origem natural e abundantes no Brasil que já tínhamos o costume de trabalhar. Primeiramente, pensamos em oxidar compostos alil e propenil aromáticos, mas não conseguimos bons resultados para os propenil aromáticos e acabamos investindo nossos esforços apenas nos alil aromáticos (eugenol, metileugenol, safrol e estragol).

No período que estávamos realizando esse trabalho de oxidação catalítica de compostos alil aromáticos surgiu à oportunidade de colaboração com a Dra. Nina Bogdanchikova e o Dr. Alexey Pestryakov que trabalham no Centro de Nanociências e Nanotecnologia - Universidad Nacional Autónoma do Mexico e na Universidade Tomsk Polytechnic na Rússia, respectivamente. Eles sintetizaram e caracterizaram materiais contendo nanopartículas de ouro suportadas em Sílica Mesoporosa Hexagonal (HMS) simples e modificada com metais (Fe ou Ce ou Ti) e nos enviaram para que nós realizássemos os testes catalíticos. Uma análise da bibliografia na área nos levou a idéia de testar estes materiais como catalisadores na oxidação aeróbica do álcool benzílico (utilizado como substrato modelo) em metanol com objetivo de promover sua esterificação oxidativa. Os resultados deste trabalho estão apresentados na presente dissertação. A oxidação dos alcoóis resultando diretamente em ésteres é um processo de grande relevância em síntese orgânica, sendo que as informações publicadas até então são extremamente escassas.

**CAPÍTULO 3**  
**Experimental**

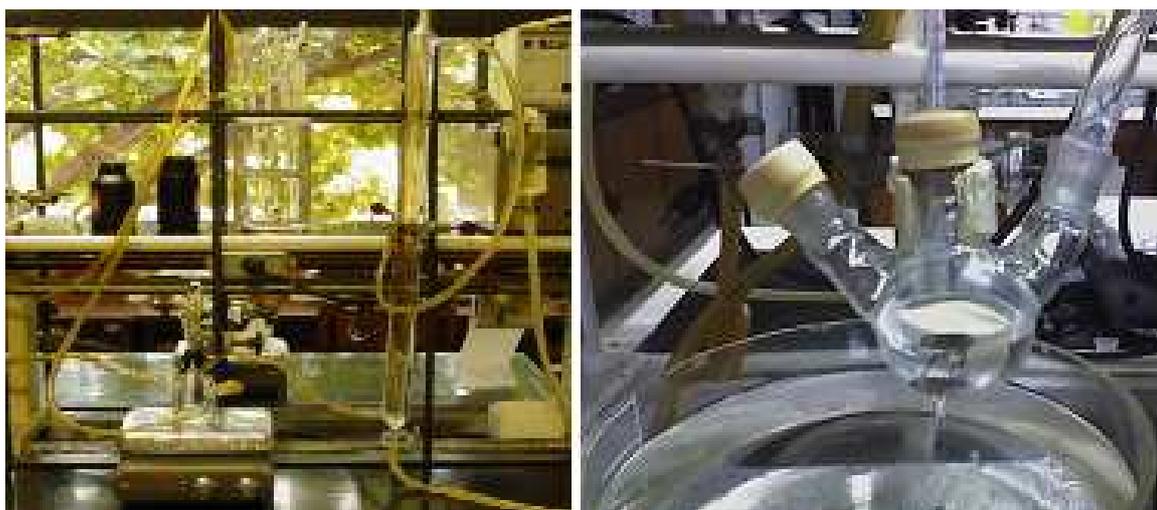
### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes

O alilbenzenos (eugenol, metileugenol, safrol e estragol), o álcool benzílico, o carbonato de potássio e os solventes não amídicos de origem comercial (Aldrich, Fluka ou Synth) foram utilizados sem tratamento prévio. Os solventes dimetilacetamida (DMA) e dimetilformamida (DMF) foram secos por peneira molecular adequadamente tratada (4 horas na estufa a 250°C) e estocados na presença dessa peneira em frascos hermeticamente fechados.

#### 3.2. Testes Catalíticos

As reações, a pressão ambiente, foram conduzidas em um balão de vidro tritubulado (25,0 mL), sob aquecimento e agitação magnética, conectado à uma bureta para monitoramento volumétrico do consumo de oxigênio. Foram feitas retiradas periódicas de alíquotas, através de um septo de borracha colocado em uma das bocas do balão, para acompanhamento das reações por cromatografia a gás (CG). Na Figura 3.1 é mostrada uma fotografia da montagem padrão de uma reação em atmosfera de 1 atm de oxigênio.



**Figura 3.1.** Fotografia da montagem padrão de uma reação em atmosfera de 1 atm de oxigênio.

As reações realizadas a pressões maiores que 1 atm foram realizadas em autoclaves de aço inox 316 de 100 mL ou de 10 mL. A autoclave de 100 mL é equipada com um amostrador para retirada periódica de alíquotas sem necessidade de despressurização. Nas reações conduzidas na autoclave de 10 mL também foram retiradas alíquotas periodicamente, mas para isso a autoclave foi resfriada, despressurizada e aberta. Nesse tipo de experimento a autoclave utilizada (de 10 ou de 100 mL) foi colocada em banho termostaticado de silicone, sob agitação magnética. Após o período de reação, a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente e o excesso de gás oxigênio foi despressurizado em capela. Na Figura 3.2 é mostrada uma fotografia da montagem padrão de uma reação realizada a pressão maior que 1 atm.



**Figura 3.2.** Fotografia da montagem padrão de uma reação realizada a pressão maior que 1 atm de oxigênio.

Em um experimento padrão de:

- Oxidação de alil benzenos, a solução do substrato ( $0,20$  ou  $0,40 \text{ molL}^{-1}$ ),  $\text{PdCl}_2$  ( $0,005$  ou  $0,01 \text{ molL}^{-1}$ ) e acetato de bornila (padrão interno  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ), em uma mistura de solvente amídico (DMA ou DMF) e água (nas proporções de 15 a 20 vol% de água) foram transferidas para um reator de vidro ou para uma autoclave. O reator de vidro foi conectado a uma bureta de gás, contendo oxigênio molecular, para a medida do

consumo de oxigênio. Já a autoclave de 100 mL foi pressurizada com oxigênio molecular (5-10 atm). Ambos os reatores (reator de vidro ou autoclave) foram colocados em banho termostaticado de silicone, sob agitação magnética a uma temperatura fixa (25-100°C) durante todo o tempo de reação. Em intervalos de tempo apropriados, alíquotas foram retiradas via um sistema de amostragem (sem a depressurização da autoclave no caso de reação a pressão acima de 1atm) e analisadas por CG.

- Oxidação do álcool benzílico, uma suspensão do substrato (0,50 ou 1,25 molL<sup>-1</sup>) e catalisador heterogêneo de ouro (7,5 ou 15 mg, concentração de ouro entre 0,4–0,8 % em massa) em 2,0 mL de metanol, foi transferida para a autoclave de 10 mL. A autoclave foi pressurizada com oxigênio molecular (5-10 atm) e colocada em banho termostaticado de silicone, sob agitação magnética a uma temperatura específica (110-130°C) durante todo o tempo de reação. Em intervalos apropriados de tempo a autoclave era retirada do banho, resfriada até a temperatura ambiente e o excesso de gás oxigênio era, então, liberado em capela. A autoclave era aberta e uma alíquota era retirada com o auxílio de uma seringa de 100 µL. Para dar continuidade a reação a autoclave era novamente fechada, pressurizada com oxigênio e recolocada no banho de silicone. Esse procedimento era realizado quantas vezes fossem necessárias em uma reação. As alíquotas retiradas foram diluídas (de duas a quatro vezes com o mesmo solvente utilizado na reação) com o objetivo de estar na faixa de concentração que corresponde a correlação linear com a área do pico no Cromatógrafo a gás (CG).

### 3.3. Instrumentação

#### 3.3.1 Cromatografia a gás (CG)

Foram utilizados Cromatógrafos *Shimadzu*, modelos 14B e 17A, ambos equipados com coluna capilar Carbowax 20M e com detector de ionização em chama (FID).

- Programa de utilização:  
Temperatura inicial da coluna: 120°C em isoterma por 3 minutos;

Rampa de aquecimento: 10°C por minuto;  
Temperatura final da coluna: 220°C por 6 minutos;  
Temperatura do injetor 250°C;  
Temperatura do detector 280°C  
Gás de arraste H<sub>2</sub>;  
Split 1:30.

### 3.3.2 Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-MS)

Foi utilizado o espectrômetro Shimadzu QP2010-PLUS operando no método de ionização de impacto eletrônico à 70 eV com uma coluna capilar apolar RTx-5MS (Crossbond – Carbowax – polietilenoglicol) com 30 metros de comprimento e diâmetro de 0,25 mm.

- Programa de utilização:  
Temperatura inicial: 120°C em isoterma por 3 minutos;  
Rampa de aquecimento: 10°C por minutos;  
Temperatura final: 220°C por 5 minutos;  
Temperatura do injetor: 250°C;  
Gás de arraste He;  
Split 1:30.

### 3.3.3 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN)

As análises de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) e <sup>13</sup>C (100 MHz) foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Bruker DRX-400 Avance. Tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como padrão interno e clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) (Aldrich) como solvente. O software ACD/CNMR foi utilizado como programa de simulação de espectros.

### 3.5. Identificação e Análise dos Produtos

- Oxidação dos alilbenzenos: a análise quantitativa dos produtos de reação foi realizada por cromatografia a gás, utilizando-se de padrão interno. As curvas de calibração foram feitas utilizando os compostos autênticos ou isoladas e o padrão interno. Determinou-se assim, o fator de resposta para os substratos e produtos em função do padrão interno. A análise quantitativa foi baseada nas correlações entre as áreas do padrão interno e os demais constituintes do meio de reação.  
Os produtos foram separados do solvente por uma extração em funil de separação utilizando-se hexano e água. Posteriormente, estes foram isolados por cromatografia em coluna (sílica gel 60) usando misturas de hexano e dicloroetano como eluente e identificados por injeções simultâneas com amostras autênticas, por CG/MS e RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (experimentos: COSY, HMQC, DEPT e NOESY ).
- Oxidação do álcool benzílico: a análise quantitativa dos produtos foi realizada por cromatografia a gás. Foram feitas curvas de calibração utilizando os compostos autênticos dos produtos e reagentes. Determinou-se assim, o fator de resposta para os substratos e produtos. A análise quantitativa foi baseada na área normalizada do reagente no primeiro cromatograma e a comparação com a área normalizada substrato mais produto dos cromatogramas seguintes. Posteriormente, os produtos foram identificados por CG/MS.

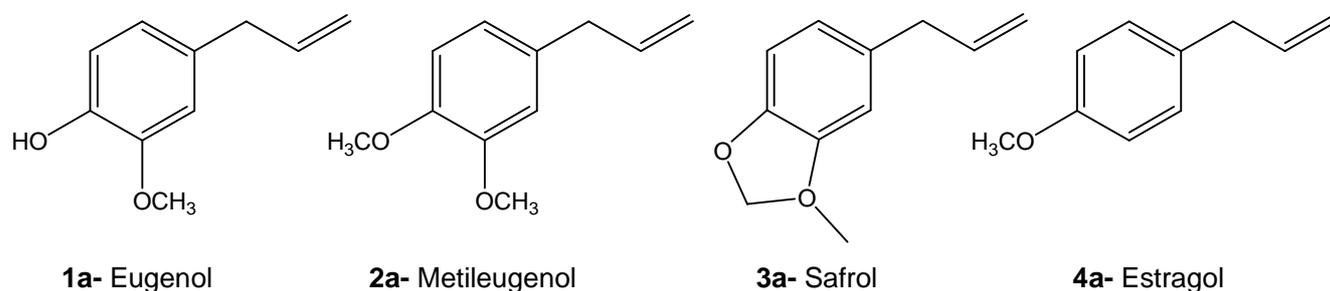
## **CAPÍTULO 4**

# **OXIDAÇÃO DE OLEFINAS ALIL AROMÁTICAS**

## 4. Oxidação de olefinas naturais alil aromáticas catalisada por paládio

### 4.1 Introdução

A funcionalização de olefinas de ocorrência natural pode produzir compostos oxigenados de grande importância para a indústria de química fina (fragrâncias, flavorizantes, agroquímicos, fármacos). Recentemente foi publicado por nosso grupo de pesquisa, que vários alcoóis, cetonas, aldeídos e ésteres, utilizados como fragrâncias, podem ser obtidos com bons rendimentos pela oxidação<sup>11,12</sup> e hidroformilação<sup>13-15</sup> de terpenos naturais catalisadas por complexos de metais de transição. Alil benzenos substituídos, bastante disponíveis na biomassa, como eugenol (**1a**), metileugenol (**2a**), safrol (**3a**) e estragol (**4a**) (Figura 4.1), são importantes matérias-primas renováveis para as indústrias de fragrância e flavorizantes. Além disso, seus derivados oxigenados são úteis na indústria farmacêutica por apresentarem atividades biológicas e fitossanitárias<sup>16</sup>.



**Figura 4.1.** Estrutura dos alil benzenos estudados.

A oxidação seletiva catalisada por paládio representa um método versátil de introdução de uma função oxigenada em moléculas orgânicas. A química do Paládio é uma das mais extensas e variadas na área da Química Organometálica<sup>17-19</sup>. Os diversos processos orgânicos e de transformações de olefinas catalisados por complexos de paládio geralmente incluem um número limitado de reações elementares da química de coordenação e organometálica, tais como: a coordenação do substrato ao catalisador, a inserção do substrato na ligação Pd-Ligante; a adição oxidativa do substrato, o deslocamento do hidrogênio- $\beta$  e a eliminação reductiva. Estas reações em diferentes combinações, frequentemente, fazem parte dos ciclos catalíticos promovidos pelos

complexos de paládio<sup>19-21</sup>. A natureza do produto de oxidação depende, principalmente, do modo de interação entre o Pd e a olefina, que por sua vez, depende da estrutura da própria olefina. Os tipos de intermediários formados, a natureza do solvente e dos nucleófilos presentes no meio de reação também podem ser fatores que determinam a quimio-, regio- e estereosseletividade dos produtos formados<sup>20,21</sup>.

O processo de oxidação de olefinas por paládio mais conhecido é a síntese catalítica do acetaldeído a partir do etileno, denominado como “processo Wacker”. Em 1894, quando Phillips comprovou a formação desse produto ao borbulhar etileno em uma solução aquosa de cloreto de paládio(II), ele percebeu que a reação evoluía com a formação de precipitado de paládio metálico (Equação 1). Dessa forma, para que essa síntese fosse viável seria necessária a recuperação do paládio para sua reutilização imediata.

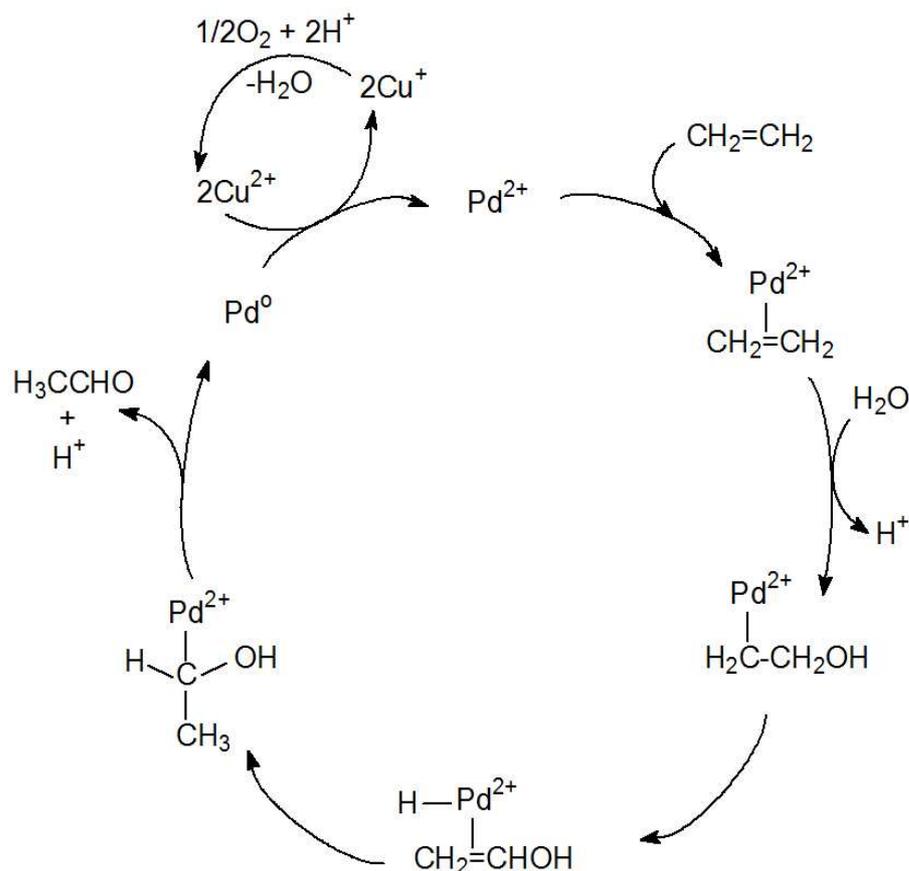


É sabido que nesse tipo de reação a reoxidação do paládio por oxigênio molecular ocorre muito lentamente. Conseqüentemente, quando Pd(II) é reduzido a Pd(0) este tende a precipitar rapidamente na forma de “espelho de paládio” em um processo irreversível ( $\Delta H \approx - 378 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) levando a inativação do catalisador. Por isso, Wacker e seus colaboradores desenvolveram um sistema catalítico que continha Cu(II) capaz de regenerar rapidamente o Pd(II) em solução<sup>3,23</sup> (Equações 2 e 3). A Figura 4.2 mostra o ciclo catalítico proposto para o processo Wacker.



