

CASTELO BANDANE VILANCULO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE
HETEROPOLISSAIS LACUNARES E DOPADOS COM VANÁDIO EM REAÇÕES
DE OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS, SEUS ÁLCOOIS E ESTERIFICAÇÃO
OXIDATIVA DO BENZALDEÍDO**

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*.

Orientador: Márcio José da Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

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

T

V696s
2021
Vilanculo, Castelo Bandane, 1986-
Síntese, caracterização e avaliação catalítica de heteropolissais lacunares e dopados com vanádio em reações de oxidação de monoterpenos, seus álcoois e esterificação oxidativa do benzaldeído / Castelo Bandane Vilanculo. – Viçosa, MG, 2021.

1 tese eletrônica (246 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexos.

Orientador: Marcio José da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 210-235.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2021.145>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Oxidação. 2. Monoterpenos. 3. Álcoois terpênicos.
4. Heteropoliácidos. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 547.23

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto CRB6 2523

CASTELO BANDANE VILANCULO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE
HETEROPOLISSAIS LACUNARES E DOPADOS COM VANÁDIO EM REAÇÕES
DE OXIDAÇÃO DE MONOTERPENOS, SEUS ÁLCOOIS E ESTERIFICAÇÃO
OXIDATIVA DO BENZALDEÍDO**

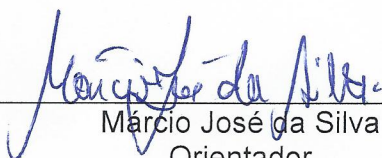
Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 18 de outubro de 2021.

Assentimento:



Castelo Bandane Vilanculo
Autor



Márcio José da Silva
Orientador

*Dedico esta tese à minha família, que
sempre me apoiou durante toda a minha
trajetória acadêmica.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pela saúde e pela energia proporcionada para a materialização do presente trabalho.

Ao meu orientador, Professor Dr. Márcio José da Silva, pela paciência, atenção, incentivo e pelos magníficos ensinamentos.

A todos colegas do laboratório de Catálise (LABCAT) da UFV, que sempre estiveram disponíveis para me apoiar, durante o meu trabalho experimental.

Aos meus pais Bandane Johane Vilanculo e Isabel Sendela Machabe, aos meus irmãos Zecarias Vilanculo, Fernando Vilanculo, Armindo Vilanculo, Graça Vilanculo e Elsa Vilanculo, que sempre me apoiaram em toda minha caminhada estudantil.

À Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química e ao Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea pela oportunidade concedida para realização da pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

Aos professores do Departamento de física Sukarno O. Ferreira e Renê C. da Silva, por terem facilitado a aquisição dos difratogramas de Raios – X e imagens de MEV-EDS.

Aos técnicos dos laboratórios Ricardo Natalino e Márcio Alvarenga por se mostrarem disponíveis para realização das análises

Enfim, a todos que direta ou indiretamente deram seu contributo para tornar possível a efetivação da presente pesquisa.

RESUMO

VILANCULO, Castelo Bandane, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2021. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica de heteropolissais lacunares e dopados com vanádio, em reações de oxidação de monoterpenos, seus álcoois e esterificação oxidativa do benzaldeído.** Orientador: Márcio José da Silva.

Monoterpenos e seus álcoois são matérias-primas abundantes, de origem vegetal, e de interesse para a síntese de produtos da química fina, como fragrâncias, fármacos e agroquímicos. Recentemente, por razões econômicas e ambientais, processos catalíticos têm sido desenvolvidos visando transformar esses recursos renováveis em produtos químicos de maior valor agregado. Neste trabalho, heteropolissais de Keggin lacunares e dopados com vanádio foram sintetizados e avaliados como catalisadores em reações de oxidação de monoterpenos e seus álcoois, por peróxido de hidrogênio, um oxidante que gera somente água como co-produto, em soluções de CH₃CN. Os procedimentos de síntese utilizados mostraram-se eficientes, sendo os catalisadores obtidos em rendimentos satisfatórios. Os sais lacunares foram obtidos a partir de diferentes heteropoliácidos de Keggin (HPAs) (H₃PW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀) e cloretos metálicos (Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺). Os sais fosfomolibdatos dopados com vanádio foram sintetizados a partir de vários precursores: MoO₃, V₂O₅, H₃PO₄, Na₂CO₃, Na₂HPO₄, H₂SO₄, Na₂MoO₄.2H₂O e NaVO₃. Todos os sais sintetizados foram caracterizados por análises de espectroscopia no infravermelho, na região do ultravioleta-visível, de espectroscopia dispersiva e microscopia eletrônica de varredura, análises térmicas, de área superficial e porosimetria, difração de raios-X, e titulação potenciométrica. A atividade catalítica dos sais do HPAs foi avaliada antes e após modificações na sua estrutura, como a criação de uma lacuna no heteropoliânion de Keggin. Estes catalisadores foram avaliados em diferentes reações de oxidação. Para os sais do H₃PMo₁₂O₄₀, foi avaliado também o efeito da inserção de vanádio, em reações de oxidação dos substratos terpênicos. Dentre os catalisadores lacunares avaliados, o Na₇PW₁₁O₃₉ foi o mais ativo e seletivo, nas seguintes reações; (i) oxidação do canfeno para aldeído e ácido canfenílico; (ii) epoxidação e ciclização oxidativa do linalol, que gerou seletivamente dois raros derivados com anéis furânicos

e pirânicos, e (iii) oxidação e epoxidação do nerol. Embora solúvel, o catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ foi reutilizado sem perda significativa da atividade. Vários destes produtos além de propriedades olfativas atrativas são também intermediários de sínteses. Enquanto a oxidação do canfeno ocorreu a 333 K, nerol e linalol foram eficientemente oxidados a temperatura ambiente. Dentre os sais dopados com vanádio, o $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ mostrou-se ativo e seletivo na oxidação do nerol para neraldeído, mono e diepóxido, sendo o epóxido o produto majoritário. Este sal também mostrou uma excelente atividade catalítica na esterificação oxidativa do benzaldeído em soluções alcoólicas, uma outra reação alvo, sendo o benzoato de etila o produto principal, benzil acetal e ácido benzóico os produtos secundários. Dentre os heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, o ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) foi quem se mostrou o mais ativo e seletivo catalisador, convertendo o nerol em neraldeído, mono e diepóxido, sendo o epóxido o produto majoritário.

Palavras-chave: Monoterpenos. Álcoois terpênicos. Heteropoliácidos de Keggin. Oxidação.

ABSTRACT

VILANCULO, Castelo Bandane, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2021. **Synthesis, characterization and catalytic evaluation of lacunar and vanadium-doped heteropoly salts in oxidation of monoterpenes, their alcohols and benzaldehyde oxidative esterification.** Adviser: Márcio José da Silva.

Monoterpenes and their alcohols are abundant raw materials, of vegetal origin and attractive for the synthesis of fine chemical products, such as fragrances, drugs and agrochemicals. Recently, for economic and environmental reasons, catalytic processes have been developed aiming to transform these renewable resources into chemical products with greater added value. In this work, lacunar and vanadium-doped Keggin heteropoly salts were synthesized and evaluated as catalysts in the oxidation reactions of monoterpenes and their alcohols, by hydrogen peroxide, an oxidant that generates only water as a co-product, in CH_3CN solutions. The used synthesis procedures proved to be efficient, and the catalysts were obtained in satisfactory yields. Lacunar salts were obtained from different Keggin heteropoly acids (HPAs) ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) and with different cations (Na^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+). Vanadium-doped phosphomolybdic salts were synthesized from several precursors: MoO_3 , V_2O_5 , H_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NaVO_3 . All synthesized salts were characterized by infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, dispersive spectroscopy and scanning electron microscopy, thermal analysis, surface area and porosimetry, X-ray diffraction, and potentiometric titration. The catalytic activity of the HPAs salts was evaluated before and after modifications in its structure, such as the creation of a gap in the Keggin heteropoly anion. These catalysts were evaluated in different oxidation reactions. For the $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ salts, the effect of vanadium insertion in oxidation reactions of terpene substrates was also evaluated. Among the evaluated lacunar catalysts, $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ was the most active and selective, in the following reactions; (i) oxidation of camphene to aldehyde and camphenylic acid; (ii) epoxidation and oxidative cyclization of linalool, which selectively generated two rare derivatives with furanic and pyranic rings, and (iii) oxidation and epoxidation of nerol. Although soluble, the catalyst $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ was

reused without significant loss of activity. Several of these products, in addition to their attractive olfactory properties, are also synthesis intermediates. While the oxidation of camphene occurred at 333 K, nerol and linalool were efficiently oxidized at room temperature. Among the vanadium-doped salts, $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ was active and selective in the oxidation of nerol to neraldehyde, mono and diepoxide, with epoxide being the major product. This salt also showed excellent catalytic activity in the oxidative esterification of benzaldehyde in alcoholic solutions, another target reaction, being ethyl benzoate the main product, benzyl acetal and benzoic acid as the secondary products. Among the heteropoly acids, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, phosphomolybdic acid ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) was the most active and selective catalyst, converting nerol into neraldehyde, mono and diepoxide, with epoxide being the major product.

Keywords: Monoterpenes. Terpenic alcohols. Keggin heteropolyacids. Oxidation.

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

INTRODUÇÃO GERAL

Figura 1: Estruturas de alguns monoterpenos e álcoois alvo deste trabalho.....	30
Figura 2: Comparação entre a reação catalisada e não catalisada.....	32
Figura 3: Estrutura do ânion de Keggin.....	33
Figura 4: Formação de um POM mono-lacunar tipo Keggin	35
Esquema 1: Biossíntese de monoterpenos	28

CAPÍTULO I

Figura 1- 1: Espectros de IV-TF dos heteropoliácidos precursores, sais saturados e lacunares de sódio.	52
Figura 1- 2: Difractogramas de Raios-X dos precursores heteropoliácidos, sais saturados e lacunares de sódio.....	53
Figura 1- 3: Curvas TG-DSC das amostras dos precursores heteropoliácidos e catalisadores sais lacunares de sódio. A linha preta é a curva de TG e a azul é a curva DSC.....	55
Figura 1- 4: Curvas de titulação potenciométrica dos precursores heteropoliácidos e seus sais lacunares com n-butilamina.....	56
Figura 1- 5: Isotermas de adsorção e dessorção (a); volume e diâmetro dos poros (b) do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$	57
Figura 1- 6: EDS do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (a) e dos heteropolissais (b-f).	59
Figura 1- 7: Imagens MEV da superfície do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (a), $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (b), $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (c), $\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ (d) e $\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ (e).....	60
Figura 1- 8: Espectros de IV-TF / RTA do sal de sódio dopado com vanádio e sem vanádio e do ácido fosfomolibdico	62
Figura 1- 9: Espectro IV-TF / RTA dos fosfomolibdatos de sódio dopados com vanádio e sal sem vanádio	63
Figura 1- 10: Espectro IV-TF / RTA expandido do fosfomolibdato de sódio e fosfomolibdatos de sódio dopados com vanádio.....	64

