

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CONVERSÃO CATALÍTICA DE ÓLEO DE PINUS EM ÁLCOOIS
TERPÊNICOS, USADOS COMO FRAGRÂNCIAS E AROMAS**

Ricardo da Silva Sercheli

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Co-orientadora: Profa. Dra. Lúcia H. B. Baptistella

Dissertação para a
obtenção do Título de
Mestre em Química, na
área de Química Inorgânica

Campinas, SP

1996



UNIDADE	IQ	
N.º CHAMADA:	UNICAMP	
	Se 65c	
V. Ex.		
TCM30 BC/	27107	
PROC.	667/96	
C	<input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00	
DATA	20/02/96	
N.º CPD		

CM-00085594-2



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Sercheli, Ricardo da Silva
Se65c Conversão catalítica de óleo de pinus em álcoois terpênicos. usados como fragrâncias e aromas / Ricardo da Silva Sercheli. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Ulf Schuchardt.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

I. Oxidação. 2. Linalol. 3. Pinanol. I. Schuchardt, Ulf. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Norma e Demétrio, pois devo a eles tudo
o que sou hoje, e aos meus melhores
amigos, meus irmãos Cinho e Celinho.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Ulf que, acima de tudo, sempre foi um grande amigo meu, e por toda confiança e apoio depositados em mim nos últimos sete anos.

À Profa. Lúcia Baptistella, pelas valiosas sugestões e correções do trabalho.

À Profa. Regina Buffon, pela correção do texto.

Ao Alfredo, que em muito me ajudou em toda parte experimental.

À Alana e Adriana, por estarem sempre prontas a me ajudar, e me orientar no que fosse necessário.

Ao pessoal da vidraria e das oficinas: Fontana, Arlindo, Marcos, Alexandre, Valter, Mário, Cebola, Lico, Néelson, Miguel, Trajano, e todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desse trabalho.

Ao Wilson, pelo auxílio na parte gráfica.

À Elaine, pelos espectros de massas.

Ao Guerreiro, por me ensinar muito do que sei hoje e me mostrar como ser um químico melhor; ao Marcello pela força e pela constante amizade, e ao Roger pelas críticas constantes, que ajudaram na realização de um trabalho melhor.

Ao Marcelo, por estar sempre ao meu lado, fazendo com que o trabalho no laboratório fosse algo sempre divertido e estimulante.

À Mariana que, com todo seu amor, me deu tranquilidade para finalizar este trabalho.

A todo pessoal do grupo do Ulf: Ricardo, Fernando, Wagner, Martin, Adilson, Estevão, Emerson, Rufo, Adão, Evaristo, Luís César, Malú, Cristiane, Xá, Alexandre Espeleta, Dalmo, Priscila, Luíza, Ângela, Zé Formol, Vera, Angélica, e Ivandro.

À FINEP-PADCT, FAPESP e CNPq, pelos recursos concedidos.

À CAPES, pela bolsa de mestrado.

Resumo	1
Summary	2
1. Introdução	3
1.1 Aplicações industriais do linalol	4
1.2 Rotas para a obtenção de linalol	7
1.3 Reatividade dos alcanos	10
1.4 Autooxidação na presença de metais de transição	10
1.5 Pirólise	14
1.5.1 Reações de cicloadição	14
1.5.2 Equipamentos e métodos	18
2. Objetivos	21
3. Experimental	24
3.1 Reagentes e solventes utilizados	25
3.2 Reações de hidrogenação	25
3.2.1 Reações à pressão ambiente	25
3.2.2 Reações sob pressão de hidrogênio	25
3.3 Reações de oxidação catalítica	26
3.3.1 Oxidações em autoclave	26
3.3.2 Oxidações em refluxo	26
3.3.3 Tratamento dos produtos	26
3.4 Reações de oxidação não-catalítica	27
3.4.1 Formação do hidroperóxido do pinano	27
3.5 Reduções	27
3.5.1 Redução do hidroperóxido do pinano com Na_2SO_3	27
3.5.2 Redução do hidroperóxido do pinano com $\text{CrALPO}_4\text{-VFI}$	28
3.5.3 Redução do hidroperóxido do pinano com PPh_3	28
3.6 Pirólise	28
3.6.1 Sistema de argônio	28

3.6.2 Sistema de pirólise	28
3.6.3 Pirólise dos pinanos	29
3.6.4 Pirólise do pinanol	29
3.7 Obtenção de padrões	30
3.7.1 Obtenção de <i>cis</i> -pinano	30
3.7.2 Obtenção de mirtanol	30
3.7.3 Obtenção de <i>cis</i> -pinanol	31
3.8 Análise dos produtos	31
3.8.1 Análise quantitativa dos produtos	31
3.8.2 Análise qualitativa dos produtos	32
3.9 Caracterização dos padrões de <i>cis</i> -pinano e <i>cis</i> -pinanol	32
4. Resultados e discussão	34
4.1 Reações de hidrogenação	35
4.1.1 Reações à pressão ambiente	35
4.1.2 Reações de hidrogenação sob pressão	39
4.2 Oxidação	41
4.2.1 Oxidação não-catalítica	41
4.2.2 Reatividade de <i>cis</i> - e <i>trans</i> -pinano	48
4.2.3 Decomposição dos hidroperóxidos	50
4.2.4 Oxidação catalítica	52
4.3 Rearranjo térmico	61
4.3.1 Rearranjo térmico dos pinanóis	61
4.3.2 Configuração absoluta dos linalóis	66
4.3.3 Rearranjo térmico dos pinanos	68
4.3.4 Tempo de contato da amostra	72
5. Conclusões	74
6. Bibliografia	77
7. Apêndice	82

Tabela 1.	Condições de análise CG	31
Tabela 2.	Condições de análise CG/EM	32
Tabela 3.	Tempos de retenção dos padrões de <i>cis</i> -pinano (4), e <i>cis</i> -pinanol (7)	33
Tabela 4.	Porcentagem relativa de produtos formados na hidrogenação de α - e β -pineno sob pressão ambiente (50 mL de ácido acético, 50 mmol de substrato, 1,0 g de Pd/C 5%; 1 bar H ₂ , 10 h, temperatura ambiente)	37
Tabela 5.	Porcentagem relativa dos produtos da reação de hidrogenação de α - e β -pineno sob pressão de hidrogênio (95 mmol de substrato, 10 mL de éter etílico, 0,4 g de Pd/C 5%, 50 bar H ₂ , 24 h, temperatura ambiente)	39
Tabela 6.	Condições reacionais e conversões obtidas para as reações de oxidação de pinanos não catalítica (90 mmol de pinanos)	43
Tabela 7.	Porcentagens de produtos formados nas reações de oxidação não catalítica de pinanos efetuadas sob refluxo (Na ₂ SO ₃ como agente de decomposição)	46
Tabela 8.	Condições reacionais e conversões dos pinanos obtidas para reações de oxidação, com diferentes sistemas de decomposição do hidroperóxido	50

Tabela 9.	Porcentagem de produtos obtidos para as reações de decomposição do hidroperóxido do pinano	51
Tabela 10.	Condições reacionais e conversões obtidas para as reações da oxidação feitas sob pressão atmosférica, em presença de catalisador	53
Tabela 11.	Porcentagem de produtos das reações de oxidação catalítica de pinanos feitas sob pressão atmosférica	57
Tabela 12.	Porcentagem dos produtos obtidos na reação de pirólise de 7 e 8	62
Tabela 13.	Porcentagem de produtos obtidos na reação de pirólise de 4 e 5	69

Figura 1.	Interação proibida por simetria na termocicloadição [2+2]	16
Figura 2.	Interação permitida por simetria na fotocicloadição [2+2]	17
Figura 3.	Cicloadição [2+2]. <i>Supra, supra</i> : geometricamente possível, proibido por simetria <i>Supra, antara</i> : permitido por simetria, geometricamente	17
Figura 4.	Sistema simples de <i>flash</i> pirólise	20
Figura 5.	Adsorção do substrato na superfície catalítica, grupo <i>gem</i> -dimetil (R)	36
Figura 6.	Cromatograma da oxidação não-catalítica dos pinanos (reação 4)	45
Figura 7.	Cromatograma da oxidação catalítica dos pinanos (reação 16)	59
Figura 8.	Cromatograma referente à reação de pirólise dos pinanóis	62
Figura 9.	Cromatograma referente à reação de pirólise dos pinanos	68

Esquema 1. Formação de óxidos de linalol via epoxidase	5
Esquema 2. Formação de óxidos de linalol via zeólita	6
Esquema 3. Síntese de 2-metil-2-hepten-6-ona a partir de acetona	8
Esquema 4. Síntese de 2-metil-2-hepten-6-ona a partir de isopropenil-metil-éter	8
Esquema 5. Síntese de 2-metil-2-hepten-6-ona a partir de isopreno	9
Esquema 6. Síntese de 1 a partir de 2-metil-2-hepten-6-ona	9
Esquema 7. Mecanismos de decomposição de hidroperóxidos	13
Esquema 8. Reação de diels-Alder; cicloadição [4+2]	14
Esquema 9. Adição <i>syn</i> na reação de Diels-Alder	15
Esquema 10. Aproximação <i>endo</i> e <i>exo</i> na reação de Diels-Alder	15
Esquema 11. Termo- e fotocicloadições [2+2]	16
Esquema 12. Pirólise de 7,8- <i>cis,exo</i> -dideuterobiciclo[4.2.0]octano	18
Esquema 13. Operações e variáveis de experimentos de pirólise em fluxo	19
Esquema 14. Conversão de pinenos para linalol	22
Esquema 15. Conversão catalítica de pinenos para linalol	23
Esquema 16. Reação de hidrogenação dos pinenos	35
Esquema 17. Mecanismo de hidrogenação de Horiuti-Polanyi	36
Esquema 18. Formação de <i>p</i> -mentano	38
Esquema 19. Oxidação não catalítica de <i>cis</i> - (4) e <i>trans</i> -pinano (5)	41
Esquema 20. Mecanismo da reação de oxidação radicalar	42
Esquema 21. Formação de limoneno	43

Esquema 22. Formação de pinanóis na oxidação de pinanos	44
Esquema 23. Estados de transição para a formação dos pinanóis	47
Esquema 24. Formação radicalar dos acetatos de bornila e fenchila	54
Esquema 25. Formação dos acetatos de bornila e fenchila através de um íon não-clássico	55
Esquema 26. Fragmentação do radical 2-pinanil	58
Esquema 27. Formação da verbenona a partir de α -pineno	60
Esquema 28. Mecanismo de formação dos produtos da reação de pirólise dos pinanóis	64
Esquema 29. Mecanismo proposto para a formação dos compostos 30 e 33	65
Esquema 30. Configuração absoluta dos linalóis	66
Esquema 31. Mecanismo de formação dos produtos da reação de pirólise dos pinanos	70

Resumo

Atualmente, o linalol é obtido a partir de extratos de pineno seguindo a sequência: hidrogenação, oxidação na presença de um iniciador radicalar para o hidroperóxido correspondente, e redução através de um processo estequiométrico. O álcool formado é então pirolisado para linalol. Neste projeto, estudou-se a otimização da rota de síntese do linalol, substituindo as etapas de oxidação e redução por um sistema catalítico que leva diretamente ao álcool.

As reações de redução de α - e β -pineno foram conduzidas à pressão ambiente e sob pressão de hidrogênio; essas reações à pressão ambiente foram realizadas em um Schlenk, utilizando-se ácido acético como solvente e Pd/C 5% como catalisador; obtiveram-se como produtos *cis*- e *trans*-pinano, com uma relação molar de 1:1. Por outro lado, nas reações realizadas sob 50 atm de H₂, em um reator de aço inox a 25°C, obtêve-se seletividade de 80% para *cis*-pinano. Em ambos os casos, as conversões foram de até 98%. As reações de oxidação catalítica foram realizadas em um balão de três bocas, equipado com um borbulhador (adição de oxigênio através de uma placa porosa), termômetro e um condensador de refluxo. Estas reações foram realizadas com ou sem solvente, utilizando o sistema catalítico Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂/NH₄Br (9:1:5). A mistura foi aquecida à 80°C e agitada por 16,5 h sob um fluxo de 85 mL/min de oxigênio molecular. Obtiveram-se conversões de até 27%. No entanto, a melhor seletividade foi obtida com 17,5% de conversão do substrato. Nesse caso, utilizou-se C₆H₅Cl como solvente, resultando na obtenção de 71% de pinanóis dentre os produtos formados, com uma seletividade de 3,2:1 (*cis*-:*trans*-pinanol). Também realizaram-se reações na ausência de catalisador, utilizando o próprio substrato como solvente; os hidroperóxidos formados nessas reações foram decompostos com Na₂SO₃, CrAlPO₄ e PPh₃. Novamente, os melhores resultados foram obtidos em reações com conversões de até 17,5%, nas quais foi empregado PPh₃ como agente de decomposição. Nestas condições, obtêve-se 62% de pinanóis.

Constatou-se que conversões acima de 17,5% levam a um decréscimo na seletividade para a formação dos pinanóis, tanto no caso da oxidação catalítica como na não-catalítica, e fatores como temperatura e solvente têm uma significativa influência na distribuição dos produtos. Solventes que tem uma maior capacidade de dissolver oxigênio molecular conduzem a melhores resultados, enquanto que as temperaturas reacionais não devem ser superiores a 100°C.

A pirólise dos pinanóis, obtidos na etapa de oxidação, foi conduzida em um forno elétrico a 600°C, com um tempo de contato (TC) de $1,15 \cdot 10^{-2}$ smol⁻¹. Foram obtidas conversões de até 60%, e seletividade para linalol de até 54%. Os demais produtos obtidos resultaram da decomposição do linalol inicialmente formado, de rearranjos, e abertura do anel de 4 membros. A pirólise dos pinanos, nas mesmas condições, revelou o mesmo padrão de fragmentação da reação de pirólise dos pinanóis. Em ambos os casos, as reações sugeriram a predominância de um mecanismo radicalar.

Summary

At present, linalool is obtained from pinene extracts following the sequence: hydrogenation, oxidation in the presence of a radical initiator to the corresponding hydroperoxide, followed by reduction in a stoichiometric process. The alcohol formed is then pyrolysed to linalool. In this project, the optimization of linalool synthesis was investigated, substituting the oxidation and reduction steps by a catalytic system, which leads directly to the alcohol.

The reduction reactions of α - and β -pinene were carried out at 1 and 50 atm of H_2 . The reactions at atmospheric pressure were carried out in a Schlenk, using acetic acid as solvent, and 5% Pd/C as the catalyst; giving *cis*- and *trans*-pinane (1:1) as the products. On the other hand, for the reactions carried out at 50 atm of H_2 , in a steel reactor, at 25°C, a selectivity of 80% for *cis*-pinane was obtained. In both cases, the conversions were up to 98%. The catalytic oxidation reactions were carried out in a three necked flask, equipped with a gas inlet tube (addition of oxygen through a glass frit), thermometer and a reflux condenser. These reactions were performed with or without solvent, using the catalytic system $Co(OAc)_2/Mn(OAc)_2/NH_4Br$ (9:1:5). The reaction mixture was heated to 80°C and stirred for 16,5 h under a 85 mL/min oxygen flow. Conversions up to 27% were obtained. However, the best selectivity was obtained with a 17.5% conversion of the substrate. In this case, C_6H_5Cl was used as the solvent, resulting in 71% of pinanols among the products formed, with a selectivity of 3.2:1 (*cis*-:*trans*-pinanol). Reactions were also carried out in the absence of the catalyst and solvent; the hydroperoxides formed in these reactions were decomposed with Na_2SO_3 , $CrAlPO_4$ and PPh_3 . Again, the best results were obtained in reactions that showed conversions of 17.5%, using PPh_3 as the decomposing agent. In these conditions, 62% of pinanols were obtained.

It has shown that conversions up to 17.5% lead to a decrease in the pinanol formation selectivity. In the case of the catalytic oxidation, as well as in the non-catalytic oxidation, factors such as temperature and solvent have a significant influence on the products distribution. Solvents that have a higher capacity to dissolve molecular oxygen lead to better results, and reaction temperatures must not be higher than 100°C.

The pyrolysis of the pinanols, obtained in the oxidation process, was carried out in an electric oven, at 600°C, with a contact time (CT) of $1.15 \cdot 10^{-2} \text{ smol}^{-1}$. Conversions up to 60% were obtained, and the selectivity of linalool was 54%. The other products obtained resulted from the decomposition of the linalool initially formed, from rearrangements, and from the opening of the four membered ring. The pyrolysis of the pinanes, obtained in the same conditions, revealed the same fragmentation pattern as that of the pyrolysis reaction of the pinanols. In both cases, the reactions suggested the predominance of a radical mechanism.



Introdução

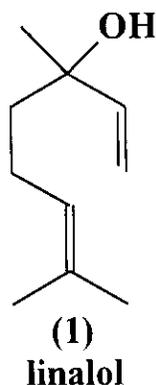
1

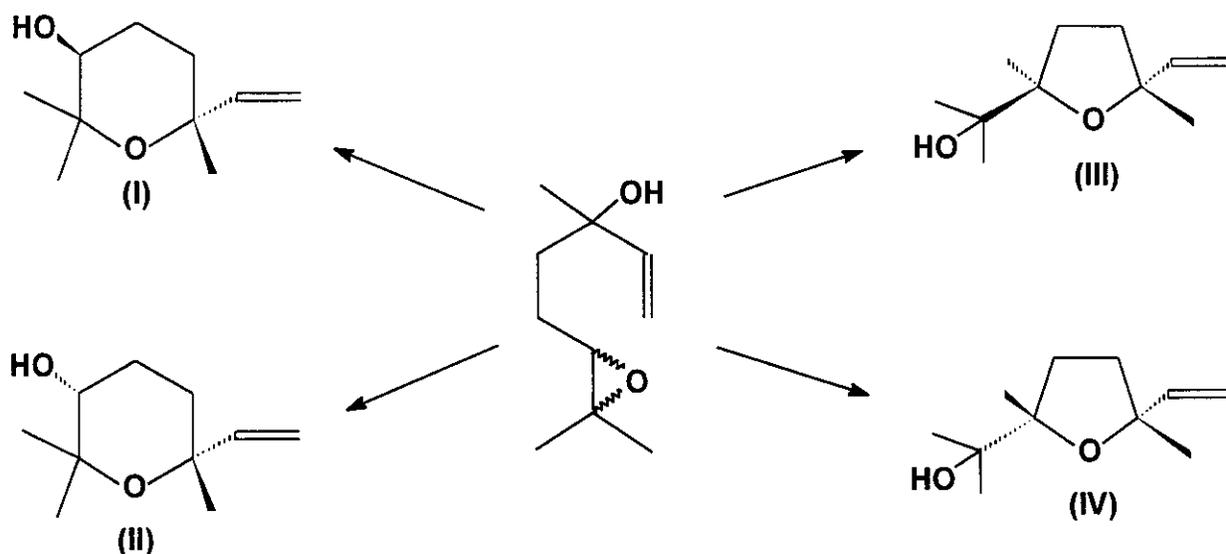
1.1 Aplicações industriais do linalol

O estudo contínuo de óleos essenciais tem levado à descoberta de novos compostos, acarretando uma grande expansão no número de tipos de fragrâncias e aromas produzidos sinteticamente. Entretanto, os produtos sintéticos podem apresentar diferenças no odor, uma vez que o produto natural frequentemente não pode ser separado de compostos com propriedades físicas semelhantes [1,2], os quais lhes conferem odores característicos, não reproduzíveis quando os compostos são sintetizados puros.

Dentre as várias classes de substâncias utilizadas como fragrâncias, destacam-se os terpenos acíclicos e seus álcoois, que ocorrem em uma grande variedade de óleos essenciais. O terpeno acíclico, linalol (**1**), é um dos mais importantes álcoois utilizados como fragrância e aromatizante; por ser estável em meio alcalino, também é utilizado como fragrância na composição de sabões e detergentes [1,2].

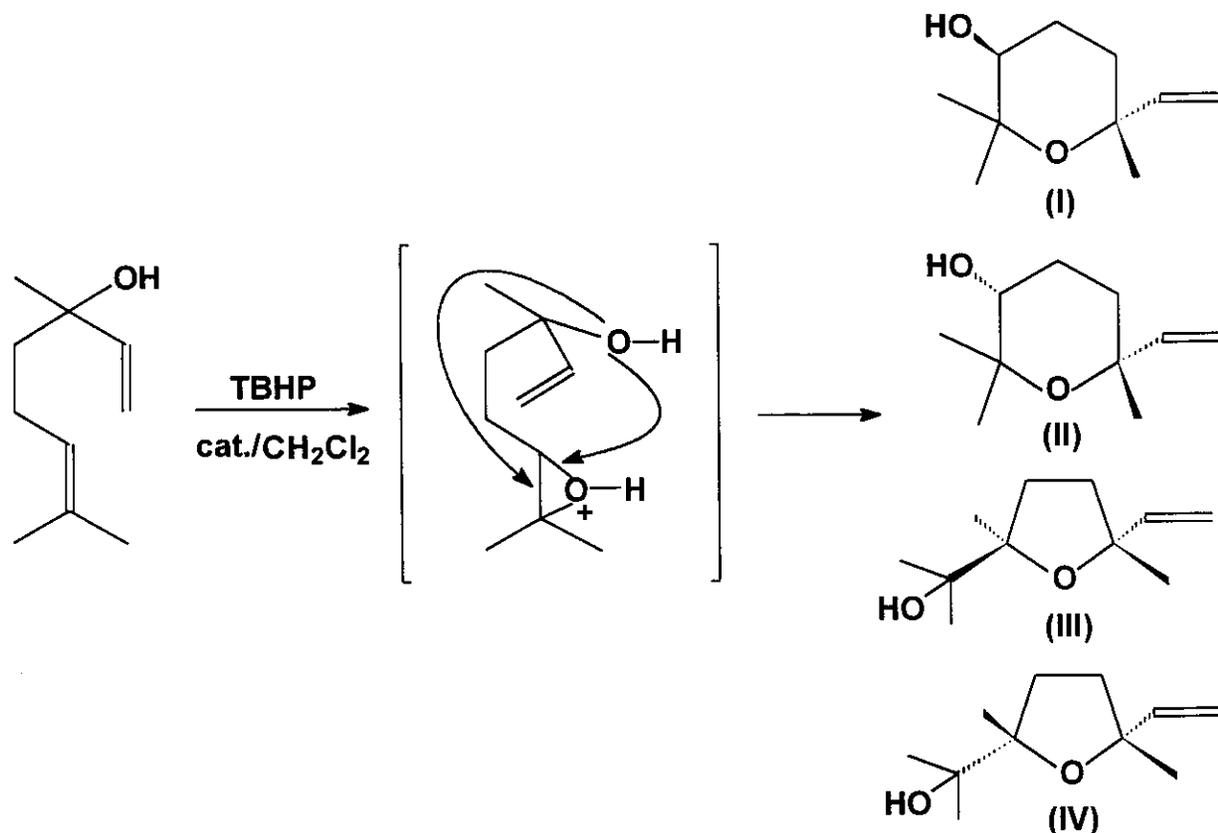
Terpenóides oxigenados derivados de **1**, também são utilizados na indústria de fragrâncias e, devido à crescente demanda por aromas naturais, foi estudada a formação biogenética desses compostos, em reações catalisadas por epoxidases [3]. A degradação enzimática do correspondente epóxido de **1**, em meio ácido, leva à formação de furanóides e piranóides, os tão conhecidos óxidos de linalol (estruturas I-IV, esquema 1), que são largamente utilizados por seu característico odor de rosas





Esquema 1: Formação de óxidos de linalol via epoxidase [3].

O estudo foi realizado utilizando-se extratos da polpa da papaia que têm, dentre os voláteis, o álcool **1** como componente majoritário. Os estudos enzimáticos foram comprovados pela detecção desses óxidos, juntamente com **1** e seu respectivo epóxido, na polpa da papaia [3]. Em um estudo mais recente, esses óxidos foram sintetizados com o uso de aluminossilicatos, contendo titânio incorporado à rede, e obtiveram-se seletividades próximas àsquelas obtidas com epoxidases [4]. A reação passa pelo intermediário mostrado no esquema 2.



Esquema 2: Formação dos óxidos de linalol via zeólita [4].

Por outro lado, os monoterpenóides também são utilizados como uma alternativa natural na substituição de inseticidas convencionais para o controle de pragas. Uma vez que são lipofílicos, são capazes de realizar uma interferência tóxica nas funções bioquímicas e fisiológicas de insetos herbívoros. O óleo de *Mentha citrata*, que contém como constituintes majoritários o álcool 1 e o correspondente acetato, apresentou uma significativa toxicidade para o besouro do arroz, o qual é considerado, mundialmente, como a mais importante peste atuante no armazenamento de cereais. No entanto, como foram testados outros óleos que também continham estes compostos como constituintes majoritários, e não apresentaram efeito no controle dessa praga, a atividade tóxica do óleo de *Mentha citrata* pode estar relacionada a constituintes presentes em pequenas concentrações. [5].

A toxicologia de monoterpenóides também foi testada no controle da mosca doméstica, *Musca domestica* (L.), relacionando as estruturas dos compostos cíclicos e acíclicos, com o grau de toxicidade. Nesse estudo, o terpeno acíclico **1** se mostrou mais tóxico que carveol, 4-carvomentenol e mentol [6]. Por outro lado, já existe aplicação industrial de **1** em inseticidas domésticos, contra parasitas de plantas, e xampu anti-pulgas [7].

