

DANIELI MARCOLAN CARARI

**OXIFUNCIONALIZAÇÃO DE MONOTERPENOS CATALISADA POR
NITRATO DE FERRO(III)**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Carari, Danieli Marcolan, 1986-
C258o Oxifuncionalização de monoterpenos catalisada por nitrato
2014 de ferro(III) / Danieli Marcolan Carari. – Viçosa, MG, 2014.
xvii, 97f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Orientador: Marcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.87-95.

1. Monoterpenos. 2. Catálise. 3. Oxidação. 4. Peróxido de hidrogênio. 5. Nitrato de ferro. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

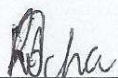
CDD 22. ed. 547.215

DANIELI MARCOLAN CARARI

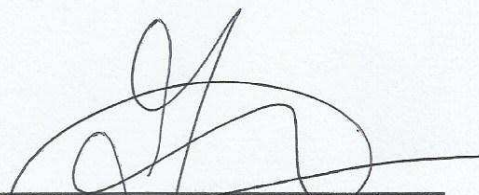
**OXIFUNCIONALIZAÇÃO DE MONOTERPENOS CATALISADA POR
NITRATO DE FERRO(III)**

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

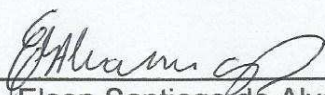
APROVADA: 19 de dezembro de 2014



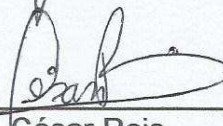
Kelly Alessandra da Silva Rocha



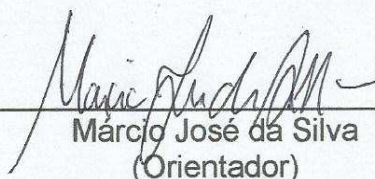
José Humberto de Queiroz



Elson Santiago de Alvarenga



César Reis



Marcio José da Silva
(Orientador)

Dedico essa Tese

Aos meus pais, Rubens Carlos e Maria Helena pela confiança, educação e amor. Ao meu irmão Alessandro pelo carinho. Aos meus queridos avôs Mário e Santa e, Gilberto e Elizabeta (*in memoriam*) pelas orações e por olharem por mim de onde estiverem. Aos meus tios, tias, primos e primas pelo apoio incondicional. Ao meu noivo, João Paulo pelo companheirismo, amor e paciência nos momentos de dificuldade. A todos os amigos que contribuíram pelas alegrias durante essa jornada.

“porque qualquer homem, mesmo perfeito, entre os homens, não será nada, se lhe faltar a sabedoria que vem de Vós.” Livro da Sabedoria 9, 6

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar a vida e a fé para acreditar que tudo é possível, confortando nos dias mais difíceis.

Aos meus pais, Rubens Carlos e Maria Helena, por sempre me apoiarem e incentivarem a estudar e me ajudarem a chegar aonde cheguei com muito amor e carinho.

Ao meu irmão, Alessandro e a toda minha família, Marcolan e Carari, pelo apoio e carinho incondicionais.

Ao meu noivo João Paulo, pela amizade, apoio, carinho, amor e por fazer todos os meus dias mais felizes com seu bom humor.

A minha nova família, meus sogros Valtair e Dejanira, minhas cunhadas Camila, Cristiane, Priscila e Jananína, meus cunhados Bruno, Rodrigo, Felipe e Luciano, meus sobrinhos Ludimila, Maria Clara, Gabriel, Victor, Murilo, Pedro e Arthur, por estarem ao meu lado me dando forças e fazendo meus dias felizes em Alegre.

Ao Professor Márcio José da Silva pela orientação, oportunidade e amizade durante a graduação e o Mestrado para a realização de mais um trabalho.

Ao IFES por flexibilizar meus horários de trabalho para que eu pudesse continuar minha caminhada. Além de possibilitar novas amizades com servidores e alunos.

A Capes/REUNI pela bolsa de estudos.

Aos professores Patrícia, Jairo, Elson, César, Kelly e José Humberto por aceitarem prontamente a participação e colaboração na banca de qualificação e defesa de Tese.

Aos amigos do laboratório de Catálise do DEQ, Lílian, Lorena, Armanda, Abiney, Ulisses e tantos outros que passaram por este laboratório fazendo deste um ambiente agradável e amigável. E ao Adalberto pelas horas despendidas a me ajudar a separar, identificar e caracterizar compostos, além da amizade.

À turma de Química 2005, Bia, Gabi, Lili's, Milena, Lú, Lívia Diego e Jonas e ao agregado Éder pela amizade. E as meninas que passaram pela

república, Ariane, Fernanda, Marina, Gabi, Kátia, Jamile, Giovana, Dani e Analara, pelas horas de boas conversas e risadas.

Aos demais amigos e servidores que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu especial agradecimento.

BIOGRAFIA

DANIELI MARCOLAN CARARI, filha de Rubens Carlos Carari e Maria Helena Marcolan Carari, nasceu em 21 de Junho de 1986, em Vila Velha, ES.

Em Março de 2005, iniciou o Curso de Química Licenciatura e Bacharelado na Universidade Federal de Viçosa – MG, concluindo-o em Julho de 2009.

Em Agosto de 2009, iniciou o Curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroquímica, do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa – MG, concluindo-o em Fevereiro de 2011.

Em Março de 2011, iniciou o curso de Doutorado do Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Agroquímica, do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa – MG, submetendo-se à defesa de tese em 19 de Dezembro de 2014.

Em Fevereiro de 2012, ingressou na carreira de Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico, no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo Campus Ibatiba.

Em Julho de 2014, foi removida do IFES - Campus Ibatiba para o IFES - Campus de Alegre, onde reside atualmente.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE ESQUEMAS.....	xv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Monoterpenos.....	1
1.2 Processos catalíticos de funcionalização de monoterpenos.....	2
1.2.1 Catálise.....	2
1.2.2 Oxidação de monoterpenos catalisada por metais de transição.....	3
1.2.3 Reações de adição de álcool ou água catalisadas por ácidos de Brønsted em fase homogênea e heterogênea: processos de oxifuncionalização.....	5
1.2.4 Reações biocatalisadas de adição de álcool ou água a monoterpenos.....	7
1.2.5 Reações de monoterpenos com peróxido de hidrogênio catalisadas por compostos de ferro.....	8
1.2.5.1 Catalisadores de ferro-porfirina.....	8
1.2.5.2 Catalisadores de ferro tipo “Fenton” e “Gif”.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
2.1. Objetivo geral.....	11
2.2. Objetivos específicos.....	11
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	12
3.1. Reagentes e solventes.....	12
3.2. Instrumentação.....	12
3.2.1. Cromatografia Gasosa (CG).....	12

3.2.2. Cromatografia em Coluna (CC) e Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	13
3.2.3. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM).....	13
3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho (IV) com transformada de Fourier..	13
3.2.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C	14
3.3. Preparo das curvas-padrão dos substratos.....	14
3.4. Monitoramento das reações.....	16
3.4.1. Cálculo da porcentagem de conversão das reações de oxidação.....	17
3.4.2. Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados nos processos de oxidação.....	18
3.4.3. Cálculo do fator de resposta (f) para os α - terpinil alquil éteres e o α -terpineol.....	18
3.5. Procedimento geral utilizado nas reações.....	19
3.6. Determinação da ausência de oxidação do álcool nas reações de oxifuncionalização do β -pineno.....	19
3.7. Determinação do teor de H_2O_2 nas reações de oxifuncionalização do β -pineno.....	19
3.7.1. Preparo da solução de KMnO_4	20
3.7.2. Padronização da solução de KMnO_4	20
3.7.3. Quantificação do H_2O_2 na reação de oxidação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1. Aspectos Gerais.....	22
4.1.1. Efeito de diferentes sais de nitrato na oxidação do β -pineno.....	22
4.1.2. Determinação de alquil hidroperóxidos nas reações do β -pineno com peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	30

4.1.3. Efeito da concentração do catalisador na oxifuncionalização do β -pineno.....	31
4.1.4. Efeito da natureza do catalisador na oxifuncionalização do β -pineno com peróxido de hidrogênio em etanol.....	36
4.1.5. Efeito da concentração de H_2O_2 na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $Fe(NO_3)_3$	38
4.1.6. Efeito da temperatura na oxifuncionalização do β -pineno.....	46
4.1.7. Efeito da natureza dos substratos nas reações de oxifuncionalização catalisada por $Fe(NO_3)_3$ com H_2O_2	49
4.1.8. Efeito da natureza do álcool nas reações de oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $Fe(NO_3)_3$ com H_2O_2	53
4.1.9. Mecanismo proposto para a formação do α -terpinil metil éter e do α -terpineol.....	54
4.2. Caracterização dos produtos obtidos na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $Fe(NO_3)_3$ com H_2O_2 em metanol e etanol.....	56
5. CONCLUSÃO.....	85
6. REFERÊNCIAS.....	87
7. ANEXO.....	96

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Fórmula estrutural dos compostos terpênicos: β -pineno (1), α -pineno (2), canfeno (3), limoneno (4), β -citronelol (5), α -terpineol (6) e α -terpinil alquil éter (7).....1
- Figura 2. Curvas-padrão do β -pineno, α -pineno, canfeno e limoneno respectivamente^a. ^aCondições de análise: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, até 220 °C (3 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H.....16
- Figura 3. Cromatograma representativo obtido após a análise por CG da reação de oxidação do β -pineno após 8 horas de reação e, cromatograma com coinjeção de β -pineno, respectivamente^a. ^aCondições de reação: β -pineno (5,00 mmol), Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,212 mmol), H₂O₂ (20 mmol), Etanol (15 mL), temperatura (60 °C), pressão (1,0 atm).....17
- Figura 4. Principais produtos oxigenados obtidos da reação do β -pineno (1) em álcool catalisada por Fe(NO₃)₃/H₂O₂, α -terpineol (1a), α -terpinil metil (1b), etil (1c), propil (1d) e isopropil (1e) éteres.....22
- Figura 5. Análise por CG-MS de alíquotas coletadas após 30 min de reação de oxifuncionalização do β -pineno com Fe(NO₃)₃/H₂O₂ em metanol antes e depois da adição de PPh₃^a. ^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol); Fe(NO₃)₃ (0,02 mmol); metanol (15 mL); 55 °C; H₂O₂ (20,0 mmol).....30
- Figura 6. Gráfico de correlação entre a concentração de Fe(NO₃)₃, a porcentagem de converção e o TON das reações em metanol descritas na Tabela 6.....33
- Figura 7. Porcentagem de conversão em função do tempo variando a concentração do catalisador na reação do β -pineno com H₂O₂ catalisada por Fe(NO₃)₃ em metanol^a. ^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), H₂O₂ (20,0 mmol), metanol (15,0 mL), 55 °C, 8h de reação.....33
- Figura 8. Gráfico de correlação entre a concentração de Fe(NO₃)₃, a porcentagem de converção e o TON das reações em etanol descritas na Tabela 7.....35

Figura 9. Porcentagem de conversão em função do tempo variando a concentração do catalisador na oxifuncionalização do β -pineno por H_2O_2 catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol ^a . ^a Condições de reação: β -pineno (5,0 mmol), H_2O_2 (30,0 mmol), etanol (15,0 mL), 60 °C, 8 h de reação.....	36
Figura 10. Porcentagem de conversão em função do tempo variando a natureza do catalisador na oxifuncionalização do β -pineno por H_2O_2 em etanol ^a . ^a Condições de reação: : β -pineno (5,0 mmol); catalisador (0,612 mmol); H_2O_2 (20,0 mmol); etanol (15 mL); 60 °C; 8 h de reação.....	38
Figura 11. Porcentagem de conversão em função do tempo variando-se a concentração do peróxido de hidrogênio na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol ^a . ^a Condições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,02 mmol), metanol (15,0 mL), 55 °C, 8 h de reação.....	42
Figura 12. Porcentagem de conversão em função do tempo variando a concentração do peróxido de hidrogênio na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol ^a . ^a Condições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), etanol (15,0 mL), 60 °C, 4 h de reação.....	43
Figura 13. Determinação do consumo de H_2O_2 por meio de titulação com KMnO_4 em reações catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na presença e ausência de β -pineno ^a . ^a Condições de reação: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mmol); β -pineno (5,0 mmol); metanol/ etanol (15,0 mL); 55 °C/ 60 °C.....	45
Figura 14. Efeito da temperatura na reação de oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ em etanol ^a . ^a Condições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol) etanol (15,0 mL), 6 h de reação.....	48
Figura 15. Efeito da temperatura na reação de oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ em metanol ^a . ^a Condições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,02 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol) metanol (15,0 mL), 8 h de reação.....	49

Figura 16. Efeito da natureza do solvente na reação de oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2^a$. ^a Condições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol), álcool (15,0 mL), 60°C, 8 h de reação.....	54
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H do α -terpineol (CDCl_3 , 300 MHz).....	57
Figura 18. Mapa de correlação HSQC do α -terpineol.....	58
Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C do α -terpineol (CDCl_3 , 75 MHz).....	59
Figura 20. DEPT 135 do α -terpineol.....	59
Figura 21. Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do α -terpineol (KBr).....	60
Figura 22. Espectro de massas do α -terpineol (EI 70 eV).....	61
Figura 23. Espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil metil éter (CDCl_3 , 300 MHz).....	63
Figura 24. Mapa de correlação HSQC do α -terpinil metil éter.....	63
Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C para o α -terpinil metil éter (CDCl_3 , 75 MHz).....	64
Figura 26. DEPT 135 para o α -terpinil metil éter.....	65
Figura 27. Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do α -terpinil metil éter (KBr).....	65
Figura 28. Espectro de massas para o α -terpinil metil éter (EI 70 eV).....	66
Figura 29. Espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil etil éter (CDCl_3 , 300 MHz).....	69
Figura 30. Mapa de correlação HETCOR do para o α -terpinil etil éter.....	69
Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C para o α -terpinil etil éter (CDCl_3 , 75 MHz).....	70
Figura 32. DEPT 135 para o α -terpinil etil éter.....	70
Figura 33. Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do α -terpinil etil éter (KBr).....	71
Figura 34. Espectro de massas do α -terpinil etil éter (EI 70 eV).....	72
Figura 35. Espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil propil éter (CDCl_3 , 300 MHz).....	74
Figura 36. Mapa de correlação HSQC do α -terpinil propil éter.....	75
Figura 37. Espectro de RMN ^{13}C para o α -terpinil propil éter (CDCl_3 , 75 MHz).....	76

Figura 38. DEPT 135 para o α -terpinil propil éter.....	76
Figura 39. Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do α -terpinil propil éter (KBr).....	77
Figura 40. Espectro de massas do α -terpinil propil éter (EI 70 eV).....	78
Figura 41. Espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil isopropil éter (CDCl_3 , 300 MHz).....	80
Figura 42. Mapa de correlação HSQC do α -terpinil isopropil éter.....	81
Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C para o α -terpinil isopropil éter (CDCl_3 , 75 MHz).....	82
Figura 44. DEPT 135 para o α -terpinil isopropil éter.....	82
Figura 45. Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do α -terpinil isopropil éter (KBr).....	83
Figura 46. Espectro de massas do α -terpinil isopropil éter (EI 70 eV).....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Determinação permanganimétrica do teor de H_2O_2 residual nas reações de oxifuncionalização do β -pineno com H_2O_2 catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^a	21
Tabela 2. Reações do β -pineno com peróxido de hidrogênio na presença de sais de fórmula geral $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Li(I)}$, Cu(II) ou Fe(III) ; $n = 1, 2$ ou 3) ^a	23
Tabela 3. Reação de oxifuncionalização do β -pineno com peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol ^a	25
Tabela 4. Medidas de pH para as respectivas soluções em etanol à 60°C ^a	27
Tabela 5. Reação de oxifuncionalização do β -pineno com peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol ^a	28
Tabela 6. Efeito da concentração do catalisador no processo de oxifuncionalização do β -pineno em metanol ^a	32
Tabela 7. Efeito da concentração do catalisador no processo de oxifuncionalização do β -pineno catalisado por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol ^a	34
Tabela 8. Efeito da natureza do catalisador de ferro na oxifuncionalização do β -pineno por H_2O_2 em etanol ^a	37
Tabela 9. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol ^a	40
Tabela 10. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol ^a	41
Tabela 11. Efeito da temperatura na reação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol ^a	46
Tabela 12. Efeito da temperatura na reação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol ^a	47
Tabela 13. Reações de oxifuncionalização de monoterpenos catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com H_2O_2 em metanol ^a	51

Tabela 14. Reações de oxifuncionalização de monoterpenos catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com H_2O_2 e etanol ^a	52
Tabela 15. Efeito da natureza do álcool nas reações do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com H_2O_2 ^a	53

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Isomerização do α -pineno catalisada por ácidos de Brønsted (HARTATI <i>et al.</i> , 2013 - Adaptado).....	24
Esquema 2. Proposta mecanística de isomerização do β -pineno seguida de adição nucleofílica catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol.....	26
Esquema 3. Proposta mecanística de isomerização do β -pineno seguida de adição nucleofílica catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol.....	29
Esquema 4. Proposta mecanística de isomerização do β -pineno seguida de adição nucleofílica catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e H_2O_2	55
Esquema 5. Propostas de fraqmentação para o α -terpineol.....	61
Esquema 6. Propostas de fraqmentação para o α -terpinil metil éter.....	67
Esquema 7. Propostas de fraqmentação para o α -terpinil etil éter.....	72
Esquema 8. Propostas de fraqmentação para o α -terpinil propil éter.....	78
Esquema 9. Propostas de fraqmentação para o α -terpinil isopropil éter.....	84

RESUMO

CARARI, Danieli Marcolan, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2014. **Oxifuncionalização de monoterpenos catalisada por nitrato de ferro(III)**. Orientador: Márcio José da Silva.

O uso de peróxido de hidrogênio como oxidante em processos de oxidação de monoterpenos têm aspectos positivos do ponto de vista econômico e ambiental. Entretanto, a ativação deste oxidante requer a presença de um catalisador, geralmente um metal de transição nobre como Pd, para sua viabilidade. Sais de ferro são uma alternativa atraente por serem de baixo custo, disponíveis comercialmente e facilmente manipuláveis. Derivados terpênicos oxigenados podem apresentar propriedades organolépticas agradáveis como aromas de uva (α -terpinil metil éter), fragrâncias cítricas (α -terpinil etil éter) e de ervas frescas (α -terpinil propil éter). O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica dos compostos de ferro na oxifuncionalização do β -pineno, α -pineno, canfeno e limoneno em fase homogênea empregando peróxido de hidrogênio. Foram avaliados os efeitos dos principais parâmetros de reação na conversão dos substratos e na seletividade dos produtos, tais como a natureza do catalisador e do solvente, a temperatura da reação bem como o efeito das concentrações do H_2O_2 e do catalisador. Em particular, quando realizada em álcoois como solvente (i.e. metanol, etanol, propan-1-ol e propan-2-ol), a oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $Fe(NO_3)_3$ produziu majoritariamente os respectivos éteres, além do α -terpineol. Estes produtos são formalmente resultantes do rearranjo de esqueleto carbônico do substrato seguido de adição nucleofílica. Ao estender-se o escopo de substratos para α -pineno, limoneno e canfeno, verificou-se que limoneno e canfeno tiveram maior tendência a serem oxidados nesse sistema $Fe(NO_3)_3/H_2O_2$. O α -pineno deu origem ao éter do solvente (i.e. α -terpinil etil éter) e também ao α -terpineol, porém com conversão menor que o β -pineno (ca. 60%). Em geral, nas reações catalisadas por $Fe(NO_3)_3$ foram obtidas conversões praticamente completas do β -pineno com seletividade para produtos de adição de álcool/ água próximas de 90%.

ABSTRACT

CARARI, Danieli Marcolan, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2014. **Monoterpenes catalyzed oxyfunctionalization of iron(III) nitrate**. Adviser: Márcio José da Silva.

The use of hydrogen peroxide as an oxidant in oxidation processes of monoterpenes have positive aspects from an economic and environmental perspective. However, this oxidant activation requires the presence of a catalyst, usually a noble transition metal such as Pd, for viability. Iron salts are a attractive alternative because they are inexpensive, commercially available and easily handled. In addition, some oxygenated derivatives of terpenes may have agreeable organoleptic properties such as grape flavors (α -terpinil methyl ether), citrus fragrances (α -terpinil ethyl ether) and fresh herbs (α -terpinil propyl ether). The main objective of this study was to evaluate the catalytic activity of iron compounds in oxyfunctionalization of β -pinene, α -pinene, camphene and limonene in homogeneous phase employing hydrogen peroxide. The effects of major reaction parameters in the conversion of the substrates and selectivity of the products, such as the nature of the catalyst and the solvent, the reaction temperature and the effect of the concentrations of the H_2O_2 and catalyst were evaluated. In particular, when performed in alcohols as solvent (i.e. methanol, ethanol, propan-1-ol and propan-2-ol), the oxyfunctionalization of β -pinene catalyzed by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ produced mainly its ethers, in addition to α -terpineol. These products are formally resulting from the rearrangement of carbon skeleton of the substrate followed by nucleophilic addition. To extend the scope of substrates for α -pinene, limonene and camphene, it was found that limonene and camphene have a higher tendency to be oxidized in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ system. The α -pinene originated the ether solvent (i.e. α -terpinil ethyl ether) and also the α -terpineol, but with lower than the β -pinene conversion (ca. 60%). In general, the catalyzed by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ reactions practically complete conversions of the β -pinene product selectivity with the addition of alcohol / water close to 90% were obtained.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Monoterpenos

Os compostos conhecidos como terpenos e terpenoides são os mais importantes constituintes dos óleos essenciais. A maioria dos terpenos tem o esqueleto carbônico constituído de 10 (monoterpenos), 15 (sesquiterpenos), 20 (diterpenos) ou 30 (triterpenos) átomos de carbono respectivamente.

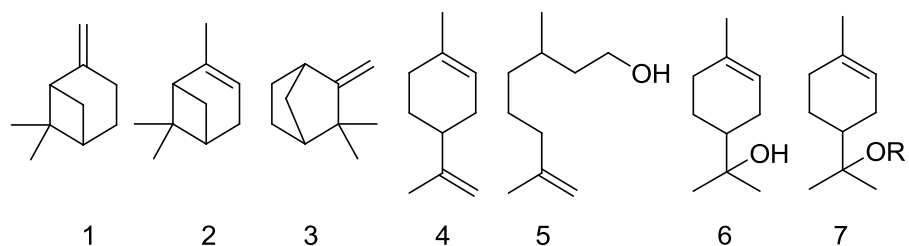


Figura 1. Fórmula estrutural dos compostos terpênicos: β -pineno (1), α -pineno (2), canfeno (3), limoneno (4), β -citronelol (5), α -terpineol (6) e α -terpinil alquil éter (7).

Os três principais monoterpenos, empregados como matéria-prima para produção de flavorizantes, fragrâncias, fármacos e perfumes, são β -pineno (1), α -pineno (2) e limoneno (4) (Figura 1).

Os dois primeiros são os monoterpenos mais abundantes e são encontrados no óleo de terebintina que é extraído de coníferas (350.000 t/ano), sendo também coprodutos da indústria de celulose e papel (GALLEZOT, 2007; NARÓG, 2008).

O canfeno (3) é um monoterpene natural, que é encontrado no âmbar, uma resina fóssil, e coníferas, além de ser conhecido pelas suas propriedades bactericidas e fungicidas (MICHEL, *et al.*, 2013) e, ao ser convertido em acetato de bornila ou isobornila ou ainda, como intermediário na síntese da cânfora, pode ser utilizado na formulação de sabões, perfumes e medicamentos (CAIADO, *et al.*, 2013; CHIMAL-VALENCIA, *et.al.*, 2004). O limoneno (4) também é abundante e de baixo custo, sendo o principal componente do óleo essencial extraído da laranja (30.000 t/ano) (GALLEZOT, 2007; NARÓG, 2008). O β -citronelol (5) é um álcool monoterpenoide acíclico encontrado na natureza na forma de dois

enantiômeros: (+) - β -citronelol, encontrado em óleos de citronela, incluindo o *Cymbopogon nardus* (50%), e o (-) - β -citronelol, presente nos óleos de rosa 18 a 55% e no *Pelargonium gerânios*. Dessa forma, ele é comumente empregado como matéria prima na produção de cosméticos, perfumes finos, xampus, sabonetes e outros produtos de higiene pessoal e fitossanitários (ZHANG, *et al.*, 2012; LAPCZYNSKI, *et al.*, 2008).

Terpenoides como o α -terpineol (6) (Figura 1), um óleo insaturado com aroma intenso, tem sido amplamente empregado desde as civilizações antigas como ingredientes para tintas, desinfetantes, medicamentos e perfumes. No entanto, com o avanço da química e o nascimento da síntese orgânica, no século XIX, o α -terpineol (6) e outros monoterpenos, começaram a ser sintetizados e aplicados em maior escala industrial (PERKIN, 1904; HARTATI *et al.*, 2013).

O limoneno e o α -pineno são extensivamente empregados como matéria-prima para a produção de éteres que possuem diferentes aromas. O α -terpinil metil éter (Figura 1, composto (7) com R = CH₃), possui aroma de uva, o α -terpinil etil éter (7) (Figura 1, composto (7) com R = CH₂CH₃) apresenta fragrância cítrica. O α -terpinil propil éter (Figura 1, composto (7) com R = CH₂CH₂CH₃) tem cheiro de erva fresca e o α -terpinil butil éter tem aroma amadeirado (Figura 1, composto (7) com R = CH₂CH₂CH₂CH₃) (STANCIULESCU E IKURA, 2006).

1.2 Processos catalíticos de funcionalização de monoterpenos

1.2.1 Catálise

O catalisador atua aumentando a velocidade com que a reação alcança o equilíbrio sem ser consumido durante a mesma, podendo estar na mesma fase dos reagentes (homogêneo) ou então em fase diferente (heterogêneo). Na catálise heterogênea, o catalisador está geralmente na fase sólida e os reagentes na fase líquida ou gasosa.

A síntese de compostos oxigenados a partir de monoterpenos tem sido realizada em fase líquida utilizando catalisadores homogêneos ou heterogêneos, normalmente usando compostos de metais de transição. Os

produtos da oxidação desses monoterpenos são epóxidos, ésteres, éteres, aldeídos e cetonas, os quais são utilizados pelas mais variadas indústrias químicas (BARRERA *et al.*, 2008).

A utilização de catalisadores homogêneos tem algumas desvantagens tais como sua difícil separação do meio reacional, a maior geração de efluentes, a corrosão dos reatores e algumas vezes a sua elevada toxicidade (HARTATI *et al.*, 2013). Entretanto, estes catalisadores tendem a ser mais seletivos e os processos catalíticos homogêneos podem ser mais facilmente estudados por técnicas espectroscópicas *in situ*, tornando-se mais facilmente otimizáveis. Outra vantagem é que requerem normalmente condições de reação mais suaves se comparadas àquelas usadas nas reações em fase heterogênea.

A eficiência e a atividade de um catalisador podem ser avaliadas pelo número de rotações (TON, turnover number) e pela frequência de rotações (TOF, turnover frequency), respectivamente. O TON expressa o número de mol do substrato convertido por mol do catalisador, enquanto o TOF expressa este mesmo número medido em uma unidade de tempo (i.e. TON/tempo (s)) (ORO e SOLA, 2000).

1.2.2 Oxidação de monoterpenos catalisada por metais de transição

Derivados oxigenados de monoterpenos tem sido obtidos a partir de processos oxidativos catalisados por sais de paládio(II), usando oxigênio molecular ou peróxido de hidrogênio como oxidantes estequiométricos. Por exemplo, o acoplamento oxidativo do canfeno foi realizado na presença do sistema catalítico multicomponente $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{HOAc}$ utilizando oxigênio como oxidante final (da SILVA *et al.*, 2009). Por outro lado, a oxidação do canfeno, α - e β -pineno e 3-careno por peróxido de hidrogênio no sistema $\text{PdCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ resultou na produção seletiva de epóxidos e derivados de oxidação alílica (de OLIVEIRA *et al.*, 2009). A oxidação de álcoois terpênicos (i.e. β -citronelol, nerol e geraniol) por oxigênio molecular no sistema $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{piridina}/\text{tolueno}$ resultou na seletiva formação de seus respectivos aldeídos (CARARI e da SILVA, 2012).

Outros metais de transição têm sido utilizados em reações de oxidação de monoterpenos. A oxidação do limoneno, α - e β -pineno por oxigênio molecular na presença de quantidades catalíticas de CoCl_2 foi realizada em CH_3COOH ou CH_3CN como solventes resultando em uma mistura de aldeídos, cetonas e álcoois alílicos (da SILVA *et al.*, 2003).

Embora menos frequentes, catalisadores heterogêneos são também empregados na oxidação de monoterpenos. A oxidação de monoterpenos por oxigênio molecular foi realizada na ausência de solvente utilizando CoCl_2 suportado em sílica como catalisador (ROBLES-DUTENHEFNER *et al.*, 2004)

A utilização de ferritas substituídas com Mn(II) e Co(II) como catalisadores foi também efetiva na oxidação do β -pineno por oxigênio molecular na ausência de solvente em fase heterogênea (MENINI *et al.*, 2004). Recentemente, foi descrita a utilização de catalisadores de nióbio na oxidação do β -pineno (COELHO *et al.*, 2012). Os catalisadores foram previamente tratados com peróxido de hidrogênio para eliminar sua alta acidez de Brønsted. Neste trabalho, nióbio (Nb) foi suportado em materiais mesoporosos denominados MCM e aplicado como catalisador; usando peróxido de hidrogênio como oxidante, o β -pineno foi eficientemente convertido em derivados de oxidação alílica usando CH_3CN como solvente (COELHO *et al.*, 2012).

A literatura tem descrito o uso de nitrato de ferro(III) como reoxidante dos catalisadores de paládio, na oxidação de monoterpenos por oxigênio molecular, onde o oxidante nitrato transfere átomos de oxigênio para a olefina através de intermediários organopaládio (da SILVA e GUSEVSKAYA, 2001, da SILVA *et al.*, 2009). O papel do reoxidante nitrato neste processo é também reoxidar as espécies reduzidas de paládio, evitando sua precipitação na forma de Pd(0) . Nestes processos, a forma reduzida do nitrato (i.e. nitrito ou nitro) é em seguida reoxidada pelo oxigênio molecular, num processo onde o Fe(III) atua como catalisador.

Por outro lado, complexos de ferro(III) com ligantes nitrogenados têm sido empregados como catalisadores em reações de oxidação de olefinas utilizando tanto oxigênio molecular quanto peróxido de hidrogênio (SELKE *et al.*, 1997; STEPHENSON e BELL, 2007). Os ligantes nitrogenados ativam os

cátions Fe(III) tornando-os espécies altamente reativas e facilmente recuperáveis nestes sistemas catalíticos, entretanto, geralmente cocatalisadores devem ser adicionados para que a velocidade destes processos seja razoável (MARTINS et al., 2001).

1.2.3 Reações de adição de álcool ou água catalisadas por ácidos de Brønsted em fase homogênea e heterogênea: processos de oxifuncionalização

Novas estratégias para obter derivados oxigenados de monoterpenos consistem em usar as reações de adição de água, ácido carboxílico ou álcool como forma de obter álcoois, ésteres ou éteres, respectivamente, evitando assim processos oxidativos cujo controle da seletividade é sempre um desafio. Estes processos são referidos nesta Tese como processo de oxifuncionalização, tendo em vista que introduzem oxigênio nos substratos, porém não via reações de oxidação formal, e sim adição nucleofílica. Em particular, as reações de eterificação de monoterpenos são conduzidas, principalmente, a partir do limoneno e α -pineno como substratos.

Processos catalíticos homogêneos têm sido investigados usando derivados do ácido acético como catalisadores. A hidratação do limoneno a temperatura ambiente catalisada pelo ácido trifluoroacético resultou numa conversão de 92 % com 76 % de seletividade para α -terpineol, sendo a hidrólise realizada em solução metanólica de NaOH_(aq) 20 % v/v (YUASSA e YUASSA, 2006).

Por outro lado, a hidratação do α -pineno catalisada pelo ácido cloroacético resultou numa conversão de ca. 99 % e seletividade de ca. 70 % para α -terpineol (ROMÁN-AGUIRRE *et al.*, 2005). Na presença de líquidos iônicos ácidos, como o [(CH₂)₃SO₃Hmim]H₂PO₄, foram obtidas conversões de ca. 86% e seletividade de ca. 52% para o α -terpineol, partindo-se do α -pineno como substrato (LIU *et al.*, 2008). Recentemente, foi investigada a hidratação do α -pineno catalisada por ácido tricloroacético (TCA) em fase homogênea com 99% de conversão e 54% de seletividade para o α -terpineol a 70°C nos primeiros 30 min de reação (WIJAYATI *et al.*, 2012).