Esse sistema hoje é responsável pela produção de mais de 2.200.000 toneladas de acetaldeído a partir do etileno por ano<sup>22</sup>.

As reações de oxidação dos substratos orgânicos catalisadas por paládio são especificamente atraentes, pois o oxigênio molecular é utilizado como oxidante final. A vantagem desse oxidante se deve ao seu baixo custo, abundância na natureza e por gerar como único subproduto a água, sendo considerado, portanto, ecologicamente correto.



**Figura 4.2.** Sistema Wacker.

Apesar de altamente utilizado industrialmente, o “sistema Wacker” apresenta algumas desvantagens importantes, o que limita a sua aplicação. A forte acidez de Lewis do  $\text{CuCl}_2$  compromete a seletividade da reação de oxidação de alquenos acíclicos, não ramificados e de cadeia carbônica curta devido a ocorrência de rearranjos. Já a presença de íons cloreto (além do  $\text{CuCl}_2$  também está presente o  $\text{LiCl}$ ), necessários ao “sistema Wacker” por favorecerem a reoxidação do Pd (0) pelo Cu (II), acarretam problemas de corrosão nos reatores aumentando os custos com a manutenção dos mesmos<sup>3,17-24</sup> e freqüentemente favorecem a formação de produtos clorados.

Devidos as desvantagens do “sistema Wacker”, foram e continuam sendo desenvolvidos sistemas catalíticos alternativos com co-catalisadores livres de haletos, tais como  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , heteropoliácidos, nitratos e benzoquinona, com o objetivo de reduzir o impacto ambiental desses processos<sup>17,25-30</sup>. A reoxidação do paládio (0) em condições mais suaves durante o ciclo catalítico continua sendo um grande desafio para a catálise moderna.

Avanços recentes e importantes, nessa área, consistem no uso de ligantes robustos (estáveis no ambiente oxidativo) para estabilizar o paládio reduzido e promover sua

regeneração diretamente pelo oxigênio molecular, evitando assim o uso de agentes corrosivos e a geração de produtos indesejados<sup>30-35</sup>. No entanto, apenas alguns exemplos de oxidação catalítica de alquenos terminais a metil cetonas, usando oxigênio molecular como único oxidante e os catalisadores de paládio contendo ligantes especiais foram publicados<sup>31,32,34</sup>. Estes sistemas catalíticos para oxidação aeróbica dos substratos orgânicos são geralmente denominados na literatura como “sistemas de paládio solo”.

Recentemente, Kaneda e colaboradores descobriram que o uso de dimetilacetamida (DMA) como solvente, sob pressão de 6 atm de oxigênio, permite a realização da oxidação aeróbica de vários alquenos terminais sem a necessidade de adição de co-catalisador ou ligantes especiais<sup>36</sup>. Nesse sistema, o solvente parece estabilizar o paládio (0) prevenindo a precipitação do mesmo na forma do metal e, portanto, evitando a sua desativação. Os ótimos rendimentos e a excelente estabilidade do catalisador para esse sistema se devem ao fato de que, em DMA, o potencial redox do Pd (0) é mais negativo do que em outros solventes. Assim, esse sistema catalítico é eficiente para oxidação convencional de olefinas terminais, inclusive as funcionalizadas de cadeia longa, e para algumas outras reações, tais como a ciclização intramolecular do tipo Wacker e a formação de éster alílico<sup>36</sup>.

Outra contribuição foi dada por Cornell e Sigman que desenvolveram um sistema catalítico altamente eficiente e seletivo para olefinas terminais utilizando o complexo Pd[(-)-esparteina]Cl<sub>2</sub> como catalisador em soluções de DMA e água sob pressão de 1 atm de oxigênio molecular. Uma vantagem importante desse sistema é que, devido à utilização do ligante esparteina, não ocorrem reações de isomerização de olefinas, tão comuns nas reações de oxidação do tipo Wacker<sup>37,38</sup>.

Inspirados nessas descobertas nosso grupo de pesquisa resolveu estender suas aplicações para oxidação de fenil alquenos como o estireno e o 2-vinilnaftaleno<sup>39</sup>. Neste trabalho, com o objetivo de agregar valor aos óleos essenciais naturais e renováveis, decidimos estudar também a oxidação dos alil benzenos substituídos de ocorrência natural: eugenol (**1a**), metileugenol (**1b**), safrol (**1c**) e estragol (**1d**) (Figura 4.1, p.18).

A oxidação desses alquenos catalisada por paládio dá origem às fenil-2-propanonas, as quais são largamente utilizadas como intermediários em síntese de fármacos e particularmente importantes para a produção do anti-hipertensivo  $\alpha$ -metildopa<sup>40-42</sup>. Apesar desse fato já ser de conhecimento da comunidade científica, os dados publicados sobre esse assunto são muito escassos<sup>43-45</sup>. Provavelmente a razão disso é o comportamento anormal do eugenol e do estragol no convencional sistema Wacker (PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub>). Nesse

caso, a reação catalítica não leva aos compostos carbonílicos esperados, mas a dímeros e/ou produtos de clivagem oxidativa<sup>44</sup>. Foi encontrado apenas um trabalho publicado em que uma metil cetona é obtida a partir do safrol com rendimento de 50%, mas para isso foi utilizada p-benzoquinona (BQ) como oxidante em proporções estequiométricas em solução de metanol e com quantidades catalíticas de PdCl<sub>2</sub><sup>45</sup>.

Neste capítulo, será relatado um método simples e eficiente de oxidação do eugenol, metileugenol, safrol e estragol em metil cetonas (produto majoritário) e aldeídos (produto minoritário) correspondentes. Essa reação é catalisada por paládio, não necessita de adição de co-oxidantes ou ligantes especiais e acontece em condições suaves. O uso de PdCl<sub>2</sub> como único catalisador, solvente amídico de baixo custo e com alto ponto de ebulição, e oxigênio molecular como oxidante final é uma significativa vantagem prática deste processo. Além disso, todos os produtos têm um agradável aroma de essências de flores e frutos mesclados e podem ser utilizados como componentes de perfumes sintéticos além das suas aplicações na indústria farmacêutica.

## 4.2 Resultados e Discussão

### 4.2.1. Testes Catalíticos

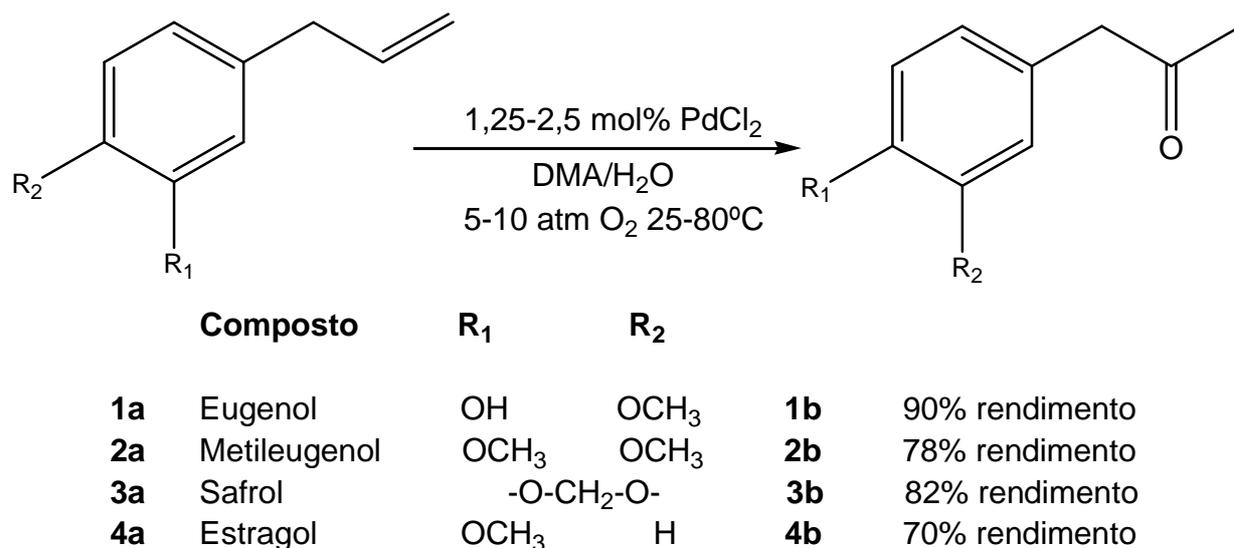
Por vários anos, o nosso grupo de pesquisa tem se interessado na oxidação aeróbica de olefinas de ocorrência natural catalisada por paládio<sup>28,30,46</sup>. Estudando a reatividade do eugenol e do safrol foi observado que as soluções desses compostos em ácido acético com quantidades catalíticas de PdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> e LiCl consomem gás oxigênio em quantidades significativas. No entanto, as metil cetonas correspondentes foram detectadas como produtos apenas em pequenas quantidades. Nessas reações, a maior parte do substrato que reagiu foi convertido em produtos de altos pontos de ebulição que não são detectáveis por Cromatografia a gás (CG). Na tentativa de esclarecer essas observações, foi realizada uma reação com eugenol sem a presença de paládio e constatamos que a solução continuava a consumir oxigênio molecular. Como resultado desse estudo, foi descoberto por nosso grupo um novo processo, que consiste na cloração oxidativa de compostos fenólicos e, posteriormente, das aminas aromáticas onde o CuCl<sub>2</sub> atua como catalisador<sup>47,48</sup>. Por outro lado, o problema da oxidação seletiva das ligações olefínicas nas moléculas de eugenol e safrol continuava sem solução. Várias das nossas tentativas para oxidar o

eugenol a partir dos sistemas convencionais baseados em paládio, como Pd(OAc)<sub>2</sub>/LiNO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>/BQ, Pd(OAc)<sub>2</sub>/BQ/Cu(OAc)<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, não levaram a resultados promissores devido a grande variação no balanço de massa da reação. O eugenol, nesses processos, sofria transformações não seletivas com a formação predominante de produtos não detectáveis por CG devido à alta massa molecular.

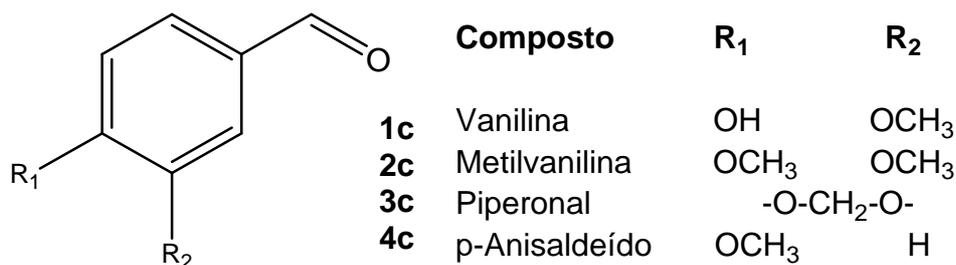
Encorajados por descobertas recentes na oxidação aeróbica catalisada por paládio<sup>33,39</sup>, decidimos investir na oxidação desses substratos problemáticos utilizando oxigênio molecular como único oxidante.

As oxidações do eugenol (**1a**), metileugenol (**2a**), safrol (**3a**) e estragol (**4a**) com dióxigênio foram realizadas em soluções de dimetilacetamida (DMA) ou dimetilformamida (DMF) contendo 1-2 mol% de PdCl<sub>2</sub> e 15-20 vol% de água. Na maior parte dos experimentos, elevadas pressões de oxigênio foram usadas para garantir uma eficiente re-oxidação por dióxigênio do paládio reduzido e então prevenir a precipitação do paládio metálico. Alguns experimentos foram realizados a pressão atmosférica. As reações com cada um dos substratos resultaram, majoritariamente, nas metil cetonas correspondentes, **1b-4b** (Figura 4.3, p. 24). Foram obtidos produtos com rendimentos de 70 a 90% na maior parte das experiências. O acetato de bornila foi utilizado como padrão interno para acompanhamento, por CG, do avanço da reação e do balanço de massa do processo. A diferença nos balanços de massa dos experimentos apresentados nas Tabelas 4.1 (p. 31) e 4.2 (p. 32) foi menor que 5% e essa diferença foi atribuída a formação de produtos não identificados por CG, ou seja, produtos de alto peso molecular. Levando-se em conta os problemas com balanço de massa encontrados nos sistemas convencionais utilizando paládio, devemos expor como aspecto de grande relevância a alta estabilidade desses substratos, que são tão predispostos a oligomerização, nessas condições usadas para sua oxidação.

Os produtos minoritários dessas reações são vanilina (**1c**), metilvanilina (**2c**), piperonal (**3c**) e p-anisaldeído (**4c**) (Figura 4.4, p. 24). Esses produtos foram formados, provavelmente, devido à isomerização dos alil benzenos (**1a - 4a**) nos propenil benzenos correspondentes seguida de uma clivagem oxidativa das suas duplas ligações. A clivagem parece ocorrer por um mecanismo radicalar de auto-oxidação. Pelo menos, na oxidação do estireno catalisada por paládio, relatada recentemente, a formação do benzaldeído foi suprimida pela adição de um inibidor de radicais ao sistema<sup>49</sup>.



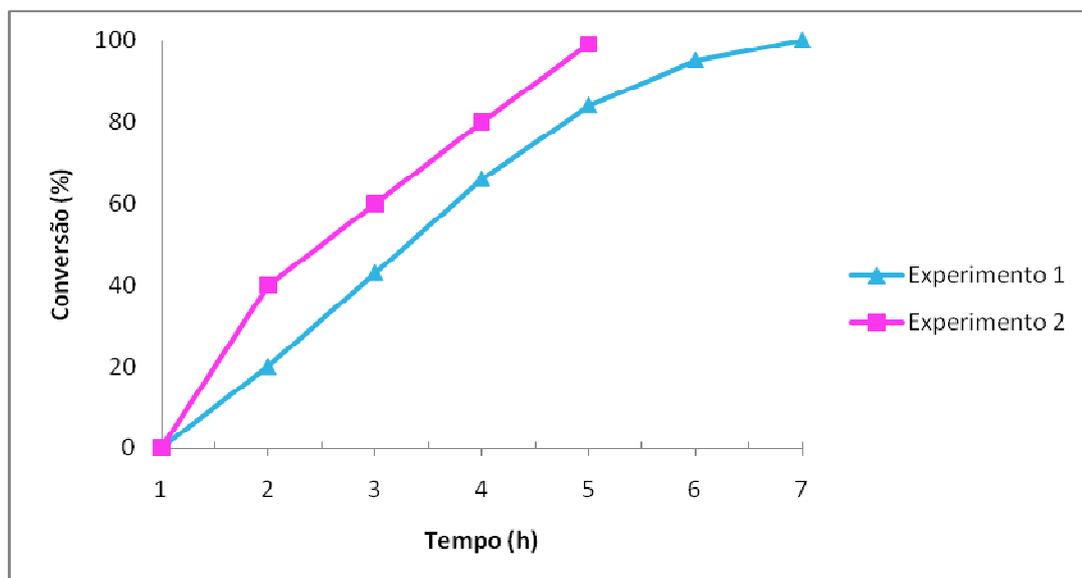
**Figura 4.3.** Oxidação de alil benzenos a metil cetonas



**Figura 4.4.** Produtos minoritários da oxidação dos alil benzenos **1a–4a**.

O eugenol **1a** foi escolhido como substrato padrão para o estudo da otimização das condições de reação. O eugenol reage facilmente com PdCl<sub>2</sub> em soluções de DMA em presença de água. A conversão completa foi atingida em 6 horas de reação a 60°C e 10 atm de pressão de oxigênio, resultando em um rendimento de 84% para a metil cetona **1b** e 16% de rendimento para o aldeído **1c** (vanilina) (Tabela 4.1, experimento 1). Nessa reação catalítica o número de ciclos (TON) realizado pelo paládio é de 80, sem a presença de espelho de paládio nas paredes da autoclave ao fim do experimento. Assim, DMA como um solvente coordenante, previne a desativação das espécies de paládio (0) permitindo que sua reoxidação por oxigênio molecular ocorra mais rapidamente que sua agregação na forma metálica (a qual é irreversível nestas condições).