1.2 Rotas para a obtenção de linalol

Nos anos cinquenta, quase todo o linalol utilizado em perfumaria era isolado a partir de óleos essenciais. Atualmente, esse método é utilizado somente em países onde óleos com uma grande concentração de **1** são disponíveis, e onde sua importação é restrita. Como também é um importante intermediário na síntese da vitamina E, muitos processos têm sido desenvolvidos para sua produção. Os materiais de partida preferenciais são os pinenos e 2-metil-2-hepten-6-ona [1].

1) Isolamento a partir de óleos essenciais

Linalol pode ser isolado através da destilação fracionada de óleos essenciais (óleo de pau-rosa, óleo shiu e óleo de coentro) dentre os quais, o óleo de pau-rosa brasileiro é, provavelmente, o mais importante [1].

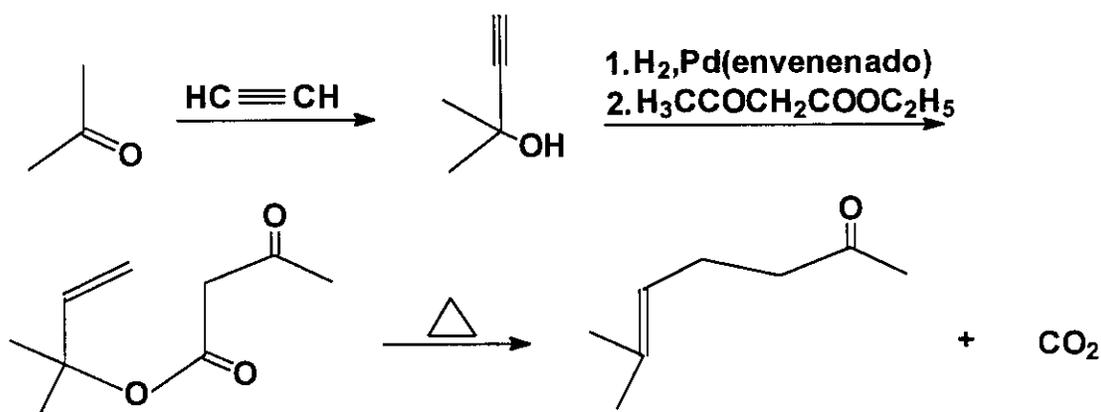
2) Síntese a partir dos pinenos

Os pinenos podem ser hidrogenados e, a seguir, oxidados na presença de oxigênio molecular, para os álcoois terciários *cis*-pinanol (**7**) e *trans*-pinanol (**8**). Estes sofrem um rearranjo térmico, levando à formação de **1**.

3) Síntese a partir de 2-metil-2-hepten-6-ona

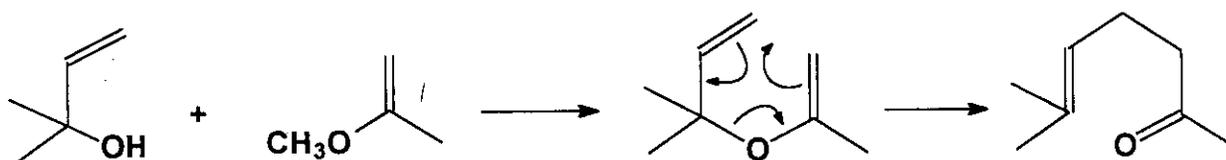
Como a maior parte da produção de **1** começa a partir de 2-metil-2-hepten-6-ona, muitos métodos têm sido desenvolvidos para a síntese desse composto:

a) a reação de adição de acetileno à acetona, resulta na formação de 3-metil-1-buten-3-ol, que é hidrogenado para 3-metil-1-buten-3-ol na presença de um catalisador de paládio. Este produto é convertido a seu respectivo acetoacetato, através da reação com acetoacetato de etila [8]. O acetoacetato resultante sofre um rearranjo térmico para formar 2-metil-2-hepten-6-ona (esquema 3).



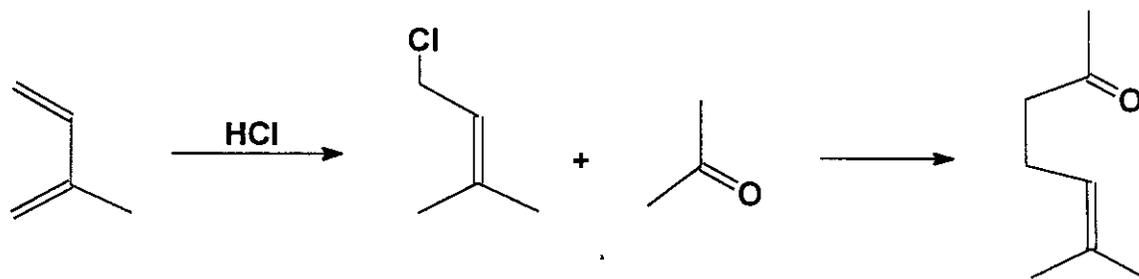
Esquema 3: Síntese de 2-metil-2-hepten-6-ona a partir de acetona.

b) em outro processo, 2-metil-2-hepten-6-ona é obtido pela reação de 3-metil-1-buten-3-ol com isopropenil-metil-éter, seguido de um rearranjo de Claisen [9] (esquema 4).



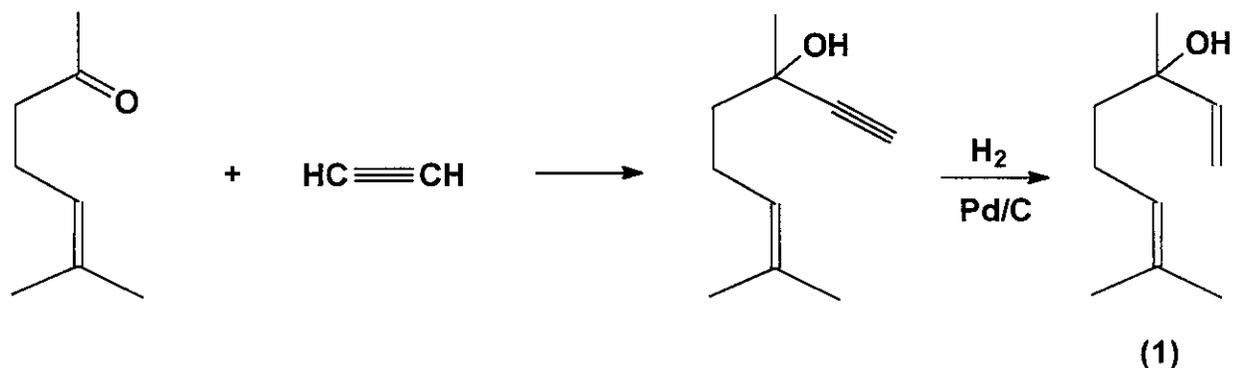
Esquema 4: Síntese de 2-metil-2-hepten-6-ona a partir de isopropenil-metil-éter.

c) um terceiro processo começa com isopreno, que é convertido a 1-cloro-3-metil-buteno-2, através da reação de adição 1,4 de HCl. A reação do cloreto obtido com acetona, na presença de quantidades catalíticas de uma base orgânica, gera 2-metil-2-hepten-6-ona [10] (esquema 5).



Esquema 5: Síntese de 2-metil-2-hepten-6-ona a partir de isopreno.

O produto final, 2-metil-2-hepten-6-ona, é convertido em **1**, com grande rendimento, através da reação catalisada por base, para formar dehidrolinalol, seguida da hidrogenação seletiva na presença de Pd/C [11] (esquema 6).



Esquema 6: Síntese de **1** a partir de 2-metil-2-hepten-6-ona.

Apesar da existência de várias rotas sintéticas para a produção de **1**, este trabalho propôs a modificação da síntese a partir dos pinenos. A nova rota de síntese

envolve a oxidação dos pinanos na presença de metais de transição, e a seguinte pirólise dos produtos de oxidação.

1.3 Reatividade de alcanos

A baixa reatividade dos alcanos se deve, principalmente, à dificuldade de ataque aos orbitais da ligação C–H. A forte energia da ligação C–H significa que o orbital HOMO (orbital σ) é de baixa energia e o orbital LUMO (orbital σ^*) é de alta energia, resultando na maior dificuldade de ataque de reagentes a estes compostos. A baixa polaridade da ligação C–H também é outro fator a que se deve a baixa reatividade dos alcanos. No entanto, a energia dos orbitais é o fator mais importante [12].

Quando a ligação C–H interage com um reagente qualquer, este pode: a) doar densidade eletrônica para o orbital σ^* , b) retirar densidade eletrônica da ligação C–H através do orbital σ e, c), atuar em ambos os passos simultaneamente. A estratégia 'a' não parece ser verdadeira pois nucleófilos não reagem com alcanos. A segunda estratégia é executada por reagentes como ácidos de Lewis, e a terceira é a mais condizente com o sistema utilizado neste trabalho. É com essa estratégia que atuam os metais de transição de baixa valência, quando interagem com alcanos através da ligação C–H.

1.4 Autooxidação na presença de metais de transição

Atualmente, a maior aplicação da catálise homogênea é a oxidação de hidrocarbonetos com oxigênio molecular [13]. Os processos industriais de maior escala abrangem a oxidação de cicloexano para cicloexanol e cicloexanona, ambos intermediários na síntese de ϵ -caprolactama e ácido adípico, precursores do nylon 6 e 6,6. A produção dos ácidos ftálico e tereftálico, a partir de *o*-xileno e *p*-xileno, respectivamente, também é um processo bastante desenvolvido [13].

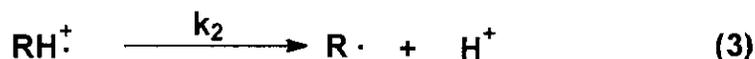
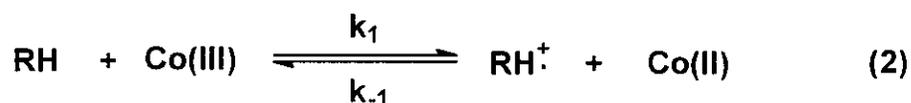
A maioria dos compostos alifáticos reage com oxigênio molecular, porém, na ausência de iniciadores radicalares, os períodos de indução são muito longos. Os próprios hidroperóxidos, que são os primeiros compostos de oxidação de hidrocarbonetos, podem se comportar como iniciadores; em processos industriais há um *feedback* de pequena parte do hidroperóxido formado no reator de oxidação para dar continuidade ao processo.

A autooxidação em fase líquida é influenciada por muitos íons metálicos, mas somente aqueles que ocorrem em dois estados de valência de estabilidade semelhante no meio de oxidação, podem ter atividade catalítica. Dessa forma, os sistemas de maior eficiência para a oxidação de hidrocarbonetos se baseiam no uso de cobalto ($\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$) e manganês ($\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}$) e, ao contrário de outros sistemas, o metal tem a função de ser um iniciador de um mecanismo radicalar para formar o hidroperóxido e, posteriormente, realizar sua decomposição [13].

Os metais, aparentemente, agem de uma forma diferente de iniciadores como haletos, compostos halogenados e hidroperóxidos. O primeiro passo da etapa de iniciação radicalar é a oxidação do metal, através da formação de um complexo com íons brometo (reação 1) [14].



A partir de estudos da oxidação de metilcicloexano, isobutano e alquilaromáticos, observou-se que o mecanismo envolve a transferência de um elétron da ligação C-H para o íon $\text{Co}(\text{III})$. Também se determinou que isobutano é menos reativo que *n*-butano, e metilcicloexano é menos reativo que cicloexano. No mecanismo, haveria a formação de um cátion radical, seguida da perda de um próton, e formação do radical alquil (reações 2 e 3) [14].



A transferência de elétrons de alcanos é menos favorecida devido ao alto potencial de ionização dessa classe de compostos. Assim, isobutano deveria ser mais reativo que *n*-butano, devido à estabilidade do radical formado e, no entanto, se observou o contrário. Dessa forma, os estudos da oxidação desses compostos demonstraram que a oxidação realizada na presença de metais sofre uma forte influência estérica. Por outro lado, benzeno tem um potencial de ionização menor que cicloexano e, no entanto, é inerte à oxidação na presença de cobalto. Isso pode ser explicado assumindo-se que a etapa de transferência de elétron seja reversível. Então, para substratos que não formam radicais estáveis pela perda de um próton, k_{-1} é maior que k_2 , fazendo com que sistemas desse tipo não se mostrem reativos [15].

Assim que são formados os radicais alquil, há a combinação imediata com oxigênio molecular, e se formam os radicais peróxi, os quais, ao abstrair um átomo de hidrogênio do substrato ou do solvente, geram os hidroperóxidos correspondentes (reações 4 e 5).



Estes podem ser decompostos termicamente, na presença de iniciadores radicalares ou através da catálise por íons metálicos; todos esses processos envolvem hidroperóxidos na presença de radicais livres, e ocorrem em cadeia.

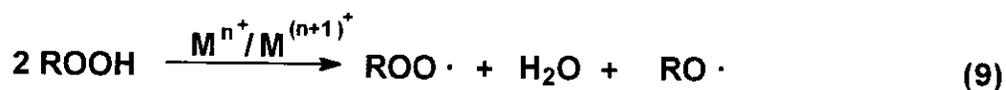
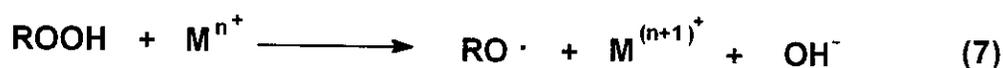
A atividade catalítica dos metais que agem na decomposição dos hidroperóxidos é baseada, principalmente, na aceleração das reações envolvidas, através da redução da energia de ativação [16] (esquema 7).

Ativação Térmica



$$E_a = 90 - 170 \text{ kJ/mol}$$

Catálise por metais



$$E_a = 40 - 50 \text{ kJ/mol}$$

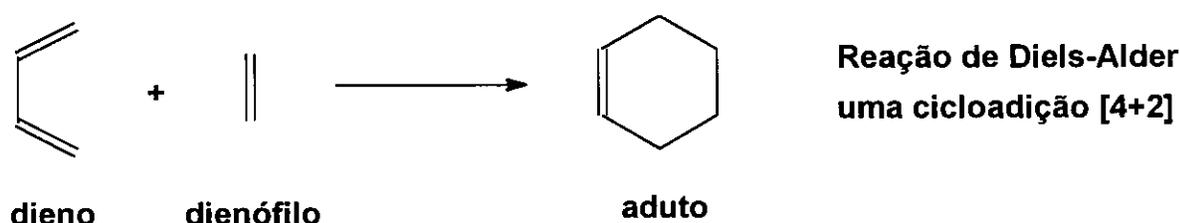
Esquema 7: Mecanismos de decomposição de hidroperóxidos [16].

A decomposição catalisada por metais, mostrada no esquema 7, é chamada de ciclo de Haber-Weiss. A reação 7 ocorre como um resultado da transferência de um elétron do íon Co(II) para a ligação O–O do hidroperóxido, oxidando o metal, e gerando um radical livre. Por outro lado, na reação 8 ocorre a transferência de um elétron da ligação O–H para o íon metálico convertendo-o, novamente, à sua forma reduzida, gerando um próton e um radical. Dessa forma, numa decomposição catalítica de hidroperóxidos, ambas as formas do metal (oxidada e reduzida) são ativas [17].

1.5 Pirólise

1.5.1 Reações de cicloadição

A reação de Diels-Alder é um exemplo de cicloadição, que ocorre quando duas moléculas insaturadas se combinam para formar um composto cíclico, utilizando elétrons π para formar duas novas ligações σ .



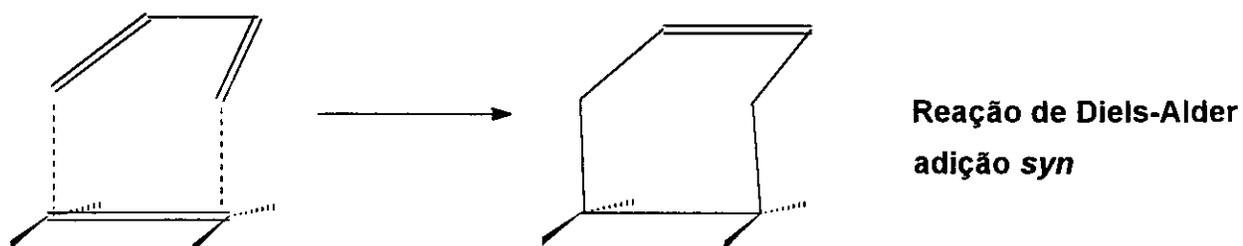
Esquema 8: Reação de Diels-Alder; cicloadição [4+2].

Existem aspectos a respeito da estereoquímica da reação de Diels-Alder que devem ser considerados:

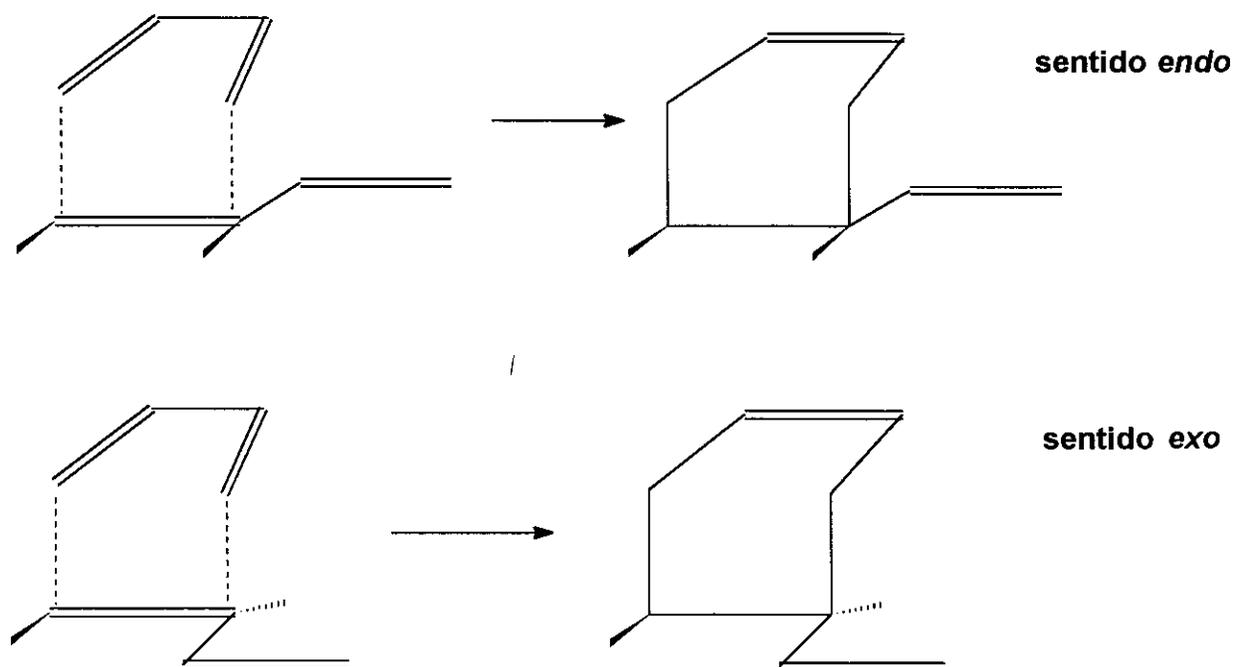
i) o dieno deve ter uma conformação (*s-cis*) que permita que seus dois carbonos terminais tenham habilidade para fazer uma sobreposição com a insaturação do dienófilo [18];



ii) a adição do dienófilo ocorre de forma *syn*; esta estereosseletividade é parte da evidência que a reação de Diels-Alder é um processo concertado, ou seja, ambas as ligações são formadas no mesmo estado de transição (esquema 9) [18];

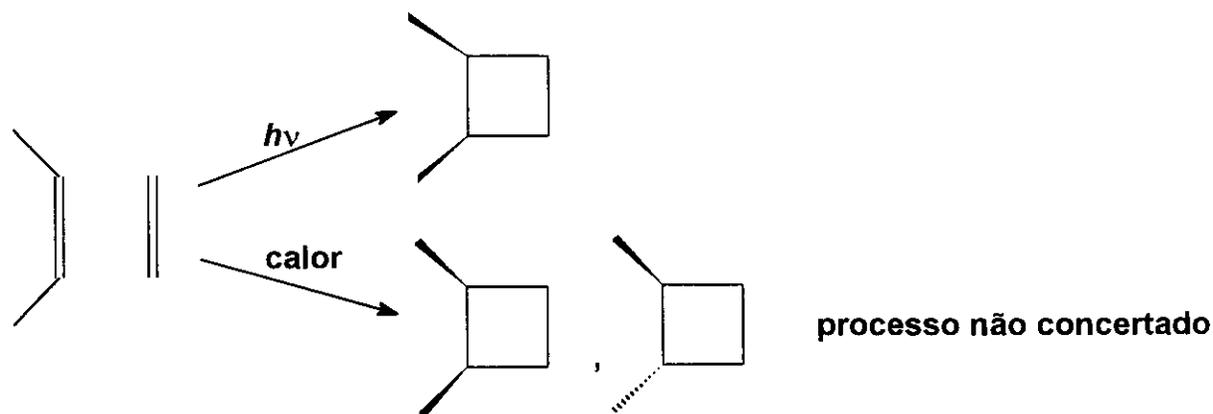
Esquema 9: Adição *syn* na reação de Diels-Alder.

iii) a reação de Diels-Alder ocorre, preferencialmente, no sentido *endo*. Dessa forma, qualquer grupo insaturado do dienófilo se posicionará próximo às ligações duplas do dieno (esquema 10) [18].

Esquema 10: Aproximação *endo* e *exo* na reação de Diels-alder.

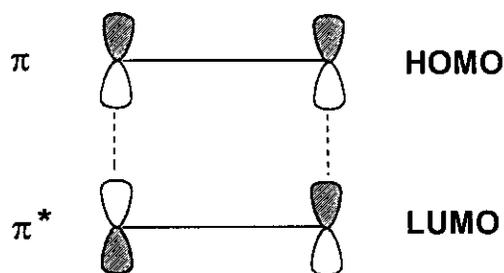
As reações de cicloadição [2+2] também ocorrem, e levam à formação de ciclobutanos. No entanto, sob condições térmicas, ao contrário do processo concertado da reação de Diels-Alder, a reação envolve um mecanismo com um intermediário

dirradicalar. Por outro lado, cicloadições [2+2] fotoquímicas ocorrem facilmente, e envolvem um mecanismo concertado [18].



Esquema 11: Termo- e fotocicloadições [2+2].

No processo térmico, há a retenção de configuração de um centro e inversão do outro, onde duas novas ligações σ são formadas, utilizando-se os elétrons π dos reagentes. A reação concertada ocorre pela sobreposição do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, π), e do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, π^*). No entanto, como estes orbitais têm simetrias opostas, os lóbulos que se aproximam têm fases opostas, resultando em uma interação repulsiva e não ligante (figura 1) [18, 19].



proibido por simetria

Figura 1: Interação proibida por simetria na termocicloadição [2+2] [18].

As cicloadições [2+2] fotoquímicas são permitidas por simetria. Há a sobreposição do HOMO π^* de uma molécula excitada e do LUMO π^* de uma molécula no estado fundamental (figura 2).

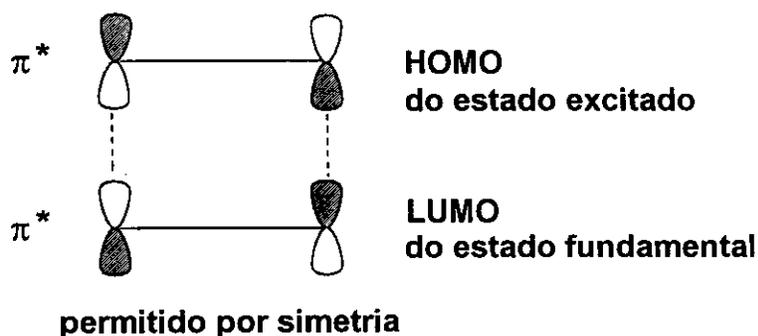


Figura 2: Interação permitida por simetria na fotocicloadição [2+2] [18].

Se, em uma reação concertada desse tipo, ambas as ligações estão sendo formadas (ou quebradas) do mesmo lado, o processo é dito *suprafacial*; se as ligações se formam em lados opostos, o processo é dito *antarafacial*. A termocicloadição [2+2] poderia ocorrer por um processo concertado se ocorresse sobreposição *suprafacial* para um componente e *antarafacial* para o outro. Obviamente, isto é improvável em termos geométricos, o que não torna possível a cicloadição [2+2] por este processo [18, 19] (figura 3).