Alternativamente, catalisadores heterogêneos vêm também sendo investigados. Em 1997, Hensen e colaboradores conduziram reações de adição de álcool utilizando como substratos limoneno, α -pineno e álcoois de cadeia curta contendo de um a quatro carbonos (HENSEN *et al.*, 1997). Estes autores usaram catalisadores sólidos ácidos de Brønsted tais como β -zeólita, a zeólita ácida H-USY, com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 40. As conversões obtidas variaram de acordo com o álcool e a temperatura de reação. Para o limoneno, conversões de 40 a 90 % foram obtidas; em CH_3OH , a conversão foi de 85 % com seletividade de 95% para o α -terpinil metil éter. Quando α -pineno foi o substrato, a seletividade para α -terpinil metil éter diminuiu para *ca.* 51 % com uma conversão de *ca.* 99 %.

Castanheiro e colaboradores desenvolveram membranas de álcool polivinílico contendo ácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ visando catalisar a hidratação do α -pineno, obtendo uma conversão de 90% e seletividade de cerca de 70% para o α -terpineol (CASTANHEIRO, *et al.*, 2003). Com o tratamento dessas membranas com anidrido acético, chegou-se a alcançar 100% de conversão e 70% de seletividade para o α -terpineol (CASTANHEIRO, *et al.*, 2005).

Outro trabalho descreveu a adição de metanol ao limoneno catalisada por H- β -zeólita, onde uma conversão de *ca.* 87,5% com seletividade de *ca.* 89,7% para o α -terpinil metil éter em 2h de reação foram atingidas (STANCIULESCU e IKURA, 2006).

A adição de metanol ao limoneno também foi conduzida na presença de argilas modificadas com alumínio, onde uma conversão de *ca.* 71% e uma seletividade de *ca.* 91% para o mono éter (α -terpinil metil éter) foi alcançada após 20 h de reação a 40° C (CATRINESCU *et al.*, 2013).

Zeólitas beta contendo metais também foram avaliadas para a hidratação e adição de ácido acético (HOAc) ao limoneno e ao α -pineno; quando catalisada por Fe-beta, a conversão do limoneno foi de 51% com 46% de seletividade para o α -terpinenol e 4% para o acetato de α -terpinila quando em solução de HOAc; já em HOAc glacial, a conversão não ultrapassou 9% com seletividade de 9% e 41% para o α -terpinenol e o acetato de α -terpinila, respectivamente. Na presença do catalisador Fe-beta 90 % do α -pineno foi convertido, no entanto a seletividade combinada para o

álcool e o éster em questão não ultrapassou os 15% em solução de HOAc (YADAV, *et al.*, 2009).

A adição de metanol ao α -pineno catalisada por álcool polivinílico (PVA) tratado com ácido sulfônico foi investigada por PITO *et al.* (PITO *et al.*, 2009). Este mesmo grupo investigou a mesma reação na presença de heteropoliácidos ácido dodecatungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$) e dodecamolibdofosfórico ($H_3PMo_{12}O_{40}$), imobilizados em sílica (PITO *et al.*, 2010). Em ambos os processos, foi atingida uma conversão acima de 90% e seletividade em torno de 60% para o α -terpinil metil éter.

A hidratação do α -pineno foi estudada empregando ácido trifluoroacético (TCA) impregnado em diferentes suportes como sílica (SiO_2), titânia (TiO_2) e zircônia (ZrO_2); o catalisador mais ativo e seletivo para a produção de álcoois, com 57% de conversão e seletividade de, também, 57% ao α -terpineol, foi o TCA/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (ÁVILA, *et al.*, 2010).

A adição de álcoois, metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol e butan-2-ol, ao canfeno foram avaliados na presença de ácido dodecatungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$) suportado em sílica, resultando nos alquil isobornil éteres dos respectivos álcoois. Quanto maior a cadeia do álcool menor foi a conversão alcançada, variando de 12 a 75 %; a seletividade dos éteres variou entre 85 e 98 % (CAIADO, *et al.*, 2013).

1.2.4 Reações biocatalisadas de adição de álcool ou água a monoterpenos

O uso de biocatalisadores para obter o α -terpineol a partir do α -pineno e, principalmente, o limoneno, tem sido alvo de numerosos trabalhos. Diversos grupos vêm trabalhando com a biotransformação desses terpenos em álcoois. Em 2003, o fungo *Penicillium digitatum* foi investigado na conversão do (R)-(+)-limoneno em (R)-(+)- α -terpineol, obtendo 93% de rendimento (ADAMS *et al.*, 2003). Posteriormente, reações catalisadas pela bactéria *Sphingobium sp* conduziram a formação do (R)-(+)- α -terpineol com ca. 100 % de rendimento, embora tenha demandado um tempo de reação extremamente longo (i.e. 250 h a 30 °C) (BICAS *et al.*, 2010).

A bioconversão do β -pineno e do limoneno em α -terpineol foi avaliada empregando mais de 400 micro-organismos como possíveis catalisadores (ROTTAVA *et al.*, 2010). Destes, nenhum foi hábil na biotransformação do limoneno e apenas quatro se mostraram eficientes quando o substrato foi o β -pineno.

1.2.5 Reações de monoterpenos com peróxido de hidrogênio catalisadas por compostos de ferro

1.2.5.1 Catalisadores de ferro-porfirina

O peróxido de hidrogênio é usado em inúmeros processos industriais; branqueamento de celulose e papel, alvejantes, tratamento de águas residuárias, indústria têxtil e processos químicos oxidativos. Um dos motivos é que além de seu subproduto ser apenas água, ele é um oxidante líquido economicamente viável, não inflamável e compatível com vários catalisadores (CAMPOS-MARTIN *et al.*, 2006). Além disso, ele apresenta uma maior quantidade de oxigênio ativo por unidade de massa e é menos corrosivo e mais fácil de manusear do que os peróxidos orgânicos, tornando-se atrativo para oxidar uma variedade de substratos orgânicos e inorgânicos sob suaves condições de reação em fase líquida (CAMPOS-MARTIN *et al.*, 2006).

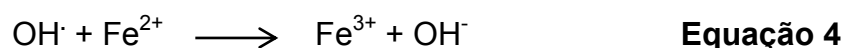
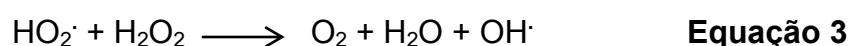
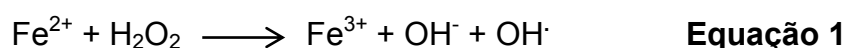
Em processos industriais, um catalisador deve ser escolhido a partir de metais que apresentem menos efeitos negativos para o meio ambiente, ou o seu uso deve ser acompanhado por um processo de extração eficiente, pois a concentração máxima permitida de alguns metais presentes em águas residuais é estritamente regulada (CHAPUIS e JACOBY, 2001). Entre os metais de transição, os catalisadores de ferro apresentam significativa vantagem em relação aos outros metais nobres, uma vez que são de baixo custo, abundantes e tem baixa toxicidade (SHEJWALKAR *et al.*, 2011).

A utilização de oxidantes peróxidos na oxidação de olefinas tem sido realizada com complexos de ferro-porfirina como catalisadores, tem resultado em epóxidos e *cis*-dióis como principais produtos (QUE, 2008). No entanto, os catalisadores de porfirina apresentam inconvenientes tais como

requerer trabalhosas condições de síntese (GONSALVES *et al.*, 1991), e a necessidade de se adicionar aos sistemas cocatalisadores como o acetato de amônio, embora eficientes, como, na oxidação do 3-careno, nerol e geraniol por H₂O₂ catalisado por complexos de porfirina manganês(III) (MARTINS *et al.*, 2001).

1.2.5.2 Catalisadores de ferro tipo “Fenton” e “Gif”

O sistema Fenton, aplicado desde a década de 60, combina cátions de Fe(II) e peróxido de hidrogênio em proporções estequiométricas e é eficiente no tratamento de águas residuais industriais contendo aminas aromáticas, corantes, pesticidas, surfactantes, explosivos dentre outras substâncias, no entanto, seu mecanismo ainda não foi totalmente elucidado. A reação clássica de Fenton consiste na oxidação do Fe(II) a Fe(III) e, redução do H₂O₂ de um elétron (Equação 1) (BARBUSIŃSKI, 2009; QIAN e BUETTNER, 1999). Haber e Weiss (1934) adicionaram mais três etapas a essa reação, Equações 2 a 4.



Muitas pesquisas foram realizadas para determinar a natureza das espécies envolvidas nas reações do tipo Fenton, em vários sistemas e condições, tais como a influência do pH e a presença de ligantes. Embora alguns pesquisadores afirmem que o radical hidroxila (OH[·]) (HABER e WEISS, 1934; BARB *et al.*, 1951) é uma das principais espécies na reação de Fenton, atualmente muitos outros acreditam ser as espécies oxidantes reativas denominadas ferril ([Fe^{IV}O]²⁺) as principais responsáveis pela atividade, podendo abstrair um ou dois elétrons na oxidação (BARBUSIŃSKI, 2009; MAYER e BOLM, 2008).

Em síntese orgânica, o sistema Gif, desenvolvido na década de 80 na região da França denominada Gif-sur-Ivette, tem sido empregado na

oxidação de hidrocarbonetos saturados. O sistema Gif original, descrito por Barton e colaboradores (1983), consiste em ferro metálico, sulfeto de sódio ou ácido sulfídrico, piridina, ácido acético e pequena quantidade de água para a oxidação do adamantano. A reação conduzida sob atmosfera de oxigênio por 18h e temperatura ambiente é capaz de oxidar o adamantano em uma mistura de adamant-1-ol, adamant-2-ol e adamantanona (BARTON *et al.*, 1983).

Este processo pode ser estendido a outros hidrocarbonetos, mas os produtos obtidos são normalmente álcoois e cetonas (MAYER e BOLM, 2008). Em todos os sistemas do tipo Gif, o pré-catalisador é uma fonte metálica, geralmente ferro ou cobre, a acetonitrila pode ser utilizada como solvente, apesar de ainda ser interessante adicionar piridina para aumentar o número de rotações (TON). Além disso, o peróxido de hidrogênio e o *tert*-butilhidroperóxido têm também se mostrado bons oxidantes em substituição ao oxigênio (MAYER e BOLM, 2008; NAKANISHI e BOLM, 2007; PARIYAR *et al.*, 2013). A oxidação de compostos benzílicos por *tert*-butilhidroperóxido catalisada por cloreto de ferro(III) (ca. 2 mol%) em soluções de piridina resultou na formação de compostos carbonílicos em rendimentos que variaram de 15 a 99 % (NAKANISHI e BOLM, 2006).

Shul'pin e colaboradores (2004) investigaram a oxidação de alcanos com peróxido de hidrogênio em acetonitrila catalisada por perclorato de ferro(III) [1], cloreto de ferro(III) [2], acetato de ferro(III) [3] e um complexo binuclear de ferro(III) com 1,4,7-triazaciclononano [4]. O ácido pirazina-2-carboxílico (PCA) foi necessário para as reações contendo [3] e [4]. A conclusão que chegaram é que as reações podem seguir mecanismos diferentes, visto que em [1], [3] e [4] a espécie oxidante principal é o radical hidroxila e em [2] procederia com a formação de um radical ferril ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)²⁺ (SHUL'PIN *et al.*, 2004).

No entanto, tanto o sistema Fenton quanto o sistema GIF não são eficientes para oxifuncionalizar monoterpênos. Em geral, os sistemas Fenton utilizam água como solvente e, a geração de radicais hidroxilas torna o processo menos seletivo. Nas oxidações GIF, além de utilizar a piridina como solvente, ambientalmente indesejável, a sua presença favorece reações simultâneas, comprometendo a seletividade da oxidação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver sistemas catalíticos homogêneos para a oxifuncionalização do β -pineno, α -pineno, canfeno, β -citronelol e limoneno, empregando peróxido de hidrogênio e compostos de ferro.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar a atividade dos catalisadores de ferro na reação de oxifuncionalização do β -pineno com peróxido de hidrogênio.
- Avaliar os efeitos das variáveis de reação como natureza do nitrato, concentração do peróxido, temperatura, natureza do solvente e concentração do catalisador na conversão e na seletividade das reações de oxifuncionalização do β -pineno.
- Estudar a atividade do catalisador nitrato de ferro(III) na reação de oxifuncionalização do α -pineno, canfeno, β -citronelol e limoneno com peróxido de hidrogênio nas condições otimizadas.
- Isolar e caracterizar os principais produtos obtidos nas reações, usando técnicas espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , infravermelho e espectrometria de massas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes foram adquiridos a partir de fontes comerciais. Os sais nitrato de lítio (LiNO_3) 99%, nitrato de ferro(III) nonidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 98 % e nitrato de cobre(II) triidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) foram adquiridos junto a Sigma- Aldrich. O canfeno 95 %, β -pineno 99 %, α -pineno 99 %, β -citronelol 99 % e limoneno 99 % também foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich. O peróxido de hidrogênio (34 % m/m, Impex) foi padronizado por permanganimetria para posterior utilização.

O H_2SO_4 concentrado (95,0-98,0 % m/m, Proquimios) foi utilizado, após diluição, nas titulações de oxirredução. O oxalato de sódio (99,0 % m/m, Vetec), empregado na padronização da solução de permanganato, foi utilizado após secagem em estufa à temperatura de 100 °C.

Todos os solventes foram adquiridos da Sigma-Aldrich, sendo utilizados sem nenhum tratamento prévio: 2,4-dinitrofenilhidrazina, acetonitrila (99,8 % m/m), etanol (99,5 % m/m), metanol (99,8 % m/m), propan-1-ol (99,8 % m/m), propan-2-ol (99,8 % m/m). Ttrifenilfosfina (99%, Vetec), acetato de etila (99,5 % m/m, Neon), hexano (99 % m/m, Neon), diclorometano (99 % m/m, Neon) e o hidróxido de sódio P.A. (Impex) foram também utilizados como recebidos.

3.2. Instrumentação

3.2.1. Cromatografia Gasosa (CG)

Foi utilizado o Cromatógrafo a gás CG-2010 Plus da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar RTX-Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), com detector de ionização em chama (FID). As condições de análise foram: injeção de 0,4 μL com razão de Split 1/30; 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , até 220 °C (3 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H_2 .

3.2.2. Cromatografia em Coluna (CC) e Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Os produtos foram isolados por cromatografia em coluna utilizando-se sílica gel porosa 60Å da Sigma Aldrich, com granulometria de 70-230 mesh. Os eluentes foram hexano: acetato de etila (5:1) ou hexano: diclorometano (3:1). As frações coletadas foram analisadas por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando placas prontas de sílica sobre alumínio com indicador fluorescente 254 nm (Sigma Aldrich).

Os produtos foram visualizados após a pulverização com o revelador vanilina (1 g de vanilina 99 % Sigma Aldrich, 100 mL de etanol e gotejamento de 4 mL de ácido sulfúrico P.A. - Proquímicos), seguida de aquecimento. O controle de pureza das frações foi realizado por CCD, sendo reunidas todas aquelas frações que apresentavam o mesmo R_f . Posteriormente, as frações foram analisadas por cromatografia gasosa para confirmar a pureza dos produtos.

3.2.3. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)

As análises foram realizadas em um espectrômetro de Massas Shimadzu MS-QP5201o Plus acoplado a um Cromatógrafo a Gás Shimadzu. As condições usadas foram iguais às empregadas nas análises por cromatografia gasosa. O hélio foi o gás de arraste (fluxo de 1,6 mL min⁻¹). As temperaturas da interface CG-EM e do detector de massas foram 260 °C e 270 °C respectivamente, o qual operou no modo de impacto de elétrons à 70 eV. A varredura de massas foi feita no intervalo de m/z 30-400.

3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho (IV) com transformada de Fourier

As análises foram realizadas no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR Spectrometer Spectrum 1000 da Perkin

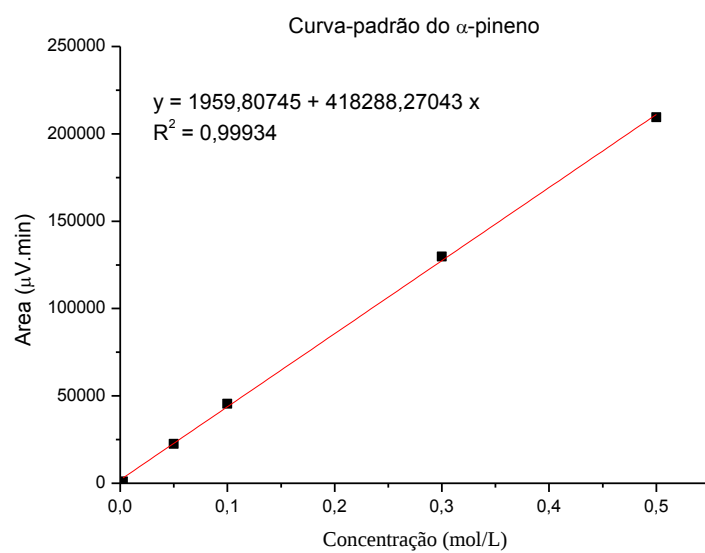
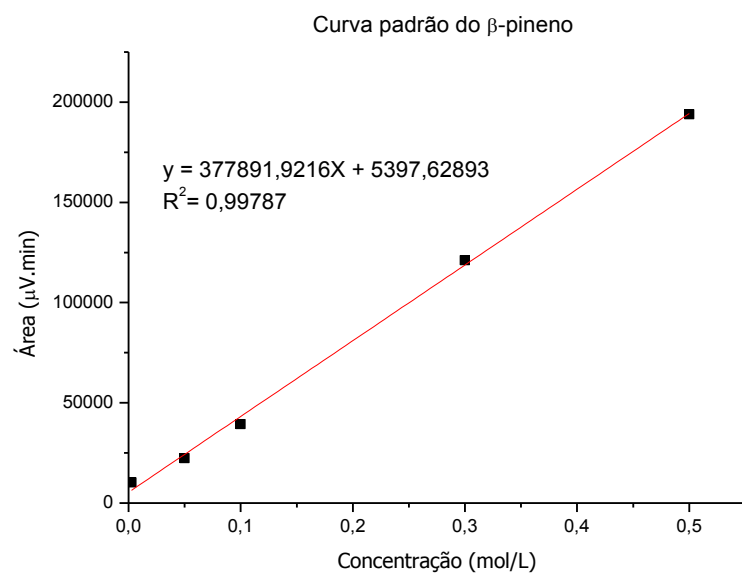
Elmer (Beaconfield Bucks, Inglaterra), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , sendo as amostras preparadas em pastilhas de KBr.

3.2.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H , 300 MHz) e de carbono (RMN de ^{13}C , 75 MHz) foram obtidos em espectrômetros VARIAN MERCURY 300 empregando como solvente deuterado o clorofórmio (CDCl_3).

3.3. Preparo das curvas-padrão dos substratos

Foram preparadas soluções com diferentes concentrações de substrato (0,0025 a 0,5 mol/L) em etanol. Alíquotas de 1,5 mL destas soluções foram analisadas por cromatografia gasosa. As curvas foram preparadas por método da calibração externa, onde a área da substância a ser quantificada na amostra é comparada com as áreas obtidas dessa mesma substância em soluções-padrão de concentrações conhecidas (COLLINS *et al.*, 2010). As áreas do substrato encontradas em cada cromatograma foram corrigidas. Para tal, considerou-se a maior área total como padrão, a ela multiplicou-se a área de substrato encontrada em cada cromatograma e dividiu-se esse produto pela área total do respectivo cromatograma. Após esse procedimento, os gráficos de calibração foram plotados (Figura 2).



Continua...

...continuação

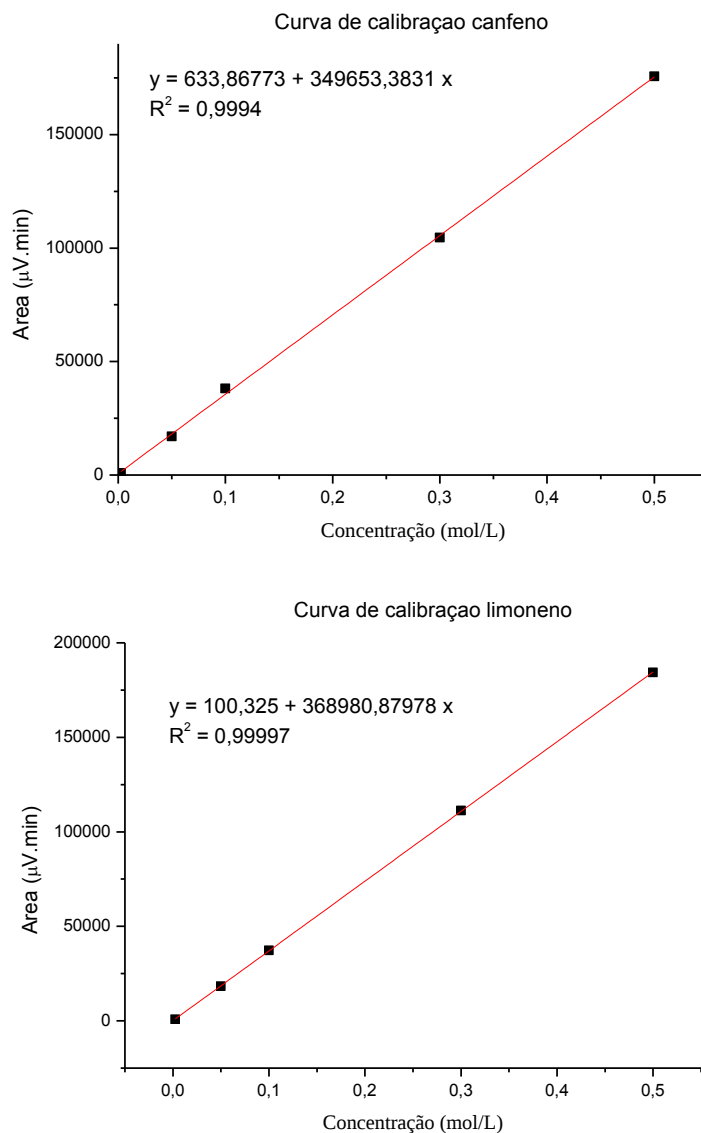


Figura 2. Curvas-padrão do β -pineno, α -pineno, canfeno e limoneno respectivamente^a. ^aCondições de análise: 80 °C (3 min), taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, até 220 °C (3 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H₂.

3.4. Monitoramento das reações

Todas as reações foram monitoradas retirando-se alíquotas periodicamente, a cada 30 min nas duas primeiras horas e a cada 1 h até se completar 8h de reação, e analisando-as por cromatografia gasosa (CG). A Figura 3 mostra um cromatograma representativo obtido na reação de oxifuncionalização do β -pineno.

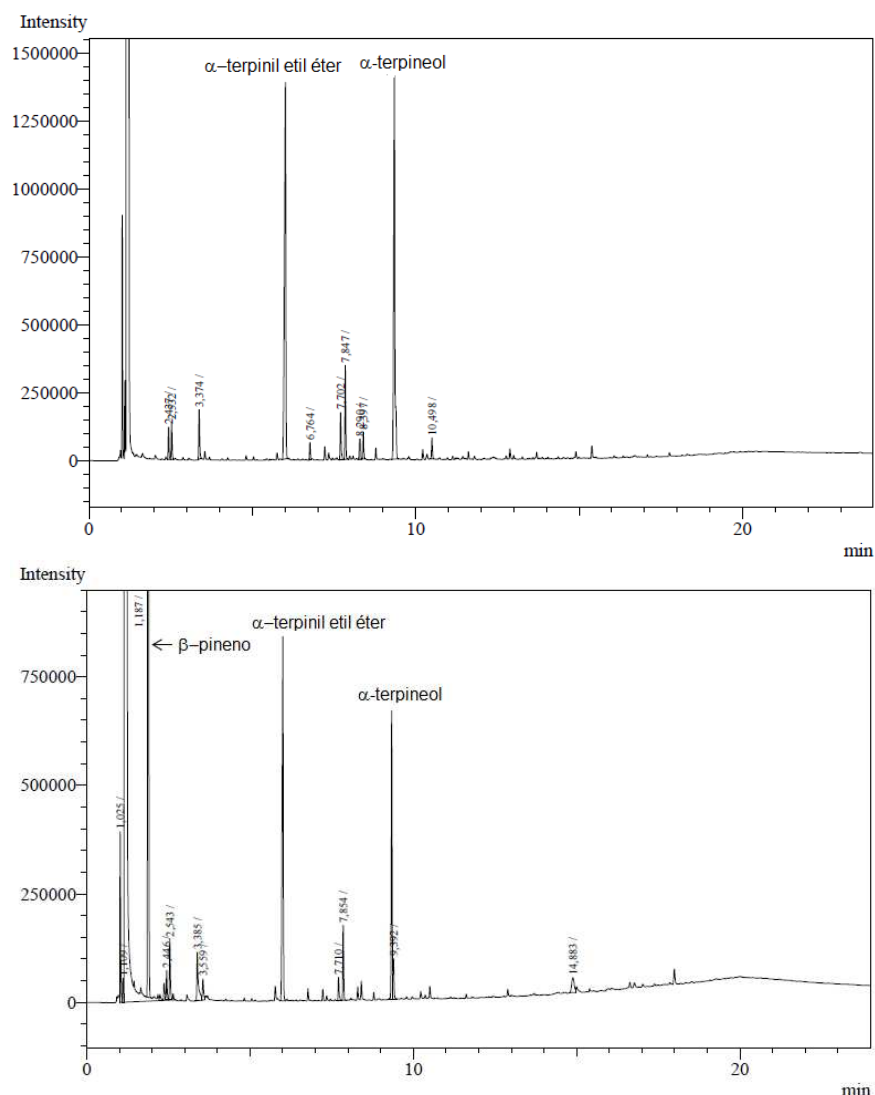


Figura 3. Cromatograma representativo obtido após a análise por CG da reação de oxidação do β -pineno após 8 horas de reação e, cromatograma com coinjeção de β -pineno, respectivamente^a.
^aCondições de reação: β -pineno (5,00 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,212 mmol), H_2O_2 (20 mmol), Etanol (15 mL), temperatura (60 °C), pressão (1,0 atm).

3.4.1. Cálculo da porcentagem de conversão das reações de oxidação

O cálculo de conversão foi realizado com base na área do substrato remanescente em cada cromatograma de acordo com a equação 5 abaixo:

$$\% \text{Convers\~ao total} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100\% \quad \text{Equa\~ao 5}$$

Onde C_i : concentra\~ao inicial de substrato e;

C_f : concentra\~ao final do substrato obtida atrav\~es da equa\~ao da reta encontrada a partir da curva-padr\~ao de cada substrato, dada na Figura 2.

3.4.2. C\~alculo da porcentagem de seletividade dos produtos encontrados nos processos de oxida\~ao

O c\~alculo de seletividade para os produtos foi realizado atrav\~es da equa\~ao 6 abaixo:

$$\% \text{Seletividade} = \frac{A_{px}}{A_{subst.cons.}} \times 100 \quad \text{Equa\~ao 6}$$

Onde A_{px} : \~Area do produto "x" e;

$A_{subst. cons.}$: \~e a \~area do substrato consumido calculado pela curva de calibra\~ao.

3.4.3. C\~alculo do fator de resposta (f) para os α - terpinil alquil \~eteres e o α -terpineol

Quando \~e obtido um cromatograma, na maioria das vezes o detector responde de maneira diferente para cada subst\~ancia, obtendo-se resultados em \~areas completamente d\~isparas, para uma mesma concentra\~ao. Assim, faz-se necess\~ario a corre\~ao dessas \~areas, o que \~e conhecido como fator de corre\~ao ou fator de resposta (f) (Equa\~ao 7).

Este fator foi determinado injetando-se uma mistura de concentra\~ao conhecida das subst\~ancias, cujos fatores desejam-se determinar, em seguida relacionou-se a \~area do β -pineno com a do produto oxigenado.

$$f = \frac{A_{\beta\text{-pineno}}}{A_{prod.oxigenado}} \quad \text{Equa\~ao 7}$$

Os resultados obtidos como fator de resposta para o α -terpinil metil éter, α -terpinil etil éter, α -terpinil propil éter, α -terpinil isopropil éter e α -terpineol foram 1,54; 1,06, 1,22, 0,70 e 1,95, respectivamente.

3.5. Procedimento geral utilizado nas reações

Os testes catalíticos foram conduzidos em um balão de vidro tritubulado (50 mL), com septo para amostragem, sob agitação magnética e banho termostatizado acoplado a um condensador de refluxo.

Tipicamente, a um reator contendo o substrato (5,00 mmol) dissolvido em metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol (15 mL), foi adicionada uma massa de catalisador adequada, o qual foi solubilizado com aquecimento e agitação magnética. Por fim, adicionou-se o H_2O_2 na concentração escolhida iniciando-se a reação, a qual foi monitorada por cromatografia gasosa.

3.6. Determinação da ausência de oxidação do álcool nas reações de oxifuncionalização do β -pineno

A ausência de oxidação dos álcoois empregados como solvente as reações de oxifuncionalização foi verificada com solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina. Este teste consiste em adicionar a um tubo de ensaio duas gotas (aproximadamente 0,05 g) de amostra, 1,0 mL de água destilada e duas gotas de solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina. A ocorrência de um precipitado laranja indica a formação de produto carbonilado.

3.7. Determinação do teor de H_2O_2 nas reações de oxifuncionalização do β -pineno

A permanganimetria foi a técnica utilizada a fim de determinar a concentração do H_2O_2 residual (CAMPOS-MARTIN *et al.*, 2006). Como o permanganato de potássio não é um padrão primário, ou seja, suas soluções são relativamente instáveis, o mesmo foi previamente padronizado com um padrão primário (i.e. o oxalato de sódio, $Na_2C_2O_4$) (VOGEL, *et al.*, 2002).

3.7.1. Preparo da solução de KMnO_4

Uma massa adequada de KMnO_4 foi pesada a fim de se obter uma solução 0,02 mol/L em 1000 mL de água destilada. Esta solução foi transferida para um béquer de 1500 mL e fervida durante 30 minutos, sendo posteriormente resfriada a temperatura ambiente. Após resfriamento, filtrou-se a solução em um funil com placa de vidro sinterizado para reter o possível contaminante MnO_2 . A solução foi estocada em um frasco âmbar (VOGEL, *et al.*, 2002).

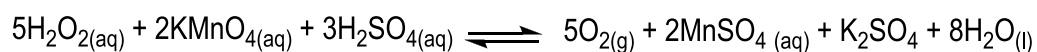
3.7.2. Padronização da solução de KMnO_4

Pesou-se exatamente 0,14 g do padrão primário oxalato de sódio previamente seco em estufa a 110 °C por 2 horas, e transferiu-a para um erlenmeyer. Adicionou-se aproximadamente 50 mL de solução de H_2SO_4 1:5 (v/v) e, em seguida titulou-se com a solução de KMnO_4 até aproximadamente o ponto de equivalência. Após aquecer a 55-60 °C, continuou-se a titulação até coloração rósea persistir. Este procedimento foi realizado em triplicata (VOGEL, *et al.*, 2002).

3.7.3. Quantificação do H_2O_2 na reação de oxidação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Foram realizadas algumas reações visando quantificar o peróxido de hidrogênio residual (Tabela 1). Foram coletadas alíquotas de 0,50 mL de cada reação, as quais foram transferidas para um balão volumétrico de 50 mL e diluídas com 20,0 mL de água destilada e 5,00 mL de ácido sulfúrico 1:5 (v/v). Em seguida, titulou-se com a solução de permanganato 0,02 mol/L.

A Equação 8 representa a reação do peróxido de hidrogênio com o permanganato de potássio usada na quantificação de H_2O_2 nas alíquotas retiradas periodicamente (em tempo de 0, 15, 30, 45, 60, 120 minutos).