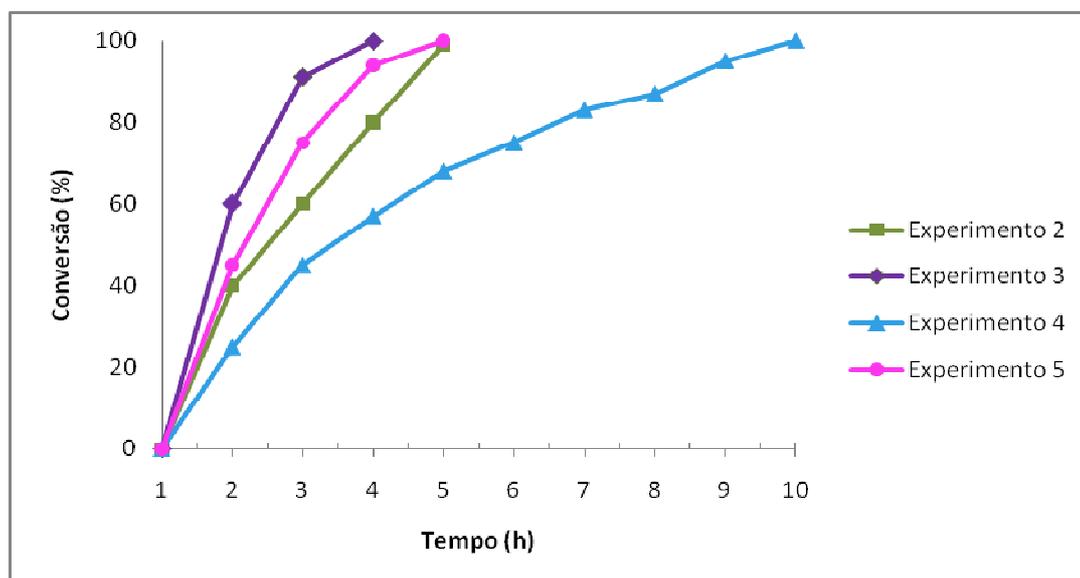
Em concentração mais alta de água (20 versus 15 vol%), a reação é significativamente mais rápida e se completa em 4 horas, apresentando quase o dobro da velocidade inicial e uma frequência de rotação (*turnover frequency*, TOF) de  $17,8 \text{ h}^{-1}$  (Tabela 4.1, experimento 2). Esse valor é consideravelmente mais alto que aqueles relatados para o convencional sistema Wacker de oxidação utilizando co-catalisadores<sup>36</sup>. O efeito promotor da água foi também observado no sistema Pd/(–)-esparteína/DMA na oxidação de outros alquenos terminais<sup>37</sup> e no trabalho anterior do nosso grupo com estireno<sup>39</sup>. Entretanto, um aumento adicional na concentração da água não é recomendado devido a problemas com a miscibilidade do substrato. A quantidade relativa de cetona **1b** cresce com o aumento da concentração de água causando a diminuição da produção da vanilina. O rendimento conjunto dessas duas fragrâncias (a cetona e a vanilina) é praticamente quantitativo. Na Figura 4.5 podemos analisar graficamente o efeito da concentração de água na conversão do eugenol.



**Figura 4.5.** Efeito da concentração de água na oxidação do eugenol catalisada por paládio(II). Condições de reação: [eugenol] =  $0,4 \text{ molL}^{-1}$ ,  $[\text{PdCl}_2]$  =  $0,005 \text{ molL}^{-1}$ ; fase gasosa –  $\text{O}_2$ , 10 atm;  $60^\circ\text{C}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{exp 1}}$  = 15% em volume e  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{exp 2}}$  = 20% em volume.

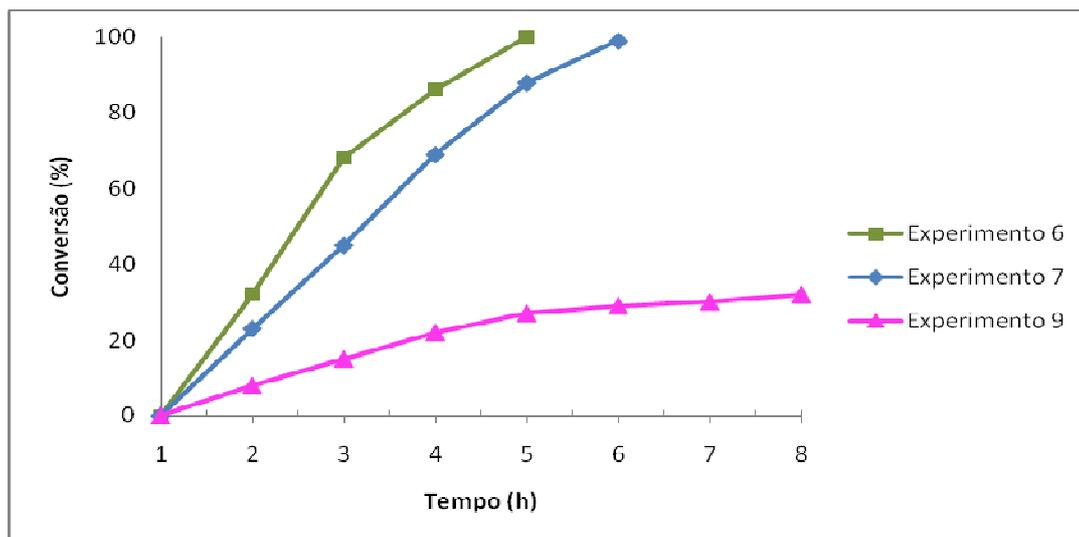
Os dados cinéticos revelam que essa reação é aproximadamente de primeira ordem em relação ao paládio. Um aumento de duas vezes na concentração do catalisador leva a um aumento de duas vezes na velocidade da reação (Tabela 4.1, experimento 2 versus

experimento 3 e experimento 4 versus experimento 5) (Figura 4.6). Por outro lado, a velocidade inicial da reação é também diretamente dependente da pressão de oxigênio (Tabela 4.1, experimentos 6 e 7) (Figura 4.7). A 5 atm, não foi observada a formação de espelho de paládio e a reação se completou com apenas 2,5 mol% de paládio. Essas observações sugerem que a etapa determinante da velocidade de todo o processo é a reoxidação das espécies de paládio reduzido pelo oxigênio molecular. Não foram observadas mudanças significativas nas seletividades dos produtos com a variação da pressão e da concentração do catalisador.



**Figura 4.6.** Efeito da concentração de paládio(II) na oxidação do eugenol. Condições de reação: [eugenol] =  $0,4 \text{ molL}^{-1}$ , solvente – DMA/H<sub>2</sub>O (20 vol%); fase gasosa – O<sub>2</sub>, 10 atm; 60°C ou 50°C; [Pd]<sub>exp 2 e 4</sub> =  $0,005 \text{ molL}^{-1}$  e [Pd]<sub>exp 3 e 5</sub> =  $0,01 \text{ molL}^{-1}$

A reação também é catalítica em relação ao Pd sob pressão ambiente de oxigênio em presença de (-)-esparteina (1 equivalente em relação ao Pd), usada para estabilizar as espécies de paládio reduzido<sup>36</sup> (Tabela 4.1, experimento 9). Não há formação de espelho de paládio, mas a reação é lenta e começa a estagnar perto de 15% de conversão (TON = 6) (Tabela 4.1, experimento 8). A reação também ocorre sem a presença de ligante auxiliar, em 1atm de oxigênio com conversão de 32% do substrato por 7 horas de reação (TON = 13) (Tabela 4.1, experimento 9) (Figura 4.7). Entretanto, a reação se mantém estagnada após esse período. Portanto, na oxidação do eugenol, uma elevada pressão de oxigênio, pelo menos 5 atm, precisa ser usada para manter o sistema catalítico ativo.



**Figura 4.7.** Efeito da pressão de oxigênio na oxidação do eugenol catalisada por paládio(II). Condições de reação: [eugenol] = 0,20 molL<sup>-1</sup>, solvente – DMA/H<sub>2</sub>O (20 vol%); [PdCl<sub>2</sub>] = 0,005 molL<sup>-1</sup>; fase gasosa–O<sub>2</sub>; 60°C; P<sub>exp 6</sub> = 10 atm, P<sub>exp 7</sub> = 5 atm e P<sub>exp 9</sub> = 1 atm.

A reação pode ser significativamente acelerada pelo aumento da temperatura. A 80°C, a reação se completa em 2 horas sem perdas no excelente rendimento conjunto dos dois produtos principais (metil cetona e vanilina) (Tabela 4.1, experimentos 3 e 10). Por outro lado, a temperaturas mais altas a contribuição da clivagem da ligação carbono-carbono que dá origem a vanilina é aumentada. Um tratamento cinético dos dados dessa reação, apresentado na Figura 4.8, revelou que a temperatura influencia diretamente a velocidade dessa reação. Expressando os dados sobre as velocidades de reação por meio da equação de Arrhenius ( $v = Ke^{-E^*/RT}$ ) chegamos a uma energia de ativação de 38 KJ.mol<sup>-1</sup> na faixa de temperatura entre 50 – 80°C (Tabela 4.1, experimentos 3, 5 e 10) (Figura 4.9). Outro conjunto de experimentos (Tabela 4.1, experimentos 6, 11, 12 e 13) (Figura 4.10) colaboraram para o valor encontrado de energia de ativação da mesma maneira que os dados anteriores. O valor encontrado para esses experimentos foi de 40 KJ.mol<sup>-1</sup>, muito próximo ao anterior, com isso foi possível ampliar a faixa de temperatura para 25-100°C (Figura 4.11). A 100°C, a reação é muito rápida, mas menos seletiva, com o rendimento conjunto para os dois produtos principais diminuído para 91% (Tabela 4.1, experimento 12). É importante frisar que o sistema catalítico opera eficientemente a temperatura ambiente. Embora a reação esperada seja mais lenta, ela se completa com apenas 2,5 mol% de

paládio e apresenta 95% de rendimento para metil cetona, que é o maior valor obtido no presente trabalho (Tabela 4.1, experimento 13).

### **Cálculo da Energia de Ativação:**

Podemos representar a velocidade da reação ( $v$ ) pela seguinte equação (equação de Arrhenius):

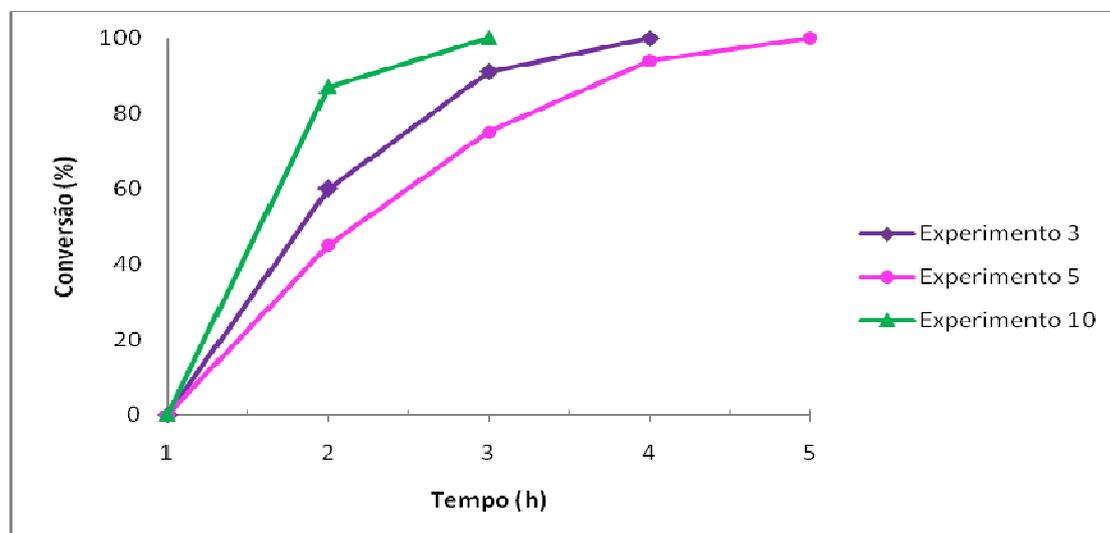
$$v = K e^{-E^*/RT}$$

Transformando essa equação em logaritmo, obtemos:

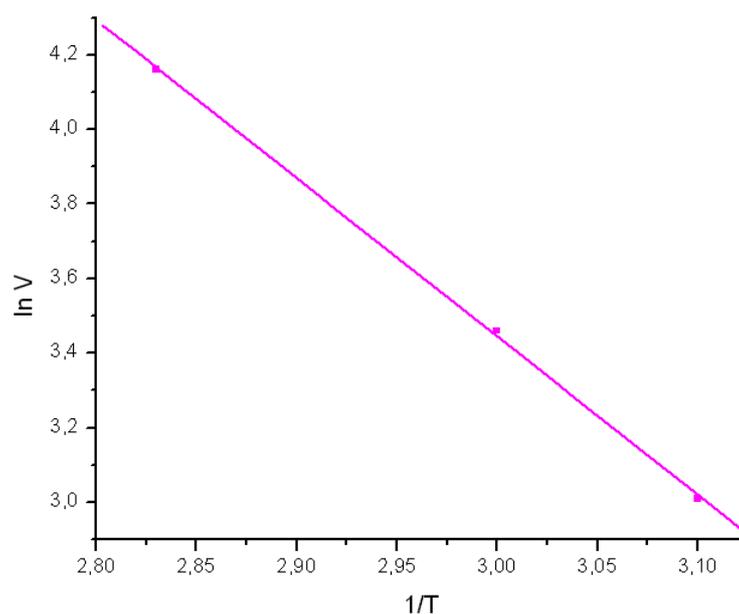
$$\ln v = \ln k - E^*/RT, \text{ sendo } R = 1,99 \text{ Kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ e } 1\text{cal} = 4,18 \text{ J}.$$

Portanto pela inclinação da curva no gráfico  $\ln v$  versus  $1/T$  temos o valor da Energia de Ativação.

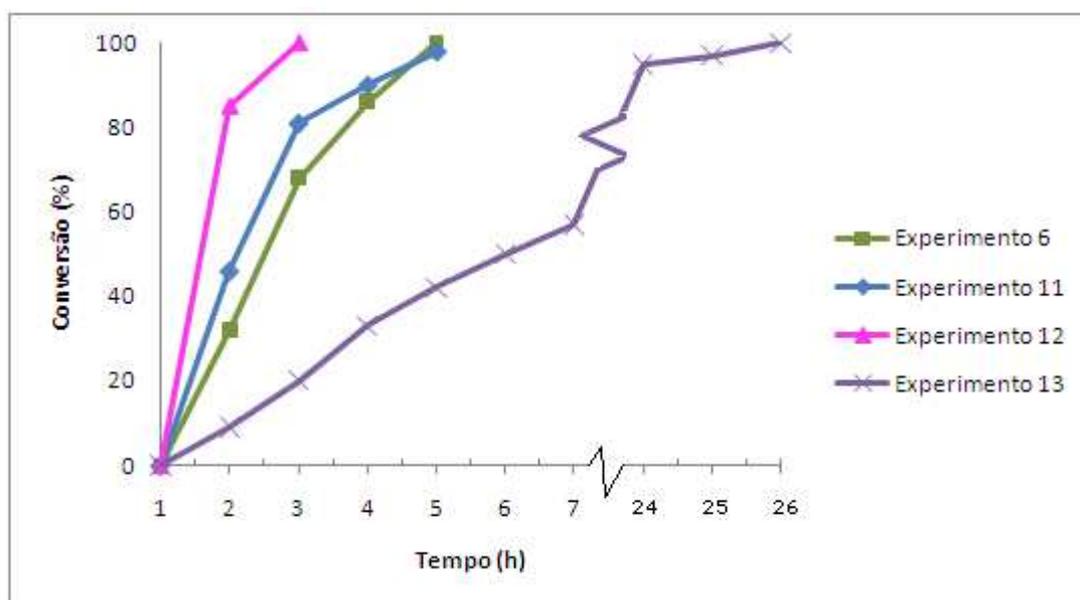
Para os experimentos 3, 5 e 10 da Tabela 4.1 o valor encontrado foi de  $38 \text{ KJ.mol}^{-1}$  e para os experimentos 6, 11, 12 e 13 da mesma tabela o valor encontrado foi de  $40 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .



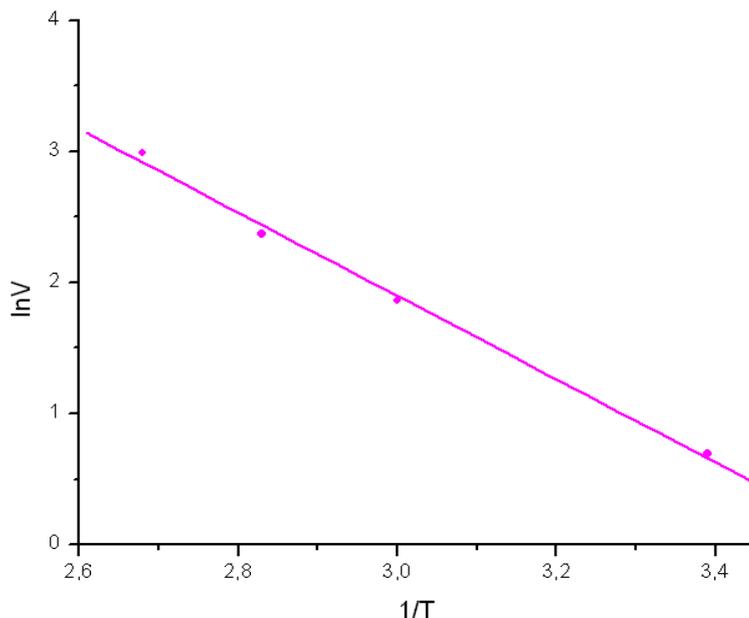
**Figura 4.8.** Oxidação do eugenol catalisada por  $\text{PdCl}_2$  em diferentes temperaturas. Condições:  $[\text{eugenol}] = 0,40 \text{ molL}^{-1}$ , solvente –  $\text{DMA}/\text{H}_2\text{O}$  (20 vol%);  $[\text{PdCl}_2] = 0.01 \text{ molL}^{-1}$ ; fase gasosa –  $\text{O}_2$ , 10atm;  $T_{\text{exp } 3} = 60^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{exp } 5} = 50^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{exp } 10} = 80^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.9.** Gráfico de  $\ln v$  versus  $1/T$  para as reações de oxidação do eugenol catalisada por  $\text{PdCl}_2$ . (Reações 3, 5 e 10 da Tabela 4.1)



**Figura 4.10.** Oxidação do eugenol catalisada por  $\text{PdCl}_2$  em diferentes temperaturas. Condições:  $[\text{eugenol}] = 0,20 \text{ molL}^{-1}$ , solvente – DMA/ $\text{H}_2\text{O}$  (20 vol%);  $[\text{PdCl}_2] = 0,005 \text{ molL}^{-1}$ ; fase gasosa –  $\text{O}_2$ , 10atm;  $T_{\text{exp 6}} = 60^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{exp 11}} = 80^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{exp 12}} = 100^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{exp 13}} = 25^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.11.** Gráfico de  $\ln v$  versus  $1/T$  para as reações de oxidação do eugenol catalisada por  $\text{PdCl}_2$ . (Reações 6, 11 a 13 da Tabela 4.1)

A oxidação do eugenol, catalisada por paládio utilizando oxigênio molecular como único oxidante, também pode ser realizada em outro solvente amídico: DMF (Tabela 4.1, comparar experimento 14 e experimento 6). A reação ocorre com uma velocidade ligeiramente menor e sem a mesma eficiência que em DMA, ficando estagnada em 76% de conversão do substrato, porém, sem formação de espelho de paládio. Este resultado é importante, tendo em vista que anteriormente foi relatado que o 1-deceno em condições semelhantes gera apenas traços da metil cetona correspondente<sup>36</sup>. Assim, DMF também promove a regeneração das espécies de paládio na oxidação do eugenol sem a necessidade de co-catalisadores ou ligantes especiais, tornando mais flexível a escolha do solvente para fins práticos. Em DMF a seletividade para metil cetona é ligeiramente inferior que em DMA (84 versus 90%), mas as variáveis da reação ainda não foram otimizadas.