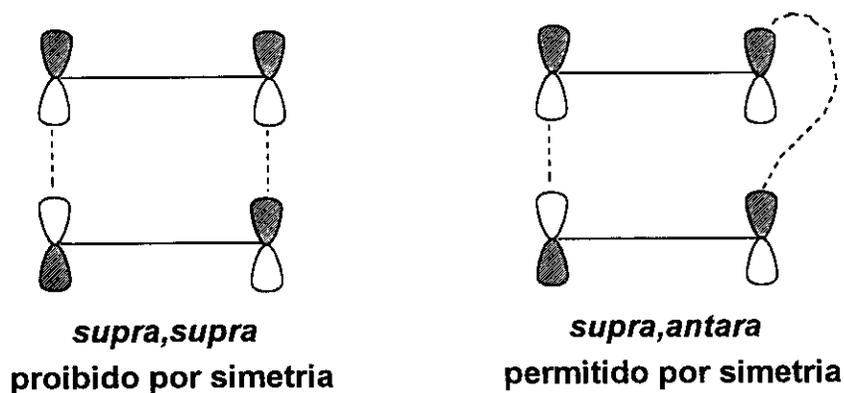
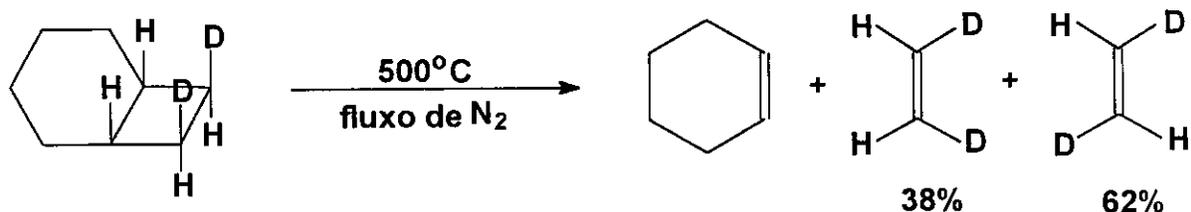


Figura 3: Cicloadição [2+2]. *Supra,supra*: geometricamente possível, proibido por simetria. *Supra,antara*: permitido por simetria, geometricamente impossível [18].

A reação inversa da termocicloadição [2+2] também ocorre, e segue o mesmo mecanismo descrito para a cicloadição. Assim, através de um mecanismo que envolve um intermediário dirradicalar, se formam duas insaturações a partir de um ciclobutano.

Baldwin e Ford [20] pirolisaram 7,8-*cis,exo*-dideuterobiciclo[4.2.0]octano (esquema 12) e, no entanto, não encontraram provas para a existência de um único mecanismo operante na reação.



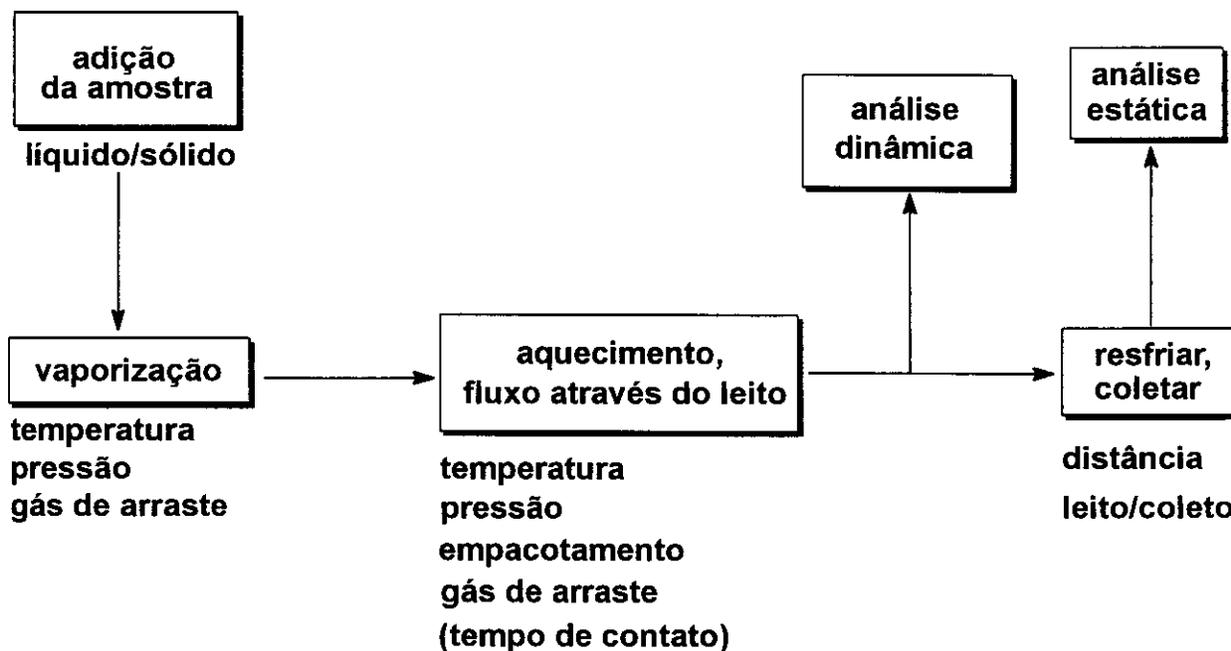
Esquema 12: Pirólise de 7,8-*cis,exo*-dideuterobiciclo[4.2.0]octano [21a].

Se o mecanismo fosse concertado, os produtos seriam cicloexeno (obrigatoriamente *cis*) e 100% do *trans*-dideuteroetileno. Por outro lado, se o mecanismo envolvesse um intermediário dirradicalar, com a rápida clivagem da segunda ligação, haveria a formação de um excesso do isômero *cis*.

Dessa forma, concluiu-se que, em certos sistemas, o mecanismo operante não se baseia unicamente na existência do intermediário dirradicalar ou na eliminação estereosseletiva *supra-antara-facial*.

1.5.2 Equipamentos e métodos

Todos os experimentos de pirólise em fluxo envolvem a maioria das operações e variáveis mostradas no esquema 13; no entanto, os equipamentos utilizados para controlar estas variáveis variam muito em custo e complexidade.



Esquema 13: Operações e variáveis de experimentos de pirólise em fluxo [21b].

Os sistemas de pirólise são divididos em classes, considerando a volatilidade da amostra a ser pirolisada. É possível distinguir os sistemas em quatro classes diferentes: i) pirólise à pressão atmosférica, principalmente para compostos líquidos; ii) pirólise à pressão reduzida, para compostos menos voláteis (1-30 mm Hg); iii) pirólise *flash* de líquidos e sólidos sob vácuo moderado (0,01-1 mm Hg), iv) pirólise *true flash vacuum*, a pressões de 10^{-3} mm Hg ou menores, com tempos de contato* da ordem de milissegundos, usualmente com uma curta distância entre o leito e o coletor [21b].

No sistema preparativo mais frequentemente utilizado (iii), o material de partida é sublimado a uma pressão menor que 1 mm Hg, passando através de um tubo de vidro aquecido por um forno elétrico; os vapores são coletados em *traps*, ou com um 'dedo frio' resfriado com nitrogênio líquido. Os pesquisadores desta área sugerem que se utilizem juntas com torneiras, ou preferencialmente juntas *O-ring*, os quais previnem problemas com a instabilidade das graxas de silicone em temperaturas superiores a 700°C. Um sistema simples de *flash* pirólise é mostrado na figura 4.

* A definição de tempo de contato será dada no item 4.3.4.

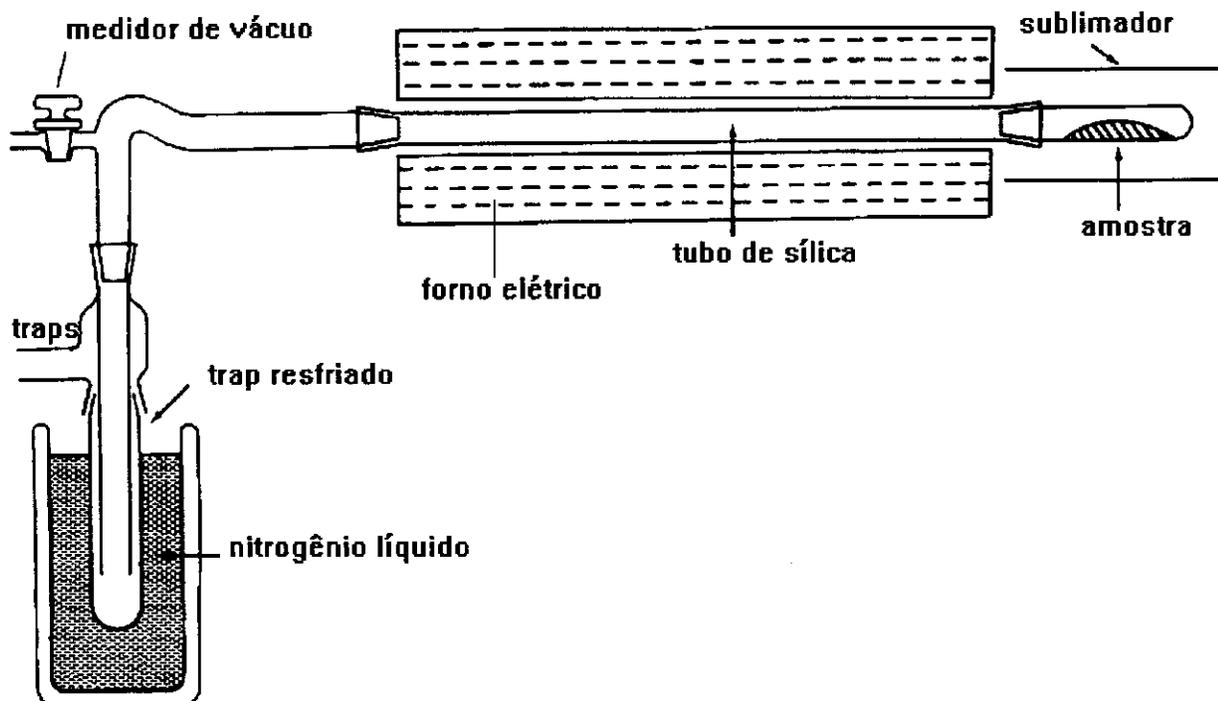
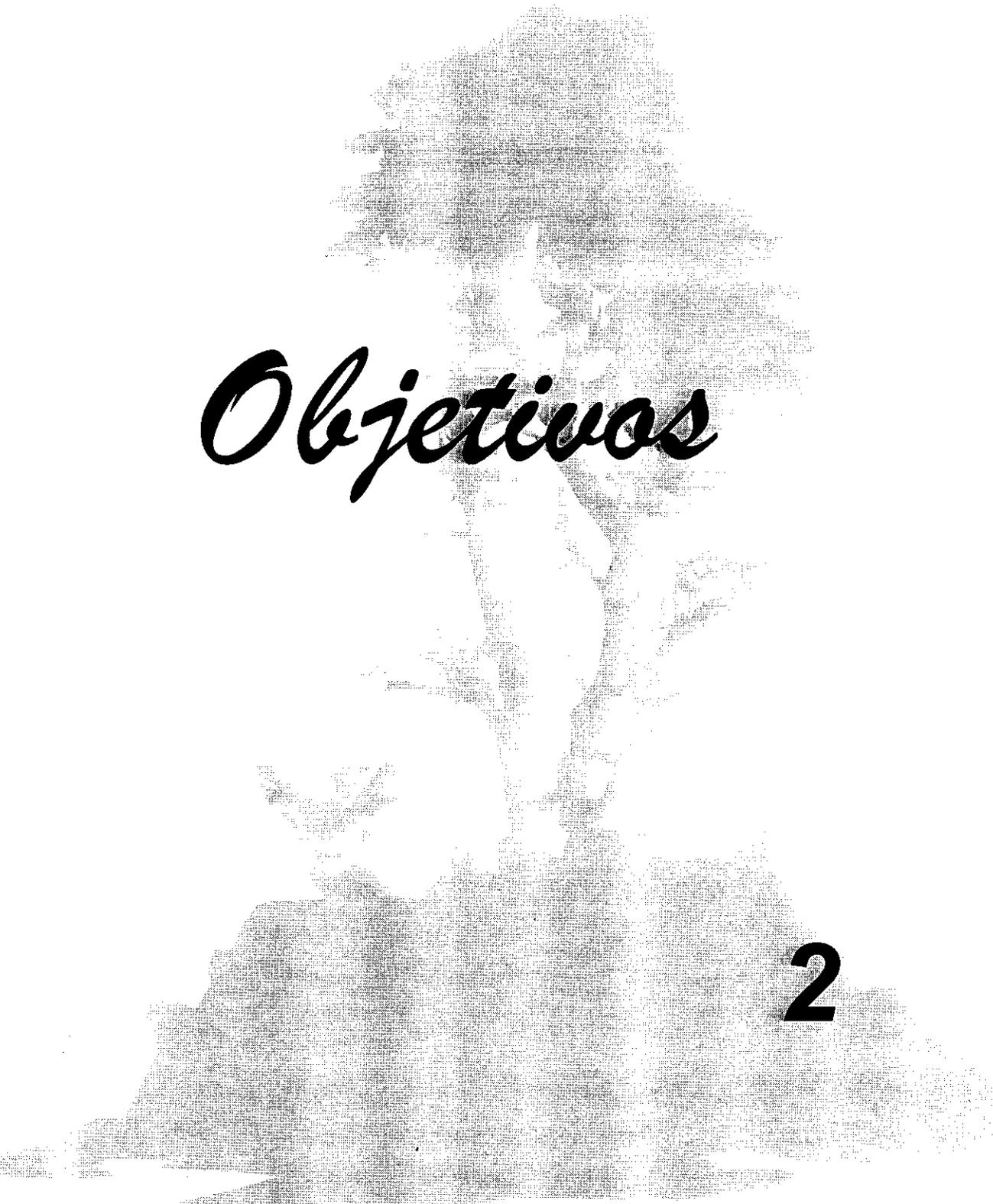


Figura 4: Sistema simples de *flash* pirólise [21b].

A amostra pode ser aquecida com um banho de ar externo, banhos de areia ou, em menor escala, com um soprador de ar quente. A amostra deve ser sublimada, porém, quando o ponto de fusão do composto a ser pirolizado for muito baixo, pode ocorrer destilação da amostra. Nesse caso formam-se compostos fundidos que podem sofrer decomposições indesejáveis, formando resíduos poliméricos escuros não-voláteis. Os leitos de pirólise podem ser de aço inox, cerâmica, pyrex ou quartzo; o empacotamento pode ser feito para se diminuir a temperatura de decomposição. No entanto, não é claro se essa redução de temperatura ocorre devido ao tempo de contato e equilíbrio térmico, ou se efeitos específicos de superfície estão envolvidos [21b].

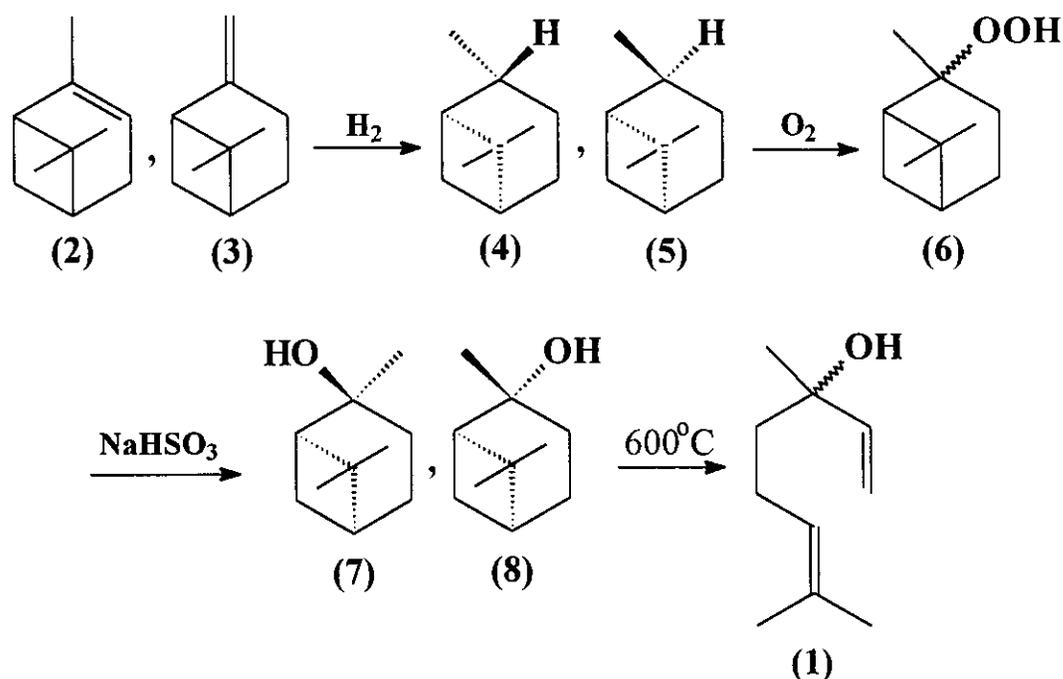
Os sistemas de resfriamento e coleta podem ser constituídos por *traps*, porém não são muito vantajosos pois, geralmente, estão afastados de 20 a 40 cm da zona quente. Com o uso de 'dedos frios' como sistemas de resfriamento, a distância pode ser de até 10 cm, prevenindo a polimerização da amostra decomposta, e tornando possível a coleta de compostos de baixa estabilidade, altamente reativos.



Objetivos

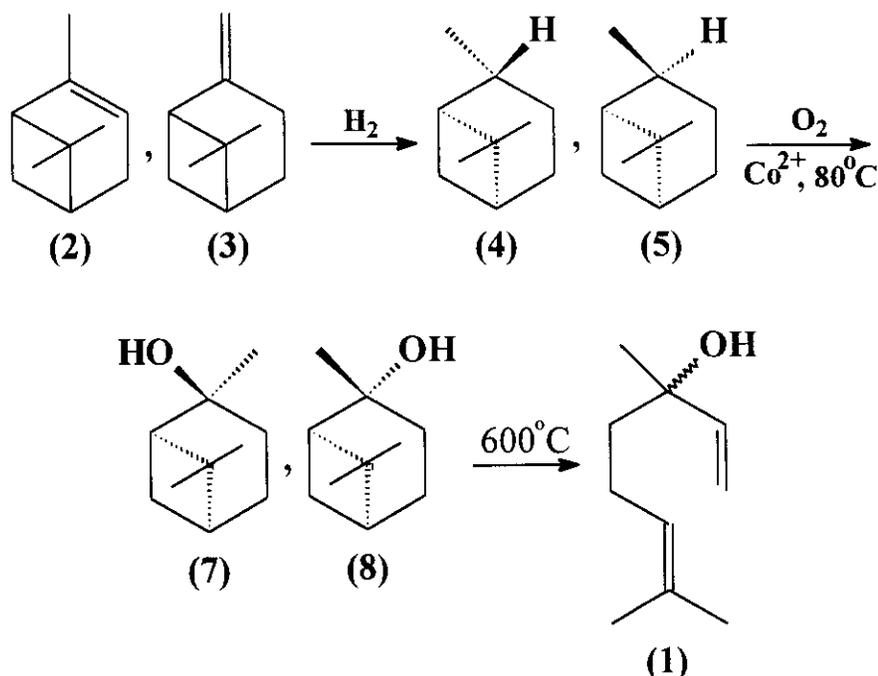
2

Atualmente, para a obtenção de linalol (**1**), os pinenos **2** e **3** são inicialmente hidrogenados a *cis*-(**4**), e *trans*-pinano (**5**). Estes são oxidados com oxigênio molecular para o hidroperóxido **6** que é, posteriormente, reduzido a *cis*-(**7**) e *trans*-pinanol (**8**). A oxidação dos pinanos é um processo radicalar, normalmente efetuado com azobisisobutironitrila como iniciador, e a redução dos hidroperóxidos é realizada com bissulfito de sódio, ou outra base redutora [22, 23]. A mistura desses álcoois é isolada e pirolisada a **1** [24] (esquema 14).



O objetivo deste trabalho* é a otimização da rota de síntese do linalol a partir de α -pineno (**2**) e β -pineno (**3**). Pretende-se substituir as etapas de oxidação e redução por uma única etapa de oxidação catalítica que forneceria diretamente a mistura de **7** e **8**. Para esta etapa, propõe-se utilizar uma reação com oxigênio molecular em presença de compostos de cobalto(II). A modificação proposta na rota de síntese de **1** é mostrada no esquema 15.

* As estereoquímicas de todos os compostos apresentados no trabalho são relativas, pois não foram feitas medidas de suas atividades óticas.



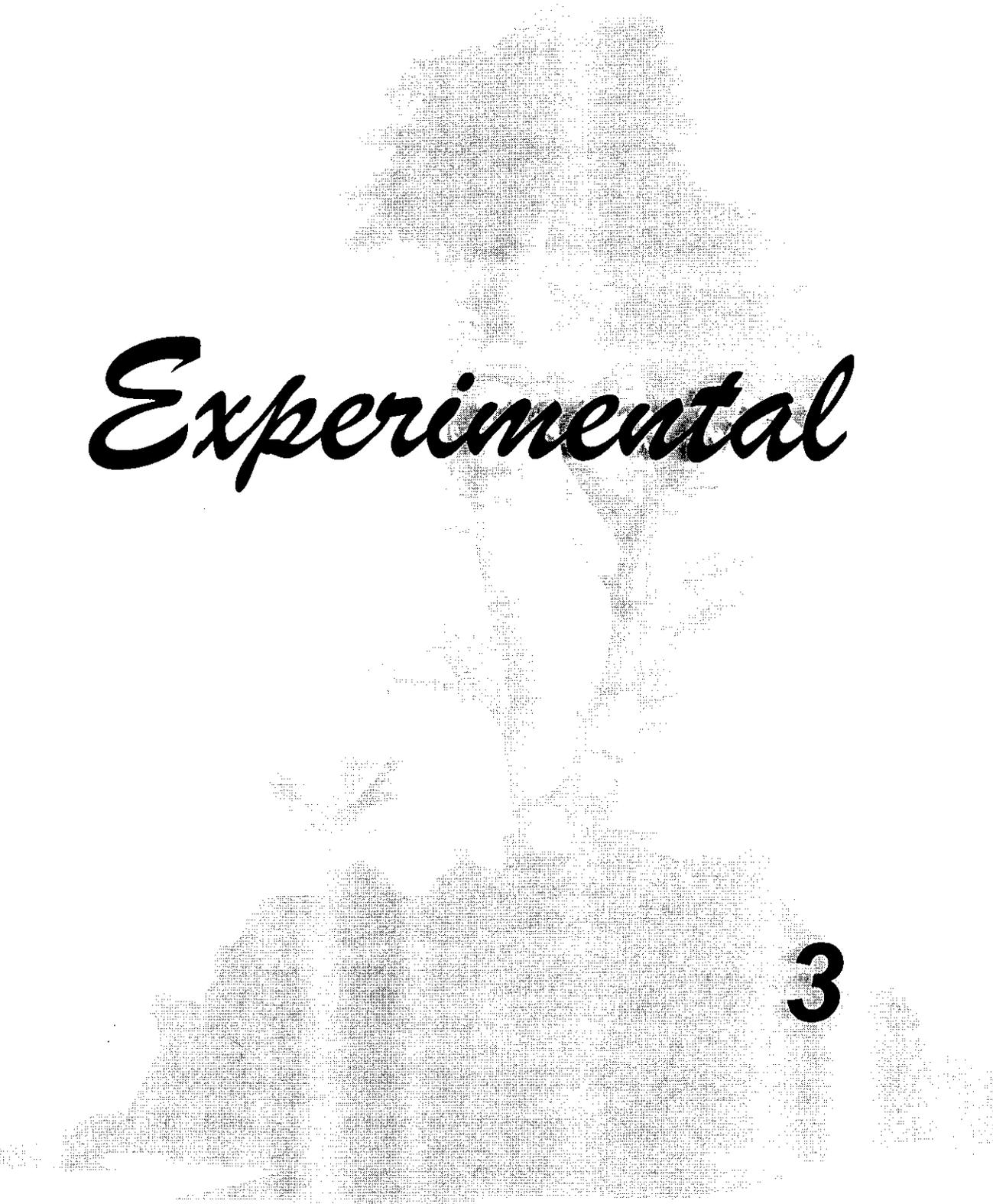
Esquema 15: Conversão catalítica de pinenos para linalol

Apesar dos pinanos poderem ser seletivamente autooxidados para produzir o hidroperóxido correspondente [25], sob condições especiais, com o uso de quantidades catalíticas de compostos de cobalto e temperaturas elevadas, a conversão para pinanol pode ser feita em uma única etapa [15b], na qual o metal tem simultaneamente a função de iniciar a formação do hidroperóxido e, posteriormente, realizar sua decomposição.

A hidrogenação catalítica dos pinenos já é um processo bem conhecido, e será efetuada como está descrito na literatura (na presença de paládio sobre carvão, à temperatura ambiente) [26]. A seguir, os álcoois obtidos na oxidação catalítica dos pinanos serão pirolisados em fase gasosa, utilizando um reator de quartzo a $600^\circ C$ [27].

O material de partida é proveniente da terebentina, uma mistura de terpenóides extraída do óleo de *Pinus elliottii* ou *Eucaliptus grandis*, que contém aproximadamente 90% de **2** e **3**^{*}. A introdução desse novo processo proporcionaria a substituição de reagentes caros por outros mais baratos, além de levar à obtenção dos pinanóis em uma única etapa.

* As porcentagens de α - e β -pineno foram obtidos através de cromatografia em fase gasosa, e os valores foram fornecidos pelo Instituto Brasileiro do Petróleo (IBP).



Experimental

3

3.1 Reagentes e solventes utilizados

Os solventes ácido acético glacial (Merck) > 99%, éter etílico purificado (IQ - UNICAMP), metanol p.a. (Ecibra), dicloroetano p.a. (Merck), acetona p.a. (Synth) e clorobenzeno p.a. (Merck), foram utilizados sem tratamento prévio. Os reagentes utilizados foram: α - e β -pineno comercial (Eucatex); (1S)-(-)- α -pineno (Aldrich) 99%; óxido de β -pineno fornecido pela Indústria Química Firminich; Pd/C 5% (Aldrich); sulfito de sódio anidro p.a. (Synth); anidrido acético p.a. (Merck); acetato de cobalto(II) tetraidratado (Alfa Products); acetato de manganês(II) tetraidratado (Fluka) > 99,0%; brometo de amônio p.a. (Carlo Erba); Ni Raney preparado segundo a referência [28]; trifenilfosfina p.a. (Merck); CrAlPO₄-VFI preparado segundo a referência [29]; sulfato de magnésio (Riedel-deHaën) 99,5%, e hidróxido de sódio p.a. (Nuclear).