Figura 1- 11: Espectros de IV-TF do ácido fosfomolibdico e fosfomolibdicos dopados com vanádio	65
Figura 1- 12: Difração de Raios-X do padrão ácido fosfomolibdico antes e depois de troca de prótons por sódio e dopagem com vanádio.....	65
Figura 1- 13: Difração de Raios-X dos sais fosfomolibdatos de sódio (mono, di-, ou tri)-substituídos com vanádio.....	67
Figura 1- 14. Difrátogramas de Raios-X do ácido fosfomolibdico e ácidos fosfomolibdicos dopados com vanádio.	67
Figura 1- 15: Curvas TG/DTG e DSC de $H_3PMo_{12}O_{40}$ (a), $Na_3PMo_{12}O_{40}$ (b), $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (c), $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ (d), $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (e), $Na_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (f), $H_6PMo_9V_3O_{40}$ (g) e $Na_6PMo_9V_3O_{40}$ (h).....	70
Figura 1- 16: Espectros UV-Vis dos catalisadores fosfomolibdicos dopados sem dopagem com vanádio.	73
Figura 1- 17: Curvas de titulação potenciométrica dos precursores heteropoliácidos e seus sais com n-butilamina.	74
Figura 1- 18: Propriedades estruturais dos heteropoliácidos e heteropolissais do tipo Keggin dopados com vanádio	77
Figura 1- 19: EDS do $H_3PMo_{12}O_{40}$ (a), $Na_3PMo_{12}O_{40}$, Heteropoliácidos e heteropolissais de sódio do tipo Keggin dopados com vanádio (c-g).....	79
Figura 1- 20: Imagens MEV da superfície do $H_3PMo_{12}O_{40}$ (a), $Na_3PMo_{12}O_{40}$ (b), $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (c), $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ (d), $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (e), $Na_5PMo_{10}V_2O_{40}$ (f), $H_6PMo_9V_3O_{40}$ (g) e $Na_6PMo_9V_3O_{40}$ (h).	81
Esquema 1- 1: Síntese do catalisador lacunar fosfotungstato de sódio	46
Esquema 1- 2: Síntese de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ e $Na_4PMo_{11}VO_{40}$	47
Esquema 1- 3: Síntese de $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ e $Na_5PMo_{10}V_2O_{40}$	48
Esquema 1- 4: Síntese de $H_6PMo_9V_3O_{40}$ e $Na_6PMo_9V_3O_{40}$	49
Esquema 1- 5: Sequência de eventos térmicos proposta como base para perda de peso	68

CAPÍTULO II

Figura 2- 1: Sistema geral utilizado nas reações de oxidação dos substratos	93
--	----

Figura 2- 2: Cromatograma de uma das alíquotas da reação de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio, na presença do catalisador Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	98
Figura 2- 3: Curvas cinéticas das reações de oxidação do canfeno por H ₂ O ₂ , catalisadas por heteropolissais lacunares de Keggin	99
Figura 2- 4: Efeito da natureza do cátion dos catalisadores fosfotungstatos lacunares, na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio	101
Figura 2- 5: Efeito da estequiometria dos reagentes nas curvas cinéticas (a) e conversão e seletividade (b) na oxidação do canfeno por H ₂ O ₂ catalisada pelo Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	103
Figura 2- 6: Variação temporal da seletividade do aldeído canfenílico x ácido canfenílico na oxidação do canfeno por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	105
Figura 2- 7: Espectros no IV das amostras de: H ₂ O ₂ (aq), Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉ , Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉ + H ₂ O e Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉ + H ₂ O ₂	106
Figura 2- 8: Efeito da concentração do Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉ nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do canfeno por H ₂ O ₂	107
Figura 2- 9: Efeito da temperatura nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do canfeno H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	109
Figura 2- 10: Recuperação e reuso do catalisador Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉ na reação de oxidação do canfeno por H ₂ O ₂	111
Figura 2- 11: Espectro de IV da amostra de Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉ fresco e após a primeira reutilização.	111
Figura 2- 12: Estrutura do aldeído canfenílico.....	112
Figura 2- 13: Espectro no infravermelho do aldeído canfenílico.....	113
Figura 2- 14: Espectro de RMN de ¹ H do canfenil aldeído (CDCl ₃ , 600 MHz)	114
Figura 2- 15: Espectro de RMN de ¹³ C canfenil aldeído (CDCl ₃ , 150,0 MHz).	115
Figura 2- 16: Espectro de massas do aldeído canfenílico (IE, 70 eV).....	116
Figura 2- 17: Estrutura do ácido canfenílico	116
Figura 2- 18: Espectro no infravermelho do ácido canfenílico.....	117
Figura 2- 19: Espectro de RMN de ¹ H do ácido canfenílico (CDCl ₃ , 600 MHz).....	118
Figura 2- 20: Espectro de RMN de ¹³ C do ácido canfenílico (CDCl ₃ , 150,0 MHz)..	119
Figura 2- 21: Espectro de massas do ácido canfenílico (IE, eV).....	120
Figura 2- 22: Perfil do cromatograma CG-DIC de uma das alíquotas da reação de oxidação do linalol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	121

Figura 2- 23: Efeito da natureza do catalisador nas curvas cinéticas (a) gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do linalol por H ₂ O ₂	122
Figura 2- 24: Efeito da estequiometria dos reagentes nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na reação de oxidação do linalol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	124
Figura 2- 25: Efeito da concentração do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do linalol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	127
Figura 2- 26: Efeito da temperatura na nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do linalol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	129
Figura 2- 27: Álcoois terpênicos avaliados como substratos nas reações de oxidação por peróxido de hidrogênio.....	131
Figura 2- 28: Efeito dos substratos nas curvas cinéticas da reação de oxidação por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	131
Figura 2- 29: Efeito da recuperação e reuso do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na reação de oxidação do linalol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	132
Figura 2- 30: Estrutura do 2-(5-methyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-yl) propan-2-ol) (2a)	133
Figura 2- 31: Espectro de RMN de ¹ H do produto 2a (CDCl ₃ , 600 MHz).	134
Figura 2- 32: Espectro de RMN de ¹³ C do produto 1a (CDCl ₃ , 150 MHz)	135
Figura 2- 33: Espectro DEPT de RMN ¹³ C do produto 1a (CDCl ₃ , 150,0 MHz).....	136
Figura 2- 34: Espectro de massas do 2- (5-metil-5-viniltetra-idrofurano-2-ilpropan-2-ol) 9IE, 70 eV)	137
Figura 2- 35: Estrutura do cis-2,2,6-trimetil-6-viniltetrahidro-2H-piran-3-ol (2b)	137
Figura 2- 36: Espectro de infravermelho do produto 2b	138
Figura 2- 37: Espectro de RMN de ¹ H do produto 2b (CDCl ₃ , 600 MHz)	139
Figura 2- 38: Espectro de RMN de ¹³ C do produto 2b (CDCl ₃ , 150,0 MHz)	140
Figura 2- 39: Espectro DEPT de RMN ¹³ C do produto 2b (CDCl ₃ , 150,0 MHz)	141
Figura 2- 40: Espectro de massas do 2,2,6-trimetil-6-viniltetrahidro-2H-piran-3-ol (IE, 70 eV).....	141
Figura 2- 41: Estrutura do diepóxido	142
Figura 2- 42: Espectro de massas do diepóxido (IE, 70 eV)	142

Figura 2- 43: Perfil do cromatograma CG-DIC de uma das alíquotas da reação de oxidação do nerol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	143
Figura 2- 44: Efeito da natureza do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H ₂ O ₂	144
Figura 2- 45: Efeito da estequiometria dos reagentes nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	148
Figura 2- 46: Efeito da concentração do Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉ nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H ₂ O ₂	150
Figura 2- 47: Efeito da temperatura nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	152
Figura 2- 48: Estruturas dos álcoois terpênicos avaliados nas reações de oxidação por H ₂ O ₂ catalisadas por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	154
Figura 2- 49: Efeito dos substratos terpênicos nas reações de oxidação por H ₂ O ₂ catalisadas por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	154
Figura 2- 50: Efeito da recuperação e reuso do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da seletividade (b) na reação de oxidação do nerol por H ₂ O ₂	155
Figura 2- 51: Estrutura do neraldeído (3a)	156
Figura 2- 52: Espectro de massas do produto (3a) (IE, eV)	156
Figura 2- 53: Estrutura do Epoxi-nerol (3b).....	157
Figura 2- 54: Espectro de massas do produto (3b) (IE, eV).....	157
Figura 2- 55: Estrutura do diepóxido (3c).....	157
Figura 2- 56: Espectro de massas do produto (3c) (IE, eV)	158
Figura 2- 57: Efeito da natureza do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H ₂ O ₂	159
Figura 2- 58: Efeito do catalisador na conversão e seletividade ao longo do tempo na oxidação do nerol por H ₂ O ₂	162
Figura 2- 59: Efeito da concentração do vanádio na estrutura do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H ₂ O ₂	163
Figura 2- 60: Efeito da dopagem por vanádio na conversão e seletividade da reação ao longo do tempo na oxidação do nerol por H ₂ O ₂ catalisada por Na _{3+n} PMo ₁₁ V _n O ₄₀	165

Figura 2- 61: Efeito da concentração do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2	169
Figura 2- 62: Variação da conversão e seletividade da reação ao longo do tempo na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	171
Figura 2- 63: Efeito da estequiometria dos reagentes nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	172
Figura 2- 64: Efeito da estequiometria dos reagentes na conversão e seletividade da reação ao longo do tempo na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	173
Figura 2- 65: Influência da temperatura nas curvas cinéticas (a), conversão e seletividade dos produtos após 8 h (b) na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	175
Figura 2- 66: Efeito da temperatura na conversão e seletividade da reação ao longo do tempo na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	177
Figura 2- 67: Efeito dos álcoois terpênicos nas reações de oxidação por H_2O_2 catalisadas por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	178
Figura 2- 68: Efeito da natureza do catalisador ácido de Brønsted nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2	180
Figura 2- 69: Efeito da natureza do catalisador na conversão e seletividade dos produtos na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio ao longo do tempo.	182
Figura 2- 70: Intermediários na epoxidação álcoois alílicos catalisada por metal	183
Figura 2- 71: Epoxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: (a) curvas cinéticas e (b) seletividade dos produtos	186
Figura 2- 72: Efeito da concentração do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2	187
Figura 2- 73: Efeito da concentração do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ na conversão e seletividade dos produtos na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio ao longo do tempo.	189
Figura 2- 74: Efeito da temperatura nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	190
Figura 2- 75: Efeito da temperatura na conversão e seletividade dos produtos na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio em função do tempo.	192

Figura 2- 76: Perfil do cromatograma CG-DIC de uma das alíquotas da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído por H ₂ O ₂ , em etanol, catalisada por Na ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	193
Figura 2- 77: Efeito da natureza do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na esterificação oxidativa do benzaldéido por H ₂ O ₂ ..	195
Figura 2- 78: Efeito da concentração do Na ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do benzaldeído por H ₂ O ₂	200
Figura 2- 79: Efeito da estequiometria dos reagentes nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na esterificação oxidativa do benzaldeído por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	203
Figura 2- 80: Efeito da temperatura nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na esterificação oxidativa do benzaldeído por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	205
Figura 2- 81: Efeito do álcool nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na esterificação oxidativa do benzaldeído por H ₂ O ₂ catalisada por Na ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	207
Esquema 2- 1: Transformação de álcoois terpênicos do tipo 1 em derivados de tetraidrofurano e tetraidropirano 2 e 3, respectivamente	89
Esquema 2- 2: Oxidação do canfeno por H ₂ O ₂ , na presença do catalisador Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉ em CH ₃ CN	98
Esquema 2- 3: Caminho reacional para a oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	105
Esquema 2- 4: Oxidação do linalol por H ₂ O ₂ catalisada pelo Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	122
Esquema 2- 5: Proposta do caminho reacional para a oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	125
Esquema 2- 6: Possível mecanismo reacional para a formação dos óxidos de linalol 2a e 2b	126
Esquema 2- 7: Oxidação do nerol por H ₂ O ₂ na presença do catalisador Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉ em CH ₃ CN.....	146
Esquema 2- 8: Proposta do caminho para a oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	146

