

ALDINO NETO VENANCIO

**ACETALIZAÇÃO DO β -CITRONELAL CATALISADA POR SAIS DE METAIS DE
TRANSIÇÃO E HETEROPOLIÁCIDOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação Multicêntrico em Química de Minas
Gerais, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Márcio José da Silva

VIÇOSA MINAS GERAIS – 2024

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

V448a Venancio, Aldino Neto, 1990-
2024 Acetalização do α -citronelal catalisada por sais de metais de
transição e heteropoliácidos / Aldino Neto Venancio. – Viçosa,
MG, 2024.

1 tese eletrônica (88 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Márcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.287>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Essencias e óleos essenciais - Síntese. 2. Metais de
transição. 3. Heteropoliácidos. 4. Terpenos. I. Silva, Márcio José
da, 1965-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-Graduação em Química de Minas
Gerais. III. Título.

CDD 22. ed. 547.637


ALDINO NETO VENANCIO

ACETALIZAÇÃO DO β -CITRONELAL CATALISADA POR SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO E HETEROPOLIÁCIDOS

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.


APROVADA: 17 de abril de 2024.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 **ALDINO NETO VENANCIO**
Data: 02/08/2024 14:39:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Aldino Neto Venancio

Autor

Documento assinado digitalmente
 **MARCIO JOSE DA SILVA**
Data: 02/08/2024 14:51:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Márcio José da Silva
Orientador

AGRADECIMENTOS

A minha família, minha mãe, tia e minha irmã por sempre estarem ao meu lado me apoiando nos momentos mais difíceis. Sem vocês não teria caminhado nessa estrada, muito obrigado.

Ao meu orientador Márcio José da Silva pelos ensinamentos e apoio. Foi uma enorme honra poder trabalhar e conviver com você ao longo desses anos. Muito obrigado por tudo!

A Luciana e Luciano pelo apoio e por disponibilizarem o laboratório de Fitoquímica e Catálise do IFES-Campus de Alegre.

A Armanda Aparecida Júlio pela ajuda e ensinamentos, muito obrigado pelo apoio e ajuda e disponibilidade.

Ao Cláudio que me ajudou com as sínteses dos catalisadores, muito obrigado pelos ensinamentos e disponibilidade.

Ao Gustavo e a Maria que sempre me ajudaram com as reações, muito obrigado pelo seu apoio.

A todos os alunos do laboratório de Fitoquímica e Catálise do IFES-Campus de Alegre e a todos os alunos do LABCAT UFV.

A Universidade Federal de Viçosa, ao Instituto Federal de Ciências e Tecnologia do Espírito Santo – Campus de Alegre e a Universidade Federal do Espírito Santo – Campus de Alegre, muito obrigado pelo apoio e estrutura para realização da pesquisa.

A FUNAPE e o Consórcio Pesquisa Café, CAPES, CNPQ, FAPEMIG, FAPES pelo apoio financeiro para realização da pesquisa.

RESUMO

VENANCIO, Aldino Neto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Abril, 2024. **Acetalização do β -Citronelal Catalisada por Sais de Metais de Transição e Heteropoliácidos.** Orientador: Márcio José da Silva.

Óleos essenciais são uma importante fonte de compostos renováveis, dentre os quais destacam-se os terpenos. Eles têm importantes propriedades como aroma agradável e são usados como aromatizante de alimentos, fragrâncias, fitossanitários e perfumes. Devido a sua estrutura altamente funcionalizável eles têm sido usados como intermediários de fármacos, agroquímicos e derivados de química fina. Vários processos catalíticos têm sido desenvolvidos visando converter terpenos nestes produtos de interesse. Dentre os inúmeros catalisadores usados, merecem destaque os metais de transição, na forma de sais, óxidos ou complexos. Particularmente, sais de metais de transição podem catalisar tanto as transformações ácidas quanto as de oxirredução. Uma outra classe de catalisadores que têm ganhado destaque são os heteropoliácidos do tipo Keggin (HPAs). Estes polioxometalatos são clusters sólidos de óxidos metálicos (geralmente W ou Mo) que apresentam forte acidez de Brønsted. Devido à sua baixa área superficial, eles têm sido usados em materiais de maior área. Por outro lado, sendo solúveis em solventes polares podem ser usados em fase homogênea. Uma opção tem sido a substituição dos prótons H^+ dos HPAs por cátions com raios maiores que $> 1,3$ Angstroms, tornando-os catalisadores heterogêneos. Uma outra estratégia usada para aumentar a eficiência dos HPAs é substituir os cátions de W^{6+} ou Mo^{6+} por cátions também ácidos de Lewis como Nb^{5+} ou V^{5+} . Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar duas classes distintas de compostos de metais de transição como catalisadores: (i) sais de metais de transição e (ii) derivados do ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) dopados com cátions Nb^{5+} . Os sais de metais foram avaliados como catalisadores nas reações de acetalização do β -citronelal. Dentre os sais de metais avaliados nessa reação, o $FeCl_3$ foi o mais ativo e seletivo convertendo virtualmente todo o β -citronelal para acetal após 2 h de reação a temperatura ambiente. Por fim, foram sintetizados HPAs ($H_{3+n}PMo_{12-n}Nb_nO_{40}$; $n = 0-3$) e também avaliados na acetalização do β -citronelal. O efeito da quantidade de nióbio no catalisador foi avaliado. Dentre os ácidos, o $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ foi o mais ativo e seletivo catalisador. Efeitos das principais variáveis de reação foram também avaliados. O $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ atingiu conversões e seletividades para o acetal superiores a 90%. O $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ também se mostrou efetivo na acetalização de outros aldeídos com diferentes estruturas. O dimetil acetal do β -citronelal foi purificado e espectroscopicamente caracterizado.

Os demais acetais foram identificados por análises de cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas.

Palavras-chave: Acetalização. Metais de transição. Heteropoliácidos. Terpenos.

ABSTRACT

VENANCIO, Aldino Neto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, April, 2024. **Acetalization of β -Citronellal Catalyzed by Transition Metal Salts and Heteropolyacids.** Advisor: Márcio José da Silva.

Essential oils are an important source of renewable compounds, among which terpenes stand out. They have important properties such as a pleasant aroma and are used as a flavoring agent for foods, fragrances, phytosanitary products and perfumes. Due to their highly functionalizable structure, they have been used as intermediates for pharmaceuticals, agrochemicals and fine chemical derivatives. Several catalytic processes have been developed to convert terpenes into these products of interest. Among the numerous catalysts used, transition metals deserve to be highlighted, in the form of salts, oxides or complexes. Particularly, transition metal salts can catalyze both acidic and redox transformations. Another class of catalysts that has gained prominence are Keggin-type heteropolyacids (HPAs). These polyoxometalates are solid clusters of metal oxides (generally W or Mo) that exhibit strong Brønsted acidity. Due to their low surface area, they have been used on larger area materials. On the other hand, being soluble in polar solvents, they can be used in a homogeneous phase. One option has been to replace the H^+ protons of HPAs with cations with radii greater than > 1.3 Angstroms, making them heterogeneous catalysts. Another strategy used to increase the efficiency of HPAs is to replace W^{6+} or Mo^{6+} cations with Lewis acid cations such as Nb^{5+} or V^{5+} . Therefore, this work aimed to evaluate two distinct classes of transition metal compounds as catalysts: (i) transition metal salts and (ii) phosphomolybdic acid derivatives ($H_3PMO_{12}O_{40}$) doped with Nb^{5+} cations. Metal salts were evaluated as catalysts in the acetalization reactions of β -citronellal. Among the metal salts evaluated in this reaction, $FeCl_3$ was the most active and selective, converting virtually all β -citronellal to acetal after 2 h of reaction at room temperature. Finally, HPAs ($H_{3+n}PMO_{12-n}Nb_nO_{40}$; $n = 0-3$) were synthesized and also evaluated in the acetalization of β -citronellal. The effect of the amount of niobium in the catalyst was evaluated. Among the acids, $H_4PMO_{11}NbO_{40}$ was the most active and selective catalyst. Effects of the main reaction variables were also evaluated. $H_4PMO_{11}NbO_{40}$ achieved conversions and selectivities for acetal greater than 90%. $H_4PMO_{11}NbO_{40}$ was also effective in the acetalization of other aldehydes with different structures. β -Citronellal dimethyl acetal was purified and spectroscopically characterized. The remaining acetals were identified by gas chromatography analysis with a mass spectrometry detector.

Keywords: Acetalization. Transition metals. Heteropolyacids. Terpenes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de uma reação catalisada e uma não catalisada	20
Figura 2 – Reações realizadas por catalisadores metálicos	21
Figura 3 – Estrutura molecular dos isômeros do β -citronelal	22
Figura 4 – Esquema de reação de acetalização de aldeídos e cetonas	23
Figura 5 – Esquema da reação de acetalização do β -citronelal catalisada por FeCl_3	27
Figura 6 – Efeito da concentração do catalisador FeCl_3 na conversão em reações de acetalização do β -citronelal	27
Figura 7 – Hidrólise do FeCl_3	28
Figura 8 – Efeito da concentração do catalisador FeCl_3 na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal	29
Figura 9 – Efeito da temperatura na conversão em reações de acetalização do β -citronelal ..	30
Figura 10 – Efeito da temperatura na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal	31
Figura 11 – Efeito da cadeia do álcool na conversão em reações de acetalização do β -citronelal.....	32
Figura 12 – Efeito da cadeia do álcool na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal.....	33
Figura 13 – Efeito do sal de ferro(II) ou ferro(III) na conversão em reações de acetalização do β -citronelal	34
Figura 14 – Efeito do sal de ferro(II) ou ferro(III) na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal	35
Figura 15 – Mecanismo da reação de acetalização catalisada por sais de Fe^{3+} ou H^+	37
Figura 16 – Estrutura do acetal do β -citronelal e as atribuições de ^1H e ^{13}C	38
Figura 17 – Espectro no infravermelho do acetal do β -citronelal	39
Figura 18 – Espectro de RMN de ^1H do acetal do β -citronelal (CDCl_3 , 600 MHz)	40
Figura 19 – Espectro de RMN de ^{13}C do acetal do β -citronelal (CDCl_3 , 150,0 MHz)	41
Figura 20 – Espectro de massas do acetal do β -citronelal (IE, 70 eV).....	41
Figura 21 – Classificação dos polioxometalatos	47
Figura 22 – Estrutura primária do heteropoliácido de Keggin	48
Figura 23 – Mecanismo de catálise por heteropoliácidos	49
Figura 24 – Esquema da síntese dos heteropoliácidos substituídos por nióbio	52
Figura 25 – Espectro de infravermelho dos heteropoliácidos substituídos por nióbio	54
Figura 26 – Difractogramas dos heteropoliácidos substituídos por nióbio	55
Figura 27 – Titulação potenciométrica dos heteropoliácidos substituídos por nióbio	56

Figura 28 – Esquema da reação de acetalização do β -citronelal catalisada por heteropoliácidos	57
Figura 29 – Efeito da substituição do nióbio na conversão em reações de acetalização do β -citronelal	58
Figura 30 – Efeito da substituição do nióbio na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal	59
Figura 31 – Efeito dos ácidos de Brønsted na conversão em reações de acetalização do β -citronelal.....	60
Figura 32 – Efeito dos ácidos de Brønsted na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal	61
Figura 33 – Efeito da concentração do $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ na conversão em reações de acetalização do β -citronelal	62
Figura 34 – Efeito da concentração de $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal	63
Figura 35 – Efeito da temperatura na conversão em reações de acetalização do β -citronelal catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$	64
Figura 36 – Efeito da temperatura na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$	65
Figura 37 – Efeito da cadeia do álcool na conversão em reações de acetalização do β -citronelal catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$	66
Figura 38 – Efeito da cadeia do álcool na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$	67
Figura 39 – Estrutura dos aldeídos escolhidos para serem acetalizados na reação catalisada por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$	68
Figura 40 – Influência na conversão em reações de acetalização de diferentes aldeídos catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$	68
Figura 41 – Influência na conversão e seletividade em reações de acetalização de diferentes aldeídos catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$	69
Figura 42 – Mecanismo de acetalização de aldeídos catalisada por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$	70
Figura 43 – Espectro de massas do produto 3 (acetal do β -citronelal com etanol)	76
Figura 44 – Espectro de massas do produto 4 (acetal do β -citronelal com propan-1-ol)	77
Figura 45 – Espectro de massas do produto 5 (acetal do β -citronelal com butan-1-ol)	78
Figura 46 – Espectro de massas do produto 6 (acetal do β -citronelal com propan-2-ol)	79
Figura 47 – Espectro de massas do produto 7 (acetal do benzaldeído com metanol)	80
Figura 48 – Espectro de massas do produto 8 (acetal do aldeído cumínico com metanol).....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de pH do meio reacional com diferentes concentrações de FeCl_3	28
Tabela 2 – Conversão e seletividade com a variação do pH com diferentes sais de Fe(II) e Fe(III)	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG-DIC – Cromatografia a gás com detector de ionização em chama

CG-EM – Cromatografia a gás com detector de espectroscopia de massas

d – Duplete

DRX – Difração de raios-X

HPA – Heteropoliácido

IV – Infravermelho

IV-TF – Infravermelho com transformada de Fourier

m – Multiplete

m/z – Razão massa carga

ppm – Deslocamento químico

s – Simpleto

t – Tripleto

ΔE_a – Energia de Ativação

ΔG° – Energia de Gibbs

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS	14
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivos específicos.....	16
3. REFERÊNCIAS	17
CAPÍTULO 2: ACETALIZAÇÃO DO β-CITRONELAL CATALISADA POR SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	18
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. CATÁLISE.....	20
2.1. Catálise por Metais de Transição	21
3. β -CITRONELAL.....	22
4. REAÇÕES DE ACETALIZAÇÃO.....	23
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
5.1. Reagentes	24
5.2. Testes Catalíticos	24
5.3. Isolamento dos Produtos	24
5.4. Identificação dos Produtos	25
5.4.1. Cromatografia a Gás com Detector de Ionização em Chama (CG-DIC).....	25
5.4.2. Cromatografia a Gás com Detector de Espectroscopia de Massas (CG-EM).....	25
5.4.3. Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	25
5.4.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	25
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
6.1. Efeito do Cátion Metálico	26
6.2. Efeito da Concentração de Cloreto de Ferro(III) na Reação	26
6.3. Efeito da Temperatura na Reação.....	30
6.4. Efeito da Cadeia do Álcool na Reação	31
6.5. Efeito do Sal de Ferro(II) e Ferro(III) na Reação.....	33
6.6. Mecanismo da Reação	36
6.7. Identificação do Produto.....	37
7. CONCLUSÃO.....	42
8. REFERÊNCIAS	42
CAPÍTULO 3: ACETALIZAÇÃO DO β-CITRONELAL CATALISADO POR HETEROPOLIÁCIDOS SUBSTITUÍDOS POR NIÓBIO.....	45

1. INTRODUÇÃO.....	46
2. POLIOXOMETALATOS	47
2.1. Heteropoliácido de Keggin.....	48
3. TRANSFORMAÇÃO DE TERPENOS POR CATÁLISE DE HETEROPOLIÁCIDOS	49
3.1. Heteropoliácidos Substituídos	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1. Reagentes.....	51
4.2. Síntese dos Heteropoliácidos Substituídos por Nióbio	51
4.3. Caracterização dos Heteropoliácidos Substituídos por Nióbio	52
4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)	52
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX).....	52
4.3.3. Titulação Potenciométrica	53
4.4. Testes Catalíticos.....	53
4.5. Isolamento e Identificação dos Produtos	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1. Caracterização dos Catalisadores Substituídos por Nióbio	53
5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)	53
5.1.2. Difração de Raios-X (DRX).....	55
5.1.3. Titulação Potenciométrica	55
5.2. Resultados dos Testes Catalíticos.....	56
5.3. Efeito da Substituição do Heteropoliácido na Acetalização do β -Citronelal	57
5.4. Efeito da Carga do Próton	59
5.4. Efeito da Concentração do $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ na Acetalização do β -Citronelal.....	61
5.5. Efeito da Temperatura na Acetalização do β -Citronelal	63
5.6. Efeito da Cadeia do Álcool na Acetalização do β -Citronelal.....	65
5.7. Efeito do Aldeído	67
5.8. Mecanismo da Acetalização de Aldeídos Catalisado por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$	70
7. CONCLUSÃO.....	71
8. REFERÊNCIAS	71
APÊNDICES	75
APÊNDICE A – Espectros de Massas	76
APÊNDICE B – Produção Acadêmica.....	82

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

Os compostos encontrados na biomassa são uma interessante matéria prima para diversos setores da indústria química. Dentre os principais derivados de biomassa se destacam os óleos essenciais, os quais são constituídos por uma mistura de inúmeros compostos voláteis, a maioria da classe dos terpenos. Vários terpenos já são usados no setor da indústria química devido ao agradável aroma, sendo que mudanças na estrutura desses compostos podem elevar seu valor e fazer com que eles sejam utilizados no setor de “Química Fina”. Esse setor é responsável por produzir intermediários valiosos, geralmente em pequenas quantidades, para produção de inúmeros produtos, como fármacos, defensivos agrícolas e cosméticos (WARE, 2019; RUBULOTTA; QUADRELLI, 2019).

As transformações químicas dessas moléculas derivadas de biomassa se tornam ainda mais interessantes quando ocorrem em sintonia com os princípios da “Química Verde”. Dentre estes, destacam-se o uso de catalisadores, os quais tendem a reduzir custos dos processos, minimizar seu impacto ambiental e torná-los mais viáveis economicamente. A química verde preconiza que nos processos químicos verdes, menos rejeitos tóxicos sejam produzidos, e uma maior economia atômica seja atingida (ABDUSSALAM-MOHAMMED; ALI; ERRAYES, 2020).

Dentre os catalisadores que podem ser usados para transformação de terpenos estão os sais de metais de transição. Já as reações que podem ser utilizadas se destaca a reação de acetalização de aldeídos. Embora metais de transição como rutênio e ferro têm sido usados como catalisadores de acetalização de diferentes aldeídos, seu uso em reações com aldeídos terpênicos é escasso (DE; GIBBS, 2004; MANSILLA; AFONSO, 2008). Os acetais são muito valiosos para o setor de química fina e podem também ser usados como aditivos de combustíveis (DENICOURT-NOWICKI *et al.*, 2019; KAZIMÍROVÁ; REBROŠ, 2021; SEDGHI *et al.*, 2022).

Um outro grupo de catalisadores que também podem ser utilizados são os heteropoliácidos (HPAs), pertencentes à classe dos polioxometalatos. Estes catalisadores são divididos em subclasses, dentre elas a mais famosa em catálise são os do tipo Keggin ($H_nXM_{12}O_{40}$). Estes compostos possuem como átomos adenda molibdênio ou tungstênio, como heteroátomo central fósforo ou silício (HUTIN *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2019).

A acidez dos HPAs é maior que a dos ácidos de Brønsted convencionais. Outra vantagem dos HPAs é que suas estruturas podem ser alteradas durante a sua síntese, levando a mudanças de suas propriedades físicas e químicas. Devido a esse aspecto, os HPAs são catalisadores muito versáteis (TIMOFEEVA, 2003; ZHANG *et al.*, 2018; DA SILVA; OLIVEIRA, 2018).

Dentro desta perspectiva, este trabalho abordará nos próximos capítulos a transformação de aldeídos terpênicos em acetais com alquil álcoois, usando como catalisadores sais de metais de transição e HPAs dopados com Nb^{5+} ($\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{Nb}_n\text{O}_{40}$; $n= 0-3$).

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo desenvolver rotas catalíticas para conversão de aldeídos naturais em acetais usando como catalisadores sais de metais de transição e heteropoliácidos substituídos por nióbio.

2.1. Objetivos específicos

- Testar os sais de metais de transição na transformação de aldeídos usando β -citronelal como molécula modelo;
- Avaliar o efeito dos principais parâmetros de reação (temperatura, composição do sistema, tempo, natureza do catalisador, dentre outros);
- Sintetizar heteropoliácidos substituídos com nióbio $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{Nb}_n\text{O}_{40}$ ($n = 0,1,2,3$);
- Realizar as análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV), difração de Raios-X e outras técnicas que possam ser úteis para elucidar as propriedades dos catalisadores;
- Determinar a atividade catalítica dos catalisadores dos ácidos $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{Nb}_n\text{O}_{40}$ ($n = 0,1,2,3$) na transformação do β -citronelal em meio homogêneo;
- Avaliar o efeito dos principais parâmetros de reação (temperatura, composição do sistema, tempo, natureza do catalisador, dentre outros);
- Identificar os produtos por análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV), cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

3. REFERÊNCIAS

- ABDUSSALAM-MOHAMMED, W.; ALI, A. Q.; ERRAYES, A. O. Green chemistry: principles, applications, and disadvantages. **Chemical Methodologies**, v. 4, p. 408-423, 2020.
- DA SILVA, M. J.; DE OLIVEIRA, C. M. Catalysis by Keggin heteropolyacid salts. **Current Catalysis**, v. 7, n. 1, p. 26-34, 2018.
- DE, S. K.; GIBBS, R. A. Ruthenium (III) chloride-catalyzed chemoselective synthesis of acetals from aldehydes. **Tetrahedron letters**, v. 45, n. 44, p. 8141-8144, 2004.
- DENICOURT-NOWICKI, A. *et al.* Catalytic oxidation processes for the upgrading of terpenes: State-of-the-art and future trends. **Catalysts**, v. 9, n. 11, p. 893, 2019.
- HUTIN, M. *et al.* 2.10-Polyoxometalates: Synthesis and Structure—From Building Blocks to Emergent Materials. **Comprehensive Inorganic Chemistry II**, p. 241-269, 2013.
- KAZIMÍROVÁ, V.; REBROŠ, M. Production of aldehydes by biocatalysis. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 9, p. 4949, 2021.
- LI, D. *et al.* Recent advances in transition-metal-containing Keggin-type polyoxometalate-based coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 392, p. 49-80, 2019.
- MANSILLA, H.; AFONSO, M. M. Iron (III) Tosylate in the Preparation of Dimethyl and Diethyl Acetals from Ketones and β -Keto Enol Ethers from Cyclic β -Diketones. **Synth. Commun.**, v. 38, n. 15, p. 2607-2618, 2008.
- RUBULOTTA, G.; QUADRELLI, E. A. Terpenes: A valuable family of compounds for the production of fine chemicals. **In: Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier**, 2019. p. 215-229.
- SEDGHI, R. *et al.* Turning biodiesel glycerol into oxygenated fuel additives and their effects on the behavior of internal combustion engines: A comprehensive systematic review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, p. 112805, 2022.
- TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1-2, p. 19-35, 2003.
- WARE, A. Conversion of Terpenes to Chemicals and Related Products. **National Renewable Energy Lab.(NREL)**, Golden, CO (United States), 2019.
- ZHANG, X. *et al.* Catalyzing Cascade Production of Methyl Levulinate from Polysaccharides Using Heteropolyacids H_nPW₁₁MO₃₉ with Brønsted/Lewis Acidic Sites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 165-176, 2018.

CAPÍTULO 2

ACETALIZAÇÃO DO β -CITRONELAL CATALISADA POR SAIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

1. INTRODUÇÃO

As reações de acetalização são usadas na síntese orgânica para proteção de aldeídos em processos de síntese envolvendo muitas etapas. Por outro lado, os acetais são de interesse para a indústria de química fina, sendo usados como aromatizantes, flavorizantes de alimentos, ou como aditivos de combustíveis (WUTS; GREENE, 2006; TRIFOI; AGACHI; PAP, 2016; BAITHY *et al.*, 2022). A reação de acetalização ocorre entre um aldeído e duas moléculas de álcool, levando à formação do acetal e de água. A acetalização é catalisada geralmente por um ácido de Brønsted ou de Lewis, estando sujeitas a variações no equilíbrio; por exemplo, o excesso de água se não for removido pode favorecer a formação dos reagentes (DA SILVA; TEIXEIRA, 2018).

As reações convencionais de acetalização são catalisadas por ácidos inorgânicos como HCl e H₂SO₄, requerendo normalmente grandes quantidades de reagentes, o que gera uma grande quantidade de rejeitos e etapas complexas de purificação dos produtos. Outro problema das reações convencionais são o meio fortemente ácido e corrosivo. Problemas de seletividade, são também um dos desafios das reações convencionais, além disso, nem todos os catalisadores são compatíveis com diferentes aldeídos (ZHAO; JIA; SONG, 2014; DONG; YU; XIE, 2018). Dessa forma, os catalisadores clássicos não são adequados para transformação de aldeídos terpênicos, isso porque essas moléculas possuem grupos funcionais tais como insaturações, hidroxilas, que podem reagir e comprometer a seletividade do processo.

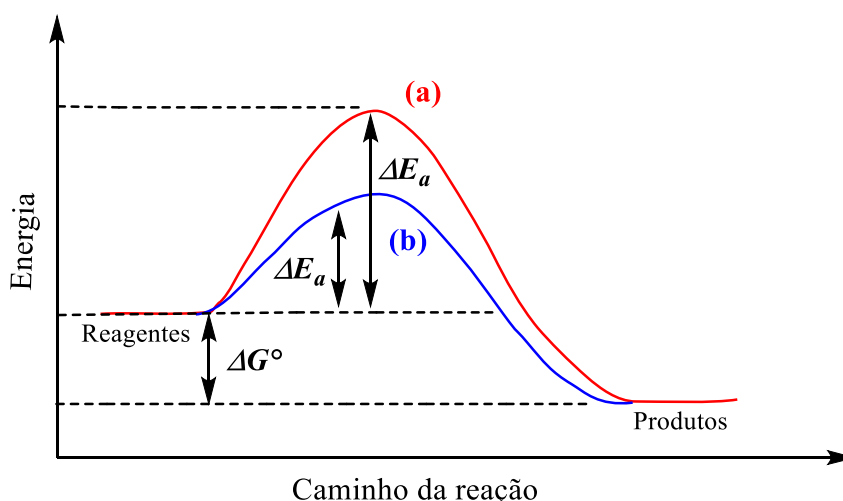
A literatura descreve que alguns metais de transição são usados como catalisadores de acetalização; por exemplo, rutênio(III) e cobalto(II) (DE; GIBBS, 2004; VELUSAMY; PUNNIYAMURTHY, 2004). Entretanto, embora essas reações sejam seletivas e atinjam altos valores de conversões, elas requerem elevadas temperaturas. Isto, no caso dos aldeídos terpênicos, pode comprometer a seletividade dos acetais. Nesse sentido, desenvolver catalisadores que alcancem elevados valores de conversão e de seletividade em temperaturas amenas se torna também desejável.