Após a separação dos produtos oxigenados, por extração com n-heptano, ao fim da reação a solução de  $\text{PdCl}_2$  em DMA pode ser reutilizada com sucesso sem qualquer tratamento especial. Ao fim do experimento 6, adicionou-se nova porção do substrato e a reação foi prosseguida nas mesmas condições. A velocidade da reação com a nova recarga do substrato variou apenas ligeiramente e a seletividade para a metil cetona **1b** foi de 89% (Tabela 4.1, experimento 15).

**Tabela 4.1.** Oxidação catalítica do eugenol (**1a**) por paládio e oxigênio molecular<sup>a</sup>.

Exp.	[1a] (mol/L)	Temp. (°C)	Pressão (atm)	Tempo (h)	Conv. (%)	Velocidade <sup>b</sup> (10 <sup>-2</sup> mol/L. h)	TON <sup>c</sup>	Seletividade (%)	
								cetona 1b	aldeído 1c
1 <sup>d</sup>	0,40	60	10	6	100	8,0	80	84	16
2	0,40	60	10	4	99	15,5	80	90	9
3 <sup>e</sup>	0,40	60	10	3	100	32,0	40	90	9
4	0,40	50	10	9	100	10,0	80	91	8
5 <sup>e</sup>	0,40	50	10	4	100	20,3	40	92	7
6	0,20	60	10	4	100	6,4	40	90	7
7	0,20	60	5	5	99	4,4	40	94	6
8 <sup>f</sup>	0,20	60	1	7	15	0,5	6	90	3
9	0,20	60	1	7	32	1,5	13	93	5
10 <sup>e</sup>	0,40	80	10	2	99	64,0	40	80	18
11	0,20	80	10	4	98	10,7	40	86	10
12	0,20	100	10	2	100	20,0	40	83	9
13	0,20	25	10	26	100	2,0	40	95	3
14 <sup>g</sup>	0,20	60	10	6	76	5,0	30	84	6
15 <sup>h</sup>	0,20	60	10	4	100	6,0	80	89	8

<sup>a</sup> Condições: [PdCl<sub>2</sub>] = 0.005 mol/L; fase gasosa – O<sub>2</sub>, 10 atm; solvente – DMA/H<sub>2</sub>O (20 vol%); conversão e seletividade foram determinadas por GC e baseadas no eugenol consumido. <sup>b</sup> Velocidade inicial de conversão dos substratos. <sup>c</sup> TON – mols do substrato convertido/mols de Pd <sup>d</sup> solvente – DMA/H<sub>2</sub>O (15 vol%). <sup>e</sup> [PdCl<sub>2</sub>] = 0.01 mol/L. <sup>f</sup> [(–)-esparteina] = 0.01 mol/L. <sup>g</sup> DMF foi usado como solvente. <sup>h</sup> Após o experimento 6, os produtos foram separados pela extração com *n*-heptano, o reator foi recarregado com eugenol novo e a reação foi continuada. TON é dado pelo ciclo das duas reações.

Outros alilbenzenos de ocorrência natural como metileugenol, safrol e estragol também podem ser oxidados por oxigênio molecular em solução de DMA/H<sub>2</sub>O contendo PdCl<sub>2</sub> em condições suaves (Tabela 4.2, Experimentos 2-4). Aldeídos e cetonas de importância industrial foram obtidos com rendimentos conjuntos próximos a 90%, sendo que as cetonas correspondem de 70 a 85% dos balanços de massa (Figura 4.3 e 4.4).

**Tabela 4.2.** Oxidação do eugenol (**1a**), metileugenol (**2a**), safrol (**3a**) e estragol (**4a**) catalisada por Paládio em dimetilacetamida (DMA) em atmosfera de oxigênio<sup>a</sup>.

Exp.	Substrato	Tempo (h)	Conversão (%)	Velocidade <sup>b</sup> (10 <sup>-2</sup> M h <sup>-1</sup> )	Seletividade (%)		
					Cetona <b>1b-4b</b>	Aldeído <b>1c-4c</b>	Total <sup>c</sup>
1	eugenol ( <b>1a</b> )	4	100	6,4	90	7	97
2	metileugenol ( <b>2a</b> )	7	97	6,2	80	11	91
3	safrol ( <b>3a</b> )	7	95	7,0	86	8	94
4	estragol ( <b>4a</b> )	7	97	6,0	72	19	91

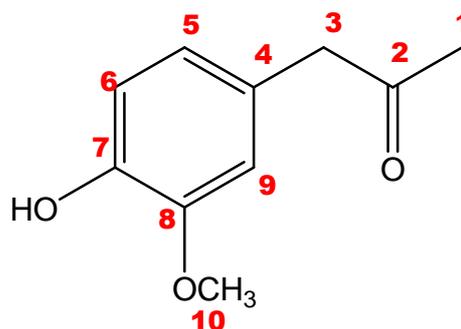
<sup>a</sup> Condições: [substrato] = 0,20 Mol/L; [PdCl<sub>2</sub>] = 0,005 Mol/L; 60 °C; fase gasosa – O<sub>2</sub>, 10 atm; solvente – DMA/H<sub>2</sub>O (20 vol%); conversão e seletividade foram determinadas por CG e baseadas no substrato consumido. <sup>b</sup> Velocidade inicial de conversão do substrato. <sup>c</sup> Seletividade conjunta para a cetona e o aldeído correspondentes.

Apesar das velocidades iniciais para os quatro substratos estudados serem próximas, nas mesmas condições, as reações com metileugenol, safrol e estragol necessitam de mais tempo para se completarem do que as reações com eugenol. Comparando as quantidades relativas de aldeídos e cetonas formados para os substratos estudados, pudemos notar que, especialmente para o caso do estragol, a quantidade relativa de aldeído é maior do que aquela com eugenol como substrato (Tabela 4.2, experimento 1). Em consequência disso, a seletividade para a cetona é mais baixa na oxidação desses outros alilbenzenos. Entretanto, é importante ressaltar que as variáveis dessas reações ainda não foram otimizadas.

#### 4.2.2. Caracterização dos produtos formados

O produto majoritário da reação de oxidação do eugenol, a metil cetona, 4-hidroxi-3-metoxifenil-2-propanona (**1b**), foi separado do solvente por uma extração em funil de separação utilizando-se hexano e água. Posteriormente, este produto foi isolado por cromatografia em coluna (sílica gel 60) utilizando misturas de hexano e dicloroetano como eluente. O produto foi então identificado por CG/MS por comparação com amostra autêntica e por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (experimentos: COSY, HMQC, DEPT e NOESY). O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado. Os dados de RMN podem ser visualizados abaixo e os valores obtidos por CG/MS estão listados na Tabela 4.3.

**Dados de RMN do 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propan-2-ona (1b):** RMN de  $^1\text{H}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ : 2,14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,60 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 3,85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 6,68 (d, 1H,  $^3J = 8.4$  Hz, CH); 6,86 (d, 1H,  $^3J = 8.4$  Hz, CH); 6,69 (s, 1H, CH). RMN de  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ : 28,91 ( $\text{CH}_3$ ); 50,52 ( $\text{CH}_2$ ); 55,80 ( $\text{OCH}_3$ ); 111,67 (CH); 114,55 (CH); 122,17 (CH); 125,90 ( $\text{CCH}_2$ ), 144,70 e 146,65 (COH e  $\text{COCH}_3$ ); 207,07 (CO).



Os demais produtos majoritários (3,4-dimetoxifenil-2-propanona (**2b**); 3,4-metilenodioxifenil-3-propanona (**3b**) e 3-metoxifenil-2-propanona (**4b**)) foram eficientemente caracterizados por CG-MS por comparação com amostras autênticas e por analogia a metilcetona obtida pela oxidação do eugenol. As caracterizações desses produtos podem ser visualizadas na Tabela 4.3.

O produto minoritário do eugenol (vanilina- **1c**) foi caracterizado por co-injeção com vanilina comercial e por CG/MS. Os produtos minoritários dos demais alilbenzenos (metilvanilina, **2c**, piperonal, **3c** e *p*-anisaldeído, **4c**) foram caracterizados por CG-MS e por analogia ao produto minoritário de oxidação do eugenol. A caracterização desses produtos também pode ser visualizada na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3.** Caracterização por CG/EM dos produtos **1-4b** e **1-4c**.

<b>Produto</b>	<b>Caracterização CG/MS (m/z / int. relat.)</b>
<i>4-hidroxi-3-metoxifenil-1-propanona (1b)</i>	180 (M <sup>+</sup> , 53%), 138 (22), 137 (100), 122 (28), 94 (11)
<i>3,4-dimetoxifenil-2-propanona (2b)</i>	194 (M <sup>+</sup> , 23%); 152 (10), 151 (100), 107 (10)
<i>3,4-metilenodioxifenil-3-propanona (3b)</i>	178 (M <sup>+</sup> , 26%), 136 (8), 135 (100), 77 (17), 51 (11)
<i>3-metoxifenil-2-propanona (4b)</i>	164 (M <sup>+</sup> , 17%), 122 (10), 121 (100)
<i>Vanilina (1c)</i>	152 (M <sup>+</sup> , 100%); 151 (100), 137 (7), 123 (21), 109 (14), 81 (14)
<i>Metilvanilina (2c)</i>	166 (M <sup>+</sup> , 23%); 165 (50), 151 (20), 95 (37), 79 (13), 77 (20), 65 (10)
<i>Piperonal (3c)</i>	150 (M <sup>+</sup> , 86%); 149 (100), 121 (27), 91 (10), 65 (10), 63 (17)
<i>p-Anisalaldeído (4c)</i>	136 (M <sup>+</sup> , 71%); 135 (100), 107 (21), 92 (14), 77 (32), 64 (10)

Os espectros de RMN e CG/MS descritos nesse texto podem ser visualizados no ANEXO dessa dissertação.

#### 4.2.3 Conclusões

Foi desenvolvido neste trabalho um novo e eficiente método para oxidação de alilbenzenos de ocorrência natural, sob condições aeróbicas e suaves, a qual resulta na formação das metilcetonas correspondentes. O uso de substratos renováveis, solventes de alto ponto de ebulição e baixo custo, e oxigênio molecular como oxidante final é especialmente relevante para a Química Verde. É também um grande avanço o fato do PdCl<sub>2</sub> ser um catalisador possível de ser reciclado e não necessitar de co-oxidantes, os quais são freqüentemente corrosivos. Esse método catalítico simples e limpo representa uma atrativa rota sintética para compostos de importância para indústria farmacêutica e de flavorizantes. Estudos posteriores serão realizados para o desenvolvimento de um catalisador sólido de paládio, resistente a lixiviação em solvente polar, para facilitar a separação da mistura.

## **CAPÍTULO 5**

### **OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO**

## 5. Oxidação do álcool benzílico catalisada por nanopartículas de ouro suportadas

### 5.1 Introdução

O ouro tem fascinado a humanidade por milênios. As razões para isso são inúmeras e óbvias como, por exemplo, a sua maleabilidade e o seu lindo brilho que permanece intacto por séculos. Outro fator de grande importância é o alto valor monetário desse metal que é um bom indicador do status financeiro do ouro na economia mundial (Figura 5.1). Apesar de tão apreciado pelo senso comum, para a química, até bem pouco tempo, o ouro era um metal muito pouco interessante devido ao fato de ser bastante inerte na sua forma metálica. Juntando-se a isso, o conhecimento do valor e da nobreza desse metal impediu que muitos cientistas investissem em pesquisa na química do ouro. Mas hoje a situação é bem diferente, nas últimas duas décadas várias descobertas tem demonstrado que nanopartículas de ouro apresentam grande atividade catalítica em uma série de reações. Alguns exemplos importantes são a oxidação do monóxido de carbono a baixas temperaturas<sup>50, 51</sup>, oxidação do hidrogênio<sup>51</sup> e hidrocloração do acetileno<sup>52</sup>. A explosão da nanociência nos últimos anos estimulou o grande e constante crescimento das publicações que tratam da atividade catalítica do ouro em reações orgânicas<sup>53-55</sup>. Em particular, catalisadores de ouro suportados representam substitutos para os metais do grupo da platina na oxidação aeróbica de alcoóis<sup>56,57</sup>.



**Figura 5.1.** Barras de ouro são utilizadas como reservas financeiras nos bancos mundiais.

A oxidação de alcoóis a aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos são transformações orgânicas imprescindíveis tanto em laboratórios de pesquisa quanto nas indústrias químicas de síntese. Mais que isso, esses processos são considerados um dos maiores desafios da Química Verde<sup>57</sup>, pois a grande maioria deles ainda requer quantidades estequiométricas de metais pesados tóxicos e de alto custo como oxidante, gerando assim grande porção de subprodutos. Foram relatados na literatura alguns catalisadores homogêneos<sup>58,59</sup> e heterogêneos<sup>60-63</sup> de metais de transição capazes de promover oxidações de alcoóis utilizando oxigênio molecular, as quais são muito mais atraentes do ponto de vista ambiental e econômico. Uma recente descoberta demonstrou uma inesperada atividade do ouro na oxidação de alcoóis e colocou os materiais contendo nanopartículas suportadas desse metal entre os catalisadores mais promissores para essas reações devido a sua alta atividade e estabilidade<sup>53-57</sup>. Ao contrário dos sistemas com catalisadores de paládio e platina, a oxidação de alcoóis utilizando catalisadores de ouro em condições suaves requerem a presença de base (normalmente NaOH), comumente em quantidades sobre estequiométricas<sup>54</sup>. A função da base é a de realizar a primeira abstração de hidrogênio do substrato. Por isso, sais de ácido carboxílico e não os próprios ácidos são usualmente obtidos como produtos nesses sistemas resultando no consumo estequiométrico da base.

Para evitar o uso de grande quantidade de base na oxidação de alcoóis catalisada por ouro uma opção, descoberta recentemente, consiste no uso de metanol como solvente<sup>64-69</sup>. Nesses sistemas são formados como produtos finais os ésteres metílicos no lugar de ácidos carboxílicos e com isso não há o consumo da base. Conseqüentemente, quantidades catalíticas de base são suficientes para promover a reação. Além disso, foi relatada a oxidação de alcoóis a ésteres metílicos em solução de metanol sem a presença de nenhum tipo de base usando como catalisador nanopartículas de ouro suportadas em  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocristalino<sup>68</sup>. Devido à significativa acidez, o material de Au/  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> age como um catalisador bifuncional promovendo tanto a oxidação do álcool quanto a acetalização/esterificação dos produtos. Outro trabalho que representa um importante avanço na área da oxidação de alcoóis, também pela possibilidade de processamento da reação em ausência de base, foi o de autoria de Corma e colaboradores<sup>57,70</sup>. Nesse caso, catalisadores de Au/CeO<sub>2</sub> foram muito ativos em condições relativamente suaves, sem adição de solvente e utilizando oxigênio molecular como oxidante para oxidação seletiva de alcoóis a aldeídos e cetonas e para oxidação de aldeídos a ácidos. Os resultados expostos podem ser comparados às maiores atividades anteriormente observadas para catalisadores suportados de paládio<sup>60</sup>.