3.2 Reações de hidrogenação

3.2.1 Reações à pressão ambiente

Adicionaram-se a um frasco schlenk de 125 mL, 50 mL de ácido acético, 8 mL (50 mmol) de α -pineno (**2**) ou β -pineno (**3**) e 1,0 g de Pd/C 5%. Conectou-se uma bexiga de borracha, preenchida com hidrogênio e o sistema foi submetido a agitação magnética durante 10 h, a temperatura ambiente. Centrifugou-se o catalisador, separou-se por decantação, e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida.

3.2.2 Reações sob pressão de hidrogênio

A um reator de aço de 100 mL, equipado com manômetro, válvula para entrada de gás, e copo de vidro, adicionaram-se 15 mL (95 mmol) de **2** ou **3**, 10 mL de éter etílico, e 0,4 g de Pd/C 5%. A mistura foi agitada magneticamente com pressão inicial de 50 bar de

hidrogênio, à temperatura ambiente, durante 24 h. Centrifugou-se o catalisador, separou-se por decantação, e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida.

3.3 Reações de oxidação catalítica

3.3.1 Oxidações em autoclave

A uma autoclave de 100 mL, equipada com um manômetro, copo de vidro, e uma válvula para entrada de gás, adicionaram-se 50 mL de ácido acético, 7,7 mL (50 mmol) de *cis*-pinano (**4**) e *trans*-pinano (**5**), e de 4,7 a 7,5 mL (50 a 80 mmol) de anidrido acético, de 5,0 a 10,0 mmol de acetato de cobalto(II)/acetato de manganês(II) 9:1, e de 2,5 a 5,0 mmol de brometo de amônio como promotor. Nestas reações variou-se a quantidade de anidrido acético, promotor, pressão de oxigênio (20-35 bar), temperatura (100-120°C) e tempo de reação (3-6 h).

3.3.2 Oxidações em refluxo

A um balão de três bocas de 125 mL, equipado com condensador, termômetro e um borbulhador capilar, adicionaram-se 15 mL de solvente (ácido acético, acetona e cloro benzeno), 3,3-14,5 mL (20-90 mmol) de **4** e **5**, em presença 2% e 10% de $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{NH}_4\text{Br}$ (9:1:5) como sistema catalítico. As reações foram realizadas sob agitação magnética, variando-se o fluxo de oxigênio molecular (15 a 85 mL/min), e o tempo de reação (3,5 a 33 h), na presença ou na ausência de anidrido acético.

3.3.3 Tratamento dos produtos

Antes de serem analisados por CG ou CG/EM, os produtos reacionais das reações catalíticas foram filtrados através de uma coluna de alumina neutra. A seguir, os resíduos foram lavados com uma solução saturada de NaHCO_3 até pH neutro. A fase aquosa foi

lavada com 3 porções de 20 mL de éter etílico. Os extratos orgânicos combinados foram secos com MgSO_4 anidro e o éter evaporado sob pressão reduzida.

3.4 Reações de oxidação não-catalítica

3.4.1 Formação do hidroperóxido do pinano

Em um sistema composto por um balão de três bocas de 100 mL, condensador, termômetro e um borbulhador com uma placa de vidro porosa em sua extremidade, adicionaram-se 15 mL (90 mmol) de **4** e **5**. Estabilizou-se o sistema na temperatura desejada e borbulhou-se oxigênio em diferentes fluxos, sob agitação magnética. As reações foram feitas até que houvesse uma conversão de, aproximadamente, 15% do substrato, de acordo com tempos reacionais já estabelecidos [30].

3.5 Reduções

3.5.1 Redução do hidroperóxido do pinano com Na_2SO_3

Em um balão de 125 mL acoplado a um condensador e um funil de adição, adicionaram-se 60 mL de uma solução aquosa $1,27 \text{ molL}^{-1}$ de sulfito de sódio. A solução foi aquecida a 60°C , e então gotejaram-se 12 mL da mistura reacional dos pinanos oxidados (previamente pesados), sob agitação. A mistura foi agitada por 4 h a 60°C , a fase orgânica foi separada, e a fase aquosa extraída com duas porções de 20 mL de éter etílico. As fases orgânicas foram combinadas, secas com MgSO_4 anidro, e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida [30].

3.5.2 Redução do hidroperóxido do pinano com CrAlPO₄-VFI

Em um balão de 50 mL equipado com um condensador, foram adicionados 11,3 g da solução dos pinanos oxidados e 0,86 g de CrAlPO₄-VFI (0,5% de Cr), sob agitação magnética. Agitou-se a mistura a 70°C durante 5 h e a seguir, separou-se o catalisador por filtração em büchner [31].

3.5.3 Redução do hidroperóxido do pinano com PPh₃

Em um balão de 125 mL, adicionaram-se 3,7 g da solução dos pinanos oxidados, e 50 mL de uma solução 0,09 molL⁻¹ de PPh₃ em dicloroetano. Agitou-se a mistura durante 5 h a temperatura ambiente. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida.

3.6 Pirólise

3.6.1 Sistema de argônio

Purificou-se o argônio com catalisador BTS, KOH e peneira molecular de 4 Å. Entre o sistema de purificação e o sistema de pirólise, instalou-se um capilar de 30 m×0,32 mm, para a restrição do fluxo.

3.6.2 Sistema de pirólise

Adicionou-se o substrato, através de um funil de adição de 10 mL conectado a um balão de 50 mL de três bocas, aquecido a 250°C. A pirólise foi feita sob um fluxo de argônio de 200 mLmin⁻¹, através de dois capilares (para a amostra não condensar no funil de adição), conectados ao funil de adição e ao balão de 50 mL. A solução dos produtos de oxidação volatilizada no balão foi arrastada a um leito de pirólise de quartzo de 50

cm×15 mm, preenchido até a metade de seu comprimento por anilhas de quartzo. O leito foi aquecido por um forno elétrico a uma temperatura de 600°C. Ao final do leito conectou-se um condensador de 20 cm, que levava a um trap a -20°C, onde o produto foi recolhido [32]. Todo o sistema foi mantido a uma pressão de 1 mbar, através de uma bomba de vácuo Vacuumbrand RD 2, com capacidade de 2 m³h⁻¹, conectada na saída do sistema. O controle da pressão foi efetuado por meio de um medidor de pressão Brand 220 conectado à bomba.

3.6.3 Pirólise dos pinanos

Adicionou-se 1,00 g (7 mmol) de pinanos, durante 3 min, através do funil de adição, ao sistema de pirólise. Não foi feito tratamento do produto antes da análise por cromatografia a gás.

3.6.4 Pirólise do pinanol

Adicionou-se durante 2 min, através do funil de adição, 0,8 g de uma solução 1:1 (m/m) de piridina e produtos de oxidação (previamente destilados sob pressão reduzida, para eliminar os pinanos que não sofreram conversão durante a etapa de oxidação), ao sistema de pirólise. Lavou-se o produto final com uma solução de H₂SO₄ 5% a frio até pH 7 e a seguir com água destilada. Extraíu-se a fase aquosa com éter etílico e os extratos orgânicos foram combinados e secos com MgSO₄ anidro. O solvente foi eliminado sob pressão reduzida [32].

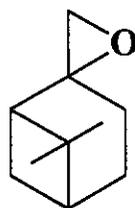
3.7 Obtenção de padrões

3.7.1 Obtenção de *cis*-pinano

A um reator de aço de 100 mL, com um manômetro e válvula para entrada de gás, foram adicionados 5 mL (31,5 mmol) de **2**, 10 mL de éter etílico e, aproximadamente, 0,3 g de Ni de Raney, em um copo de vidro. A mistura foi agitada magneticamente sob pressão inicial de 130 bar a uma temperatura de 80°C, durante 24 h. O produto reacional foi filtrado em papel de filtro para a separação do catalisador, e o solvente evaporado sob pressão reduzida [26].

3.7.2 Obtenção de mirtanol

Em uma autoclave de 100 mL munida de manômetro e entrada para gás, foram adicionados 25 mL de metanol, 350 mg (2,3 mmol) do epóxido de β -pineno (**9**), aproximadamente 0,1 g de Ni Raney e 25 mg de hidróxido de sódio. Pressurizou-se a autoclave com 45 bar de hidrogênio, termostatizou-se o sistema a 150°C, e mantêve-se sob agitação magnética por 24 h. Ao final da reação, centrifugou-se a solução e separou-se o catalisador por decantação. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida [33].



(9)
epóxido do
 β -pineno

3.7.3 Obtenção de *cis*-pinanol

A um balão de 50 mL conectado a um funil de adição de 10 mL e a um condensador, foram adicionados 313 mg (8,3 mmol) de LiAlH_4 em 25 mL de éter etílico seco. Gotejou-se lentamente uma solução de 500 mg (3,3 mmol) de **9** em 5 mL de éter etílico, previamente seco com sódio metálico. Fêz-se um refluxo lento da mistura durante 4 h. Adicionou-se éter etílico comercial ao final da reação, e filtrou-se a mistura. A solução foi seca com MgSO_4 anidro, e o solvente evaporado sob pressão reduzida [34].

3.8 Análise dos produtos

3.8.1 Análise quantitativa dos produtos

Utilizou-se um cromatógrafo a gás Siemens SICHRMAT 1, com uma coluna HP-5 (Crosslinked 5% PhMeSilicone, 30 m × 0,32 mm), equipado com um detetor de ionização em chama. Os produtos foram quantificados por normalização de área, na ausência de um padrão interno. As condições de análise estão listadas na tabela 1.

Tabela 1. Condições de análise CG

Parâmetros	Condições
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detetor	250°C
Fluxo do gás de arraste (H_2)	1 mL min ⁻¹
Fluxo da purga do septo	5 mL min ⁻¹
Razão de divisão de amostra	1/40
Programa de temperatura	40 - 100°C (3°Cmin ⁻¹)

3.8.2 Análise qualitativa dos produtos

Os produtos foram analisados por um cromatógrafo a gás HP 5890 série II, utilizando uma coluna capilar OV-1 (25 m × 0,25 mm), acoplado a um espectrômetro de massas HP 5970, equipado com uma biblioteca de espectros padrões (Wiley/NBS Database-PBM Format). Todos os compostos identificados neste trabalho apresentaram índice de similaridade (IS) maior que 90%. As condições das análises estão na tabela 2.

Tabela 2. Condições de análise CG/EM

Parâmetros	Condições
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura da interface	280°C
Fluxo do gás de arraste (He)	1 mL min ⁻¹
Fluxo da purga do septo	5 mL min ⁻¹
Razão de divisão da amostra	1/40
Programa de temperatura	40 - 100°C (3°C min ⁻¹)
Energia de ionização	70 eV

3.9 Caracterização dos padrões de *cis*-pinano e *cis*-pinanol

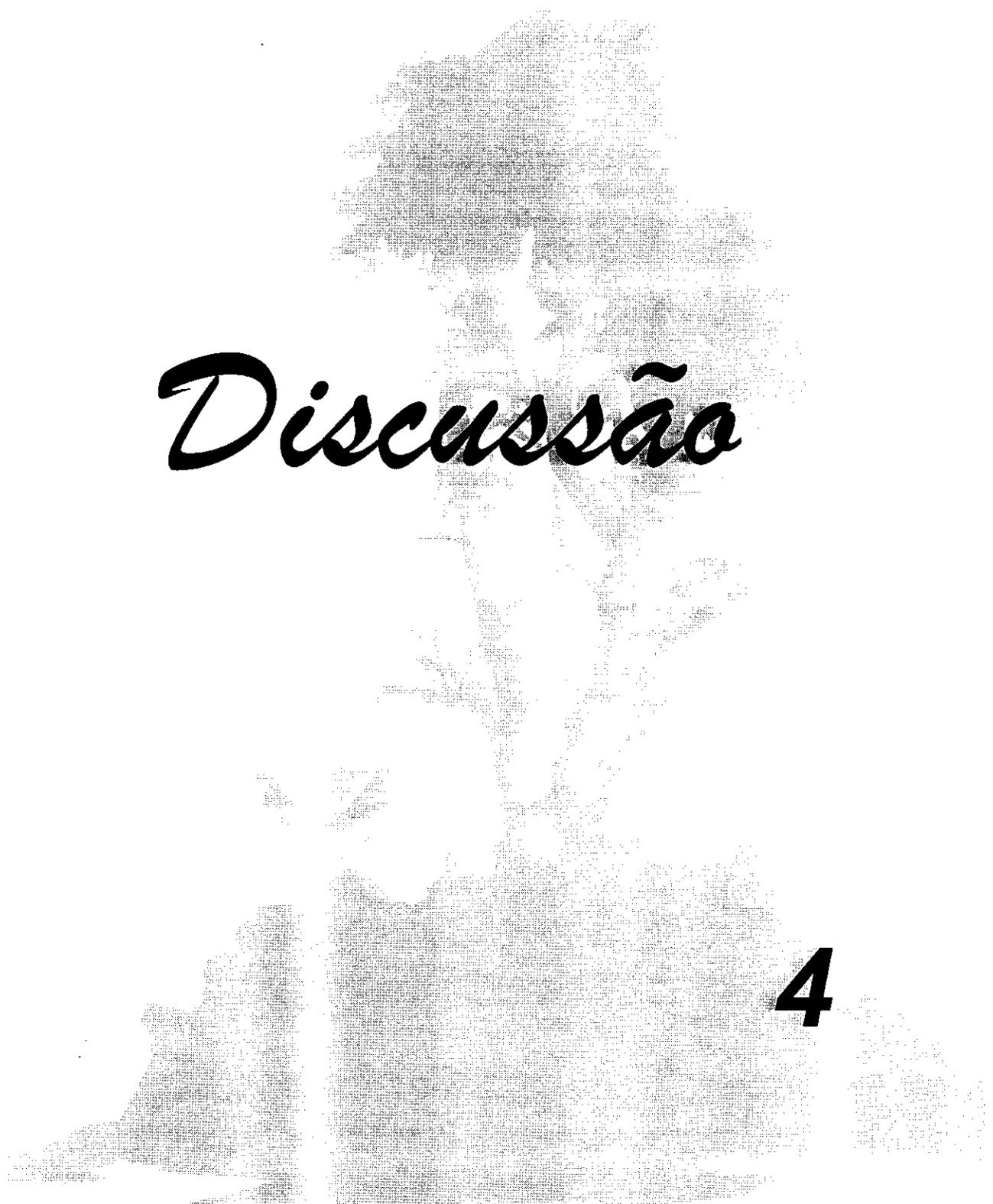
Os tempos de retenção dos compostos padrão de **4** e **7**, preparados segundo os itens 3.7.1 e 3.7.3, foram medidos para que fosse feita a distinção de seus isômeros **5** e **8**. Para isso, comparou-se os tempos de retenção dos padrões, e dos compostos na mistura reacional, em colunas cromatográficas de polaridade diferentes. Os padrões foram analisados em duas colunas: (OV-1 25 m × 0,25 mm, coluna 1) e HP-5 (5% PhMeSilicone, 30 m × 0,32 mm, coluna 2). Para as análises utilizaram-se as mesmas condições descritas na tabela 1, e cromatógrafos a gás, HP 5890 série II e Siemens SICHROMAT 1, respectivamente.

Os tempos de retenção obtidos nas análises dos padrões de **4** e **7** estão listados na tabela 3.

Tabela 3. Tempos de retenção dos padrões de *cis*-pinano **4**, e *cis*-pinanol **7**

coluna	$t_{cis\text{-pinano}}$ (min)	$t_{cis\text{-pinanol}}$ (min)
1	9,5	18,9
2	10,4	18,1

Pritzkow e colaboradores [30] obtiveram tempos de retenção relativos iguais para os compostos **4** e **5**, ou seja, o composto **5** apresentou um tempo de retenção menor que o composto **4**. A análise foi feita com uma coluna de fase similar (SE 30 em Chromatone N-super), e os valores de tempos de retenção dos compostos foram comparados com tempos de retenção de amostras autênticas.



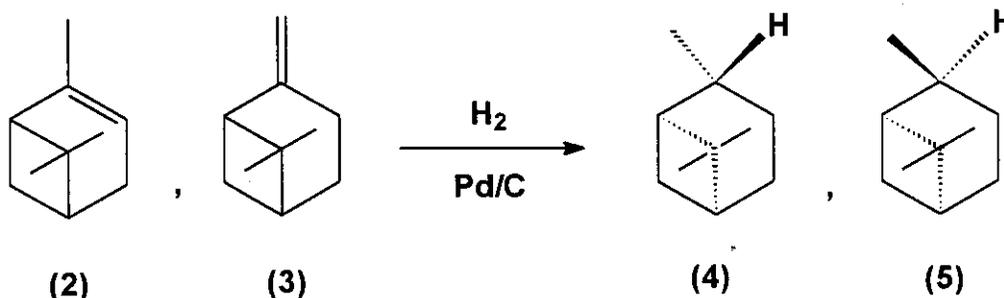
Discussão

4

4.1 Reações de hidrogenação

4.1.1 Reações à pressão ambiente

As reações de hidrogenação de α -pineno (**2**) e β -pineno (**3**) foram inicialmente realizadas em ácido acético, porque pretendia-se empregar um mesmo solvente para as duas primeiras etapas: a hidrogenação e a posterior oxidação. É conhecido que oxidações com catalisadores Co/Mn são bastante eficientes quando conduzidas em meio de ácido acético [14, 35-38]. Dessa forma, o solvente da hidrogenação não seria retirado, restando apenas a adição do catalisador, o que seria experimentalmente mais prático. Assim, as reações de hidrogenação de **2** e **3** em presença de Pd/C 5%, sob pressão atmosférica de hidrogênio, apresentaram conversões de até 98% do substrato em um tempo reacional de 10 h, à temperatura ambiente; ambos formaram *cis*-pinano (**4**), porém com um alto grau de isomerização para *trans*-pinano (**5**).



Esquema 16: Reação de hidrogenação dos pinenos.

O processo tem início com a saturação dos sítios ativos da superfície catalítica pelas moléculas de hidrogênio, seguida pela adsorção do substrato, através da dupla ligação. A adsorção do substrato na superfície catalítica ocorre pelo lado menos impedido da molécula, devido ao impedimento estérico causado pelo grupo *gem*-dimetil, como é mostrado na figura 5.

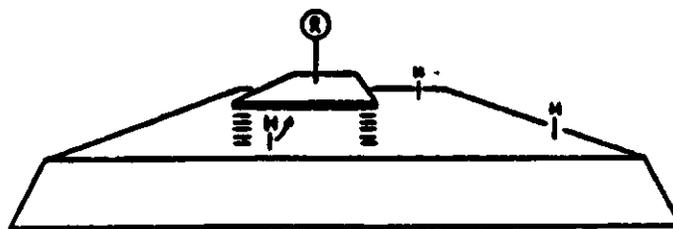
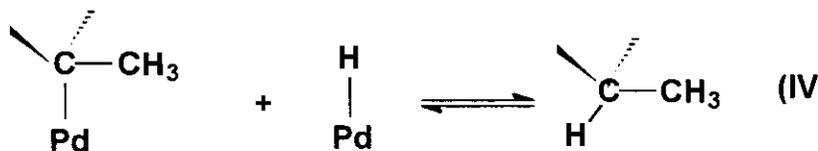
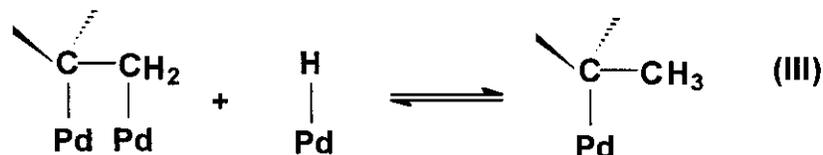
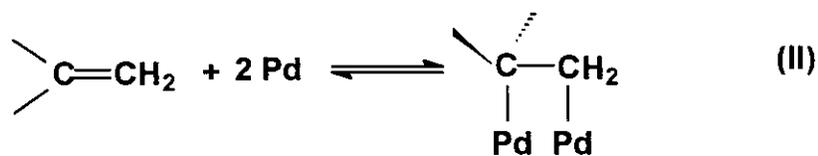
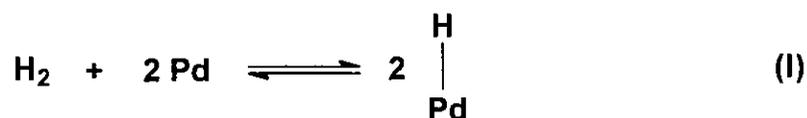


Figura 5: Adsorção do substrato na superfície catalítica, grupo *gem*-dimetil (R) [39].

O mecanismo de hidrogenação de olefinas, proposto por Horiuti-Polanyi, é mostrado no esquema 17.



Esquema 17: Mecanismo de hidrogenação de Horiuti-Polanyi [40].

Como a ligação do hidrogênio com o substrato adsorvido ocorre inicialmente no carbono menos substituído (passo III), a molécula passa a ser uma espécie semi-hidrogenada, com um sítio sp^3 no carbono terciário, tanto no caso de **2**, como no caso de **3**.

Um dos mecanismos sugeridos para explicar a isomerização dos produtos formados, foi obtido a partir de resultados do estudo da hidrogenação catalítica de cetonas (que seguem o mesmo mecanismo sugerido para olefinas); concluiu-se que a distribuição dos isômeros formados não depende somente da estrutura do substrato e do tipo de metal utilizado, mas também das mudanças da concentração de hidrogênio na superfície catalítica. Assim, sugeriram que a transferência do segundo átomo de hidrogênio para a molécula semi-hidrogenada é o passo que determina a formação dos produtos [40]. Quando a superfície catalítica não é tão rica em hidrogênio, as espécies semi-hidrogenadas podem passar a se ligar em sítios de metal que estão livres, e dessa forma se isomerizarem. Isso pode ocorrer porque o paládio, dentre os metais utilizados como catalisadores em processos de hidrogenação, é um dos que levam a um maior grau de adsorção e dessorção do substrato durante a reação [41]. O mesmo estudo indicou que o controle da distribuição dos produtos em reações que utilizam metais, como Ni de Raney, que tem uma forte interação com o metal, depende mais da estrutura do substrato (e conseqüentemente de sua adsorção) e nem tanto da transferência de hidrogênio [40]. As porcentagens de produtos formados nas reações de α - e β -pineno estão na tabela 4.

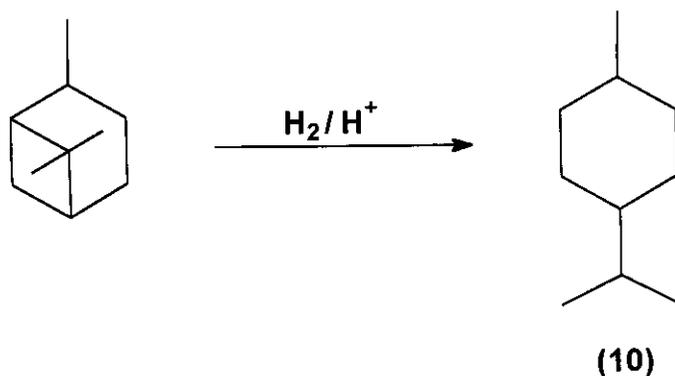
Tabela 4. Porcentagem relativa de produtos formados na hidrogenação de α - e β -pineno sob pressão ambiente (50 mL de ácido acético, 50 mmol de substrato, 1,0 g de Pd/C 5%; 1 bar H₂, 10 h, temperatura ambiente).

substrato	4 (%)	5 (%)
α -pineno	51,5	48,5
β -pineno	57,4	42,6

Por outro lado, a isomerização dos produtos pode ocorrer somente após a hidrogenação. Dessa forma, como metais utilizados para a hidrogenação de olefinas atuam tanto na hidrogenação como na desidrogenação, a molécula já hidrogenada pode se dessorver da superfície e se adsorver novamente pelo outro lado. Segundo estudos de Nishimura e colaboradores [41], devido à fraca interação entre o substrato e o Pd, a

reação tende a seguir um controle termodinâmico; no entanto, os resultados da hidrogenação à pressão ambiente sugerem que há uma equivalência entre as influências dos efeitos cinético e termodinâmico. A reação de hidrogenação realizada à pressão atmosférica segue inicialmente um controle cinético, uma vez que o substrato se aproxima da superfície catalítica pela face oposta à que apresenta o grupo *gem*-dimetil (**R**), de modo a ter um menor impedimento estérico. O isômero **4** formado segundo este controle cinético não é termodinamicamente favorável devido à repulsão entre os hidrogênios das três metilas, e ocorre uma inversão de configuração levando à formação de **5**, que é o produto termodinamicamente mais favorável. Isso é possível uma vez que a reação é realizada à pressão ambiente, o que não leva à saturação dos sítios do metal. Estes resultados não estão de acordo com aqueles obtidos por Cocker e colaboradores [26], que descreveram a obtenção de uma relação percentual de *cis*:*trans*-pinano de 7:3 ao final da reação de hidrogenação de **2** à pressão ambiente. No entanto, as condições experimentais não eram as mesmas dos experimentos realizados neste trabalho.