Um dos catalisadores que tem se mostrado versátil em reações com aldeídos é o cloreto de ferro(III); este simples e barato sal comercial foi usado em reações de alilação de aldeídos, esterificação, além de ser usado em reações de acetalização do glicerol (WATAHIKI; ORIYAMA, 2002; WU; DARCEL, 2009; ZAHER *et al.*, 2017). Isto nos motivou a avaliá-lo como catalisador na acetalização do β-citronelal, um aldeído terpênico valioso, e bastante usado como composto chave em síntese e em produtos de química fina (LENARDAO *et al.*, 2007).

2. CATÁLISE

A catálise é uma forma de oferecer um caminho alternativo para as reações, o qual envolve um menor consumo de energia e que seja também mais rápido. Isto é conseguido pela adição ao meio reacional de uma substância que não é consumida durante o processo, essa substância é chamada de catalisador. O catalisador tem efeito puramente cinético, de maneira que ele não altera a energia de Gibbs da reação, ele apenas faz com que a reação ocorra por uma outra rota com menor energia de ativação (Figura 1, curva b). Durante as etapas da reação o catalisador se liga ao substrato e ocasiona um conjunto de reações, que leva a formação de intermediários de menor energia. Alguns catalisadores além de aumentar a velocidade da reação, também afetam a seletividade dos processos (RODUNER, 2014).

Figura 1 – Esquema de uma reação catalisada e uma não catalisada



Fonte: O autor.

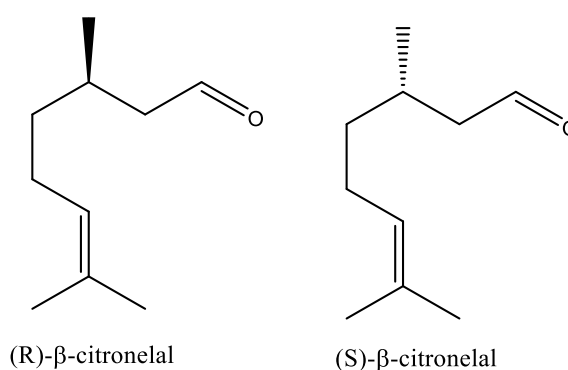
Na catálise homogênea, substrato e catalisador estão na mesma fase, enquanto na heterogênea, estão em fases distintas. Comparativamente à heterogênea, a catálise homogênea apresenta algumas vantagens tais como uma maior seletividade e ocorrer em condições mais amenas de temperatura e pressão. Por outro lado, na catálise heterogênea, como o catalisador e reagentes estão em fases diferentes, a separação dos produtos do meio é mais fácil, além do catalisador poder ser mais facilmente recuperado e reaproveitado (RICHARDSON, 2013). A catálise está presente em grande parte dos processos da indústria química, sendo responsáveis por tornar as reações mais seletivas e com maiores rendimentos.

Alguns sais de metais da família 4 A como o SnCl_2 já foram usados em reações de acetalização do furfural, o qual é um aldeído derivado da biomassa (DA SILVA; TEIXEIRA; NATALINO, 2019). Diversos metais foram também avaliados nas reações de esterificação do benzaldeído tais como o LiNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e AgNO_3 (DA SILVA; DE OLIVEIRA, 2021). Também há relatos do uso de sais de nitrato metálicos na acetalização do glicerol, tais como o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, LiNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, e os sais de sulfato FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (DA SILVA; RODRIGUES; PINHEIRO, 2020).

3. β -CITRONELAL

O β -citronelal é um aldeído monoterpênico, ele possui dois isômeros o R e S (Figura 3), sendo encontrado em óleos essenciais de plantas como *Eucalyptus citriodora*, *Cymbopogon nardus*. Ele é um composto com propriedades antifúngica, antibacteriana e antiviral. O β -citronelal por ser de fácil produção e grande disponibilidade natural tem sido usado na síntese do mentol. O β -citronelal é um importante intermediário em várias sínteses orgânicas para formação de quiralidade (LENARDAO *et al.*, 2007; ARAÚJO-FILHO *et al.*, 2019; KAUR; BHARDWAJ; KAUR, 2021).

Figura 3 – Estrutura molecular dos isômeros do β -citronelal

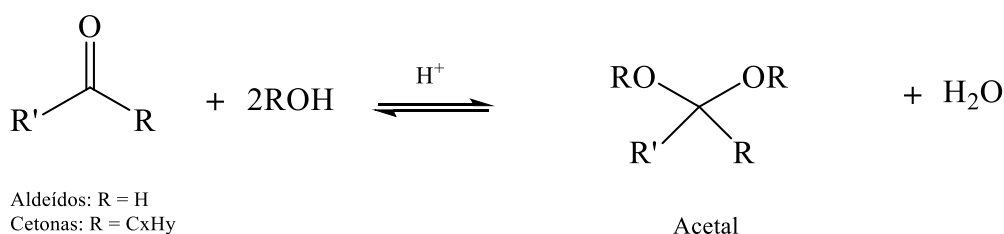


Fonte: O autor.

4. REAÇÕES DE ACETALIZAÇÃO

As reações de acetalização são reações que envolvem um aldeído ou cetona em meio a um álcool geralmente como solvente. Normalmente, é catalisada por um ácido de Brønsted inorgânicos como HCl e H₂SO₄ ou orgânicos como o ácido *p*-toluenossulfônico. Há poucos relatos sobre o uso de ácidos de Lewis nestas reações. A reação é reversível, com excesso de água formado ela pode se deslocar favorecendo os reagentes (Figura 4).

Figura 4 – Esquema de reação de acetalização de aldeídos e cetonas



Fonte: O autor.

Os acetais são usados como grupos protetores de aldeídos e cetonas para as etapas de síntese orgânica, sendo também usados como flavorizantes e aromas, além de serem aditivos de combustíveis.

Essas reações de acetalização clássicas enfrentam sérios problemas com corrosão pelo uso desses ácidos inorgânicos que são corrosivos, usam reagentes em quantidade estequiométrica, e apresentam problemas nas etapas de purificação dos produtos. A reação tem barreiras sérias na questão da seletividade, por exemplo, o tipo de acetal formado depende do substrato, nem todo substrato ocorre a formação do mesmo produto (DONG; YU; XIE, 2018).

Na literatura, apenas o trabalho de Gorla e Venanzi (1990) relata a acetalização do β-citronelal catalisada por metais de transição. Nesse trabalho, a reação ocorre com 0,05 mol% do catalisador Pd(H₂O)₂(Ph₂PCH₂-CH₂PPh₂)](CF₂SO₂)₂ em temperatura ambiente. Para remover a água do meio são adicionados 2 equivalentes de ortoformato de trimetila. O rendimento do acetal do β-citronelal é de 98% com 3 horas de reação (GORLA; VENANZI, 1990).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Reagentes

O β -citronelal usado foi adquirido de fonte comercial (Sigma-Aldrich). Os catalisadores foram adquiridos de fontes comerciais e usados sem nenhum tratamento prévio. O $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e CuCl_2 da marca Dinâmica, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ da Sigma-Aldrich, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_2 da marca Analítica, o $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da marca Neon, CaCl_2 e CoCl_2 da marca Vetek, ZnCl_2 da marca Êxodo. Os solventes usados metanol, etanol, o propan-1-ol, butan-1-ol e propan-2-ol são da Sigma-Aldrich.

5.2. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em um balão de 25,0 mL em uma chapa com banho termostatzado sob agitação magnética constante de 850 rpm. Foram retiradas alíquotas no tempo zero para controle do processo antes da adição do catalisador. Após adição do catalisador, a reação foi iniciada e foi retirada alíquotas periodicamente e acompanhada no cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama (CG-DIC).

5.3. Isolamento dos Produtos

O acetal da reação com metanol foi isolado pelo seguinte processo: após o fim da reação, o solvente foi evaporado em um rotavapor. O óleo resultante foi impregnado com sílica gel 60 usando hexano e diclorometano e submetido a cromatografia em coluna. Após isolamento do produto, o mesmo foi seco e submetido às técnicas de caracterização. Já os acetais formados a partir do etanol, propan-1-ol e butan-1-ol foram separados seguindo o método descrito por Khatik *et al.* (2007) via extração líquido-líquido. Primeiramente, a mistura reacional foi diluída com $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ saturado (10 mL) e extraída com EtOAc (3 vezes de 10 mL). Os extratos de EtOAc combinados foram lavados com água (2 vezes de 10 mL) e depois secos com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4).

5.4. Identificação dos Produtos

5.4.1. Cromatografia a Gás com Detector de Ionização em Chama (CG-DIC)

As reações foram acompanhadas em um cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-2010 Plus) equipado com um detector de ionização em chama (CG-DIC). O cromatógrafo estava equipado com uma coluna RTx-5MS de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. O método usado tinha como temperatura inicial de 80 °C e isoterma de 5 minutos, mantendo rampa a 10 °C/min e temperatura da coluna final em 220 °C com isoterma de 6 minutos. O injetor com temperatura de 250 °C e fluxo de 56,1 mL/min, já a temperatura do detector em 280 °C com 40 cm/min de velocidade linear, a razão de split igual a 1:30 e com nitrogênio (N₂) como o gás de arraste.

5.4.2. Cromatografia a Gás com Detector de Espectrometria de Massas (CG-EM)

As análises de cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (CG-EM) foram realizadas com um cromatógrafo Shimadzu (QP2010- PLUS), o equipamento funcionava por impacto eletrônico a 70 eV. O cromatógrafo estava com uma coluna RTx5MS de 30 m e 0,25 mm de diâmetro. O método utilizado tinha como temperatura inicial de 80 °C, e isoterma por 5 minutos com aquecimento a 10 °C/min, a temperatura final foi de 220 °C e isoterma por 5 minutos. O injetor com temperatura de 250 °C e 30,0 mL/min de fluxo. A razão de split 1:30 e como gás de arraste utilizado foi hélio (He).

5.4.3. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Os espectros obtidos dos acetais na região do infravermelho na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ foi usado o equipamento Varian 660-IR.

5.4.4. Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C

Os produtos submetidos a ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C foram feitos em um equipamento da marca Bruker, modelo DRX-400 Avance. O tetrametilsilano (TMS) foi usado como padrão interno e o clorofórmio deuterado (CDCl₃) (Aldrich) como solvente.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Efeito do Cátion Metálico

O substrato escolhido para os testes foi o β -citronelal. Este aldeído terpênico possui em sua estrutura uma dupla ligação trissubstituída além de um carbono quiral. Com base na literatura, o cloreto de ferro(III) foi o catalisador na acetalização do glicerol, o que motivou a utilizá-lo como catalisador também nesta reação (ZAHER *et al.*, 2017).

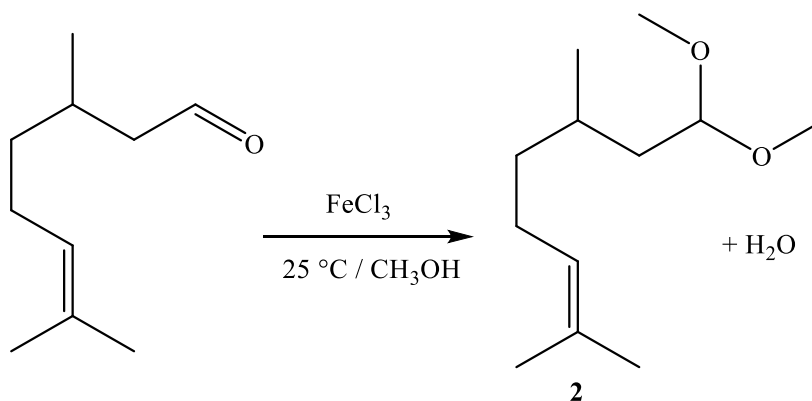
Testamos outros cloretos de metais de Ni(II), Co(II), Cu(II), Ca(II), Zn(II), Mn(II) e Li(I) a temperatura ambiente na reação de acetalização do β -citronelal. Nenhum dos metais testados exibiram atividade catalítica, mesmo com CoCl_2 que no trabalho de Velusamy e Punniyamurthy (2004) foi efetivo em reações de acetalização. Porém, a inatividade do CoCl_2 pode ser explicada pelas diferentes condições de reação empregadas; nos testes que conduzimos com o CoCl_2 a temperatura foi de 25 °C, já no trabalho de Velusamy e Punniyamurthy (2004) as reações foram conduzidas em temperatura de refluxo do metanol.

Outro metal que não mostrou atividade, e que na literatura foi efetivo em acetalizações, foi o Cu(II). No trabalho de Kumar e Chakraborti (2005) o Cu(II) à temperatura ambiente e o metal em forma de complexo $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ catalisou as reações de acetalização. Nesse caso o motivo da inatividade pode ser o ligante BF_4 , esse ligante seria possivelmente o responsável por atribuir ao Cu(II) propriedades catalíticas.

6.2. Efeito da Concentração de Cloreto de Ferro(III) na Reação

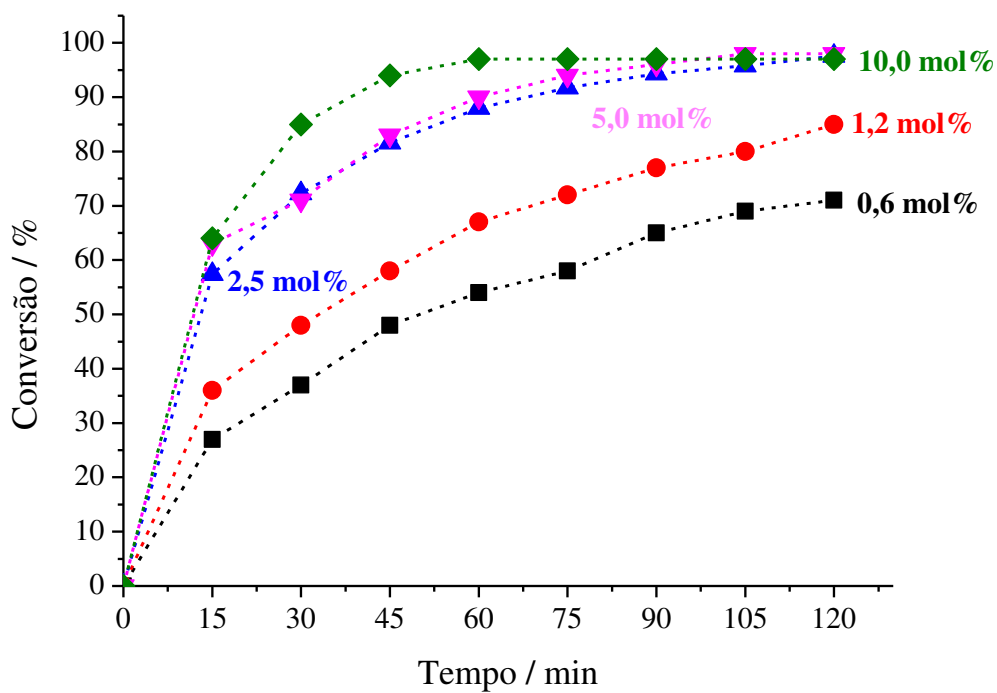
A reação na ausência de catalisador foi realizada, não sendo observada a conversão do substrato. Com adição de FeCl_3 a 5,0 mol% observou-se a conversão, pode-se verificar pela Figura 5 que o principal produto formado da reação é um acetal, na reação ocorre a formação de produtos minoritários (~10 %), dependendo da condição empregada, mas no geral, a reação tem seletividade majoritária para o acetal do β -citronelal. O efeito da concentração do catalisador foi avaliado conduzindo as reações nas concentrações de 0,6 mol% a 10,0 mol%. Como observado na Figura 6, a reação apresenta dependência da concentração de FeCl_3 . As reações realizadas nas concentrações de 2,5 mol%, 5,0 mol% e 10,0 mol% tiveram velocidades iniciais próximas.

Figura 5 – Esquema da reação de acetalização do β -citronelal catalisada por FeCl_3



Fonte: O autor.

Figura 6 – Efeito da concentração do catalisador FeCl_3 na conversão em reações de acetalização do β -citronelal ^a

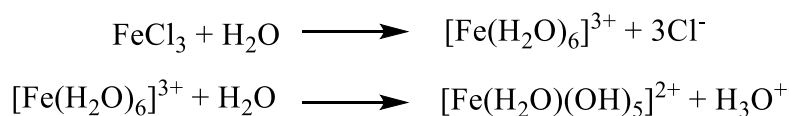


^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), catalisador (variável), temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

Com aumento na concentração do catalisador ocorreu uma maior conversão do β -citronelal em seu acetal. Como a reação deve depender da acidez do meio, monitorou-se o pH com a variação da concentração do catalisador (Tabela 1). Os valores de pH na Tabela 1 variam com a concentração do FeCl_3 . Com maior concentração de FeCl_3 ocorre a formação de uma maior quantidade de H_3O^+ (Figura 7) o que reduz o pH do meio, levando a um maior valor de conversão da reação à medida que se aumenta a concentração de FeCl_3 .

Figura 7 – Hidrólise do FeCl_3



Fonte: O autor.

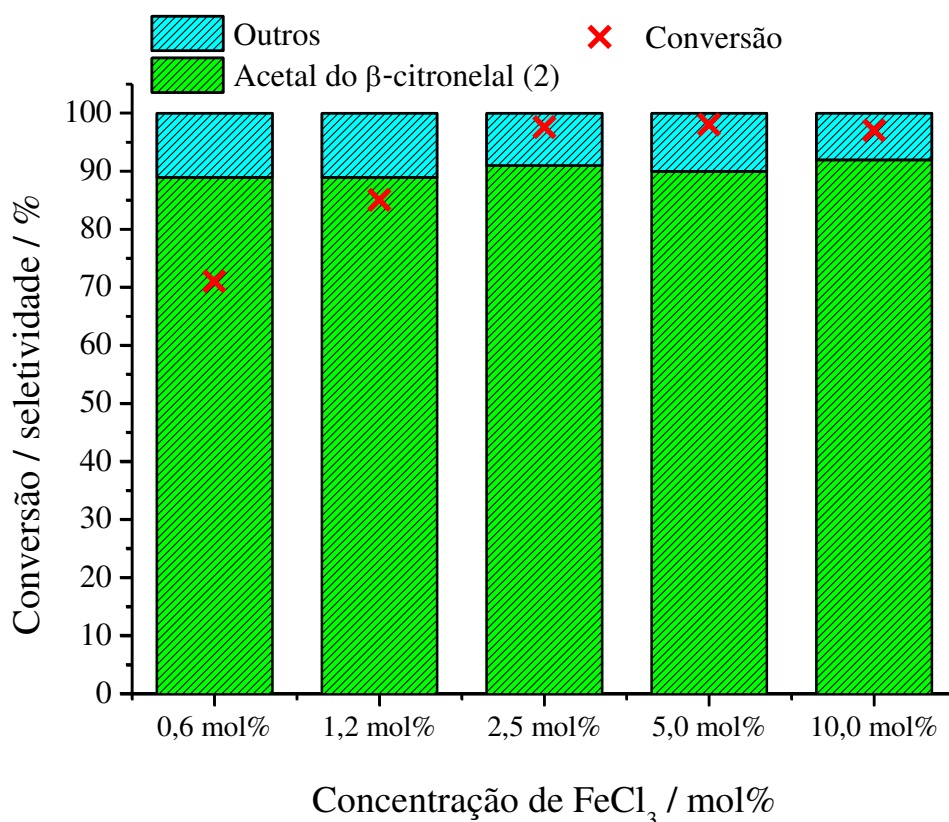
Tabela 1 – Valores de pH do meio reacional com diferentes concentrações de FeCl_3 ^a

FeCl₃	pH
0,6 mol%	2,22
1,2 mol%	2,03
2,5 mol%	1,80
5,0 mol%	1,70
10,0 mol%	1,55

^a Concentração em mol% em relação ao substrato, temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

Figura 8 – Efeito da concentração do catalisador FeCl_3 na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal ^a



^aCondições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), FeCl_3 (variável), temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

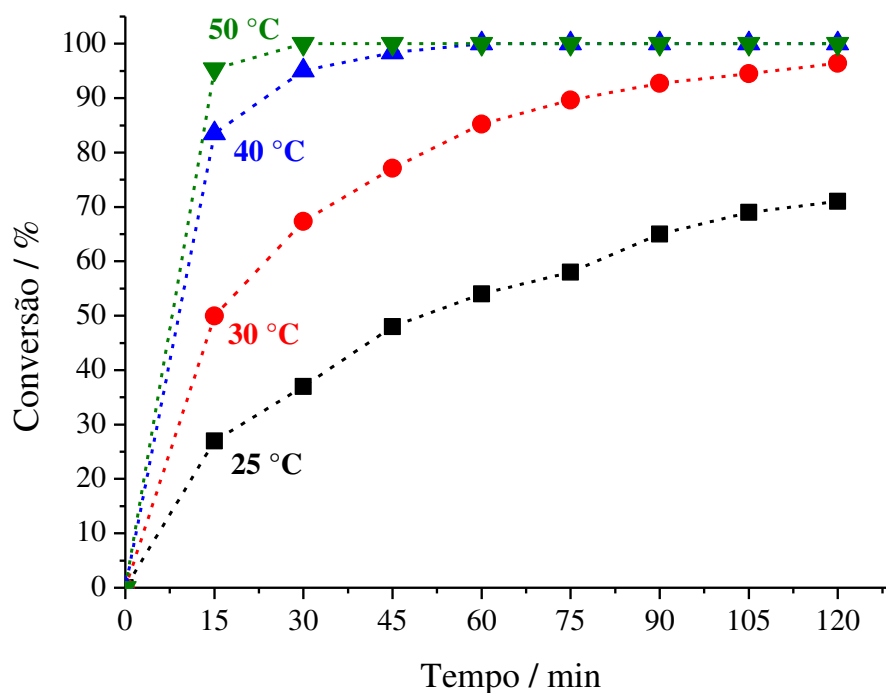
Fonte: O autor.

A influência da variação da concentração de FeCl_3 na seletividade pode ser observada na Figura 8, onde as reações tiveram seletividade próximas para o acetal do β -citronelal. Os outros produtos na Figura 8 são a soma dos produtos minoritários formados na reação. Com base nos resultados expressos na Figura 8 podemos observar que a variação da concentração do catalisador não tem muita influência na seletividade. Com aumento da concentração do catalisador esperava-se uma seletividade menor para o acetal, isso porque, o excesso de catalisador poderia levar a reações paralelas, também poderíamos esperar uma baixa seletividade em concentrações mais baixas, devido à pouca disponibilidade de H^+ . Porém, nenhum desses fenômenos foi observado, mostrando a eficiência em manter a seletividade do FeCl_3 mediante a diferentes concentrações.

6.3. Efeito da Temperatura na Reação

A influência da variação da temperatura na reação foi estudada nas temperaturas de 25 °C, 30 °C, 40 °C e 50 °C. Como se pode observar na Figura 9, com a variação na temperatura da reação, ocorreram mudanças significativas na conversão. A reação à 25 °C é a mais lenta, depois dela vem a reação de 30 °C, apesar da mudança de 5 °C na temperatura, isso impactou significativamente na velocidade da reação. As reações de 40 °C e 50 °C têm um comportamento muito próximo nessa faixa de temperatura. Isto pode ser atribuído ao aumento do número de colisões efetivas que cresce quando eleva-se a temperatura.

Figura 9 – Efeito da temperatura na conversão em reações de acetalização do β -citronelal ^a

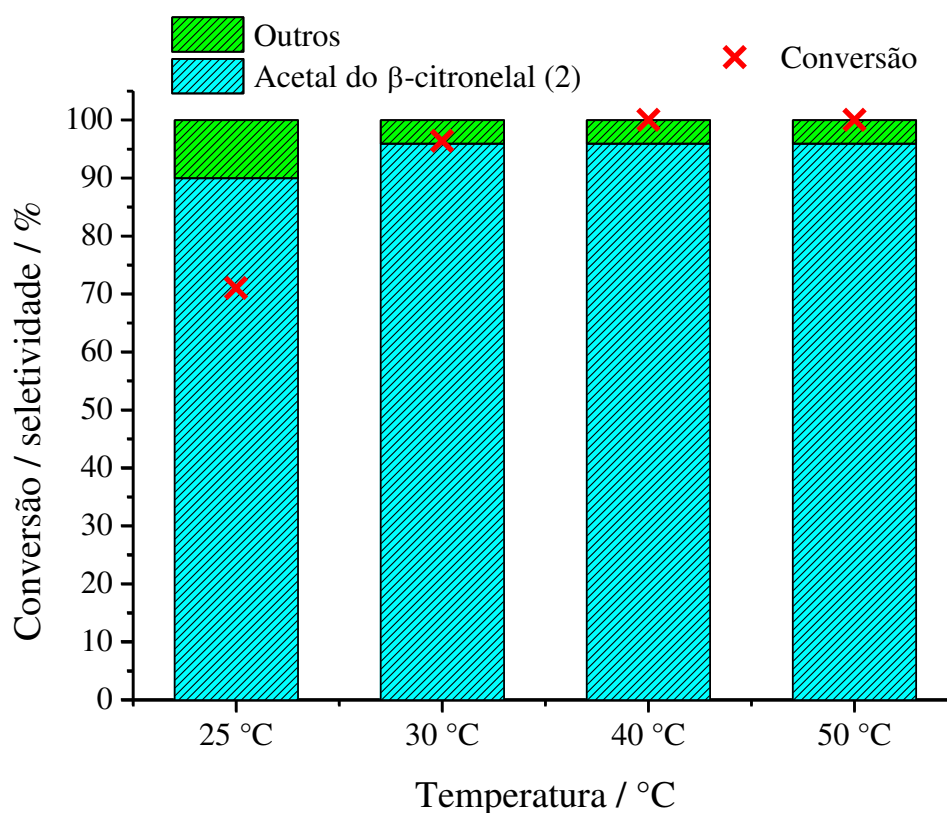


^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), FeCl_3 (0,6 mol%), temperatura (variável), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

A influência na seletividade com a variação da temperatura é bem baixa nas reações mostradas na Figura 10, se espera que em temperaturas mais elevadas ocorresse a formação de produtos secundários, o que levaria a queda da seletividade da reação, mas isso não ocorreu. As reações em todas as temperaturas testadas possuem seletividades superiores a 90% para o acetal do β -citronelal. As temperaturas testadas estão bem abaixo da temperatura de ebulição do metanol, portanto as reações se processam sem necessidade de condição de refluxo.