Esquema 2- 9: Oxidação do nerol por H_2O_2 na presença do fosfomolibdato como catalisador	160
Esquema 2- 10: Proposta do caminho reacional dos fosfomolibdatos de sódio dopados com vanádio na reação de epoxidação do nerol por peróxido de hidrogênio	166
Esquema 2- 11: Proposta do caminho reacional na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $Na_6PMo_9V_3O_{40}$	168
Esquema 2- 12: Oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por ácidos de Brønsted em soluções de CH_3CN	180
Esquema 2- 13: Caminho reacional na epoxidação do nerol por H_2O_2 assistida por hidroxila catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$	184
Esquema 2- 14: Epoxidação do nerol por H_2O_2 na presença dos íons H^+	186
Esquema 2- 15: Produtos da esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 , na presença do sal $Na_4PMo_{11}VO_{40}$	194
Esquema 2- 16: Proposta do mecanismo da reação de esterificação do ácido benzóico à benzoato de etila, promovida pela liberação de prótons pelo catalisador	198
Esquema 2- 17: Possível rota através da qual ocorre a reação de condensação do benzaldeído.....	199

LISTA DE TABELAS

INTRODUÇÃO GERAL

Tabela 1: Alguns monoterpenos, sua origem e aplicações	29
---	----

CAPÍTULO I

Tabela 1- 1: Número de moléculas de água medidas a partir das curvas termogravimétricas.....	71
---	----

Tabela 1- 2: Propriedades estruturais dos heteropolíácidos e heteropolissais do tipo Keggin dopados com vanádio.	75
--	----

CAPÍTULO II

Tabela 2- 1: Oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por heteropolissais lacunares de sódio	100
--	-----

Tabela 2- 2: Efeito da natureza do cátion dos catalisadores fosfotungstos lacunares na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio.....	102
---	-----

Tabela 2- 3: Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio, na presença do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$	104
---	-----

Tabela 2- 4: Efeito da concentração do catalisador na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$	108
---	-----

Tabela 2- 5: Efeito da temperatura na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$	110
---	-----

Tabela 2- 6: Oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por heteropolissais lacunares de sódio	123
--	-----

Tabela 2- 7: Efeito da estequiometria dos reagentes nas reações de oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$	125
--	-----

Tabela 2- 8: Efeito da concentração do catalisador nas reações de oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$	128
---	-----

Tabela 2- 9: Efeito da temperatura nas reações de oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$	130
---	-----

Tabela 2- 10: Efeito da natureza do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio.....	145
---	-----

Tabela 2- 11: Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$	149
Tabela 2- 12: Efeito da concentração do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$	151
Tabela 2- 13: Efeito da temperatura na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$	153
Tabela 2- 14: Efeito da natureza do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio.....	161
Tabela 2- 15: Efeito da concentração do vanádio na estrutura do catalisador, para a oxidação do nerol por H_2O_2	164
Tabela 2- 16: Efeito da concentração do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	170
Tabela 2- 17: Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	173
Tabela 2- 18: Efeito da temperatura na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	176
Tabela 2- 19: Efeito da natureza do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio.....	181
Tabela 2- 20: Efeito da concentração do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio.....	188
Tabela 2- 21: Efeito da temperatura na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	191
Tabela 2- 22: Efeito da natureza do catalisador na esterificação oxidativa do benzaldeído por peróxido de hidrogênio	196
Tabela 2- 23: Efeito da concentração do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ na esterificação oxidativa do benzaldeído por peróxido de hidrogênio	201
Tabela 2- 24: Efeito da estequiometria dos reagentes na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 na presença do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ como catalisador	204
Tabela 2- 25: Efeito da temperatura na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 na presença do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ como catalisador.....	206
Tabela 2- 26: Efeito do álcool na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 na presença do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ como catalisador.....	208

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Catal	Catalisador
CC	Cromatografia em coluna
CG	Cromatografia gasosa/cromatógrafo a gás
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
DR-X	Difração de Raios-X
EM	Espectrômetro de massas
DIC	Detector de ionização de chamas
eV	elétron volts
EXP	Experimento
HPAs	Heteropoliácidos
HPSs	Heteropolissais
HSiW	Ácido silicotúngstico
HPMo	Ácido fosfomolibdico
HPW	Ácido fosfotúngstico
IE	Impacto de elétrons
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
<i>J</i>	Constante de acoplamento
M	Multiplete
m/z	Razão massa/carga
POMs	Polioxometalatos
RMN de ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de Carbono 13
RMN de ¹ H	Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio
S	Simpleto
T	Triplete
d (RMN)	Deslocamento químico em relação a tetrametilsilano
U	Estiramento da ligação

SUMÁRIO

1. Introdução geral.....	27
1.1. Monoterpenos	27
1.2. Catálise na valorização de monoterpenos	30
1.3. Catálise por Polioxometalatos.....	33
1.4. Catálise por polioxometalatos lacunares	34
1.5. Catálise por polioxometalatos dopados com vanádio	35
CAPÍTULO I.....	37
Síntese e caracterização de heteropolissais lacunares, heteropoliácidos e heteropolissais do tipo Keggin dopados com vanádio.	37
RESUMO.....	38
ABSTRACT.....	40
1. Introdução	42
2. Objetivos	44
2.1. Objetivo geral.....	44
2.2. Objetivos específicos	44
3. Parte experimental.....	45
3.1. Reagentes.....	45
3.2. Síntese dos heteropolissais	45
<i>3.2.1. Síntese do sal lacunar fosfotungstato de sódio $Na_7PW_{11}O_{39}$</i>	<i>45</i>
<i>3.2.2. Síntese do sal saturado fosfotungstato de sódio ($Na_3PW_{12}O_{40}$).</i>	<i>46</i>
<i>3.2.3. Síntese do sal monolacunar silicotungstato de sódio ($Na_8SiW_{11}O_{39}$)</i>	<i>46</i>
<i>3.2.4. Síntese do $H_4PMo_{11}VO_{40}$ e $Na_4PMo_{11}VO_{40}$</i>	<i>47</i>
<i>3.2.5. Síntese do $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ e $Na_5PMo_{10}V_2O_{40}$</i>	<i>47</i>
<i>3.2.6. Síntese de $H_6PMo_9V_3O_{40}$ e $Na_6PMo_9V_3O_{40}$</i>	<i>48</i>
3.3. Técnicas de caracterização	49

3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/RTA)	49
3.3.2. Difração de Raios – X	49
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDS)	49
3.3.4. Análise termogravimétrica	50
3.3.5. Titulação potenciométrica	50
3.3.6. Análise da superfície específica e da estrutura dos poros	50
3.3.7. Análise por absorção molecular (UV-VIS)	51
4. Resultados e discussão	51
4.1. Heteropolissais lacunares de sódio e seus precursores heteropoliácidos	51
4.1.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	51
4.1.2. Análise dos padrões de difração de Raios-X em pó.	53
4.1.3. Análise térmica dos heteropolissais lacunares de sódio	54
4.1.4. Titulação potenciométrica	56
4.1.5. Análise da superfície específica e estrutura dos poros	57
4.1.6. Imagens MEV e EDS do precursor $H_3PW_{12}O_{40}$, seu sal saturado e lacunar e heteropolissais lacunares do $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$.	58
4.2. Caracterização dos catalisadores heteropoliácidos e heteropolissais dopados com vanádio	61
4.2.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	61
4.2.2. Análise dos padrões de difração de Raios-X em pó.	65
4.2.3. Análise térmica dos heteropoliácidos e sais dopados com vanádio.	68
4.2.4. Análise por espectroscopia no UV-Visível	72
4.2.5. Titulação potenciométrica	74
4.2.6. Análise da superfície específica e estrutura dos poros	75

4.2.7. <i>Imagens EDS e MEV do padrão ácido fosfomolibdico, fosfomolibdtado de sódio, precursores HPAs e seus sais do tipo kegglin dopados com vanádio</i>	77
5. Conclusões	82
ANEXOS	83
CAPÍTULO II	85
Reações de oxidação de terpenos e álcoois terpênicos por H₂O₂ catalisadas por heteropolíácidos, heteropolissais lacunares de sódio e heteropolissais de sódio dopados com vanádio.	85
RESUMO	86
ABSTRACT	87
1. Introdução	88
2. Objetivos	92
2.1. Objetivo geral	92
2.2. Objetivos específicos	92
3. Parte experimental	92
3.1. Síntese e caracterização dos catalisadores	92
3.2. Reagentes utilizados	92
3.3. Procedimento utilizado para as reações de oxidação de monoterpenos, álcoois terpênicos e esterificação oxidativa do benzaldeído	93
3.4. Equipamentos e técnicas utilizados nos testes catalíticos e caracterização dos produtos da oxidação dos substratos	94
3.4.1. <i>Cromatografia gasosa</i>	94
3.4.2. <i>Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas</i>	95
3.4.3. <i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C</i>	95
3.4.4. <i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de refletância total atenuada (IV-TF / RTA)</i>	95
3.5. Purificação e caracterização dos produtos de oxidação dos substratos terpênicos.	95

3.5.1. <i>Separação dos produtos de oxidação do canfeno (aldeído e ácido)</i>	95
3.5.2. <i>Separação dos produtos do linalol (óxidos de linalol)</i>	96
3.5.3. <i>Reciclo e reuso do catalisador</i>	96
3.6. Análises quantitativas	96
3.6.1. <i>Cálculo da porcentagem de conversão nas reações de oxidação de monoterpenos, álcoois terpênicos e esterificação oxidativa do benzaldeído</i>	96
4. Resultados e discussão	97
4.1. Reações de oxidação do canfeno por heteropolissais lacunares de Keggin	97
4.1.1. <i>Avaliação inicial dos heteropolissais lacunares de Keggin</i>	97
4.1.2. <i>Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio, na presença do catalisador Na₇PW₁₁O₃₉</i>	102
4.1.3. <i>Efeito da concentração do catalisador Na₇PW₁₁O₃₉ na oxidação do canfeno por H₂O₂</i>	106
4.1.4. <i>Efeito da temperatura na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por Na₇PW₁₁O₃₉</i>	108
4.1.5. <i>Reuso do catalisador</i>	110
4.1.6. <i>Caracterização dos produtos da oxidação do canfeno</i>	112
4.1.7. <i>Conclusões</i>	120
4.2. Reações de oxidação do linalol por heteropolissais lacunares de Keggin	121
4.2.1. <i>Avaliação dos heteropolissais lacunares de Keggin</i>	121
4.2.2. <i>Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada com Na₇PW₁₁O₃₉</i>	124
4.2.3. <i>Efeito da concentração do catalisador Na₇PW₁₁O₃₉ na oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio</i>	127
4.2.4. <i>Efeito da temperatura na oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por Na₇PW₁₁O₃₉</i>	128