A formação de produtos com esqueleto de *p*-mentano (**10**), oriundos da abertura do anel de quatro membros do pinano, não foi observada. Tais produtos, característicos de reações realizadas em meio ácido, não foram observados provavelmente porque a reação foi realizada à temperatura ambiente [42].



Esquema 18: Formação de *p*-mentano.

4.1.2 Reações de hidrogenação sob pressão

Nas reações de hidrogenação efetuadas sob pressão utilizou-se éter etílico como solvente, ao invés de ácido acético. Esta mudança de solvente deveu-se ao fato que o uso de ácido acético não permitiu a formação de pinanóis nas reações de oxidação, como será discutido no item 4.2.4. Apesar de ter sido observada conversão total do substrato à pressão atmosférica, a reação passou a ser efetuada sob pressão de hidrogênio, a fim de aumentar a seletividade para a formação de **4**: o aumento da pressão de hidrogênio causa uma saturação dos sítios ativos do metal com hidrogênio, reduzindo a isomerização, prevalecendo, assim, o controle cinético da reação.

Isso foi feito uma vez que a reatividade de **5**, nas reações de autooxidação, é muito menor do que a reatividade de **4** [30]. Esta diferença de reatividade está diretamente ligada à velocidade de abstração de um átomo de hidrogênio do hidrocarboneto a ser oxidado, que é mais rápida no caso do isômero **4**.

Com pressão inicial de 50 bar de hidrogênio, a seletividade para **4** aumentou, e a conversão permaneceu igual à da reação à pressão atmosférica. As porcentagens de **4** e **5**, obtidas para as reações de hidrogenação feitas sob pressão, estão na tabela 5.

Tabela 5. Porcentagem relativa dos produtos da reação de hidrogenação de α - e β -pineno sob pressão de hidrogênio (95 mmol de substrato, 10 mL de éter etílico, 0,4 g de Pd/C 5%, 50 bar H₂, 24 h, temperatura ambiente).

substrato	4 (%)	5 (%)
α -pineno	82,0	18,0
β -pineno	77,2	22,8

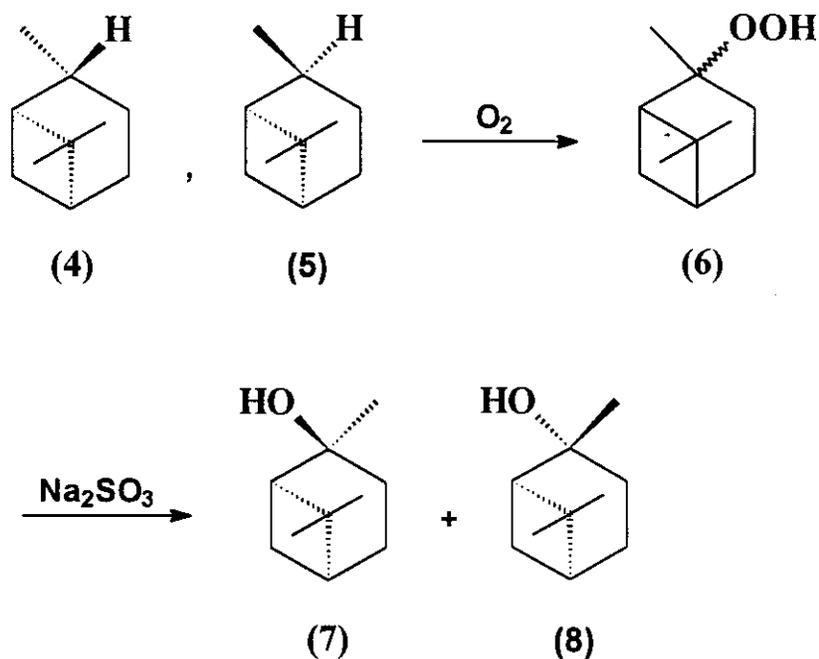
Em estudos da influência da temperatura nas reações de hidrogenação, obtiveram-se resultados similares aos de Cocker e colaboradores [26]. Quando a hidrogenação de α -pineno foi realizada a 50°C, obtêve-se a mesma relação molar de **4/5** da hidrogenação

realizada à temperatura ambiente (tabela 5). Por outro lado, quando a reação foi realizada a 100°C, obtêve-se uma porcentagem relativa de 65% para o isômero **4** e 35% para o isômero **5**. Cocker [26] sugeriu a existência de outro mecanismo para o favorecimento do isômero **5** nessa temperatura. No entanto, a altas temperaturas, a menor seletividade para a formação de **4** se deve, provavelmente, ao maior número de sítios de metal livres, o que aumenta a possibilidade de isomerização, como explicado anteriormente.

4.2 Oxidação

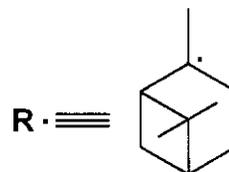
4.2.1 Oxidação não-catalítica

Os pinanos, **4** e **5**, foram oxidados na ausência de catalisador a fim de se comparar as seletividades de formação dos álcoois terciários, **7** e **8**, neste sistema, em relação ao sistema catalítico (esquema19).



Esquema 19: Oxidação não catalítica de *cis*- (**4**) e *trans*-pinano (**5**).

Foram realizadas oxidações na ausência de catalisador, utilizando o substrato pinano como solvente, e oxigênio molecular como agente oxidante. O esquema 20 mostra as reações mais prováveis [43].



Esquema 20: Mecanismo da reação de oxidação radicalar.

O processo se inicia quando é fornecida energia suficiente para que ocorra a fissão homolítica da ligação C–H, com perda de um hidrogênio terciário da molécula dos pinanos, formando o respectivo radical (reação 10). Tão logo o radical é formado, há a combinação imediata com oxigênio molecular, gerando radicais alquil-peróxi (reação 11). Este tipo de radical tem como característica não ser muito energético e não ser muito estável e, logo que é formado, pode dar início a dois tipos de reações: a) abstração de um átomo de hidrogênio do substrato, gerando o hidroperóxido e radicais alquil (R·, reação 12), b) dimerização, produzindo radicais alcóxi (RO·) e oxigênio molecular, a partir de um intermediário com duas ligações O–O (reação 13).

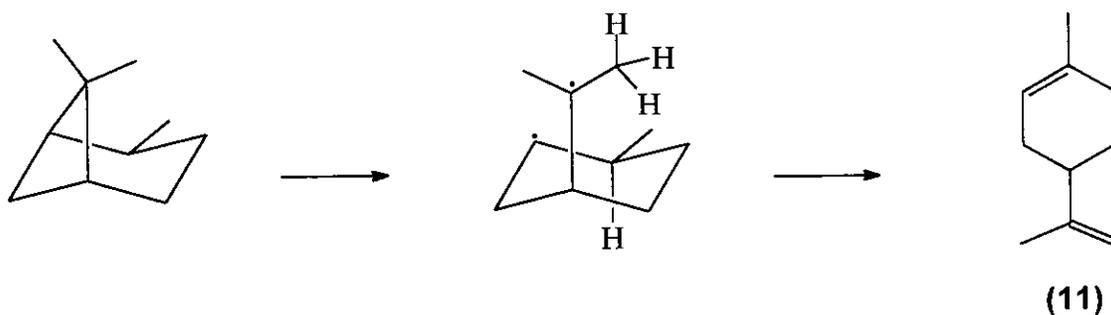
Como os radicais alcóxi são muito energéticos, podem abstrair átomos de hidrogênio mais facilmente do que radicais peróxi (reação 14), devido à alta energia de dissociação da ligação R–H. Por outro lado, a formação de radicais alcóxi deve ser evitada, pois a alta energia associada a esse tipo de radical, causa a decomposição dos hidroperóxidos inicialmente formados (reação 15). Além disso, os álcoois e cetonas formados através da reação 14 podem ser sobreoxidados, causando a perda de seletividade do processo. Além disso, a seletividade para a formação dos produtos de oxidação no carbono terciário (7 e 8) diminui, pois esses radicais têm energia suficiente para abstrair hidrogênios secundários.

Os hidroperóxidos formados nessa reação foram decompostos a seguir com Na_2SO_3 . Dessa forma, nos estudos da oxidação não-catalítica, todos os resultados de porcentagens de produtos formados em relação aos pinanos, foram obtidos após a redução dos hidroperóxidos inicialmente formados. A tabela 6 mostra as condições experimentais e conversões obtidas no estudo de oxidação não catalítica dos pinanos.

Tabela 6. Condições reacionais e conversões obtidas para as reações de oxidação de pinanos não catalítica (90 mmol de pinanos).

reação	tempo (h)	T (°C)	fluxo O_2 (mL/min)	conv. (%)
1	16,5	80	15	20
2	16,5	80	85	14
3	3,5	100	85	8
4	3,5	125	85	27
5	5	125	85	24

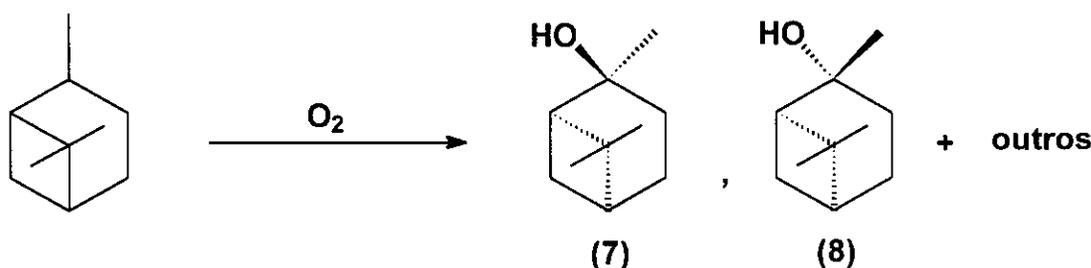
Na reação feita sob um fluxo de oxigênio de 15 mL/min, 80°C, durante 16,5 h (reação 1, tabela 6), obtêve-se limoneno (**11**), como produto majoritário. Este é resultante de rearranjos na molécula do substrato, e não da interação com oxigênio molecular, provavelmente devido ao baixo fluxo de oxigênio utilizado.



Esquema 21: Formação de limoneno.

Um baixo fluxo de oxigênio não leva à formação de produtos de oxidação, porque este agente oxidante é pouco solúvel em pinanos ($\sim 10 \text{ mmol.L}^{-1}$) [43], o que não permite sua saturação no meio reacional. Dessa forma, a formação de **11**, provavelmente, ocorre por um mecanismo que envolve um intermediário dirradicalar pois, em meio ácido não aquoso, as reações devem envolver carbocátions, que levam à formação de compostos derivados de rearranjos do anel (estruturas de fenchano, bornano e canfeno). Em meio ácido aquoso, formam-se compostos derivados de abertura de anel, envolvendo novamente carbocátions no mecanismo; em meio aquoso, o cátion é estabilizado por solvatação, levando à formação de compostos resultantes de abertura de anel [44]. Assim, como a formação de **11** ocorreu em um meio reacional não aquoso e não ácido, sugere-se a presença de um mecanismo que tenha um intermediário dirradicalar.

Quando se utilizou um fluxo de 85 mL/min de oxigênio (reação 2, tabela 6), formaram-se os álcoois terciários **7** e **8** como produtos majoritários, e outros produtos resultantes de oxidação em carbonos secundários.



Esquema 22: Formação de pinanóis na oxidação de pinanos.

Um cromatograma obtido na reação de oxidação na ausência de catalisador (reação 4), utilizando um fluxo de oxigênio molecular de 85 mL/min, é mostrado na figura 6.

- | | | | |
|---|---|----|--------------------------|
| 1 | β -pineno (3) | 8 | isopinocanfenona (12) |
| 2 | α -pineno (2) | 9 | pinocanfenona (13) |
| 3 | <i>trans</i> -pinano (5) | 10 | isopinocanfeol (14) |
| 4 | <i>cis</i> -pinano (4) | 11 | α -terpineol (15) |
| 5 | álcool não identificado (C ₁₀ H ₁₈ O)
(19) | 12 | metil nopinona (16) |
| 6 | <i>trans</i> -pinanol (8) | 13 | (17) não identificado |
| 7 | <i>cis</i> -pinanol (7) | 14 | (18) não identificado |

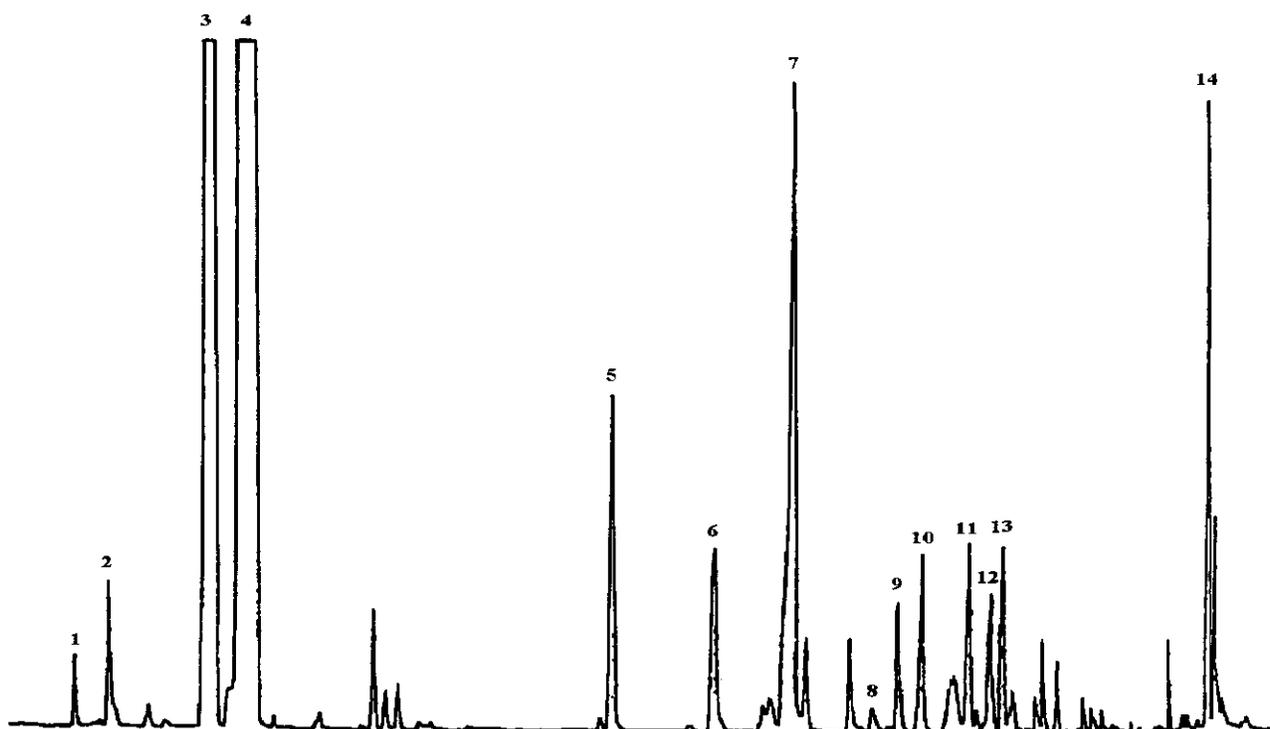
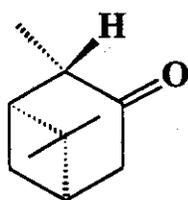
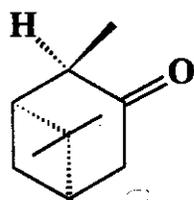


Figura 6: Cromatograma da oxidação não-catalítica dos pinanos (reação 4).



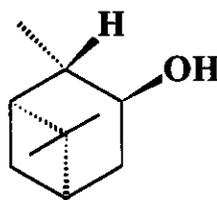
(12)

isopinocanfenona



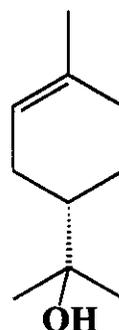
(13)

pinocanfenona

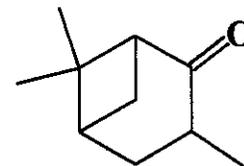


(14)

isopinocanfeol



(15)

 α -terpineol

(16)

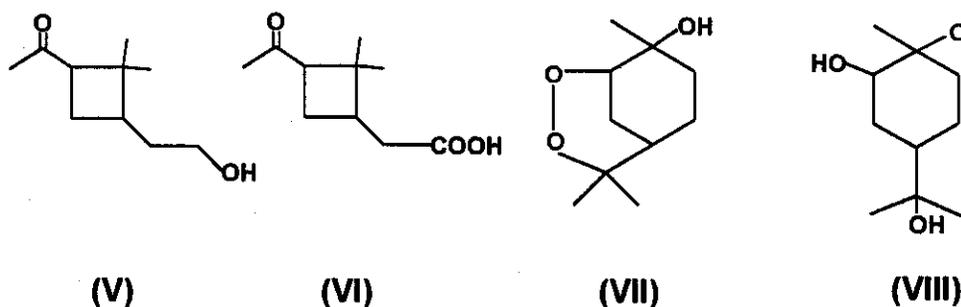
3-metil nopinona

A tabela 7 lista as porcentagens dos produtos obtidos para as reações de oxidação não catalítica onde houve formação de 7 ou 8.

Tabela 7. Porcentagem de produtos das reações de oxidação não catalítica de pinanos efetuadas sob refluxo (Na_2SO_3 como agente de decomposição).

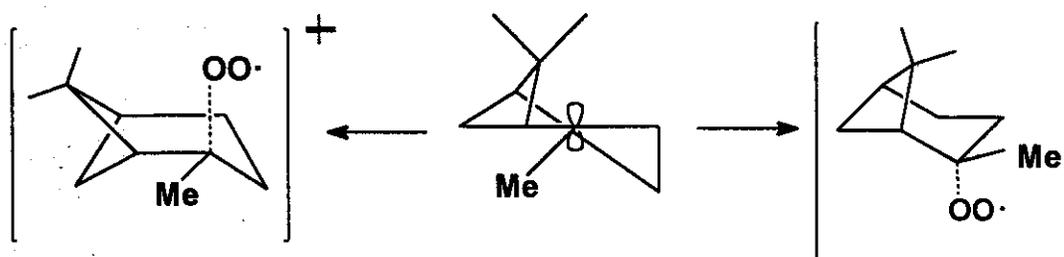
reação	7	8	12	13	14	15	11	16	17	18	19	outros
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	—	7	—	2	5	2	43	8	5	—	1	27
2	49	8	—	1	4	4	—	7	5	—	1	21
3	46	7	—	2	5	4	—	9	4	—	1	22
4	22	6	1	3	4	5	—	3	4	8	8	36
5	10	7	1	4	3	3	—	3	6	7	17	39

Nos estudos de Pritzkow [30] sobre a oxidação de 4 e 5, também foi obtida uma maior seletividade para a formação de 7 em relação ao isômero 8, e foram identificados compostos com anéis de 4 membros tetrassubstituídos, juntamente com trióis e dioxabicyclos (estruturas V - VIII).



No entanto, esses compostos não representaram mais que 5% da porcentagem total dos produtos, quando a reação descrita por Pritzkow foi realizada nas mesmas condições que a reação 2 (tabela 6); estes compostos não foram identificados em nenhuma das reações deste estudo.

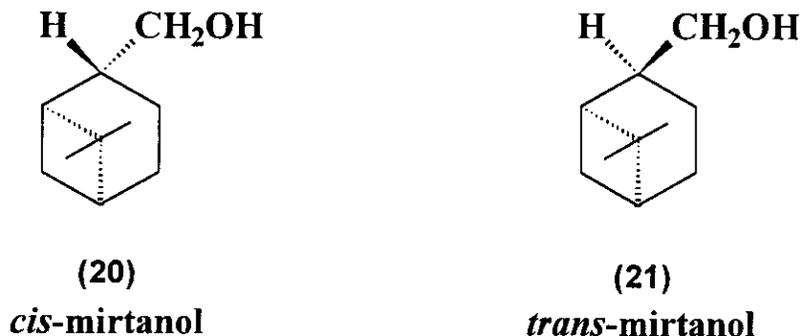
Os resultados da oxidação não catalítica levando a pinanol, mostram que o isômero 7 é favorecido. Assim, a interação entre o oxigênio molecular e o carbono sp^2 (radical livre) ocorre preferencialmente na face menos impedida da molécula (*trans*- a respeito da ponte com o grupo *gem*-dimetil). Cineticamente, este ataque é esperado, visto que o impedimento estérico causado pelo grupo *gem*-dimetil dificulta a entrada da molécula de oxigênio do mesmo lado. Da mesma forma, o estado de transição que leva à formação de 8 deve ter uma energia maior do que o estado de transição relativo à formação de 7. Essa maior energia associada ao estado de transição de 8 se deve à sua conformação, pois a molécula assume preferencialmente a forma bote, de maior energia associada. Por outro lado, o estado de transição de 7 tem menor energia por assumir uma conformação próxima à da cadeira (esquema 23).



Esquema 23: Estados de transição para a formação dos pinanóis.

Não se identificou a formação de *cis*-mirtanol (**20**) ou *trans*-mirtanol (**21**), produtos de oxidação no carbono primário C-10, em nenhuma das reações de oxidação não catalítica. A alta energia associada à ligação C_{prim}-H é a razão de não ter havido a formação desses compostos. Assim, houve a formação de radicais alcóxi, que tem energia suficiente para a abstração desse tipo de hidrogênio, pois foram identificados produtos de oxidação em carbonos secundários. No entanto, podem ter se formado em uma concentração tão baixa que não foi possível identificar produtos derivados de sua ação sobre carbonos primários.

Para confirmar a não formação desses compostos, sintetizou-se os álcoois derivados da oxidação dos pinanos em C-10, a fim de se comparar os tempos de retenção obtidos nas análises cromatográficas. A reação de redução do óxido de β-pineno (**9**), na presença de Ni de Raney sob pressão de hidrogênio, levou à formação dos álcoois primários **20** e **21**, na proporção de 1:1, como produtos majoritários.



4.2.2 Reatividade de *cis*- e *trans*-pinano

Em estudos de oxidação competitiva de uma mistura de **4** e **5**, Pritzkow [30] determinou que **4** é mais reativo que **5**, de acordo com a relação: $k_{cis}:k_{trans} = 6,6 \pm 0,4$. Essa diferença de reatividade pode ser atribuída a diferentes fatores, tais como configuração da molécula, susceptibilidade de ataque ao hidrogênio terciário, e energia de

formação do carbono sp^2 . A abstração do hidrogênio terciário na molécula de **4** é favorecida em relação à abstração do mesmo hidrogênio em **5**.



Em **4** há interação entre os hidrogênios das metilas da ponte e da metila ligada ao carbono de onde será abstraído o hidrogênio, seja na conformação 'bote' ou 'cadeira' (em relação ao cicloexano que não apresenta o grupo *gem*-dimetil). Ao se abstrair o hidrogênio terciário, a molécula passa a ter um sítio sp^2 planar, que reduz a repulsão entre os hidrogênios das metilas. No caso de **5**, a molécula não apresenta esta repulsão, não havendo, portanto, o mesmo favorecimento que **4** na abstração de hidrogênio. Por outro lado, a molécula de **4** se mantém preferencialmente na conformação 'cadeira', com o grupo metil na posição equatorial, diminuindo a interação 1,3 diaxial dos hidrogênios. Isso levaria a uma menor reatividade da molécula de **4**, pois estudos anteriores realizados por G. Lauterbach [45] para derivados de cicloexano revelaram uma proporção de $k_e:k_a \approx 4,1$, demonstrando que hidrogênios equatoriais são aproximadamente quatro vezes mais reativos do que os axiais. A maior reatividade de ligações terciárias equatoriais C-H, em relação às axiais, pode ser explicada por dois argumentos: inicialmente, pode-se supor que o ataque na posição equatorial é sempre menos impedido do que na posição axial; além disso, pode-se esperar que a formação de um carbono sp^2 planar (radical livre), a partir de um carbono sp^3 com um grupo alquil na posição axial (hidrogênio equatorial), envolva menos energia do que a formação de um carbono sp^2 a partir de um carbono sp^3 com um grupo alquil na posição equatorial (hidrogênio axial).

Da mesma forma que **4**, para que exista uma menor repulsão entre os hidrogênios da metila da ponte e o hidrogênio do carbono terciário, a molécula de **5** se mantém,

preferencialmente, na conformação 'cadeira', tendo um carbono terciário com a metila na posição axial (hidrogênio equatorial). Isso leva a um aumento da reatividade de **5**, de acordo com as reatividades determinadas para hidrogênios equatoriais. No entanto, pelos resultados, vê-se que o favorecimento presente na molécula de **4** para a abstração de hidrogênio se mostra predominante à maior facilidade em abstrair hidrogênios equatoriais.

4.2.3 Decomposição dos hidroperóxidos

A seguir, estudou-se a decomposição do hidroperóxido do pinano através de sistemas catalítico e estequiométrico, com o uso de $\text{CrAlPO}_4\text{-VFI}$ (VPI-5) (peneira molecular de aluminofosfato, com poros de 12,3 Å, contendo crômio na estrutura) e PPh_3 , respectivamente. Todas as soluções de hidroperóxido para estes estudos foram obtidas da reação número 2, tabela 6. As condições experimentais dos sistemas estudados estão listadas na tabela 8.