Figura 10 – Efeito da temperatura na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal ^a



^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), FeCl_3 (0,6 mol%), temperatura (variável), CH_3OH (5,0 mL).

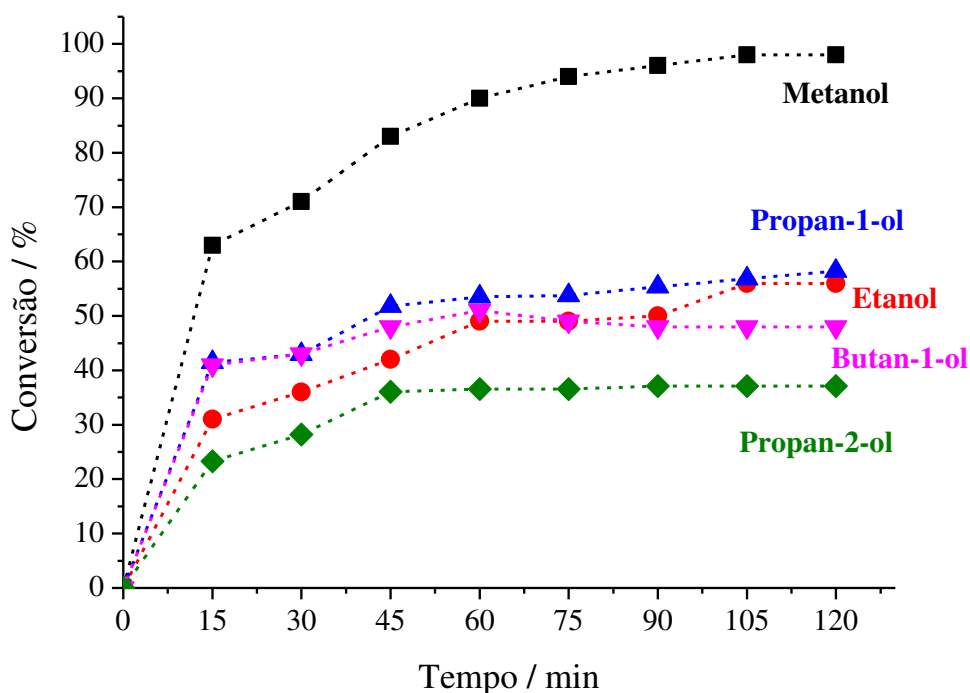
Fonte: O autor.

6.4. Efeito da Cadeia do Álcool na Reação

O efeito da cadeia do álcool na reação de acetalização do β -citronelal foi avaliado usando os álcoois etanol, propan-1-ol, butan-1-ol e propan-2-ol (Figura 11). A reação com metanol se mostrou a mais rápida, enquanto as reações com etanol, propan-1-ol tiveram velocidades bem próximas.

As reações com butan-1-ol e propan-2-ol atingiram menor conversão final. O propan-2-ol é o menos reativo, pode ser devido ao impedimento da sua hidroxila. A reatividade dos demais álcoois primários pode ter sido impactada pelo tamanho das suas cadeias carbônicas. No trabalho de Da Silva e Teixeira (2018) com FeCl_3 na acetalização do furfural, foi constatado que a reatividade do álcool é afetada pelo aumento da sua cadeia carbônica, resultando em um baixo valor de conversão para álcoois maiores.

Figura 11 – Efeito da cadeia do álcool na conversão em reações de acetalização do β -citronelal ^a

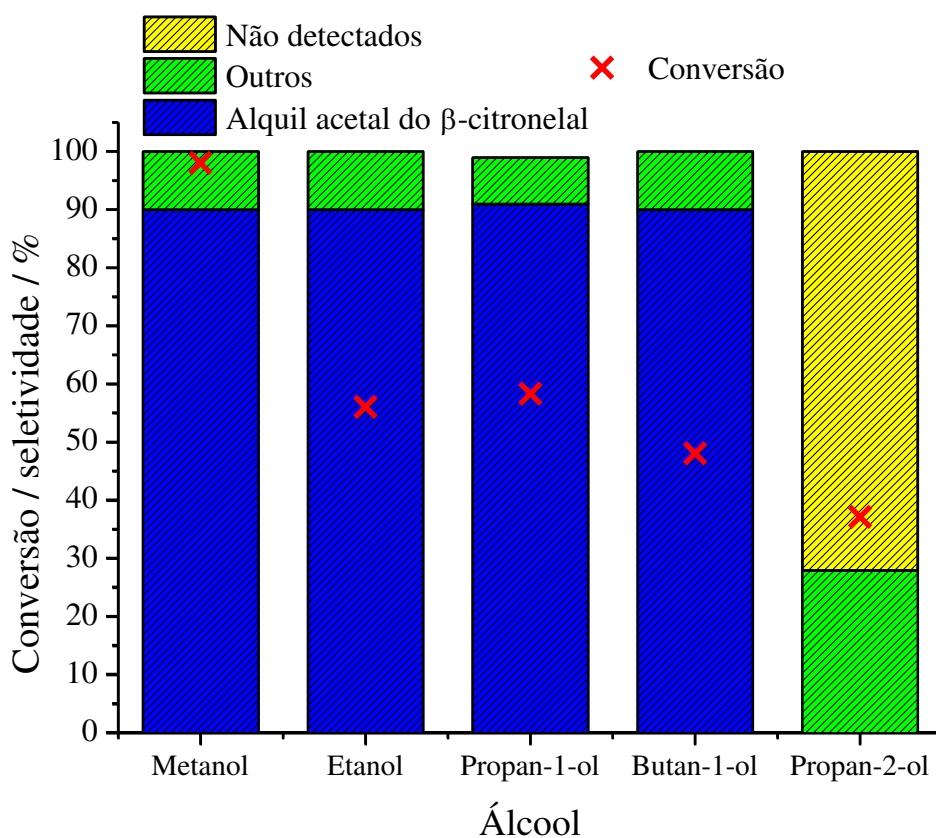


^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), FeCl_3 (5,0 mol%), temperatura (25 °C), álcoois variáveis (5,0 mL).

Fonte: O autor.

As seletividades observadas na Figura 12, não mostram diferença para os acetais do metanol, etanol, propan-1-ol e butan-1-ol. Embora afete a velocidade da reação, o aumento da cadeia do álcool não teve impacto na seletividade. Com o propan-2-ol como mostra a Figura 12, não ocorreu a formação de seu acetal, provavelmente devido ao impedimento da sua hidroxila secundária.

Figura 12 – Efeito da cadeia do álcool na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal ^a



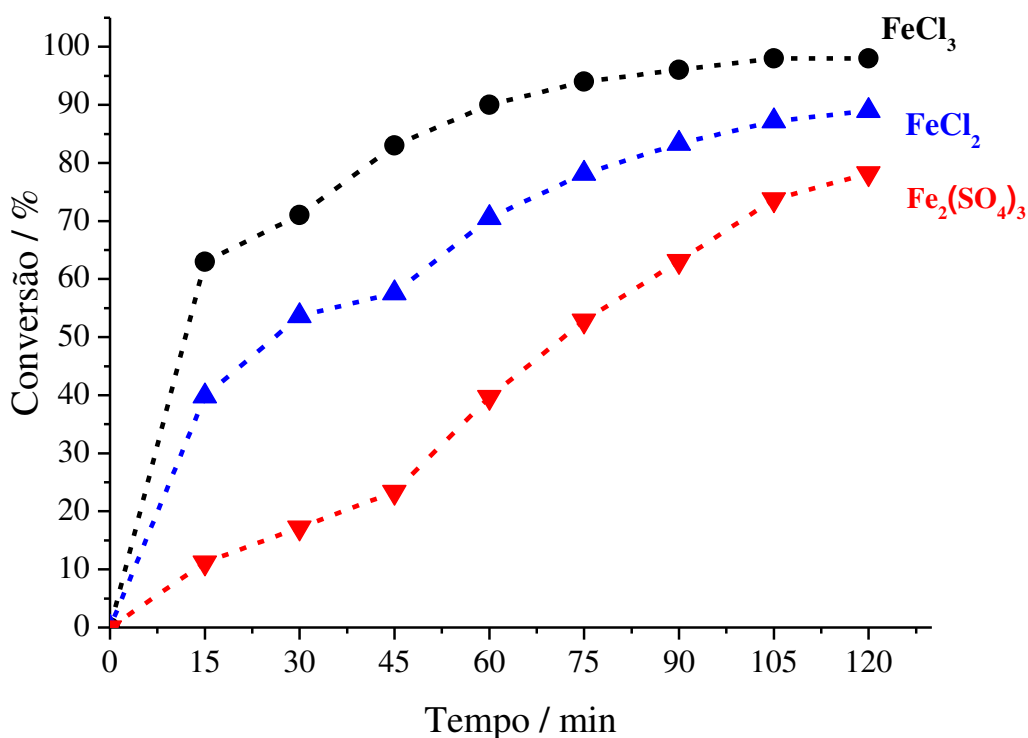
^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), FeCl_3 (5,0 mol%), temperatura (25 °C), álcoois variáveis (5,0 mL).

Fonte: O autor.

6.5. Efeito do Sal de Ferro(II) e Ferro(III) na Reação

O efeito da natureza do sal de cloreto de ferro(II) e ferro(III) foi estudado, para as reações foram usados o FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ e $\text{Fe}(\text{acac})_3$. As reações foram realizadas com 5,0 mol% de catalisador a temperatura de 25 °C. Pode-se observar na Figura 13 que a reação com cloreto de ferro(III) se mostra a mais rápida, seguida pela reação com cloreto de ferro(II), e pôr fim a reação com sulfato de ferro(III). O sulfato de ferro(II) e sulfato de ferro(II) amoniacal e acetilacetato de ferro(III) não catalisaram a reação como mostra a Tabela 2.

Figura 13 – Efeito do sal de ferro(II) ou ferro(III) na conversão em reações de acetalização do β -citronelal ^a



^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), sal de ferro(II) ou ferro(III) variável (5,0 mol%), temperatura (25 °C), CH₃OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

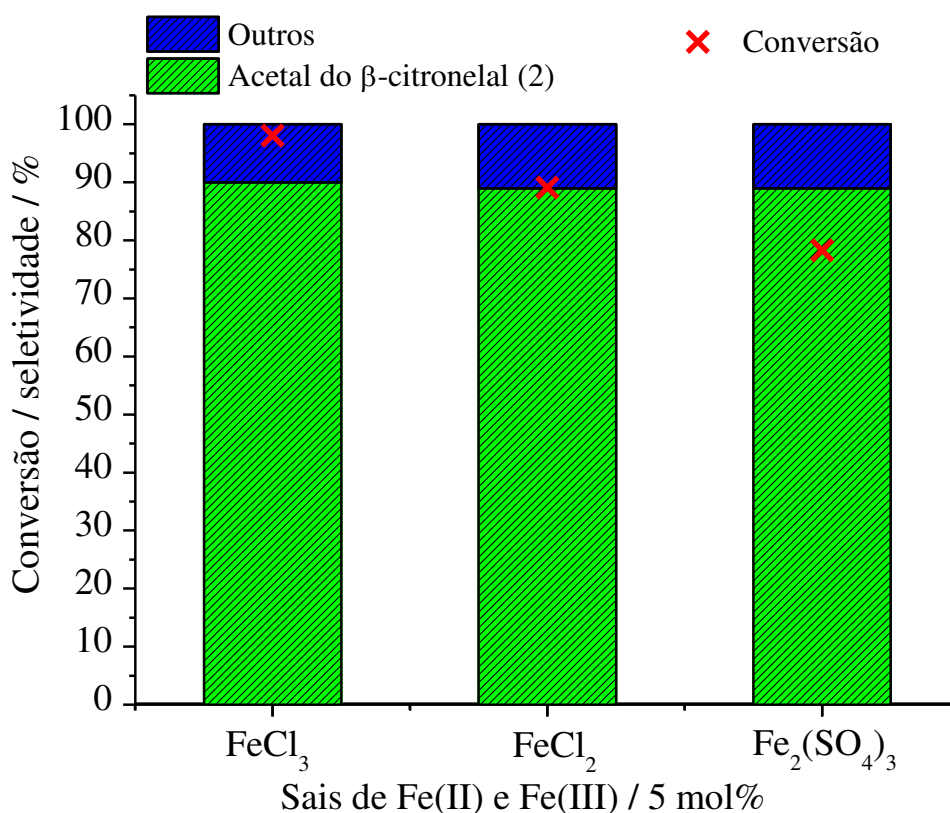
Tabela 2 – Conversão e seletividade com a variação do pH com diferentes sais de Fe(II) e Fe(III) ^a

Sal de Fe(II) ou Fe(III)	pH	Conv. (%)	Seletividade	
			Acetal	Outros
FeCl ₂	1,70	88	89	11
Fe(SO ₄) ₂	4,10	0	0	0
FeCl ₃	1,77	98	90	10
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2,10	78	89	11
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	5,30	0	0	0
Fe(acac) ₃	5,71	0	0	0

^a β -Citronelal (1,0 mmol), sal de ferro(II) ou ferro(III) (5,0 mol%), temperatura (25 °C), CH₃OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

Figura 14 – Efeito do sal de ferro(II) ou ferro(III) na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal ^a



^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), sal de ferro(II) ou ferro(III) variável (5,0 mol%), temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

Ao analisar a influência de cada sal no pH, Tabela 2, é possível correlacionar a atividade catalítica com os valores de pH medidos. Os catalisadores mais ativos foram o FeCl_3 , FeCl_2 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ que promoveram um maior decréscimo no pH, levando o pH do metanol de 7,40 para menos de 3,0. Além dos metais com sua acidez de Lewis, os íons H^+ também podem catalisar as reações de acetalização.

A reação com FeCl_3 foi a mais rápida apesar do valor de pH promovido por esse sal ser bem próximo do FeCl_2 , porém, uma das explicações para o melhor desempenho do ferro(III) pode ser a carga 3+, isso faz com que ele seja um ácido de Lewis mais forte, outro detalhe é que a maior quantidade de íons Cl^- poderia ajudar a estabilizar algum intermediário formado. Outro aspecto relevante, é a quantidade de água de hidratação, o FeCl_3 possui 6 H_2O contra 4 H_2O do FeCl_2 . Os íons SO_4^{2-} são pouco solúveis em metanol, isso explica o menor valor de conversão do $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ entre os três catalisadores ativos. A baixa solubilidade dos íons SO_4^{2-}

também pode explicar a inatividade do $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ e $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, ambos sais possuem um valor de pH bem mais elevado que os catalisadores ativos. Outro catalisador inativo e que também tem valor elevado de pH é o $\text{Fe}(\text{acac})_3$, este catalisador possui um ligante que é bidentado, o que explica ele ser menos solúvel em metanol.

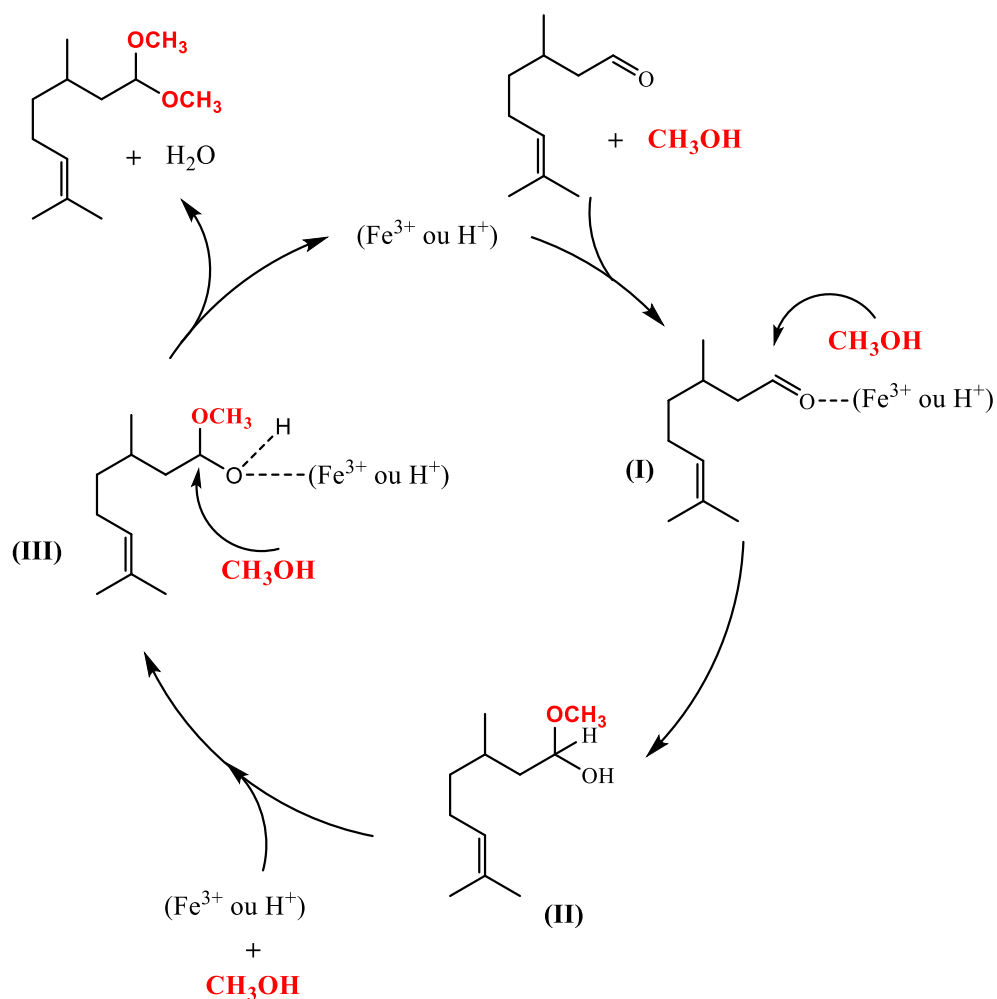
Analisando a Figura 14, podemos observar que o acetal do β -citronelal foi o majoritário em todos catalisadores ativos. De maneira geral, os três catalisadores ativos, Figura 14, possuem seletividades semelhantes para o acetal.

6.6. Mecanismo da Reação

De e Gibbs (2004) propuseram um mecanismo de acetalização de aldeídos catalisado por cloreto de rutênio(III). Nesse mecanismo, o Ru(III) coordena com oxigênio da carbonila, polarizando o carbono carbonílico, o que resulta em ataques nucleofílicos de moléculas de metanol a esse carbono (DE; GIBBS, 2004). Com base nisso, propusemos um mecanismo que também leva em conta que o Fe(III) pode polarizar o carbono carbonílico e facilitar o ataque nucleofílico de moléculas de metanol nesse carbono (Figura 15). Porém, íons H^+ , derivado da hidrólise dos sais, também podem catalisar a reação. Portanto, no mecanismo também considerou-se que os íons H^+ podem fazer o mesmo papel dos metais de polarizar o carbono carbonílico (Figura 15).

No mecanismo proposto na Figura 15, a reação de acetalização catalisada por Fe^{3+} ou H^+ primeiro ocorre a formação de um intermediário reativo I. Em seguida, ocorre um ataque nucleofílico com a adição de uma molécula de metanol ao carbono carbonílico. Após essa adição, ocorre a formação de um hemiacetal, o intermediário II. O hemiacetal formado se complexa novamente com os catalisadores Fe^{3+} ou H^+ , que acaba subsequentemente sofrendo outro ataque de outra molécula de metanol na etapa III e levando a formação do acetal do β -citronelal.

Figura 15 – Mecanismo da reação de acetalização catalisada por sais de Fe^{3+} ou H^+

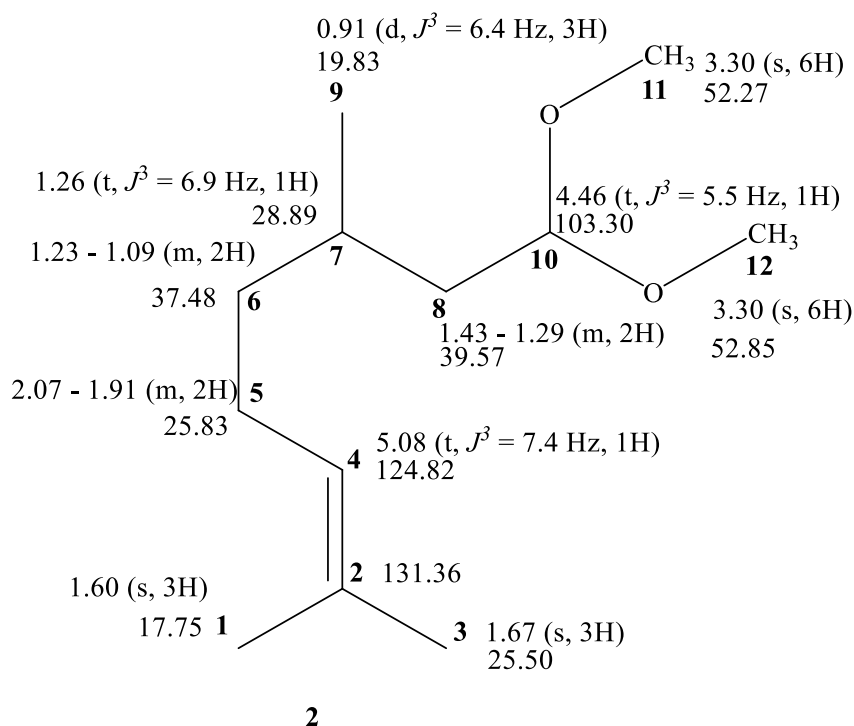


Fonte: O autor.

6.7. Identificação do Produto

O produto da reação de acetalização do β-citronelal foi separado do solvente por meio de um rotavapor, e depois isolado por cromatografia em coluna de sílica (sílica gel 60), e identificado por análises de CG-EM, IV e RMN de ^1H e ^{13}C . Na Figura 16 é mostrado a estrutura do acetal formado e as atribuições de ^1H e ^{13}C .

Figura 16 – Estrutura do acetal do β -citronelal e as atribuições de ^1H e ^{13}C



Fonte: O autor.

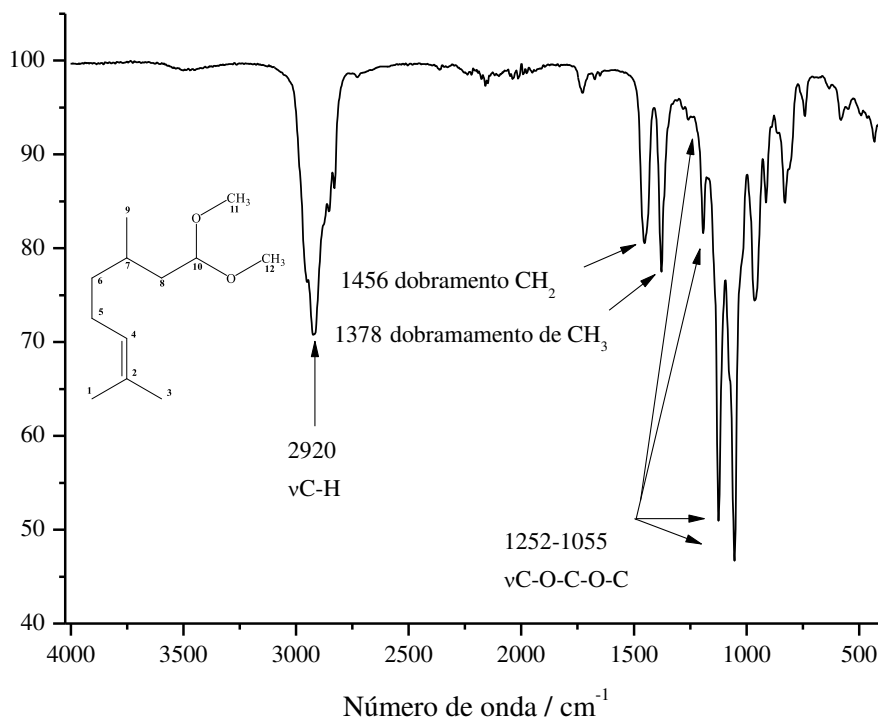
Produto 2: 8,8-dimetoxi-2,6-dimetiloct-2-eno, **IV** (filme líquido- $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$) 2920, 1456, 1378, 1252, 1055;

RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 3,30 (s, 6H, O- CH_3), 5,08 (t, $J^3 = 7,4$ Hz, 1H)

RMN de ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 131,36 (=C), 124,82 (C=), 103,30, 52,85 (O- CH_3), 52,27 (O- CH_3), 39,57, 37,48, 28,89, 25,83, 25,50, 19,83, 17,75.

EM (IE-70 ev) m/z (intensidade) (%) 167 (6) [M^+-OCH_3], 139 [$\text{M}^+-\text{(OCH}_3)_2$] (18), 125 [$\text{M}^+-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$] (5), 121 (100), 112 (12), 103 (80), 95 (62), 81 (84), 75 (88), 43 (10), 69 (54), 47 (73), 41 (58).