4.2.5. <i>Oxidação de outros álcoois terpênicos por peróxido de hidrogênio catalisada por Na₇PW₁₁O₃₉</i>	130
4.2.6. <i>Reuso do catalisador</i>	132
4.2.7. <i>Caracterização dos produtos da oxidação do linalol</i>	133
4.2.8. <i>Conclusões</i>	142
4.3. Reações de oxidação do nerol por heteropolissais lacunares de Keggin	143
4.3.1. <i>Efeito da natureza do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio</i>	143
4.3.2. <i>Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por Na₇PW₁₁O₃₉</i>	147
4.3.3. <i>Efeito da concentração do catalisador nas reações de oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio.</i>	149
4.3.4. <i>Avaliação do efeito da temperatura na oxidação do nerol por H₂O₂ catalisada por Na₇PW₁₁O₃₉</i>	151
4.3.5. <i>Efeito dos substratos terpênicos na reação de oxidação por H₂O₂ catalisada por Na₇PW₁₁O₃₉</i>	153
4.3.6. <i>Reuso do catalisador</i>	155
4.3.7. <i>Espectros de massas dos principais produtos da reação de oxidação do nerol catalisada por Na₇PW₁₁O₃₉</i>	156
4.3.8. <i>Conclusões</i>	158
4.4. Reações de oxidação do nerol por heteropolissais dopados com vanádio.	159
4.4.1. <i>Avaliação da natureza do catalisador na oxidação do nerol por H₂O₂</i>	159
4.4.2. <i>Efeito do teor do vanádio na estrutura do catalisador</i>	162
4.4.3. <i>Discussão mecanística</i>	165
4.4.4. <i>Efeito da concentração do Na₄PMo₁₁VO₄₀ na oxidação do nerol por H₂O₂</i>	168
4.4.5. <i>Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por Na₄PMo₁₁VO₄₀</i>	171

4.4.6. Efeito da temperatura na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $Na_4PMo_{11}VO_{40}$	174
4.4.7. Efeito dos substratos terpênicos na reação de oxidação por H_2O_2 catalisada por $Na_4PMo_{11}VO_{40}$	177
4.4.8. Conclusões	179
4.5. Reações de oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por heteropoliácidos de Keggin	179
4.5.1. Efeito da natureza do catalisador ácido de Brønsted na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio	179
4.5.2. Discussão mecanística	183
4.5.3. Avaliação do efeito da concentração do catalisador na oxidação do nerol por H_2O_2	187
4.5.4. Avaliação do efeito da temperatura na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$	189
4.5.5. Conclusões	192
4.6. Reações de esterificação oxidativa do benzaldeído por heteropolissais dopados com vanádio.	193
4.6.1. Efeito da natureza do catalisador na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2	194
4.6.2. Discussão mecanística	197
4.6.3. Efeito da concentração do $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2	199
4.6.4. Efeito da estequiometria dos reagentes na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 na presença do $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ como catalisador	201
4.6.5. Avaliação do efeito da temperatura na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por $Na_4PMo_{11}VO_{40}$	204
4.6.6. Efeito do álcool na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por $Na_4PMo_{11}VO_{40}$	207
4.6.7. Conclusões	209

5. Referências	210
6. Conclusões gerais	236
PRODUÇÃO ACADÊMICA.....	239
1. Trabalhos aceitos em periódicos internacionais ao final do curso de doutorado.....	239
2. Trabalho submetido em congresso durante o doutorado	239
PRODUÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS DURANTE O CURSO DE DOUTORADO	240

1. Introdução geral

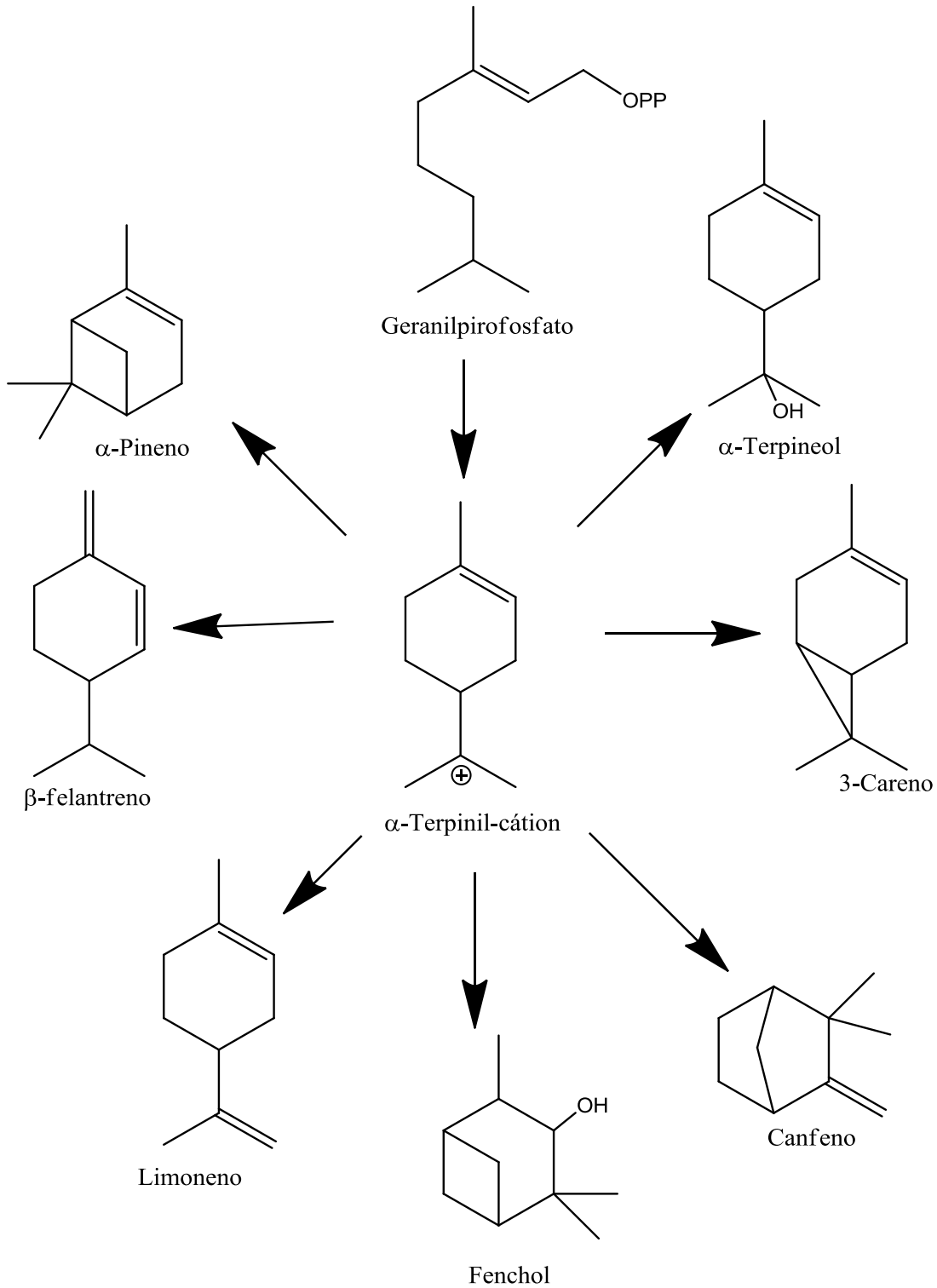
1.1. Monoterpenos

O termo terpeno costumava se referir a alguns hidrocarbonetos da terebintina, também chamados “Resina de pinheiros”. Esse termo é atualmente empregado para todos compostos naturais constituídos por unidades do isopreno (BREITMAIER *et al.*, 2006; JERKOVIC & KUS, 2014).

Os terpenos apresentam um esqueleto carbônico, cuja classificação depende do número de átomos de carbono. Eles podem ser classificados como monoterpenos (10 átomos de carbono), sesquiterpenos (15 átomos), diterpenos (20 átomos), triterpenos (30 átomos), tetraterpenos (40 átomos) e politerpenos (com mais de 40 átomos de carbono na sua estrutura) (DEGENHARDT *et al.*, 2009; BURGOS & SERRANILLOS, 2012; JERKOVIC & KUS, 2014).

Os monoterpenos são olefinas cíclicas ou acíclicas com 10 carbonos e encontram-se na natureza como substâncias naturais ou metabólitos secundários de origem vegetal. Em função do esqueleto carbônico, os monoterpenos podem se agrupar em acíclicos, monocíclicos e bicíclicos, podendo apresentar de 1-3 insaturações.

Eles são constituintes principais dos óleos essenciais, apresentando um odor característico e responsáveis pelo aroma, sendo importantes para a indústria de produção de fragrâncias (KUHN *et al.*, 2006; AGRAWAL *et al.*, 2013). Na natureza, a maioria dos monoterpenos é formada pelo arranjo do geranylpirofosfato acíclico.



Esquema 1: Biossíntese de monoterpenos (adaptado de MICHEL, 2012).

Os monoterpenos são precursores de vários produtos oxigenados usados nas indústrias de química fina, farmacêutica, alimentícia, de fragrâncias, sendo também

usados como intermediários para a síntese de moléculas quirais (GUSEVSKAYA *et al.*, 1998; MONTEIRO & VELOSO, 2004).

Monoterpenos como α -pineno, 3-careno e limoneno têm alguns dos seus derivados oxigenados de especial interesse para a indústria de agroquímicos, devido a sua ação como feromônios (DA SILVA, 2004). Monoterpenos como o canfeno, um substrato alvo desse trabalho, é conhecido por suas propriedades bacteriostáticas e fungicidas. O óxido de canfeno é um precursor da síntese de sistemas compostos derivados do pirano (MAJEWSKI, 1992). Na Tabela 1, pode-se ver alguns terpenos comuns e suas respectivas fontes naturais (DA SILVA, 2004, MONTEIRO & VELOSO, 2004).

Tabela 1: Alguns monoterpenos, sua origem e aplicações

Compostos monoterpênicos	Fonte natural	Aplicação
Canfeno	Óleo de alecrim	Fungicida
α -pineno	Óleo de terebintina	Aroma de pinho
β -pineno	Óleo de Pinus	Aroma de pinho
Mentol	Hortelã-Pimenta	Aromatizante refrescante
Citronelal	<i>Andropogon nardus</i>	Repelente de mosquitos

Algumas estruturas de monoterpenos e álcoois terpênicos usados neste trabalho são apresentadas a seguir:

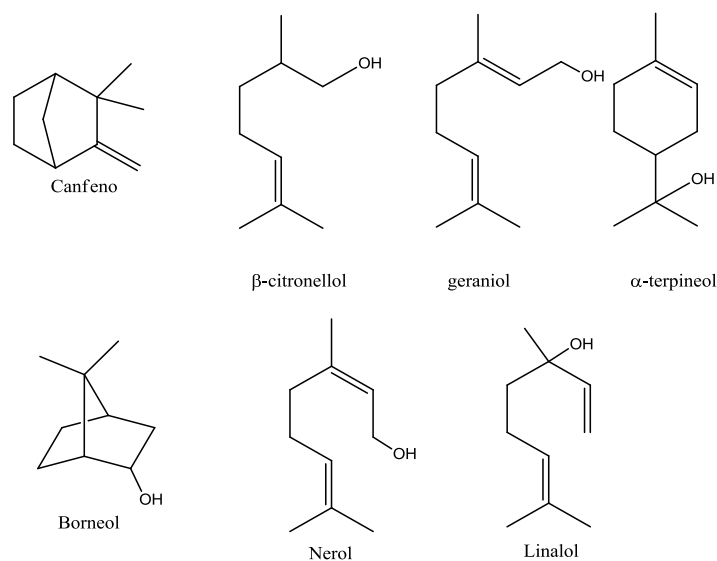


Figura 1: Estruturas de alguns monoterpenos e álcoois alvo deste trabalho

Apesar de sua origem natural, a produção sintética destes compostos e seus derivados oxigenados é de suma importância, devido a sua baixa concentração desses constituintes em óleos essenciais. Várias indústrias têm valorizado a produção de derivados desses compostos, devido ao valor para a indústria de fármacos, defensivos agrícolas, cosméticos e aromas (GALLEZOT, 2007, GONÇALVES, 2006). A maioria dos processos de oxidação destes compostos ainda usa oxidantes metálicos estequiométricos, sendo, portanto, pouco efetivo e muito poluente. (DA SILVA, 2004).