Muitos ésteres metílicos são produtos intermediários importantes na indústria química, como por exemplo, na produção de fragrâncias, flavorizantes e solventes. Os métodos tradicionais de preparação desses ésteres metílicos consistem em duas etapas. A primeira etapa consiste na oxidação de alcoóis utilizando dióxido de manganês ou dicromato de sódio e em seguida a esterificação do intermediário, ácido carboxílico ou seu derivado ativado (cloretos ou anidridos de ácido), com metanol. No cenário atual, em que processos cada vez mais eficientes e limpos são buscados incessantemente por pesquisadores e empresas, podemos considerar como sendo o método mais elegante para a preparação de ésteres metílicos aquele baseado na esterificação oxidativa de alcoóis primários em apenas uma etapa. A maior parte desses processos emprega oxidantes, como iodo<sup>71</sup> ou hipoclorito<sup>72</sup>, em quantidades estequiométricas ou catalisadores, ambientalmente corretos, de ouro em presença de O<sub>2</sub><sup>68</sup>. Apenas alguns poucos catalisadores foram descritos como sendo capazes de promover a esterificação oxidativa direta de alcoóis com oxigênio molecular como oxidante final e até onde nós sabemos, todos esses catalisadores são compostos por nanopartículas de ouro<sup>64-69</sup>.

O desempenho dos materiais contendo ouro depende do tamanho e da morfologia das partículas do metal e da sua interação com suporte<sup>54</sup>. Como a natureza do suporte é de extrema importância nos catalisadores de ouro, uma grande variedade de materiais vem sendo testada com a intenção de estabilizar as nanopartículas de ouro e influenciar o seu comportamento catalítico.

Neste trabalho de mestrado foi usada sílica mesoporosa hexagonal (HMS) como suporte para a preparação de catalisadores de ouro suportados para a oxidação aeróbica do álcool benzílico, utilizado como reagente padrão, em fase líquida. O material HMS tem um grande potencial em catálise devido a sua elevada área superficial e mesoporos uniformes sendo especialmente atraente na indústria de Química Fina para a conversão de moléculas volumosas<sup>73</sup>. A alta hidrofobicidade do HMS é uma propriedade particularmente vantajosa para oxidações aeróbicas catalisadas por ouro, devido ao fato dessas reações produzirem água como um dos produtos finais e normalmente serem processadas em soluções aquosas ou alcoólicas.

O HMS é sintetizado por uma rota proposta por Tanev e Pinnavaia<sup>74,75</sup>, na qual aminas primárias são utilizadas como surfactantes orgânicos neutros (S<sup>0</sup>) e a construção da estrutura do material envolve interações do tipo ligação de hidrogênio entre S<sup>0</sup> e o precursor inorgânico neutro (P<sup>0</sup>). Devido à ausência de interações eletrostáticas fortes, a fase orgânica pode ser completamente removida do material HMS sintetizado por simples extração com

solvente. Já outro material similar, o MCM-41, formado a partir da interação entre surfactantes catiônicos ( $S^+$ ) e espécies inorgânicas aniônicas ( $I^-$ ) precisa ser calcinado para remoção da fase orgânica<sup>76</sup>. A calcinação pode acarretar em degradação parcial da estrutura mesoporosa, o que não acontece com o material HMS.

O material HMS apresenta poros de diâmetro uniforme, conectados entre si e distribuídos de maneira relativamente caótica, que podem ser comparados aos buracos feitos por larvas em uma goiaba. Esses poros são menos ordenados do que os de peneiras moleculares produzidas por surfactantes iônicos (MCM-41 e similares), mas por outro lado são mais estáveis termicamente, possuem paredes mais grossas e permitem difusão mais rápida e eficiente dos reagentes devido aos mesoporos mais curtos.

A técnica *one-pot* da síntese do HMS abre as oportunidades para a inclusão de íons de metais de transição na estrutura da sílica durante a síntese do material, mudando o seu potencial redox e/ou sua acidez<sup>76</sup>. Esses materiais HMS com metais incorporados, também denominados metalosilicatos, podem apresentar maior atividade e estabilidade em processos catalíticos. Um exemplo que pode ilustrar bem esse fato é o aumento da atividade de catalisadores de Co-Mo na hidrodessulfurização de diazobenzenos pela incorporação de titânio na estrutura do suporte HMS<sup>77</sup>. No caso de catalisadores de ouro, a modificação do suporte HMS pode também contribuir para a estabilização de suas nanopartículas, diminuindo a sinterização do metal, o que é de extrema importância para a atividade catalítica do material. Recentemente foi publicado que catalisadores de Au/HMS que continham cério na sua estrutura eram mais ativos na oxidação de monóxido de carbono do que aqueles materiais que não continham cério<sup>78</sup>. Já na hidrogenação da bifenila em fase líquida, os catalisadores Au/HMS-Ce e Au/HMS-Fe preparados a partir de sílica mesoporosa hexagonal modificada com Ce e Fe, respectivamente, exibiram estabilidade mais alta em relação a sinterização quando comparados aos catalisadores de Au/HMS não modificados, sendo ainda, significativamente mais ativo o material modificado com ferro<sup>79</sup>.

É importante relatar que a determinação da localização e da coordenação da espécie metálica na estrutura do metalosilicato é complicada devido à estrutura não cristalina desses materiais e também pelo fato dessas variáveis serem influenciadas pelo grau de hidratação da amostra. Além disso, a diferenciação entre as espécies do metal localizadas na superfície das paredes dos mesoporos e dentro das paredes de sílica não é trivial pelos métodos espectroscópicos comuns<sup>76</sup>.

No presente trabalho, foi estudado o comportamento catalítico de nanopartículas de ouro suportadas em HMS e metalosilicatos mesoporosos, HMS-M (M = Ce, Ti e Fe), na

esterificação oxidativa do álcool benzílico com oxigênio molecular em solução de metanol. Para melhor compreensão do trabalho é importante frisar que a aplicação de catalisadores de ouro suportados em HMS na oxidação de alcoóis não havia sido estudada até o momento.

## 5.2 Resultados e Discussão

### 5.2.1 Síntese dos catalisadores de nanopartículas de ouro suportadas em sílica mesoporosa hexagonal (HMS)

Os catalisadores de ouro suportado em sílica mesoporosa hexagonal pura ou modificada por metais (Ti, Ce ou Fe) foram sintetizados e caracterizados no Centro de Nanociências e Nanotecnologia - Universidad Nacional Autónoma do Mexico.

O suporte, Sílica Mesoporosa Hexagonal (HMS), foi sintetizado pela rota sintética proposta por Tanev et. al.<sup>74,75</sup> que utiliza o template neutro ( $S^0I^0$ ). A formação do material sólido ocorre como resultado de interações do tipo ligações de hidrogênio entre o surfactante neutro ( $S^0$ ) e o precursor inorgânico neutro ( $I^0$ ). Dodecilamina foi utilizada como surfactante e mesitileno ( $C_9H_{12}$ ) foi adicionado à mistura como o agente orgânico para auxiliar a formação de poros no material. Os suportes HMS modificados por Ce-, Fe- e Ti- (HMS-Ce, HMS-Fe e HMS-Ti respectivamente) foram preparados por síntese direta utilizando nitrato de cério hexaidratado, nitrato de ferro (III) nonaidratado e ortotitaniato de tetrabutila como precursores dos seus respectivos metais. Em todos os materiais a proporção entre sílica e o metal modificador corresponde aproximadamente 40/1. Os materiais foram lavados com água destilada e secados a temperatura ambiente por 24 horas e, em seguida, a 378 K por 2 horas. Os resíduos orgânicos dos suportes (HMS, HMS-Ce, HMS-Fe e HMS-Ti) foram removidos por calcinação.

As nanopartículas de ouro foram incorporadas no suporte por um processo de troca iônica realizado a partir de uma solução do precursor  $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$  em pH 7. Esse precursor foi preparado a partir de  $NH_4NO_3$  e  $HAuCl_4$ . As amostras de ouro suportadas foram lavadas com água e secas a 60°C por 6 horas em ar.

### 5.2.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores (Au/HMS, Au/HMS-Ti, Au/HMS-Ce, Au/HMS-Fe) foram caracterizados por microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução - HRTEM (aparelho JEM 2100F operando a 200 kV); plasma indutivamente acoplado - ICP (espectrômetro Varian 710-ES); difração de raio-x (difratômetro Rigaku 2100, utilizando uma radiação monocromática ( $\lambda = 0,1541$  nm)) e isotermas de adsorção/desorção de N<sub>2</sub> (equipamento Micromeritics ASAP 2000).

Os dados obtidos por HRTEM e ICP são apresentados na Tabela 5.1. A partir dessa primeira análise foi possível comprovar que em todos os catalisadores analisados as partículas de ouro se encontram em dimensões nanométricas. Já por ICP verificou-se a porcentagem em massa de ouro presente em cada um desses catalisadores.

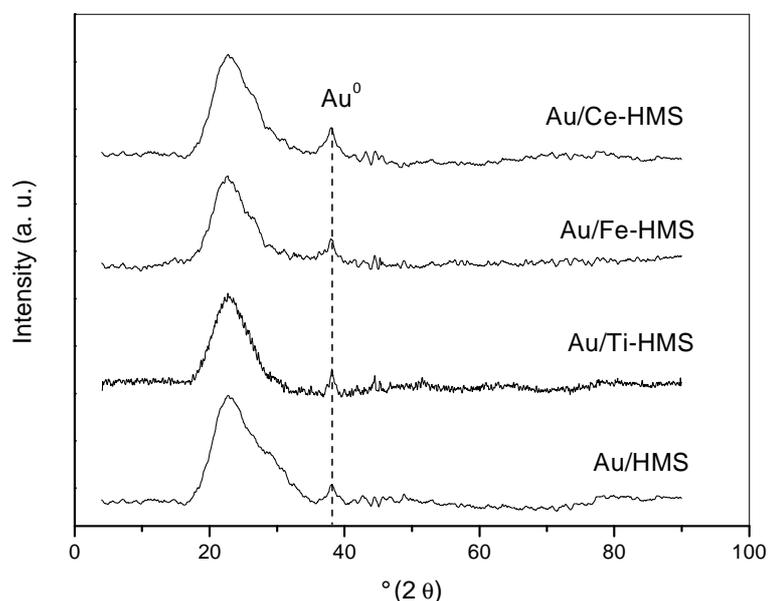
**Tabela 5.1.** Dados obtidos por Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução e ICP.

Catalisador	Au (% em massa) por ICP	Densidade Superficial das partículas de Au <sup>0</sup> TEM (partículas/1000 nm <sup>2</sup> )	Tamanho da Partícula TEM (nm)
Au/HMS	2,19	4,48 ± 0,30	5,42 ± 0,28
Au/HMS-Ce	2,94	5,11 ± 0,22	5,92 ± 0,51
Au/HMS-Fe	2,87	6,53 ± 0,31	4,15 ± 0,45
Au/HMS-Ti	2,96	5,74 ± 0,18	4,86 ± 0,39

Na Figura 5.2 são apresentados os difratogramas de Raio-x dos materiais. Através da análise destes dados foi possível confirmar que o ouro é encontrado na sua forma metálica, ou seja, com número de oxidação igual a zero em todos eles.

A análise das Isotermas de adsorção/desorção de N<sub>2</sub> permitiu encontrar os valores das áreas superficiais ( $S_{BET}$ ), o diâmetro médio dos poros e o volume total dos poros ( $V_{total}$ ) dos catalisadores e dos suportes. Os valores para cada um desses parâmetros encontram-se na Tabela 5.2. Quando comparamos o suporte puro e o catalisador podemos perceber claramente que a incorporação das nanopartículas de ouro diminui a área superficial, o

diâmetro médio e o volume total dos poros. Esse fato já era esperado, pois as nanopartículas de ouro ocupam espaços dentro dos poros.



**Figura 5.2.** Difratomogramas de Raio-x dos catalisadores Au/HMS, Au/HMS-Ti, Au/HMS-Fe e Au/HMS-Ce.

**Tabela 5.2.** Áreas superficiais ( $S_{\text{BET}}$ ), diâmetro médio dos poros e volume total dos poros ( $V_{\text{total}}$ ) dos catalisadores e dos suportes encontrados a partir da análise das Isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio.

Suporte ou Catalisador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	D médio do poro (nm)	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
HMS	767	7,9	1,20
Ce-HMS	667	6,4	0,82
Fe-HMS	847	6,7	1,02
Ti-HMS	795	8,5	1,46
Au/HMS	687	7,1	1,14
Au/HMS-Ce	572	6,0	0,62
Au/HMS-Fe	726	6,2	0,83
Au/HMS-Ti	714	8,2	1,25

### 5.2.3. Testes catalíticos

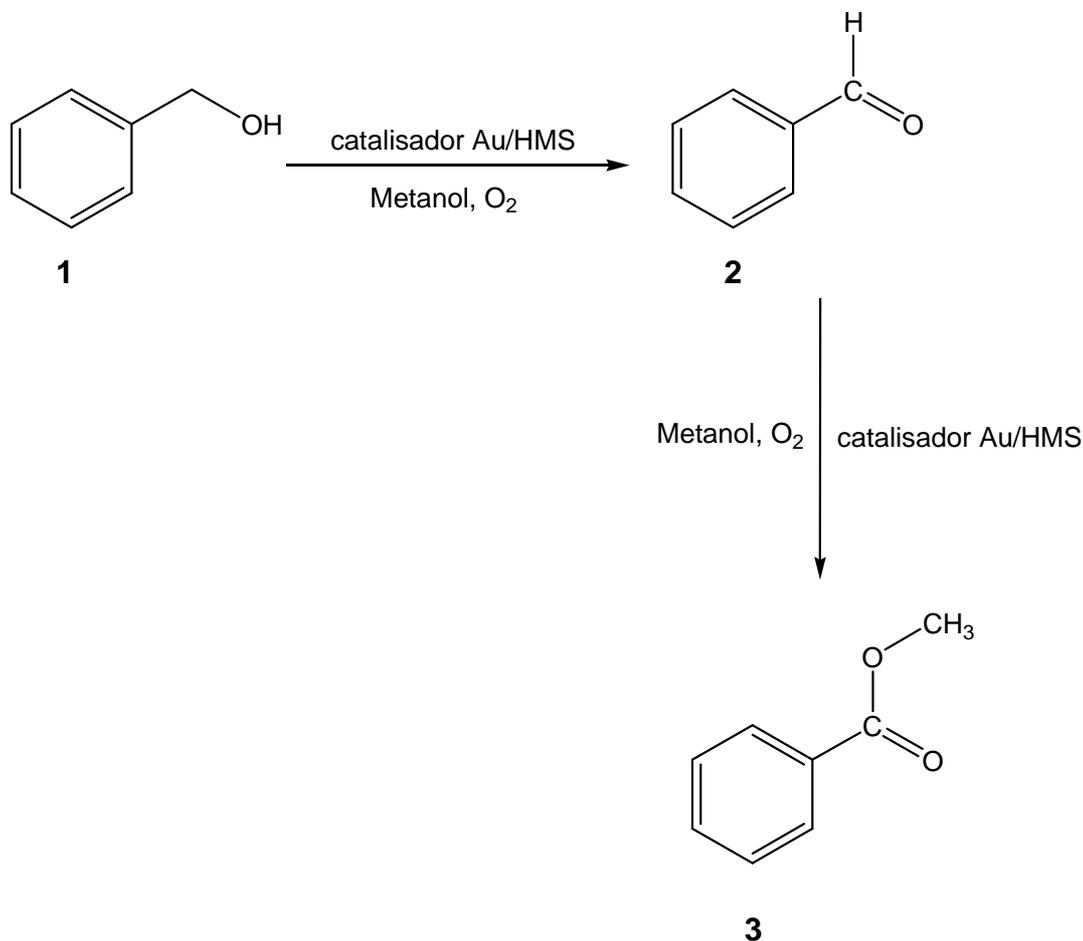
Os materiais sintetizados - Au/HMS e Au/HMS-M (M = Ce, Ti, Fe - foram testados como catalisadores na oxidação do álcool benzílico (Estrutura **1** representada na Figura 5.3) pelo oxigênio molecular em solução de metanol. Em todos os experimentos carbonato de potássio em quantidades sub-estequiométricas foi adicionado ao meio reacional para atuar com a função de co-catalisador. Os resultados dos experimentos realizados estão apresentados na Tabela 5.3.

Todos os materiais testados foram altamente ativos para oxidação do álcool benzílico. Sem a presença de catalisador ou em testes em que somente o suporte, sem incorporação de nanopartículas de ouro, foi adicionado ao meio reacional, não foi observada uma conversão significativa.

Esta reação de oxidação produz apenas dois produtos majoritários, o benzaldeído (**2**) e o benzoato de metila (**3**), com seletividade conjunta de 97-100% em conversões praticamente completas. Na Figura 5.3 está representado um esquema da reação química que acontece no processo e o reagente e os produtos estão numerados para facilitar citações futuras. Apenas traços dos produtos minoritários, acetal de dimetilbenzaldeído e ácido benzóico, foram detectados durante a reação. A distribuição dos produtos ao final da reação de oxidação depende intensamente da natureza do metal incorporado ao suporte de sílica mesoporosa hexagonal (HMS), ou seja, o metal modificador. Entretanto, na grande maioria dos experimentos o éster metílico (**3**) foi o produto predominante ao fim da reação, respondendo por 60-90% do total dos produtos.

As reações foram realizadas na presença de catalisador em quantidades muito pequenas (0,4 - 0,8 % em massa) e em soluções altamente concentradas do substrato em metanol. Isso permite obter altas concentrações de produtos na mistura final (mais que 20 % em massa). O número de ciclos (*turnover numbers* - TONs) que o catalisador realiza na oxidação do álcool benzílico é maior do que 4300. Isso significa que cada átomo de ouro é capaz de converter 4300 moléculas de reagente em produtos. Esse valor é bastante alto e reflete a alta estabilidade do catalisador. Para se ter uma idéia, na oxidação de alcoóis em sistemas que utilizam paládio como catalisador o número de ciclos raramente excede algumas centenas de unidades<sup>80</sup>. Essa característica representa um importante avanço tecnológico desse processo. É também muito relevante o fato do catalisador ser um material

sólido insolúvel na mistura reacional sendo, portanto, facilmente separado dos produtos por simples filtração ou centrifugação.