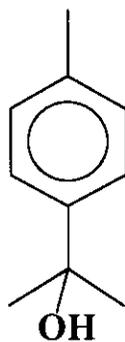
Tabela 8. Condições reacionais e conversões dos pinanos obtidas para as reações de oxidação, com diferentes sistemas de decomposição do hidroperóxido do pinano.

reação	agente red.	tempo de decomp. (h)	temp. de decomp. (°C)	solvente	conv. (%)
1	Na_2SO_3	4	60	H_2O	14
2	$\text{CrAlPO}_4\text{-VFI}$	5	70	pinano	38
3	PPh_3	5	80	pinano	17,5

As porcentagens dos produtos obtidos nas reações de decomposição do hidroperóxido utilizando três diferentes agentes de decomposição estão listados na tabela 9.

Tabela 9. Porcentagem de produtos obtidos para as reações de decomposição do hidroperóxido do pinano.

reação	7	8	11	12	13	14	15	16	17	18	19	22 (%)	outros
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		(%)
1	49	8	—	—	1	4	4	7	5	—	1	—	21
2	26	5	—	2	3	—	4	—	—	—	3	—	60
3	52	10	—	2	6	4	—	—	—	—	3	—	23



(22)

p-cimen-8-ol

A alta conversão dos pinanos, medida após a decomposição dos hidroperóxidos com $\text{CrAlPO}_4\text{-VFI}$, pode estar relacionada com a moderada acidez da peneira molecular, causada por traços de ácido fosfórico provenientes da preparação da peneira. Desta forma, a decomposição pode ter levado a rearranjos no esqueleto dos hidroperóxidos e dos produtos inicialmente formados, causando a grande porcentagem de produtos não identificados. Aparentemente, a difusão do substrato não é um fator determinante, pois dados obtidos por Chen [46] no estudo da decomposição de hidroperóxidos, mostraram que não há mudanças significativas na atividade do catalisador quando se utilizou tamanhos de partícula de 50 a 7 μm .

Nas reações de decomposição dos hidroperóxidos do pinano onde se utilizou Na_2SO_3 e PPh_3 , obtiveram-se porcentagens semelhantes para os pinanóis 7 e 8. Nestas

reações, os agentes de decomposição foram utilizados em quantidades estequiométricas, levando à formação de sulfato de sódio e óxido de trifenilfosfina (reações 16 e 17).



4.2.4 Oxidação catalítica

Foram testados apenas sais de cobalto e manganês como catalisadores para a oxidação catalítica dos pinanos, uma vez que estes metais já foram amplamente estudados em processos semelhantes na oxidação de hidrocarbonetos [14, 35-38].

As reações de oxidação foram inicialmente realizadas em uma autoclave, variando a pressão de oxigênio molecular de 15 a 35 bar, e a temperatura de 100 a 120°C. Os tempos reacionais variaram de 3 a 6 h, utilizando o sistema catalítico Co(II)/Mn(II) com uma razão molar de 9:1. Também foram testadas quantidades diferentes de anidrido acético e de brometo de amônio (promotor). Não houve formação de **7** ou **8** em nenhuma dessas reações; supõe-se que os produtos majoritários formados nessas reações sejam ácidos carboxílicos, resultado da sobreoxidação dos produtos formados, uma vez que é muito favorecida a oxidação em posição α - ao carbono já oxidado. A identificação desses compostos não foi efetuada, pois não faz parte dos interesses principais do projeto. Por outro lado, a identificação via CG/EM poderia ser feita através da metilação desses ácidos com o uso de diazometano, levando aos respectivos ésteres.

Em geral, ao final das reações de oxidação, havia mais **5** do que **4**, devido à maior reatividade de **4** [30]. Outro motivo poderia ser a isomerização de **4** para **5** durante a reação, que somente é possível pela abstração de um átomo de hidrogênio terciário na molécula de **4**.

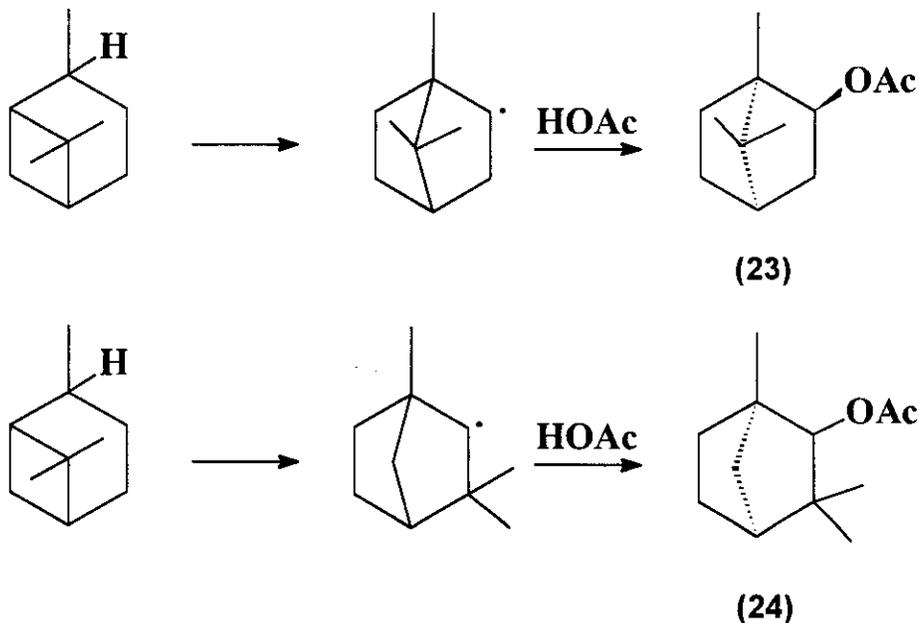
Como não foram obtidos os produtos **7** e **8** nas condições acima, as reações de oxidação passaram a ser realizadas sob pressão atmosférica. Foram variados os tempos

reacionais, a temperatura e o fluxo de oxigênio. Na tabela 10 estão listadas as conversões de **4** e **5** e condições para as reações de oxidação feitas sob refluxo, em presença de catalisador.

Tabela 10. Condições reacionais e conversões obtidas para as reações de oxidação feitas sob pressão atmosférica, em presença de catalisador.

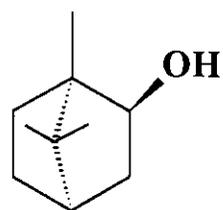
reação	t (h)	T (°C)	fluxo O ₂ (mL/min)	solvente	Ac ₂ O (mmol)	cat. (mol %)	pinanos (mmol)	conv. (%)
6	24	116	60	HOAc	10	10	10	95
7	24	50	60	HOAc	20	10	20	90
8	24	50	60	HOAc	—	10	20	90
9	24	56	60	acetona	—	10	20	0
10	24	60	60	acet:HOAc (8:2)	—	10	20	60
11	16,5	80	15	pinanos	—	0,1	90	48
12	33	70	15	pinanos	—	2	90	30
13	3,5	125	85	pinanos	—	2	90	10
14	16,5	80	85	pinanos	—	2	90	21
15	16,5	80	85	C ₆ H ₅ Cl	—	10	40	27
16	16,5	80	40	C ₆ H ₅ Cl	—	10	40	17,5

Nas reações sob fluxo de oxigênio de 60 mL/min durante 24 h (reações 6 e 7, tabela 10), empregando-se o mesmo sistema reacional das reações efetuadas sob pressão de oxigênio, identificou-se acetato de bornila (**23**) e acetato de fenchila (**24**), que são gerados diretamente via um processo radicalar, ou a partir da isomerização de **7** e **8**, respectivamente [47] (esquema 24).

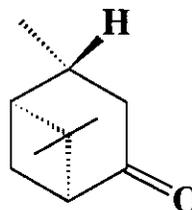


Esquema 24: Formação radicalar dos acetatos de bornila e fenchila.

Por isomerização, os compostos **23** e **24** podem ser formados em altas temperaturas na presença de anidrido acético, através de um íon não-clássico, ou seja, um íon carbônio pentacoordenado. Para se verificar essas hipóteses, a reação foi realizada na ausência de anidrido acético (reação 8, tabela 10) e, neste caso, não se observou a formação dos acetatos **23** e **24**, sendo identificados borneol (**25**) e isoverbenona (**26**) como produtos majoritários, e pequenas quantidades de isopinocanfenona (**12**).

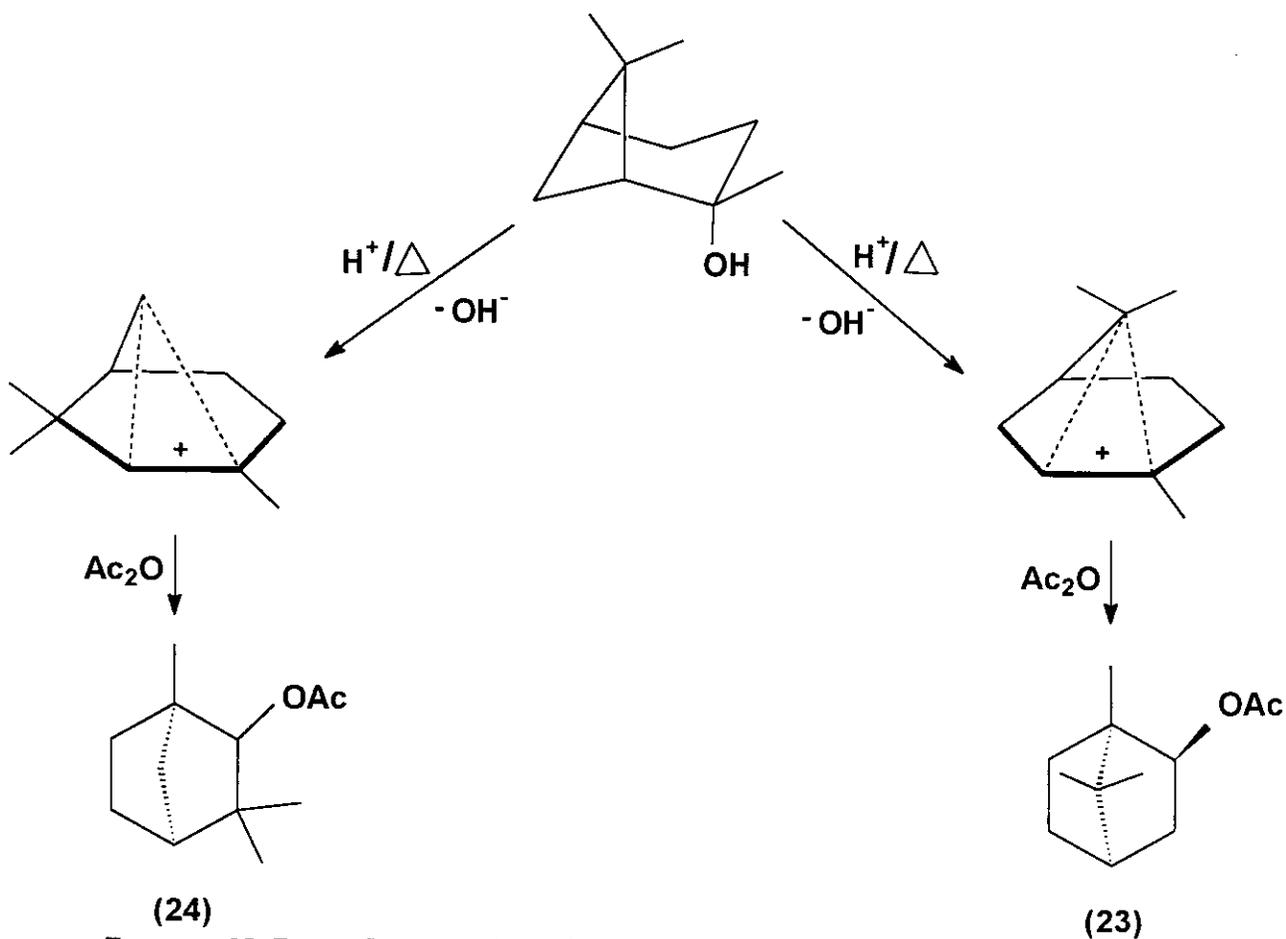


(25)
borneol



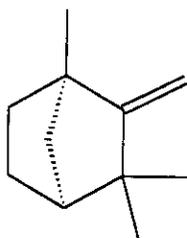
(26)
isoverbenona

Esses resultados sugerem que a formação de **23** e **24** envolve um mecanismo não radicalar, tendo como intermediário um íon não-clássico (esquema 25).



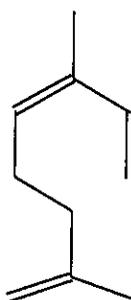
Esquema 25: Formação dos acetatos de bornila e fenchila através de um íon não-clássico.

Utilizando acetona e ácido acético 8:2 (v/v) como conjunto de solventes (reação 10, tabela 10), obtêm-se **23**, **12**, **26** e canfeno (**27**), como produtos principais.



(27)
canfeno

A reação realizada sob um fluxo do oxigênio molecular de 15 mL/min (reação 12, tabela 10), gerou ocimeno (28) como produto principal e outros produtos derivados de rearranjos da estrutura, e não da interação com oxigênio molecular.



(28)
ocimeno

A identificação destes outros produtos de rearranjo foi feita através da comparação dos tempo de eluição de monoterpenos não funcionalizados, na coluna cromatográfica onde a análise foi efetuada [48]. Com esses resultados, concluiu-se que sob baixos fluxos de oxigênio molecular, a oxidação catalítica tem o mesmo comportamento que a oxidação não-catalítica, ou seja, ambas geram produtos derivados de rearranjos de anel. A reação realizada com um fluxo de oxigênio de 15 mL/min, e com uma relação molar catalisador/substrato de 1/1000 (reação 11, tabela 10) também levou principalmente à formação de produtos não identificados, derivados de rearranjos, como produtos.

Na tabela 11 estão listadas as porcentagens relativas dos produtos obtidos nas reações de oxidação catalítica de pinanos que levaram à formação dos pinanóis 7 ou 8.

Tabela 11. Porcentagem de produtos das reações de oxidação catalítica de pinanos feitas sob pressão atmosférica.

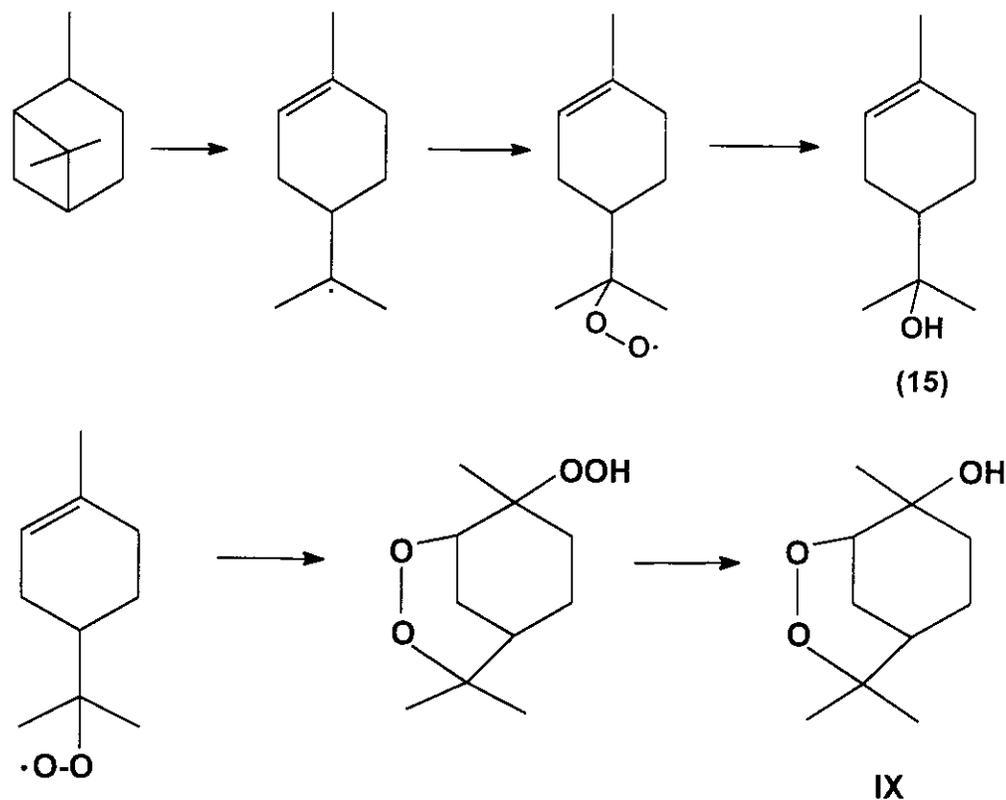
reação	7	8	11	12	13	14	15	16	17 ^a	18 ^a	19 ^b	22 (%)	outros
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		(%)
13	10	8	—	—	5	3	5	9	7	6	9	—	38
14	5	11	—	2	3	—	3	8	4	9	6	2	47
15	32	17	—	6	3	—	—	8	—	—	4	1	29
16	54	17	—	4	6	—	—	—	—	—	—	—	19

a: os produtos **17** e **18** não foram identificados.

b: o produto **19** é um álcool não identificado de fórmula molecular C₁₀H₁₈O.

Obtêve-se a maior seletividade para **7** e **8** quando se utilizou uma razão molar substrato/catalisador (Co(II)+Mn(II)) de 10/1 (reações 15 e 16, tabelas 10 e 11). Esta relação também levou aos melhores resultados em estudos realizados na oxidação de *p*-xileno a ácido tereftálico, utilizando o mesmo sistema catalítico [49]. Observou-se que na reação 16, nessas proporções, os rendimentos para **7** e **8** são superiores àqueles obtidos quando a reação é efetuada em duas etapas, ou seja, via formação do hidroperóxido terciário e sua posterior redução (vide tabelas 7 e 11).

Os resultados listados nas tabelas 6, 7, 10 e 11, mostram claramente que as reações realizadas em temperaturas superiores a 100°C (reações 4 e 5, tabela 7, e reação 13, tabela 11) levam a seletividades muito menores para os pinanóis **7** e **8**. Segundo Pritzkow [30], os radicais *cis*- e *trans*-2-peroxipinano são decompostos nessas temperaturas, levando provavelmente a produtos com esqueletos derivados de abertura de anel, formando cetonas e ácidos carboxílicos. Da mesma forma, produtos com esqueleto de *p*-mentano, como α -terpineol (**15**), derivados do radical 2-pinanil, também devem ser formados com o aumento da temperatura. No entanto, com exceção de **15**, não foi possível a identificação destes compostos. O esquema 26 apresenta a fragmentação do radical 2-pinanil, levando à formação de **15**, e um derivado de *p*-mentano (estrutura IX) identificado por Pritzkow [30].



Esquema 26: Fragmentação do radical 2-pinanil.

A maior seletividade obtida para **7** e **8** quando se utilizou clorobenzeno como solvente (reações 15,16, tabela 11) em relação à reação feita na ausência de solvente (reação 14, tabela 11), pode estar relacionada a reações consecutivas que ocorrem entre os produtos inicialmente formados quando o substrato está em alta concentração. Essas reações consecutivas contribuíram para a obtenção de porcentagens tão grandes quanto 66% de produtos não identificados, ao final da reação (reação 14). A reação 16 obtêve uma melhor seletividade para **7** e **8** devido à menor conversão (17,5%) dos pinanos **4** e **5**, em relação à conversão de 27% obtida para a reação 15. Provavelmente, a reação 15 levou à sobreoxidação dos produtos inicialmente formados. O cromatograma da reação 16 é mostrado na figura 7.

1	β -pineno (3)	7	<i>cis</i> -pinanol (7)
2	α -pineno (2)	8	isopinocanfenona (12)
3	<i>trans</i> -pinano (5)	9	pinocanfenona (13)
4	<i>cis</i> -pinano (4)	15	não identificado
5	álcool não identificado ($C_{10}H_{18}O$) (19)	16	não identificado
6	<i>trans</i> -pinanol (8)	17	verbenona (29)

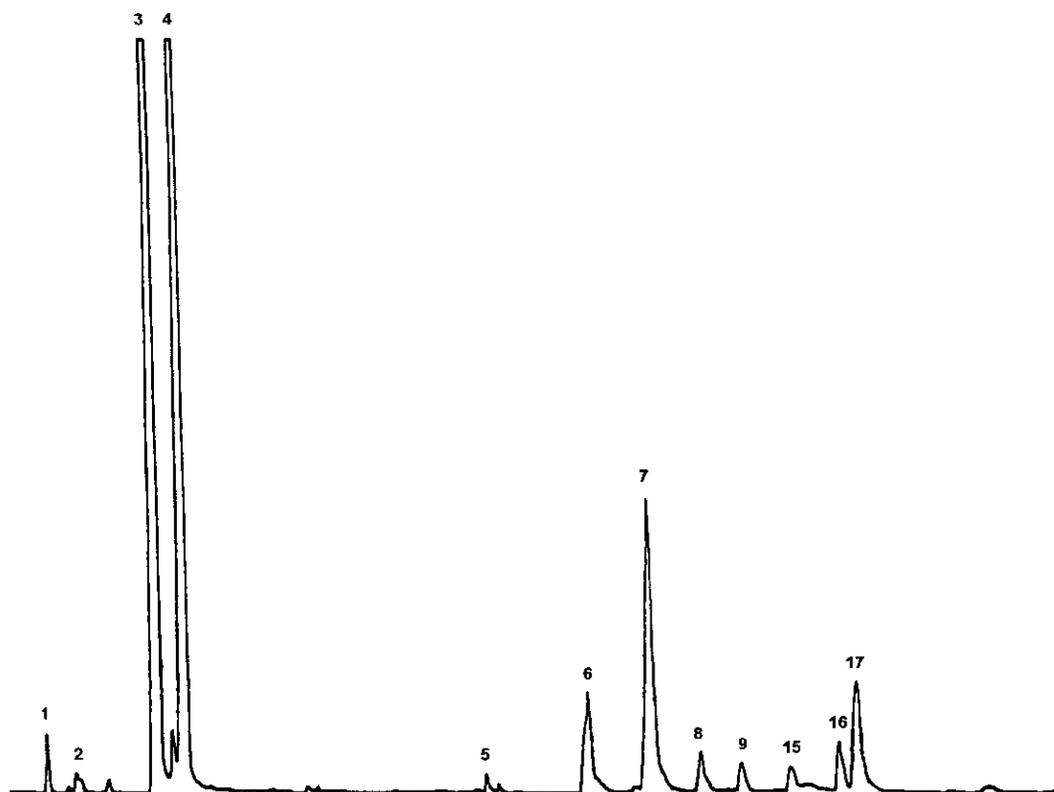
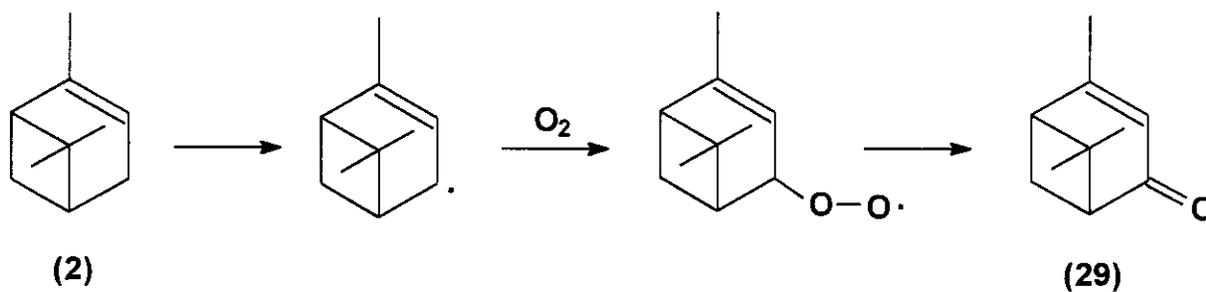


Figura 7: Cromatograma da oxidação catalítica dos pinanos (reação 16).

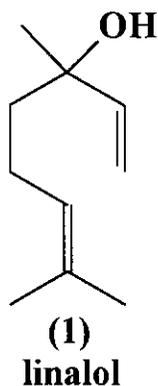
A verbenona (**29**), obtida na oxidação catalítica, não foi gerada a partir de **4** e **5** como os demais, mas obtida a partir de pequenas quantidades de **2**, que não foram convertidas na reação de hidrogenação. A obtenção deste composto (esquema 27) é facilitada por haver a formação de um radical alílico, de energia muito menor à dos demais radicais formados durante a reação. A obtenção deste composto através da oxidação de **2**, por um sistema catalítico composto por sais de cobalto e brometo, já foi relatada na literatura [50].

Esquema 27: Formação da verbenona a partir de α -pineno.

Nas reações 15 e 16, além de um aumento do rendimento para os álcoois 7 e 8, também há uma redução significativa dos sub-produtos formados. Além disso, não há formação dos compostos 17 e 18, provavelmente ácidos carboxílicos, demonstrando a maior seletividade deste sistema em relação à oxidação clássica realizada nas mesmas condições de tempo, temperatura e fluxo de oxigênio.

4.3 Rearranjo Térmico

Além do rearranjo térmico dos pinanóis, que constitui a etapa final para a síntese do linalol (**1**), também foi realizado um estudo da pirólise dos pinanos a fim de se relacionar os modos de fragmentação dos compostos funcionalizados, **7** e **8**, daquele dos alifáticos, **4** e **5**.



4.3.1 Rearranjo térmico dos pinanóis

Para a reação de pirólise dos pinanóis, utilizou-se uma mistura que continha 63% de **7** e **8** com uma razão molar de 4:1. Obtêve-se uma conversão de 60% de **7** e **8**. O cromatograma referente à reação de rearranjo térmico de **7** e **8** está mostrado na figura 8.