A utilização de catalisadores, sobretudo os que apresentam metais de transição na sua estrutura pode tornar mais seletivo e menos poluentes estes processos, reduzindo seu impacto ambiental e utilizando mais racionalmente a matéria prima (GUVESKAYA, 2003; DA SILVA, 2004).

1.2. Catálise na valorização de monoterpenos

O fim do século passado e início deste, são reconhecidos mundialmente por um avanço e crescimento tecnológicos bastante rápidos. O desenvolvimento tecnológico é motivado por preocupações ambientais, busca incessante pelas tecnologias sustentáveis e de baixo custo energético, cuja finalidade é garantir a sobrevivência e o bem-estar no mundo moderno. Uma das iniciativas que o setor da indústria química tem adotado, visando minimizar a geração de resíduos e efluentes é usar a catálise em processos industriais (DA SILVA *et al.*, 2016; DA SILVA *et al.*, 2018; VIANA *et al.*, 2018).

A chamada “Química Verde” busca tornar os processos de transformação de matéria prima mais limpos, usando reagentes não tóxicos, de modo a gerar menores quantidades de resíduos e reduzir seu impacto ambiental.

A ciência catálise dedica-se puramente ao estudo da velocidade das reações químicas e dos fatores que afetam essa velocidade. O catalisador é uma substância que se adiciona ao sistema reacional e que altera a velocidade da reação química, até que esta atinja o equilíbrio químico (ASTRUC, 2007; BERNARDO-GUSMÃO *et al.*, 2017). Não obstante, o catalisador não afeta a energia de Gibbs da reação global, $\Delta_r G^\ominus$, uma vez que esta é uma função de estado. Pelo fato de apresentar um efeito puramente cinético, o mesmo torna possíveis as reações termodinamicamente favoráveis, ou seja, as reações que são demasiadamente lentas e que não acontecem na ausência do catalisador (ORO & SOLA, 2000).

O catalisador acelera a reação química, sem que seja consumido ao final da reação. (NORSKOV *et al.*, 2014). Ele proporciona um caminho alternativo para a reação, com uma energia de ativação menor, permitindo que a reação catalítica se torne mais rápida e seletiva (ORO&SOLO, 2000; CHORKHENDORFF & NIEMANTSVERDIET, 2003).

A partir da Figura 3, percebe-se que a reação não catalisada (a) tem uma energia de Gibbs de ativação $\Delta^\ddagger G^\ominus$ maior do que a energia de qualquer etapa da reação catalisada (b). Observa-se também que a energia livre global $\Delta_r G^\ominus$ permanece inalterada de (a) para (b)

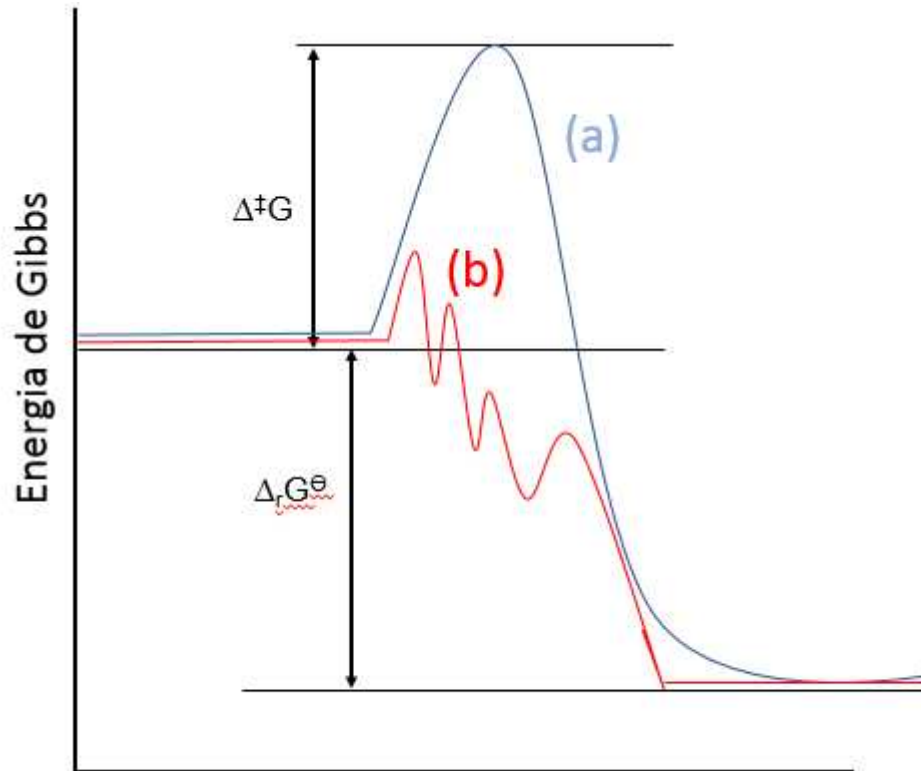


Figura 2: Comparação entre a reação catalisada e não catalisada (adaptado de SHRIVER & ATKINS, 2008)

Mais de 80 % dos produtos químicos industriais são obtidos cataliticamente. Um catalisador apresenta uma propriedade importante (atividade), que pode ser expressa de maneiras distintas (SHRIVER & ATKINS, 2008, NORSKOV *et al.*, 2014). O número de rotações (Turnover number-TON), expressa o número de mol de produtos obtidos por mol do catalisador e, proporciona uma medida da atividade do catalisador. A velocidade da ação catalítica pode ser expressa por frequência da rotação (turnover frequency-TOF), que é definida como a quantidade de mol do produto por unidade de tempo, dividida pela quantidade de mol do catalisador. Um catalisador eficiente apresenta tanto o TON e TOF altos (ORO & SOLO, 2000).

As reações catalíticas podem ser classificadas como homogêneas, quando os catalisadores estão na mesma fase que os reagentes, ou seja, o catalisador está presente como soluto em mistura de reação líquida, ou como heterogêneas, quando o catalisador encontra-se em fase diferente em relação aos reagentes, na forma de sólido, enquanto os reagentes estão em fase gasosa e ou líquida (SHRIVER & ATKINS, 2008).

1.3. Catálise por Polioxometalatos

O primeiro relato sobre polioxometalatos (POMs) aconteceu em 1826, quando Berzelius descreveu um “precipitado amarelo”, o 12-molibdofosfato de amônio, formado a partir da reação do molibdato de amônio com ácido fosfórico (MOFFAT, 2001). A partir de 1908, cerca de 750 compostos de polioxometalatos foram descritos e caracterizados por mais de 250 diferentes autores, embora suas estruturas ainda não tivessem sido descobertas (BAKER & GLICK, 1998).

Em 1933, Keggin elucidou corretamente a estrutura do $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ a partir da técnica de difração de Raios-X, tornando-se este o primeiro autor a descrever a estrutura dos POMs (BAKER & GLICK, 1998). Os POMs apresentam diversas estruturas, porém destacaremos somente a de Keggin.

Os POMs da série de Keggin têm recebido especial atenção devido à sua fácil síntese e a forte acidez de Brønsted, sendo assim, são amplamente utilizados em numerosas reações catalisadas por ácido (YADAV, 2005, MISONO, 2001; HABER *et al.*, 2003).

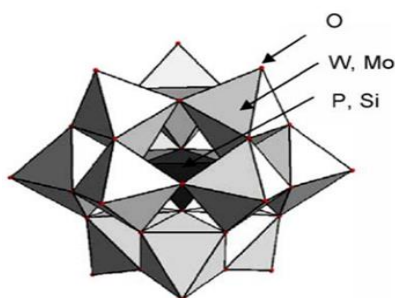


Figura 3: Estrutura do ânion de Keggin (adaptado de NARKHEDE *et al.*, 2015).

O ânion de Keggin apresenta um heteroátomo (P ou Si), ligado a 4 oxigênios, formando um tetraedro central. Este tetraedro é cercado por 12 octaedros MO_6 , ligados por partilha de vértices e arestas. Os 12 octaedros têm 4 grupos de 3 octaedros compartilhados, formando tríadas M_3O_{13} , os quais têm vértice comum de oxigênio ligado ao átomo central. (KOURASI *et al.*, 2014; NARKHEDE *et al.*, 2015). Além de exibirem uma forte acidez de Brønsted, adequada para reações orgânicas catalisadas por ácidos, POMS possuem também propriedades redox, que permitem um controle rápido e reversível do número de oxidação dos metais sob condições de reação brandas, sendo potenciais catalisadores para reações de oxidação de alcanos, compostos aromáticos, olefinas, e álcoois (FARSANI & YADOLLAHI, 2014; SONG *et al.*, 2016).

No entanto, o uso dos POMs, em especial na sua forma protônica (heteropoliácidos, HPAs), pode favorecer reações concorrentes catalisadas por ácido, como o rearranjo do esqueleto carbônico e a adição nucleofílica, que reduzem a seletividade dos produtos da oxidação de olefinas (DE MEIRELLES *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2018).

Para contornar as desvantagens acima citadas, uma abordagem que ainda é pouco explorada é a conversão de HPAs de Keggin em sais neutros, trocando seus prótons ácidos por cátions metálicos (KARCZ *et al.*, 2017; DA SILVA *et al.*, 2018).

1.4. Catálise por polioxometalatos lacunares

Outra forma de modificar as propriedades estruturais é criar lacunas no ânion do POM, levando à formação de um POM lacunar, que apresenta propriedades redox de extrema importância na área da catálise.

POMs lacunares pertencem à classe de ligantes inorgânicos, com propriedades especiais, como rigidez, estabilidade térmica e oxidativa. (BORRAS-ALMENAR *et al.*, 2003; NARKHEDE *et al.*, 2015). O tratamento controlado dos POMs com uma base, leva à formação de POMs lacunares, onde um ou mais átomos adenda (W, Mo, etc) podem ser removidos da estrutura, juntamente com os átomos de oxigênio (POPE, 1983). A remoção de uma ou duas unidades MO num POM saturado $[XMo^{VI}_{12}O_{40}]^{n-}$, leva à formação de POMs mono ou dilacunares, $[XMo^{VI}_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$ e $[XMo^{VI}_{10}O_{36}]^{(n+5)-}$, onde X é o heteroátomo e M é o átomo adenda.

Tipicamente, ao tratar o POM $[XMo^{VI}_{12}O_{40}]^n$ com uma base ($NaHCO_3$), num pH na faixa entre 4-5, ocorre a formação do POM monolacunar (Figura 5). Um pH acima de 6, causa a eliminação de duas unidades MO do $[XMo^{VI}_{12}O_{40}]^n$, levando à formação de um POM dilacunar (POPE, 1983; NARKHEDE *et al.*, 2015).