Equação 8

Tabela 1. Determinação permanganimétrica do teor de H_2O_2 residual nas reações de oxifuncionalização do β -pineno com H_2O_2 catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^a

Entrada ^a	β -pineno (mmol)	Solvente (15,0 mL)	Temperatura (°C)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mmol)	H_2O_2 (mmol)
1	5,00	CH_3OH	55	0,02	20,0
2	-	CH_3OH	55	0,02	20,0
3	5,00	CH_3OH	55	0,02	40,0
4	-	CH_3OH	55	0,02	40,0
5	5,00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	60	0,21	20,0
6	-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	60	0,21	20,0
7	5,00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	60	0,0	0,0
8	5,00	CH_3OH	55	0,0	0,0

Entradas 7 e 8: ausência de oxidação. Teste negativo com 2,4-dinitrofenilhidrazina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Aspectos Gerais

Neste trabalho foi avaliada a atividade catalítica do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na reação de oxifuncionalização do β -pineno com peróxido de hidrogênio, em soluções alcólicas livres de ligantes nitrogenados e cocatalisadores (Figura 4).

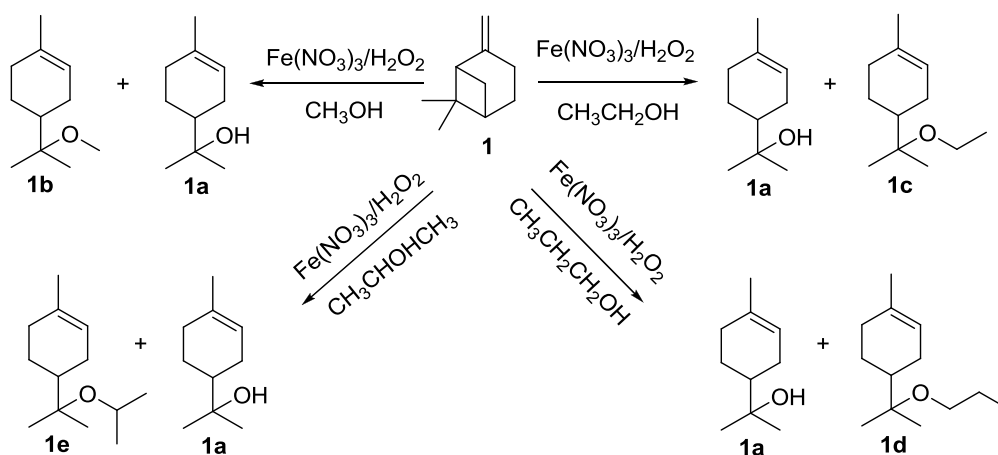


Figura 4. Principais produtos oxigenados obtidos da reação do β -pineno (1) em álcool catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$, α -terpineol (1a), α -terpinil metil (1b), etil (1c), propil (1d) e isopropil (1e) éteres.

O papel de cada componente do sistema de reação foi avaliado e os principais resultados estão apresentados nos tópicos seguintes.

4.1.1. Efeito de diferentes sais de nitrato na oxidação do β -pineno

Inicialmente, foi avaliada a atividade dos diferentes sais de nitrato $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Li(I)}$, Cu(II) , ou Fe(III) ; $n = 1, 2$ ou 3) nas reações de oxifuncionalização do β -pineno em soluções de metanol e etanol (Tabela 2).

Tabela 2. Reações do β -pineno com peróxido de hidrogênio na presença de sais de fórmula geral $M(NO_3)_n$ ($M = Li(I), Cu(II)$ ou $Fe(III)$; $n = 1, 2$ ou 3)^a

Exp.	Nitrato	Conversão ^d (%)	Seletividade ^e (%)		
			isômeros	$\Sigma 1a, 1b, 1c$	outros
1 ^b	-	<2	0	0	<2
2 ^b	LiNO ₃	0	0	0	-
3 ^b	Cu(NO ₃) ₂	37	21	63	16
4 ^b	Fe(NO ₃) ₃	96	17	65	18
5 ^c	-	<3	0	0	<3
6 ^c	LiNO ₃	0	0	0	-
7 ^c	Cu(NO ₃) ₂	56	11	75	15
8 ^c	Fe(NO ₃) ₃	98	17	65	19

^aCondições da reação: β -pineno (5,0 mmol); H₂O₂ (30,0 mmol); NO₃⁻ (1,8 mmol), 3 horas.

^bEtanol (15 mL) temperatura (60 °C).

^cMetanol (15 mL), temperatura (55 °C).

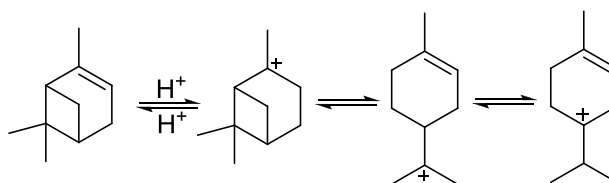
^dDeterminado por CG.

^eDeterminado por CG-MS; isômeros (α - e γ -terpinenos) formados em quantidades equimolares; $\Sigma 1a, 1b, 1c$ = somatório dos produtos oxigenados, α -terpineol (1a), α -terpinil metil éter (1b) e α -terpinil etil éter (1c); outros (mistura complexa de produtos minoritários não identificados).

Apesar de um excesso de peróxido ter sido utilizado (razão molar β -pineno: H₂O₂ igual a 1: 6), as conversões obtidas nas reações-branco foram abaixo de 5 % (Exp. 1 e 5, Tabela 2). Inicialmente, haveria a possibilidade dos ânions nitratos atuarem diretamente como oxidantes nestas reações, ou, possivelmente, adicionarem-se nucleofilicamente a carbocátions que poderiam ser formados em solução. Entretanto, tal hipótese foi descartada diante da ineficácia do LiNO₃ em converter o substrato no período estudado. Desta forma, descartou-se uma possível oxidação estequiométrica do β -pineno pelo ânion nitrato em ambos os solventes (Exp. 2 e 6, Tabela 2).

Diferentemente, na presença de cátions de metais de transição, tais como Cu(II) e Fe(III), as reações se tornaram catalíticas e conversões significantes foram atingidas em metanol e em etanol. Dentre os nitratos avaliados, o Fe(NO₃)₃ foi o catalisador de maior eficiência, promovendo a oxifuncionalização seletiva do β-pineno (1) a α-terpineol (1a) e o éter derivado do solvente utilizado: α-terpinil metil (1b) ou etil (1c) éter quando metanol ou etanol foram utilizados, respectivamente. Apesar do Cu(NO₃)₂ também ter sido seletivo, ele foi menos ativo do que Fe(NO₃)₃ em ambos os solventes.

Normalmente, a formação do α-terpineol pode ser atribuída a isomerização do esqueleto carbônico dos monoterpenos na presença de catalisadores ácidos de Brønsted (HARTATI *et al.*, 2013), como mostrado no Esquema 1.



Esquema 1. Isomerização do α-pineno catalisada por ácidos de Brønsted (HARTATI *et al.*, 2013 - Adaptado)

A partir destes carbocátions, que podem ser formados via isomerização do α-pineno ou a partir do limoneno, pode ocorrer então a adição nucleofílica de água ao carbocátion terciário exocíclico gerando então o α-terpineol (ROMÁN-AGUIRRE *et al.*, 2005 e YUASSA e YUASSA, 2006). Essa isomerização também é verificada para reações de adição de álcool ou de ácidos carboxílicos, as quais podem também ser promovidas por ácidos de Lewis (MAYER, A. C. e BOLM, C., 2008).

Uma vez que o íon Fe(III), um forte ácido de Lewis, também pode se comportar como um forte ácido de Brønsted na presença de solventes próticos, como álcool e água (MAYER, A. C. e BOLM, C., 2008), experimentos foram conduzidos a fim de averiguar se esses cátions poderiam também promover as reações de adição nucleofílicas ao substrato terpênico.

Além disso, o papel do peróxido nessas reações também foi investigado, realizando-se reações em sua ausência ou substituindo-o por quantidade equimolar de água. Para maior clareza, são apresentados os resultados obtidos em metanol e etanol em duas tabelas separadamente (Tabelas 3 e 5).

Tabela 3. Reação de oxifuncionalização do β -pineno com peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol^a

Exp	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mmol)	H_2O_2 (mmol)	Conversão ^d (%)	Seletividade ^d (%)		
				1a	1c	Outros
1 ^b	-	-	0	-	-	-
2	-	30,0	0	-	-	-
3	0,04	-	21	-	86	14
4 ^c	-	-	0	-	-	-
5 ^c	0,21	-	92	8	36	56
6	0,21	20	84	32	44	24

^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), Etanol (15 mL), 60°C, 8h de reação.

^bReação conduzida por 24h.

^cReação conduzida por 24h na presença de 20,0 mmol de H_2O .

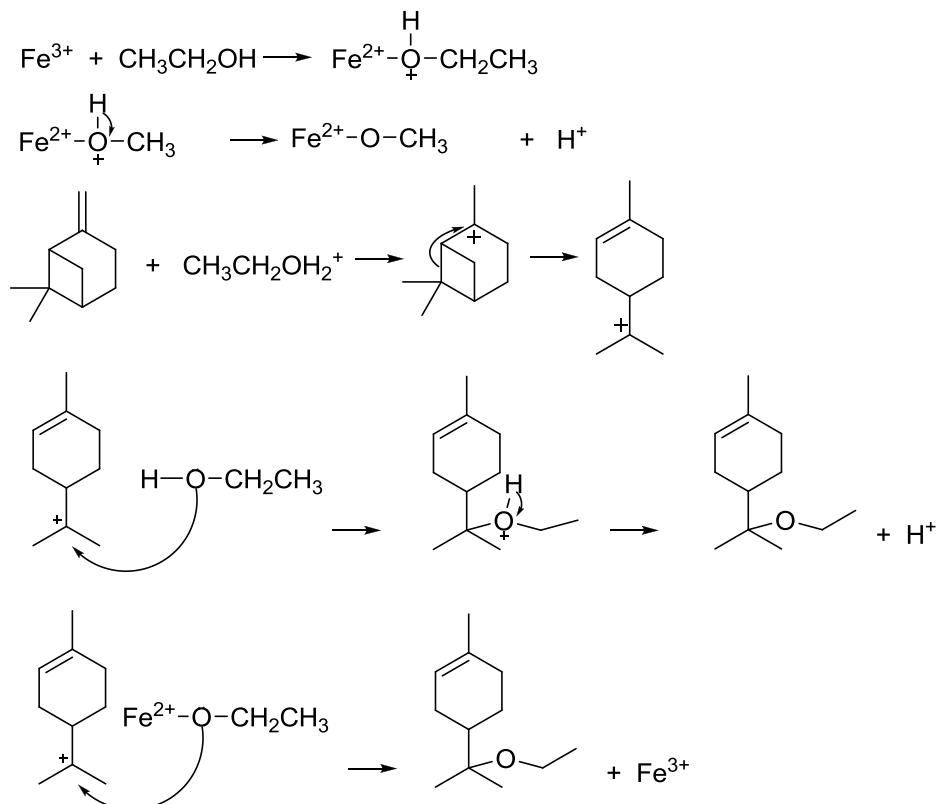
^dDeterminado por CG: α -terpineol (1a), α -terpinil etil éter (1c); Outros: isômeros (α - e γ -terpineno) e complexa mistura de produtos minoritários não identificados.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, as reações na ausência de catalisador não resultaram em conversão do substrato (Entradas 1, 2 e 4, Tabela 3). No entanto, nas reações as quais o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ estava presente sozinho, com água ou com peróxido de hidrogênio, as conversões obtidas foram de 21, 92 e 84 %, respectivamente (Entradas 3, 5 e 6, Tabela 3). Na ausência de peróxido ou água adicional, o produto majoritariamente formado foi o α -terpinil etil éter (1c); estando o α -terpineol totalmente ausente (Entrada 3, Tabela 3). Isto confirma a hipótese que o sal

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ consegue catalisar eficientemente a reação de adição de álcool do β -pineno.

Um ácido de Lewis é um receptor de par de elétrons, enquanto uma base de Lewis é um doador de par de elétrons. Ao se tratar das interações de ácidos e bases de Lewis pode-se considerar uma classificação das substâncias introduzidas por Pearson como ácidos e bases “duros e macios”, o princípio HSAB, Hard em Soft Acids and Bases. Onde ácidos duros preferem se coordenar a bases duras e, ácidos moles a bases moles (HO, 1985; SHRIVER *et al.*, 2008).

Diante disso, a coordenação do solvente ao metal se dá uma vez que o $\text{Fe}(\text{III})$ é um ácido duro de Lewis capaz, então, de receber o par de elétrons advindos do álcool, uma base também dura de Lewis e (HO, 1985; SHRIVER *et al.*, 2008), em seguida, liberar o cátion H^+ (solvente protonado) facilitando a abertura do anel bicíclico do substrato seguida da adição nucleofílica do solvente e, a liberação de H^+ . Ao mesmo tempo, o solvente coordenado ao metal também pode se adicionar nucleofílicamente regenerando do ferro(III) (Esquema 2 e 3).



Esquema 2. Proposta mecanística de isomerização do β -pineno seguida de adição nucleofílica catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol.

A liberação de H^+ no meio reacional pode ser corroborada com resultados de pH medidos em diferentes soluções como apresentado na Tabela 4. A adição de nitrato de ferro(III) ao etanol baixou o pH de 5,47 para 1,59, indicando um aumento de acidez na solução formada.

Tabela 4. Medidas de pH para as respectivas soluções em etanol à 60°C^a.

Reagente	pH (60 °C)
Etanol	5,47
Etanol + H ₂ O ₂	3,88
Etanol + H ₂ O ₂ + Fe(NO ₃) ₃	1,65
Etanol + Fe(NO ₃) ₃	1,59
Etanol + H ₂ O ₂ + Fe(NO ₃) ₃ + β -pineno	1,35 (t = 0.0 min) 1,35 (t = 15 min) 1,44 (t = 30 min) 1,52 (t = 60 min) 1,50 (t = 90 min) 1,52 (t = 120 min) 1,50 (t = 180 min)

^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), H₂O₂ (20,0 mmol), Fe(NO₃)₃ (0,21 mmol), Etanol (15 mL), 60°C, 3 h de reação.

Por outro lado, a presença simplesmente de peróxido de hidrogênio aquoso (34 % m/m) não foi suficiente para resultar na formação do α -terpineol dentro do período avaliado (Entrada 2, Tabela 3), a qual ocorreu somente na presença de Fe(NO₃)₃. Isto sugere que a hidratação deve ocorrer após a formação do carbocátion, a qual requer a presença do catalisador Fe(III) para ocorrer.

Outro resultado importante foi o aumento significativo da seletividade do α -terpineol de ca. 8 para 32 % quando utilizou-se peróxido de hidrogênio ao invés de água nas reações do β -pineno em presença de Fe(NO₃)₃ (Entradas 5 e 6, Tabela 3).

Isto significa que, provavelmente, este processo também envolva a formação de radicais hidropéroxidos, os quais seriam fornecidos pela combinação $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ em solução. Neste sentido, deve-se destacar que a velocidade da reação de adição de álcool/hidratação é muito maior quando se utiliza H_2O_2 , pois a reação na presença de água levou três vezes mais tempo (24 horas) para atingir taxas semelhantes (Entradas 5 e 6, Tabela 3).

Analizando-se os resultados obtidos em metanol, pode-se perceber que as mesmas conclusões podem ser construídas, avaliando-se a presença e a ausência do catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, do oxidante peróxido de hidrogênio (34 %m/m) e de sua substituição por água. A substituição do etanol por metanol fez com que o éter obtido fosse o α -terpinil metil éter, entretanto, o α -terpineol continuou a ser o produto secundariamente formado (Tabela 5).

Tabela 5. Reação de oxifuncionalização do β -pineno com peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol^a

Exp	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mmol)	H_2O_2 (mmol)	Conversão ^d (%)	Seletividade ^d (%)		
				1a	1b	Outros
1 ^b	-	-	0	-	-	-
2	-	30,0	0	-	-	-
3	0,02	-	20	-	90	10
4 ^c	-	-	0	0	0	-
5 ^c	0,02	-	96	5	57	38
6	0,02	20,0	91	27	49	24

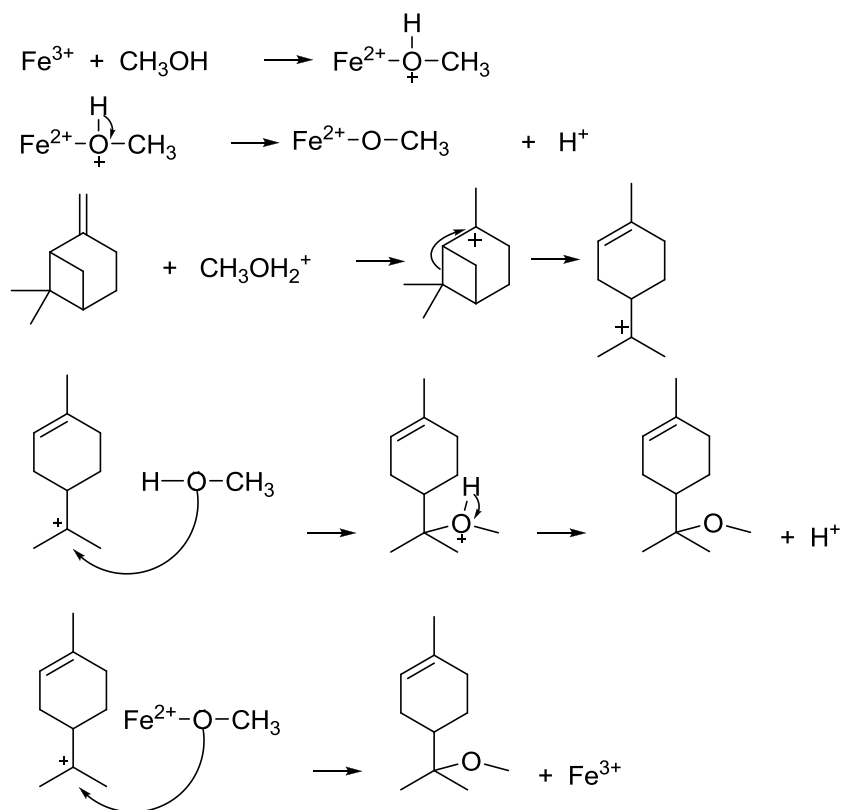
^aCondições de reação: pineno (5,0 mmol); Metanol (15 mL), 55°C, 8h de reação.

^bReação conduzida por 24h.

^cReação conduzida por 24h na presença de 20,0 mmol de H_2O .

^dDeterminado por CG: α -terpineol (1a), α -terpinil metil éter (1b); Outros: isômeros (α - e γ -terpineno) e complexa mistura de produtos minoritários não identificados.

Similarmente, as principais observações em relação à conversão e seletividade das reações assim como a rota de formação dos produtos principais são substancialmente as mesmas (Esquema 3).



Esquema 3. Proposta mecanística de isomerização do β -pineno seguida de adição nucleofílica catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol.

Pode ser destacado que as conversões e seletividades para o metil éter foram superiores aquelas observadas para o etil éter, o que pode ser atribuído à diminuição da reatividade do álcool devido ao aumento de sua cadeia carbônica.

Em geral, a literatura confirma os resultados aqui obtidos. Várias reações de adição de etanol ocorrem sem necessidade de adição de peróxido de hidrogênio (HENSEN *et al.*, 1997; STANCIULESCU e IKURA, 2006; PITO *et al.*, 2009; PITO *et al.*, 2010; CATRINESCU *et al.*, 2013). Apesar de esses produtos poderem ser originários de rearranjo de esqueleto carbônico, a necessidade do catalisador é incontestável, visto que sua formação só ocorre na presença deste.

4.1.2. Determinação de alquil hidroperóxidos nas reações do β -pineno com peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Outro fato importante, observado em reações de oxidação de alcanos ou olefinas na presença de H_2O_2 catalisadas por metais de transição é a possível formação de alquil hidroperóxidos, que podem ser decompostos no injetor do CG em cetonas, mascarando os resultados obtidos por CG (SHUL'PIN *et al.*, 2009).

De acordo com Shul'pin (2003), os alquil hidroperóxidos podem ser identificados comparando os cromatogramas analisados com e sem adição de trifenilfosfina. Deve-se adicionar a trifenilfosfina (PPh_3) entre 10-20 min antes da injeção no CG e caso os hidroperóxidos estejam presentes, o pico cromatográfico do álcool formado em solução, terá um aumento de área após adição de PPh_3 , além de resultar em um outro pico correspondente ao óxido de trifenilfosfina. Pode-se observar que nenhuma variação significativa foi observada em relação à área do álcool e do éter no cromatograma de GC-MS, extinguindo a existência dos alquil hidroperóxidos. Os resultados experimentais obtidos nestes testes estão representados na Figura 5.

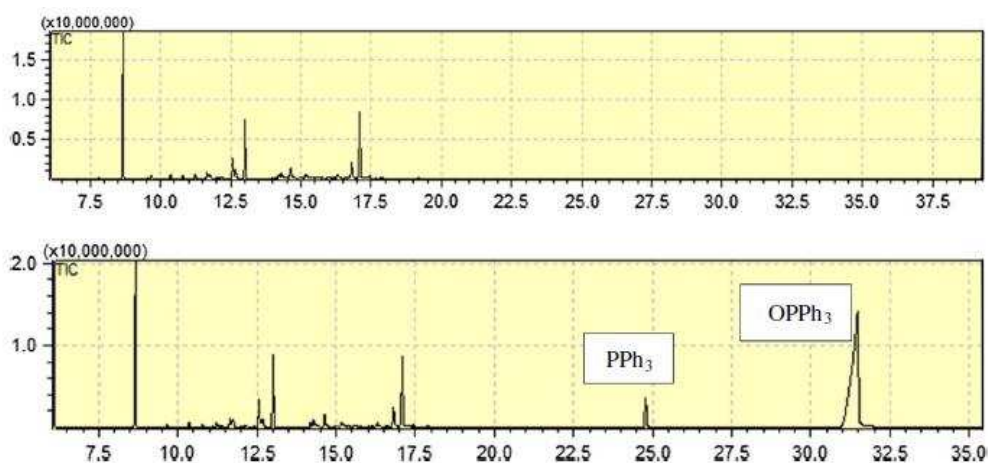


Figura 5. Análise por CG-MS de alíquotas coletadas após 30 min de reação de oxifuncionalização do β -pineno com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ em metanol antes e depois da adição de PPh_3^a . ^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,02 mmol); metanol (15 mL); 55 °C; H_2O_2 (20,0 mmol).

Este procedimento foi repetido durante o monitoramento das reações nas duas primeiras horas (i.e. as alíquotas foram analisadas em intervalos de 30 min), e verificou-se que apenas as áreas dos picos de CG do óxido de trifenilfosfina e da trifenilfosfina foram sensivelmente modificadas, sem que as áreas dos picos de CG dos produtos fossem alteradas.

Foi verificado que nas alíquotas coletadas no início da reação, onde certamente havia um maior excesso de peróxido de hidrogênio, toda a PPh_3 foi convertida em óxido (OPPh_3). No entanto, com o decorrer da reação, a quantidade OPPh_3 formado foi diminuindo, o que pode ser atribuído à diminuição da concentração de H_2O_2 , o qual foi consumido durante a reação.

4.1.3. Efeito da concentração do catalisador na oxifuncionalização do β -pineno

O efeito do catalisador numa reação química é puramente cinético, acelerando uma reação que é termodinamicamente favorável, logo, as reações termodinamicamente desfavoráveis não podem se tornar favoráveis na presença de um catalisador (ORO e SOLA, 2000; SHRIVER *et al.*, 2008). Todavia, por afetar de modo diferente as diferentes reações termodinamicamente possíveis, em alguns casos a variação da concentração do catalisador também varia a seletividade de formação dos produtos.

O aumento na concentração do catalisador não afeta a conversão atingida no equilíbrio de uma reação química. Entretanto, influencia no tempo necessário para que esta reação alcance o equilíbrio. O parâmetro “tempo de reação” é importante em escala industrial, uma vez que quanto maior esse tempo, mais gastos podem ocorrer como, por exemplo, aqueles relacionados ao consumo de energia térmica envolvida no processo. Dessa forma, com base em dados experimentais obtidos no estudo de outras reações, foi definido um tempo de 8 horas de reação para avaliar o efeito da concentração do catalisador na conversão e seletividade, independentemente das reações atingirem ou não o equilíbrio.

Os dados obtidos avaliando-se o efeito da concentração do catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ nas reações de oxifuncionalização do β -pineno em

metanol estão apresentados na Tabela 6 e nas Figuras 6 e 7, enquanto aqueles obtidos em etanol estão na Tabela 6 e nas Figuras 8 e 9.

Tabela 6. Efeito da concentração do catalisador no processo de oxifuncionalização do β -pineno em metanol^a

Exp.	Fe(NO ₃) ₃ (mmol)	TON	Conversão ^b (%)	Seletividade ^c (%)			
				Isômeros	1a	1b	Outros
1	0,21	23	97	13	18	50	19
2	0,11	43	95	13	22	48	17
3	0,07	64	90	14	22	47	19
4	0,04	115	92	12	19	49	19
5	0,02	228	91	10	24	49	17

^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), H₂O₂ (20,0 mmol), metanol (15,0 mL), 55 °C, 8 h de reação.

^bDeterminado por CG.

^cDeterminado por CG-MS; isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; 1a (α -terpineol); 1b (α -terpinil metil éter); outros (mistura complexa de produtos minoritários não identificados).

Em geral, a variação na concentração do catalisador na faixa de 0,21 a 0,02 não provocou mudança significativa na conversão assim como na seletividade das reações (Tabela 6). De fato, conversões maiores que *ca.* 90 % foram atingidas em todas as reações. Além disso, uma seletividade combinada (i.e. 1a e 1b) da ordem de 70 % foi sempre atingida nas reações, sendo que o α -terpinil metil éter foi sempre o produto majoritário.

O elevado número de rotações obtido nessas reações é outro fator relevante deste catalisador. Estes valores de TON são maiores que valores obtidos em reações do β -pineno e peróxido de hidrogênio, catalisadas por sais de paládio (da SILVA *et al.*, 2013).

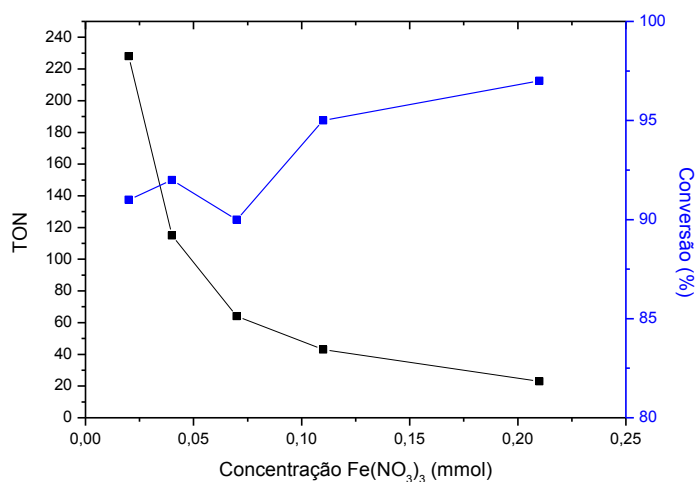


Figura 6. Gráfico de correlação entre a concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, a porcentagem de conversão e o TON das reações em metanol descritas na Tabela 6.

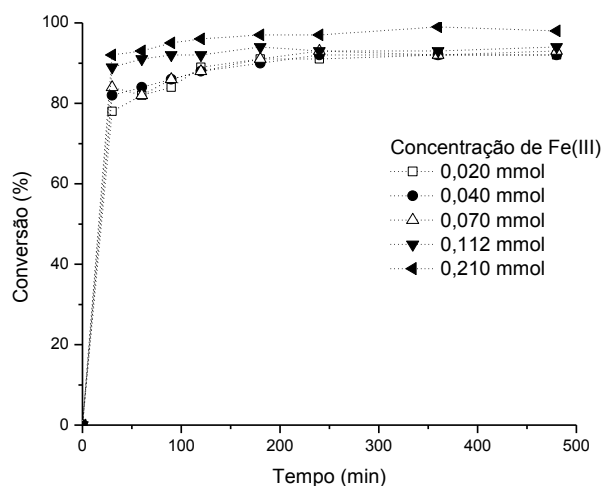


Figura 7. Porcentagem de conversão em função do tempo variando a concentração do catalisador na reação do β -pineno com H_2O_2 catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol^a. ^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol), metanol (15,0 mL), 55 °C, 8 h de reação.

As curvas cinéticas mostradas na Figura 7 mostram que todas as reações atingiram as máximas conversões dentro das três primeiras horas de reação.

Similarmente ao observado nas reações catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol, quando o β -pineno reagiu com peróxido de hidrogênio em etanol, a seletividade dos produtos não foi marcadamente afetada pela variação na concentração do catalisador (Tabela 7). Entretanto, na faixa de concentração estudada (ca. 0,612 a 0,010 mmol), uma diminuição na concentração do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ resultou em progressivo decréscimo na conversão.

Tabela 7. Efeito da concentração do catalisador no processo de oxifuncionalização do β -pineno catalisado por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol^a

Exp.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mmol)	TON	Conversão ^b (%)	Seletividade ^c (%)			
				Isômeros	1a	1c	outros
1	0,612	8	97	17	34	34	15
2	0,412	11	94	16	36	35	13
3	0,212	21	90	15	38	35	12
4	0,112	38	84	16	37	34	13
5	0,070	56	79	18	35	35	12
6	0,040	80	64	17	33	37	13
7	0,030	95	57	18	33	37	12
8	0,020	143	57	17	32	38	13
9	0,010	255	51	18	38	32	12

^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), H_2O_2 (30,0 mmol), etanol (15,0 mL),

60 °C, 8 h de reação. ^bDeterminado por CG.

^cDeterminado por CG-MS; isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; 1a (α -terpineol); 1c (α - terpenil etil éter); outros (mistura de produtos não identificados).

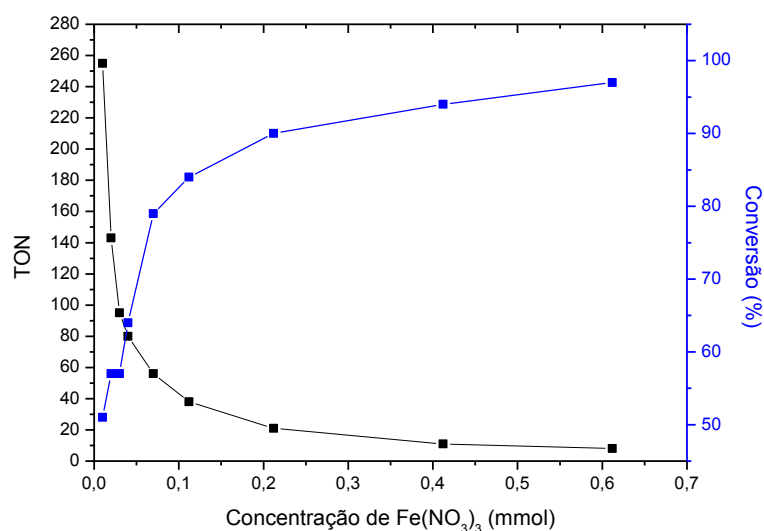


Figura 8. Gráfico de correlação entre a concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, a porcentagem de conversão e o TON das reações em etanol descritas na Tabela 7.

Embora tenha obtido-se um TON de 255, maior que nas reações com metanol, comparando-se os TON com concentrações iguais de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ca. 0,02 mmol) nota-se que o catalisador foi menos ativo em etanol que em metanol. Este efeito pode ser atribuído a maior cadeia carbônica do etanol, a qual deve ser menos favorável a formação do α -terpinil etil éter se comparado a formação do α -terpinil metil éter, em metanol. De fato, tal conclusão pode ser corroborada se analisarmos a seletividade de formação dos produtos; nas reações em metanol a proporção terpineol: éter foi de 1: 2,5 aproximadamente, enquanto nas reações em etanol a proporção foi praticamente 1:1.

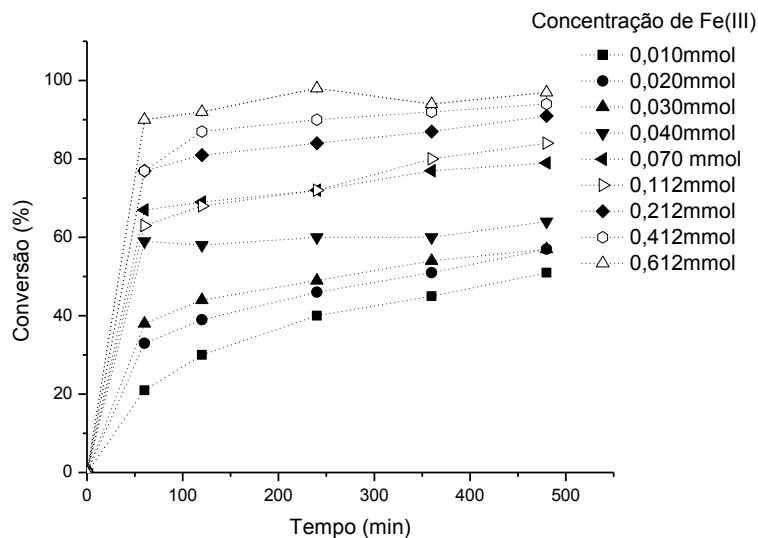


Figura 9. Porcentagem de conversão em função do tempo variando a concentração do catalisador na oxifuncionalização do β -pineno por H_2O_2 catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol^a. ^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), H_2O_2 (30,0 mmol), etanol (15,0 mL), 60 °C, 8 h de reação.