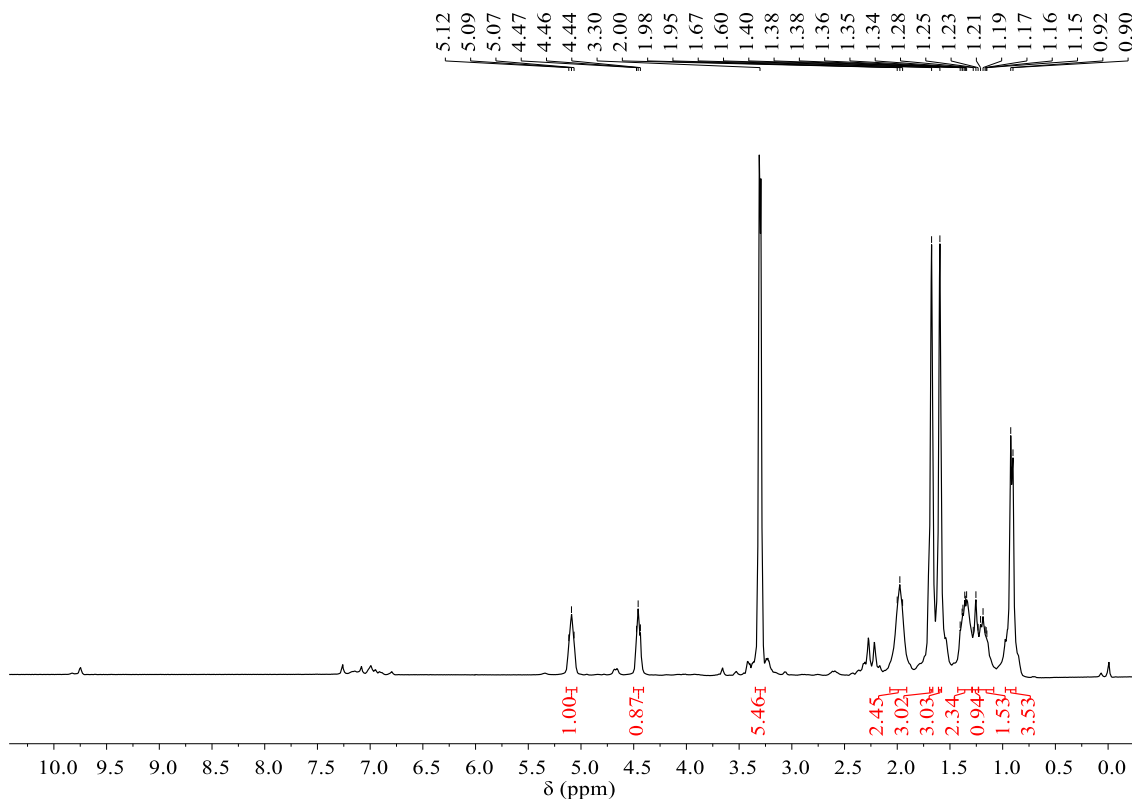
Figura 17 – Espectro no infravermelho do acetal do β -citronelal



Fonte: O autor.

O espectro no IV da Figura 17 apresentou uma banda intensa em 2920 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações C-H hibridização sp^3 . As bandas fortes na região de $1200\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$ segundo Pavia *et al.* (2010) são de moléculas com ligações acetais. Nenhuma banda de grupo C=O de aldeído foi notada, o que mostra claramente que o aldeído foi convertido em acetal. Os grupos CH_2 apresentam uma banda característica de dobramento em aproximadamente 1456 cm^{-1} , já a banda em aproximadamente 1378 cm^{-1} é referente ao dobramento dos grupos metila do composto.

Figura 18 – Espectro de RMN de ^1H do acetal do β -citronelal (CDCl_3 , 600 MHz)

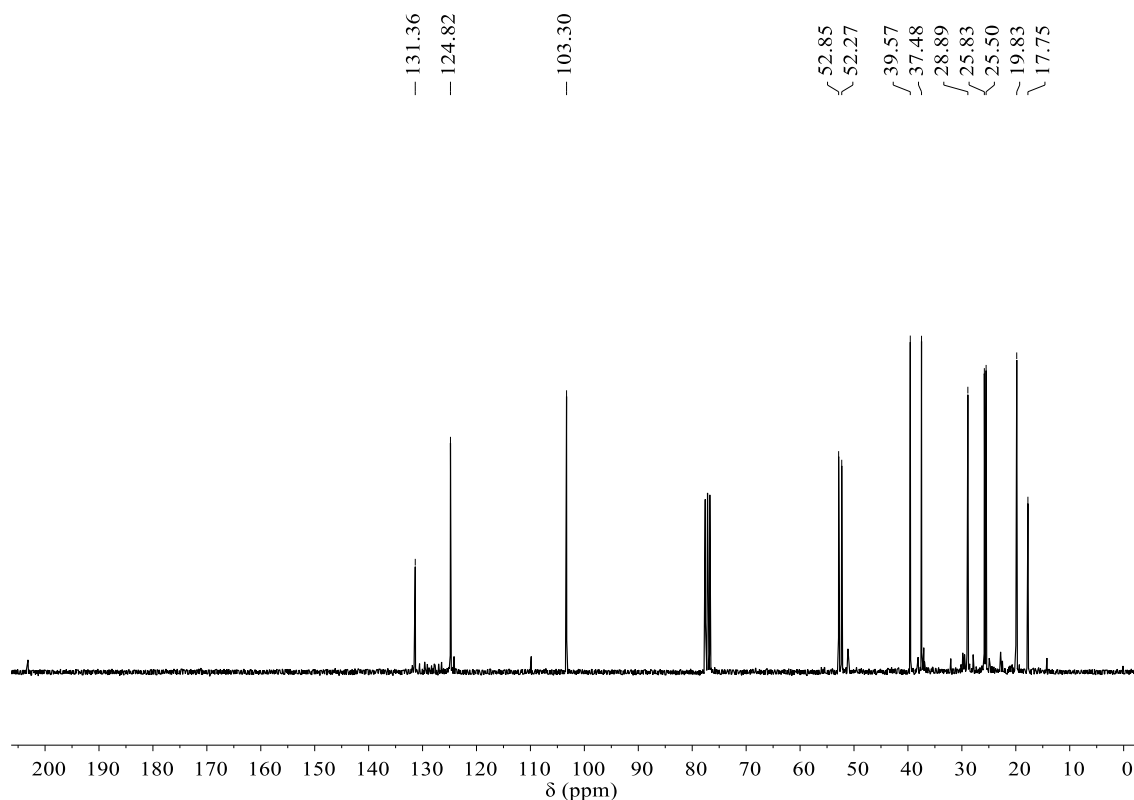


Fonte: O autor.

O espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) da Figura 18 apresenta um simpleto integrado para 6 hidrogênios na região de δ 3,30 (s, 6H, O- CH_3), eles são pertencentes aos dois grupos metila do acetal. O hidrogênio da dupla está em δ 5,08 (t, $J^3 = 7,4$ Hz, 1H) é um tripleto uma vez que ele é vizinho de dois hidrogênios do carbono 5 (Figura 16).

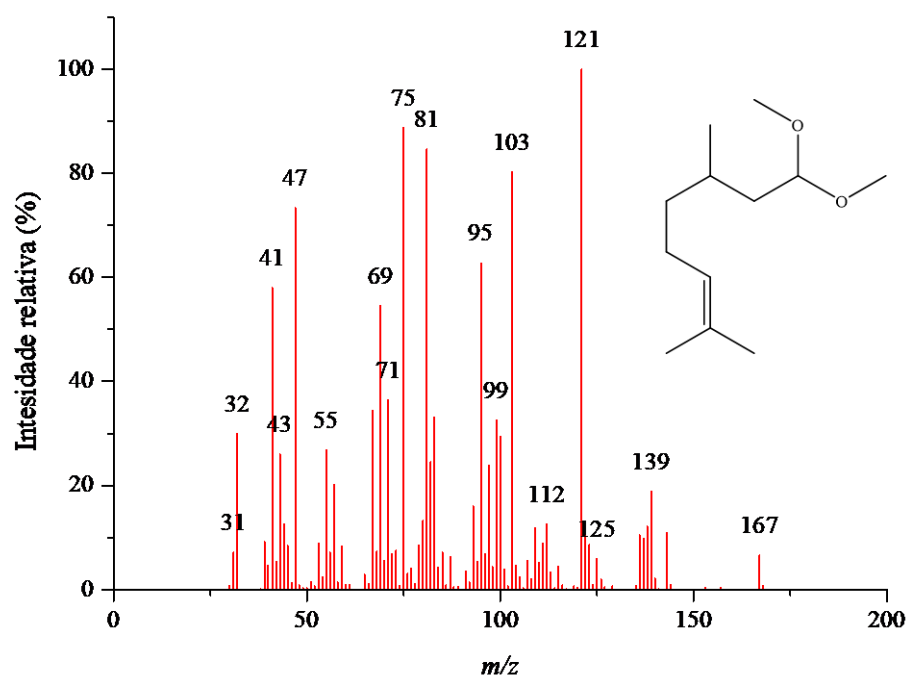
Na Figura 19 em δ 52,27 (O- CH_3) e δ 52,85 (O- CH_3) os dois carbonos do grupo acetal. Na Figura 19 podemos observar em δ 124,82 ($=\text{C}$) e δ 131,36 ($\text{C}=\text{C}$) os dois carbonos da dupla ligação. O que se pode observar na Figura 19 é que não aparece nenhum carbono na região de aldeído.

Figura 19 – Espectro de RMN de ^{13}C do acetal do β -citronelal (CDCl_3 , 150,0 MHz).



Fonte: O autor.

Figura 20 – Espectro de massas do acetal do β -citronelal (IE, 70 eV)



Fonte: O autor.

7. CONCLUSÃO

Neste capítulo foi desenvolvido uma rota de acetalização do β -citronelal com altos valores de conversão e seletividade usando o cloreto de ferro(III) como catalisador, se destacando como um catalisador barato e disponível comercialmente, cujo uso não requer etapas de neutralização. As reações se mostram seletivas para os acetais em meio a diferentes álcoois levando a formação dos seus respectivos acetais com metanol, etanol, propan-1-ol e butan-1-ol.

8. REFERÊNCIAS

ARAÚJO-FILHO, J. V. *et al.* Anthelmintic activity of Eucalyptus citriodora essential oil and its major component, citronellal, on sheep gastrointestinal nematodes. **Revista Brasileira de Parasitologia Veterinária**, v. 28, p. 644-651, 2019.

BAITHY, M. *et al.* Structure–Activity Relationships of WO_x-Promoted TiO₂–ZrO₂ Solid Acid Catalyst for Acetalization and Ketalization of Glycerol towards Biofuel Additives. **Catalysis Letters**, v. 152, n. 5, p. 1428-1440, 2022.

BUFFON, R. Catálise por compostos de coordenação. **Revista Chemkeys**, n. 10, p. 1-42, 2002.
DA SILVA, M. J.; DE OLIVEIRA, C. M. Metal nitrate-catalyzed one-pot oxidative esterification of benzaldehyde with hydrogen peroxide in alcoholic solutions at room temperature. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 7, p. 3683-3691, 2021.

DA SILVA, M. J.; RODRIGUES, A. A.; PINHEIRO, P. F. Solketal synthesis from glycerol and acetone in the presence of metal salts: a Lewis or Brønsted acid catalyzed reaction?. **Fuel**, v. 276, p. 118164, 2020.

DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G. Assessment on the double role of the transition metal salts on the acetalization of furfural: Lewis and Brønsted acid catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 461, p. 40-47, 2018.

DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R. Highly selective synthesis under benign reaction conditions of furfural dialkyl acetal using SnCl₂ as a recyclable catalyst. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 22, p. 8606-8612, 2019.

DE, S. K.; GIBBS, R. A. Ruthenium (III) chloride-catalyzed chemoselective synthesis of acetals from aldehydes. **Tetrahedron letters**, v. 45, n. 44, p. 8141-8144, 2004.

DEVENDAR, P *et al.* Palladium-catalyzed cross-coupling reactions: a powerful tool for the synthesis of agrochemicals. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 66, n. 34, p. 8914-8934, 2018.

DONG, J-Li; YU, L-S-H; XIE, J-W. A simple and versatile method for the formation of acetals/ketals using trace conventional acids. **ACS omega**, v. 3, n. 5, p. 4974-4985, 2018.

GARCÍA-SERNA, J.; PIÑERO-HERNANZ, R.; DURÁN-MARTÍN, D. Inspirational perspectives and principles on the use of catalysts to create sustainability. **Catalysis Today**, v. 387, p. 237-243, 2022.

GORLA, F.; VENANZI, L. M. Cationic palladium (II), platinum (II), and rhodium (I) complexes as acetalisation catalysts. **Helvetica chimica acta**, v. 73, n. 3, p. 690-697, 1990.

ISHIZUKA, T. *et al.* Recent progress in oxidation chemistry of high-valent ruthenium-oxo and osmium-oxo complexes and related species. **Coordination Chemistry Reviews**, p. 214536, 2022.

KAUR, H.; BHARDWAJ, U.; KAUR, R. *Cymbopogon nardus essential oil*: A comprehensive review on its chemistry and bioactivity. **Journal of Essential Oil Research**, v. 33, n. 3, p. 205-220, 2021.

KHATIK, G. L. *et al.* Scope and limitations of HClO₄-SiO₂ as an extremely efficient, inexpensive, and reusable catalyst for chemoselective carbon-sulfur bond formation. **Tetrahedron**, v. 63, n. 5, p. 1200-1210, 2007.

KUMAR, R.; CHAKRABORTI, A. K. Copper (II) tetrafluoroborate as a novel and highly efficient catalyst for acetal formation. **Tetrahedron letters**, v. 46, n. 48, p. 8319-8323, 2005.

LENARDAO, E. J. *et al.* Citronellal as key compound in organic synthesis. **Tetrahedron**, v. 63, n. 29, p. 6671-6712, 2007.

MALINOWSKI, J. *et al.* Application of coordination compounds with transition metal ions in the chemical industry—A review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 15, p. 5443, 2020.

MANSILLA, H.; AFONSO, M. M. Iron (III) Tosylate in the Preparation of Dimethyl and Diethyl Acetals from Ketones and β -Keto Enol Ethers from Cyclic β -Diketones. **Synthetic Communications®**, v. 38, n. 15, p. 2607-2618, 2008.

MOORES, A. Atom economy—principles and some examples. **Green Catalysis: Homogeneous Catalysis**, v. 1, p. 1-13, 2009.

PAGHADAR, B. R. *et al.* Internal donors on supported Ziegler Natta catalysts for isotactic polypropylene: a brief tutorial review. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 10, p. 1-19, 2021.

PAVIA, D. L. *et al.* Introdução à espectroscopia. **Cengage Learning**, 2010.

RICHARDSON, J. T. Principles of catalyst development. **Springer**, 2013.

RODUNER, E. Understanding catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 24, p. 8226-8239, 2014.

TRIFOI, A. R.; AGACHI, P. Ş.; PAP, T. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 804-814, 2016.

VELUSAMY, S.; PUNNIYAMURTHY, T. Cobalt (II)-catalyzed chemoselective synthesis of acetals from aldehydes. **Tetrahedron letters**, v. 45, n. 25, p. 4917-4920, 2004.

WATAHIKI, T.; ORIYAMA, T. Iron (III) chloride-catalyzed effective allylation reactions of aldehydes with allyltrimethylsilane. **Tetrahedron letters**, v. 43, n. 49, p. 8959-8962, 2002.

WU, X. F.; DARCEL, C. Iron-Catalyzed One-Pot Oxidative Esterification of Aldehydes. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2009, n. 8, p. 1144-1147, 2009.

WUTS, P. GM; GREENE, T. W. Greene's protective groups in organic synthesis. **John Wiley & Sons**, 2006.

ZAHER, S. *et al.* Green acetalization of glycerol and carbonyl catalyzed by FeCl₃· 6H₂O. **Molecular Catalysis**, v. 438, p. 204-213, 2017.

ZHAO, S.; JIA, Y.; SONG, Y.F. Acetalization of aldehydes and ketones over H₄ [SiW₁₂O₄₀] and H₄ [SiW₁₂O₄₀]/SiO₂. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 8, p. 2618-2625, 2014.

CAPÍTULO 3

ACETALIZAÇÃO DO β -CITRONELAL CATALISADO POR HETEROPOLIÁCIDOS SUBSTITUÍDOS POR NÍÓBIO

1. INTRODUÇÃO

Dentre os catalisadores mais versáteis avaliados nas reações de transformação da biomassa em produtos de química fina, destacam-se os heteropoliácidos. Estes polioxometalatos apresentam diversas estruturas, sendo os do tipo “Keggin” os mais usados. Eles são estáveis até 400 °C, solúveis em água e tem uma estrutura facilmente modificável. Os heteropoliácidos são reconhecidos por sua forte acidez e a grande capacidade de efetuar troca de elétrons em reações de oxidação e redução (DA SILVA *et al.*, 2017; DA SILVA *et al.*, 2018a; TEIXEIRA *et al.*, 2020).

Em comparação com os ácidos convencionais, os heteropoliácidos de Keggin são menos corrosivos e geram menos rejeitos. Isso os tornam excelentes catalisadores ácidos. Seus derivados heteropolisais também são ácidos e usados como catalisadores. Na transformação de terpenos, os heteropoliácidos de Keggin tem sido usado em diversas reações como as de polimerização, isomerização, hidratação, epoxidação, atingindo altos valores de seletividade e conversão (AVILA *et al.*, 2008; DA SILVA ROCHA, *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2010; VILANCULO; DA SILVA, 2021).

Embora sólidos à temperatura ambiente, os heteropoliácidos possuem algumas desvantagens tais como uma baixa porosidade e área superficial, dificultando seu uso como catalisadores heterogêneos. Porém são muito solúveis em solventes polares podendo atuar como catalisadores homogêneos. Pode-se suportá-los em matrizes com maior área, mas há sempre a possibilidade da lixiviação do catalisador suportado (ESMI; BORUGADDA; DALAI, 2022). Para superar essas dificuldades, o heteropoliácidos tem tido seus hidrogênios substituídos total ou parcialmente por cátions de metais com raios iônicos maiores que 1,3 Angstrom, o que os torna insolúveis e aumenta sua porosidade e área superficial (DA SILVA *et al.*, 2018b).

Uma outra modificação que pode melhorar as atividades dos HPAs é a remoção de um ou mais grupos MO (M = W, Mo) do seu heteropoliânion, substituindo-o por um cátion metálico. Esse tipo de modificação pode melhorar as propriedades eletrônicas do catalisador, tornando-os mais ativos em processos redox (DA SILVA; DA SILVA ANDRADE; SAMPAIO, 2021).

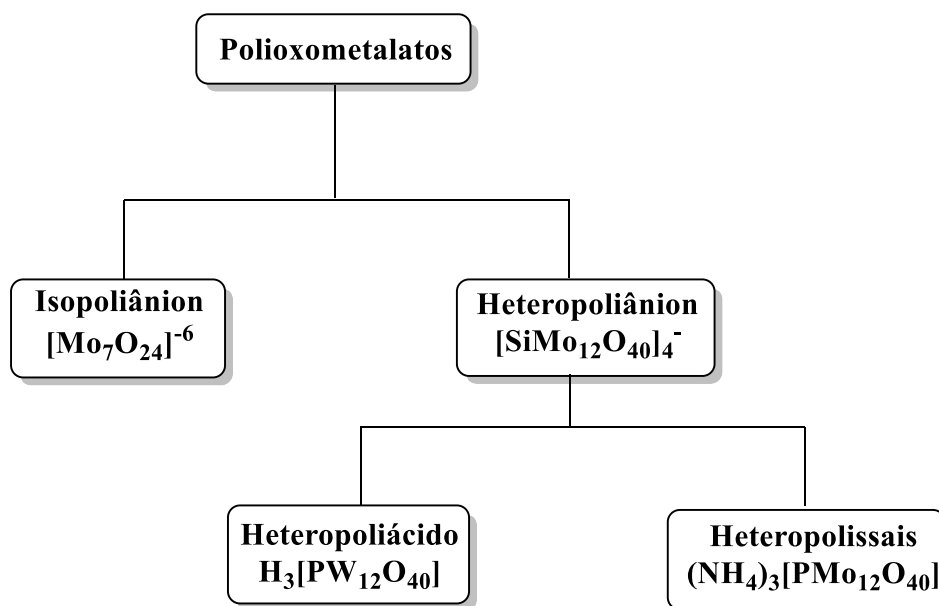
Dentro desta perspectiva, o objetivo deste capítulo foi sintetizar catalisadores de heteropoliácidos de molibdênio substituídos por nióbio e testá-los na transformação do β -

citronelal. Os catalisadores sintetizados foram um mono, di e trissubstituído ($H_4PMo_{11}NbO_{40}$, $H_5Mo_{10}Nb_2O_{40}$, e $H_6Mo_9Nb_3O_{40}$, respectivamente). Todos foram avaliados na acetalização do β -citronelal.

2. POLIOXOMETALATOS

Os polioxometalatos são clusters de óxidos de metais de transição com fórmula $[X_nM_mO_y]^{q-}$, em que X_n é chamado de heteroátomo sendo um elemento do grupo 1 ao 17. A letra M representa o metal que são em maioria do bloco d com elevado número de oxidação podendo ser tungstênio, molibdênio, vanádio e nióbio. O q- representa a carga do ânion, onde temos $q = 8-n$ que n equivale a valência do heteroátomo X. As estruturas dos polioxometalatos dependem então do isopoliânions ($[M_mO_y]^{p-}$) e do heteropoliânions ($[X_nM_mO_y]^{q-}$) na Figura 21 está um diagrama com a divisão dos polioxometalatos (CARDOSO, 2011; CORONEL, 2018).

Figura 21 – Classificação dos polioxometalatos



Fonte: Cardoso (2011).

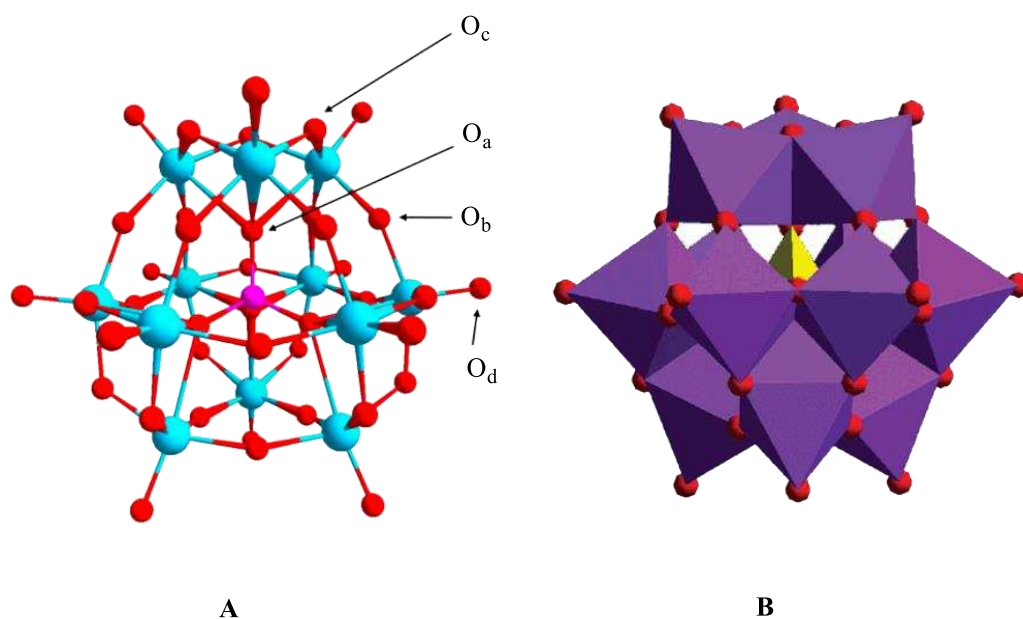
Existem várias estruturas de polioxometalatos, uma delas é a estrutura de Keggin, que tem fórmula molecular $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (POBLET; LÓPEZ; BO, 2003). Outra estrutura é a de Dawson com a fórmula molecular $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (MACDONELL; CRONIN, 2013). E outra

bastante conhecida é a estrutura de Anderson com a fórmula molecular $[XM_6O_{24}]^{n-}$ (WU *et al.*, 2021). Existem outras estruturas como a de Waugh e Silverton (DEHGHANI; ABER; MAHDIZADEH, 2018).

2.1. Heteropoliácidos de Keggin

Os heteropoliácidos de Keggin ($X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$) têm a sua estrutura formada pelo tetraedro XO_4 que é cercado por quatro tríades M_3O_{13} sendo esse arranjo chamado de estrutura primária. Na estrutura da Figura 22 na A podemos observar a estrutura do heteropoliácidos de Keggin, onde os átomos em azuis são os metais (M), em vermelho o oxigênio, e no centro em roxo temos o heteroátomo (X), os arranjos em tríades são mais fáceis de visualizar na Figura 22 na B.

Figura 22 – Estrutura primária do heteropoliácido de Keggin



Fonte: Adaptado de, A: Zhai e Li (2019), B: Ganapathy *et al.* (2001).

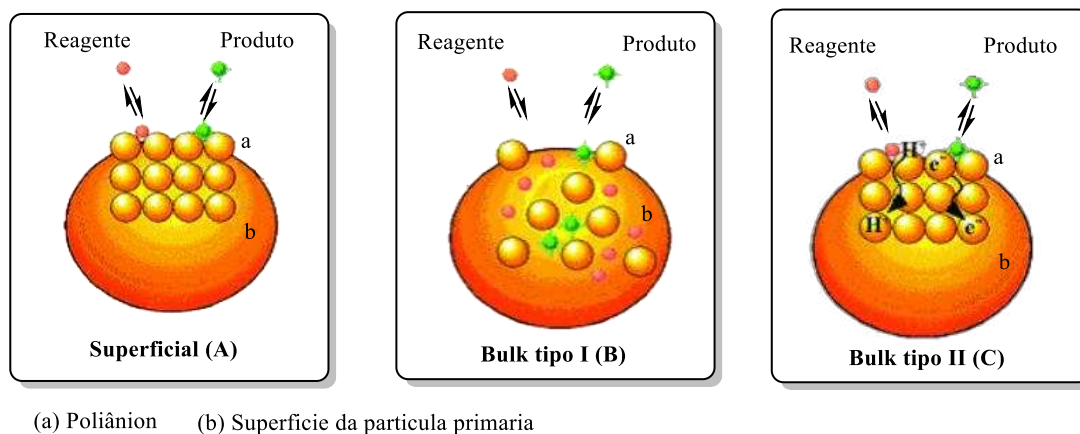
Na estrutura do cluster dos heteropoliácidos de Keggin é encontrado átomos de oxigênio em 4 ambientes diferentes, Figura 22-A. Doze átomos de oxigênio se encontram em posições terminais nos vértices não coordenados (O_d). Outros dozes em ponte com as tríades (O_b), e mais doze em ponte dentro das tríades (O_c), e por fim 4 no arranjo tetraédrico coordenados ao heteroátomo no centro (O_a). Pensando em um arranjo com mais de um heteropoliácido os

cátions coordenam entre os heteropoliácidos onde pode haver moléculas de água coordenadas também, o que leva a formação de retículo cristalino, chamado de estrutura secundária dos heteropoliácidos. Por meio da variação do pH é possível mudar a estrutura dos heteropoliácidos de Keggin, sendo que um ou mais dos doze octaedros podem ser removidos, além dos íons H^+ os quais podem ser trocados total ou parcialmente por cátions como o Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Cs^+ dentre outros (POLO, 2018).