**Figura 5.3.** Oxidação catalítica do álcool benzílico (1) a benzaldeído (2) e benzoato de metila (3) em presença de catalisadores heterogêneos de ouro.

Como pode ser observado no experimento 1 da Tabela 5.3, a oxidação do álcool benzílico em presença do catalisador Au/HMS acontece relativamente rápida à 130°C resultando em 60% de conversão em 2 horas de reação e formando quase que exclusivamente o aldeído 2 e o éster metílico 3 em quantidades praticamente iguais. Mantendo a mistura sob agitação por mais tempo é possível obter maior conversão do substrato, mas ao alcançar cerca de 80% de conversão a reação estagna. Nesse momento a seletividade para o éster metílico aumenta para 60% o que significa que o benzaldeído foi parcialmente oxidado a éster.

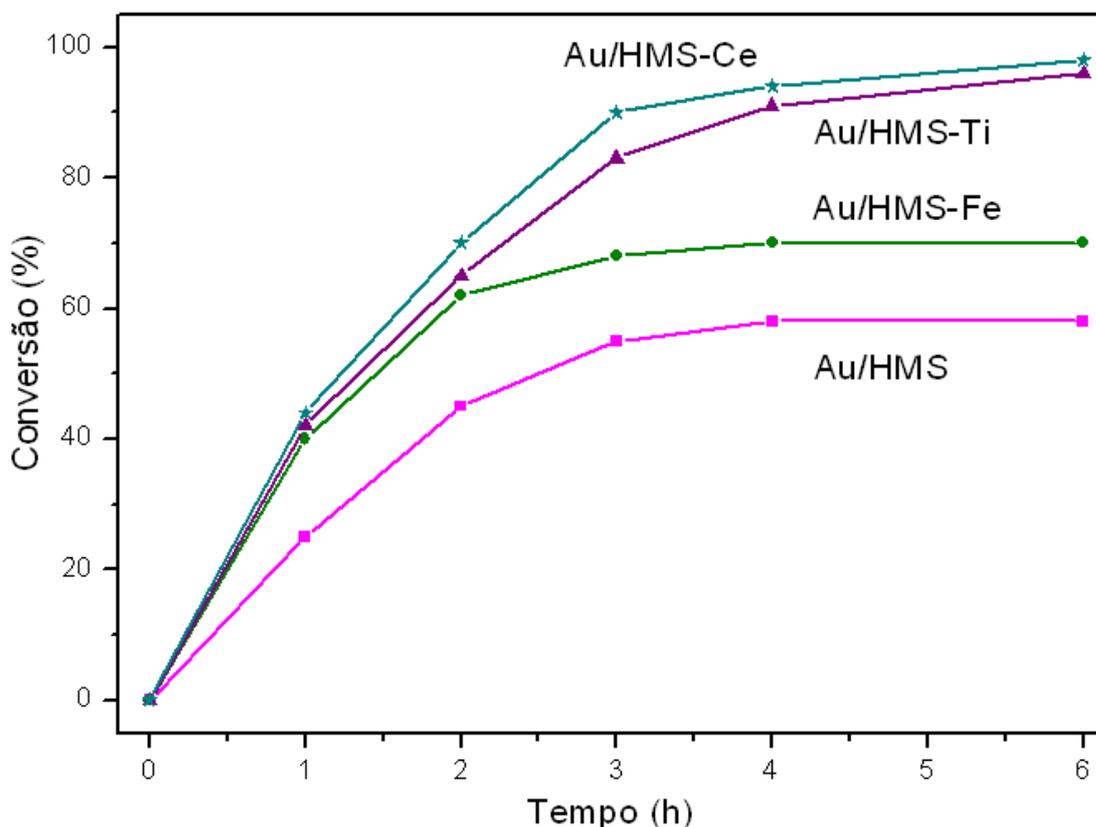
Por outro lado, como pode ser visualizado nos experimentos de 2 a 4 da Tabela 5.3 (p. 47), na presença dos catalisadores com os suportes HMS modificados com metais, Au/HMS-Fe, Au/HMS-Ce e Au/HMS-Ti, foram obtidas, em 4 horas de reação, conversões praticamente completas do álcool benzílico nas mesmas condições. Considerando-se a quantidade total de ouro presente nesses materiais, o número de ciclos catalíticos (TONs) realizados por cada átomo de ouro nesses experimentos (Tabela 5.3 experimentos 2-4) é de cerca de 2000. Mas na realidade esse valor é muito maior, pois grande parte dos átomos de ouro presente nos catalisadores está obviamente localizada dentro das nanopartículas do metal e, portanto inacessível ao substrato. Por isso a eficiência dos átomos de ouro superficiais é muito maior que o valor de TON apresentado na Tabela.

Apesar dos três catalisadores com sílica modificada tenham demonstrado atividades similares sob as condições apresentadas nos experimentos de 1 a 4, eles revelaram grandes diferenças nas proporções entre os dois principais produtos formados. Os materiais Au/HMS-Ce e Au/HMS-Ti promoveram conversão quase completa não apenas do álcool, mas também do aldeído, formado primeiramente, à éster. Após as 4 horas de reação, nos experimentos 3 e 4 da Tabela 5.3, a seletividade para o éster **3** foi de aproximadamente 90%. Mas, por outro lado, os catalisadores Au/HMS-Fe e Au/HMS formaram o aldeído e o éster em quantidades comparáveis. Portanto, podemos concluir que os materiais com nanopartículas de ouro suportadas em sílica não modificada ou modificada com ferro, são catalisadores menos eficientes para a esterificação oxidativa de álcool benzílico do que aqueles com sílica modificada com titânio ou cério.

Nos experimentos de 1-4 da Tabela 5.3, as reações ocorreram muito rapidamente apresentando conversões próximas a 90% em 2 horas, momento em que a primeira alíquota foi retirada para ser analisada por CG. Para ser possível comparar com maior precisão o comportamento catalítico dos diferentes catalisadores nós decidimos diminuir a velocidade das reações. Para isso, primeiramente abaixamos a temperatura de reação e como não foi suficiente, diminuimos também a quantidade de catalisador dos experimentos. A 110°C a reação continua muito rápida com conversão de 80% em 2 horas (Experimento 5, Tabela 5.3). Nesse experimento é possível perceber claramente que a seletividade do éster aumenta com o tempo de reação o que está em concordância com o mecanismo em duas etapas que envolve primeiramente a oxidação do álcool a aldeído e posteriormente a oxidação do aldeído a éster.

Com metade da massa do catalisador Au/HMS-Ti e a 110°C (Experimento 6, Tabela 5.3) foi possível o acompanhamento da reação com alíquotas sendo retiradas a cada hora e

analisadas por CG. A curva cinética correspondente a esse experimento é mostrada na Figura 5.4. A conversão do álcool é completa em 6 horas de reação, com benzaldeído e benzoato de metila sendo formados em rendimento conjunto praticamente quantitativo. O produto predominante ao fim da reação é o éster (95% de seletividade), enquanto que no momento em que a conversão era de 42% a seletividade para o éster é apenas cerca de 50%. Isso demonstra que a oxidação do álcool a aldeído com os nossos catalisadores ocorre mais rapidamente do que a oxidação do aldeído a éster. É interessante comentar que trabalhos publicados anteriormente na área de oxidação de alcoóis a ácidos carboxílicos ou seus respectivos ésteres utilizando catalisadores de ouro relataram que a etapa determinante a velocidade da reação seria a oxidação do álcool a aldeído<sup>67-69</sup>.



**Figura 5.4.** Oxidação do álcool benzílico utilizando diferentes catalisadores de ouro. Condições: substrato (2,5 mmol), catalisador (0,4 % em massa),  $K_2CO_3$  (0,4 mmol), metanol (2 mL), 110 °C e pressão de 10 atm de  $O_2$ .

**Tabela 5.3.** Oxidação catalítica do álcool benzílico (**1**) por nanopartículas de Au suportadas sílica mesoporosa hexagonal (HMS) pura e modificada com Ce, Ti ou Fe.<sup>a</sup>

Exp.	Catalisador (% em massa)	Au (mol %)	T (°C)	Tempo (h)	Conv. (%)	Seletividade (%)		TON <sup>c</sup>	TOF <sup>d</sup> (h <sup>-1</sup> )
						Aldeído <b>2</b>	Éster <b>3</b>		
1	Au/HMS (0,8)	0,068	130	2	68	48	51	1790	-
				4	76	38	60		
2	Au/HMS-Fe (0,8)	0,088	130	2	88	48	50	1640	-
				4	94	40	57		
3	Au/HMS-Ce (0,8)	0,088	130	2	87	14	86	2040	-
				4	96	12	88		
4	Au/HMS-Ti (0,8)	0,088	130	2	89	20	79	2110	-
				4	98	10	90		
5	Au/HMS-Ti (0,8)	0,088	110	2	80	31	68	1960	-
				4	95	18	82		
6	Au/HMS-Ti (0,4)	0,044	110	6	96	6	95	4260	950
7	Au/HMS-Ce (0,4)	0,044	110	6	98	5	94	4280	995
8	Au/HMS-Fe (0,4)	0,044	110	6	70	39	60	2520	905
9	Au/HMS (0,4)	0,034	110	6	60	51	48	2625	744
10 <sup>e</sup>	Au/HMS (0,4)	0,034	110	6	58	54	45	2490	760
11 <sup>f</sup>	Au/HMS-Ti (0,4)	0,044	110	4	<1	-	-		

<sup>a</sup> Condições: substrato (2,5 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,4 mmol), metanol (2 mL), 10 atm (O<sub>2</sub>). Conversão e seletividade foram determinadas por CG. <sup>b</sup> Quantidade total de ouro em relação à quantidade de substrato (mol%).

<sup>c</sup> Número de ciclos realizado pelo catalisador (TON) é calculado como o produto entre a quantidade de **2** e **3** formada e a quantidade total de Au, considerando que **3** é formado a partir de **1** via **2** e as duas etapas são catalisadas por Au: TON = [n (**2**) + 2 n (**3**)]/n (Au), onde n representa a quantidade do composto indicado ou o número de mol de Au. <sup>d</sup> Velocidade inicial de conversão do substrato por mol de Au (frequência inicial de rotação). <sup>e</sup> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 0,6 mmol. <sup>f</sup> Em ausência de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

O comportamento desses materiais nas condições utilizadas no experimento 6 confirmou o importante efeito do metal dopante tanto na atividade catalítica quanto na estabilidade desses catalisadores de ouro suportados na oxidação do álcool benzílico. Os catalisadores Au/HMS-Ce e Au/HMS-Ti promoveram a esterificação oxidativa do álcool com eficiências similares (experimentos 6 e 7 da Tabela 5.3). O número de ciclos realizados por cada átomo de ouro nesses experimentos foi maior que 4.200 e a frequência inicial de rotação (*turnover frequency* - *TOF*) foi de aproximadamente 1000 por hora. É importante ressaltar que a velocidade das reações não é afetada por mudanças na intensidade da agitação o que nos leva a crer que as limitações de difusão, se existem, só ocorrem dentro dos poros do catalisador.

No experimento utilizando catalisador de ouro com suporte modificado com ferro a velocidade inicial é praticamente a mesma daqueles em que foram utilizados os catalisadores Au/HMS-Ti e Au/HMS-Ce, nas mesmas condições, com TOF igual a 905 por hora. Essa velocidade é mantida até cerca de 50% de conversão, quando começa a diminuir gradativamente, como pode ser observado na Figura 5.4 e no experimento 8 da Tabela 5.3. Portanto, podemos dizer que as nanopartículas de ouro apresentam atividade inicial similar nos três catalisadores com metais incorporados no suporte HMS. Entretanto, a reação com Au/HMS-Fe, experimento 8, ficou estagnada depois de 3 horas de reação quando a conversão era de aproximadamente 70%. A seletividade para o benzaldeído nesse momento era de cerca de 40% e não aumentou mais com o tempo de reação. Esse resultado demonstra que o catalisador, nessas condições, estava gradualmente perdendo sua atividade durante a reação. Em outras palavras, apesar da alta eficiência do catalisador Au/HMS-Fe na oxidação do álcool benzílico, com TON maior que 2.500, ele não é tão estável quanto os catalisadores de Au/HMS-Ce e Au/HMS-Ti e não consegue converter todo o substrato nas condições utilizadas no experimento 8.

A atividade inicial do catalisador Au/HMS, calculada por mol de ouro, foi significativamente menor do que no caso dos catalisadores com metais (Fe, Ce e Ti) incorporados no suporte. Para se ter uma idéia, a frequência inicial de rotação (até aproximadamente 30-50% de conversão) observada no experimento 9, que foi realizado nas mesmas condições das reações discutidas anteriormente para os outros três catalisadores, foi de 744 por hora enquanto que para os catalisadores modificados com cério e titânio esse valor chega a 1.000 por hora. Além disso, a reação ficou estagnada quando atingiu cerca de 60% de conversão e produziu quantidades praticamente iguais de aldeído e éster. O número de ciclos realizado por cada átomo de ouro nesse experimento foi de 2625. A curva cinética

pode ser visualizada na Figura 5.4 (p. 46). Na tentativa de completar a reação e ainda de esclarecer o motivo da desativação do catalisador aumentamos a quantidade de base em uma vez e meia (Tabela 5.3, experimento 10 versus 9). Da mesma maneira como aconteceu no experimento anterior, a reação ficou estagnada em 60% de conversão, indicando que a falta de base não é o motivo para as nanopartículas de ouro suportadas não ativarem mais o oxigênio molecular. Mas é importante deixar claro que uma pequena porção de base é realmente necessária para que a reação se processe, pois em ausência de base nenhuma conversão do álcool foi observada nem mesmo com o catalisador mais ativo, Au/HMS-Ti (experimento 11 versus 6 da Tabela 5.3, p. 47)

### 5.3 Conclusões

Nesse trabalho, foram testados quatro novos materiais contendo nanopartículas de ouro suportadas em sílica mesoporosa hexagonal pura ou modificada com titânio, cério ou ferro (Au/HMS, Au/HMS-Ti, Au/HMS-Ce e Au/HMS-Fe) como catalisadores na oxidação do álcool benzílico por oxigênio molecular em soluções de metanol. A reação resultou em dois produtos principais: o benzoato de metila e o benzaldeído. Foram obtidos rendimentos conjuntos para estes dois produtos próximos a 100%, sendo que a seletividade para o éster chegou a 95% em alguns casos. Foi verificada uma forte influência da natureza do metal modificador incorporado no suporte durante a sua síntese no seu comportamento catalítico.

Os catalisadores Au/HMS-Ti e Au/HMS-Ce se mostraram mais eficientes para essa oxidação do que os demais. Os números de rotações (TONs) obtidos por esses dois catalisadores calculado por mol do ouro total foram maiores que 4.000, o que é um número muito alto. É especialmente relevante o efeito do metal modificador na estabilidade do catalisador, sendo os mais promissores aqueles que contem o Ce e o Ti.

Atualmente estão sendo realizados no Centro de Nanociências e Nanotecnologia da Universidad Nacional Autónoma do México estudos mais aprofundados, com finalidade de compreender melhor as diferenças entre esses catalisadores e avaliar principalmente o estado das partículas de ouro e a estrutura dos mesmos após serem utilizados.

Estamos planejando realizar testes de reciclagem dos catalisadores para verificar a sua estabilidade e a regenerabilidade. Pretendemos, também, aplicar estes materiais de ouro para a oxidação dos alcoóis de origem natural, tais como o nerol, isoborneol e mentol, com objetivo de obter compostos utilizados como fragrância e agregar o valor a estes

substratos. Além disso, a oxidação do álcool benzílico será realizada em outros solventes, tanto alcoólicos quanto de outra natureza, com objetivo de influenciar a estrutura e a composição dos produtos obtidos.

## **CAPÍTULO 6**

### **Referências Bibliográficas**

## 6. REFERÊNCIAS

- 1- B. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992.
- 2- G.W. Parshall, S.D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: the Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley, New York, 1992.
- 3- L. A. Oro, E. Sola; *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Zaragoza, Cytel Ed., 2000.
- 4- R. M. Harrinson (Ed.), *Pollution: Causes, Effects and Control*. 3rd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996.
- 5- B.M. Trost, *Science*, 1991, **254**, 1471. Id, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1995, **34**, p. 259.
- 6- R. A. Sheldon, *Chem. Ind.*, 1992, **23**, p. 903.
- 7- N. B. Oliveira, *Quim. Nova.*, 2005, **28**, p. 79.
- 8- C. D. Frohning, Ch. W. Kohlpaintner, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. B. Cornils, W. A. Herrmann, Eds. Weinheim, VCH, Vol. 1, 1996.
- 9- G. -J. ten Brink; I. W. C. E. Arends; R. A. Sheldon, *Adv. Synth. and Catal.*, 2002, **344**, p. 355.
- 10- D. Shriver, P. Atkins em *Química Inorgânica*, 4ª edição, Porto Alegre, Bookman, 2008.
- 11- P. A. Robles-Dutenhefner, K. A. da Silva Rocha, E. M. B. Sousa and E. V. Gusevskaya, *J. Catal.*, 2009, **265**, p. 72.
- 12- L. Menini, M. C. Pereira, L. A. Parreira, J. D. Fabris and E. V. Gusevskaya, *J. Catal.*, 2008, **254**, p. 355.
- 13- C. M. Foca, E. N. dos Santos and E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A*, 2002, **185**, p. 17.
- 14- C. M. Foca, H. J. V. Barros, E. N. dos Santos, E. V. Gusevskaya and J. C. Bayon, *New J. Chem.*, 2003, **27**, p. 533.
- 15- H. J. V. Barros, J. G. da Silva, C. C. Guimarães, E. N. dos Santos and E. V. Gusevskaya, *Organometallics*, 2008, **274**, p. 523.
- 16- P. R. R. Costa, *Quím. Nova*, 2000, **23**, p. 357.
- 17- A. Heumann; K. J. Jens; M. Réglie, *Progress in Inorganic Chemistry* 1994, **42**, p. 483.
- 18- P. M. Henry in *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*, Kluwer Academic Pub, Ed. Dordrecht, 1980.
- 19- R. F. Heck in *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press Ed., New York, 1985.