Diferentemente das curvas cinéticas das reações realizadas em metanol, pode-se observar na Figura 9 que, em geral, foi necessário um tempo maior que 3 horas para que as reações atingissem as suas conversões máximas, mesmo naquelas condições onde o catalisador foi utilizado com maiores concentrações.

4.1.4. Efeito da natureza do catalisador na oxifuncionalização do β -pineno com peróxido de hidrogênio em etanol

A Tabela 8 e a Figura 10 apresentam os resultados das reações do β -pineno com H_2O_2 ao se utilizar diferentes sais de ferro como catalisadores em soluções de etanol.

A solubilidade de um catalisador pode afetar drasticamente a sua atividade, assim como a sua seletividade na formação dos produtos e, conseqüentemente, a conversão de uma reação (ORO e SOLA, 2000).

Além disso, pode-se assumir que em etanol, existam equilíbrios envolvendo os catalisadores solúveis nos quais estes ainda encontram-se coordenado aos ligantes aniônicos, os quais com seu maior caráter retirador ou doador de elétrons podem também afetar a sua atividade catalítica, como no caso dos sais de Fe(III) abaixo representado.

Tabela 8. Efeito da natureza do catalisador de ferro na oxifuncionalização do β -pineno por H_2O_2 em etanol^a

Exp.	Catalisador	Conversão ^b (%)	Seletividade ^c (%)			
			1a	1c	isômeros	outros
1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	91	34	34	17	15
2	FeCl_3	63	16	22	11	51
3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	55	20	27	16	37
4	FeSO_4	32	13	17	12	58

^aCondições da reação: β -pineno (5,0 mmol); Ferro (0,612 mmol); H_2O_2 (20,0 mmol); etanol (15 mL); 60 °C; 8 h de reação.

^bDeterminado por GC;

^cDeterminado por CG-MS; isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; 1a (α -terpineol); 1c (α -terpinil etil éter); outros (mistura de produtos não identificados).

Estes efeitos podem ser verificados analisando-se os dados da Tabela 8, onde os sais FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foram insolúveis em etanol enquanto os sais FeCl_3 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foram totalmente solúveis. As menores conversões foram atingidas nas reações catalisadas por FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ambos praticamente insolúveis no meio reacional. Além disso, Fe(II) é um ácido mole de Lewis, logo não tem tendência a se ligar a bases duras como o etanol.

A atividade do FeCl_3 foi menor se comparada ao $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ embora ambos tenham sido solúveis. Provavelmente, devido ao seu efeito retirador de elétron, os ânions nitrato atuam transformando os cátions Fe(III) em espécies mais eletrofílicas, favorecendo assim, sua interação com o

peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, favorecendo sua decomposição, aumentando a conversão da reação.

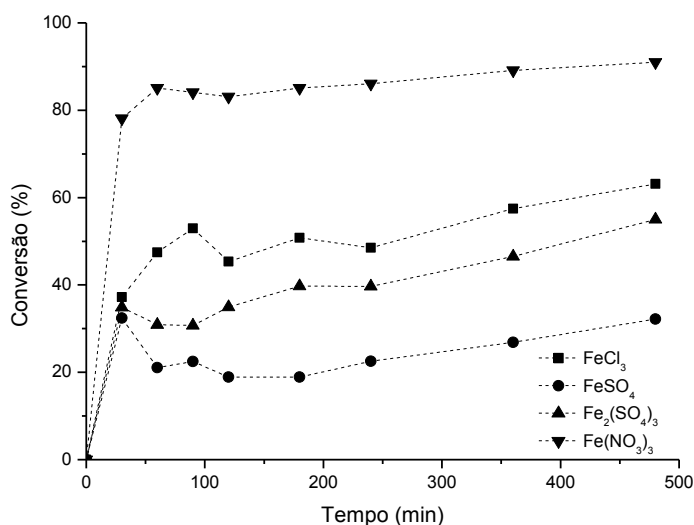


Figura 10. Porcentagem de conversão em função do tempo variando a natureza do catalisador na oxifuncionalização do β -pineno por H_2O_2 em etanol^a. ^aCondições de reação: : β -pineno (5,0 mmol); catalisador (0,612 mmol); H_2O_2 (20,0 mmol); etanol (15 mL); 60 °C; 8 h de reação.

4.1.5. Efeito da concentração de H_2O_2 na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

A oxifuncionalização do β -pineno foi realizada em dois tipos de solventes distintos: acetonitrila (aprótico), metanol e etanol (próticos). Essa escolha pautou-se principalmente na possibilidade de que o uso de solventes polares proporcionasse a solubilização completa do catalisador. Além disso, nosso grupo vem investigando reações de oxidação de monoterpenos com peróxido de hidrogênio nestes solventes, todavia, utilizando sais de paládio como catalisadores.

Foi observado que diferentemente dos sais de paládio e cobalto previamente investigados em outros trabalhos (da SILVA *et al.*, 2003; da SILVA *et al.*, 2009), o catalisador $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ não foi totalmente solúvel em acetonitrila. Além disso, neste trabalho empregou-se o peróxido de

hidrogênio em alternativa aos sistemas usuais que normalmente empregam oxigênio molecular (da SILVA *et al.*, 2003; CARARI e da SILVA, 2012; de PAULA *et al.*, 2013).

Assim, somente os resultados obtidos investigando o efeito da concentração de H₂O₂ na oxifuncionalização do β -pineno, catalisada por nitrato de ferro(III) em soluções de metanol (Tabela 9, Figura 11) e etanol (Tabela 10, Figura 12) são apresentados aqui.

Normalmente, em reações de oxidação homolíticas catalisada por metais de transição do tipo Mnⁿ⁺/ Mn⁽ⁿ⁺¹⁾⁺, a presença de grande quantidade de radicais hidropéroxido podem reduzir a seletividade da reação, favorecendo reações paralelas, tais como a oligomerização, isomerização, assim como promover a formação de um grande número de produtos oxidados.

A geração de uma grande quantidade de radicais é um grande inconveniente a ser superado quando monoterpênos, que geralmente tem sua reatividade dificilmente controlada, são os substratos a serem avaliados. Este efeito foi investigado variando-se a concentração de oxidante no intervalo de 5 a 30 mmol (solução aquosa de H₂O₂ 34% m/m), e os principais resultados estão apresentados para o metanol na Tabela 9 e Figura 11 e, para o etanol na Tabela 10 e Figura 12.

Tabela 9. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol^a

Exp.	H_2O_2 (mmol)	Conversão ^b (%)	Seletividade ^c (%)			
			Isômeros	1a	1b	Outros
1	5,0	54	14	17	53	16
2	10,0	70	13	20	52	15
3	20,0	91	10	24	49	17
4	30,0	85	8	21	38	33

^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,02 mmol), metanol (15,0 mL), 55 °C, 8 h de reação.

^bDeterminado por CG.

^cDeterminado por CG-MS; isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; 1a (α -terpineol); 1b (α -terpinil metil éter); outros (mistura de produtos minoritários não identificados)

Quando utilizado em proporções equimolares, o H_2O_2 converteu 54 % do β -pineno. Aumentando-se a razão oxidante substrato a conversão aumentou, atingindo o máximo de 91 %, quando a proporção foi de 4:1. Acima desta proporção, não foi observado um aumento na conversão, o que pode ser atribuída a decomposição do próprio peróxido na reação (Tabela 9).

Observou-se que um aumento na concentração de H_2O_2 até 20 mmol (razão molar substrato / oxidante igual a 1:4) não comprometeu a seletividade da reação (Exp. 1-3, Tabela 9). No entanto, quando foram empregados 30 mmol de oxidante, outros produtos foram formados, resultando em uma redução da seletividade na oxifuncionalização (Exp. 4, Tabela 9 e Figura 11).

Tabela 10. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol^a

Exp.	H_2O_2 (mmol)	Conversão ^b (%)	Seletividade ^c (%)			
			Isômeros	1a	1c	outros
1	5,0	73	30	9	41	20
2	10,0	67	24	17	40	19
3	20,0	76	18	28	37	17
4	30,0	85	11	26	28	35

^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), etanol (15,0 mL), 60 °C, 4 h de reação.

^bDeterminado por CG.

^cDeterminado por CG-MS; isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; 1a (α -terpineol); 1c (α -terpinil etil éter); outros (mistura de produtos não identificados).

Esses resultados também foram verificados quando etanol foi o solvente empregado. Embora em etanol a conversão total utilizando 30,0 mmol de H_2O_2 tenha sido maior, novamente observou-se que a seletividade da reação fica comprometida, sendo formados mais produtos não identificados (Tabela 10 e Figura 12).

Diante disso, observa-se que as taxas de conversão e seletividade da reação foram altamente dependentes da concentração do peróxido de hidrogênio utilizada tanto na reação com etanol quanto em metanol. A conversão máxima da reação em metanol foi alcançada com 20 mmol de oxidante e, embora não tenha sido a mesma para a solução em etanol, esta concentração favoreceu os produtos de interesse da reação, ou seja, foi mais seletivo para a formação dos éteres e do α -terpineol (Exp. 2, Tabela 10).

Como discutido no item 4.1.1, um aumento na concentração do peróxido favoreceu a seletividade do α -terpineol, o que confirma a suposição de que o mecanismo de formação deste composto deve, possivelmente,

envolver radicais livres, os quais são mais favoravelmente formados quando se aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio.

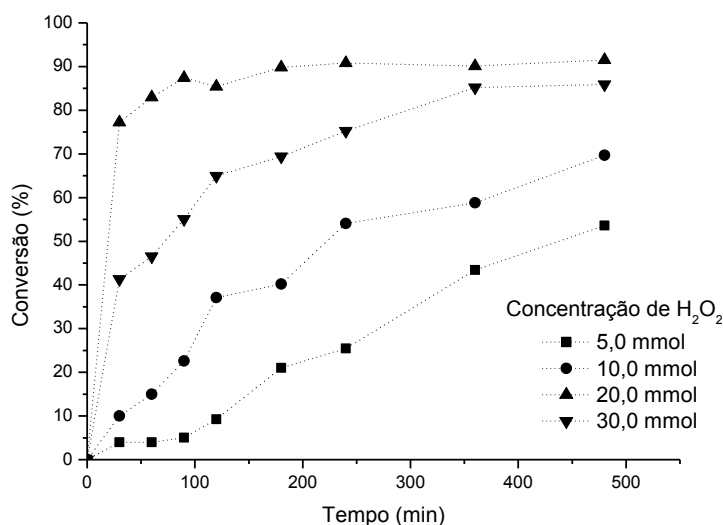


Figura 11. Porcentagem de conversão em função do tempo variando-se a concentração do peróxido de hidrogênio na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol^a. ^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,02 mmol), metanol (15,0 mL), 55 °C, 8 h de reação.

O perfil das curvas cinéticas obtidas mostra que o catalisador permanece ativo ao longo da reação, entretanto, quando a concentração deste é menor, as reações se tornam mais lentas.

Em geral, as curvas cinéticas mostradas na Figura 12 sugerem que a concentração inicial de peróxido na reação favorece significativamente a velocidade de conversão do β -pineno quando o solvente é o etanol. Entretanto, em metanol, o mesmo não ocorreu quando se utilizou 20,0 e 30,0 mmol de H_2O_2 . Pode-se atribuir o resultado obtido à decomposição do excesso de peróxido ser mais rápida em metanol do que em etanol.

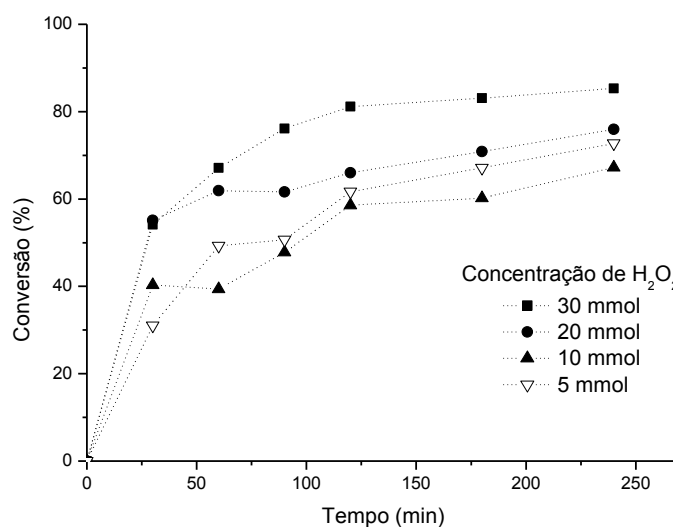


Figura 12. Porcentagem de conversão em função do tempo variando a concentração do peróxido de hidrogênio na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol^a. ^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), etanol (15,0 mL), 60 °C, 4 h de reação.

Uma possibilidade a ser questionada seria a oxidação do solvente (metanol e etanol) pelo oxidante peróxido de hidrogênio durante as reações. Sob as condições de reação estudadas, ambos os álcoois metanol e etanol, utilizados como solventes poderiam ser oxidados a compostos voláteis (formaldeído, óxidos de carbono, ácido fórmico, acético), e comprometer a reação do β -pineno devido ao consumo adicional de H_2O_2 .

Neste sentido, é importante destacar que a utilização de metanol como solvente em reações de oxidações de olefinas por H_2O_2 foi anteriormente descrito na literatura, entretanto os produtos oxigenados não foram mencionados (CORMA *et al.*, 1995; AHUJA *et al.*, 2012).

Além disso, foram realizadas análises de cromatografia gasosa de reações contendo o álcool de interesse, H_2O_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e não foi detectada nenhuma formação de derivados dos álcoois empregados nas reações. Este resultado é corroborado pela literatura, a qual descreve que o sistema catalítico $\text{FeBr}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ foi ineficiente na oxidação de álcoois primários (MARTIN e GARRONE, 2003).

Alternativamente, a oxidação desses álcoois foi também verificada como descrito no item 3.6.3, realizando as titulações de alíquotas retiradas de reações com e sem β -pineno usando KMnO_4 como titulante (Figura 13). É importante salientar que a solução de KMnO_4 foi normalmente utilizada porque não oxida monoterpenos na ausência de catalisadores ácidos.

O monitoramento dessas reações via titulação com solução de KMnO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, permitiu verificar que a concentração de peróxido de hidrogênio decresce rapidamente nos primeiros momentos da reação; já na primeira alíquota coletada no tempo imediatamente após a adição do catalisador a concentração de H_2O_2 residual foi igual a 0,94, 1,4 e $0,75 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente (Figura 13.a, b, c).

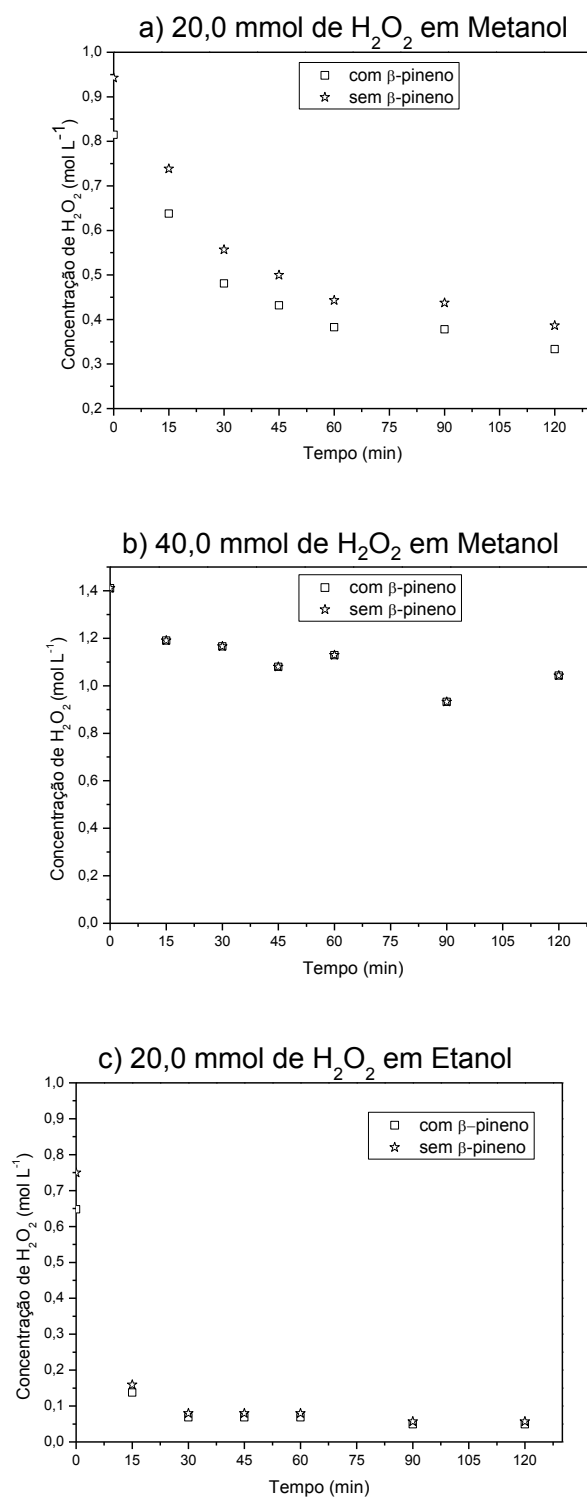


Figura 13. Determinação do consumo de H_2O_2 por meio de titulação com KMnO_4 em reações catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na presença e ausência de β -pineno^a. ^aCondições de reação: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mmol); β -pineno (5,0 mmol); metanol/ etanol (15,0 mL); 55 °C/ 60 °C.

Analisando-se as curvas mostradas na Figura 13, pode-se supor que o H_2O_2 sofre uma decomposição térmica, porque as curvas cinéticas obtidas sem β -pineno são próximas ou coincidentes com aquelas obtidas com ele; apenas quando utiliza-se uma quantidade menor de H_2O_2 foi possível perceber um consumo ligeiramente superior de oxidante, devido à presença do β -pineno. Isto mais uma vez evidencia que praticamente nenhum peróxido foi consumido na oxidação do solvente.

4.1.6. Efeito da temperatura na oxifuncionalização do β -pineno

A temperatura da reação afeta drasticamente a eficiência da conversão das reações catalisadas por Fe(III) tanto em etanol quanto em metanol (Tabelas 11 e 12, respectivamente).

Tabela 11. Efeito da temperatura na reação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em etanol^a

Exp.	Temperatura (°C)	Conversão ^b (%)	Seletividade ^c (%)			
			isômeros	1a	1c	outros
1	25	37	21	33	7	31
2	40	49	25	34	24	17
3	50	61	25	35	26	15
4	60	85	23	36	27	14

^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol), etanol (15,0 mL), 6 h de reação.

^bDeterminado por CG.

^cDeterminado por CG-MS; isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; 1a (α -terpineol); 1c (α -terpinil etil éter); outros (mistura complexa de produtos minoritários não identificados).

De fato, realizando-se as reações sob temperaturas menores que 60 °C, menores conversões foram obtidas indiferentemente do solvente utilizado. Entretanto, à temperatura ambiente e em metanol, o sistema

tornou-se bifásico impedindo que a reação fosse realizada (Entrada 1, Tabela 12).

Por outro lado, as seletividades de formação dos produtos permaneceram praticamente as mesmas independentemente do aumento da temperatura, nas reações realizadas em ambos os solventes. A única exceção foi à reação a 25 °C em etanol, onde a seletividade do éter foi significativamente menor, enquanto α -terpineol foi majoritariamente formado.

Tabela 12. Efeito da temperatura na reação do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol^a

Exp.	Temperatura (°C)	Conversão ^b (%)	Seletividade ^d (%)			
			isômeros	1a	1b	Outros
1 ^c	25	-	-	-	-	-
2	35	15	18	19	40	23
3	45	66	14	19	45	22
4	55	91	10	24	49	17

^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,02 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol), metanol (15,0 mL), 8 h de reação.

^bDeterminado por CG.

^cSolução bifásica

^dDeterminado por CG-MS; isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; 1a (α -terpineol); 1c (α -terpinil metil éter); outros (mistura complexa de produtos minoritários não identificados).

Tipicamente, a temperatura ótima para realização das reações foi sempre a mais elevada (55 ou 60 °C, para metanol e etanol respectivamente), sugerindo o caráter endotérmico destas reações. Em geral, as reações radicalares são altamente sensíveis aos aumentos de temperatura, os quais também promovem a decomposição dos hidroperóxidos intermediários.

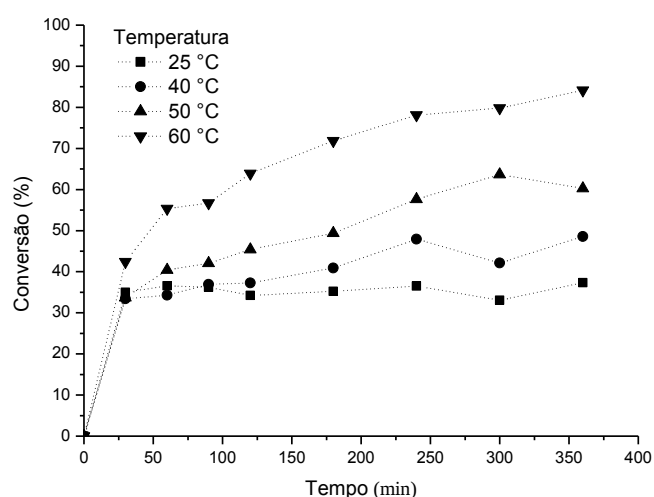


Figura 14. Efeito da temperatura na reação de oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ em etanol^a. ^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol) etanol (15,0 mL), 6 h de reação.

As curvas cinéticas mostradas na Figura 14 evidenciam que uma alta taxa de conversão é logo atingida nos primeiros 30 minutos da reação; entretanto, somente na reação realizada a 60 °C o progresso da reação continua aumentando significativamente. O mesmo pode ser observado na Figura 15 para o metanol, onde as maiores taxas de conversão são atingidas a 55°C.

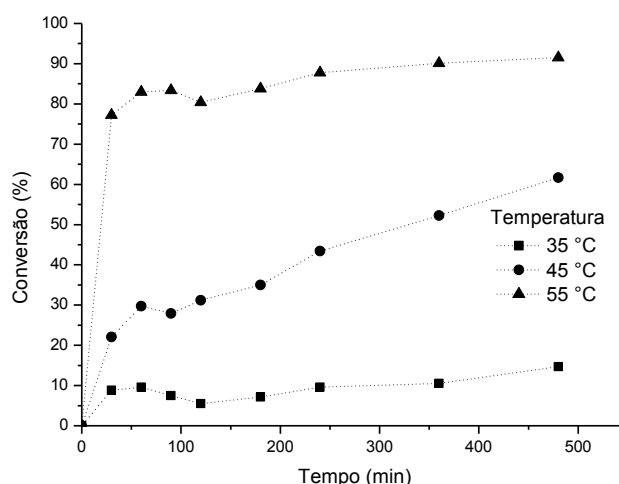


Figura 15. Efeito da temperatura na reação de oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ em metanol^a. ^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,02 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol) metanol (15,0 mL), 8 h de reação.

Recentemente, a oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metanol foi descrita utilizando-se oxigênio molecular como oxidante (de PAULA *et al.*, 2013). Naquele trabalho, os autores identificaram os dois produtos principais de reação como sendo mirtenol metil éter (97% conversão e 60% de seletividade, 1,2 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), que acreditavam tratar-se de um produto de oxidação alílica e o α -terpineol.

Todavia, uma investigação mais apurada revelou que o éter na realidade era o α -terpinil metil éter (1b), um produto cuja formação pode ser racionalizada em termos do rearranjo de esqueleto carbônico do β -pineno catalisado por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com abertura de sua ponte bicíclica, passando para um esqueleto tipo terpineno, ao qual é então adicionado o solvente, no caso metanol.

4.1.7. Efeito da natureza dos substratos nas reações de oxifuncionalização catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com H_2O_2

Diante dos resultados obtidos para o β -pineno nas reações catalisadas por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e H_2O_2 , outros substratos tiveram sua reatividade

avaliada em metanol (Tabela 13) e etanol (Tabela 14). Dentre eles estão, o α -pineno, o limoneno, o canfeno e o β -citronelol. A finalidade de se empregar o β -citronelol, um álcool terpênico acíclico, nessa reação foi observar se haveria a oxidação do mesmo, como ocorre nas reações com paládio (CARARI *et al*, 2012). No entanto, nenhum produto foi observado, nem de oxidação nem de adição à dupla ligação presente na cadeia carbônica.

Os principais fatores que afetam a reatividade dos monoterpenos são o nível de substituição das duplas ligações, o tipo de esqueleto carbônico e a acessibilidade aos hidrogênios alílicos. De acordo com os dados da literatura já descritos no item 1.2.3, α -pineno, limoneno e canfeno sofrem reação de adição de álcool ou hidratação sob sistemas catalisados por ácidos de Brønsted, além disso, o sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$, aqui apresentado, foi hábil em catalisar a oxifuncionalização do β -pineno. Logo, era esperada a formação de produtos de hidratação e adição, quando α -pineno, canfeno e limoneno fossem empregados como substratos.

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados obtidos para a oxifuncionalização dos terpenos α -pineno, limoneno, canfeno e já fora estabelecido para o β -pineno.

Tabela 13. Reações de oxifuncionalização de monoterpenos catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com H_2O_2 em metanol^a

Exp.	Terpeno	Conversão ^b (%)	Seletividade ^c (%)			
			PI	PO	Outros	Oligômeros
1	β -Pineno ^d	97	17	68	15	-
2	α -Pineno ^e	89	10	65	25	-
3	Canfeno ^f	45	-	22	43	35
4	Limoneno ^g	64	-	45	30	25

^aCondições de reação: substrato (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol), metanol (15,0 mL), 55°C, 8 h de reação.

^bDeterminado por CG. ^cDeterminado por CG-MS; PI = isômeros; PO = produtos oxifuncionalizados; Outros = mistura complexa de produtos minoritários não identificados; Oligômeros = produtos oligomerizados não identificados por CG.

^d β -Pineno: isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; PO α -terpineol e α -terpinil metil éter. ^e α -Pineno: isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; PO α -terpineol e α -terpinil metil éter, com seletividade próxima ao β -pineno. ^fCanfeno: principais produtos identificados por CG-MS: Canfenilanol (Anexo 1) e canfenilona (Anexo 2). ^gLimoneno: principais produtos identificados por CG-MS: limoneno glicol (Anexo 3), carvona (Anexo 4) e β -terpineol (Anexo 5).

O α -pineno apresentou conversão e seletividade para o α -terpineol e o α -terpinil metil ou etil éter próximas às obtidas para o β -pineno como era esperado (Exp. 2, Tabelas 13 e 14). Isto sugere que ele deve sofrer o mesmo rearranjo de esqueleto seguido de adição nucleofílica que o β -pineno.

O limoneno apresentou seletividade muito baixa para o α -terpineol, sendo mais seletivo para produtos de oxidação como o limoneno glicol e a carvona (Exp. 4, Tabelas 13 e 14). Este é um interessante resultado que sugere que não necessariamente β -pineno e α -pineno devem se isomerizar em uma estrutura na qual haja uma dupla ligação exocíclica dissustituída

similar a do limoneno, a qual sofreria depois a adição do nucleófilo (água ou álcool).

O canfeno se mostrou o substrato terpênico menos reativo frente ao sistema de oxifuncionalização $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ tanto em metanol quanto em etanol. Embora tenha sido identificado um produto de hidratação, o canfenilanol, os éteres bornílicos, descritos por Caiado e colaboradores (2013), não foram identificados (Exp. 3, Tabelas 13 e 14). Oligômeros foram identificados pela diferença no balanço de massas. A formação de um sólido nas reações envolvendo o limoneno e o canfeno também confirmou a formação de oligômeros, o que é indesejável para esse tipo de reação.

Tabela 14. Reações de oxifuncionalização de monoterpenos catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com H_2O_2 e etanol^a

Exp.	Terpeno	Conversão ^b (%)	Seletividade ^c (%)			
			PI	PO	Outros	Oligômeros
1	β -Pineno ^d	84	23	63	14	-
2	α -Pineno ^e	56	25	60	15	-
3	Canfeno ^f	42	-	32	40	28
4	Limoneno ^g	41	-	44	25	31

^aCondições de reação: substrato (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol), etanol (15,0 mL), 60°C, 8 h de reação.

^bDeterminado por CG. ^cDeterminado por CG-MS; PI = isômeros; PO = produtos oxifuncionalizados; Outros = mistura complexa de produtos minoritários não identificados; Oligômeros = produtos oligomerizados não identificados por CG.

^d β -Pineno: isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; PO α -terpineol e α -terpinil metil éter. ^e α -Pineno: isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; PO α -terpineol e α -terpinil metil éter, com seletividade próxima ao β -pineno. ^fCanfeno: principais produtos identificados por CG-MS: Canfenilanol (Anexo 1) e canfenilona (Anexo 2). ^gLimoneno: principais produtos identificados por CG-MS: limoneno glicol (Anexo 3), carvona (Anexo 4) e β -terpineol (Anexo 5).

4.1.8. Efeito da natureza do álcool nas reações de oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com H_2O_2

A Tabela 15 e a Figura 16 apresentam os resultados da reação de hidratação/adição de álcool do β -pineno quando outros álcoois foram empregados. Na ocasião foram avaliados, além do metanol e etanol já descritos, o propan-1-ol e propan-2-ol.

Tabela 15. Efeito da natureza do álcool nas reações do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com H_2O_2 ^a

Exp.	Álcool	Conversão ^b (%)	Seletividade ^c (%)			
			isômeros	1a	Éter	Outros
1	Metanol	97	17	18	50	15
2	Etanol	84	23	36	27	14
3	Propan-1-ol	88	17	33	34	16
4	Propan-2-ol	75	26	15	36	23

^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol), álcool (15,0 mL), 60°C, 8 h de reação.

^bDeterminado por CG.

^cDeterminado por CG-MS; isômeros (α - e γ -terpineno) formados em quantidades equimolares; 1a (α -terpineol); éteres (α -terpinil metil/etil/propil/isopropil éter); outros (mistura complexa de produtos minoritários não identificados).

De acordo com os dados observados, nas condições estudadas, o metanol alcança a completa conversão com a maior seletividade para o éter, α -terpinil metil éter, que os demais álcoois (Exp. 1, Tabela 15). O etanol e o propan-1-ol reagem alcançando conversões similares cerca de 90% com seletividades próximas para os seus respectivos éteres, α -terpinil etil éter e α -terpinil propil éter, respectivamente (Exp. 2 e 3, Tabela 15).

A conversão do propan-2-ol em produtos oxifuncionalizados é menor, 75 %. Esse fato pode ser atribuído ao impedimento estérico do carbocátion

terciário formado, dificultando a adição nucleofílica do álcool secundário propan-2-ol.

A diminuição da atividade catalítica com o aumento da cadeia carbônica do álcool a ser adicionado também foi observada por Caiado e colaboradores (CAIADO et al, 2013) para a adição de álcool ao canfeno, na presença de catalisadores ácidos de Brønsted.