Dos vários POMs lacunares, o mono-lacunar do tipo Keggin destaca-se por ser o mais versátil em catálise, promovendo reações ácidas ou redox (CASTRO *et al.*, 1998; NARKHEDE *et al.*, 2015).

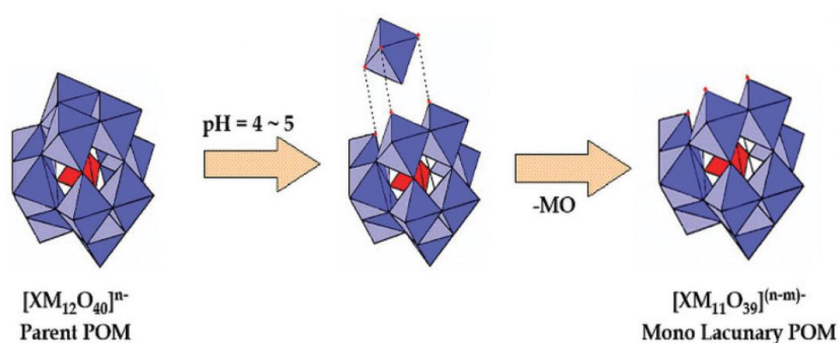


Figura 4: Formação de um POM mono-lacunar tipo Keggin (adaptado de NARKHEDE *et al.*, 2015)

1.5. Catálise por polioxometalatos dopados com vanádio

O desenvolvimento de catalisadores para oxidação seletiva e ambientalmente correta de compostos orgânicos é hoje um notável objetivo de pesquisa (BALULA *et al.*, 2013). HPAs e seus sais são amplamente utilizados como catalisadores homogêneos e heterogêneos (MEKKI-BERRADA *et al.*, 2013; HAIDER *et al.*, 2012; BOND *et al.*, 2012; SONG *et al.*, 2013; LOPEZ *et al.*, 2012). Suas propriedades ácidas e redox são muito importantes e podem ser facilmente ajustadas, mudando a quantidade de prótons por átomos metálicos na estrutura primária do ânion de Keggin. Além disso, a acidez desempenha um papel importante na ativação das ligações C-H, e as propriedades redox são responsáveis pelas reações de inserção de oxigênio necessárias para promover os produtos de oxidação (LIU *et al.*, 2001).

Além de reduzir a acidez, a substituição parcial ou completa dos prótons nos HPAs por metais de transição ou alcalinos é uma boa maneira de melhorar as propriedades texturais dos sólidos (CAVANI *et al.*, 1995; MIZUNO & YAHIRO, 1998; INUMARU & ITO, 1998; JING *et al.*, 2014; DA SILVA *et al.*, 2018).

Particularmente, cátions de raio iônico maior que 1,3 Ångstron tornam os HPAs sais insolúveis em solventes polares.

A inserção de vanádio no heteropoliânion de keggin produz um efeito significativo no aprimoramento do desempenho catalítico. Entre outros efeitos, a substituição de um átomo de Mo pelo átomo de V na estrutura primária do catalisador, acelera tanto as etapas de redução quanto de reoxidação, o que resulta em melhora na atividade e seletividade (JING *et al.*, 2014).

Até onde sabemos, o uso de polioxometalatos dopados com vanádio na sua estrutura, como catalisadores para as reações de oxidação de monoterpenos e álcoois terpênicos, ainda não foi relatada na literatura. Isso nos motivou a sintetizar e avaliar sua atividade catalítica, usando álcoois terpênicos como substratos. Detalhes sobre a síntese, caracterização e avaliação catalítica desses sais, serão discutidos no capítulo I.

CAPÍTULO I

Síntese e caracterização de heteropolissais lacunares, heteropoliácidos e heteropolissais do tipo Keggin dopados com vanádio.

RESUMO

Polioxometalatos (POMs) são clusters de óxidos de metais de transição amplamente utilizados como catalisadores devido as suas características versáteis, como estabilidade térmica, propriedades ácidas e redox. Entre uma variedade de POMs, os da série de Keggin têm recebido especial atenção devido à sua fácil síntese, e sua atividade em reações de catálise ácida ou redox, devido à suas propriedades de acidez de Lewis e Brønsted. Quando os heteropoliânions de Keggin estão protonados, eles são designados como heteropoliácidos (HPAs). No entanto, os HPAs são ácidos de Brønsted fortes, e quando usados em reações de oxidação, podem promover reações concorrentes como rearranjo do esqueleto carbônico e adição nucleofílica em olefinas, o que pode reduzir a seletividade dos produtos de oxidação. Uma opção para contornar essa desvantagem é converter HPAs de Keggin em sais neutros, trocando seus prótons ácidos por cátions metálicos. A remoção de uma unidade MO dos heteropoliânions (i.e., WO ou MoO) resulta em um catalisador sal lacunar, que pode ser mais ativo do que um precursor com o heteropoliânion original. Por outro lado, a introdução de vanádio (V) na estrutura do POM pode potencialmente aumentar sua atividade catalítica. Por exemplo, substituir um átomo de Mo por um de V na estrutura primária (ânion de Keggin) do catalisador pode acelerar tanto as etapas de redução quanto de reoxidação, o que pode melhorar sua atividade e seletividade. Neste capítulo, será descrita a síntese de três sais lacunares de sódio do tipo Keggin a partir dos três precursores HPAs. A seguir também serão descritas a síntese de derivados do ácido fosfomolibdico dopados com diferentes quantidades de vanádio, e também os sais de sódio destes ácidos dopados. Tipicamente, ao tratar-se o POM $[XMo^{VI}_{12}O_{40}]^{n-}$ com uma base ($NaHCO_3$), numa faixa de pH entre 4-5, forma-se o POM monolacunar. A síntese dos POMs dopados com 1, 2 ou três átomos de vanádio foi feita com base nos respectivos precursores H_3PO_4 , $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, MoO_3 e V_2O_5 . Estes catalisadores foram caracterizados por análises de espectroscopia no infravermelho, na região do ultravioleta-visível, de espectroscopia dispersiva, de microscopia eletrônica de varredura, análises térmicas, de área superficial e porosimetria, difração de raios-X, e titulação potenciométrica. A partir da caracterização desses catalisadores, foi possível concluir que a inserção dos cátions

metálicos e a criação de lacuna no heteropoliânion não afetam significativamente a estrutura de Keggin (primária) do material, embora essas modificações tenham alterado a estrutura secundária dos catalisadores. O desdobramento da banda de absorção de ligação P-O_a no número de onda 1080 cm⁻¹, que resultou em duas novas bandas (ca. 1020 e 1060 cm⁻¹) é uma garantia de que o heteropolissal lacunar foi formado. Este desdobramento foi atribuído à diminuição da simetria do grupo PO₄, resultante da remoção da unidade WO. Análises de espectroscopia dispersiva permitiram confirmar qualitativamente a composição dos catalisadores.

ABSTRACT

Polyoxometalates are clusters of transition metal oxides and are widely used as catalysts due to their versatile characteristics, such as thermal stability, acidic and redox properties. Among a variety of POMs, those of the Keggin series have received special attention due to their easy synthesis, and their activity in acid catalysis or redox reactions due to their Lewis and Brønsted acidity properties. When Keggin heteropolyanions are protonated, they are designated as heteropolyacids (HPAs). However, HPAs are strong Brønsted acids, and when used in oxidation reactions, they can promote competing reactions such as carbon skeleton rearrangement and nucleophilic addition to olefins, which can reduce the selectivity of the oxidation products. One option to circumvent this drawback is to convert Keggin HPAs into neutral salts, exchanging their acidic protons for metallic cations. The removal of an MO unit from the heteropolyanions (i.e., WO or MoO) results in a lacunar salt catalyst, which may be more active than a precursor with the original heteropolyanion. On the other hand, the introduction of vanadium (V) into the POM structure can potentially increase its catalytic activity. For example, replacing a Mo atom with a V atom in the primary structure (Keggin anion) of the catalyst can accelerate both the reduction and reoxidation steps, which can improve its activity and selectivity. In this chapter, the synthesis of three Keggin-type sodium lacunar salts from the three HPAs precursors will be described. The synthesis of phosphomolybdic acid derivatives doped with different amounts of Vanadium, as well as the sodium salts of these doped acids, will also be described below. Typically, by treating POM $[\text{XMo}^{\text{VI}}_{12} \text{O}_{40}]^n$ with a base (NaHCO_3), in a pH in the range of 4-5, monolacunar POM is formed. The synthesis of POMs doped with 1, 2 or three vanadium atoms was based on the respective precursors H_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MoO_3 and V_2O_5 . These catalysts were characterized by infrared spectroscopy, in the ultraviolet-visible region, dispersive spectroscopy, scanning electron microscopy, thermal analysis, surface area and porosimetry, X-ray diffraction, and potentiometric titration. From the characterization of these catalysts, it was possible to conclude that the insertion of metallic cations and the creation of a gap in the heteropolyanion do not significantly affect the Keggin (primary) structure of the material, although these modifications have altered the

secondary structure of the catalysts. The split of the P-O_a bond absorption band at the wave number 1080 cm⁻¹, which resulted in two new bands (ca. 1020 and 1060 cm⁻¹) is a guarantee that the lacunar heteropoly salt has been formed. This split was attributed to the decrease in the symmetry of the PO₄ group, resulting from the removal of the WO unit. Dispersive spectroscopy analyzes allowed to qualitatively confirm the composition of the catalysts.

1. Introdução

Dentre os diferentes catalisadores, os heteropoliácidos de Keggin (HPAs) pertencentes à classe dos polioxometalatos (POMs) são amplamente utilizados (OKUHARA *et al.*, 2001; KOZHEVNIKOV, 2002; HAIDER *et al.*, 2012; LOPEZ *et al.*, 2012; BOND *et al.*, 2012; LV *et al.*, 2013; MEKKI-BERRADA *et al.*, 2013; DA SILVA, 2016; DA SILVA *et al.*, 2016; CORONEL & DA SILVA, 2018).

HPAs são clusters bem definidos de metal-oxigênio, compostos de pontes de átomos de oxigênio que ligam átomos de metais de transição com alto estado de oxidação, como Vanádio, Molibdênio ou Tungstênio (KOZHEVNIKOV, 1995; CHEN *et al.*, 2018). Devido à sua acidez mais forte, HPAs, geralmente, exibem atividades catalíticas mais elevadas em comparação com catalisadores convencionais, como ácidos minerais, resinas de troca iônica, óxidos mistos, zeólitos, etc (KIM *et al.*, 2006; DA SILVA ROCHA *et al.*, 2010).

Embora desejável em processos ácidos, a alta acidez de Brønsted dos HPAs pode promover reações concorrentes, como rearranjo do esqueleto carbônico e adição nucleofílica em olefinas como os monoterpenos, reduzindo assim a seletividade dos produtos de oxidação (DE MEIRELES *et al.*, 2011; ZHENG *et al.*, 2018).

Uma qualidade essencial dos HPAs de Keggin consiste em sua estrutura facilmente ajustável, o que permite que suas propriedades como força ácida, porosidade e área superficial possam ser adequadamente ajustadas trocando seus prótons por cátions metálicos, tornando-os catalisadores eficientes em reações redox (DA SILVA *et al.*, 2017; KARCZ *et al.*, 2017; DA SILVA & DE OLIVEIRA., 2018; DA SILVA *et al.*, 2019; CHAVES *et al.*, 2019; VILANCULO *et al.*, 2019; VILANCULO & DA SILVA, 2020;).