3. TRANSFORMAÇÃO DE TERPENOS POR CATÁLISE DE HETEROPOLIÁCIDOS

Os heteropoliácidos do tipo Keggin tem sido destaque na catálise a bastante tempo, esses compostos apresentam propriedades ácidas como acidez de Brønsted maior que muitos ácidos clássicos. Eles também são conhecidos por terem propriedades redox, o que os fazem ser catalisadores ativos também em reações de oxidação. O mecanismo de ação desses catalisadores é bem distinto. Um exemplo é a catálise de superfície que ocorre na superfície externa do catalisador; esse tipo de catálise é basicamente heterogênea (Figura 23-A) (MISONO, 2001; OLIVEIRA, 2007).

Figura 23 – Mecanismo de catálise por heteropoliácidos



Fonte: Adaptado de Misono (2001) e Oliveira (2007).

Outro mecanismo é catálise bulk tipo I (Figura 23), nesse mecanismo envolve um sistema heterogêneo podendo ser em fase gasosa ou líquida. No mecanismo bulk tipo I ocorre a difusão das moléculas dos reagentes entre os poliânions, já no mecanismo bulk tipo II a reação ocorre na superfície do catalisador (Figura 23), sendo que nesse mecanismo todo o interior do sólido participa com uma migração de prótons e elétrons dentro do retículo cristalino

(MISONO, 2001; OLIVEIRA, 2007). A diversidade de reações que os heteropoliácidos podem catalisar é grande, a troca de prótons e transferência de elétrons são algumas das interações realizadas por esses compostos, com essas características eles podem ser aproveitados como catalisadores em diversos processos.

Devido a sua baixa área superficial, embora sólidos os heteropoliácidos não são tecnicamente catalisadores heterogêneos. Para tal, é necessário suportá-los em matrizes sólidas, ou modificar suas propriedades, como por exemplo convertendo-os em sais insolúveis.

Os HPAs do tipo Keggin são usados em uma grande diversidade de reações com terpenos. Um exemplo é seu uso nas reações de epoxidação e oxidação dos terpenos nerol, geraniol com H_2O_2 como oxidante. Neste trabalho, Vilanculo e Da Silva (2021) avaliaram os catalisadores $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$. Dentre estes, o $H_3PMo_{12}O_{40}$ foi considerado o melhor catalisador frente aos outros heteropoliácidos e ácidos convencionais. Avila, Ponzi e Comelli (2015) avaliaram os ácidos $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$ na reação de hidratação do α -pineno. Zhu *et al.* (2010) usaram os heteropoliácidos $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$ na reação de polimerização do α -pineno.

Nas reações de acetalização de aldeídos terpênicos até o momento não foi descrito o uso de HPAs do tipo Keggin. Os ácidos $H_3PW_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$ foram usados em reações de acetalização do furfural, tendo se mostrado catalisadores altamente eficientes quando comparados com H_2SO_4 , HCl e ácido *p*-toluenosulfônico (TEIXEIRA; NATALINO; DA SILVA, 2020).

3.1. Heteropoliácidos Substituídos

Os HPAs possuem baixa área superficial o que pode ser superado com seu suporte em outras plataformas como sólidos porosos, isso pode garantir melhor desempenho, os problemas com isso são a lixiviação, outro problema são as reações feitas em solventes polares ou nas reações que haverá formação de água como subproduto, com isso pode ocorrer problemas com a estabilidade do suporte sólido (DA SILVA; DA SILVA ANDRADE; SAMPAIO, 2021).

Uma das soluções para superar os problemas dos HPAs é a substituição dos prótons H^+ por cátions de metais maiores, o que leva a mudança do tamanho do HPA e de sua solubilidade. Um exemplo é o trabalho de Cotta *et al.* (2017) onde prótons foram parcialmente substituídos

por Cs. Dentre os sais, $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ foi o catalisador que conseguiu catalisar reações de cicloadição com os terpenos limoneno, α -terpineol, α -pineno, β -pineno e nerol.

Uma alternativa é a síntese de HPAs lacunares. Estes compostos lacunares sofrem a remoção de uma unidade MO que facilita a coordenação com oxidantes como o H_2O_2 . Da Silva *et al.* (2018) sintetizaram o catalisador lacunar $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ o qual conseguiu oxidar o borneol e epoxidar nerol e geraniol. Vilanculo e Da Silva (2020) sintetizaram os catalisadores lacunares $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ e $\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ e também um sal saturado $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e os avaliaram na oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio, obtendo epóxidos e aldeídos.

As lacunas MO podem ser preenchidas por cátions de metais de transição o que potencializa as propriedades oxidativa dos HPAs, Da Silva, Da Silva Andrade e Sampaio (2021) sintetizaram alguns catalisadores lacunares preenchidos por alguns metais ($\text{K}_{8-n}\text{SiM}_n\text{W}_{11}\text{O}_{39}$), entre os metais usados estavam o Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} . Estes catalisadores foram aplicados na oxidação de terpenos como nerol, geraniol e borneol, gerando epóxidos e aldeídos e cetonas. Já em reações de acetalização de aldeídos terpênicos não foi encontrado nenhum heteropoliácido substituído. Apenas catalisadores com H^+ substituídos por Cs ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) foram usados em reações de acetalização do furfural (DA SILVA; LOPES; BRUZIQUESI, 2021).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

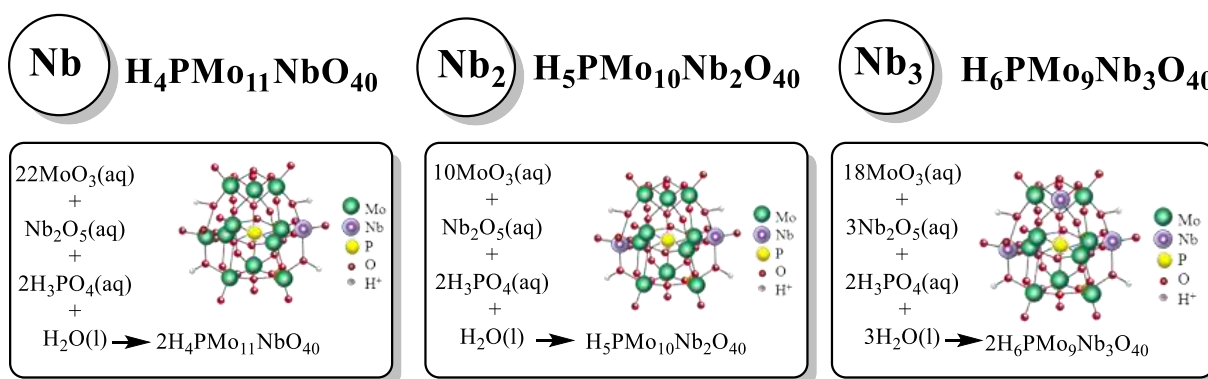
O β -citronelal foi adquirido da Sigma-Aldrich. Aldeído benzílico da Analítica. Aldeído cumínico da Jacyr fragrâncias. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, Nb_2O_5 , MoO_3 , H_3PO_4 e CH_3CN foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os solventes usados metanol, etanol, propan-1-ol, butan-1-ol e propan-2-ol foram obtidos da Sigma-Aldrich.

4.1. Síntese dos Heteropoliácidos Substituídos por Nióbio

Os ácidos $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{Nb}_x\text{O}_{40}$ ($x=1,2,3$) foram preparados por um método de síntese hidrotérmica descrito na literatura por Villabrille *et al.* (2004) e por Migliorero *et al.* (2020) com algumas modificações. Para preparar $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{Nb}_1\text{O}_{40}$ foi utilizada uma mistura estequiométrica de MoO_3 (54,01 mmol), Nb_2O_5 (2,47 mmol) e H_3PO_4 85% (p/p) (0,240 mL) suspensa em água destilada (100 mL), a mistura foi agitada magneticamente por 6 h a 75-80°C,

em seguida, foi arrefecida até à temperatura ambiente e os molibdatos e niobatos insolúveis foram removidos por filtração a vácuo. A solução foi evaporada e seca a 85 °C por 12h, e finalmente um sólido verde escuro ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}$) foi obtido. O $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{40}$ e $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}$ foram sintetizados seguindo o mesmo procedimento hidrotermal, mas com modificação da relação estequiométrica, seguindo o esquema da Figura 24 (ARICHI; ETERNOT; LOUIS, 2008).

Figura 24 – Esquema da síntese dos heteropoliácidos substituídos por nióbio



Fonte: Adaptado de Vergara Torres (2022).

4.2. Caracterização dos Heteropoliácidos Substituídos por Nióbio

4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

Para realizar a análise foi utilizado 2 mg de cada um dos catalisadores sintetizados. Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com equipamento modelo Varian 660 FT-IR.

4.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores substituídos por nióbio foram obtidos com um difratômetro Bruker (modelo D8 Discovery) com radiação de Cu e operando a 40 kV e 40 mA. Sendo o método usado o de difração em pó. As medidas com de 0,05° de variação na faixa de 5-80° (2θ).

4.2.3. Titulação Potenciométrica

A avaliação da acidez dos catalisadores foi realizada por meio de titulação potenciométrica com *n*-butilamina seguindo a metodologia de Pizzio e Blanco (2007) com adaptações. A variação do potencial do eletrodo de vidro foi medida em um potenciômetro Bel, modelo W3B. Foi pesado 50 mg do catalisador e transferido para um béquer e adicionados 30 mL de acetonitrila, após isso o béquer foi coberto e mantido sob agitação por 3 horas antes da titulação. Após isso a titulação foi realizada com uma solução de *n*-butilamina em acetonitrila, com um incremento de 100 μ L.

4.4. Testes Catalíticos

Os testes com os HPAs substituídos com nióbio foram realizados em um reator de vidro de 25,0 mL. Foram adicionados 1,0 mmol de β -citronelal em 5,0 mL de solvente. As reações realizadas em banho termostatizado de silicone com agitação constante de 850 rpm. Após retirar a alíquota zero foi adicionado o catalisador e iniciado a reação, ao longo do processo foi retirada alíquotas periódicas que foram acompanhadas por cromatografia a gás com detector de ionização em chama (CG-DIC).

4.5. Isolamento e Identificação dos Produtos

O isolamento dos produtos foi realizado seguindo o método descrito no capítulo 2 no item 5.3, após isso os produtos foram submetidos à análise de cromatografia a gás com detector de espectroscopia de massas (CG-EM), espectroscopia no infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .

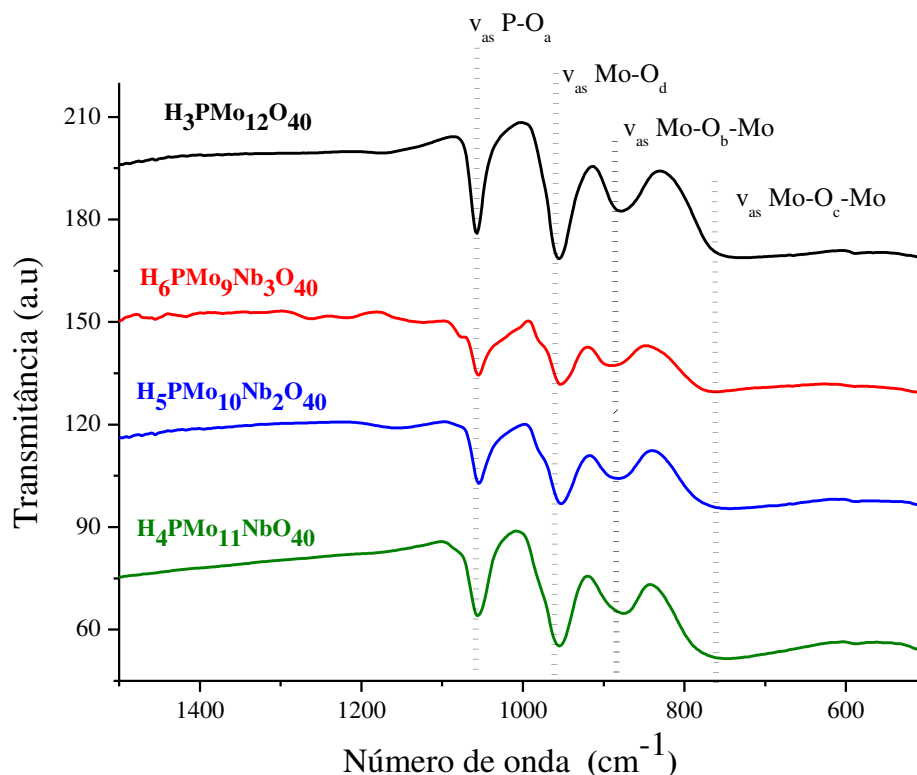
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos Catalisadores Substituídos por Nióbio

5.1.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

A caracterização por IV-TF dos catalisadores sintetizados já foi descrita no trabalho de Vergara Torres (2022). Algumas bandas de absorção são comuns para os HPAs do tipo Keggin, a maioria dessas bandas se encontram na região de 700 a 1000 cm^{-1} (LAN *et al.*, 2012).

Figura 25 – Espectro de infravermelho dos heteropoliácidos substituídos por nióbio



Fonte: Adaptado de Vergara Torres (2022).

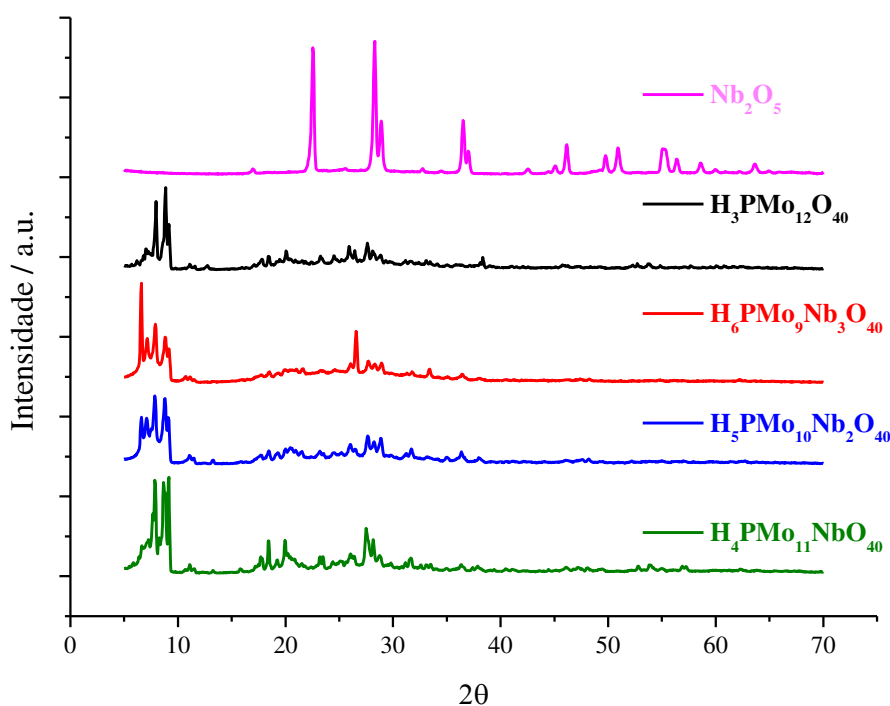
Segundo Vergara Torres (2022), a Figura 25 apresentou quatro bandas para os HPAs sintetizados, sendo uma delas a observada em 1057 cm^{-1} , correspondente a vibração da ligação do oxigênio com fósforo (P-O_a). A outra banda é da vibração da ligação do molibdênio com oxigênio terminal em 955 cm^{-1} (Mo-O_d). A banda em 877 cm^{-1} é referente aos oxigênios intra-ponte (Mo-O_b-Mo). Já as vibrações das ligações dos oxigênios inter-ponte resultaram em bandas vistas em 766 cm^{-1} (Mo-O_c-Mo).

As bandas de absorção vistas na Figura 25 para os HPAs sintetizados estão de acordo com a literatura. Javidi *et al.* (2014) descreve uma banda em 750 cm^{-1} para a vibração da ligação Mo–Ob–Mo, outra em 831 cm^{-1} para a vibração da ligação Mo–Oc–Mo, mais uma para a vibração da ligação Mo–Ot em 952 cm^{-1} e finalmente uma banda em 1062 cm^{-1} característica da vibração da ligação P–O. Idrissou *et al.* (2019) apontou as bandas de vibração características do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ observadas em 789 cm^{-1} para Mo–Oc–Mo, 870 cm^{-1} para Mo–Ob–Mo, 965 cm^{-1} para Mo–Od e 1066 cm^{-1} para P–O_a.

5.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

O DRX dos catalisadores sintetizados já foi descrito no trabalho de Vergara Torres (2022). Nos difratogramas da Figura 26 estão os picos de difração para os HPAs sintetizados. Os picos encontrados na Figura 26 estão de acordo com a literatura, em que os picos mais comuns para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ estão em $2\theta = 9,96^\circ$, $17,98^\circ$; $23,12^\circ$; $26,01^\circ$ e $29,95^\circ$ (NADAF *et al.*, 2021). Idrissou *et al.* (2019) descreveram para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ picos em $2\theta = 7,92^\circ$; $8,90^\circ$; $9,30^\circ$; $27,78^\circ$; $28,36^\circ$ e $29,00^\circ$, corroborando também com os picos de difração da Figura 26.

Figura 26 – Difratogramas dos heteropoliácidos substituídos por nióbio



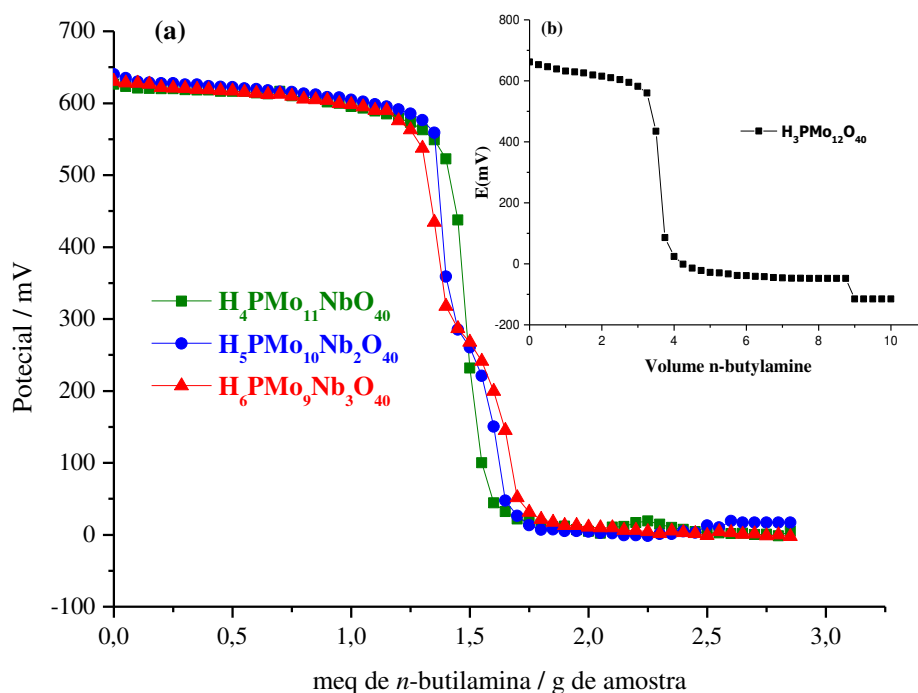
Fonte: Adaptado de Vergara Torres (2022).

5.1.3. Titulação Potenciométrica

Vergara Torres (2022) descreve a titulação potenciométrica dos catalisadores sintetizados. Na titulação potenciométrica o potencial inicial do eletrodo (E_i) indica a força ácida máxima dos locais da superfície. No local muito forte, $E_i > 100$ mV; Forte local, $0 < E_i < 100$ mV; Já no local fraco, $-100 < E_i < 0$ mV e local muito fraco, $E_i < -100$ mV (ARRECHE *et al.*, 2015). Vergara Torres (2022) aponta que na Figura 27 pode ser observado que os três

heteropoliácidos substituídos possuem sítios ácidos muito fortes, e que por isso, seus prótons foram totalmente titulados com *n*-butilamina.

Figura 27 – Titulação potenciométrica dos heteropoliácidos substituídos por nióbio



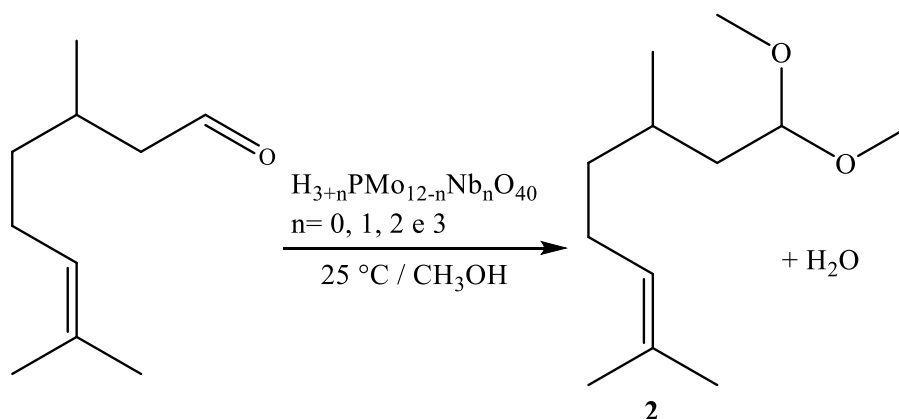
Fonte: Adaptado de Vergara Torres (2022).

Com base na Figura 27 pode-se notar que a variação de acidez dos HPAs substituídos por nióbio não é muito significativa. A tendência na força ácida dos catalisadores segue a ordem H₆PMo₉Nb₃O₄₀ (627 mV) \approx H₅PMo₁₀Nb₂O₄₀ (630 mV) \approx H₄PMo₁₁NbO₄₀ (634 mV) < H₃PMo₁₂O₄₀ (662 mV).

5.2. Resultados dos Testes Catalíticos

Os testes com o catalisador H₄PMo₁₂O₄₀ e com os HPAs substituídos foram realizados à 25 °C. Nos testes iniciais foi utilizado 5,0 mol% de catalisador. Nessa concentração, a reação leva menos de 5 minutos para atingir o equilíbrio, inviabilizando seu estudo cinético. Portanto, o efeito das concentrações foi avaliado na faixa de 0,025 mol% até 0,125 mol%.

Figura 28 – Esquema da reação de acetalização do β -citronelal catalisada por heteropoliácidos



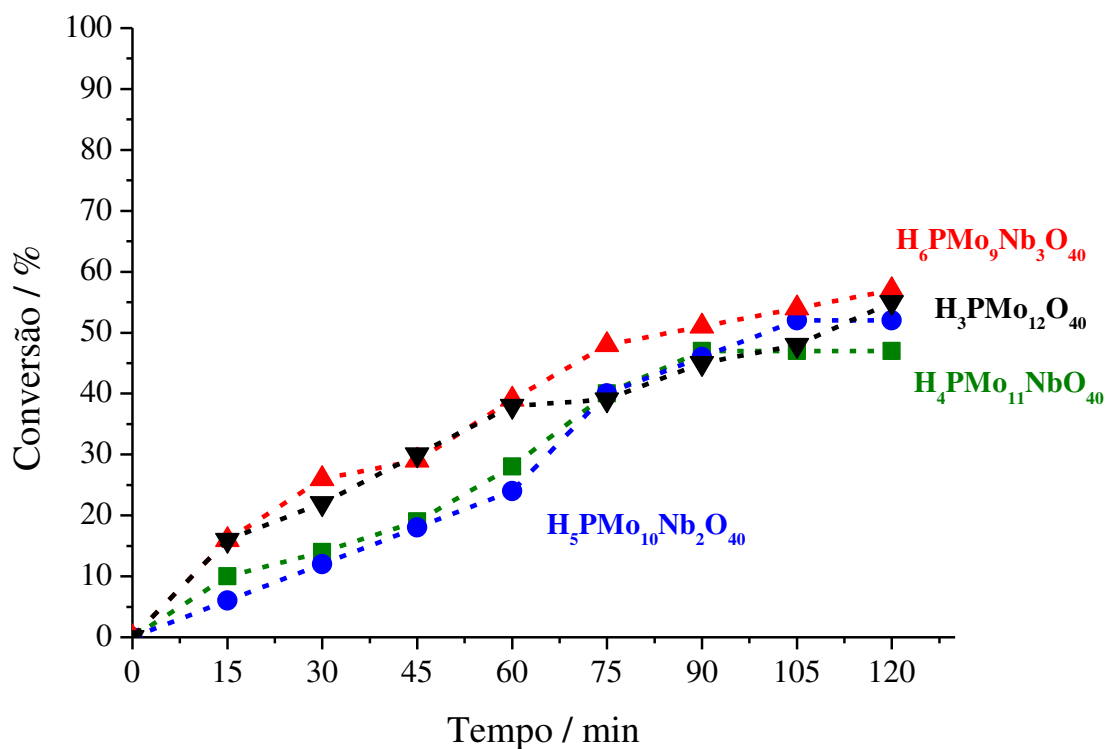
Fonte: O autor.

Normalmente, a reação catalisada pelos HPAs de nióbio ocorre a formação de um produto principal, o acetal do β -citronelal (Figura 28). Dependendo da condição da reação, ocorre também a formação de alguns produtos minoritários, com seletividade em torno de 5% a 10%.

5.3. Efeito da Substituição do Heteropoliácido na Acetalização do β -Citronelal

O efeito do nível de substituição do nióbio na reação de acetalização foi estudado com os três HPAs substituídos e com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Figura 29). As reações foram conduzidas com 0,025 mol% de catalisador, e foi possível verificar que as conversões atingidas foram bem próximas, porém, a reação catalisada pelo HPA com três nióbios foi mais rápida. A reação com um e dois nióbios tiveram velocidades iniciais semelhantes. Em termos de conversão final, pode-se observar que a substituição dos nióbios aumenta a conversão com maior número de nióbios no HPA. Já a reação catalisada pelo HPA sem nióbio atingiu um valor de conversão próximo a dos nióbios mais substituídos.