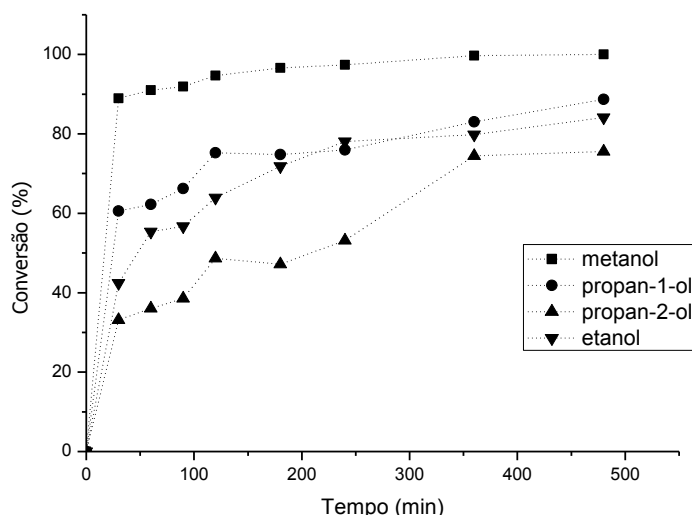
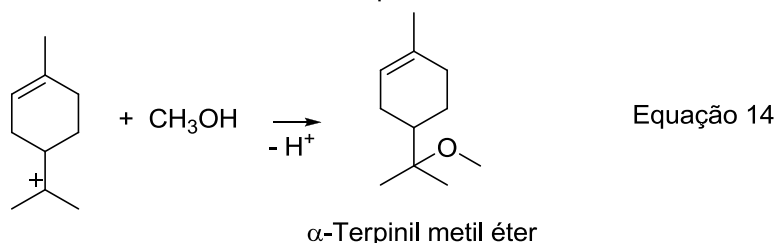
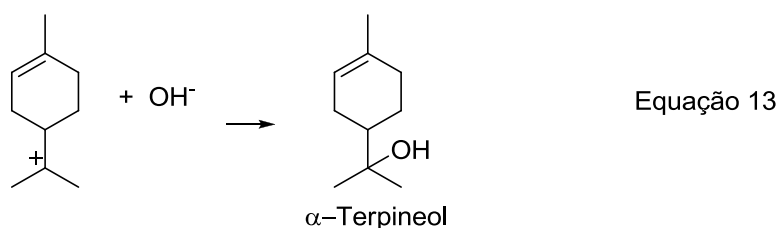
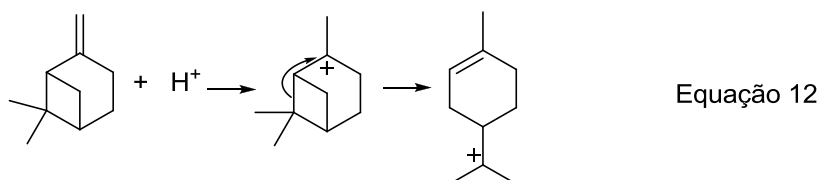
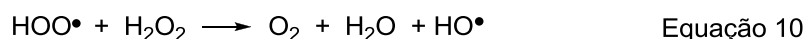
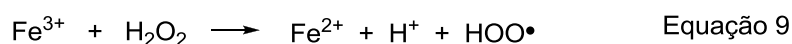


Figura 16. Efeito da natureza do solvente na reação de oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ^a. ^aCondições de reação: β -pineno (5,0 mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,21 mmol), H_2O_2 (20,0 mmol), álcool (15,0 mL), 60°C, 8 h de reação.

4.1.9. Mecanismo proposto para a formação do α -terpinil metil éter e do α -terpineol

Como verificado no item 4.1.1, na ausência do peróxido de hidrogênio apenas o produto de adição do álcool é obtido e uma possível proposta mecanística foi descrita nos Esquemas 2 e 3 daquele item. No entanto, quando o peróxido de hidrogênio se encontra presente, este é facilmente decomposto em radicais hidroperóxidos e cátions H^+ já descritos na literatura (Equações 9, MAYER e BOLM, 2008, Equações 10 e 11, HABER e WEISS, 1934).

Estes cations H^+ formados podem adicionar-se eletrofilicamente à dupla ligação segundo Markovnikov, gerando um carbocátion terciário, mais estável, que, por rearranjo, regenera a dupla ligação com abertura do anel bicíclico (Equação 12). Por sua vez, ânions hidroxila presentes no meio reacional, poderiam se adicionar nucleofilicamente ao carbocátion terciário formando o produto hidratado α -terpineol (Equação 13). Competitivamente, o metanol, aqui representando o solvente, pode adicionar-se nucleofilicamente com eliminação de H^+ no meio (Equação 14) gerando o produto de adição de metanol α -terpinil metil éter (Esquema 4). Este mecanismo se estende a formação dos demais éteres: α -terpinil etil éter, α -terpinil propil éter e α -terpinil isopropil éter quando etanol, propan-1-ol e propan-2-ol são os solventes utilizados respectivamente.



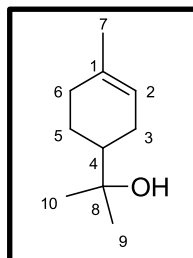
Esquema 4. Proposta mecanística de isomerização do β -pineno seguida de adição nucleofílica catalisada por $Fe(NO_3)_3$ e H_2O_2 .

4.2. Caracterização dos produtos obtidos na oxifuncionalização do β -pineno catalisada por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com H_2O_2 em metanol e etanol

Os produtos majoritários obtidos na oxifuncionalização do β -pineno (1) foram o α -terpineol (1a), α -terpinil metil éter (1b), α -terpinil etil éter (1c), α -terpinil propil éter (1d) e α -terpinil isopropil éter (1e) (Figura 4). O solvente empregado foi um fator determinante na formação destes produtos. O α -terpineol foi encontrado em todas as reações, independente do solvente utilizado. No entanto, a formação do éter está intimamente relacionada ao solvente, logo, foram obtidos éteres a partir do metanol, do etanol, do propan-1-ol e propan-2-ol, (1b), (1c), (1d) e (1e), respectivamente.

Os produtos (1a), (1b), (1c), (1d) e (1e) foram separados por cromatografia em coluna de sílica e caracterizados por espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{13}C , espectroscopia no infravermelho e por espectrometria de massas.

α -Terpineol



Nome IUPAC: 2-(4-metilciclohex-3-enil)propan-2-ol

Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (multiplicidade, integração, atribuição): δ 1,16 (s, 3H, H-10 ou H-9); 1,18 (s, 3H, H-10 ou H-9); 1,22-1,28 (m, 1H, H-5); 1,46-1,50 (m, 1H, H-4); 1,56 (s, 1H, OH); 1,65 (s, 3H, H-7); 1,86 – 2,03 (m, 5H, H-3/H-5/H-6); 5,36 (sL, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ 23,3 (C-7); 23,9 (C-5); 26,2 (C-10); 26,8 (C-3); 27,4 (C-9); 30,5 (C-6); 44,7 (C-4); 72,4 (C-8); 120,3 (C-2); 133,5 (C-1).

IV (KBr - $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3381; 3018; 2969; 2928; 2836; 1631; 1438, 1376; 1155.

MS/EI ($m/z/\text{rel.int.}$): 154/0 (M^+); 136/54; 121/46; 107/6; 93/37; 81/21; 67/19; 59/100; 55/18; 43/52; 41/27; 39/17; 31/10.

O espectro de RMN de ^1H para o α -terpineol (Figura 17) apresentou um simpleto largo em δ 5,36 ppm integrado para um hidrogênio, o qual corresponde ao hidrogênio da dupla ligação. Um multipeto na faixa de δ 1,86-2,03 integrado para cinco hidrogênios, atribuídos a H-3, H-5 e H-6, o outro hidrogênio correspondente ao carbono 5, se apresentou como um multipeto em 1,22-1,28, confirmado por mapa de correlação HSQC (Figura 18). Um simpleto em δ 1,56 ppm integrado para um hidrogênio foi atribuído ao hidrogênio do grupo hidroxila. Os hidrogênios metilênicos H-9 e H-10 foram atribuídos aos simpletos, em 1,18 e 1,16 ppm, respectivamente, que podem estar trocados e, o H-7 em um simpleto mais desblindado, integrado para três hidrogênios, em δ 1,65 ppm. Por fim, o H-4, atribuído ao multipeto em δ 1,46-1,50 ppm, integrado para um hidrogênio.

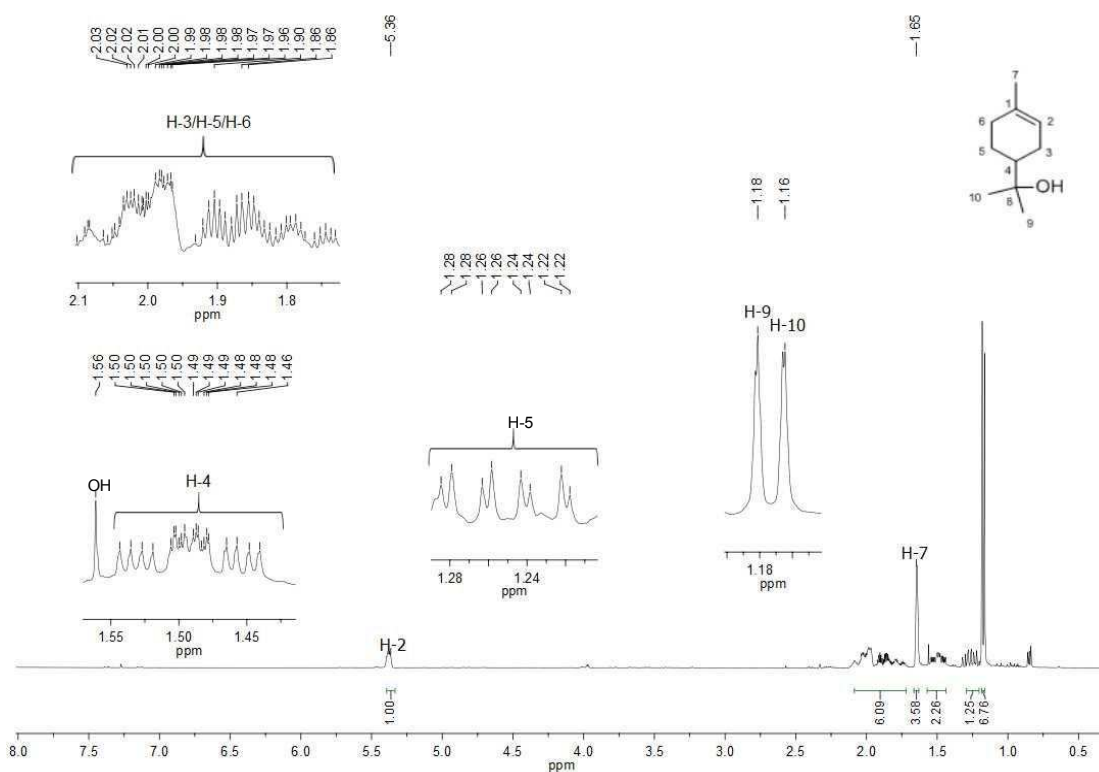


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H do α -terpineol (CDCl_3 , 300 MHz).

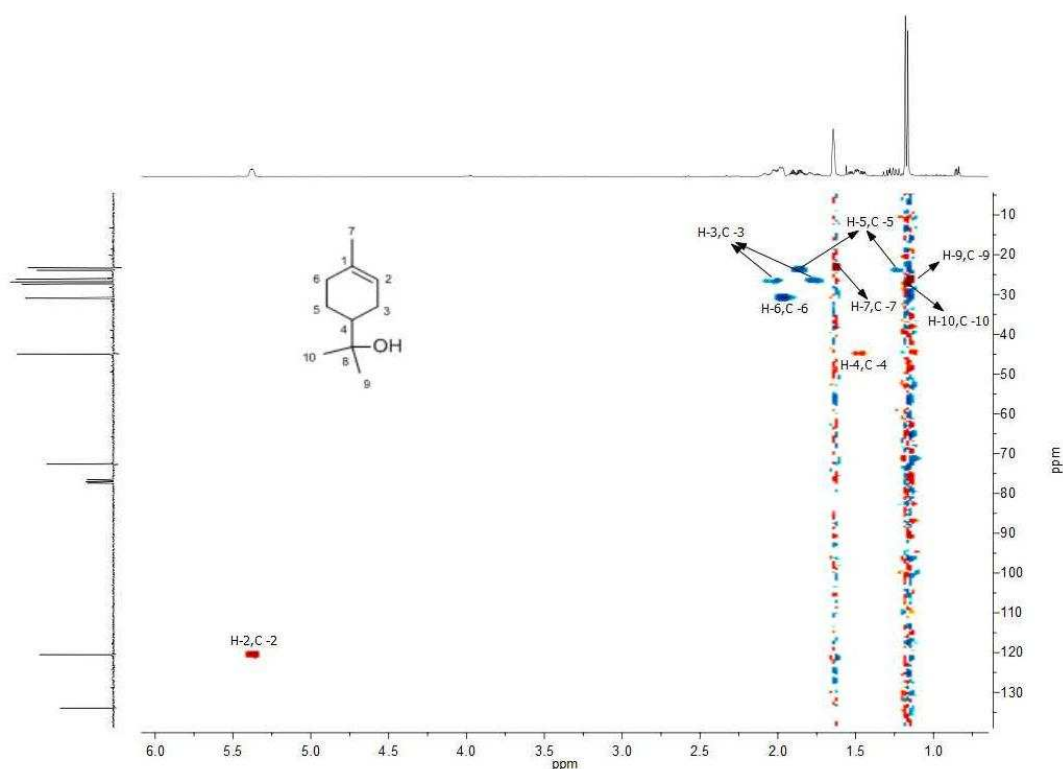


Figura 18. Mapa de correlação HSQC do α -terpineol.

O espectro de RMN de ^{13}C obtido para o α -terpineol (Figura 19) apresentou sinais de ressonância em δ 133,5 ppm e 120,3 ppm, os quais se referem aos carbonos da dupla ligação C-1 e C-2, respectivamente. A ausência da ligação dupla exocíclica, como ocorre no β -pineno, foi confirmada no DEPT 135 (Figura 20), que apresentou apenas um CH em 120,3 ppm, e não um CH_2 . O DEPT 135 também corroborou com a abertura do anel, onde se pode observar dois sinais de CH, três sinais de ressonância CH_2 e três sinais de CH_3 , todos estes sinais se encontram na região de 23,3 a 30,5 ppm, correspondendo aos carbonos C-3 a C-10, com exceção do C-4, onde um CH correspondente ao carbono terciário do anel, foi observado em 44,7 ppm (Figura 19 e Figura 20). Outro importante sinal foi o correspondente ao carbono C-8 ligado ao grupo hidroxila em 72,4 ppm.

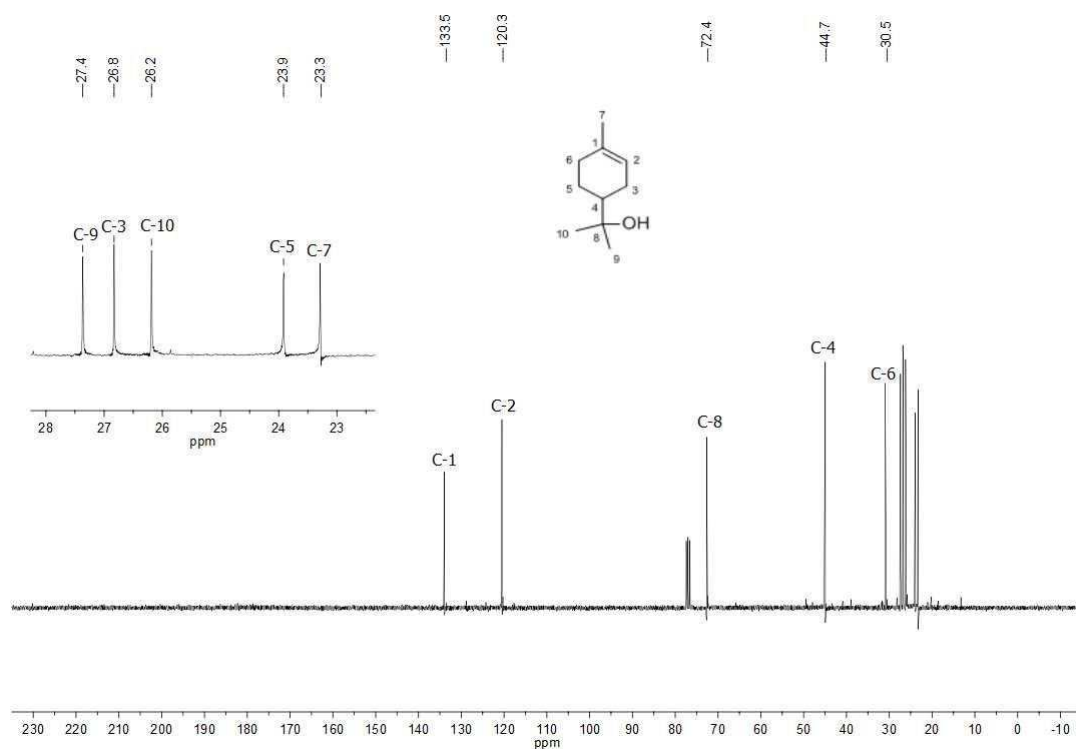


Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C do α -terpineol (CDCl_3 , 75 MHz).

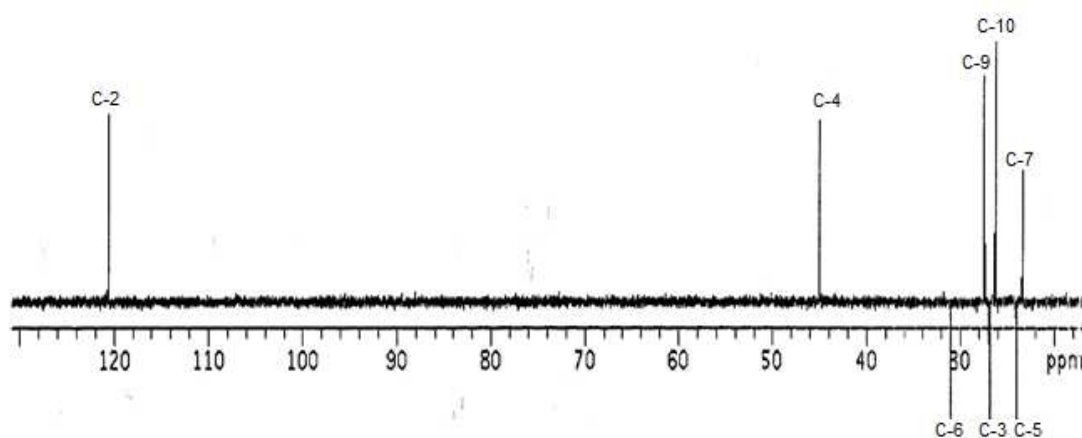


Figura 20. DEPT 135 do α -terpineol.

No espectro de absorção obtido na região do infravermelho para o α -terpineol (Figura 21) foi observada uma banda larga em ν 3381 cm^{-1} característica, referente ao estiramento da ligação O-H. Observam-se as bandas de absorção características em 3018 cm^{-1} (estiramento $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$); 2969 , 2928 e 2836 cm^{-1} (estiramento $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$); 1631 cm^{-1} (estiramento $\text{C}=\text{C}$); 1438 e 1376 cm^{-1} (deformação angular $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$) e 1157 cm^{-1}

(estiramento C-O para álcoois terciários) (BARBOSA, 2007). De acordo com Barbosa (2007), bandas de absorção do íon NO_3^- se apresentam como uma banda forte na região de $1410\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ e bandas fracas na região de $860\text{-}800$ e $730\text{-}710\text{ cm}^{-1}$. Uma vez que essas bandas se encontram ausentes nos espectros de infravermelho, pode-se concluir que a extração do produto oxigenado, por cromatografia em coluna, foi eficiente na remoção de íons nitrato. Além disso, o Fe(III), caso estivesse presente após extração do produto, por se tratar de uma partícula paramagnética, sofreria atração do campo magnético gerado pelo RMN e haveria interferência do íon no espectro gerado (SHRIVER *et al.*, 2008).

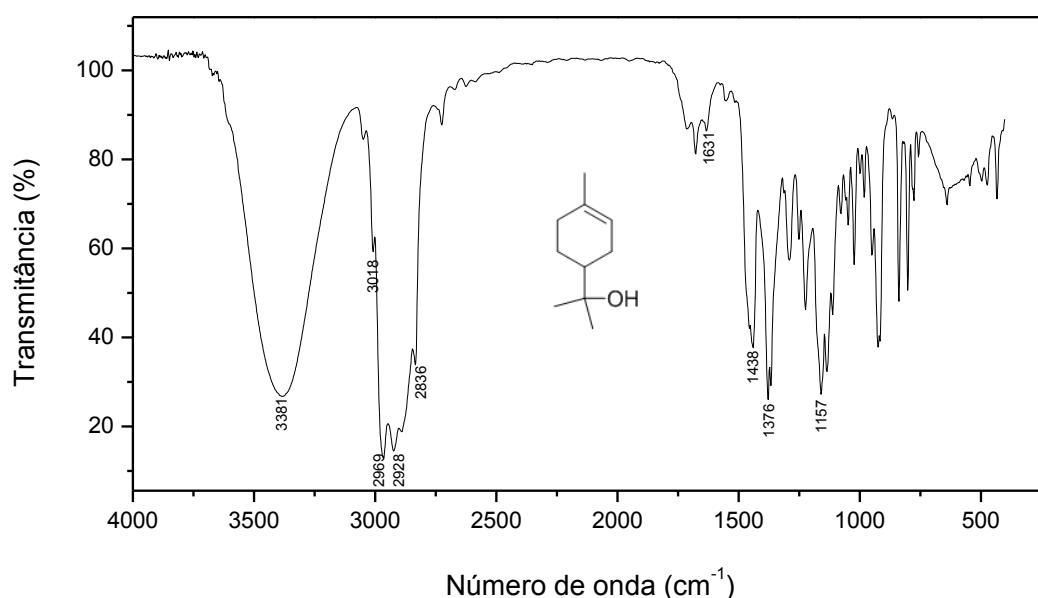


Figura 21. Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do α -terpineol (KBr).

No espectro de massas para o α -terpinenol (Figura 22 e Esquema 5) foi observada ausência do pico do íon molecular em m/z 154. A eliminação de água (H_2O) fornece o pico em m/z 136. A consequente perda de um radical metil fornece o pico m/z 121. Uma retro-Diels-Alder, a partir do fragmento em m/z 136, fornece o pico em m/z 67. O pico base em m/z 59 corresponde à perda do radical cíclico a partir do íon molecular.

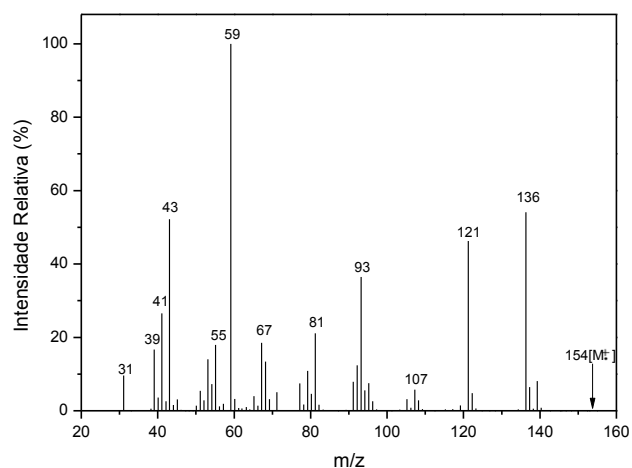
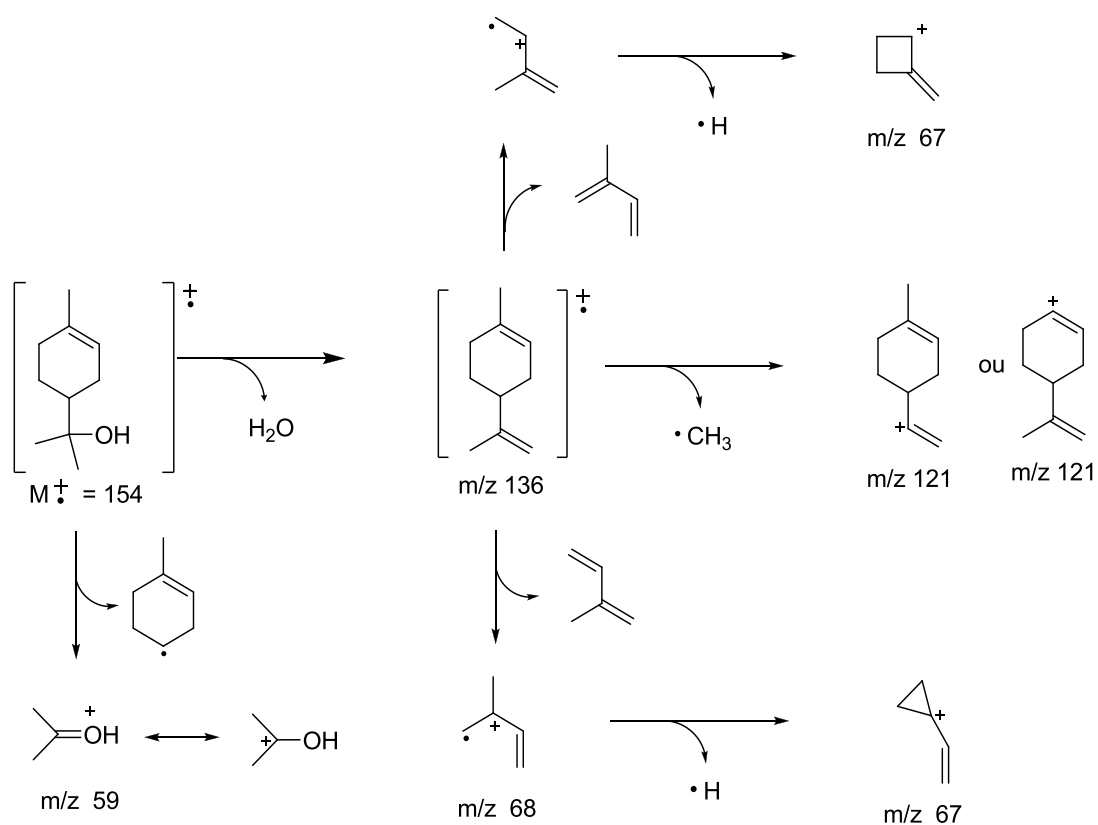
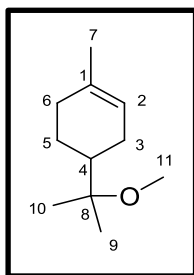


Figura 22. Espectro de massas do α -terpineol (EI 70 eV).



Esquema 5. Propostas de fragmentação para o α -terpineol.

α -Terpinil metil éter



Nome IUPAC: 4-(1-metoxi-1-metiletil)-1-metilciclohex-1-eno

Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (multiplicidade, integração, atribuição): δ 1,12 (s, 3H, H-10 ou H-9); 1,13 (s, 3H, H-10 ou H-9); 1,18-1,24 (m, 1H, H-5); 1,67 (s, 1H, H-7); 1,74 – 2,02 (m, 6H, H-3/H-4/H-5/H-6); 3,20 (s, 3H, H-11); 5,41 (sl, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ 21,8 (C-10); 22,3 (C-9); 23,3 (C-7); 23,9 (C-5); 26,9 (C-3); 31,2 (C-6); 41,5 (C-4); 48,4 (C-11), 76,4 (C-8); 120,7 (C-2); 133,8 (C-1).

IV (KBr - $\nu_{\text{máx}}$ / cm^{-1}): 2970; 2918; 2823; 1629; 1447; 1370; 1145; 1067.

MS/EI (m/z /rel.int.): 168/0 (M^+); 153/1; 136/28; 121/16; 93/15; 73/100; 59/6; 43/8; 41/6.

No espectro de RMN de ^1H e no mapa de correlação - HSQC para o α -terpinil metil éter (Figura 23 e Figura 24) foi observado um simpleto largo em δ 5,41ppm integrado para um hidrogênio, referente ao hidrogênio da dupla ligação, H-2. Um simpleto integrado para três hidrogênios, H-11, bastante intenso em δ 3,20 ppm indicou a presença de uma metila ligada a um átomo muito eletronegativo, neste caso $\text{CH}_3\text{-O-}$. Os outros sinais esperados com suas respectivas multiplicidades também foram observados, uma vez que a estrutura carbônica, e seus respectivos hidrogênios, do α -terpinenol foram mantidos.

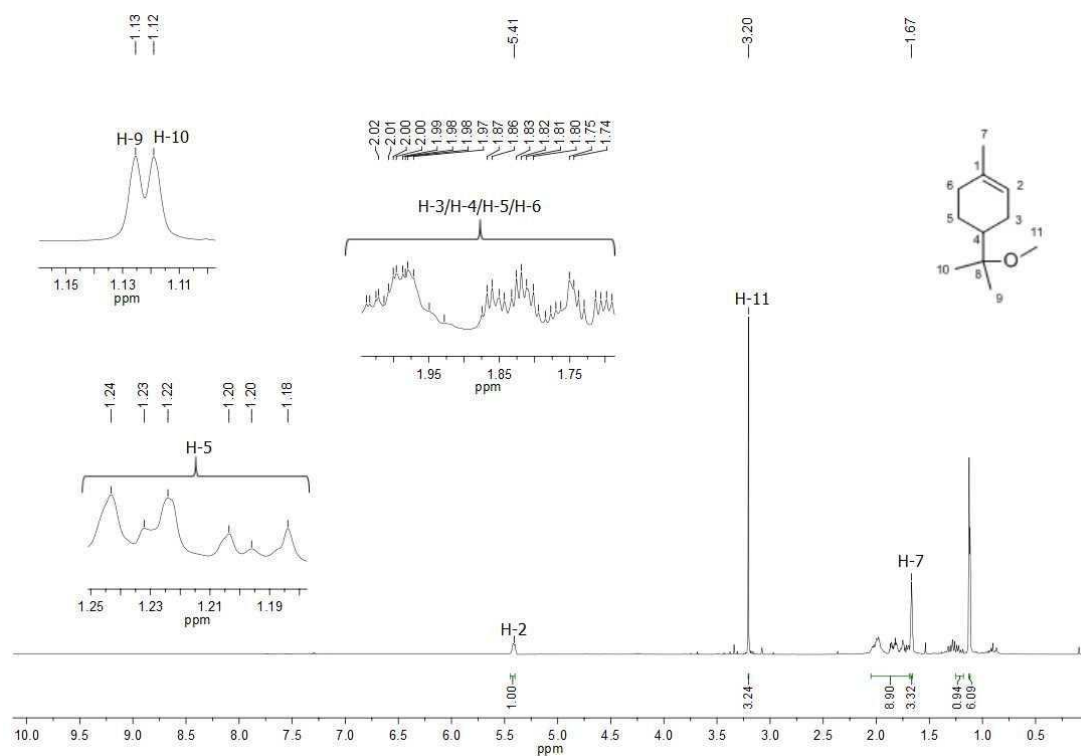


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil metil éter (CDCl_3 , 300 MHz).

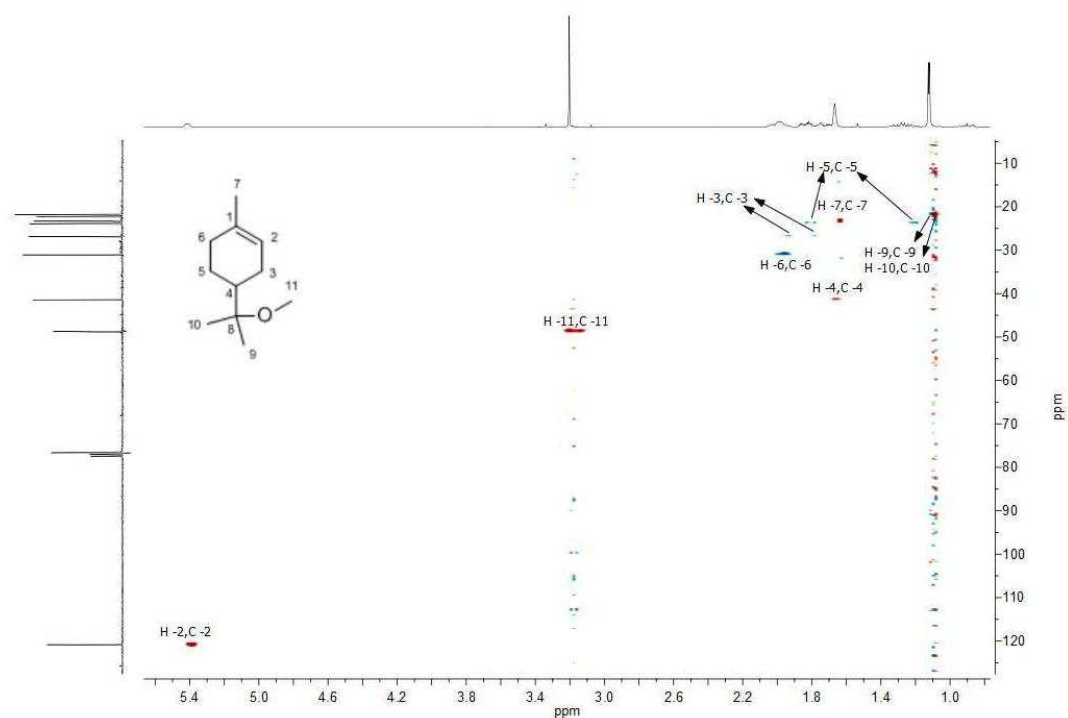


Figura 24. Mapa de correlação HSQC do α -terpinil metil éter.