- 20- N. Y. Kozitsna; A. A. Bukharkina; M. V. Martens; M. N. Vargaftik; I. I. Moiseev, *J. Organomet. Chem.* 2001, **636**, p. 69.
- 21- J. L. Malleron; J. C. Fiaud; J. Y. Legros, *Handbook of Palladium Catalyzed Organic Reactions*, Academic press Ed., London, 1997.
- 22- B. Comils; W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics Compounds*, Wiley-VCH Eds., Weinheim, 1996.
- 23- J. Tsuji, *New J. of Chem.* 2000, **24(3)**, 127.
- 24- P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic press Ed., New York, 1971.
- 25- K. I. Matveev, *Kinet. Catal. (Engl. Transl., 1977, 18*, p. 716.
- 26- J.-E. Bäckvall and R. R. Hopkins, *Tetrahedron Lett.*, 1988, **29**, p. 2885.
- 27- I. E. Beck, E. V. Gusevskaya, A. G. Stepanov, V. A. Likhobolov, V. M. Nekipelov, Yu. I. Yermakov and K. I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.*, 1989, **50**, p. 169.
- 28- J. A. Gonçalves, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A*, 2004, **258**, p. 93.
- 29- M. G. Speziali, P. A. Robles-Dutenhefner, E. V. Gusevskaya, *Organometallics*, 2007, **36**, p. 4003.
- 30- M. G. Speziali, V. V. Costa, P. A. Robles-Dutenhefner, E. V. Gusevskaya, *Organometallics*, 2009, **28**, p. 3186.
- 31- G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, G. Papadogianakis and R. A. Sheldon, *Chem. Commun.*, 1998, p. 2359.
- 32- T. Nishimura, N. Kakiuchi, T. Onoue, K. Ohe and S. Uemura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2000, **1**, p. 1915.
- 33- K. M. Gligorich and M. S. Sigman, *Chem. Commun.*, **2009**, p. 3854.
- 34- S. S. Stahl, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, p. 3400.
- 35- J. Muzart, *Chem-Asian J.*, 2006, **1**, p. 508.
- 36- T. Mitsudome, T. Umetani, N. Nosaka, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, p. 481.
- 37- C. N. Cornell and M. S. Sigman, *Org. Lett.*, 2006, **8**, p. 4117.
- 38- C. N. Cornell; M. S. Sigman, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, p. 1903.
- 39- A. C. Bueno, Á. O. de Souza and E. V. Gusevskaya, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, p. 2491.
- 40- C. Venturello, R. D'Aloisio, and M. Ricci, *Eur. Pat.*, 1987, **225**, p. 990.
- 41- Z. W. An, R. D'Aloisio and C. Venturello, *Synthesis*, 1992, p. 1229.
- 42- H. Chen and Y. Lin, *Synth. Commun.*, 2007, **37**, p. 985.

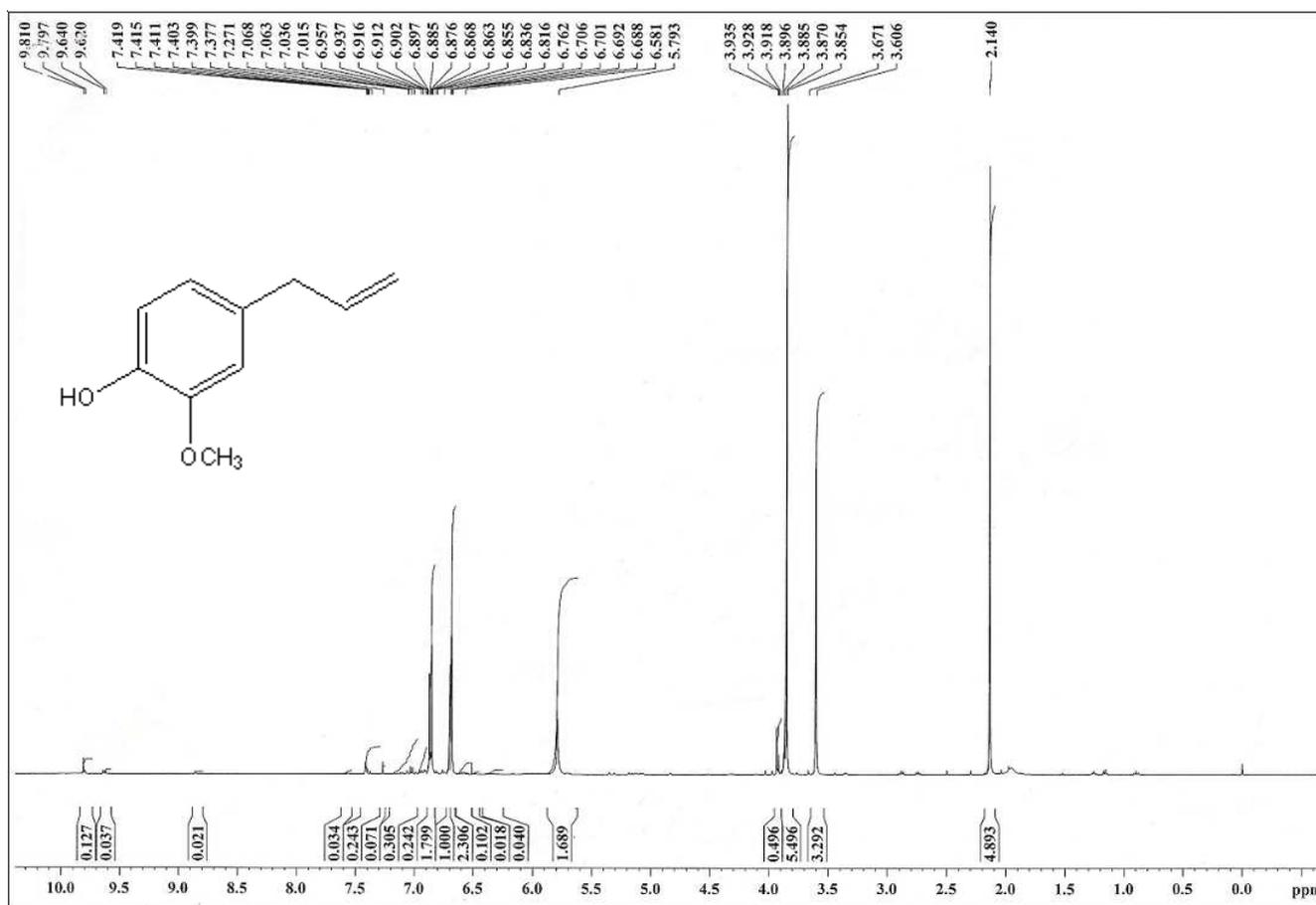
- 43- K. Suga, S. Watanabe, T. Fujita and A. Ikeda, *Nipón Kagaku Kaishi*, 1972, p. 1541.
- 44- M. Iyer, D. N. Rele and G. K. Trivedi, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, p. 759.
- 45- M. Cox and G. Klass, *Forensic Sci. Int.*, 2006, **164**, p. 138.
- 46- J. A. Gonçalves, M. J. da Silva, D. Piló-Veloso, O. W. Howarth and E. V. Gusevskaya, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, p. 2996.
- 47- L. Menini and E. V. Gusevskaya, *Chem. Commun.*, 2006, p. 209.
- 48- L. Menini, J. C. da Cruz Santos and E. V. Gusevskaya, *Adv. Synth. Catal.* 2008, **350**, p. 2052.
- 49- H. Jiang, Q. Qiao and H. Gong, *Pet. Sci. Technol.*, 1999, **17**, p. 955.
- 50- M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987, **16**, p. 405.
- 51- M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, 1989, **115**, p. 301.
- 52- G. J. Hutchings, *J. Catal.*, 1985, **96**, p. 292.
- 53- C. Della Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, p. 2077.
- 54- G.J. Hutchings, *Chem. Commun.*, 2008, p. 1148.
- 55- A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, p. 2096.
- 56- L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.*, 1998, **176**, p. 552.
- 57- A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, p. 4066.
- 58- J. Muzart, *Tetrahedron*, 2003, **59**, p. 5789.
- 59- M. J. Schultz, M. S. Sigman, *Tetrahedron*, 2006, **62**, p. 8227.
- 60- K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, p. 10657
- 61- K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem.*, 2002, **114**, p. 4720
- 62- T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today*, 1994, **19**, p. 247.
- 63- T. Nishimura, N. Kakiuchi, M. Inoue, S. Uemura, *Chem. Commun.*, 2000, p. 1245.
- 64- T. Hayashi, T. Inagaki, N. Itayama, H. Baba, *Catal. Today*, 2006, **117**, p. 210.
- 65- I. S. Nielsen, E. Taarning, K. Egeblad, R. Madsen, C.H. Christensen, *Catal. Lett.*, 2007, **116**, p. 35.
- 66- E. Taarning, A. Theilgaard Madsen, J. M. Marchetti, K. Egeblad, C.H. Christensen, *Green Chem.*, 2008, **10**, p. 408.
- 67- S.K. Klitgaard, A.T. DeLa Riva, S. Helveg, R.M. Werchmeister, C.H. Christensen, *Catal. Lett.*, 2008, **126**, p. 213.
- 68- F.-Z. Su, J. Ni, H. Sun, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chem. Eur.*, 2008, **J. 14**, p. 7131.

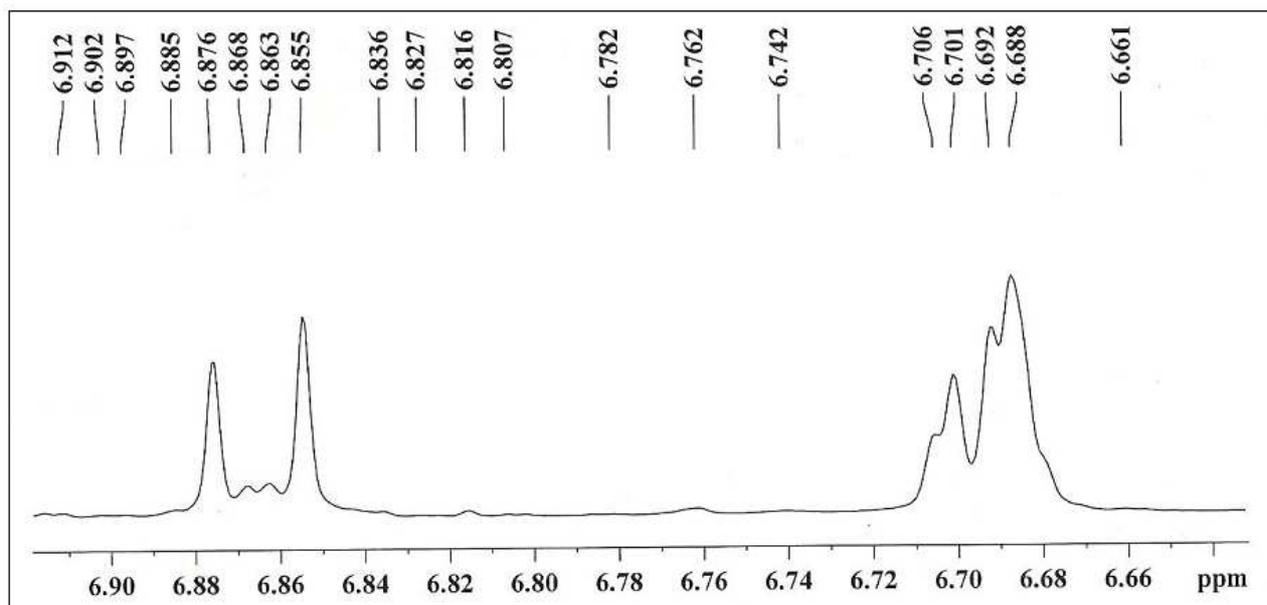
- 69- R.L. Oliveira, P.K. Kiyohara, L.M. Rossi, *Green Chem.*, 2009, **11**, p. 1366.
- 70- A. Corma and M. E. Domine, *Chem. Commun.*, 2005, p. 4042
- 71- N. Moria, H. Togo, *Tetrahedron*, 2005, **61**, p. 5915.
- 72- C.E. McDonald, L.E. Nice, A. W. Shaw, N.B. Nestor, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, p. 2741.
- 73- A. Corma, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, p. 2373.
- 74- P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature*, 1994, **368**, p. 317.
- 75- P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, **267**, p. 865.
- 76- A. Tuel, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **27**, p. 151.
- 77- T. A. Zepeda, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, T. Halachev, *J. Catal.*, 2006, **242**, 254–. e T. A. Zepeda, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, T. Halachev, *Appl. Catal. B. Environ.*, 2006, **71**, p. 223.
- 78- J. A. Hernandez, S. Gómez, B. Pawelec, T.A. Zepeda, *Appl. Catal.*, 2009, **B 89**, p. 128.
- 79- P. Castaño, T.A. Zepeda, B. Pawelec, M. Makkee, J.L.G. Fierro, *J. Catal.*, 2009, **267**, p. 30.
- 80- A.C. Bueno, J.A. Gonçalves, E.V. Gusevskaya, *Appl. Catal.*, 2007, **A 329**, p. 1.

**ANEXO**

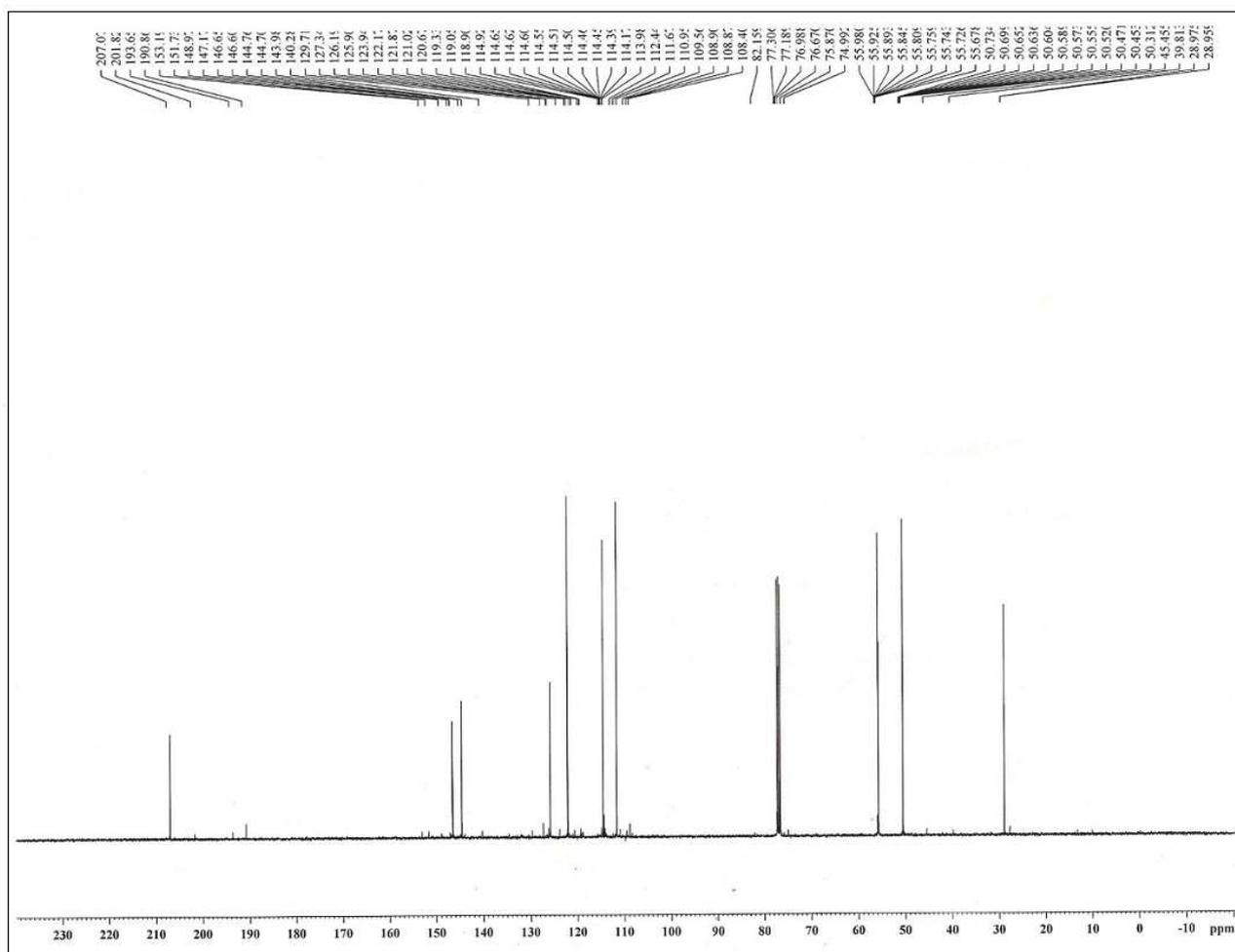
**Espectros de RMN e de CG/EM dos produtos**