Figura 29 – Efeito da substituição do nióbio na conversão em reações de acetalização do β -citronelal ^a

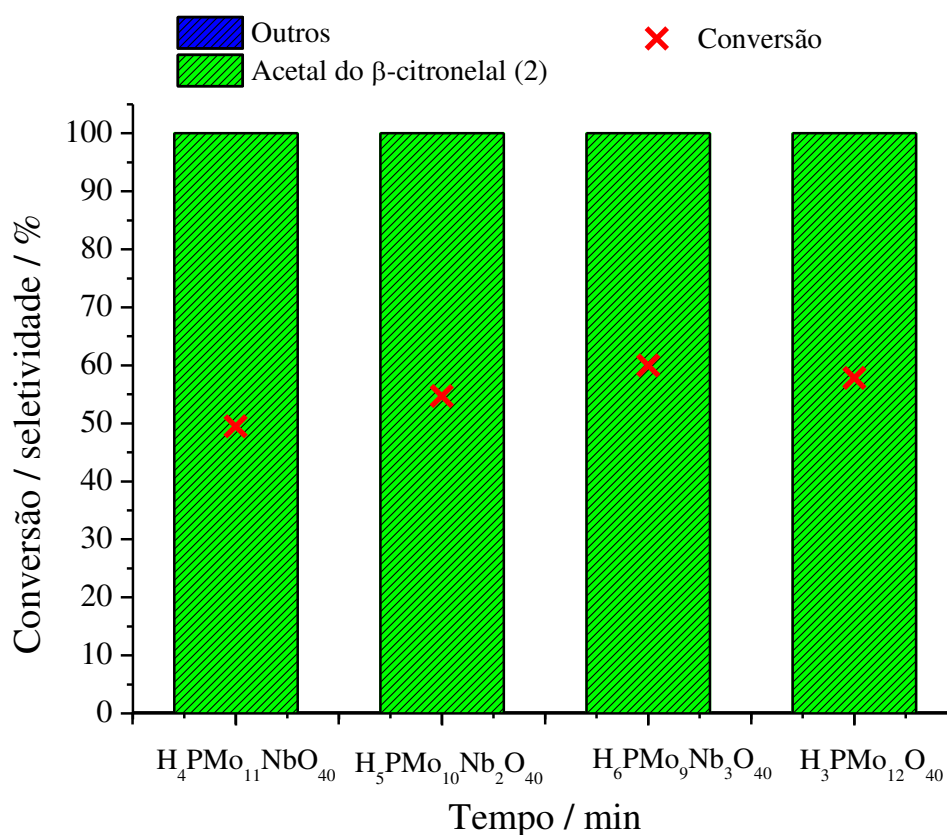


^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), catalisador $H_{3+n}PMo_{12-n}Nb_nO_{40}$, $n = 0-3$ (0,025 mol%), temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

Na Figura 30, pode-se observar que as reações catalisadas pelos HPA's possuem a mesma seletividade. Os ganhos com as substituições com nióbios não afetam a seletividade; as reações catalisadas pelos HPA's mais substituídos têm a mesma seletividade do que o HPA não substituído.

Figura 30 – Efeito da substituição do nióbio na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal ^a



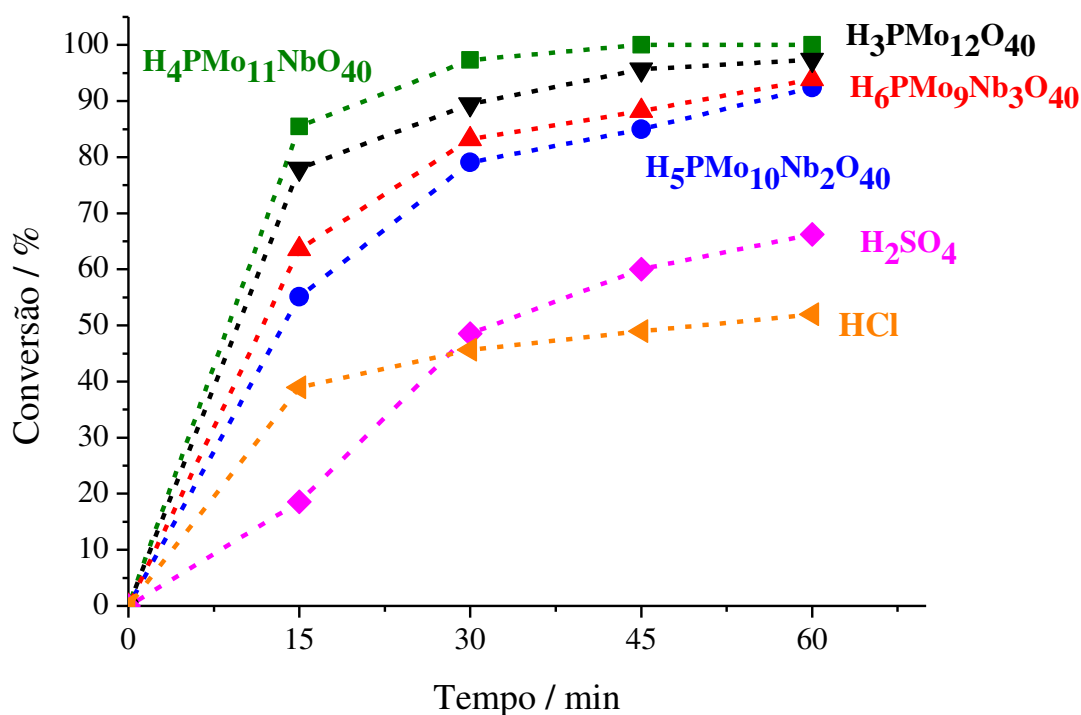
^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), catalisador $H_{3+n}PMo_{12-n}Nb_nO_{40}$, $n = 0-3$ (0,025 mol%), temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

5.4. Efeito da Carga de Próton

Os catalisadores ácidos de Brønsted foram avaliados nas reações de acetalização do β -citronelal. Ao analisar a performance dos catalisadores HPAs na mesma faixa de concentração (Figura 29 e 30) foi possível constatar que suas reações atingiram conversões e seletividade muito próximas. Teixeira, Natalino e Da Silva (2020) mencionam que um maior número de H^+ disponível pode fazer com que um maior número de moléculas do substrato possa ser protonado, aumentando os valores de conversão.

Figura 31 – Efeito dos ácidos de Brønsted na conversão em reações de acetalização do β -citronelal ^a



^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), catalisador carregando 0,5% molar de H⁺. H₄PMo₁₁NbO₄₀ (0,125 mol%), H₅PMo₁₀Nb₂O₄₀ (0,100 mol%), H₆PMo₉Nb₃O₄₀ (0,083 mol%), H₃PMo₁₂O₄₀, (0,166 mol%), H₂SO₄ (0,25 mol%) e HCl (0,5 mol%), temperatura (25 °C), CH₃OH (5,0 mL).

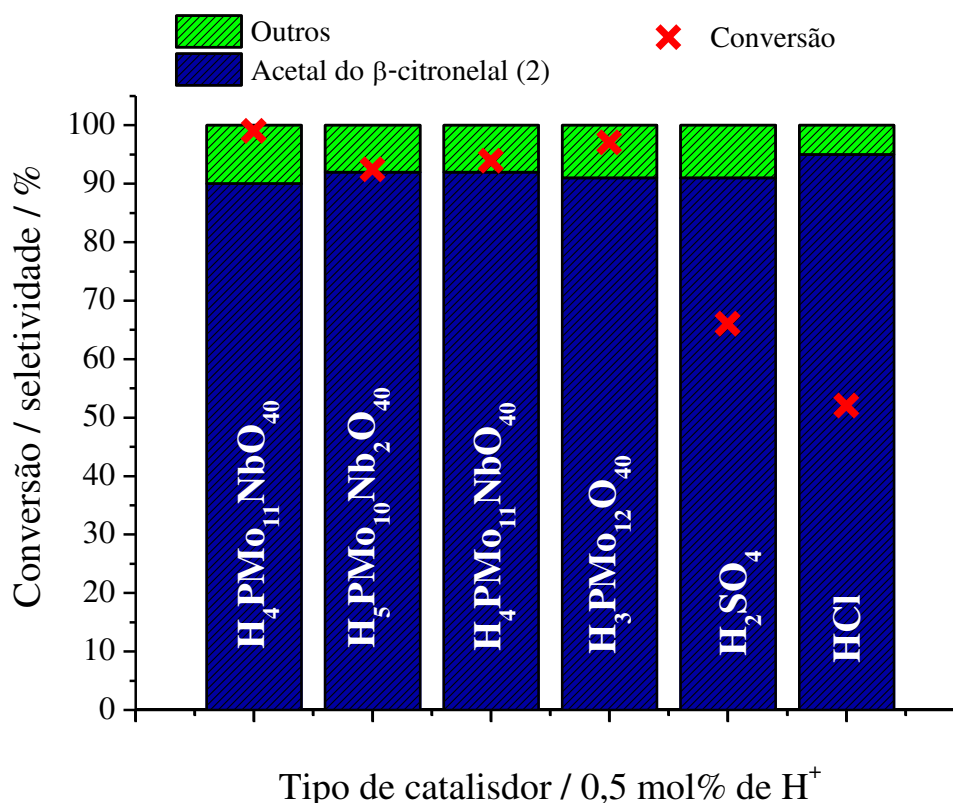
Fonte: O autor.

Logo, os HPAs substituídos possuem número de prótons distinto um dos outros, o que coloca diferentes concentrações de H⁺ no meio quando testados na mesma concentração. Por este motivo, as reações foram realizadas fixando a quantidade de H⁺ em 0,5 mol%, usando os ácidos em concentrações que resultem nesta quantidade de prótons. Na Figura 30, como pode-se notar, mantendo o valor de H⁺ constante, a reação catalisada pelo H₄PMo₁₁NbO₄₀ atingiu a maior conversão.

A performance superior dos HPAs frente aos ácidos H₂SO₄ e HCl pode ser atribuída ao tamanho dos ânions dos HPAs, os quais ânions grandes, macios, por isso, são mais estáveis após serem formados, o que favorece a ionização do ácido. Quanto ao HCl ter o pior desempenho, possivelmente é por ele ser uma solução aquosa, o que acaba deslocando o equilíbrio para o lado dos reagentes. O H₃PMo₁₂O₄₀ é o ácido mais forte seguido do H₄PMo₁₁NbO₄₀, como mostra as curvas da titulação potenciométrica da Figura 27. Estes dois

catalisadores foram os que atingiram maior conversão, o que pode ser atribuído aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted que esses dois catalisadores possuem. Na Figura 32 podemos observar que a seletividade para todos os catalisadores é bem semelhante, ficando acima de 90%.

Figura 32 – Efeito dos ácidos de Brønsted na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal ^a



^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), catalisador carregando 0,5% molar de H⁺. $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ (0,125 mol%), $H_5PMo_{10}Nb_2O_{40}$ (0,100 mol%), $H_6PMo_9Nb_3O_{40}$ (0,083 mol%), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (0,166 mol%), H_2SO_4 (0,25 mol%) e HCl (0,5 mol%), temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

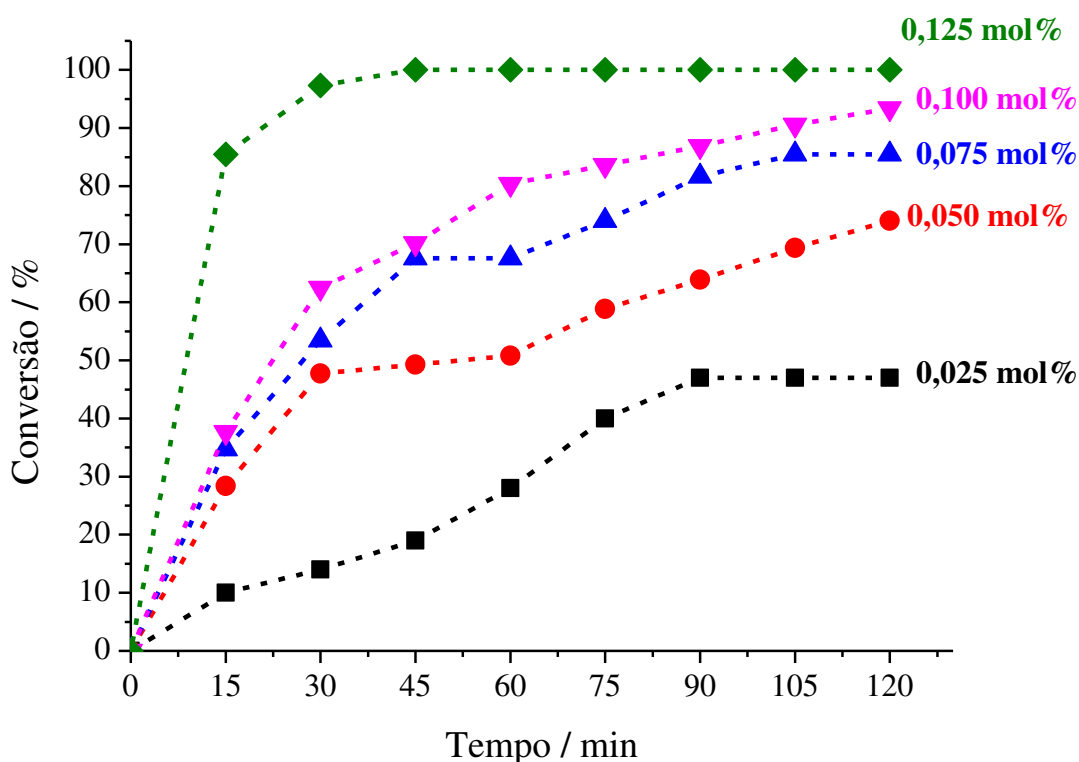
Fonte: O autor.

5.5. Efeito da Concentração do $H_5PMo_{11}NbO_{40}$ na Acetalização do β -Citronelal

Por ser o mais ativo, o catalisador $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ foi escolhido para avaliar os efeitos dos demais parâmetros de reação. Na Figura 33 estão os resultados encontrados variando a concentração do $H_4PMo_{11}NbO_{40}$. As concentrações escolhidas foram com base na faixa de reatividade a ponto que se possa acompanhar a reação (0,025 mol% até 0,125 mol%). Com

concentrações abaixo deste limite os catalisadores não apresentam reatividade, e concentrações acima desse limite as reações acabam com menos de 5 minutos.

Figura 33 – Efeito da concentração do $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ na conversão em reações de acetalização do β -citronelal ^a

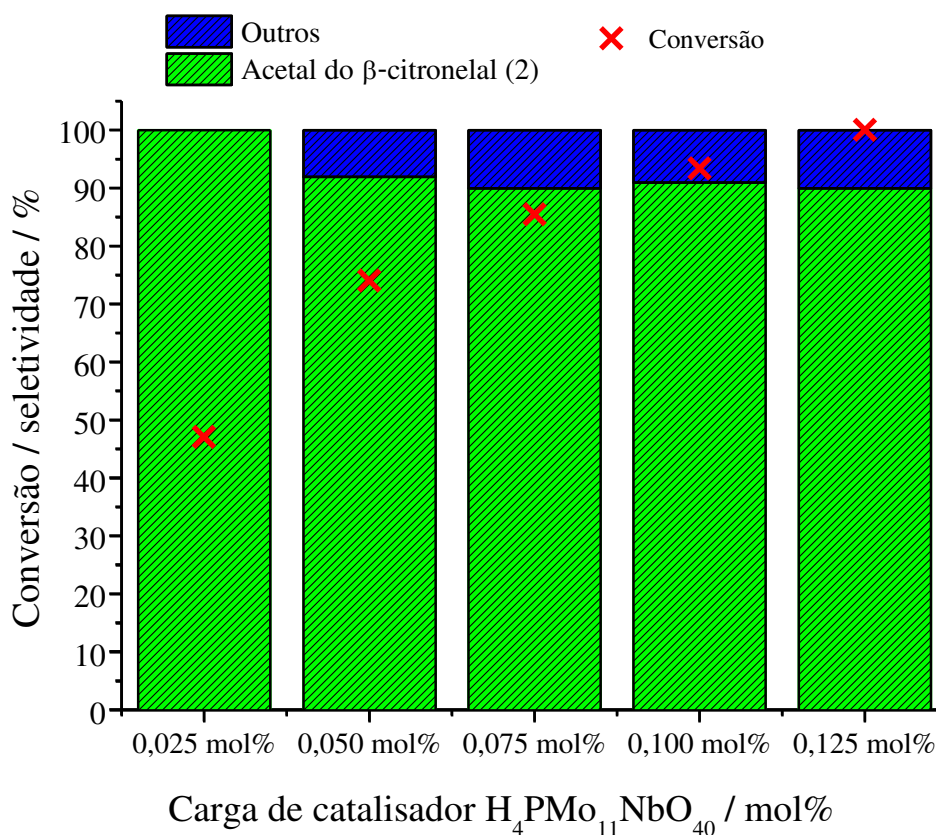


^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ (variável), temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

Como mostra a Figura 33, a reação responde de forma positiva ao aumento da concentração do $H_4PMo_{11}NbO_{40}$. A reação com 0,125 mol% de catalisador é a mais rápida. A maior disponibilidade de H^+ está relacionado com o aumento da concentração do catalisador. Pode-se observar na Figura 34 a influência da variação da concentração do catalisador na seletividade. A reação com 0,025 mol% foi a mais seletiva que as outras, as quais atingiram a mesma seletividade. Possivelmente, com o aumento da concentração do catalisador ocorra reações secundárias paralelas, o que leva a uma queda na seletividade em concentrações superiores a 0,025 mol%.

Figura 34 – Efeito da concentração de $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal ^a



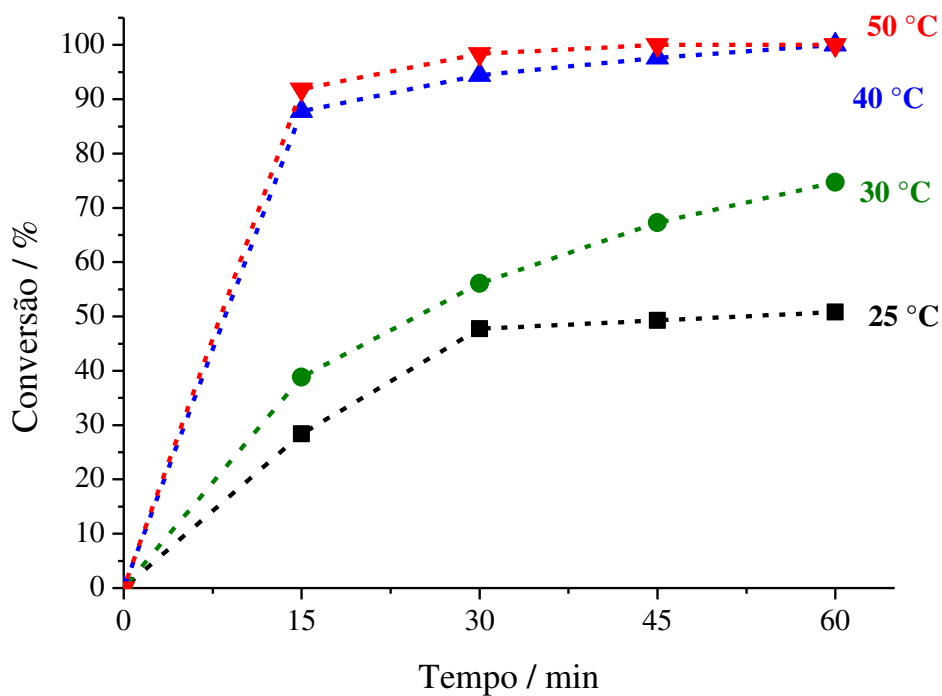
^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ (variável), temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

5.5. Efeito da Temperatura na Acetalização do β -Citronelal

O estudo da variação da temperatura pode ser observado na Figura 35. Um aumento progressivo da temperatura de reação resultou em uma maior conversão. Isto pode ser atribuído ao aumento do número de colisões efetivas provocado pela maior temperatura, o que faz com que um maior número de moléculas do substrato atinja a energia necessária para ser convertida em produtos.

Figura 35 – Efeito da temperatura na conversão em reações de acetalização do β -citronelal catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ ^a

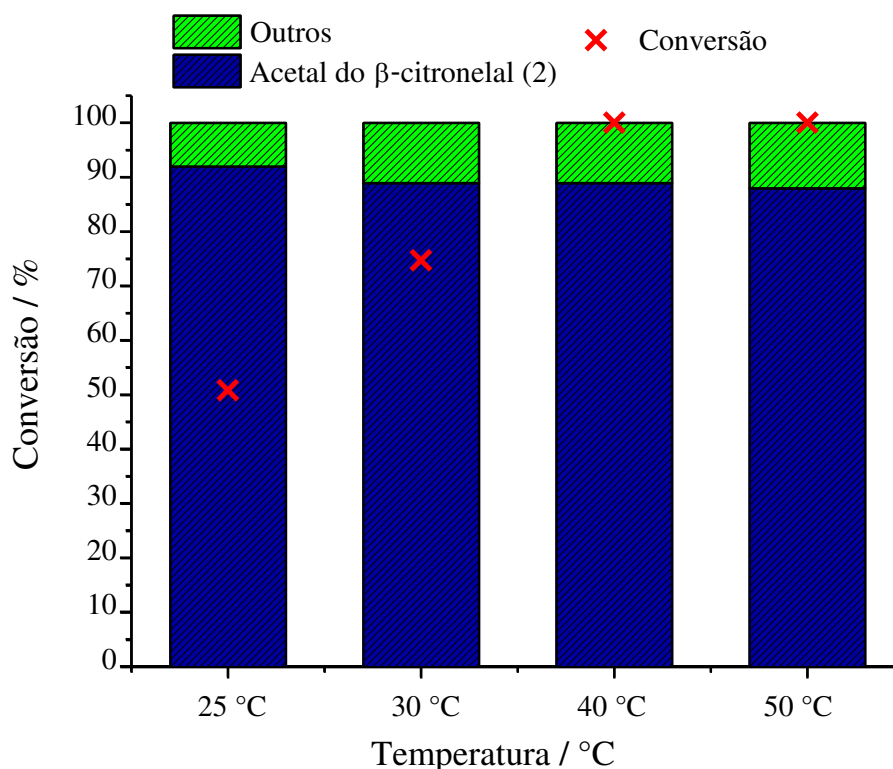


^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ (0,050 mol%), temperatura (variável), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

A influência da temperatura na seletividade pode ser observado na Figura 36. Diferentemente das conversões, a temperatura não impactou a seletividade das reações. Independentemente da temperatura, todas as reações atingiram seletividade acima de 90% para o acetal.

Figura 36 – Efeito da temperatura na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ ^a



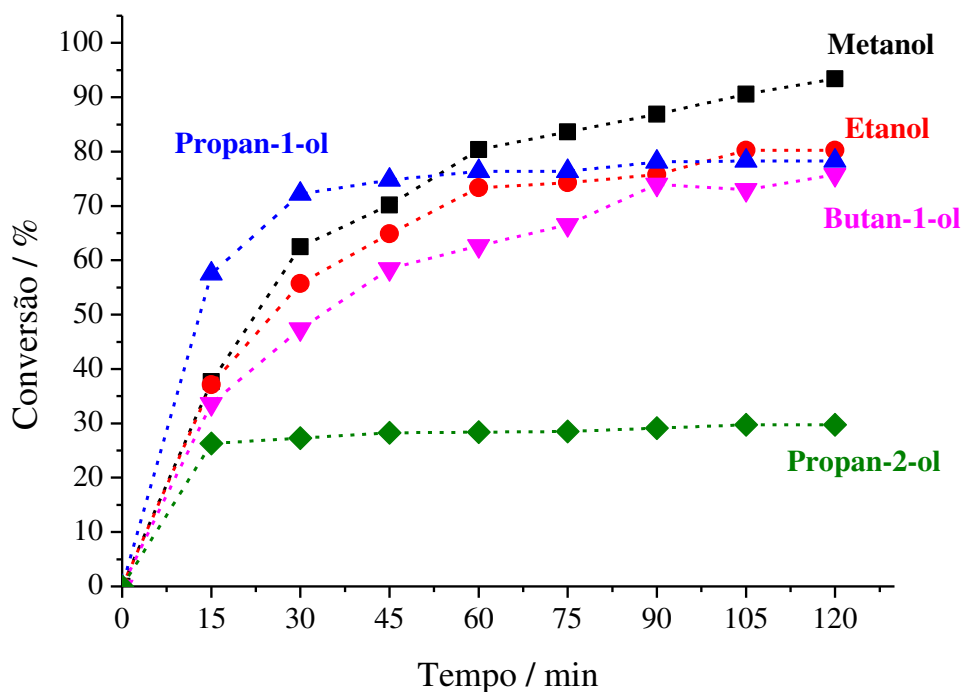
^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ (0,050 mol%), temperatura (variável), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

5.6. Efeito da Cadeia do Álcool na Acetalização do β -Citronelal

Pode-se observar na Figura 37 que a conversão e velocidade da reação parecem depender menos do tamanho da cadeia do álcool é mais do impedimento da hidroxila. A reação com propan-2-ol, um álcool secundário e mais impedido, atingiu a pior conversão. As reações com etanol, propan-1-ol e butan-1-ol tiveram conversões finais próximas, embora com velocidades iniciais diferentes.

Figura 37 – Efeito da cadeia do álcool na conversão em reações de acetalização do β -citronelal catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ ^a

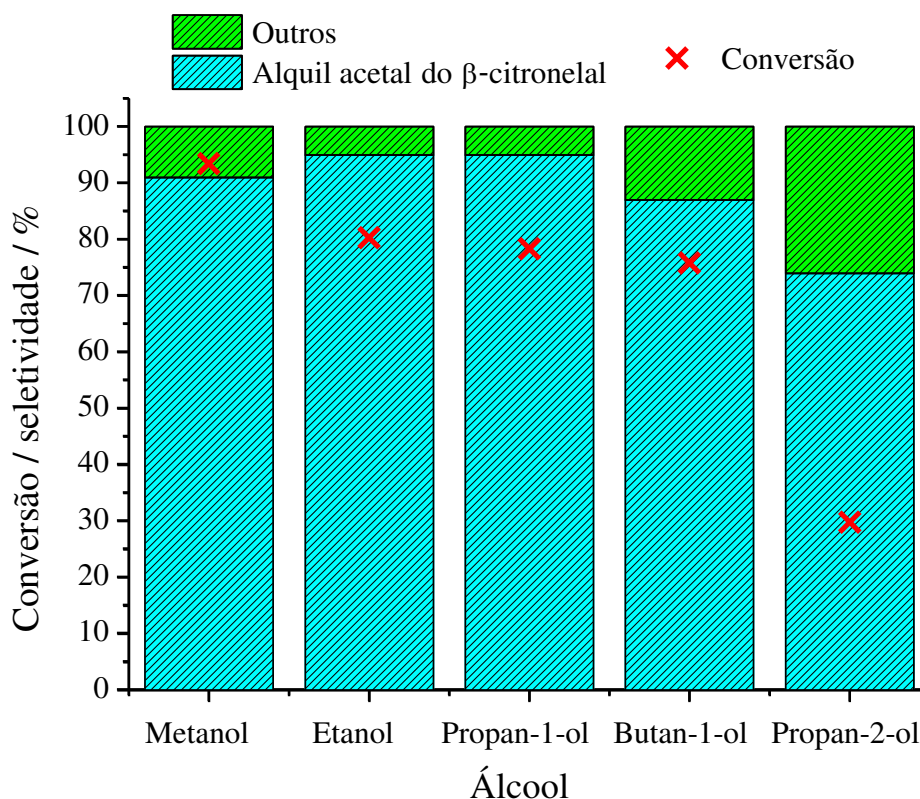


^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ (0,100 mol%), temperatura (25 °C), álcoois variável (5,0 mL).