A natureza do cátion altera as propriedades cristalográficas e eletrônicas, estabilidade térmica e a solubilidade dos polioxometalatos, o que melhora a sua atividade catalítica (PRADEEP *et al.*, 2010; YAN *et al.*, 2010; KOURASI *et al.*, 2014; CORONEL & DA SILVA, 2018).

Uma outra estratégia que ainda é pouco explorada, consiste na remoção de uma unidade MO dos heteropoliânions (i.e., WO ou MoO) resultando em um catalisador sal lacunar, que pode ser mais ativo do que o correspondente precursor

HPA (KAMATA *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2015, CORONEL & DA SILVA, 2018; DA SILVA *et al.*, 2018).

Polioxometalatos lacunares são uma subclasse importante de POMs, que podem ser facilmente sintetizados, removendo uma ou mais unidades MO da estrutura octaédrica do ânion de Keggin (i.e., $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$; $n = 3$ quando $X = \text{P}^{5+}$; $n = 4$ quando $X = \text{Si}^{4+}$), dando espécies mono ou dilacunares $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{m-}$ ($m = 7$ quando $X = \text{P}^{5+}$; $m = 8$ quando $X = \text{Si}^{4+}$) (LIU *et al.*, 2015; CORONEL & DA SILVA, 2018).

Geralmente, os prótons do precursor HPA são removidos durante a síntese de catalisadores sólidos lacunares através de um tratamento alcalino, que resulta em espécies mono ou dilacunares.

Uma segunda modificação possível é preencher a lacuna de sais de HPAs lacunares com cátions de metal de transição (DA SILVA *et al.*, 2018). Sais de ácido fosfotúngstico dopados com metal foram catalisadores eficazes nas reações de oxidação de álcoois benzílicos e terpênicos (BALULA *et al.*, 2013; CORONEL *et al.*, 2019; DA SILVA *et al.*, 2020).

Por outro lado, uma outra modificação que pode melhorar a atividade dos HPAs de Keggin é substituir um ou mais átomos de molibdênio pelo vanádio na estrutura primária dos catalisadores, o que pode tornar mais rápidas as etapas de oxidação-redução, melhorando sua atividade e seletividade nas reações de oxidação (KOZHEVNIKOV, 1997; LEE *et al.*, 2001; BARTEAUA *et al.*, 2006; MIZUNO & KAMATA, 2011; JING *et al.*, 2014; LANGESLAY *et al.*, 2019).

Diferentes catalisadores sólidos têm sido amplamente desenvolvidos para serem usados em reações de oxidação de álcoois terpênicos (DUSI *et al.*, 2000; DEVOS *et al.*, 2003;). Nióbio (BATALHA *et al.*, 2020), tungstênio (WANG & YAMAMOTO, 2014) titânio (KUMAR *et al.*, 1995) e óxidos metálicos mistos (SOMMA & STRUKUL, 2004; MARIN-ASTORGA *et al.*, 2012;) são apenas alguns exemplos de catalisadores usados em reações de oxidação e ou epoxidação de álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio.

Um catalisador monolacunar (PW_{11}M) e do *tipo sandwich* $\text{M}_4(\text{PW}_9)_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ e Fe^{III}) já foram utilizados na epoxidação de geraniol e limoneno (BALULA *et al.*, 2013); $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ na oxidação do borneol (DA SILVA *et al.*, 2018); $\text{Cs}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ na oxidação do nerol (BATALHA *et al.*, 2020).

Sais insolúveis de ácido fosfomolibdico dopado com vanádio (i.e., sais Cs^+ e NH_4^+) demonstraram ser ativos em reações como desidrogenação de propano, oxidação de hidrocarbonetos $\text{C}_2\text{-C}_4$, oxidação de metacroleína (MIZUNO & HAN, 1998; LINGAIAH *et al.*, 2006; TANGESTANINEJAD *et al.*, 2008; KANNO *et al.*, 2010; KHARAT *et al.*, 2011).

Os HPAs de vanádio-molibdênio têm sido usados como catalisadores de suporte sólido em sílica, peneiras moleculares (i.e., MCM-41, SBA-15) em reações de oxidação de metacroleína e hidrocarboneto (TSIGDINOS & HALLADA, 1968; CHEN *et al.*, 1993; ZHOU *et al.*, 2017)

Da mesma forma, os sais de sódio (i.e., $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) foram suportados em carbono ativo e usados em oxidações aeróbicas (VENKATESWARA *et al.*, 2009). Ácido como o $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ foi suportado em $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ tratado hidrotermicamente e usado com sucesso na oxidação de metacroleína em ácido metacrílico (OKUHARA *et al.*, 1996). Neste último trabalho, o $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ foi mais eficiente que o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou seu sal de Cs^+ .

Neste capítulo, será discutida a síntese e caracterização de HPSs saturados, lacunares, HPAs e HPSs dopados com vanádio, assim como sua avaliação em reações de oxidação de monoterpenos e álcoois terpênicos.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

- Sintetizar heteropolissais lacunares de sódio, sais dopados com vanádio e avaliar o efeito da criação da lacuna e inserção do vanádio na estrutura.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar heteropolissais lacunares $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ e $\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ a partir dos heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (ácido fosfotúngstico) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (ácido fosfomolibdico);
- Caracterizar os heteropolissais lacunares $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ e $\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ por análises de espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X, titulação

potenciométrica, análises de adsorção / dessorção de nitrogénio, espectroscopia de raios-x de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura e análises termogravimétricas;

- Sintetizar heteropolissal lacunar $\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ a partir de Na_2WO_4 , Na_2SiO_3 , HCl e NaHCO_3 como precursores;
- Caracterizar segundo as técnicas já mencionadas o heteropolissal lacunar $\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$;
- Sintetizar fosfomolibdatos de sódio dopados com vanádio ($\text{Na}_{(3+n)}\text{PMo}_{(12-n)}\text{V}_n\text{O}_{40}$; $n = 1, 2$ ou 3) a partir de MoO_3 , V_2O_5 , H_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NaVO_3 como precursores;
- Caracterizar os diferentes heteropoliácidos e heteropolissais dopados com vanádio segundo as técnicas já mencionadas.

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes foram de grau de pureza analítico, adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem o tratamento prévio. Foram usados os seguintes reagentes:

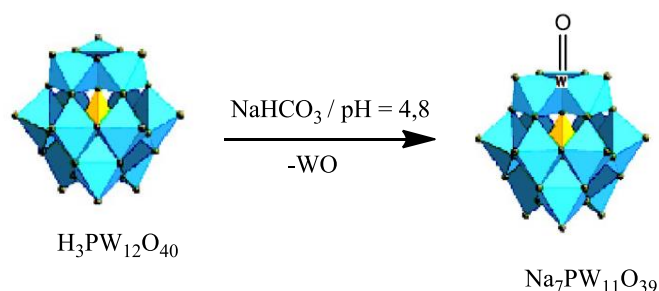
Na_2SiO_3 (99 %), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (99,9 %), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (99,9 %), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (99,9 %), V_2O_5 (99 %), MoO_3 (99.5 %), H_3PO_4 (85 %), NaVO_3 (98 %), Na_2MoO_4 (≥ 98 %) foram adquiridos na Sigma-Aldrich. Na_2CO_3 (99 %) e éter dietílico (99 %) foram adquiridos na Proquímicos. H_2SO_4 (95-98 %) e HCl (33 %) foram adquiridos na Dinâmica. NaHCO_3 (99 %) e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99 %) foram adquiridos na Vetec. Na_2HPO_4 foi adquirido pela Riedel de Hagen.

3.2. Síntese dos heteropolissais

3.2.1. Síntese do sal lacunar fosfotungstato de sódio $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

Os sais lacunares foram sintetizados como descrito na literatura (RANA & PARIDA, 2012). Primeiramente, o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ca. 1,0 g) foi dissolvido em água (ca. 30 mL) com agitação magnética e aquecido à 333 K. O pH foi ajustado para 4,8 usando a solução aquosa de NaHCO_3 , que foi adicionada à solução quente (Esquema

1- 1). Assim, esse procedimento resulta na formação do heteropoliânion lacunar $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$.



Esquema 1- 1: Síntese do catalisador lacunar fosfotungstato de sódio (adaptado de RANA & PARIDA, 2012)

A solução foi agitada magneticamente durante 3 h e à 333 K, mantendo constante o valor de pH (ca. 4,8). Finalmente, o sal $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ foi obtido por evaporação do solvente e recristalização, seguido da secagem à 373 K / 5 h. Um procedimento similar foi usado para sintetizar os sais de sódio do ácido fosfomolibdico e silicotúngstico, ajustando adequadamente o pH das soluções.

3.2.2. Síntese do sal saturado fosfotungstato de sódio ($\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$).

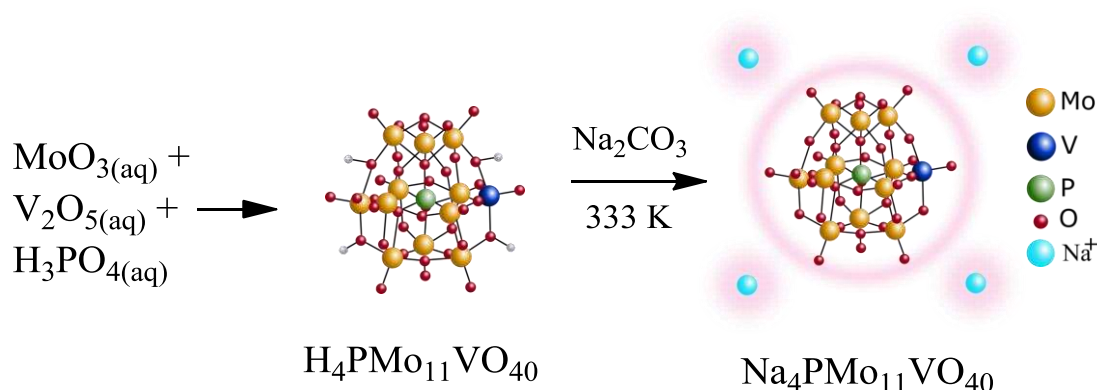
O sal foi sintetizado como descrito por TAYEBEE (2008). Tipicamente, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 mmol, 10 g) foi lentamente adicionado a 20 mL de água destilada e a mistura foi aquecida a 333 K e agitada magneticamente. Em seguida, adicionou-se o H_3PO_4 a 85 % (15 mmol, 1 mL) e HCl (100 mmol, 8 mL) e a mistura resultante foi agitada durante 1 h. O precipitado branco formado foi lavado com água e recristalizado duas vezes em água quente.

3.2.3. Síntese do sal monolacunar silicotungstato de sódio ($\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$)

O catalisador foi sintetizado como descrito na literatura (MA *et al.*, 2010). Na_2SiO_3 (1,1 g, 50 mmol) e Na_2WO_4 (182 g, 0,55 mol) foram dissolvidos separadamente em 100 mL de água. Sob agitação magnética, a solução de Na_2SiO_3 foi vertida na solução de Na_2WO_4 e a adição lenta de HCl (165 mL, 4 mol L^{-1}) resultou no ácido $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. A adição gota a gota da solução de NaHCO_3 converteu o $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ no sal lacunar (i.e $\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$) pelo ajuste do pH para 5,5. Este pH foi mantido durante 100 min. Posteriormente, o sal foi obtido após evaporar o solvente e recristalizar em água. A secagem foi à 373 K/ 5 h.