1	2-acetil-6-metil-biciclo[2.2.1]hept-5-eno (30)	5	1(α),2(α)-dimetil-3(α)-isopropenil-ciclopentan-1(β)- ol (32)
2	linalol (1)	6	2-acetil-5-metil-biciclo[2.2.1]hept-5-eno (33)
3	1(α),2(β)-dimetil-3(α)-isopropenil- ciclopentan-1(β)-ol (31)	7	<i>cis</i> -pinanol (7)
4	<i>trans</i> -pinanol (8)		

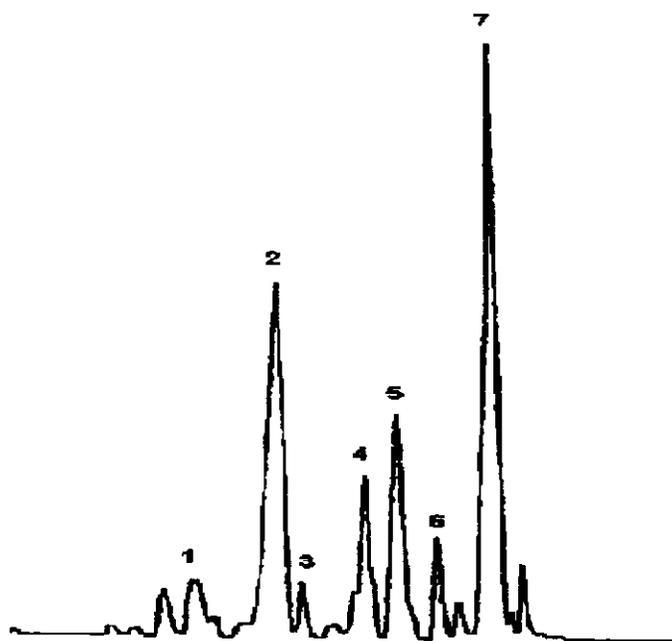
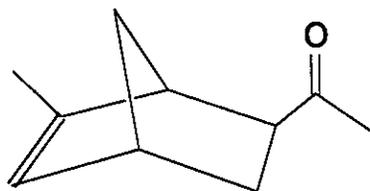


Figura 8: Cromatograma referente à reação de pirólise dos pinanóis.

As porcentagens dos produtos formados na reação de pirólise de 7 e 8 estão listados na tabela 12.

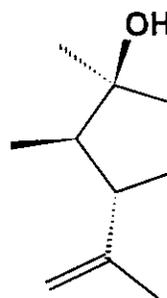
Tabela 12. Porcentagem dos produtos formados na reação de pirólise de 7 e 8.

compostos	1	30	31	32	33	outros
seletividade (%)	54	9	2	22	6	7

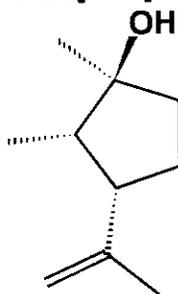


(30)

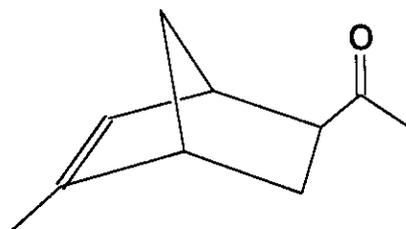
2-acetil-6-metil-biciclo[2.2.1]hept-5-eno



(31)

1(α),2(β)-dimetil-3(α)-isopropenil-ciclopentan-1(β)-ol

(32)

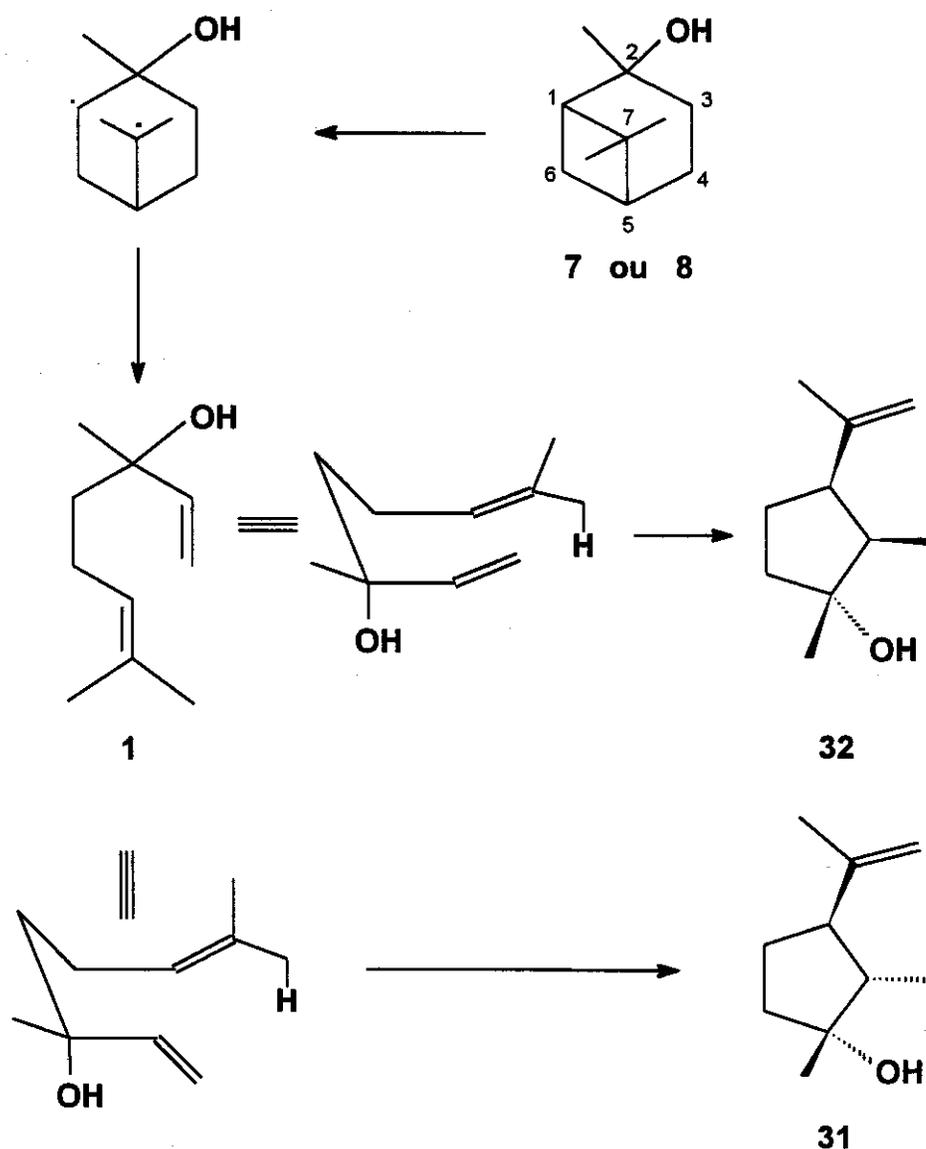
1(α),2(α)-dimetil-3(α)-isopropenil-ciclopentan-1(β)-ol

(33)

2-acetil-5-metil-biciclo[2.2.1]hept-5-eno

A reação de rearranjo térmico de **7** e **8** segue, provavelmente, um mecanismo radicalar. Foram obtidos **1** (majoritário), e os isômeros conformacionais 1(α),2(β)-dimetil-3(α)-isopropenil-ciclopentan-1(β)-ol (**31**) e 1(α),2(α)-dimetil-3(α)-isopropenil-ciclopentan-1(β)-ol (**32**), derivados da ciclização de **1**, a partir de uma reação do tipo 'ene', permitida por simetria [27].

As porcentagens relativas dos produtos de pirólise **31** e **32** se referem aos quatro pares de diastereoisômeros que podem ser formados. A distinção destes compostos poderia ser feita através do uso de uma coluna quiral, com o auxílio de padrões, na análise dos produtos por CG. Por outro lado, o menor impedimento estérico na conformação do intermediário é a razão sugerida [51] para a maior seletividade de **32** em relação à formação do epímero **31**, juntamente com a maior facilidade da sobreposição de orbitais moleculares do intermediário na formação de **32** (esquema 28).

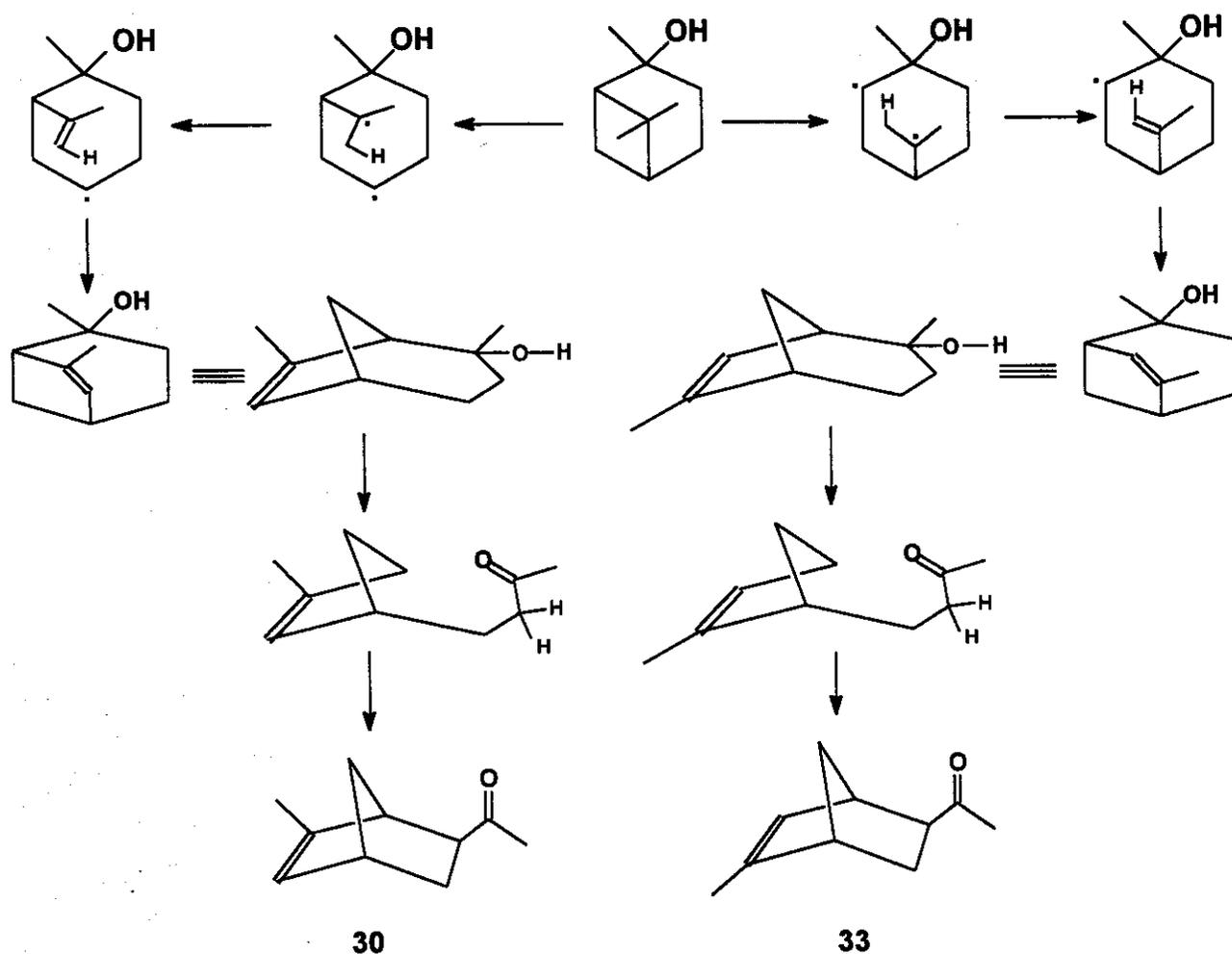


Esquema 28: Mecanismo de formação dos produtos da reação de pirólise dos pinanóis.

Segundo estudos de Coxon [52], a direção da quebra em um anel de 4 membros é governada pela presença de grupos adjacentes que possam estabilizar o dirradical 1,4. A eficiência de estabilização destes grupos segue a seguinte ordem: metileno > carbonila > metila > hidroxila > hidrogênio. Além disso, apesar da quebra homolítica das ligações 1,7- e 5,7- levar, em ambos os casos, a radicais secundários e terciários, a formação de um intermediário o-mentano, derivado da quebra da ligação 5,7-, levaria a produtos com maior impedimento estérico. Portanto, este fato, juntamente com a orientação

apresentada pela metila e hidroxila em C-2 leva, exclusivamente, à quebra homolítica da ligação 1,7-, com formação de produtos com esqueleto de *p*-mentano.

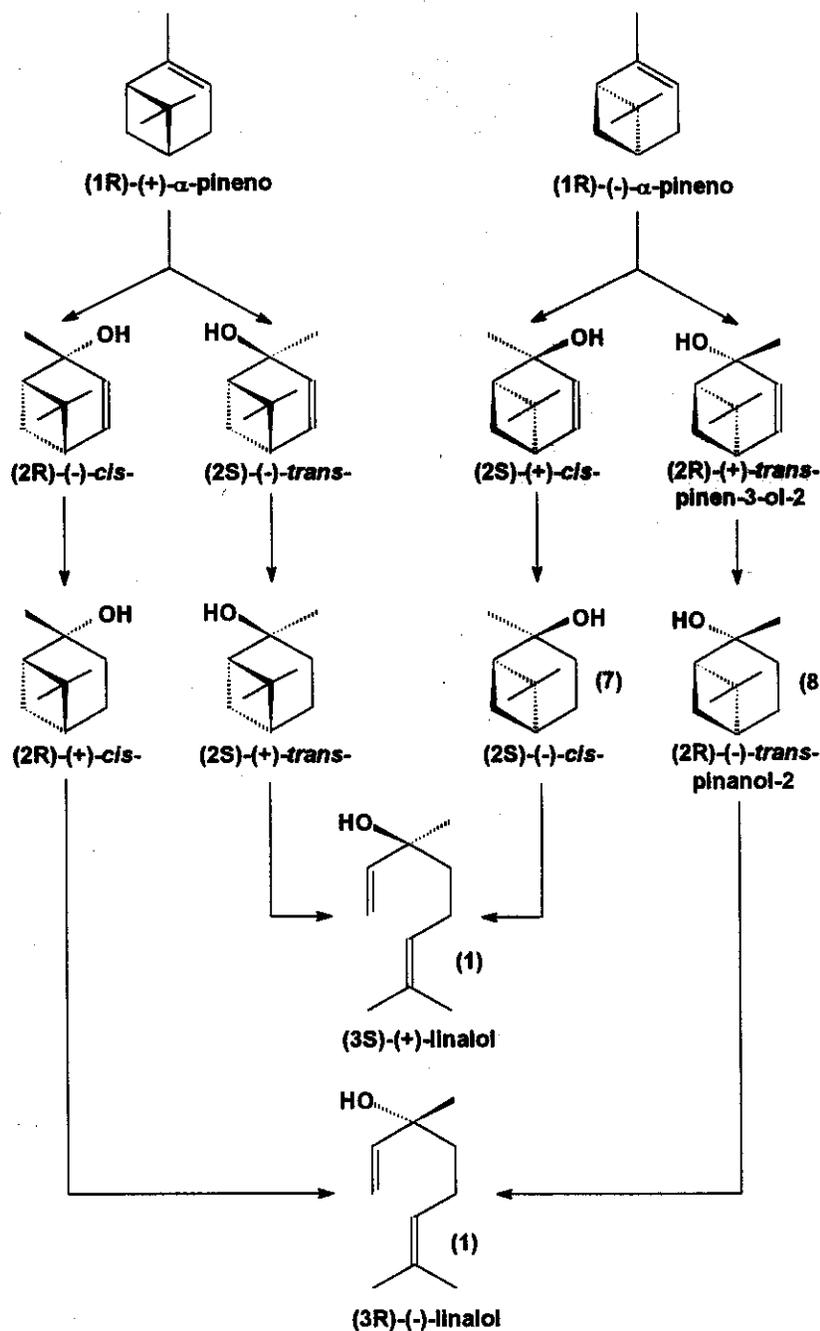
Em estudos da pirólise de **7** e **8**, realizados por Ohloff e Klein [32], foram identificados dentre os produtos reacionais, o composto **15**, uma metilcetona, e álcoois não identificados, além do produto majoritário, **1**. A seguir, Coxon [27] identificou a estrutura da metilcetona como sendo 5,7-dimetil-oct-6-en-2-ona, e os álcoois como isômeros dos compostos **31** e **32**. Entretanto, no trabalho aqui relatado, não houve a formação de cetonas acíclicas, e foram identificados somente as cetonas com estruturas bicíclicas **30** e **33**. No esquema 29 está demonstrada uma proposta para o mecanismo de formação dos produtos **30** e **33**.



Esquema 29: Mecanismo proposto para a formação dos compostos **30** e **33**.

4.3.2 Configuração absoluta dos linalóis

Em estudos da configuração absoluta de 1 [32] constatou-se que tanto o (3S)-(+)-linalol como o (3R)-(-)-linalol podem ser formados através da pirólise dos dois pares de diastereoisômeros do pinanol (esquema 30).



Esquema 30: Configuração absoluta dos linalóis [32].

Como as reações de oxidação catalítica e não catalítica envolvem um mecanismo radicalar, houve a criação de um novo centro assimétrico, sem controle estereoquímico, que levou à formação de (2S)-(-)-*cis*-pinanol-2 e (2R)-(-)-*trans*-pinanol-2, já que os materiais de partida da síntese de 1 foram (1R)-(-)- α -pineno e (1R)-(-)- β -pineno. Não houve formação de radicais nos outros dois carbonos assimétricos (são pouco reativos por serem cabeça-de-ponte). Dessa forma, a configuração do anel de quatro membros foi mantida, e não houve a formação do par de diastereoisômeros (2R)-(+)-*cis*-pinanol-2 e (2S)-(+)-*trans*-pinanol-2. Assim, são formados os dois enantiômeros de 1: (3S)-(+)-linalol e (3R)-(-)-linalol. No entanto, o produto da pirólise deve apresentar um excesso enantiomérico do isômero (3S)-(+)-linalol, já que o material de partida para esta reação era composto por 7 e 8, com uma razão molar de 4:1, respectivamente. Por outro lado, não é possível confirmar esse excesso enantiomérico, pois não foram feitas medidas de atividade ótica.

4.3.3 Rearranjo térmico dos pinanos

Um cromatograma referente à reação de pirólise de **4** e **5** é mostrado na figura 9.

1	isocitroneleno(34)	5	<i>trans</i> -pinano (5)
2	<i>o</i> -ment-8-eno (35)	6	<i>cis</i> -pinano (4)
3	3,7-dimetil-1,6-octadieno (36)	7	não identificado
4	1,2-dimetil-3-isopropenil-ciclopentano (37)	8	4-isopropenil-1-metil-cicloexano (38)

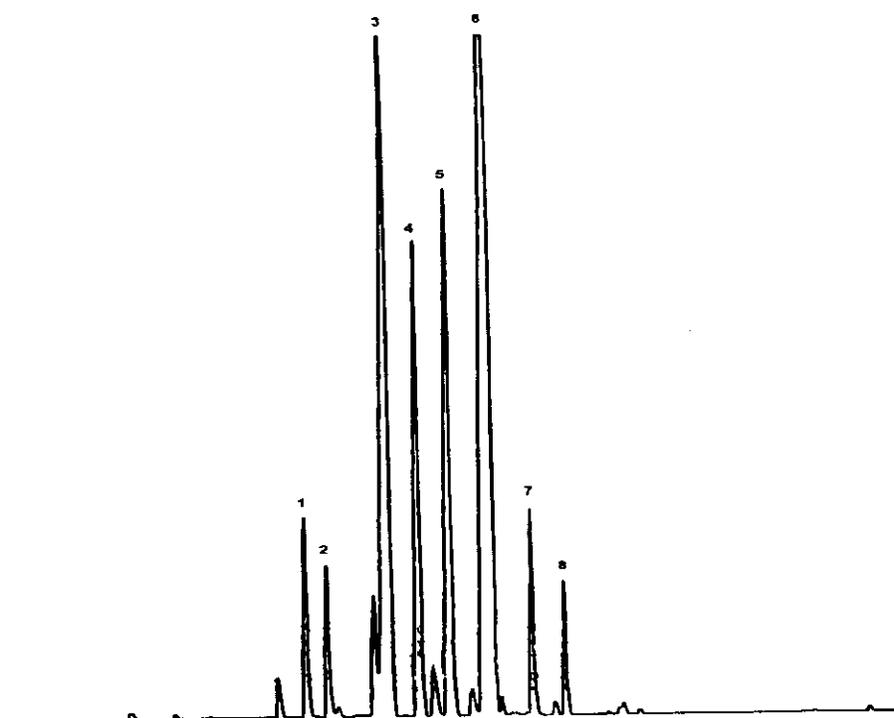


Figura 9: Cromatograma referente à reação de pirólise dos pinanos.

A reação de pirólise dos pinanos foi feita a partir de uma mistura composta por 85% e 15% de **4** e **5**, respectivamente. As porcentagens dos produtos obtidos estão listados na tabela 13; foi obtida uma conversão de pinanos de 50,5%.

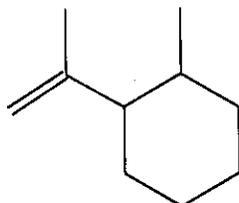
Tabela 13. Porcentagem de produtos obtidos na reação de pirólise de 4 e 5.

produtos	34	35	36	37	38	outros
seletividade (%)	8	6	45	21	4	16



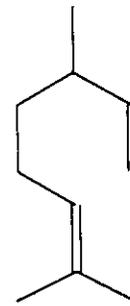
(34)

isocitroneleno



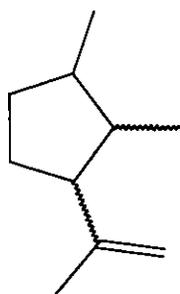
(35)

o-ment-8-eno



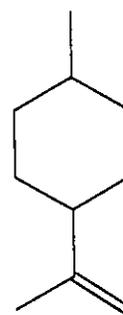
(36)

3,7-dimetil-1,6-octadien



(37)

1,2-dimetil-3-isopropenil-ciclopentano

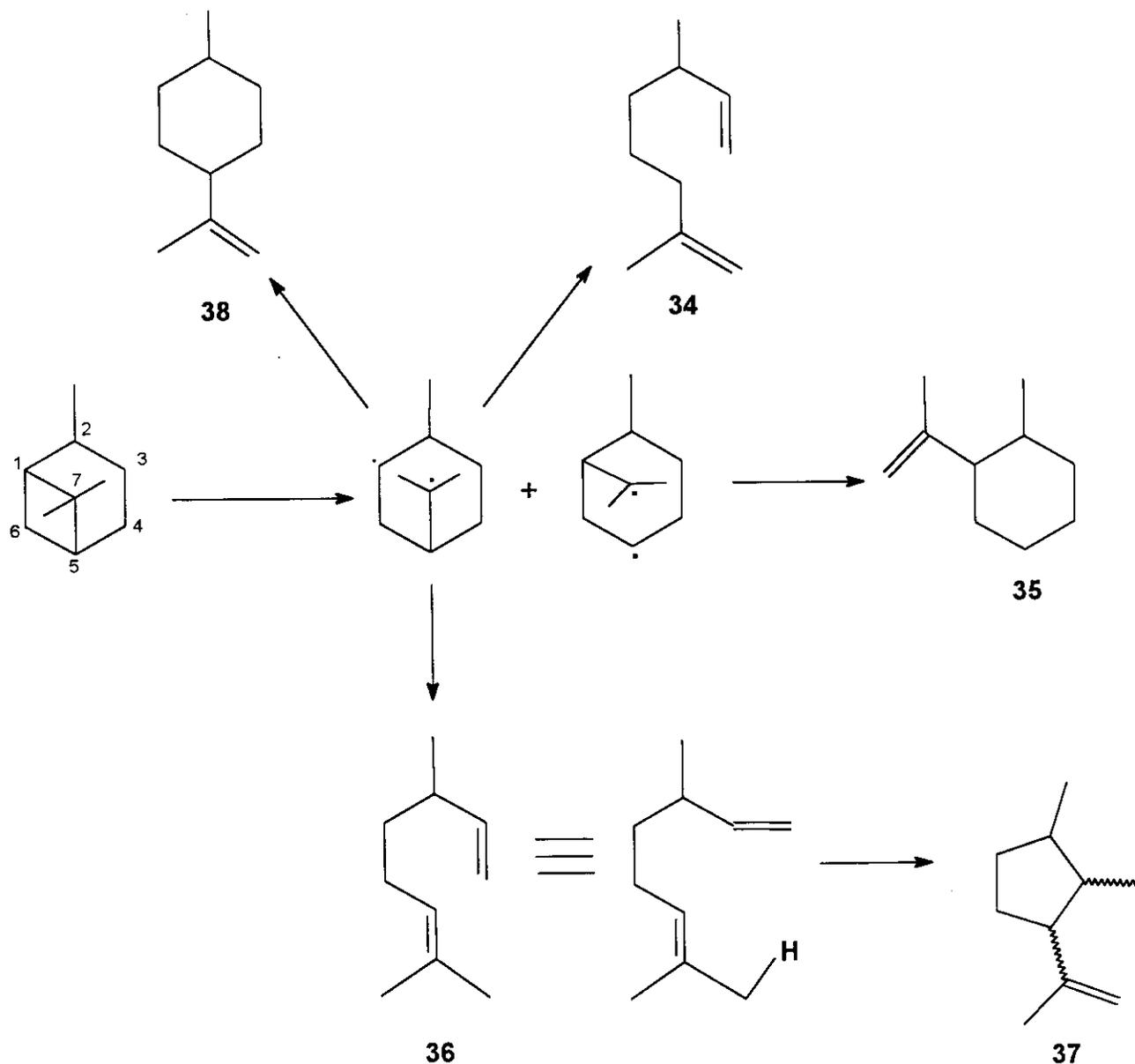


(38)

4-isopropenil-1-metil-ciclohexan

O rearranjo térmico dos pinanos forma, majoritariamente, 3,7-dimetil-1,6-octadieno (36). No entanto, como a identificação foi feita apenas por espectrometria de massas, não é possível distinguir a estereoquímica deste e dos demais produtos de pirólise e, conseqüentemente, o mecanismo predominante nesta reação. Por outro lado, a maioria das sugestões de mecanismos operantes em sistemas análogos, diz respeito aos mecanismos radicalares [21a].