Fonte: O autor.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 38, a influência do álcool na seletividade aparece apenas na reação com propan-2-ol e butan-1-ol. No caso do propan-2-ol pode ser por conta da influência do impedimento da sua hidroxila secundária. Já no caso do butan-1-ol o comprimento da sua cadeia pode explicar a menor seletividade do seu acetal. Na acetalização de outros aldeídos com álcoois com diferentes cadeias carbônicas, o impedimento da hidroxila ou o tamanho da cadeia afetam a reatividade do álcool (DA SILVA; LOPES; BRUZIQUESI, 2021; DA SILVA *et al.*, 2023).

Figura 38 – Efeito da cadeia do álcool na conversão e seletividade em reações de acetalização do β -citronelal catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ ^a



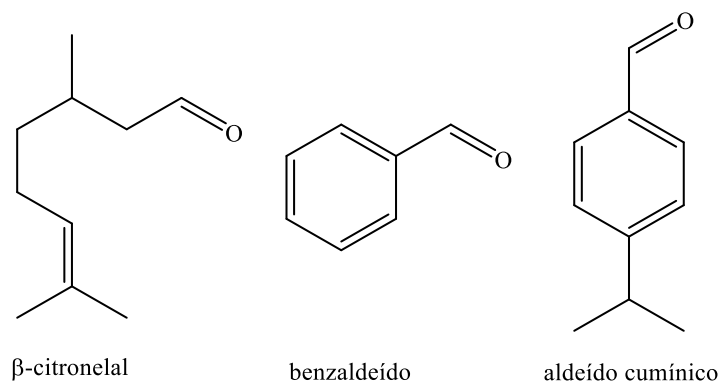
^a Condições reacionais: β -Citronelal (1,0 mmol), $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ (0,100 mol%), temperatura (25 °C), álcoois variáveis (5,0 mL).

Fonte: O autor.

5.7. Efeito do Aldeído

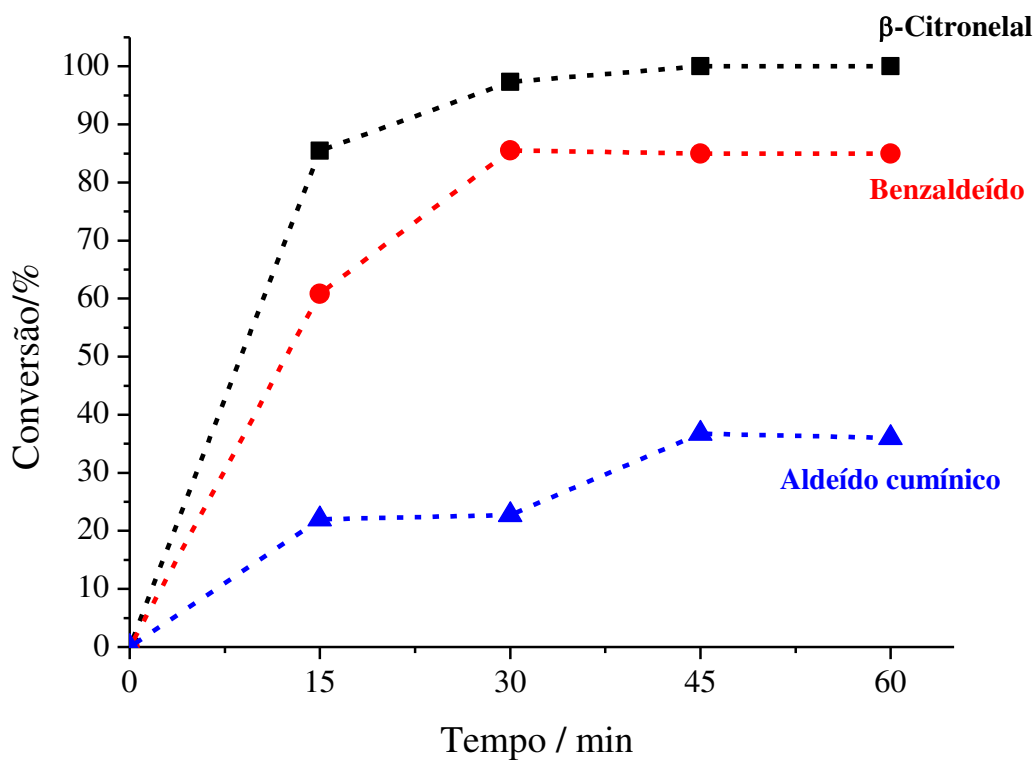
Para estudar a influência do aldeído na reação foram escolhidos dois substratos, o benzaldeído e aldeído cumínico, Figura 39. O benzaldeído, não é um terpeno, porém, sua escolha foi devido a esse aldeído ser usado como substrato modelo em diversos trabalhos envolvendo acetalização de aldeídos. Além de ser uma valiosa fonte de biomassa para beneficiamento, o acetal do benzaldeído é muito valioso e visado na indústria química (HAN *et al.*, 2014; DA SILVA *et al.*, 2023). Quanto ao aldeído cumínico, a sua escolha foi devido a ele ser um aldeído aromático como o benzaldeído.

Figura 39 – Estrutura dos aldeídos escolhidos para serem acetalizados na reação catalisada por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$



Fonte: O autor.

Figura 40 – Influência na conversão em reações de acetalização de diferentes aldeídos catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ ^a

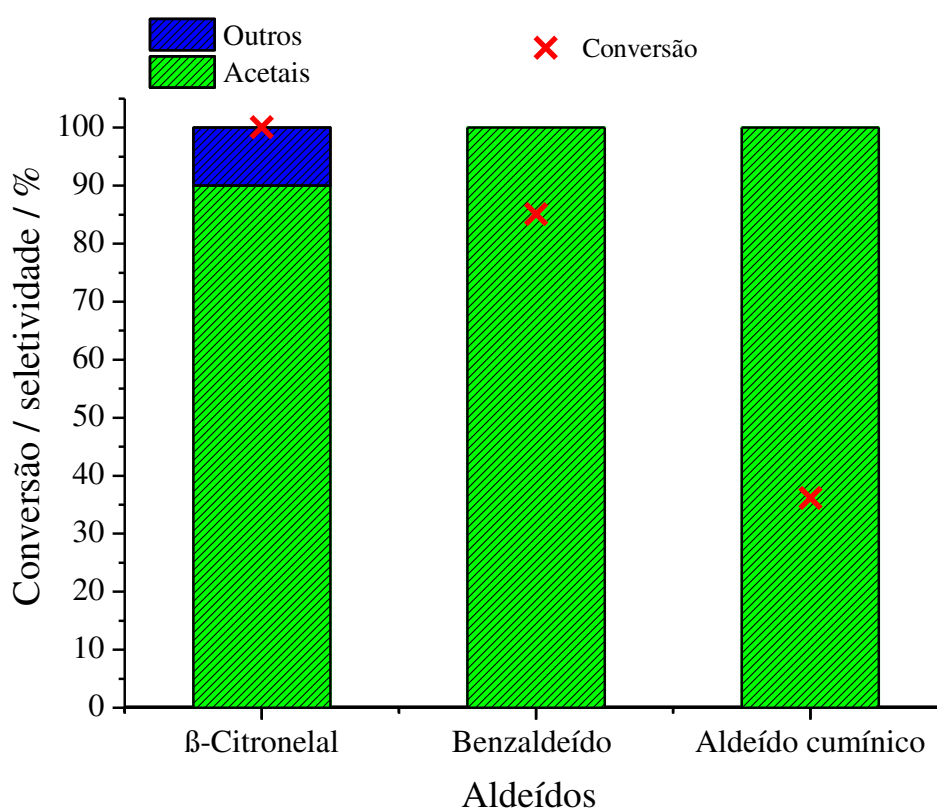


^a Condições reacionais: Substrato (1,0 mmol), $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ (0,125 mol%), temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

Fonte: O autor.

Na Figura 40 pode-se observar que a reação com β -citronelal foi a mais rápida, seguida pela reação do benzaldeído. A reação do aldeído cumínico é a mais lenta, possivelmente pode ser por conta do grupo ligado ao anel aromático na posição para. Cataldo *et al.* (1999) alega que os grupos substituintes nos aldeídos aromáticos podem afetar a eletrofilicidade do carbono carbonílico em reações de acetalização, o que pode influenciar na reatividade desses aldeídos.

Figura 41 – Influência na conversão e seletividade em reações de acetalização de diferentes aldeídos catalisadas por $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ ^a



^a Condições reacionais: Substrato (1,0 mmol), $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ (0,125 mol%), temperatura (25 °C), CH_3OH (5,0 mL).

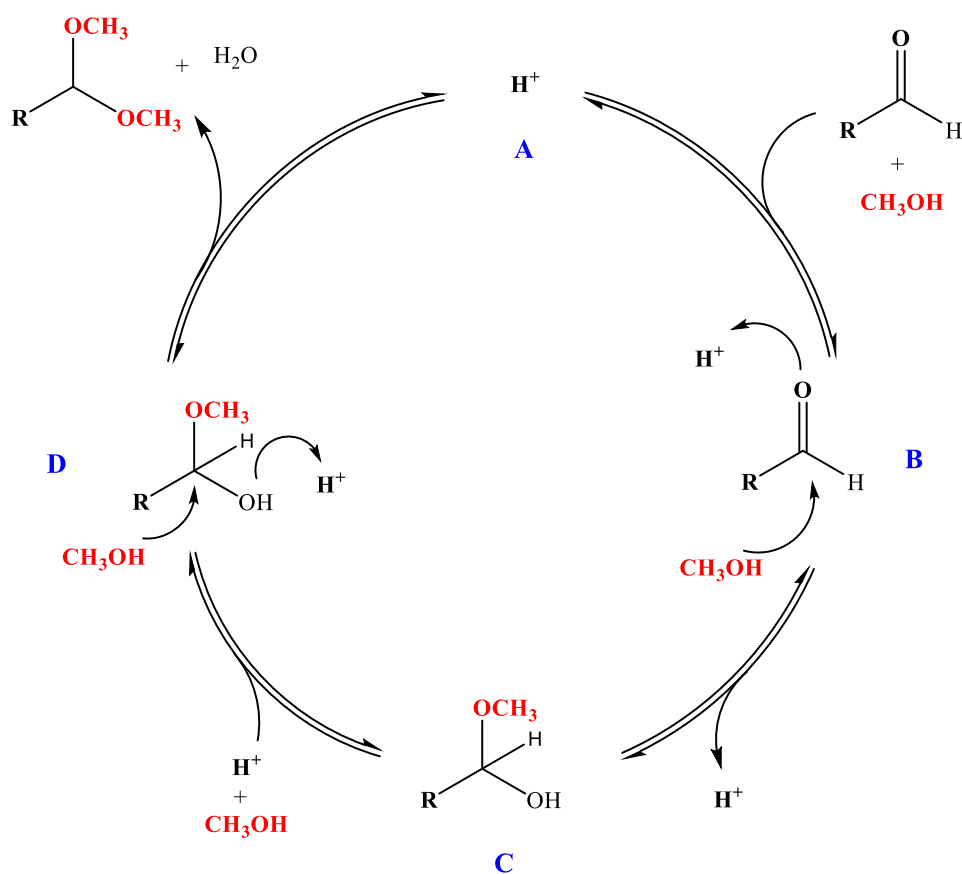
Fonte: O autor.

Na Figura 41 estão as seletividades dos acetais nas reações. O acetal do β -citronelal possui seletividade superior a 90%. Já o acetal do benzaldeído e acetal do aldeído cumínico possuem a mesma seletividade, com 100% para seus respectivos acetais.

5.8. Mecanismo de Acetalização de Aldeídos Catalisada por $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}$

O mecanismo proposto para acetalização de aldeídos catalisado por $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}$ envolve principalmente íons H^+ (Figura 42). Embora o nióbio afete a acidez deste heteropoliácido, ele não parece participar diretamente nas reações.

Figura 42 – Mecanismo de acetalização de aldeídos catalisada por $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}$



Fonte: O autor.

Os ânions dos HPAs são grandes e podem agir como estabilizadores de algum intermediário protonado que possa vir a se formar. Na literatura alguns mecanismos propostos para HPAs de Keggin envolvem a catálise promovida por seus prótons que são liberados no meio reacional (TEIXEIRA; NATALINO; DA SILVA, 2020; DA SILVA *et al.*, 2023). Devido a isso, e também as evidências encontradas no tópico 5.4, onde foi constatado que a carga de prótons afeta de forma significativa a reação, foi proposto um mecanismo que leva em conta a catálise realizada por prótons H^+ liberados no meio pelo $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{NbO}_{40}$. A reação começa com

prótons H^+ resultantes da ionização do HPA no meio (Figura 42, A). Estes levam a protonação da carbonila, o que deixa o carbono carbonílico mais eletropositivo, levando a um ataque do metanol a esse carbono (Figura 42, B), e formando o hemiacetal (Figura 42, C). Após isso, o par de elétrons da hidroxila do hemiacetal ataca outro H^+ , deixando novamente o carbono vizinho mais eletrofílico (Figura 42, D), ele acaba sofrendo outro ataque nucleofílico e levando a formação do acetal.

6. CONCLUSÃO

Os catalisadores substituídos por nióbio foram estudados na acetalização do β -citronelal e se mostraram muito efetivos atingindo altos valores de conversão e seletividade para acetais com diferentes álcoois como metanol, etanol, propan-1-ol, butan-1-ol, sendo o propan-2-ol o menos reativo. Os catalisadores $H_{3+n}PMo_{12-n}Nb_nO_{40}$ com as substituições $n = 0, 1, 2$ e 3 se mostraram ativos em todos os níveis de substituição, porém o catalisador com melhor desempenho foi o $H_4PMo_{11}NbO_{40}$. O $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ também se mostrou eficiente na acetalização de outros aldeídos com diferentes estruturas.

8. REFERÊNCIAS

- ARICHI, J.; ETERNOT, M.; LOUIS, B. Synthesis of V-containing Keggin polyoxometalates: Versatile catalysts for the synthesis of fine chemicals?. **Catalysis Today**, v. 138, n. 1-2, p. 117-122, 2008.
- ARRECHE, R. *et al.* Synthesis and characterization of zirconium oxides for use as antimicrobial additives in paints. **Procedia Materials Science**, v. 9, p. 627-634, 2015.
- AVILA, M. C. *et al.* Hydration and acetylation of limonene: Supported heteropolyacids. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 53, n. 1, p. 1449-1451, 2008.
- AVILA, M. C.; PONZI, M. I.; COMELLI, N. A. Hydration of α -Pinene over Heteropoly Acid H3PW12O40 and H3PMo12O40. 2015.
- CARDOSO, A. L. **Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel**. 2011. Tese de Doutorado - Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.
- CATALDO, M. *et al.* Hydroxy complexes of palladium (II) and platinum (II) as catalysts for the acetalization of aldehydes and ketones. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 142, n. 3, p. 305-316, 1999.

CORONEL, N. C. **Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores sais de potássio de heteropoliácidos lacunares substituídos com metais em reações de oxidação de álcoois e aldeídos.** 2018. Tese de Doutorado - Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

COTTA, R. F. *et al.* Heteropoly acid catalysts in upgrading of biorenewables: Cycloaddition of aldehydes to monoterpenes in green solvents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 92-99, 2017.

DA SILVA ROCHA, K. A. *et al.* Phosphotungstic heteropoly acid as efficient heterogeneous catalyst for solvent-free isomerization of α -pinene and longifolene. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, n. 1-2, p. 188-192, 2009.

DA SILVA, M. J. *et al.* Acetalization of alkyl alcohols with benzaldehyde over cesium phosphomolybdovanadate salts. **Processes**, v. 11, n. 7, p. 2220, 2023.

DA SILVA, M. J. *et al.* An efficient benzaldehyde oxidation by hydrogen peroxide over metal substituted lacunary potassium heteropolyacid salts. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 4, p. 1202-1214, 2018a.

DA SILVA, M. J. *et al.* Catalysis of vegetable oil transesterification by Sn (II)-exchanged Keggin heteropolyacids: bifunctional solid acid catalysts. Reaction Kinetics, **Mechanisms and Catalysis**, v. 122, n. 2, p. 1011-1030, 2017.

DA SILVA, M. J. *et al.* Monolacunary K₈SiW₁₁O₃₉-catalyzed terpenic alcohols oxidation with hydrogen peroxide. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 8, p. 2516-2527, 2018b.

DA SILVA, M. J.; DA SILVA ANDRADE, P. H.; SAMPAIO, V. F. C. Transition Metal-Substituted Potassium Silicotungstate Salts as Catalysts for Oxidation of Terpene Alcohols with Hydrogen Peroxide. **Catalysis Letters**, v. 151, n. 7, p. 2094-2106, 2021.

DA SILVA, M. J.; LOPES, N. P. G.; BRUZIQUESI, C. G. O. Furfural acetalization over Keggin heteropolyacid salts at room temperature: effect of cesium doping. Reaction Kinetics, **Mechanisms and Catalysis**, v. 133, n. 2, p. 913-931, 2021.

DEGHANI, R.; ABER, S.; MAHDIZADEH, F. Polyoxometalates and their composites as photocatalysts for organic pollutants degradation in aqueous media—a review. **CLEAN—Soil, Air, Water**, v. 46, n. 12, p. 1800413, 2018.

ESMI, F.; BORUGADDA, V. B.; DALAI, A. K. Heteropoly acids as supported solid acid catalysts for sustainable biodiesel production using vegetable oils: A Review. **Catalysis Today**, 2022.

GANAPATHY, S. *et al.* Location of protons in anhydrous Keggin heteropolyacids H₃PMo₁₂O₄₀ and H₃PW₁₂O₄₀ by ¹H {31P}/³¹P {1H} REDOR NMR and DFT quantum chemical calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 26, p. 7821-7828, 2002.

HAN, X. *et al.* Heteropolyacid-based ionic liquids as effective catalysts for the synthesis of benzaldehyde glycol acetal. **Applied Catalysis A: General**, v. 485, p. 149-156, 2014.

IDRISSOU, Y. *et al.* Cyclohexanone oxidation over H₃PMo₁₂O₄₀ heteropolyacid via two activation modes microwave irradiation and conventional method. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 14, n. 2, p. 427-435, 2019.

JAVIDI, J. *et al.* Synthesis and characterization of H₃PW₁₂O₄₀ and H₃PMo₁₂O₄₀ nanoparticles by a simple method. **Journal of Cluster Science**, v. 25, n. 6, p. 1511-1524, 2014.

LAN, Q. *et al.* Organic–inorganic hybrid complexes based on a Keggin-type polyoxoanion. **Transition Metal Chemistry**, v. 37, p. 445-451, 2012.

MACDONELL, A.; CRONIN, L. Inorganic Capsules: Redox-Active Guests in Metal Cages. **Organic Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Device Applications**, p. 331-345, 2013.

MIGLIORERO, M. B. C. *et al.* New niobium heteropolyacid included in a silica/alumina matrix: Application in selective sulfoxidation. **Catalysis Today**, v. 372, p. 89-97, 2021.

MISONO, M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. **Chemical communications**, n. 13, p. 1141-1152, 2001.

NADAF, S. N. *et al.* Optimization and comparative analysis of Cs ion intercalated H₃PMO₁₂O₄₀ photocathode: one-step hydrothermal strategy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, p. 22921-22935, 2021.

OLIVEIRA, C. F. **Preparação, caracterização e aplicação de H₃PW₁₂O₄₀ suportado em zircônia**. 2007. Dissertação de Mestrado – Mestrado em Química, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2007.

PIZZIO, L. R.; BLANCO, M. N. A contribution to the physicochemical characterization of nonstoichiometric salts of tungstosilicic acid. **Microporous and mesoporous materials**, v. 103, n. 1-3, p. 40-47, 2007.

POBLET, J. M.; LÓPEZ, X.; BO, C. Ab initio and DFT modelling of complex materials: towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 5, p. 297-308, 2003.

POLO, H. P. **Reações de eterificação do β-pineno catalisadas por heteropoliácidos de Keggin antes e após tratamentos solvotérmicos**. 2018. Dissertação de Mestrado – Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C. *et al.* Catalysis by 12-molybdophosphates: 1. Catalytic reactivity of 12-molybdophosphoric acid related to its thermal behavior investigated through IR, Raman, polarographic, and X-ray diffraction studies: a comparison with 12-molybdosilicic acid. **Journal of Catalysis**, v. 164, n. 1, p. 16-27, 1996.

TEIXEIRA, M. G. *et al.* Enhancement of levoglucosan production via fast pyrolysis of sugarcane bagasse by pretreatment with Keggin heteropolyacids. **Industrial Crops and Products**, v. 154, p. 112680, 2020.

TEIXEIRA, M. G.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. A kinetic study of heteropolyacid-catalyzed furfural acetalization with methanol at room temperature via ultraviolet spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 344, p. 143-149, 2020.

VERGARA TORRES, J. A. **Synthesis and evaluation of Niobium or Vanadium-doped heteropolyacid catalysts in oxidation and acetalization reactions of alcohols and aldehydes derivated of biomass**. 2022. Dissertação de Mestrado – Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2022.

VILANCULO, C. B.; DA SILVA, M. J. Can Brønsted acids catalyze the epoxidation of allylic alcohols with H₂O₂? With a little help from the proton, the H₃PMo₁₂O₄₀ acid did it and well. **Molecular Catalysis**, v. 512, p. 111780, 2021.

VILANCULO, C. B.; DA SILVA, M. J. Unraveling the role of the lacunar Na₇PW₁₁O₃₉ catalyst in the oxidation of terpene alcohols with hydrogen peroxide at room temperature. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 2813-2820, 2020.

VILLABRILLE, P. *et al.* Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2, 6-dimethylphenol to 2, 6-dimethyl-1, 4-benzoquinone. **Applied Catalysis A: General**, v. 270, n. 1-2, p. 101-111, 2004.

WU, P. *et al.* Anderson-type polyoxometalates: from structures to functions. **Nanoscale**, v. 13, n. 15, p. 7119-7133, 2021.

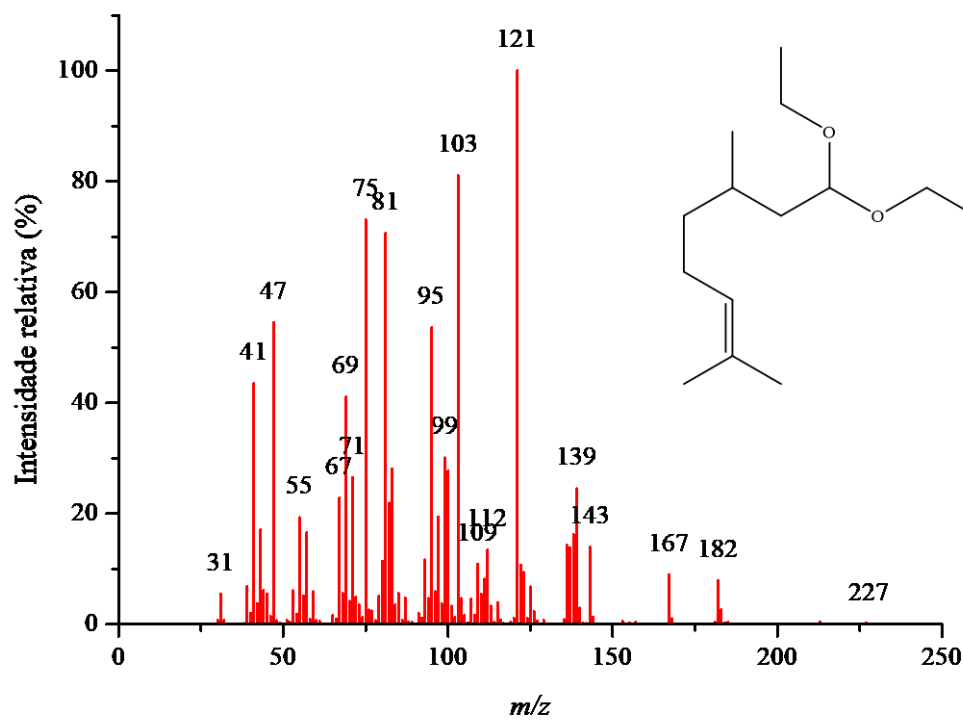
ZHAI, L.; LI, H. Polyoxometalate-Polymer hybrid materials as proton exchange membranes for fuel cell applications. **Molecules**, v. 24, n. 19, p. 3425, 2019.

ZHU, H. *et al.* Keggin heteropolyacids as catalyst for the polymerization of β -pinene. Reaction Kinetics, **Mechanisms and Catalysis**, v. 100, n. 2, p. 355-361, 2010.