## ANEXO

**Espectros de RMN do produto principal de oxidação do eugenol  
(4-hidroxi-3-metoxifenil-2-propanona)**Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

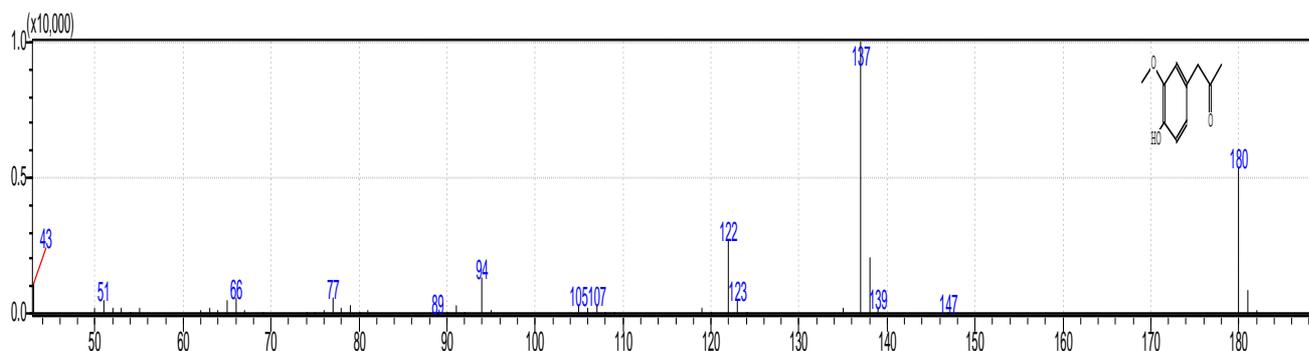


Faixa de 6.92 a 6.64 ppm ampliada do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

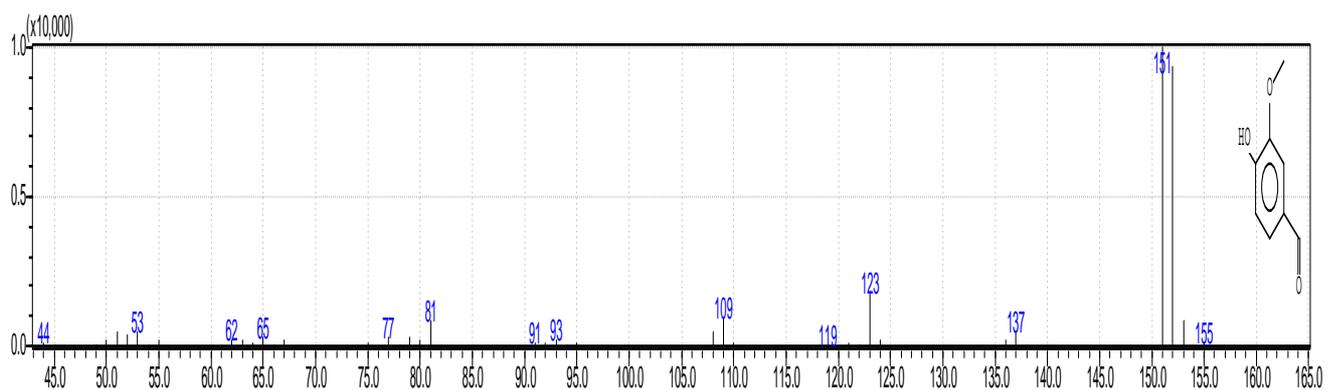


## Espectros de Massas de Alguns Produtos

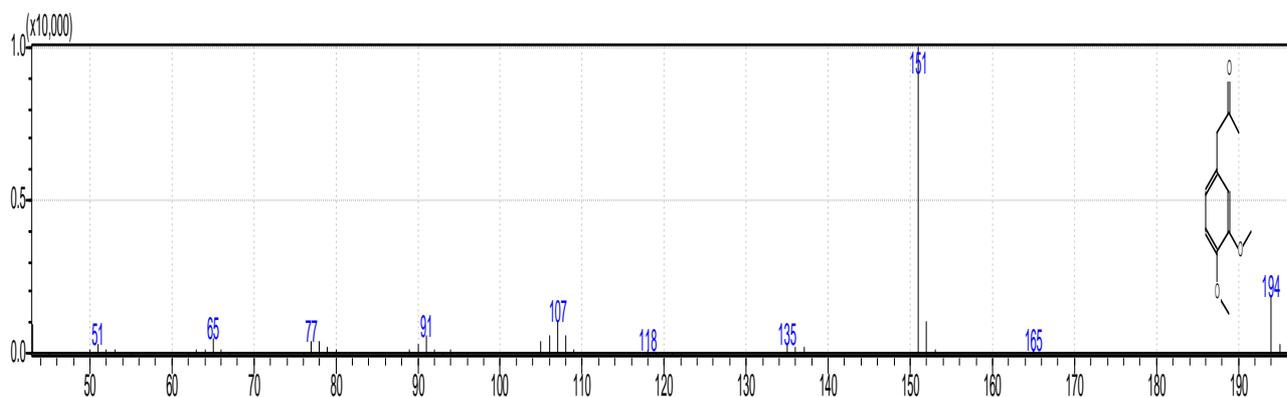
### 1. Produtos de oxidação com Paládio



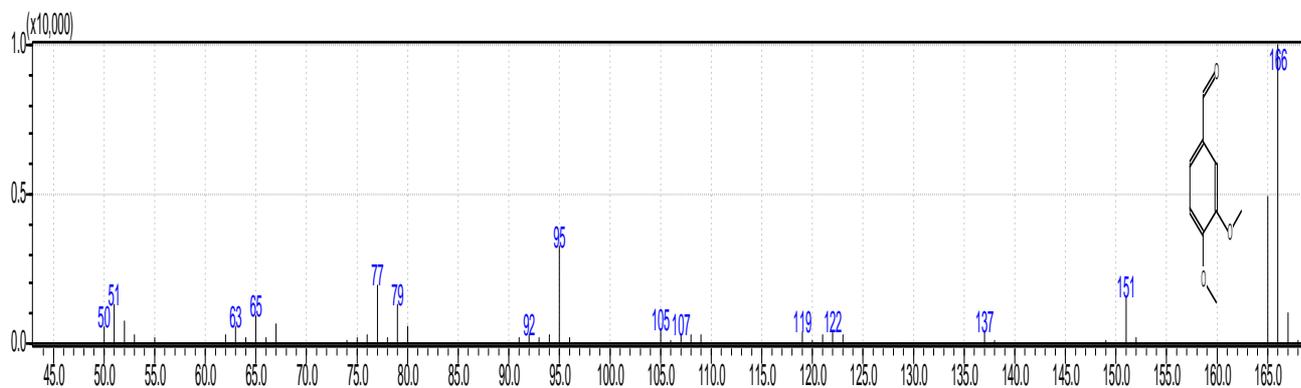
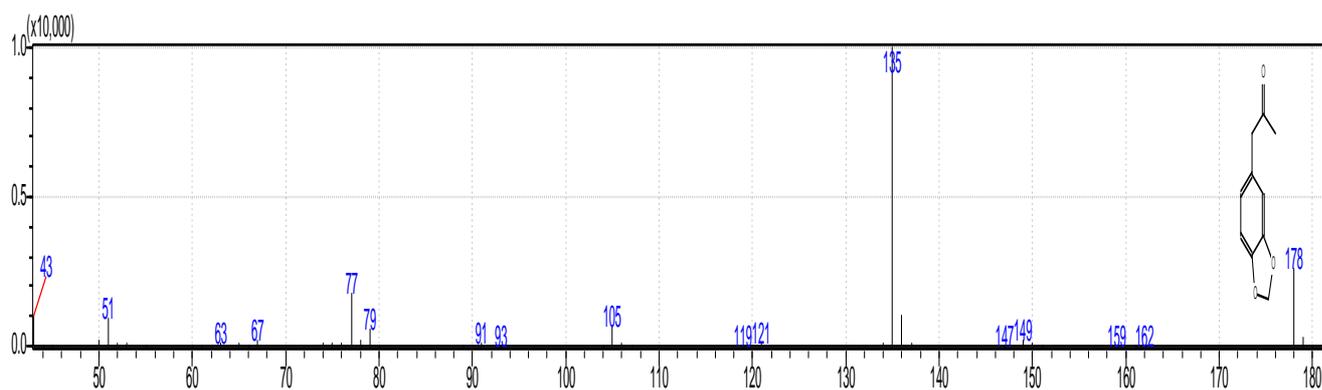
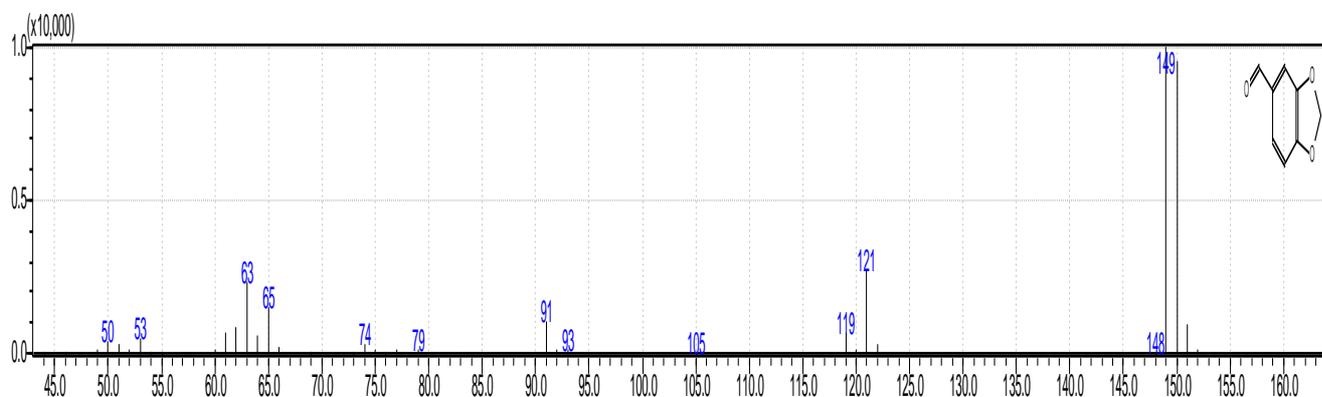
Espectro de Massas da 4-hidroxi-3-metoxifenil-2-propanona (**1b**)

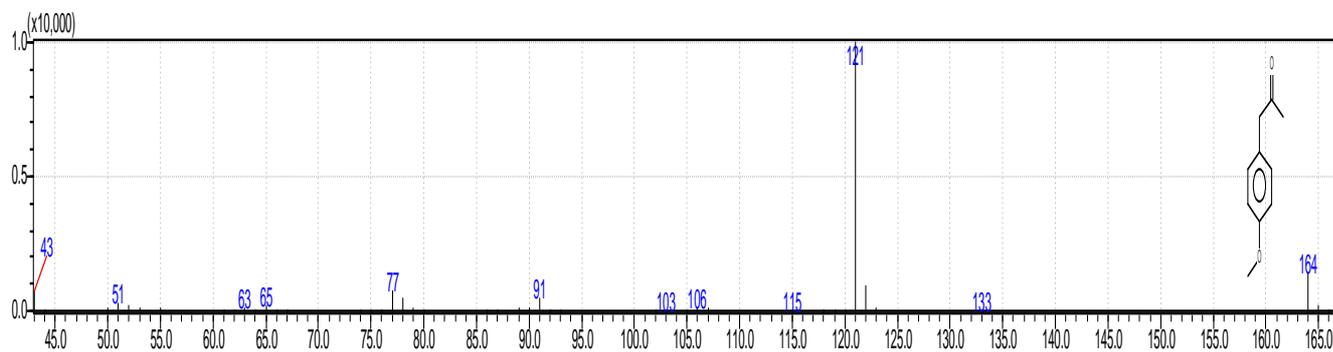
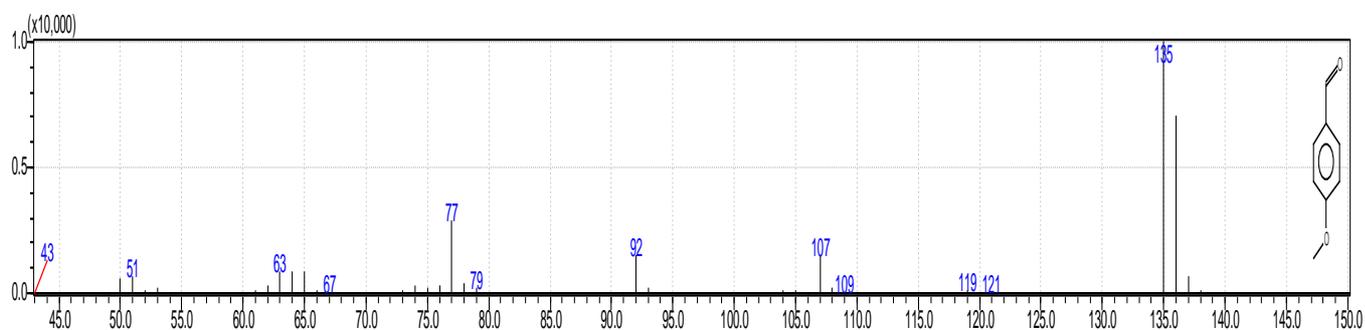


Espectro de massas da vanilina (**1c**)

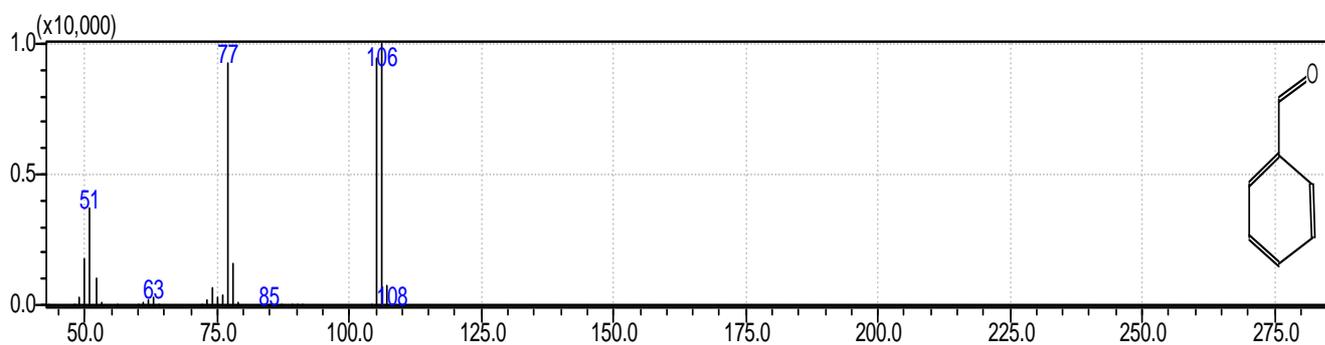


Espectro de Massas da 3,4-dimetoxifenil-2-propanona (**2b**)

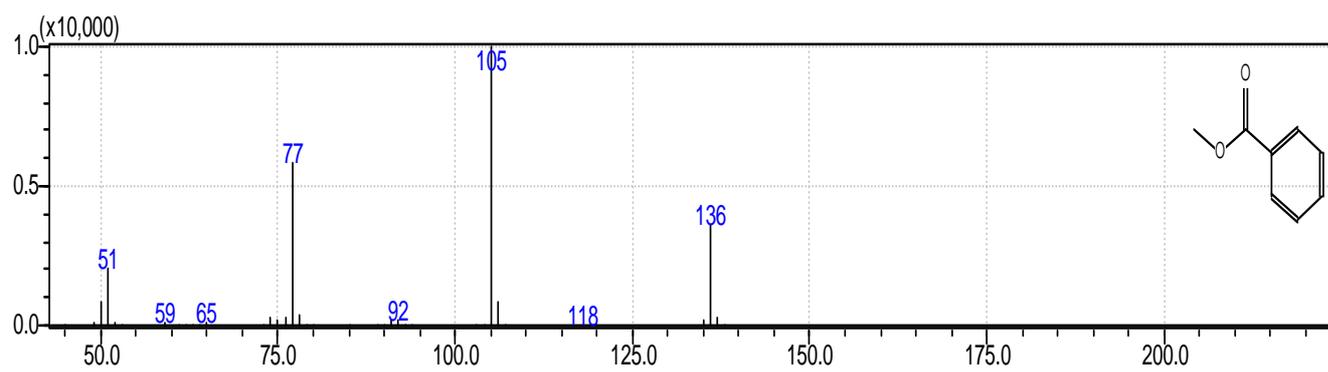
Espectro de Massas da metilvanilina (**2c**)Espectro de Massas da 3,4-metilenodioxifenil-3-propanona (**3b**)Espectro de massas do piperonal (**3c**)

Espectro de massas da 3-metoxifenil-2-propanona (**4b**)Espectro de massas p-anisaldeído (**4c**)

## 2. Produtos de oxidação do álcool benzílico com catalisadores de ouro



Espectro de Massas do Benzaldeído



Espectro de Massas do Benzoato de Metila