O espectro de RMN de ^{13}C obtido para o α -terpinil metil éter (Figura 25) apresentou um sinal de carbono ligado ao oxigênio em δ 76,4 ppm, ausente no espectro do α -terpineol, e os sinais correspondentes a dupla ligação em δ 133,8 e 120,7 ppm. Novamente, o DEPT (Figura 26) confirma a ausência de dupla exocíclica, com um sinal apenas em δ 120,7 ppm. A presença de uma quarta metila mais desblindada (48,4 ppm) indica que esta se encontra ligada ao carbono ligado a oxigênio, logo, a formação do éter. Os demais valores de C-H (21,8 - 41,5 ppm) estão de acordo com os encontrados para o α -terpineol, o que também indica a abertura do anel do β -pineno.

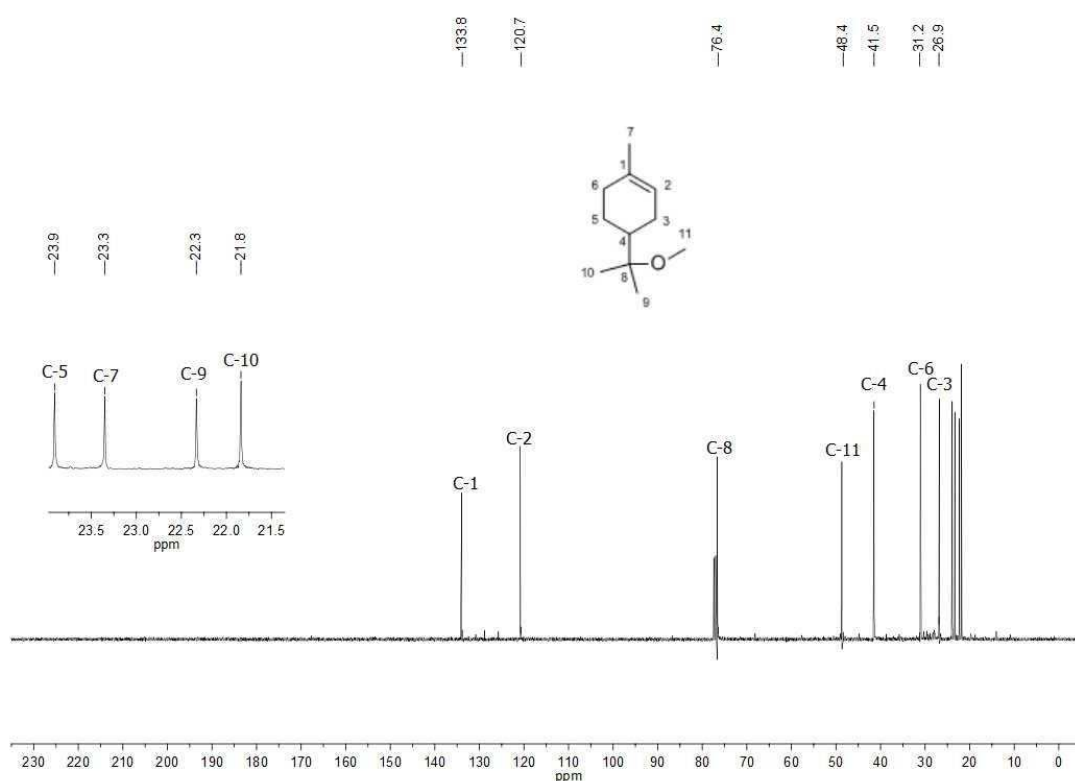


Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C para o α -terpinil metil éter (CDCl_3 , 75 MHz).

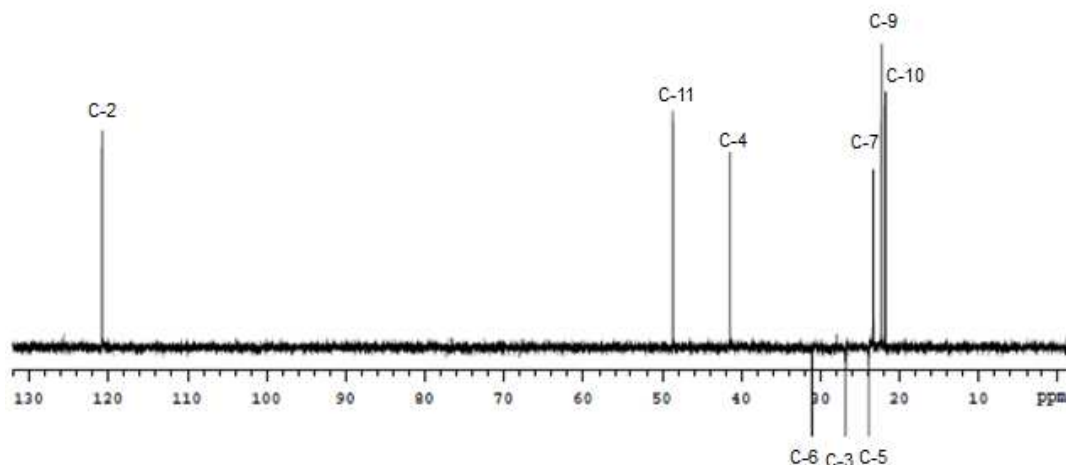


Figura 26. DEPT 135 para o α -terpinil metil éter.

No espectro obtido para a região do infravermelho para o α -terpinil metil éter (Figura 27), se encontra ausente a banda de OH como era esperado, no entanto, as bandas de estiramento assimétrico e simétrico referente a C-O estão presentes em ν 1145 e 1067 cm^{-1} respectivamente. Apesar de ausente a banda de absorção de estiramento de $\text{C}_{sp^2}\text{-H}$, em ν 1629 cm^{-1} é observada uma banda de estiramento de C=C (BARBOSA, 2007).

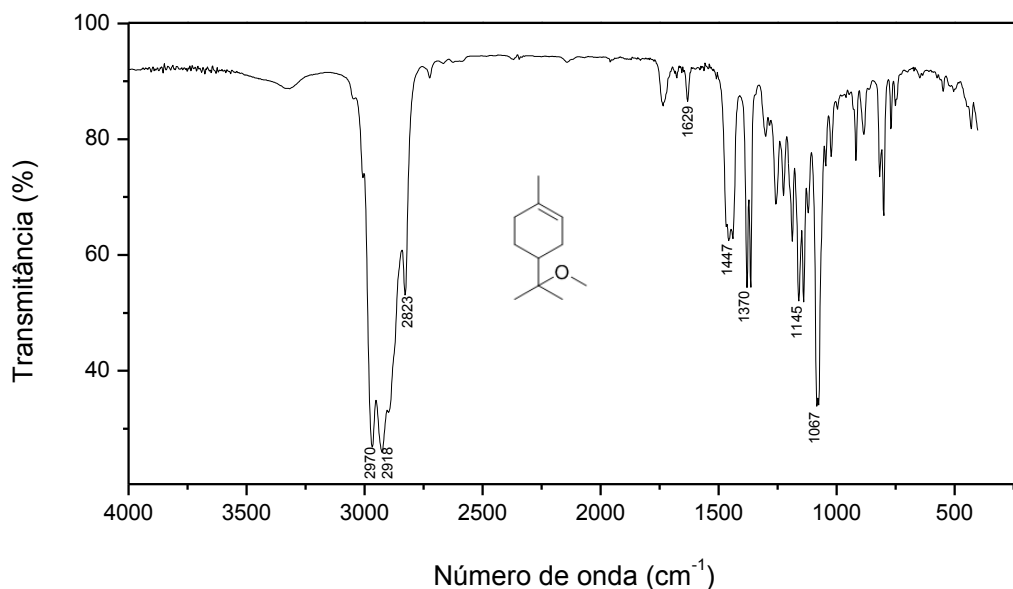


Figura 27. Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do α -terpinil metil éter (KBr).

No espectro de massas (Figura 28) para o α -terpinil metil éter foi observada ausência do pico do íon molecular em m/z 168. O rearranjo seguido da eliminação de metanol (CH_3OH) fornece o pico em m/z 136. A consequente perda de um radical metil, fornece o pico em m/z 121. O pico base em m/z 73 corresponde à perda do radical cíclico a partir do íon molecular (Esquema 6).

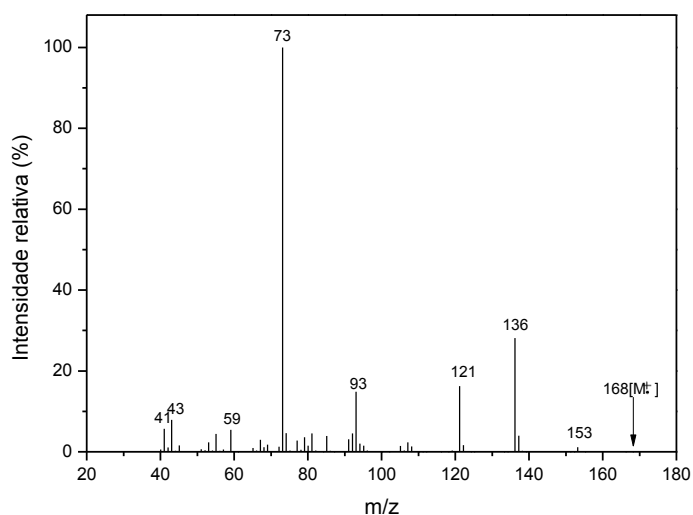
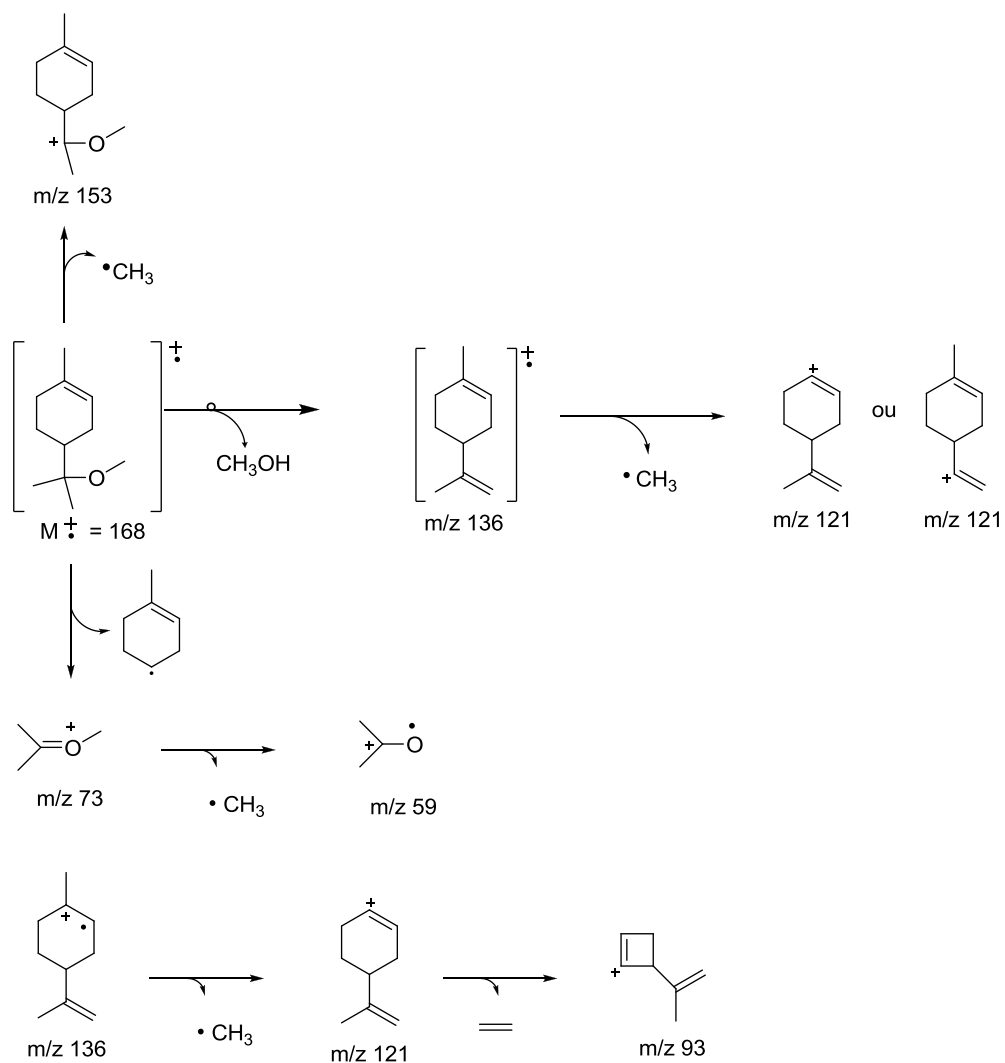
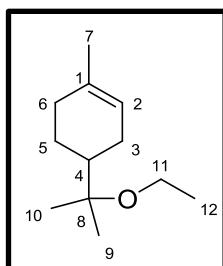


Figura 28. Espectro de massas para o α -terpinil metil éter (EI 70 eV).



Esquema 6. Propostas de fragmentação para o α -terpinil metil éter.

α -Terpinil etil éter



Nome IUPAC: 4-(1-etoxi-1-metiletil)-1-metilciclohex-1-eno

Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (multiplicidade, integração, atribuição): δ 1,12 (s, 3H, H-9 ou H-10); 1,14 (s, 3H, H-9 ou H-10); 1,17(t, 3H, J = 7,0 Hz, H-12); 1,22-1,33 (m, 1H, H-5); 1,65 (s, 3H, H-7); 1,74-2,00 (m, 6H, H-3/H-4/H-5/H-6); 3,40 (quart., 2H, J = 7,0 Hz, H-11); 5,39 (sl, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ 16,2 (C12); 22,7 (C10); 23,0 (C9); 23,4 (C7); 24,0 (C5); 26,9 (C3); 31,1 (C6); 41,6 (C4); 55,8 (C11); 76,4 (C8); 120,9 (C2); 133,9 (C1).

IV (KBr - $\nu_{\text{máx}}$ / cm^{-1}): 2972; 2926; 2892; 2874; 1631; 1455; 1378; 1159; 1071.

MS/EI (m/z /rel.int.): 182/0 (M^+); 167/2; 136/58; 121/35; 107/4; 93/22; 87/70; 79/8; 67/11; 59/100; 53/11; 43/34; 41/31; 39/12; 31/11.

O espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil etil éter (Figura 29) se diferencia do espectro do α -terpinil metil éter apenas pelos hidrogênios H-11 e H-12. O H-11, que para o α -terpinil metil éter é um simpleto integrado para três hidrogênios, para o α -terpinil etil éter é observado na forma de um quarteto, integrado para dois hidrogênios (i.e. em δ 3,40 ppm com constante de acoplamento J= 7,0 Hz) e o H-12. Este não está presente no α -terpinil metil éter, em δ 1,17 ppm, com J= 7,0 Hz. O mapa de correlação – HETCOR confirma as atribuições dos hidrogênios (Figura 30).

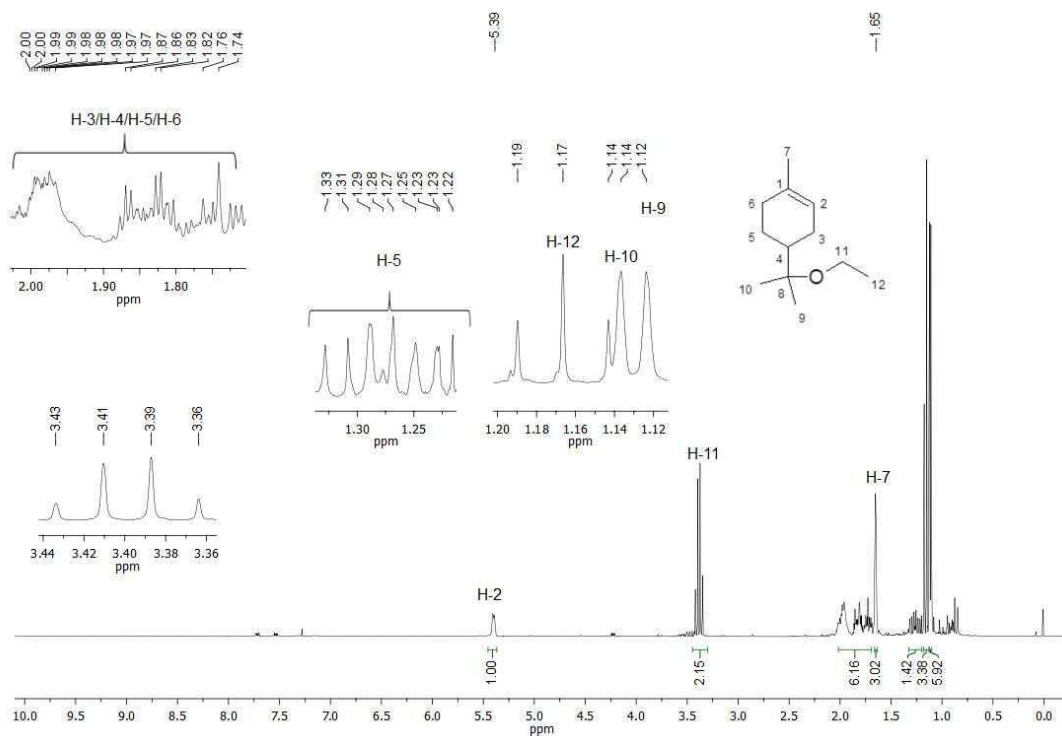


Figura 29. Espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil etil éter (CDCl_3 , 300 MHz).

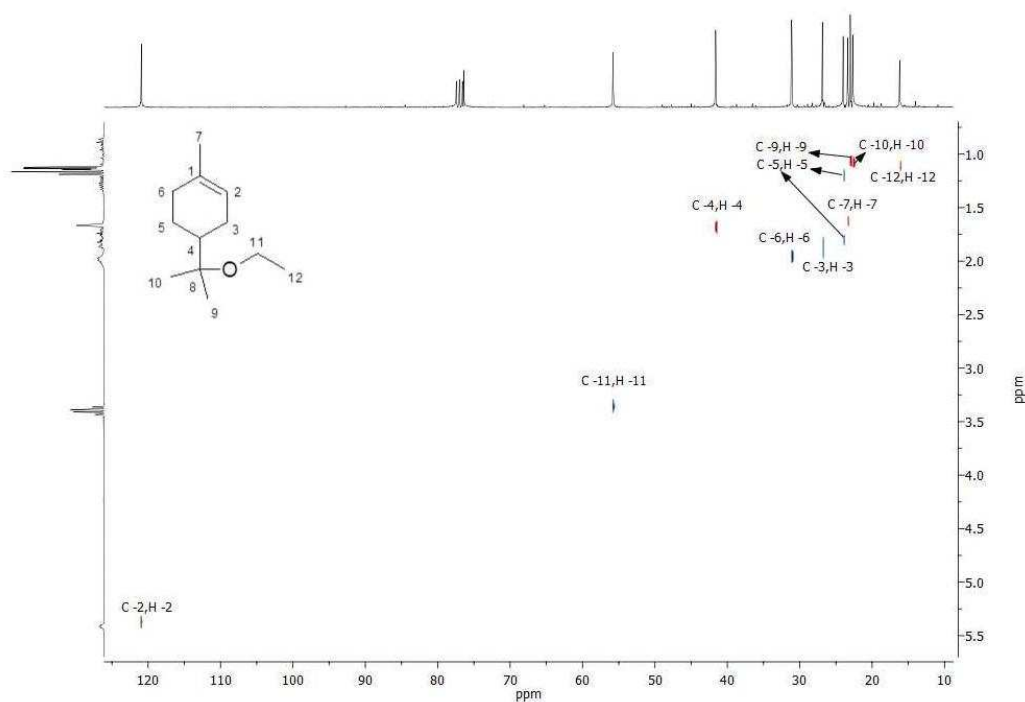


Figura 30. Mapa de correlação HETCOR do para o α -terpinil etil éter.

O espectro de RMN de ^{13}C para o α -terpinil etil éter (Figura 31) se diferencia do α -terpinil metil éter pela presença de um sinal de ressonância de carbono adicional que se encontra mais blindado que os demais, referentes ao C-12 em δ 16,2 ppm. O DEPT 135 (Figura 32), também confirma a presença de um quarto CH_2 em δ 55,8 ppm, referente ao carbono C-11, enquanto haviam apenas três sinais no α -terpinil metil éter.

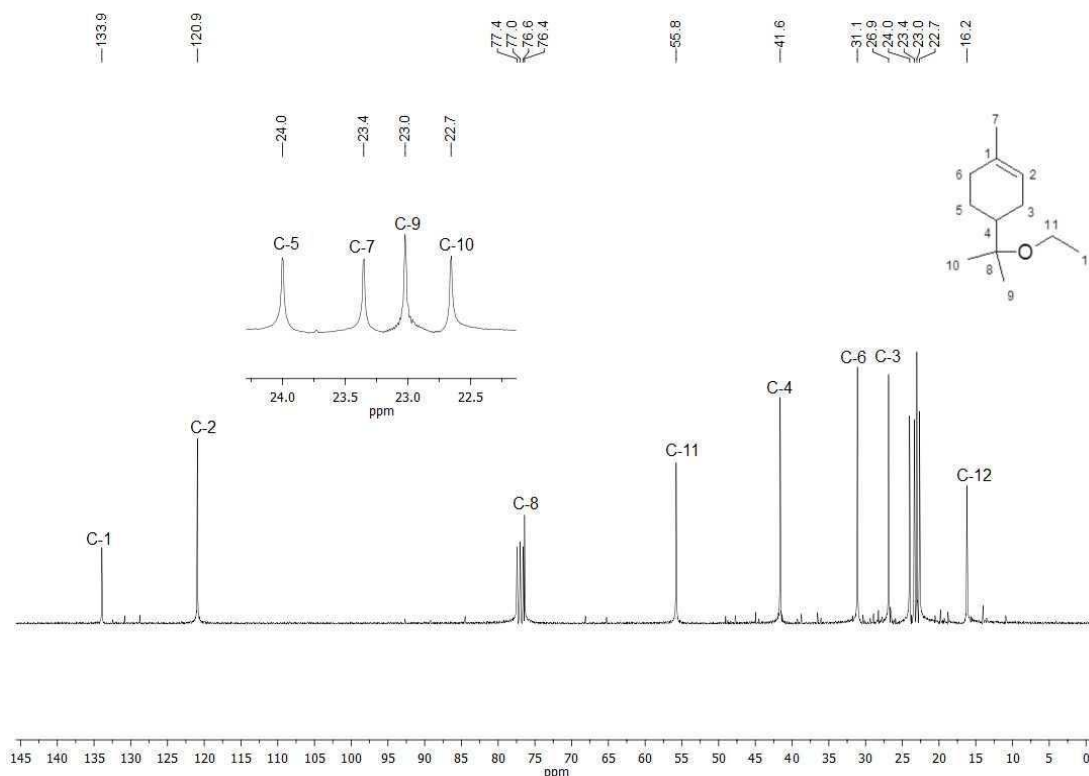


Figura 31. Espectro de RMN ^{13}C para o α -terpinil etil éter (CDCl_3 , 75 MHz).

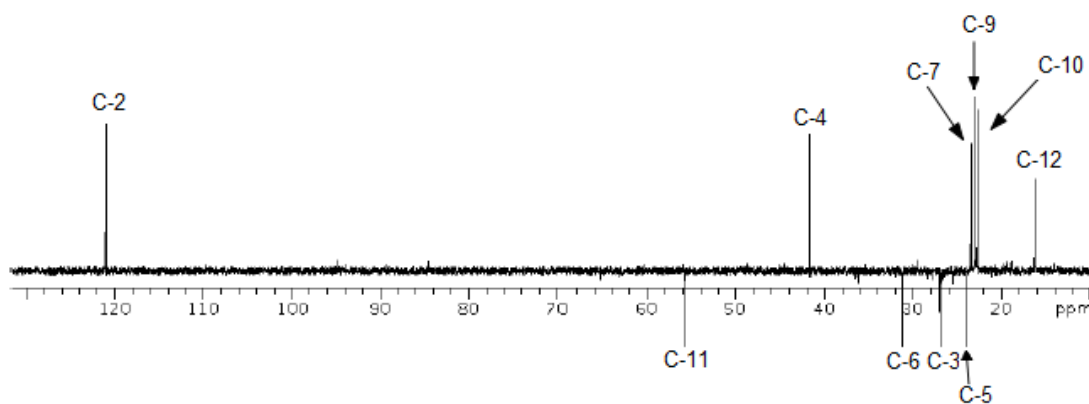


Figura 32. DEPT 135 para o α -terpinil etil éter.

Os espectros de infravermelho para o α -terpinil etil éter (Figura 33) pouco colaborou para a diferenciação dele com o α -terpinil metil éter, uma vez que as bandas características para ambos são semelhantes. Novamente se encontra ausente a banda de absorção referente ao estiramento do grupo OH, no entanto, as bandas de estiramento assimétrico e simétrico referente a C-O estão presentes em ν 1159 e 1071 cm^{-1} respectivamente. A banda de absorção de estiramento de $\text{C}_{sp^2}\text{-H}$, também se encontrou ausente, entretanto, em ν 1631 cm^{-1} é observada uma banda de estiramento de $\text{C}=\text{C}$ (BARBOSA, 2007).

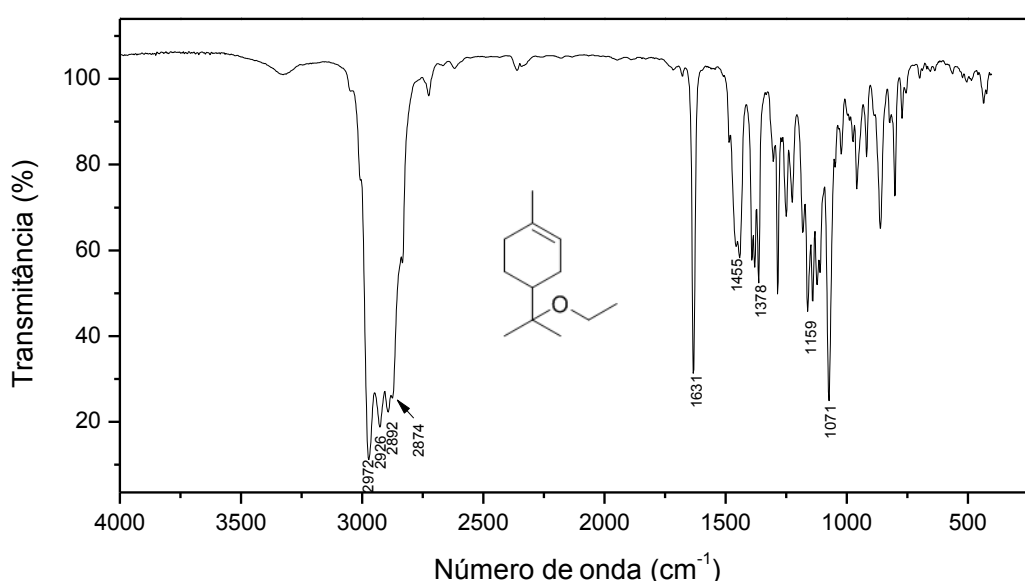


Figura 33. Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do α -terpinil etil éter (KBr).

Assim como no espectro de infravermelho, o espectro de massas do α -terpinil etil éter (Figura 34) também produziu fragmentações com picos de mesma razão m/z . Novamente se encontra ausente o pico do íon molecular em m/z 182. A eliminação de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) fornece o pico em m/z 136. A consequente perda de um radical metil, fornece o pico em m/z 121. O pico base em m/z 59 corresponde à perda do radical cíclico seguido de rearranjo com eliminação de eteno a partir do íon molecular (Esquema 7).

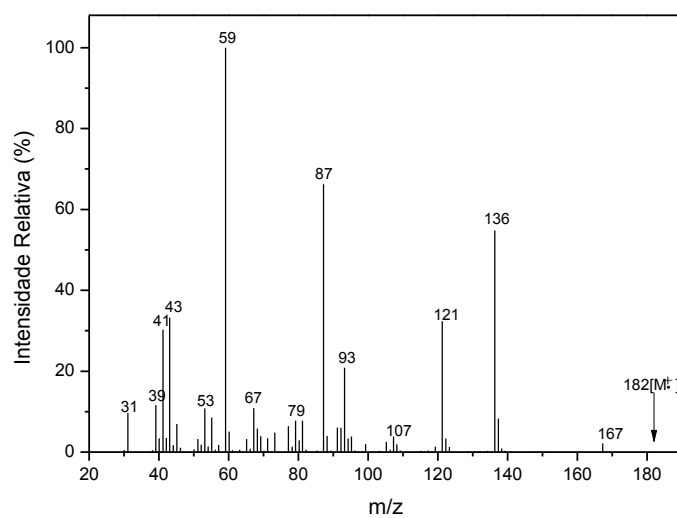
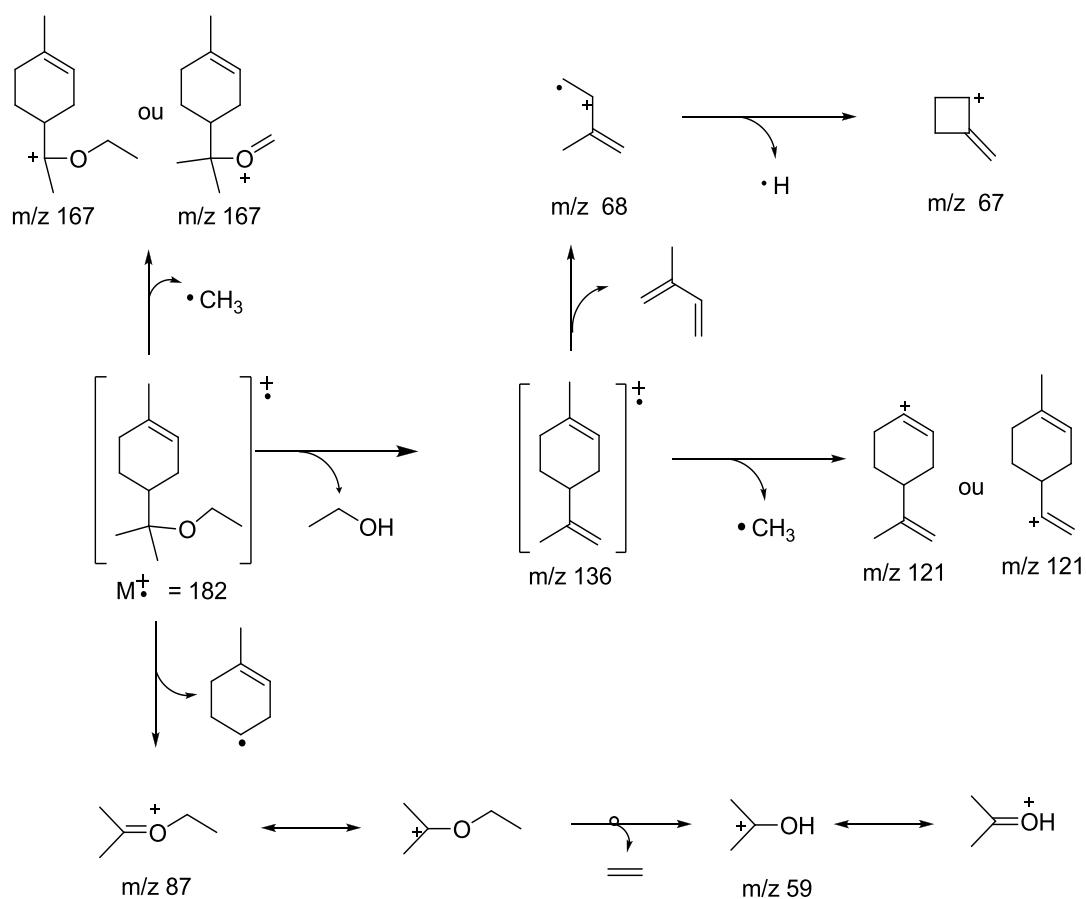
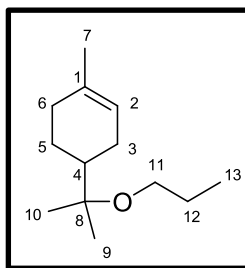


Figura 34. Espectro de massas do α -terpinil etil éter (EI 70 eV).



Esquema 7. Propostas de fragmentação para o α -terpinil etil éter.