APÊNDICES

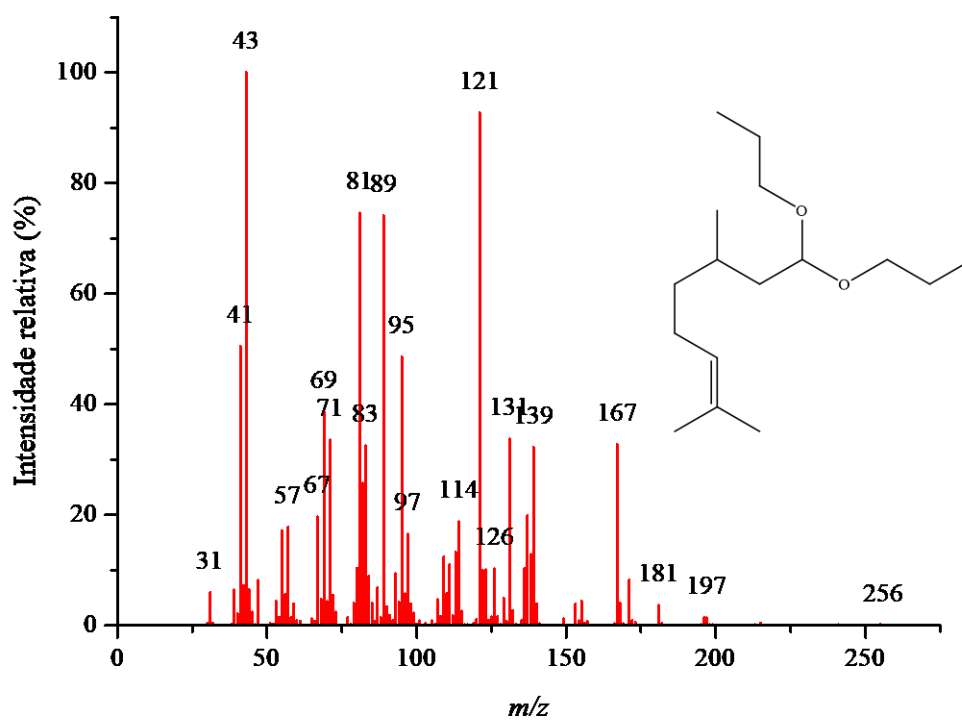
APÊNDICE A – Espectros de Massas

Figura 43 – Espectro de massas do produto 3 (acetal do β -citronelal com etanol)



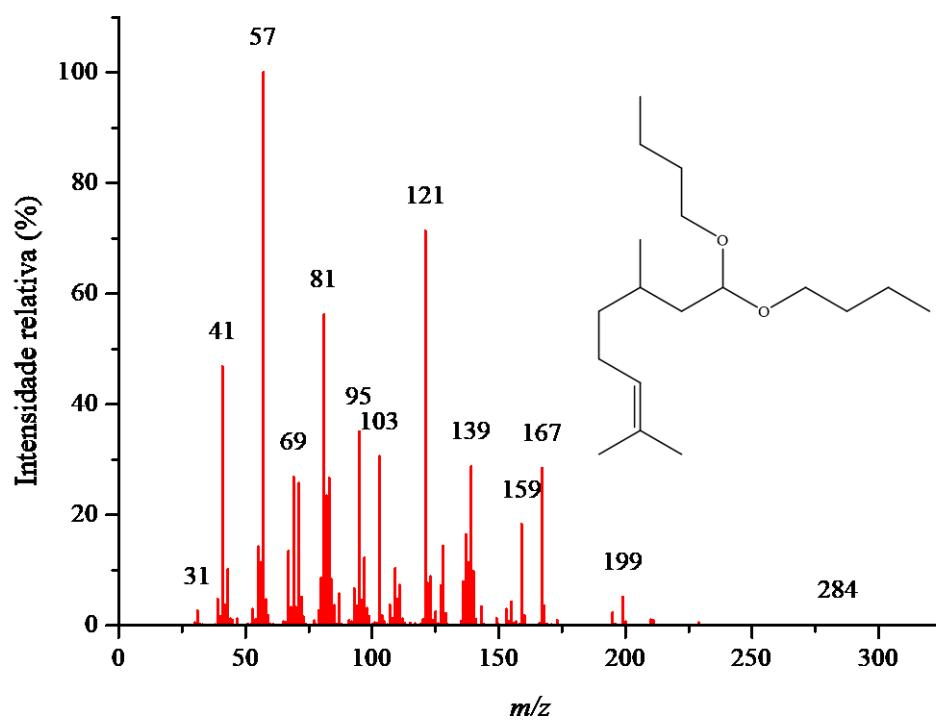
Fonte: O autor.

Figura 44 – Espectro de massas do produto 4 (acetal do β -citronelal com propan-1-ol)



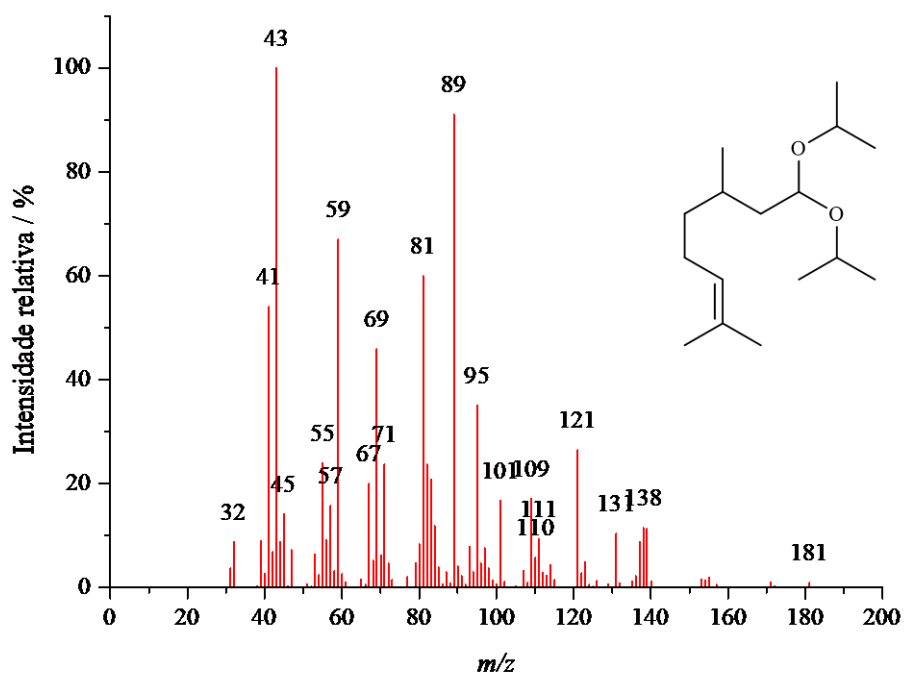
Fonte: O autor.

Figura 45 – Espectro de massas do produto 5 (acetal β -citronelal com butan-1-ol)



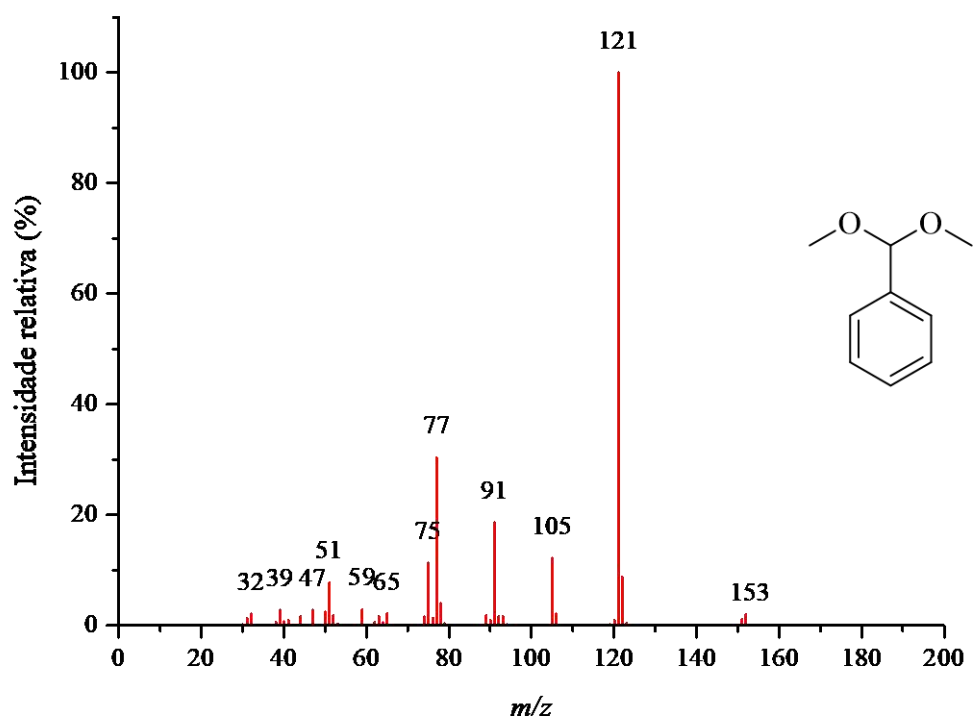
Fonte: O autor.

Figura 46 – Espectro de massas do produto 6 (acetal do β -citronelal com propan-2-ol)



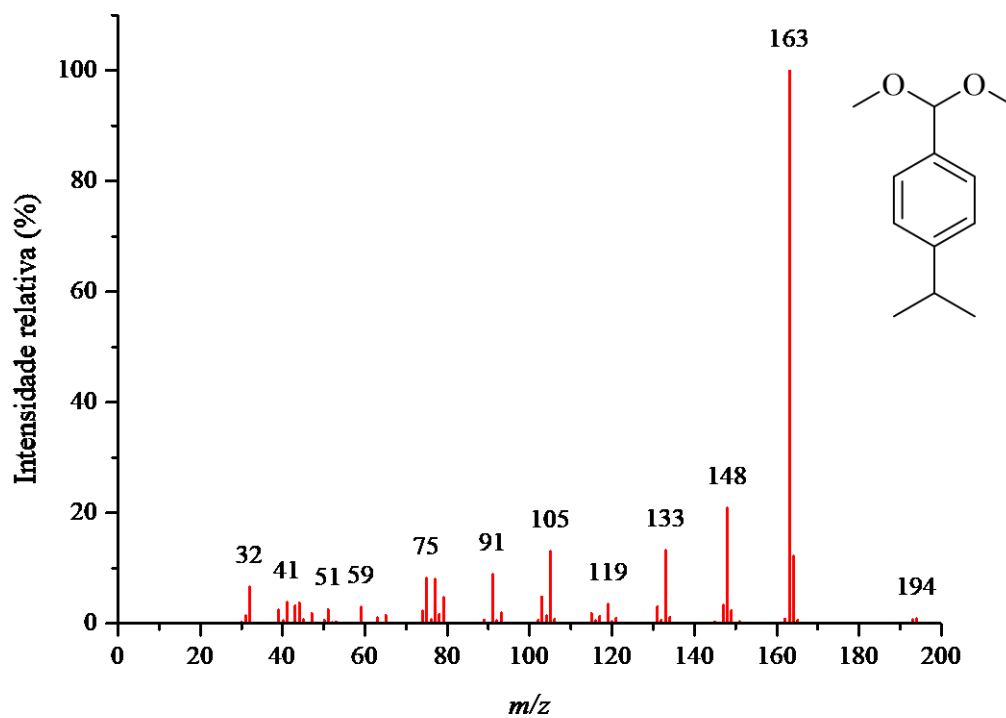
Fonte: O autor.

Figura 47 – Espectro de massas do produto 7 (acetal do benzaldeído com metanol)



Fonte: O autor.

Figura 48 – Espectro de massas do produto 8 (acetal do aldeído cumínico com metanol)



Fonte: O autor.



Assessments on the transition metal salt-catalyzed β -citronellal condensation reactions with alkyl alcohols

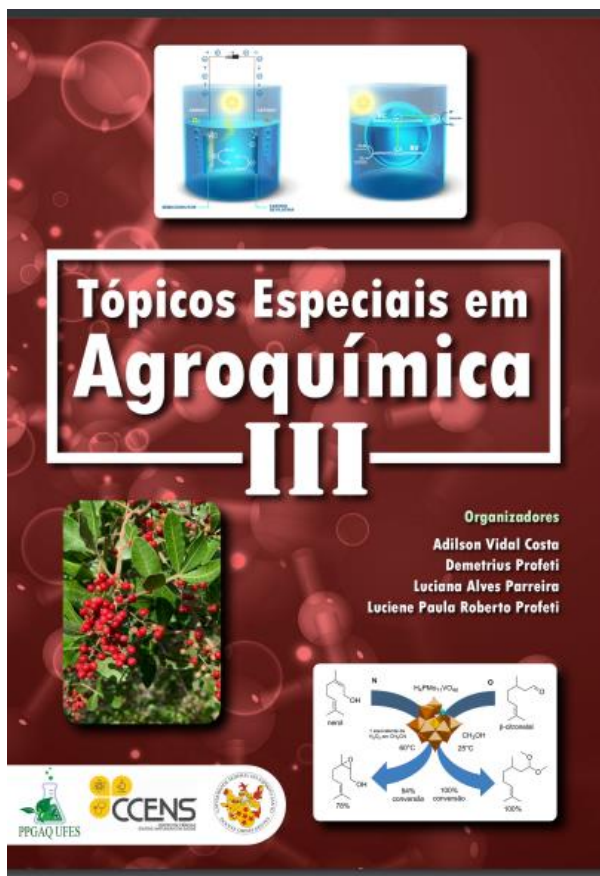
Aldino Neto Venâncio¹ · Cláudio Junior Andrade Ribeiro² ·
Armanda Aparecida Júlio¹ · Luciano Menini³ · Luciana Alves Parreira¹ ·
Gustavo Rodrigues de Souza¹ · Márcio José da Silva⁴

Received: 18 August 2023 / Accepted: 31 October 2023
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2023

Abstract

In this work, inexpensive and simple commercial transition metal salts were evaluated as catalysts in the acetalization of alkyl alcohols with β -citronellal, a renewable origin substrate. After an initial screening, FeCl_3 was the most active and selective catalyst among the various transition metal salts evaluated toward the β -citronellal methyl acetal. The impacts of main reaction parameters such as time, temperature, catalyst load, and type of alcohol on conversion and selectivity of the reactions were investigated. Different iron salts were also investigated. It was demonstrated that both oxidation number and type of anion present in the salt play an essential role in this reaction. Notably, the dissolution of catalyst salts in solution triggered a decrease in the pH of the medium due to the hydrolysis (and or solvolysis) of the metal cation, impacting the conversion and reaction selectivity. The highest activity of FeCl_3 was assigned to the greatest Lewis acidity strength, as demonstrated by the acidity measurements. This inexpensive, low-corrosive, and commercially affordable catalyst has advantages over traditional liquid mineral acid catalysts and provides an alternative route to synthesize alkyl terpene acetals.

Keywords Transition metal salt catalysts · Acetalization · β -citronellal



Capítulo

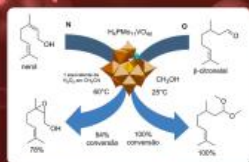
10

Polioxometalatos do tipo Keggin não suportados como catalisadores na transformação de terpenos

Aldino Neto Venancio¹
 Armanda Aparecida Júlio²
 Gustavo Rodrigues de Souza³
 Daiane Nascimento Maronde⁴
 Márcio José da Silva⁵
 Luciana Alves Parreira⁶
 Luciano Memini⁷

Organizadores

Adilson Vidal Costa
 Demetrius Profeti
 Luciana Alves Parreira
 Luciene Paula Roberto Profeti



¹ Universidade Federal de Viçosa, e-mail: aldinoavenancio@gmail.com

² Instituto Federal do Espírito Santo, e-mail: armandaj@gmail.com

³ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: gustavodriguesdesouza2@gmail.com

⁴ Universidade do Porto, e-mail: dnascimento.maronde@gmail.com

⁵ Universidade Federal de Viçosa, e-mail: silvanj2003@ufv.br

⁶ Universidade Federal do Espírito Santo, e-mail: luciana.parreira@ufes.br

⁷ Instituto Federal do Espírito Santo, e-mail: lmemini@ifes.edu.br



ACETALIZAÇÃO DO β -CITRONELAL COM METANOL CATALISADA POR CLORETO DE FERRO(III)

Aldino Neto Venancio^a, Márcio José da Silva^a, Luciana Alves Parreira^b, Armanda Aparecida Júlio^c, Gustavo de Souza Rodrigues^b, Luciano Menini^c

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.

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

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

*E-mail: aldinovenancio@gmail.com

Resumo

Acetais são intermediários muito importantes em síntese orgânica. Normalmente, são obtidos em reações catalisadas por ácidos inorgânicos em condições de catálise homogênea, os quais são usados em elevadas concentrações, em processos que requerem etapas de neutralização e purificação dos produtos. Além disso, estes ácidos concentrados são corrosivos e difíceis de manipular. Os sais de metais de transição surgem como catalisadores alternativos para estas reações, com vantagem de serem menos corrosivos e facilmente manipuláveis. Neste trabalho, o cloreto de ferro(III), um sal comercialmente disponível e de baixo custo, foi usado como catalisador em reações de acetalização de aldeídos. Como substrato modelo foi usado o β -citronelal, um aldeído natural encontrado em óleos essenciais de diversas plantas nativas do Brasil. As reações catalisadas por FeCl₃ atingiram altas conversões à temperatura ambiente, e elevada seletividade para o acetal do β -citronelal, o qual foi purificado em cromatografia de coluna em sílica e espectroscopicamente caracterizado. Além disso, o catalisador de Fe(III) apresentou número de ciclos (*turn over number* – TON) elevado mantendo a sua atividade. Trabalhos visando avaliar a atividade de outros sais metálicos, e estender esta reação a outros aldeídos terpênicos encontram-se em andamento.

Palavras chave: Acetais, cloreto de ferro(III), monoterpênicos.



XXVI Inic
Encontro Latino Americano
de Iniciação Científica

XXII Epg
Encontro Latino Americano
de Pós-Graduação

XVI Inic Jr
Encontro Latino Americano
de Iniciação Científica Júnior

XII Inid
Encontro Nacional
de Iniciação à Docência

II Enexun
Encontro Nacional de
Extensão Universitária

CIÊNCIAS BÁSICAS E O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL:
A Interface dos saberes para a sociedade

ACETALIZAÇÃO DE ALDEÍDOS E CETONAS CATALISADA POR METAIS DE TRANSIÇÃO

Aldino Neto Venancio¹, Armanda Aparecida Júlio², Gustavo Rodrigues de Souza³, Viviane Moitim Pereira², Luciano Menini², Marcio José da Silva¹, Luciana Alves Parreira³

¹Universidade Federal Viçosa – Campus de Viçosa/Departamento de Química, Avenida P. H. Rolfs, s/n, Campus Universitário, 36570-900 - Viçosa-MG, Brasil, aldinovenancio@gmail.com, silvamj2003@ufv.br.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo – Campus de Alegre/Departamento de Química, BR 482, Rodovia Cachoeiro/Alegre, Km 47, Distrito de Rive - 29520-000- Alegre - ES, Brasil, armandaj@gmail.com, vivianemoitim55@gmail.com, lmenini@ifes.edu.br.

³Universidade Federal do Espírito Santo/Departamento de Química e Física, Alto Universitário s/n, Guararema, 29500-000, Alegre - ES, Brasil, gustavorodriguesdesouza2@gmail.com, lucianap.ufes@gmail.com.

Resumo

As reações de acetalização de aldeídos e cetonas são muito usadas na proteção de carbonilas em síntese orgânica. Os acetais obtidos também são aplicados como aditivos de combustíveis, aromatizantes e flavorizantes. As reações de acetalização envolvem a reação de um aldeído ou cetona na presença de álcool, que leva à formação do acetal e de água, e o processo reacional é catalisado por ácidos inorgânicos. Um dos problemas das reações de acetalização são as condições reacionais, que envolvem elevadas temperaturas e uso de reagentes em concentração estequiométrica. Os ácidos usados como catalisadores também são um problema, pois são extremamente corrosivos. Os catalisadores a base de metais de transição têm se destacado nesse tipo de processo por serem seletivos e versáteis. Assim, esse trabalho teve como objetivo fazer uma revisão de literatura sobre os catalisadores a base de metais de transição usados na catálise de reações de acetalização. Foram encontrados oito metais catalisadores, sendo eles o Rh(III), Pd(II), Pt(II), Co(II), Ru(III), Cu(II), Fe(III) e Ni(II), e os processos catalíticos se mostraram com alto rendimento, e a maioria ocorre em condição de temperatura ambiente.

Palavras-chave: Aldeídos. Cetonas. Acetal. Metais de Transição. Catálise.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química.



XXVII Inic
Encontro Latino-Americano
de Iniciação Científica

XXIII Epg
Encontro Latino-Americano
de Pós-Graduação

XVII Inic Jr
Encontro Latino-Americano
de Iniciação Científica Júnior

III Enexun
Encontro Latino-Americano
de Extensão Universitária

XIII Inid
Encontro Latino-Americano
de Iniciação à Docência

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

REAÇÕES CATALÍTICAS DE ACETALIZAÇÃO DO FURFURAL: UM PANORAMA DO USO DE CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Aldino Neto Venancio¹, Armanda Aparecida Júlio², Gustavo Rodrigues de Souza³, Luciano Menini², Márcio José da Silva¹, Luciana Alves Parreira³.

¹Universidade Federal de Viçosa, Av. Peter Henry Rolfs, s/n - Campus Universitário, Viçosa - MG, 36570-900, aldinovenancio@gmail.com, silvamj2003@ufv.br.

²Instituto Federal do Espírito Santo – Campus de Alegre, Rod.Br 482, Km 47 s/n, Alegre - ES, 29520-000, armandaj@gmail.com, lmenini@ifes.edu.br.

³Universidade Federal do Espírito Santo - Campus Alegre, Alto Universitário, S/N Guararema, Alegre - ES, 29500-000, gustavorodriguesdesouza2@gmail.com, luaparreira@hotmail.com.

Resumo

A inevitável depleção dos combustíveis fósseis tem motivado a busca por fontes alternativas de energia, dentre as quais destacam-se os derivados de biomassa. Dentre estes, destaca-se o furfural, que é produzido a partir da hidrólise ácida da hemicelulose. O furfural é uma molécula plataforma de biorrefinaria que pode ser convertida em diversos produtos de química fina e biocombustíveis. Dentre as diversas rotas para conversão do furfural em materiais importantes estão as reações de acetalização. Todavia, os catalisadores convencionais usados nestes processos são ácidos como H_2SO_4 e HCl , os quais além de serem corrosivos, dificultam a separação do produto do meio reacional, o que motiva a busca por catalisadores alternativos mais ambientalmente amigáveis. Neste trabalho, foi realizada uma revisão de literatura sobre os diferentes catalisadores alternativos, homogêneos ou heterogêneos, usados para converter o furfural em acetais. Os catalisadores encontrados são responsáveis por altas conversões e seletividades, as reações apuradas que usam esses catalisadores ocorrem em condições brandas e com um menor impacto ambiental.

Palavras-chave: Furfural. Metanol. Catálise. Acetal. Biomassa.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química.

Efeito de Diferentes Catalisadores de Sais de Fe(II) e Fe(III) na Acetalização do β -Citronelal

Aldino Neto Venancio¹, Marcio Jose da Silva^{1*}, Luciana Alves Parreira², Kamille Azevedo Costa², Gustavo de Souza Rodrigues², Alice Jadjischi Bernardino², Armanda Aparecida Júlio³, Luciano Menini³

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.

² Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, Brasil.

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

*E-mail: silvamj2003@ufv.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Os terpenos são compostos naturais encontrados nos óleos essenciais e tem sido usados na indústria como ingredientes de cosméticos, perfumes, fitossanitários e na síntese de fármacos. Embora sejam matéria prima abundante e de baixo preço, podem ser transformados em produtos de maior valor agregado por meio de transformações químicas. Particularmente, monoterpênicos são olefinas que podem ser encontradas parcialmente oxidadas na forma de álcoois e aldeídos. As reações de acetalização podem ter aldeídos terpênicos como substratos, entretanto, os catalisadores tipicamente utilizados em tais reações são ácidos inorgânicos, os quais são normalmente corrosivos, de difícil manipulação e separação dos produtos no meio reacional. Além disso, devido a existências das duplas ligações tais catalisadores podem promover reações indesejáveis. Portanto, usar catalisadores alternativos como metais de transição nestas reações pode ser uma opção atrativa. Neste trabalho, o objetivo foi avaliar a eficiência de diferentes sais de Fe(II) e Fe(III) na acetalização do β -citronelal com álcoois. As reações mostraram que dentre os vários sais testados, o nitrato de Fe(III) forneceu exclusivamente o acetal do β -citronelal com conversões acima de 90 %. Além disso, o sulfato de Fe(III), embora tenha atingido menor desempenho, tem o benefício de ser insolúvel em reação, podendo ser potencialmente recuperado.

Palavras-chave: Aldeídos, terpenos, metais de transição e catálise homogênea.

Efeito da troca de molibdênios por nióbios na atividade dos catalisadores $H_{3+n}PMo_{12-n}Nb_nO_{40}$ ($n = 0, 1, 2$ ou 3) em reações de acetalização do β -citronelal

Aldino Neto Venancio¹, Márcio José da Silva^{1*}, Luciana Alves Parreira², Gustavo de Souza Rodrigues², Armanda Aparecida Júlio³, Cláudio Júnior Andrade Ribeiro⁴, John Alexander Vergara Torres¹, Luciano Menini⁷

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.

²Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, Brasil.

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

⁴Departamento de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais, São João Evangelista, Brasil.

*E-mail: silvamj2003@ufv.br

Resumo/Abstract

RESUMO – As reações de acetalização são usadas para proteção de grupos carbonilas em síntese orgânica, além de produzir acetais que são componentes de fragrâncias e cosméticos. Normalmente, reações de acetalização são catalisadas por ácidos minerais corrosivos, os quais requerem etapas de neutralização ao final dos processos, são difíceis de serem separados do produto e não são reutilizáveis. Nessa perspectiva, heteropoliácidos de Keggin (HPAs), os quais são clusters de metais e oxigênios surgem como uma opção, porque têm uma elevada acidez de Brønsted. Além disso, em alguns casos eles podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos, principalmente quando convertidos em sais metálicos insolúveis onde cátions de raio maior que 1,3 Angstroms substituem os prótons. Um outro importante aspecto é que a acidez dos HPAs pode ser aumentada modificando-se sua composição. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi sintetizar o ácido fosfomolibdico substituído por nióbios ($H_{3+n}PMo_{12-n}Nb_nO_{40}$, $n = 0, 1, 2$ e 3) e estudar suas propriedades catalíticas na acetalização do β -citronelal com álcool. Os catalisadores foram sintetizados e então caracterizados por análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) e difração de raios-X (DRX). A força ácida foi avaliada por titulação potenciométrica com n-butilamina. Os efeitos das principais variáveis de reação foram avaliados. Dentre os ácidos obtidos, o $H_4PMo_{11}NbO_{40}$ foi o catalisador mais ativo e seletivo, fornecendo o acetal do β -citronelal como único produto de reações com altas conversões.

Palavras-chave: Polioxometalatos, terpenos, catálise homogênea e nióbio.