A formação dos produtos do rearranjo térmico dos pinanos, seguindo um mecanismo radicalar, é esquematizada no esquema 31.



Esquema 31: Mecanismo de formação dos produtos da reação de pirólise dos pinanos.

A quebra da ligação 1,7- ou 5,7- é favorecida pela formação de um radical terciário estável. A partir da quebra destas ligações podem se originar produtos cíclicos e acíclicos; no entanto, como a metila influencia na direção da quebra, prevalecem os produtos derivados da quebra da ligação 1,7-. Por outro lado, apesar desta metila (em C-2)

influenciar a direção da quebra, ela não tem grande influência para a estabilização de radicais, e se formam produtos derivados de abertura de anel como isocitroneleno (**34**), **36**, e 1,2-dimetil-3-isopropenil-ciclopentano (**37**). Como a isomerização de ligações duplas são processos comuns em reações de pirólise, o composto **36** poderia ter se formado a partir da isomerização do composto **34**; a isomerização de uma ligação terminal para uma ligação interna levaria à formação de um composto termodinamicamente mais favorável. No entanto, como houve somente a isomerização de uma das ligações duplas do composto **34**, o composto **36** deve ser formado diretamente a partir do dirradical gerado pela quebra da ligação 1,7.

A conversão de **36** para **37** é um exemplo de um processo permitido por simetria [$\pi^2s + \pi^2s + \sigma^2s$], comumente conhecido como uma reação do tipo 'ene'. Há várias evidências para a existência de um mecanismo concertado para a reação 'ene' [53]. Uma menor formação de **37** poderia ser verificada se a reação tivesse sido realizada em temperaturas menores ou com a redução do tempo de contato da amostra ($TC = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ smol}^{-1}$, vide item 4.3.4). Devido ao efeito direcionador da metila, obtiveram-se seletividades tão baixas quanto 6% para a formação de o-ment-8-eno (**35**), derivado da quebra da ligação 5,7.

Como as reações de pirólise dos pinanóis e dos pinanos foram conduzidas sob as mesmas condições, produtos derivados de reações do tipo 'ene' foram formados em proporções similares, pois estas reações são governadas, principalmente, pela temperatura e pelo tempo de contato da amostra no leito de pirólise. Da mesma forma, produtos derivados de abertura de anel (produto **1**, no caso da reação com pinanóis, e os produtos **34** e **36**, no caso da reação com os pinanos), também se formaram em proporções similares, compreendendo um pouco mais que 50% da porcentagem dos produtos formados.

Por outro lado, não houve formação de derivados de o-mentano na pirólise dos pinanóis, provavelmente devido a efeitos eletrônicos, visto que na quebra 1,7- pode haver a possibilidade de conjugação do radical com o oxigênio da hidroxila. No caso dos pinanos, não existe essa possibilidade, e há a formação de **35**.

Finalmente, produtos com estruturas semelhantes a **30** e **33**, obtidos na pirólise dos pinanóis, não foram identificados dentre os produtos de pirólise dos pinanos, demonstrando a influência da hidroxila nos modos de fragmentação de derivados de pinenos.

4.3.4 Tempo de contato da amostra

Tempo de contato da amostra, em um sistema de pirólise, é o tempo que cada mol da amostra a ser pirolisada, fica em contato com a zona quente do forno. A estimativa desse tempo no leito de pirólise é complicada para sistemas que trabalham com pressões acima de 0,1 mm Hg. Dessa forma, utilizou-se uma aproximação simples, baseada em um número de moles n da amostra, a uma pressão P (mm Hg), uma temperatura T do leito de pirólise, e um tempo de residência t , dentro do leito de volume V (L). Encontra-se o valor do tempo de contato empregando-se a seguinte relação [21a].

$$\text{Tempo de contato (TC)} = \frac{273}{T} \times \frac{V}{22,4} \times \frac{P}{760} \times \frac{t}{n} \quad 1$$

Fórmula 1: Cálculo de tempo de contato [21b].

No cálculo do tempo de residência da amostra, dentro do leito de pirólise, desconsideraram-se as mudanças de densidade do gás de arraste nas diferentes temperaturas do sistema. A partir do fluxo total (F), calculou-se a velocidade linear do gás, (V_L), considerando somente a área (A) da secção transversal do leito, sendo que:

$$V_L = \frac{F}{A} \quad 2$$

Assim, com $F = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; $A = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, obtêm-se $V_L = 1,86 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$. Dessa forma, pode-se calcular o tempo de residência da amostra dentro do leito de pirólise, da seguinte forma:

$$t = \frac{S}{V_L} \quad 3$$

(S) sendo o comprimento do leito, de valor igual a 0,5 m, obtêm-se $t = 27 \text{ s}$.

Considerando que $n = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$, $P = 0,76 \text{ mm Hg}$, $T = 873 \text{ K}$, e $V = 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, obtem-se o tempo de contato para esse sistema:

$$TC = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ smol}^{-1}$$

O valor do tempo de contato calculado através dessa fórmula é dito aparente, e apresenta diferenças em relação aos valores calculados através de métodos mais precisos. Em experimentos realizados por Coxon na pirólise de pinanol, obtêve-se 44 % de **1**, e 35% de produtos isoméricos de **38** e **37**, com um tempo de contato de $0,1 \text{ smol}^{-1}$ [21a]. Dessa forma, fica claro que a redução do tempo de contato da amostra, no leito de pirólise, aumenta a seletividade para a formação de **1**, como uma consequência da redução das reações consecutivas do tipo 'ene'.

Conclusões

5

Foi aumentada a seletividade para a formação do composto **4**, pois este é mais reativo que **5** em reações de oxidação. Obtêm-se maiores seletividades para a formação de **4** quando a reação de hidrogenação é realizada sob pressão; por outro lado, um aumento da temperatura, mesmo quando a reação é realizada sob pressão, favorece a formação do isômero **5**.

A distribuição dos produtos da oxidação catalítica e não catalítica é a mesma, no entanto, obtêm-se uma maior seletividade para a formação de **7** e **8** quando a reação é realizada na presença de catalisador. A formação de **7** é predominante em relação a **8**, provavelmente, devido à maior facilidade de ataque do oxigênio molecular pelo lado menos impedido da molécula.

A autooxidação para a obtenção de **7** e **8** não pode ser conduzida em meio ácido e/ou na presença de anidrido acético pois, nestas condições, ocorrem rearranjos na estrutura dos substratos, levando à formação de produtos de sobreoxidação e acetilação. Por outro lado, a seletividade para **7** e **8** pode ser aumentada se as reações de oxidação forem conduzidas em temperaturas não superiores a 100°C. Foram obtidas boas seletividades para **7** e **8** com altas conversões do substrato, ao contrário de valores típicos de conversão observados para processos de oxidação seletiva de cicloexano (4%). No entanto, as reações têm que ser realizadas com conversões de até 20%, para que não ocorra sobreoxidação dos produtos inicialmente formados.

A disponibilidade de oxigênio é determinante na distribuição dos produtos. Utilizando-se solventes como clorobenzeno, no qual oxigênio molecular é mais solúvel, há a formação predominante de **7** e **8**. Por outro lado, com o uso de pinanos como solvente, e baixos fluxos de oxigênio, os produtos majoritários passam a ser resultantes de rearranjos do substrato e não da interação com oxigênio, tanto no caso da oxidação catalítica como na não-catalítica.

Na reação de pirólise de **7** e **8**, foi obtido o produto desejado **1**, com seletividade maior que 50%, e produtos provenientes de seu rearranjo, através de reações do tipo 'ene'. Da mesma forma, a reação de pirólise de **4** e **5** leva à formação de produtos com estruturas semelhantes àsquelas obtidas na pirólise dos pinanóis; no entanto, a hidroxila

presente na molécula dos pinanóis faz com que predomine a quebra da ligação 1,7-, não levando à formação de produtos com esqueletos de *o*-mentano.

O processo catalítico se mostra viável industrialmente, pois a partir de substratos não puros, obtêm-se boas conversões e seletividades para os produtos de interesse.

Bibliografia

6

Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (Alemanha), 1988, vol. A 11, pp. 141-250.

K. Bauer, D. Garbe, *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (Alemanha), 1985, pp. 15-34.

P. Winterhalter, D. Katzenberger e P. Schreier, *Phytochem.*, **25** (1986) 1347.

A. Corma, M. Iglesias e F. Sánchez, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1635.

D. Singh, M.S. Siddiqui e S. Sharma, *J. Econ. Entomol.*, **82** (1989) 727.

P.J. Rice e J.R. Coats, *J. Econ. Entomol.*, **87** (1994) 1172.

R. Tsao e J.R. Coats, *CHEMTECH* (1995) 23.

H. Pasedach, M. Seefelder, patente britânica 848,931 para BASF (1960), CA. 55: 12298g.

R. Marbet, G. Saucy, patente belga 634,738 para Hoffmann-La Roche (1964), CA. 62: 3941c.

Y. Tamai, T. Nishida, F. Mori, Y. Omura, e colaboradores, Kuraray, patente alemã 2,356,866 (1974), CA. 81: 77475p.

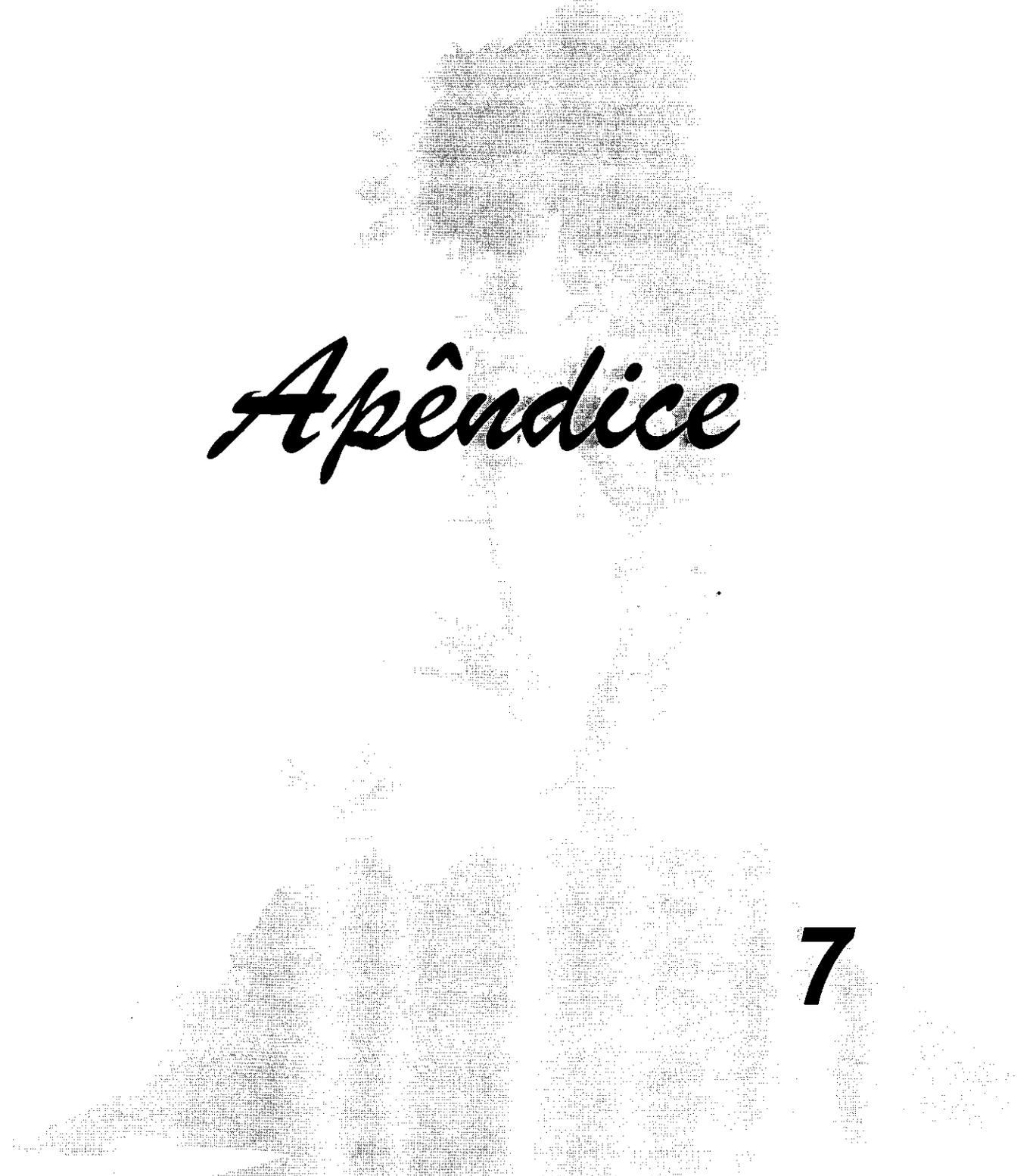
H. Pasedach, W. Hoffmann, W. Himmele, patente alemã 1,643,710 para BASF (1967), CA. 75: 63112g.

R.H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **85** (1985) 245.

- 13 G.W. Parshall, S.T. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2nd ed., Wiley, New York, 1992, pp. 237-264.
- 14 A. Onopchenko e J.G.D. Schulz, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 3729.
- 15 R.A. Sheldon e J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981, a) pp. 173-174; b) pp. 340-349.
- 16 Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (Alemanha), 1988, vol. A 18, pp. 280-293.
- 17 I.V. Zakharov e Yu.V. Kumpan, *Kin. and Catal.*(official English translation), **34** (1993) 922.
- 18 R.T. Morrison e R.N. Boyd, *Organic Chemistry*, 5th ed., Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1987, pp. 1141-1160.
- 19 F.A. Carey, *Advanced Organic Chemistry; part A: Structure and Mechanisms*, 3th Ed., Plenum, New York, 1993, pp. 625-640.
- 20 J.E. Baldwin e P.W. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 7192.
- 21 R.F.C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, Organic Chemistry, vol. 41, Academic, New York, 1980, a) pp. 247-281; b) pp. 21-43
- 22 C. Filliatre e R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **10** (1968) 4141.
- 23 G.A. Schimidt e G.S. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 445.
- 24 J.C. Braun, patente francesa 1,328,113 para Studiengesellschaft Kohle (1961) CA. 60: 571d.

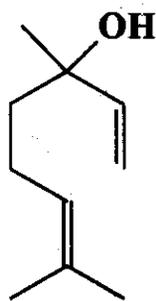
- 25 W. Ester e A. Sommer, patente americana 3,259,661 (1966) para W. Ester e A. Sommer, CA. 57: 1190e.
- 26 W. Cocker, P.V.R. Shannon e P.A. Staniland, *J. Chem. Soc. C* (1966) 41.
- 27 J.M. Coxon, R.P. Garland e M.P. Hartshorn, *Aust. J. Chem.*, **24** (1972) 353.
- 28 A.R. Vogel, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed., Longman Scientific Technical, New York, 1991, pp. 150-151.
- 29 F.J. Luna de Oliveira, M. Wallau e U. Schuchardt, Livro de Resumos da 18^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú (1995) QI-182
- 30 T. Brose, W. Pritzkow e G. Thomas, *J. Prakt. Chem.*, **334** (1992) 403.
- 31 J.D. Chen, J. Dakka e R.A. Sheldon, *Appl. Catal. A: General*, **108** (1994) L1-L6.
- 32 G. Ohloff e E. Klein, *Tetrahedron*, **18** (1962) 37.
- 33 M.S. Newman, B. Underwood e M. Renoll, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949) 3362.
- 34 W. Hückel e E. Gelchsheimer, *Liebigs Ann. Chim.*, **645** (1959) 12.
- 35 S.R. Jones e J.M. Mellon, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1977) 511.
- 36 A. Onopchenko e J.G.D. Schulz, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 909.
- 37 J. Hanotier, Ph. Camerman, M. Hanotier-Bridoux e P. de Radzitzky, *J. Chem. Soc. Perkin II* (1972) 2247.
- 38 A.S. Hay e H.S. Blanchard, *Can. J. Chem.*, **43** (1965) 1306.
- 39 M.B. Smith, *Organic Synthesis*, McGraw-Hill Int., Cingapura, 1994, pp. 423.
- 40 S. Mitsui, Y. Yamashita, M. Kaminaga e Y. Senda, *Tetrahedron*, **29** (1973) 1531.

-
- 41 S. Nishimura, H. Sakamoto e T. Ozawa, *Chem. Lett.* (1973) 855.
- 42 G.N. Valkanas, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 1179.
- 43 D.T. Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (Inglaterra), 1991.
- 44 D.V. Banthorpe e D. Whittaker, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **20** (1966) 373.
- 45 G. Lauterbach, *J. prakt. Chem.*, **336** (1994) 83.
- 46 J.D. Chen, *Liquid Phase Oxidations over Chromium- and Related Metal-Substituted Molecular Sieve Catalysts*, Tese de Doutorado, Delft University of Technology, 1995.
- 47 W. D. Burrows e R.H. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 245.
- 48 M.L. Patitucci, V.F. Veiga Jr., A.C. Pinto, M.G.B. Zoghbi e J.R.A. Silva, *Quím. Nova*, **18** (1995) 262.
- 49 R.L. Ambrósio, D. Mandelli, C.H. Collins e U.F. Schuchardt, Anais do 7º Seminário Brasileiro de Catálise, IBP, Rio de Janeiro, 1993, vol. 2, pp. 460-469.
- 50 M.F.T. Gomes, T.S. Ribeiro, M.V.C. Pereira e O.A.C. Antunes, Anais do 7º Seminário Brasileiro de Catálise, IBP, Rio de Janeiro, 1993, vol. 2, pp. 65-72.
- 51 W.F. Herman, *Chemistry of the Monoterpenes*, vol. 11a, Marcel Dekker, New York, 1985, p. 1001.
- 52 J.M. Coxon, R.P. Garland e M.P. Hartshorn, *Aust. J. Chem.*, **25** (1972) 2409.
- 53 H.M.R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8** (1969) 556.

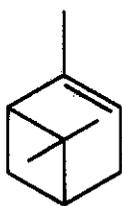


Apêndice

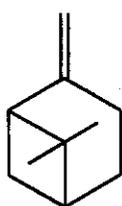
7



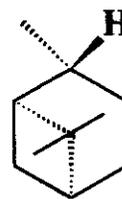
(1)
linalol



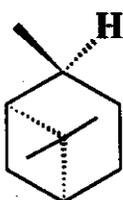
(2)
 α -pineno



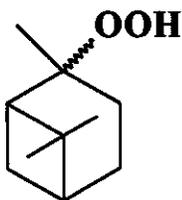
(3)
 β -pineno



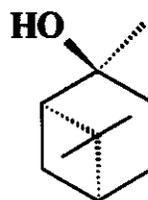
(4)
cis-pinano



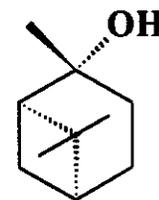
(5)
trans-pinano



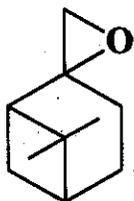
(6)
hidroperóxido
de pinano



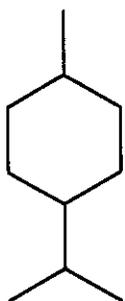
(7)
cis-pinanol



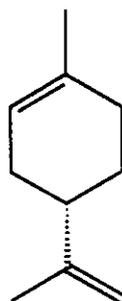
(8)
trans-pinanol



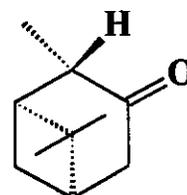
(9)
epóxido do
 β -pineno



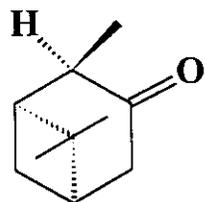
(10)
p-mentano



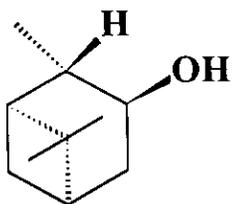
(11)
limoneno



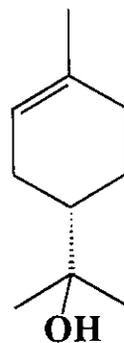
(12)
isopinocanfenona



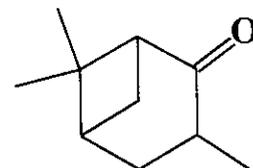
(13)
pinocanfenona



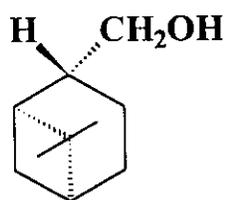
(14)
isopinocanfeol



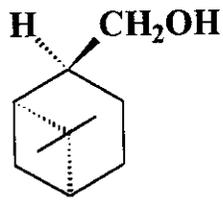
(15)
 α -terpineol



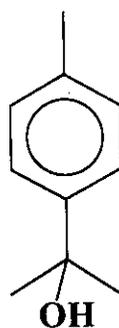
(16)
metil nopinona



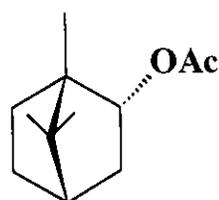
(20)
cis-mirtanol



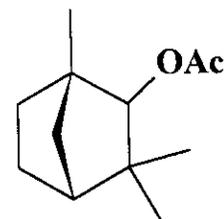
(21)
trans-mirtanol



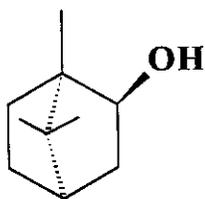
(22)
p-cimen-8-ol



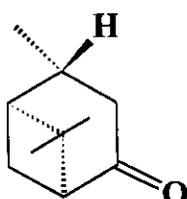
(23)
acetato de
endo bornila



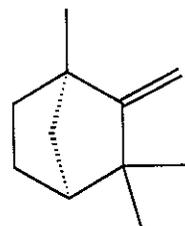
(24)
acetato de
fenchila



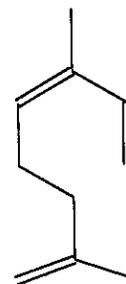
(25)
borneol



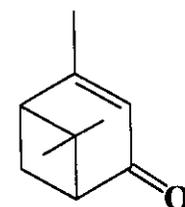
(26)
isoverbenona



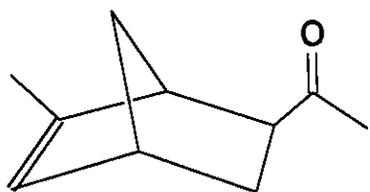
(27)
canfeno



(28)
ocimeno

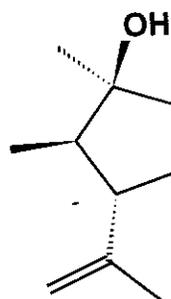


(29)
verbenona



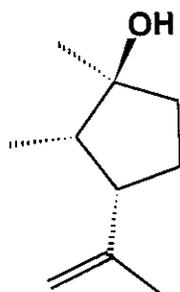
(30)

2-acetil-6-metil-biciclo[2.2.1]hept-5-eno



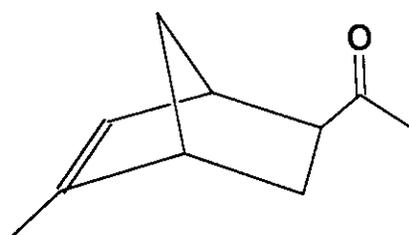
(31)

1(α),2(β)-dimetil-3(α)-isopropenil-ciclopentan-1(β)-ol



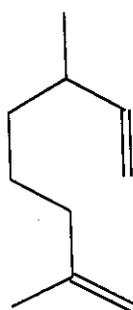
(32)

1(α),2(α)-dimetil-3(α)-isopropenil-ciclopentan-1(β)-ol



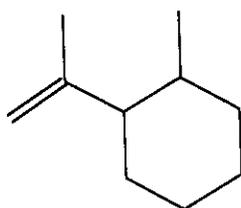
(33)

2-acetil-5-metil-biciclo[2.2.1]hept-5-eno



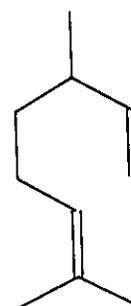
(34)

isocitroneleno



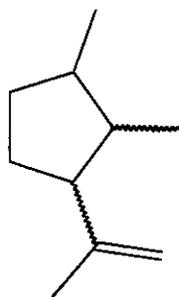
(35)

o-ment-8-eno



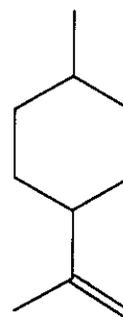
(36)

3,7-dimetil-1,6-octadieno



(37)

1,2-dimetil-3-isopropenil-ciclopentano



(38)

4-isopropenil-1-metil-ciclohexano