α -Terpinil propil éter



Nome IUPAC: 4-(1-propoxi-1-metiletil)-1-metilciclohex-1-eno

Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (multiplicidade, integração, atribuição): δ 0,90 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz, H-13); 1,11 (s, 3H, H-9 ou H-10); 1,14 (s, 3H, H-9 ou H-10); 1,22 – 1,30 (m, 1H, H-5); 1,52 (sext, 2H, $J = 7,2$ Hz, H-12); 1,66 (s, 3H, H-7); 1,71 – 2,00 (m, 6H, H-3/H-4/H-5/H-6); 3,26 (t, 2H, $J = 7,2$ Hz, H-11); 5,41 (sl, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ 10,8 (C-13); 22,6 (C-10); 22,9 (C-9); 23,4 (C-7); 23,8 (C-12); 24,0 (C-5); 26,6 (C-3); 30,8 (C-6); 41,9 (C-4); 62,3 (C-11); 76,2 (C-8); 121,0 (C-2); 134,0 (C-1).

IV (KBr - ν_{max} /cm $^{-1}$): 2961, 2918, 2870, 1664, 1458, 1367, 1078, 1003.

MS/EI (m/z/int.rel.): 196/0 (M^+); 181/1; 136/26; 121/20; 101/46; 93/18; 81/9; 67/6; 59/100; 43/19; 41/13.

Todos os éteres aqui apresentados possuem a estrutura carbônica básica α -terpinil, logo a diferença entre eles vai estar no grupo éter adicionado na reação de adição de álcool. Assim, o espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil propil éter (Figura 35) se diferencia do espectro do α -terpinil etil éter (Figura 29) apenas pelos hidrogênios H-11, H-12 e o H-13 adicional, uma vez que agora a estrutura carbônica apresenta um grupo propoxi. Diante disso, temos que o H-11 que antes se apresentava como um quarteto (Figura 29), agora se apresenta como um tripleto, em δ 3,6 ppm e constante de acoplamento $J = 7,2$ Hz, vizinho de dois hidrogênios. Assim o H-12, em δ 1,52 ppm e $J = 7,2$ Hz, por estar vizinho de cinco hidrogênios (H-11 e H-13) tem seu sinal desdobrado em um sexteto e não mais como um

triplete. Por último, o H-13, que não está presente no α -terpinil etil éter, foi identificado como os hidrogênios mais blindados em δ 0,90 ppm na forma de um triplete ($J = 7,2$ Hz) (Figura 35). O mapa de correlação – HSQC confirma as atribuições (Figura 36).

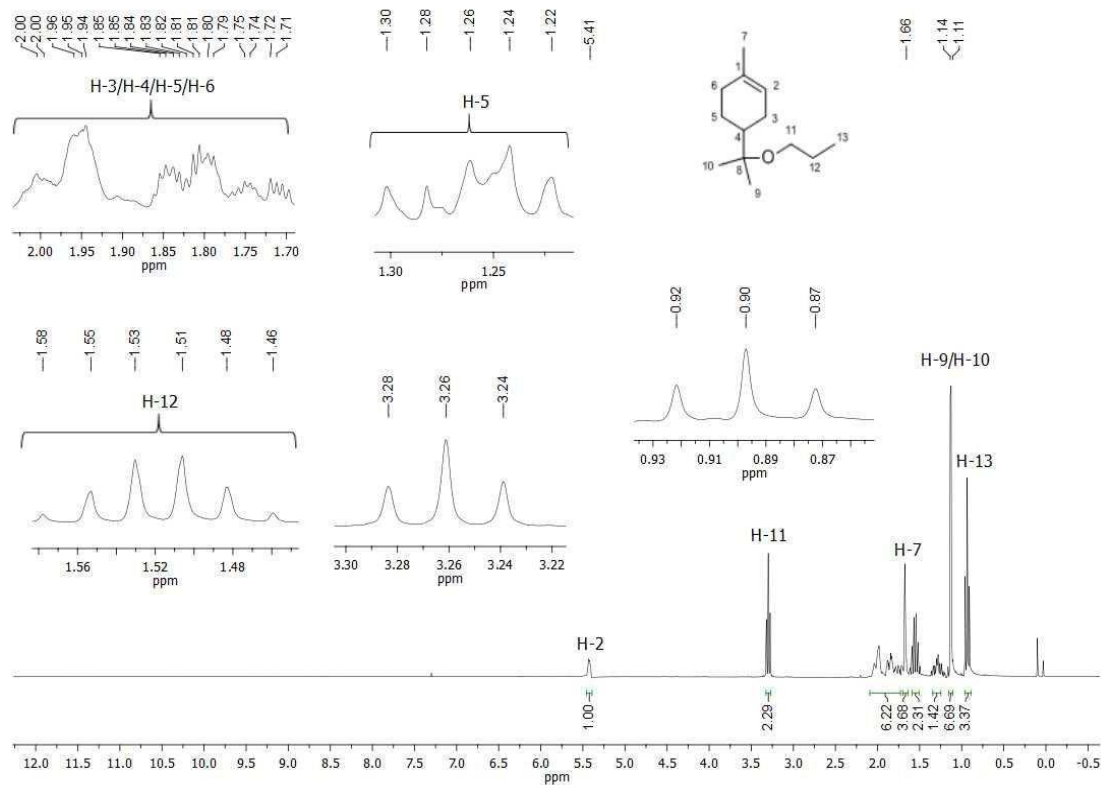


Figura 35. Espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil propil éter (CDCl_3 , 300 MHz).

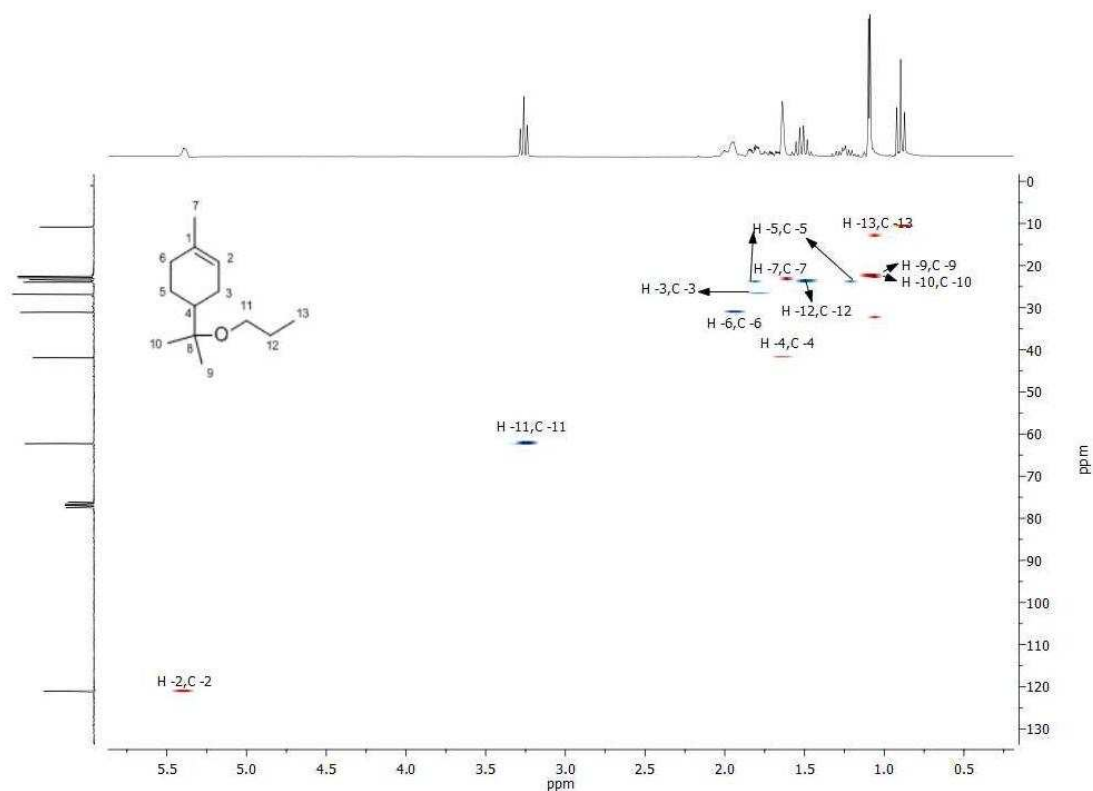


Figura 36. Mapa de correlação HSQC do α -terpinil propil éter.

Como mencionado para o espectro de RMN de ^1H , o espectro de RMN ^{13}C (Figura 37) do α -terpinil propil éter vai se diferenciar do α -terpinil etil éter pelo sinal de ressonância adicional de um carbono em δ 23,8 ppm. O DEPT 135 (Figura 38) para o α -terpinil propil éter, confirma a existência desse um quinto grupo como sendo um CH_2 .

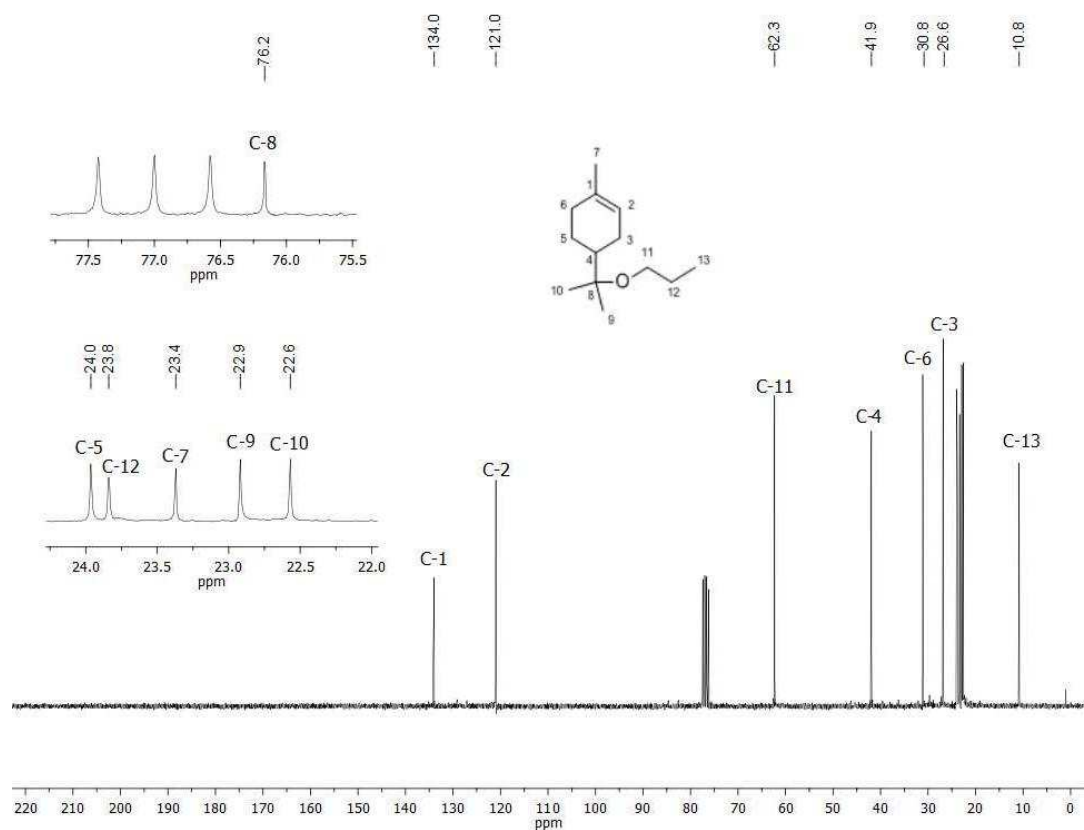


Figura 37. Espectro de RMN ^{13}C para o α -terpinil propil éter (CDCl_3 , 75 MHz).

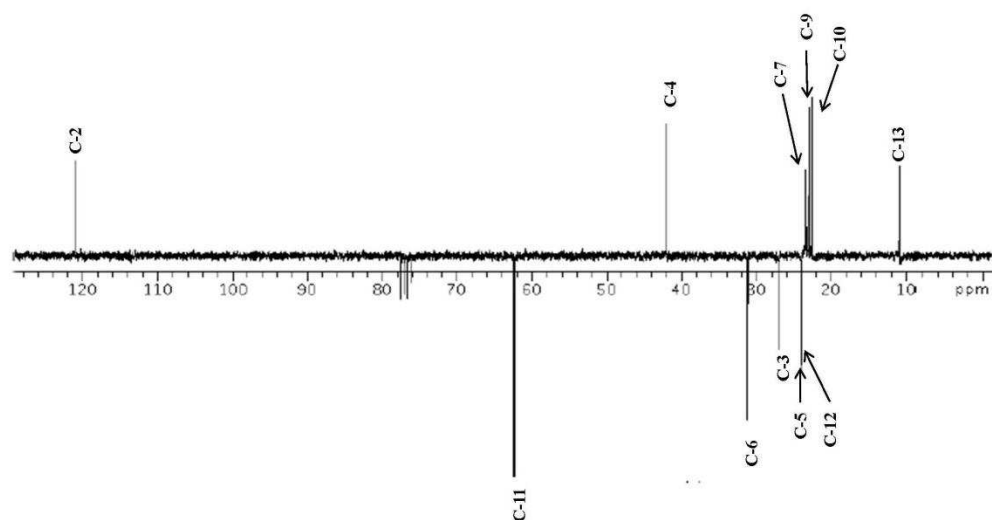


Figura 38. DEPT 135 para o α -terpinil propil éter.

Os espectros de infravermelho para o α -terpinil propil éter (Figura 39) pouco colaborou para a diferenciação dele com o α -terpinil etil ou metil éter,

uma vez que as bandas características para ambos são semelhantes. A banda larga presente no espectro de IV em torno de 3300 cm^{-1} é característica de estiramento de O-H de água (umidade) presente no KBr, por se tratar de um sal muito higroscópico. Bandas de estiramento assimétrico e simétrico referente a C-O estão presentes em ν 1078 e 1003 cm^{-1} respectivamente. A banda de absorção de estiramento de $C_{sp^2}\text{-H}$, também não está presente, no entanto, em ν 1664 cm^{-1} é observada uma banda de estiramento de C=C (BARBOSA, 2007).

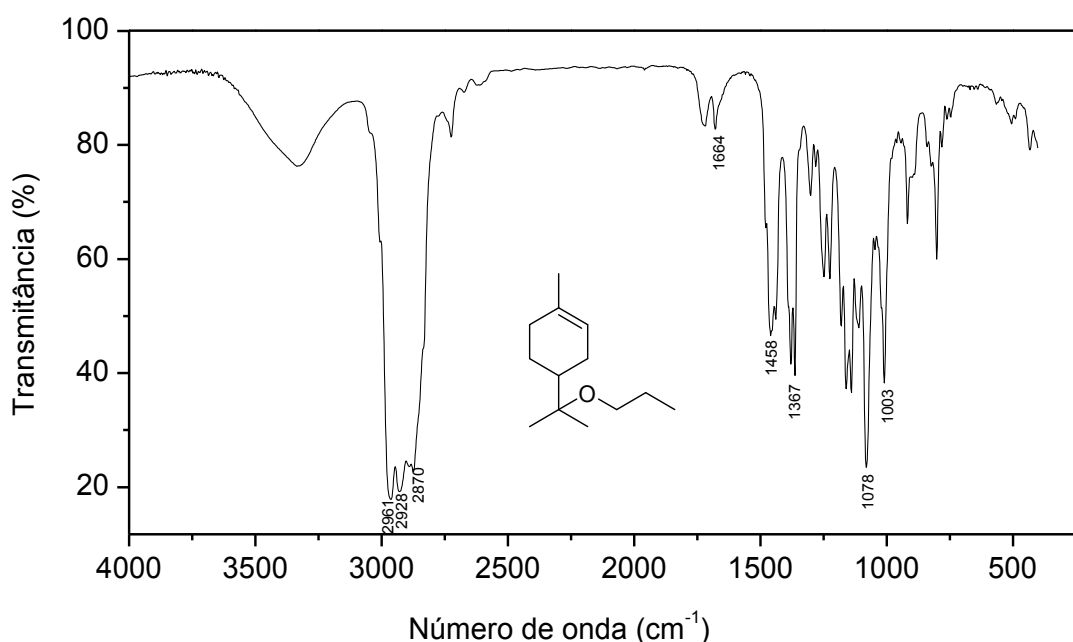


Figura 39. Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do α -terpinil propil éter (KBr).

O espectro de massas do α -terpinil propil éter (Figura 40) também produziu fragmentações com picos de mesma razão m/z que o α -terpinil etil éter, com exceção do pico em m/z 101, onde a fragmentação do α -terpinil etil éter originou o pico em m/z 87. Mais uma vez se encontra ausente o pico do íon molecular em m/z 196. A eliminação de propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) fornece o pico em m/z 136. A consequente perda de um radical metil, fornece o pico em m/z 121. O pico base em m/z 59 corresponde à perda do radical cíclico, originando um fragmento de m/z 101, seguido de rearranjo com eliminação de propeno a partir do íon molecular (Esquema 8).

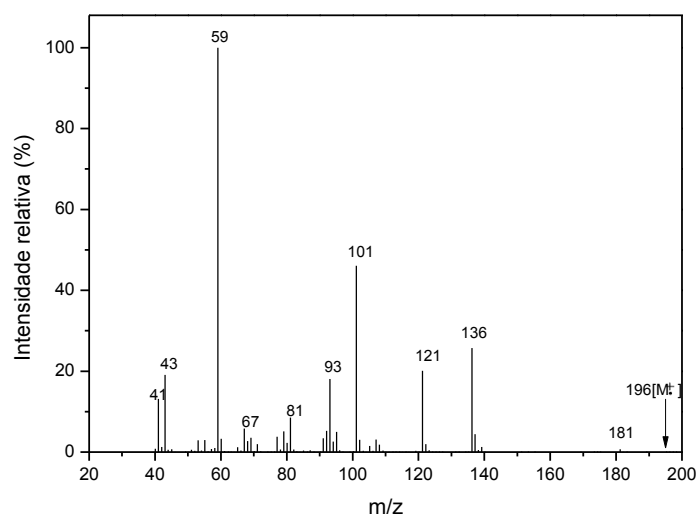
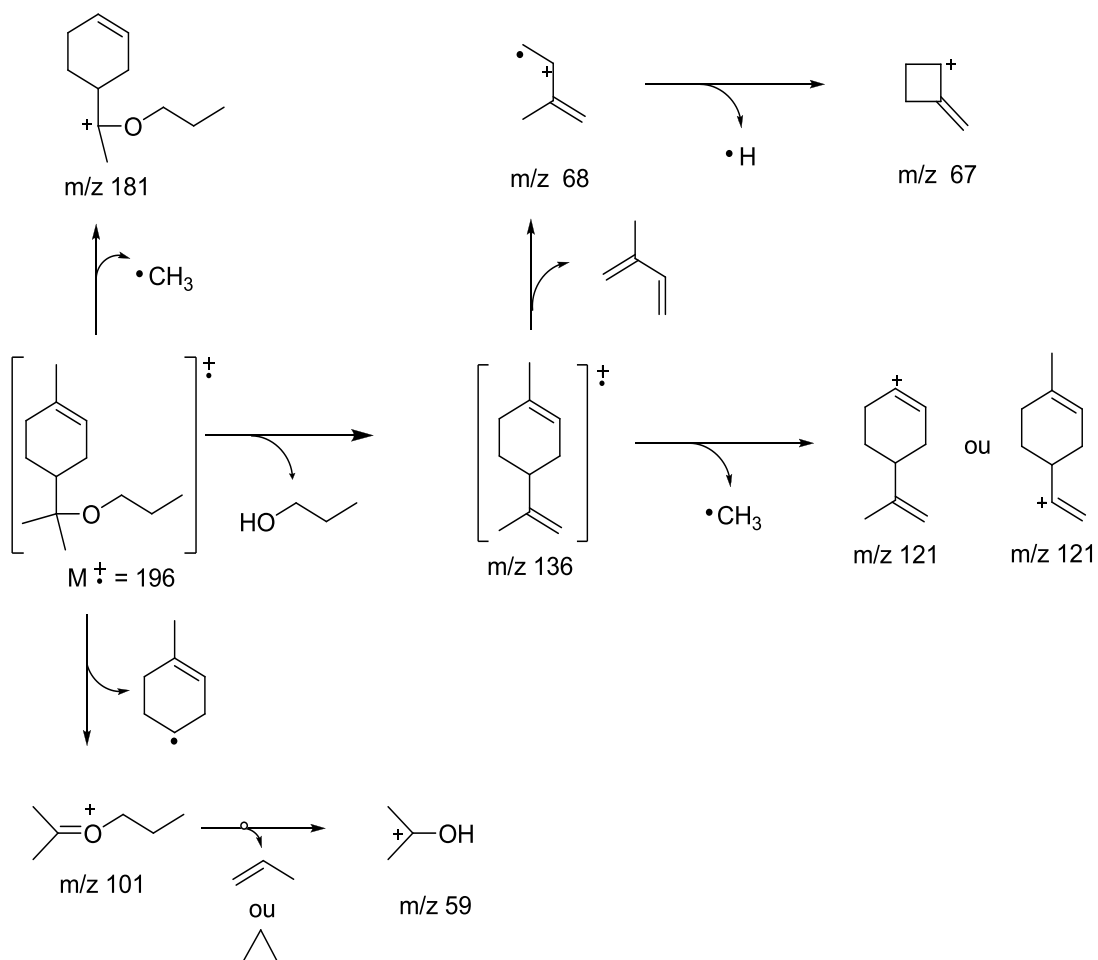
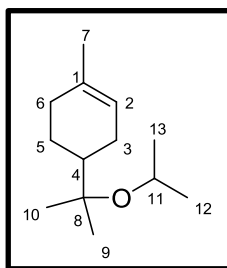


Figura 40. Espectro de massas do α -terpinil propil éter (EI 70 eV).



Esquema 8. Propostas de fragmentação para o α -terpinil propil éter.

α -Terpinil isopropil éter



Nome IUPAC: 4-(1-isopropoxi-1-metiletil)-1-metilciclohex-1-eno

Dados espectroscópicos

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ (multiplicidade, integração, atribuição): δ 1,09 (s, 3H, H-13 ou H-12); 1,10 (s, 3H, H-9 ou H-10); 1,10 (s, 3H, H-9 ou H-10); 1,12 (s, 3H, H-12 ou H-13); 1,20 – 1,25 (m, 1H, H5); 1,53 – 1,59 (m, 1H, H-4); 1,65 (s, 3H, H-7); 1,72 – 1,97 (m, 5H, H-3/ H-5/ H-6); 3,82 (sept, 1H, J = 6,3 Hz, H-11); 5,40 (sl, 1H, H-2).

RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 -*d*1): δ 22,8 (C-10); 23,4 (C-7); 23,7 (C-9); 24,0 (C-5); 25,0 (C-13); 25,2 (C-12); 27,2 (C-3); 31,1 (C-6); 43,0 (C-4); 62,7 (C-11); 77,1 (C-8); 120,9 (C-2); 134,1 (C-1).

IV (KBr - ν_{max} /cm $^{-1}$): 2985, 2928, 1548, 1450, 1351, 1119, 1004.

MS/EI (m/z/int.rel.): 196/0 (M^+); 181/1; 136/20; 121/19; 101/32; 93/17; 81/10; 67/6; 59/100; 43/16; 41/11.

Uma vez que o α -terpinil isopropil éter também possui um grupo éter com três carbonos como o α -terpinil propil éter, a quantidade de carbonos agora não foi um fator importante para diferenciá-los como vinha sendo feito anteriormente. No entanto, esses carbonos possuem quantidades de hidrogênio diferentes, e conseqüentemente originaram sinais de ressonância também diferentes. No espectro de RMN de ^1H do α -terpinil propil éter um tripleto, integrado para dois hidrogênios, referentes ao H-11 (Figura 35), agora o H-11 possui apenas um hidrogênio e está desdobrado em um septeto em δ 3,82 ppm (J = 6,3 Hz), vizinho dos hidrogênios metilênicos H-12 e H-13 (Figura 41). Novamente, para o éter propílico era observado um sinal de hidrogênio metilênico mais blindado em δ 0,90 ppm, entretanto, para

o éter isopropílico, há a presença de quatro grupos metilênicos, todos na região de δ 1,09 a 1,12 ppm, por estarem em ambiente químico semelhante (Figura 41). O mapa de correlação – HSQC confirma as atribuições (Figura 42).

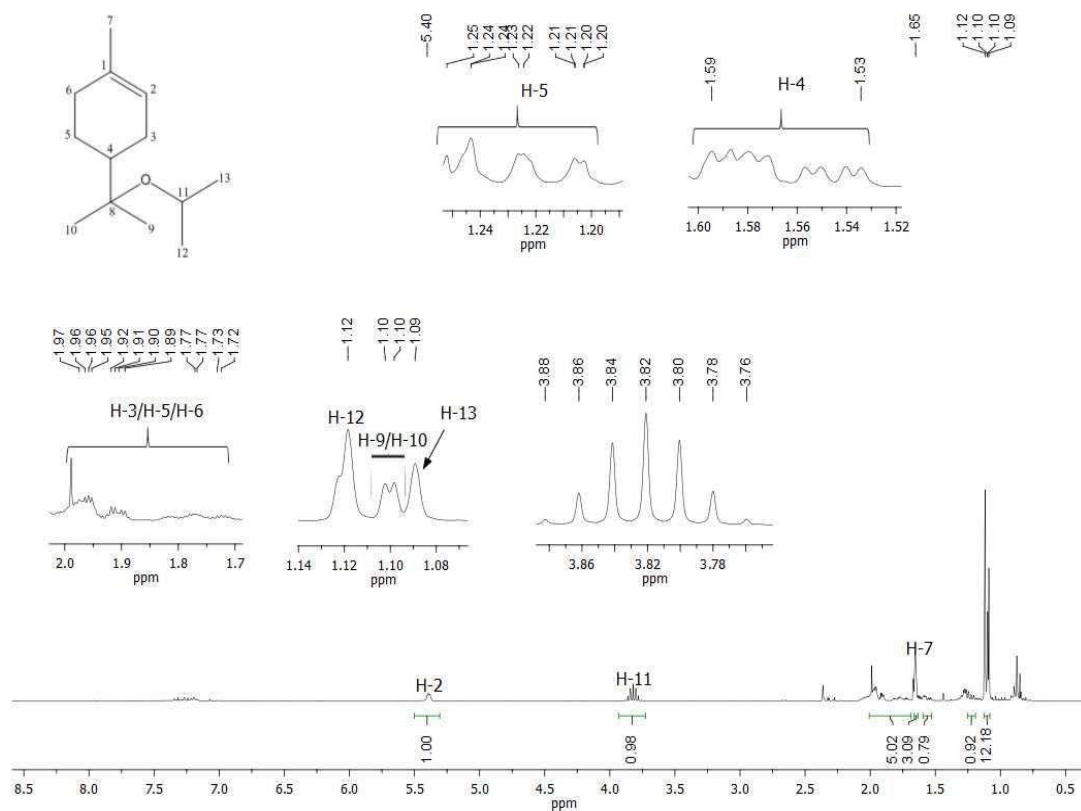


Figura 41. Espectro de RMN de ^1H para o α -terpinil isopropil éter (CDCl_3 , 300 MHz).

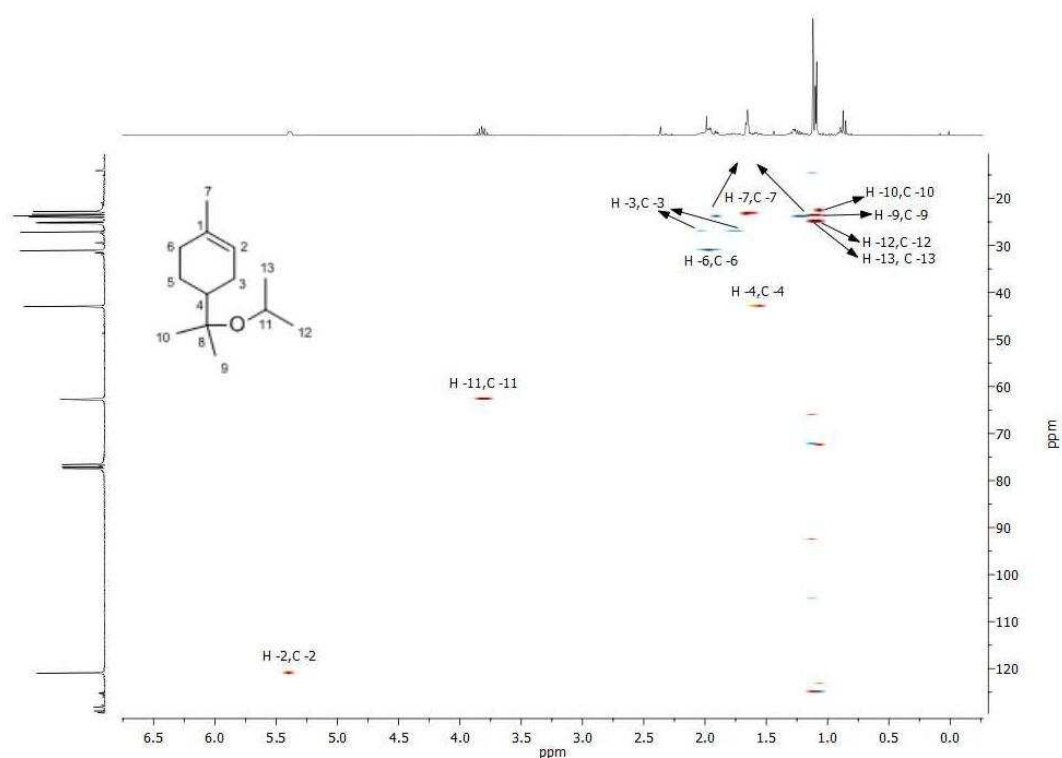


Figura 42. Mapa de correlação HSQC do α -terpinil isopropil éter.

O espectro de RMN ^{13}C (Figura 43) do α -terpinil isopropil éter vai se diferenciar do α -terpinil propil éter pelo sinal de ressonância do C-13 não mais blindado, mas sim em mesmo ambiente químico que C-9, C-10 e C-12. O DEPT 135 (Figura 44) para o α -terpinil isopropil éter, favorece a interpretação da metila C-12 e do C-11, uma vez que para o éter propílico o C-11 (δ 62,3 ppm) e o C-12 (δ 23,8 ppm) eram grupos CH_2 , agora fica claro que o C-11 é um CH (δ 62,7 ppm) e o C-12, um CH_3 (δ 25,2 ppm).

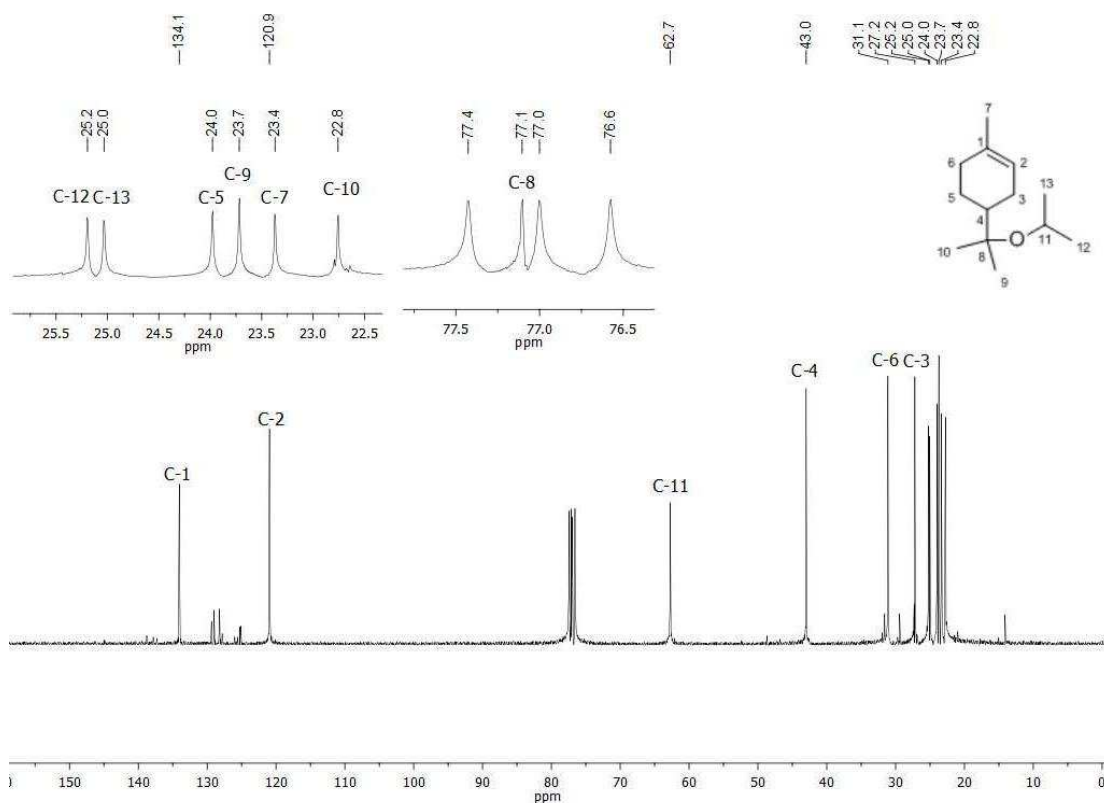


Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C para o α -terpinil isopropil éter (CDCl_3 , 75 MHz).

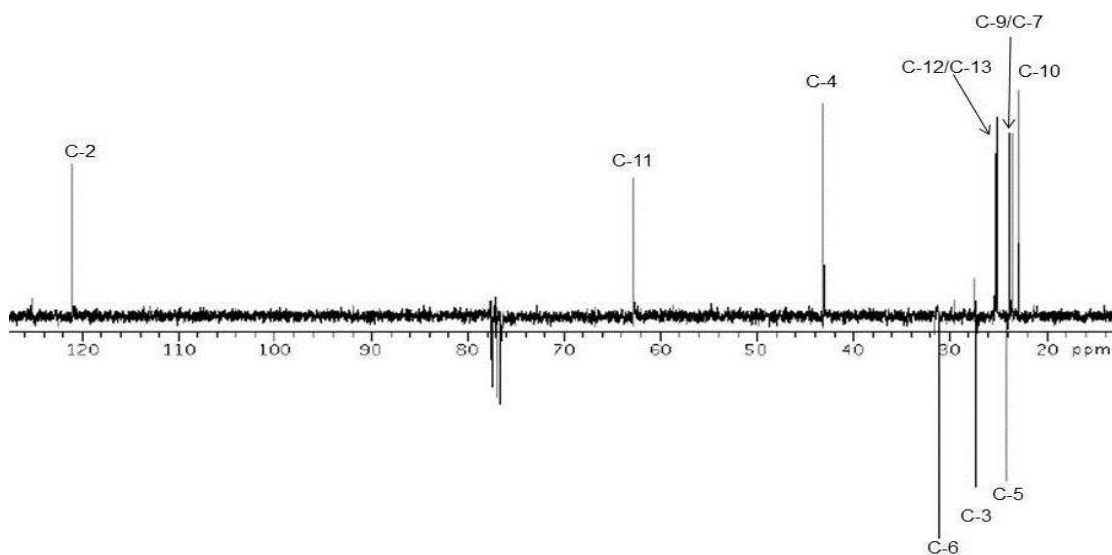


Figura 44. DEPT 135 para o α -terpinil isopropil éter.

Os espectros de infravermelho para o α -terpinil isopropil éter (Figura 45) não apresentou diferenças para com o α -terpinil propil éter, uma vez que se trata de compostos com a mesma cadeia carbônica, α -terpinil, e mesmo grupo funcional. A banda larga também se encontra presente no espectro de

IV em torno de 3300 cm^{-1} , característica de estiramento de O-H de água (umidade) presente no KBr. Bandas de estiramento assimétrico e simétrico referente a C-O estão presentes em ν 1119 e 1004 cm^{-1} respectivamente. A banda de absorção de estiramento C=C em ν 1548 cm^{-1} foi observada (BARBOSA, 2007). O espectro de massas do α -terpinil isopropil éter de nada difere do α -terpinil propil éter, uma vez que todas as fragmentações vão apresentar a mesma razão m/z (Figura 46 e Esquema 9).

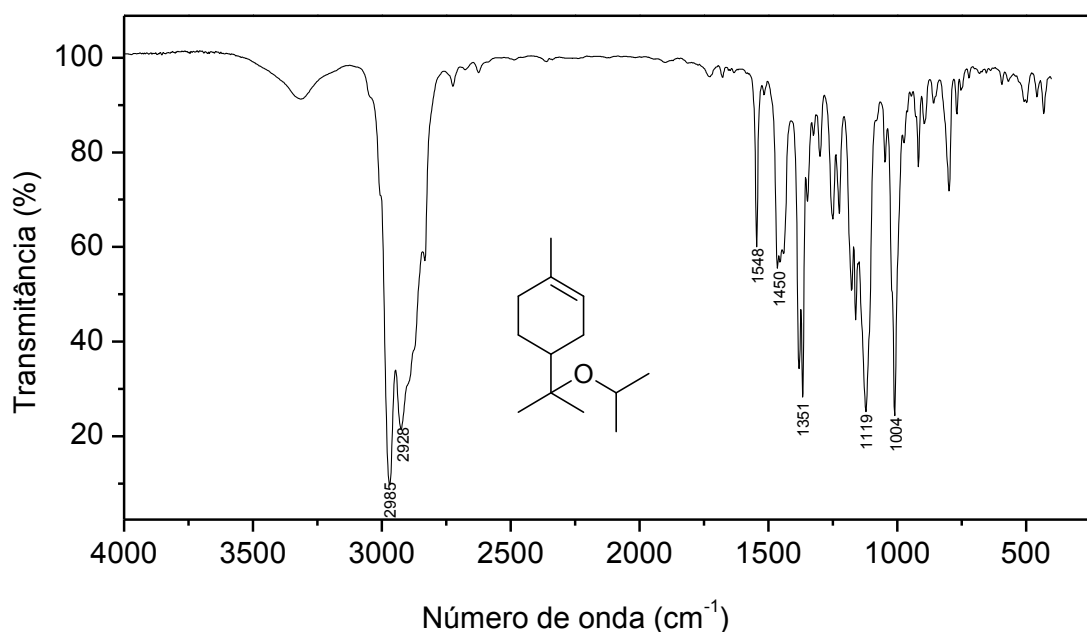


Figura 45. Espectro de absorção molecular na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do α -terpinil isopropil éter (KBr).

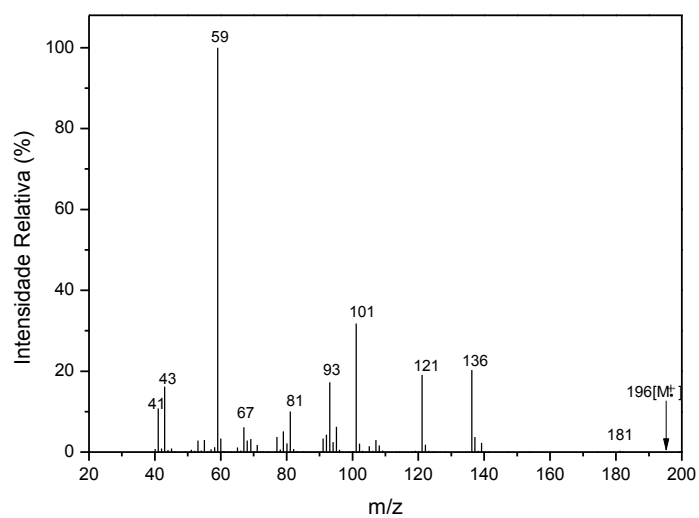
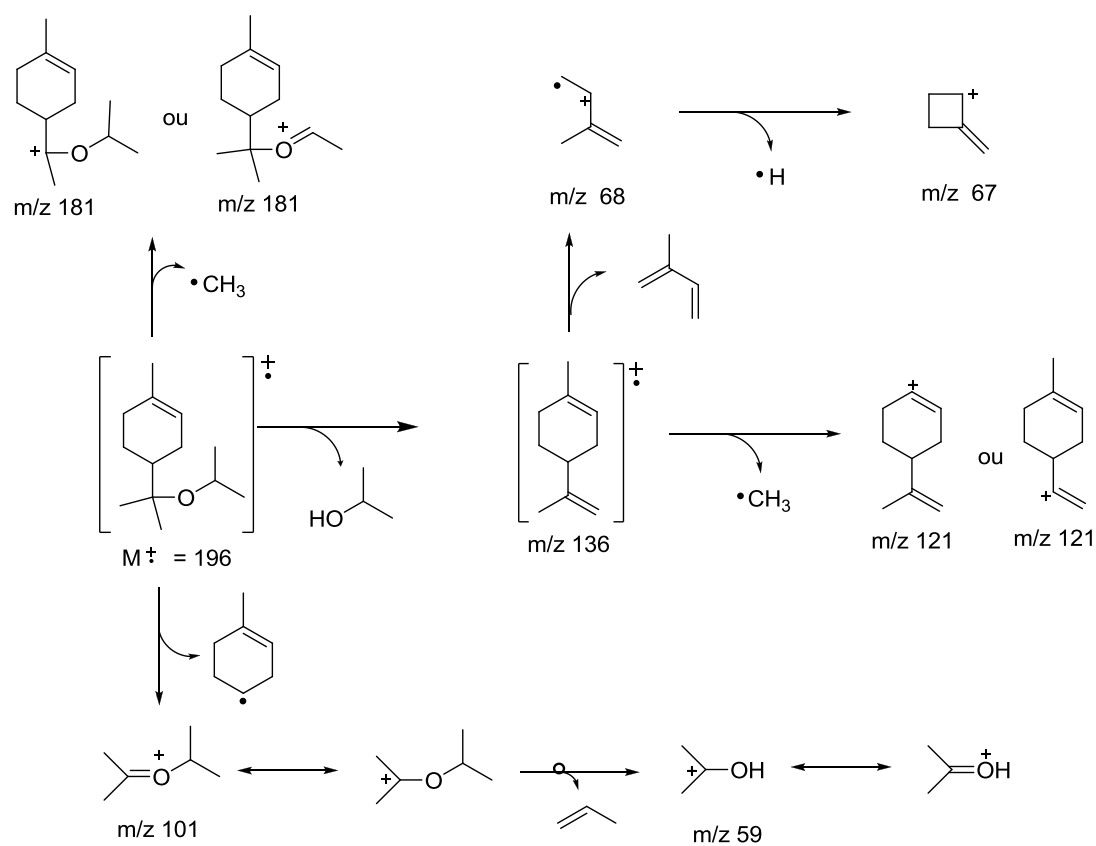


Figura 46. Espectro de massas do α -terpinil isopropil éter (EI 70 eV).



Esquema 9. Propostas de fragmentação para o α -terpinil isopropil éter.

5. CONCLUSÃO

A oxifuncionalização de monoterpenos tem se mostrado uma eficiente rota para síntese de valiosos produtos para indústrias de flavor, perfumes, cosméticos dentre outras. No entanto, a maioria dos trabalhos desenvolvidos apresentam como catalisadores dessas reações ácidos de Brønsted, os quais são corrosivos e precisam ser neutralizados ao fim dos processos, gerando efluentes e resíduos. Embora catalisadores sólidos heterogêneos tenham sido desenvolvidos, estes necessitam de sínteses laboriosas, aumentando o custo dos processos.

Neste trabalho foi proposto o emprego de um ácido de Lewis, nitrato de ferro(III), um catalisador de baixo custo e toxicidade, e peróxido de hidrogênio, um oxidante líquido barato e não inflamável, para que ocorra a adição de álcool/hidratação ao β -pineno. A presença do catalisador se mostrou necessária, uma vez que a reação não se processa na sua ausência e, o solvente extremamente importante para a formação dos produtos de adição de álcool. Apesar de estes terem sido obtidos na reação sem peróxido de hidrogênio, a conversão não ultrapassa 20 % com 90 % de seletividade para o α -terpinil metil éter, com resultado similar para o α -terpinil etil éter. Na presença do peróxido de hidrogênio, a reação alcança cerca de 80 a 100 % de conversão e ainda favorece a reação de hidratação, com a formação do α -terpineol (15 a 36 % de seletividade dependendo do solvente) e, acelera a reação de adição de álcool, com a formação do α -terpinil metil éter (ca. 50 % seletividade), α -terpinil etil éter (ca. 27 % seletividade), α -terpinil propil éter (ca. 34 % seletividade) e α -terpinil isopropil éter (ca. 36 % seletividade). A eficiência deste processo foi também investigada usando outros monoterpenos. Surpreendentemente, o limoneno que já possui uma dupla exocíclica aparentemente apta a sofrer a adição nucleofílica, mostrou-se pouco reativo a esta reação. O canfeno além de produzir oligômeros, têm maior tendência em serem oxidados nesse sistema $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}_2$. O α -pineno apresentou resultados de seletividade similares ao do β -pineno, embora tenha sido menos reativo. Neste processo, pode-se sintetizar seletivamente diferentes éteres do β -pineno, evitando o uso de catalisadores ácidos corrosivos os quais são ambientalmente desfavoráveis, utilizando um

catalisador de $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ simples, barato, comercialmente disponível e que pode ser separado do produto de interesse por coluna cromatográfica.

6. REFERÊNCIAS

ADAMS, A.; DEMYTTENAERE, J. C. R.; de KIMPE, N. Biotransformation of (R)-(+)- and (S)-(-)-limonene to α -terpineol by *Penicillium digitatum*— investigation of the culture conditions. **Food Chemistry**, v. 80, p. 525–534, 2003.

AHUJA, G.; KUMAR, R.; MATHUR, P. Oxidation of olefins catalyzed by iron(III) complexes of bis-benzimidazolyl diamine ligands. **Journal of Molecular Structure**, v. 1011, p. 166-171, 2012.

ÁVILA, M. C.; COMELLI, N. A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; FLORES, R. C.; PONZI, E. N.; PONZI, M. I. Study of solid acid catalysis for the hydration of α -pinene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 322, p. 106–112, 2010.

BARB, W. G.; BAXENDALE, J. H.; GEORGE, P.; HARGRAVE, K. R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. The ferrous ion reaction. **Transactions of the Faraday Society**, v. 47, p. 462-500, 1951.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BARBUSINSKI, K. Fenton reaction – controversy concerning the chemistry. **Ecological Chemistry and Engineering S**, v. 16, p. 347-357, 2009.

BARRERA, R. J.; ALARCÓN, E. A.; GONZÁLEZ, L. M.; VILLA, A. L.; CORREA, C. M. Síntesis de carveol, carvona, verbenol y verbenona. **Ingeniería y Competitividad**, v. 10, n. 1, p. 43–63, 2008.

BARTON, D. H. R.; GASTIGER, M. J.; MOTHERWELL, W. B. A new procedure for the oxidation of saturated hydrocarbons. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communication**, p. 41-43, 1983.

BICAS, J. L.; FONTANILLE, P.; PASTORE, G. M.; LARROCHE, C. A. A bioprocess for the production of high concentrations of R-(+)- α -terpineol from R-(+)-limonene. **Process Biochemistry**, v. 45, p. 481–486, 2010.

CAIADO, M.; MACHADO, A.; SANTOS, R. N.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; VALENTE, A.A.; CASTANHEIRO, J.E. Alkoxylation of camphene over silica-occluded tungstophosphoric acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 451, p. 36–42, 2013.

CAMPOS-MARTIN, J. M.; BLANCO-BRIEVA, G.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p. 6962-6984, 2006.

CARARI, D. M.; da SILVA, M. J. A highly selective Pd(OAc)₂/pyridine/K₂CO₃ system for oxidation of terpenic alcohols by dioxygen. **Catalysis Letters**, v. 142, p. 251-258, 2012.

CASTANHEIRO, J. E.; RAMOS, A.M.; FONSECA, I.; VITAL, J. The acid-catalysed reaction of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes. **Catalysis Today**, v. 82, p. 187–193, 2003.

CASTANHEIRO, J.E.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; OLIVEIRA, R.; VITAL, J. Hydration of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilized in hydrophobically modified PVA membranes. **Catalysis Today**, v. 104, p. 296–304, 2005.

CATRINESCU, C.; FERNANDES, C.; CASTILHO, P.; BREEN, C.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; CANSADO, I. P. P. Selective methoxylation of limonene over ion-exchanged and acid-activated clays. **Applied Catalysis A: General**, v. 467, p. 38–46, 2013.

CHAPUIS, C.; JACOBY, D. Catalysis in the preparation of fragrances and flavours. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 93-117, 2001.

CHIMAL-VALENCIA, O.; Robau-Sánchez, A.; Collins-Martínez, V.; Aguilar-Elguézabal, A. Ion exchange resins as catalyst for the isomerization of α -pinene to camphene. **Bioresource Technology**, v. 93, p. 119–123, 2004.

COELHO, J. V.; OLIVEIRA, L. C. A.; MOURA, F. C. C.; de SOUZA, P. P.; SILVA, C. A.; BATISTA, K. B.; da SILVA, M. J. β -pinene oxidation by hydrogen peroxide catalysed by modified niobium-MCM. **Applied Catalysis A: General**, v. 419-420, p. 215-220, 2012.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**, 3ª Reimpressão, Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2010.

CORMA, A.; ESTEVE, P.; MARTÍNEZ, A.; VALENCIA, S. Oxidation of olefins with hydrogen peroxide and *tert*-butyl hydroperoxide on Ti-beta catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 152, p. 18-24, 1995.

da SILVA, M. J.; GUSEVSKAYA, E. V. Palladium-catalyzed oxidation of monoterpenes: novel tandem oxidative coupling-oxidation of camphene by dioxygen. **Journal of Molecular catalysis A: Chemical**, v. 176, p. 23-27, 2001.

da SILVA, M. J.; ROBLES-DUTENHEFNER, P.; MENINI, L.; GUSEVSKAYA, E. V. Cobalt catalyzed autoxidation of monoterpenes in acetic acid and acetonitrile solutions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 201, p. 71–77, 2003.

da SILVA, M. J.; TEIXEIRA, R.R.; CARARI, D.M. $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{M}(\text{NO}_3)_n$ ($\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$; $n = 2, 3$): Kinetic investigations of an alternative Wacker system for the oxidation of natural olefins. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 694, p. 3254–3261, 2009.

da SILVA, M. J.; VIEIRA, L. M. M.; OLIVEIRA, A. A.; RIBEIRO, M. C. Novel effect of palladium catalysts on chemoselective oxidation of β -pinene by hydrogen peroxide. **Monatshefte für Chemie**, v. 144, p. 321-326, 2013.

de OLIVEIRA, A. A.; da SILVA, M. L.; da SILVA, M. J. Palladium-Catalysed Oxidation of Bicycle Monoterpenes by Hydrogen Peroxide in Acetonitrile Solutions: A Metal Reoxidant-Free and Environmentally Benign Oxidative Process. **Catalysis Letters**, v. 130, p. 424-431, 2009.

de PAULA, F. G. F.; BERLINI, L.; da SILVA, M. J. A novel Fe(III) salt-catalyzed monoterpene aerobic oxidation in methyl alcohol. **Catalysis Communications**, v. 42, p. 129-133, 2013.

GALLEZOT, P. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. **Catalysis Today**, v. 121, p. 76–9, 2007.

GONSALVES, A. M. d'A. R.; VAREJÃO, J. M. T. B.; PEREIRA, M. M. Some new aspects related to the synthesis of *meso*-substituted porphyrins. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 28, p. 635-640, 1991.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society London A**, v. 147, p. 331-351, 1934.

HARTATI, H.; SANTOSO, M.; TRIWAHYONO, S.; PRASETYOKO, D. Activities of Heterogeneous Acid-Base Catalysts for Fragrances Synthesis: A Review. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 8, p. 14 – 33, 2013.

HENSEN, K.; MAHAIM, C.; HILSDERICH, W. F. Alkoxylation of limonene and alpha-pinene over beta zeolite as heterogeneous catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 149, p. 311-329, 1997.

HO, T. Chemoselectivity of organometallic reactions a HSAB appraisal. **Tetrahedron**, v. 41, n. 1, p. 1-86, 1985.

LAPCZYNSKI, A.; LETIZIA, C. S.; API, A. M. Fragrance material review on (+)-(R)-citronellol. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, p. S114–S116, 2008.

LIU, S-W.; YU, S-T.; LIU, F-S.; XIE, C-X.; LIB, L.; JI, K-H. Reactions of α -pinene using acidic ionic liquids as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 279, p. 177–181, 2008.

MANN, J. **Secondary Metabolism**, 2^a Ed., New York, Oxford University Press, 2005.

MARTÍN, S. E.; GARRONE, A. Efficient solvent-free iron(III) catalyzed oxidation of alcohols by hydrogen peroxide. **Tetrahedron Letters**, v. 44, p. 549–552, 2003.

MARTINS, R. R. L.; NEVES, M. G. P. M. S.; SILVESTRE, A. J. D.; SIMÕES, M. M.Q.; SILVA, A. M. S.; TOMÉ, A. C.; CAVALEIRO, J. A. S.; TAGLIATESTA, P.; CRESTINI, C. Oxidation of unsaturated monoterpenes with hydrogen peroxide catalysed by manganese(III) porphyrin complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 172, p. 33-42, 2001.

MAYER, A. C.; BOLM, C. In: PLIETKER (ed). **Iron Catalysis in Organic Chemistry: Reactions and Applications**, Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

MENINI, L.; da SILVA, M. J.; LELIS, M. F. F.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M.; GUSEVSKAYA, E. V. Novel solvent free liquid-phase oxidation of β -pinene over heterogeneous catalysts based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M= Co and Mn). **Applied Catalysis A: General**, v. 269, p. 117-121, 2004.

MICHEL, T.; COKOJA, M.; KÜHN, F. E. Catalytic epoxidation of camphene using methyltrioxorhenium(VII) as catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 368-369, p. 145-151, 2013.

NAKANISHI, M.; BOLM, C. Iron-catalyzed benzylic oxidation with aqueous *tert*-butyl hydroperoxide. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 349, p. 861-864, 2007.

NARÓG, D.; SZCZEPANIK, A.; SOBKOWIAK, A. Iron(II,III)-Catalysed Oxidation of Limonene by Dioxygen. **Catalysis Letters**, v. 120, p. 320-325, 2008.

OLIVEIRA, A. A.; SILVA, M. L; da SILVA, M. J. Palladium-catalysed oxidation of bicycle monoterpenes by hydrogen peroxide in acetonitrile solutions: a metal reoxidant-free and environmentally benign oxidative process. **Catalysis Letters**, V. 130, n. 3-4, p. 424-431, 2009.

ORO, L. A.; SOLA, E. **Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea**. 1ª Ed. Zaragoza: INO Reproducciones S. A., 2000.

PARIYAR, A.; BOSE, S.; BISWAS, A. N.; DAS, P.; BANDYOPADHYAY, P. Catalytic hydrocarbon oxidation by iron complex of 5,10,15-*tris*(difluorophenyl)corrole *via* activation of hydroperoxides. **Catalysis Communications**, v. 32, p. 23-27, 2013.

PERKIN, W. H. Jr. LXVI. Experiments on the Synthesis of the Terpenes. Part I. Synthesis of Terpin, Inactive Terpeneol, and Diterpene, **Journal of Chemical Society**, v. 85, p. 654–671, 1904.

PITO, D.S.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Methoxylation of α -pinene over poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups. **Chemical Engineering Journal**, v.147, p. 302–306, 2009.

PITO, D. S.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Methoxylation of α -pinene over heteropolyacids immobilized in silica. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, p. 140–146, 2010.

QIAN, S. Y.; BUETTNER, G. R. Iron and dioxygen chemistry is an important route to initiation of biological free radical oxidations: an electron paramagnetic resonance spin trapping study. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, p. 1447-1456, 1999.

QUE, L. Jr; TOLMAN, W. B. Biologically inspired oxidation catalysis. **Nature**, v. 455, p. 333-339, 2008.

ROBLES-DUTENHEFNER, P. A.; da SILVA, M. J.; SALES, L. S.; SOUSA, E. M.B.; GUSEVSKAYA, E. V. Solvent-free liquid-phase autoxidation of monoterpenes catalyzed by sol-gel Co/SiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 217, p. 139-144, 2004.

ROMÁN-AGUIRRE, M.; DE LA TORRE-SÁENZ, L.; FLORES, W. A.; ROBAU-SÁNCHEZ, A.; ELGUÉZABAL, A. A. Synthesis of terpineol from α -pinene by homogeneous acid catalysis. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 310–314, 2005.

ROTTAVA, I.; TONIAZZO, G.; CORTINA, P. F.; MARTELLO, E.; GRANDO, C. E.; LERIN, L. A.; TREICHEL, H.; MOSSI, A. J.; DE OLIVEIRA, D.; CANSIAN, R. L.; ANTUNES, O. A. C.; OESTREICHER, E. G. Screening of microorganisms for bioconversion of (-) β -pinene and R-(+)-limonene to α -terpineol. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 1128-1131, 2010.

SELKE, M.; SISEMORE, M. F.; HO, R. Y. N.; WERTZ, D. L.; VALENTINE, J. S. Dioxygen activation by iron complexes. The search for reactive intermediates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 117, p. 71-82, 1997.

SHEJWALKAR, P.; RATH, N. P.; BAUER, E. B. New iron(II) α -iminopyridine complexes and their catalytic activity in the oxidation of activated methylene groups and secondary alcohols to ketones. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 7617-7631, 2011.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. Trad. Sob a direção de Roberto de Barros Faria e Cristina Maria Pereira dos Santos. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SHUL'PIN, G. B. Metal-catalysed hydrocarbon oxidations. **Comptes Rendus Chimie** v. 6, p. 163-178, 2003.

SHUL'PIN, G. B.; KOZLOV, Y. N.; SHUL'PINA, L. S.; KUDINOV, A. R.; MANDELLI, D. Extremely efficient alkane oxidation by a new catalytic reagent $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Os}_3(\text{CO})_{12}/\text{pyridine}$. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p. 10480-10482, 2009.

SHUL'PIN, G. B.; NIZOVA, G. V.; KOZLOV, Y. N.; CUERVO, L. G.; SÜSS-FINK, G. Hydrogen peroxide oxygenation of alkanes including methane and ethane catalyzed by iron complexes in acetonitrile. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 346, p. 317-332, 2004.

STANCIULESCU, M.; IKURA, M. Limonene ethers from tire pyrolysis oil Part 1: Batch experiments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, p. 217-225, 2006.

STEPHENSON, N. A.; BELL, A. T. Mechanistic insights into iron porphyrin-catalyzed olefin epoxidation by hydrogen peroxide: Factors controlling activity and selectivity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, p. 54-62, 2007.

VOGEL, A. I.; JEFFERY, G. G.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Análise Química Quantitativa**, 6ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

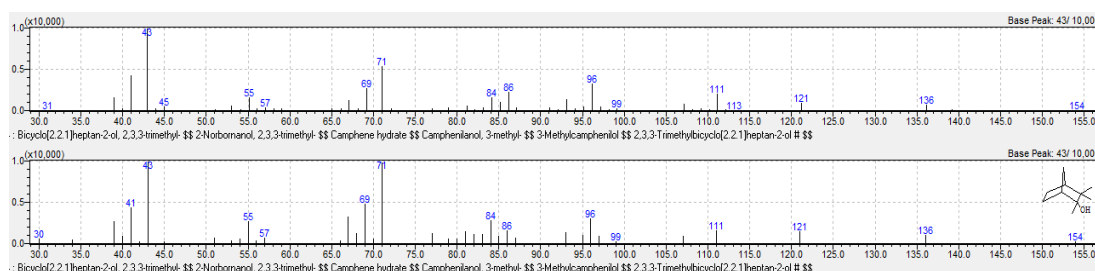
WIJAYATI, N.; PRANOWO, H. D.; TRIYONO, J. Study of homogeneous acid catalysis for the hydration of α -Pinene. **Prime Research on Medicine**, v. 2(5), p. 120-123, 2012.

YADAV, M. K.; PATIL, M. V.; JASRA, R. V. Acetoxylation and hydration of limonene and α -pinene using cation-exchanged zeolite beta. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 297, p. 101–109, 2009.

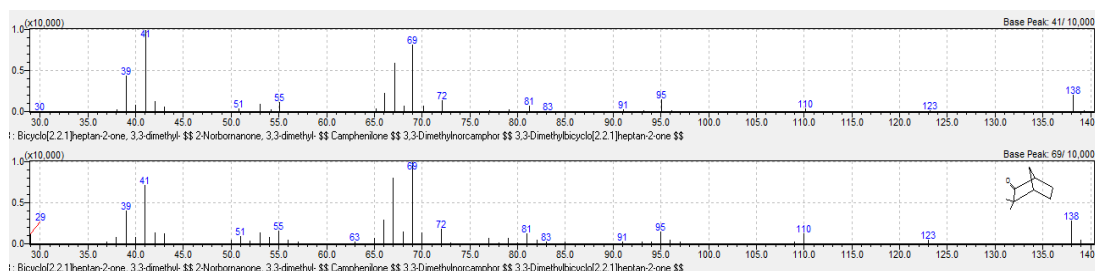
YUASSA, Y.; YUASSA, Y. A practical synthesis of d- α -terpineol via Markovnikov addition of d-limonene using trifluoroacetic acid. **Organic Process Research & Development**, v. 10, p. 1231-1232, 2006.

ZHANG, T.; LI, H. ZHANG, W.; TAMURA, K. Ternary (liquid + liquid) equilibria for β -citronellol in aqueous alcohol at different temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 53, p. 16–22, 2012.

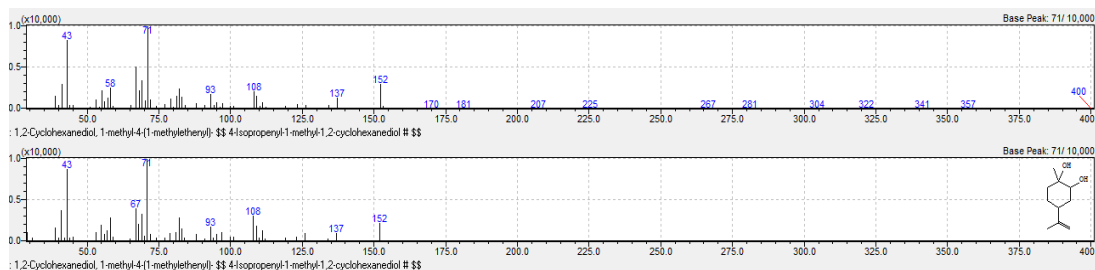
7. ANEXO



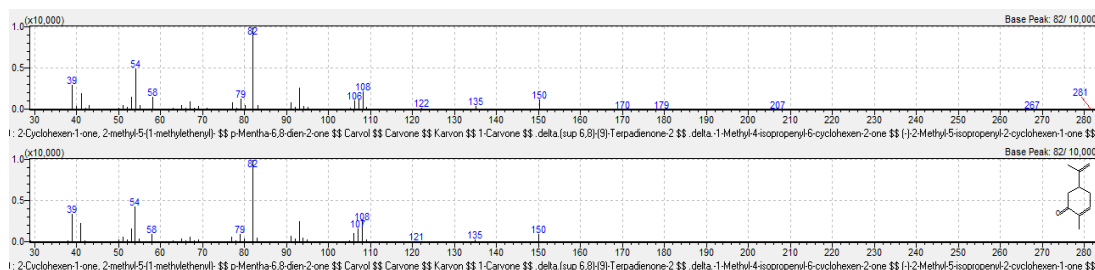
Anexo 1. Espectro de massas obtido para o produto oxidado do canfeno (Canfenilanol com 85% de similaridade)



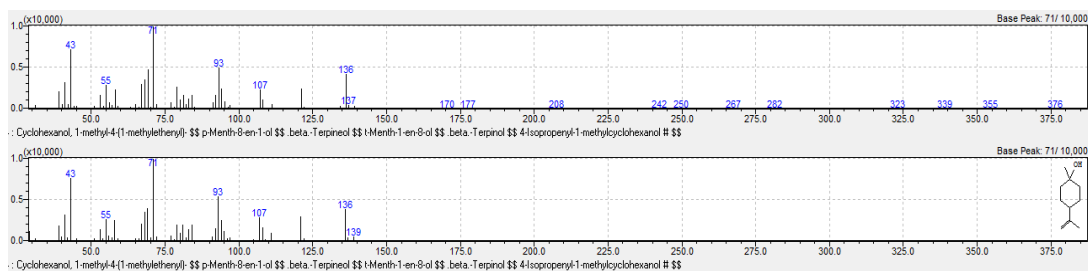
Anexo 2. Espectro de massas obtido para o produto oxidado do canfeno (Canfenilona com 89% de similaridade)



Anexo 3. Espectro de massas obtido para o produto oxidado do limoneno (Limoneno Glicol com 95% de similaridade)



Anexo 4. Espectro de massas obtido para o produto oxidado do limoneno (Carvona com 96% de similaridade)



Anexo 5. Espectro de massas obtido para o produto oxidado do limoneno (β -terpineol com 96% de similaridade)