3.2.4. Síntese do $H_4PMo_{11}VO_{40}$ e $Na_4PMo_{11}VO_{40}$

O ácido $H_4PMo_{11}VO_{40}$ foi sintetizado de acordo com a literatura (JINNG *et al.*, 2014). Tipicamente, 15,8 g de MoO_3 e 0,9 g de V_2O_5 foram dissolvidos em 350 mL de água deionizada e aquecidos até à ebulição. Em seguida, foram adicionados 1,2 g de H_3PO_4 (85 %) (Esquema 1- 2). A mistura reacional foi mantida sob refluxo por mais 6 h. Uma solução límpida foi obtida após resfriamento à temperatura ambiente. O produto foi concentrado por evaporação do solvente e finalmente o sólido resultante foi recristalizado ($H_4PMo_{11}VO_{40}$).



Esquema 1- 2: Síntese de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ e $Na_4PMo_{11}VO_{40}$

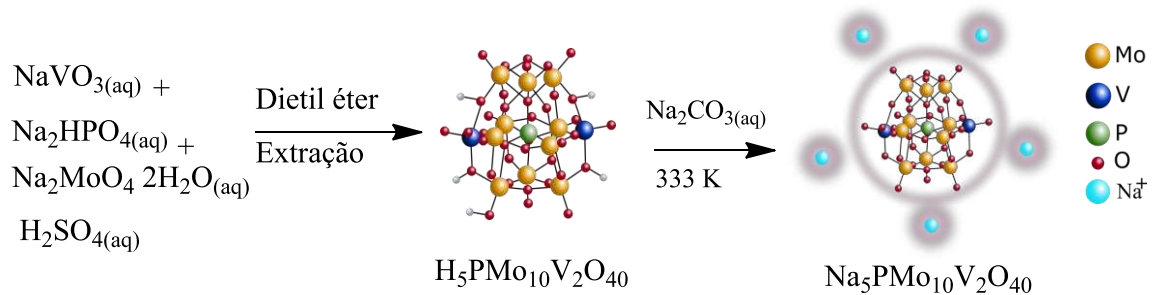
Para sintetizar o sal $Na_4PMo_{11}VO_{40}$, as soluções aquosas de Na_2CO_3 e $H_4PMo_{11}VO_{40}$ foram misturadas e aquecidas a 333 K / 3 horas. Finalmente, o sal $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ foi obtido por evaporação do solvente e recristalização em água, seguido de secagem subsequente a 373 K / 5 horas.

3.2.5. Síntese do $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ e $Na_5PMo_{10}V_2O_{40}$

Os catalisadores foram sintetizados de acordo com a literatura (TSIGDINOS G.A. & HALLADA, 1968; CASARINI *et al.*, 1993). Em primeiro lugar, uma solução aquosa (100 mL) contendo 7,1 g de Na_2HPO_4 foi adicionada a uma solução aquosa quente (100 mL) contendo 24,4 g de meta-vanadato de sódio.

Após a mistura resfriar à temperatura ambiente, 5 mL de H_2SO_4 concentrado foram adicionados lentamente e a solução desenvolveu cor vermelha. Em seguida adicionou-se 121 g de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ dissolvida em 200 mL de água. Quando a solução foi agitada vigorosamente, 85 mL de ácido sulfúrico foram adicionados

lentamente e a solução quente foi deixada esfriar até a temperatura ambiente. Após a solução ter sido resfriada, à temperatura ambiente, o HPA foi extraído em éter como heteropoli-eterato líquido. O ácido molibdovanadofosfórico foi cristalizado a partir desta solução por secagem em um fluxo de ar. O sólido resultante foi seco na mufla a 373 K / 5 horas (Esquema 1- 3)

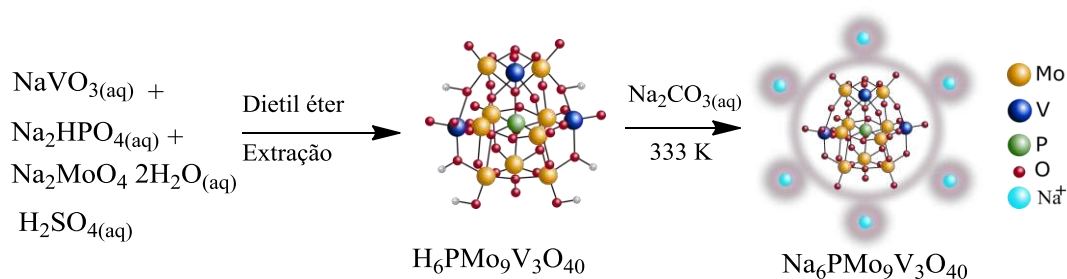


Esquema 1- 3: Síntese de $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ e $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$

Finalmente, para sintetizar o sal $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, as soluções aquosas de Na_2CO_3 e $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ foram misturadas e aquecidas a 333 K / 3 horas. O sal $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ foi obtido por evaporação do solvente e recristalização em água, seguida de secagem subsequente a 373 K / 5 horas.

3.2.6. Síntese de $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ e $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$

7,1 g de Na_2HPO_4 , foram dissolvidos em 50 mL de água e misturados com 36,6 g de metavanadato de sódio previamente dissolvido por aquecimento em 200 mL de água. Após a adição de 5 mL de H_2SO_4 concentrado à mistura resfriada, esta apresentou cor vermelha cereja. Esta solução foi misturada com 54,5 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 150 mL de água e, em seguida, enquanto era agitada vigorosamente, 85 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados lentamente. A solução quente foi deixada arrefecer até à temperatura ambiente. O ácido livre foi extraído com 400 mL de éter etílico, sendo o heteropoli eterato a camada do meio. O eterato foi liberado do éter quando uma corrente de ar foi passada pela solução. O sólido vermelho restante foi dissolvido em 40 mL de água e seco até à formação dos cristais vermelhos (TSIGDINOS G.A. & HALLADA, 1968).



Esquema 1- 4: Síntese de $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ e $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$

Para sintetizar $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ o mesmo procedimento para outros sais de sódio foi aplicado.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/RTA)

Espectros obtidos na região do infravermelho por transformada de Fourier, acoplada à técnica de reflectância total atenuada (IV-TF/RTA) dos heteropolissais, foram obtidos no laboratório da espectroscopia do IV do Departamento de Química. Os mesmos foram medidos na faixa de 4000 a 200 cm^{-1} em espectrômetro Varian 660-IR. Para a melhor observação das bandas de impressão digital do ânion de Keggin, foi expandida a região entre 1700 e 400 cm^{-1} .

3.3.2. Difração de Raios – X

Medidas de difração de raios-x fornecem informações sobre a estrutura secundária dos heteropolissais sintetizados. Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Difrações de raios-X do departamento de Física da UFV, no aparelho Bruker D8 Discover, com radiação de Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e filtro de Ni. A potência do tubo foi de 40 kV e a amperagem de 40 mA . O ângulo 2θ variou de 5 a 80° com a velocidade de varredura de $0,3^\circ / \text{min}$.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDS)

Para a caracterização da superfície dos heteropolissais sintetizados, seções finas foram selecionadas e metalizadas com carbono para análise com um

microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDS) usando um JEOL JSM 6010LA SEM.

3.3.4. *Análise termogravimétrica*

As análises termogravimétricas foram realizadas num equipamento *Simultaneous Thermal Analyzer* (STA) 6000 da Perkin Elmer, do Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea do DEQ. Amostras de 10-50 mg foram aquecidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de nitrogênio. As temperaturas dos termogramas foram registradas a cada variação de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, numa faixa de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. A técnica permite verificar a perda de massa em diferentes temperaturas e verificar o grau de hidratação dos catalisadores.

3.3.5. *Titulação potenciométrica*

A titulação potenciométrica foi usada para avaliar a força ácida dos heteropolissais lacunares e heteropolissais dopados com vanádio e dos seus precursores HPAs, segundo o método descrito na literatura por Pizzio *et al.* (2003). A variação do potencial do eletrodo de vidro foi medida com um potenciômetro (ou seja, Bel, modelo W3B). Tipicamente, uma solução contendo 50 mg da amostra foi dissolvida em CH_3CN (ca. 30 mL), agitada durante 3 h. A titulação consistiu na adição em porções de $100\text{ }\mu\text{L}$ da solução de *n*-butilamina (ca. $0,025\text{ mol. L}^{-1}$) em CH_3CN , medindo-se o potencial a cada porção adicionada. Com base na titulação potenciométrica foi possível estimar a força ácida dos heteropolicompostos. A titulação potenciométrica dos heteropolissais foi realizada no laboratório de catálise homogênea e heterogênea do Departamento de Química (DEQ) da UFV.

3.3.6. *Análise da superfície específica e da estrutura dos poros*

Os heteropolissais sintetizados neste trabalho foram caracterizados por fisissorção de N_2 a 77 K para determinação da área específica pelo método BET (BRUNAUER *et al.*, 1940). O diâmetro dos poros foi determinado pelo método BJH. Foi utilizado um aparelho volumétrico NOVA 1200e, analisador de área de superfície e tamanho de poro Quantachrome. Previamente, as amostras foram degaseificadas (150 mg de catalisador durante 5 h a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma pressão relativa na faixa de 0,01

a 1,00 (P/P₀). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea do DEQ.

3.3.7. Análise por absorção molecular (UV-VIS)

Os espectros de UV-Visível de soluções de acetonitrila contendo ácidos fosfomolibdicos dopados com vanádio ou seus sais em cubetas de quartzo foram obtidos à temperatura ambiente com um espectrofotômetro AJX-6100 PC micrométrico de feixe duplo, equipado com lâmpadas de tungstênio e deutério para fornecer comprimentos de onda visíveis e ultravioleta, respectivamente. Foram escolhidas soluções com concentração de 0,002 mol/L, por ser esta a concentração utilizada na maioria dos testes catalíticos.

4. Resultados e discussão

4.1. Heteropolissais lacunares de sódio e seus precursores heteropoliácidos

4.1.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A análise dos sais por IV-TF foi realizada para verificar se a estrutura do ânion de Keggin (i.e., estrutura primária) foi retida ou não depois da remoção de um átomo de tungstênio. Para fazer isso, os dados espectrais dos heteropolissais saturados e lacunares de Keggin foram registrados e comparados com seus ácidos precursores (Figura 1- 1).

As principais bandas de absorção do H₃PW₁₂O₄₀ foram observadas nos números de onda 1080, 980, 920 e 790 cm⁻¹, concordando com os dados da literatura (KHOLDEEVA *et al.*, 2004). Estas bandas foram atribuídas ao estiramento das ligações P-O_a, W-O_t, W-O_v-W e W-O_a-W. As bandas típicas de estiramento do sal de fosfotungstato de sódio saturado foram semelhantes ao padrão H₃PW₁₂O₄₀, significando que o sal foi sintetizado com sucesso. Os subscritos distinguem os átomos de oxigênio; O_a refere-se ao átomo de oxigênio ligado ao átomo de fósforo; O_v são átomos de oxigênio pertencentes às unidades octaédricas WO₆ que partilham vértices; O_a refere-se aos átomos de oxigênio nas arestas e, finalmente, os átomos O_t

são referentes ao oxigênio terminal conectado aos átomos de tungstênio (MOFFAT, 2001).

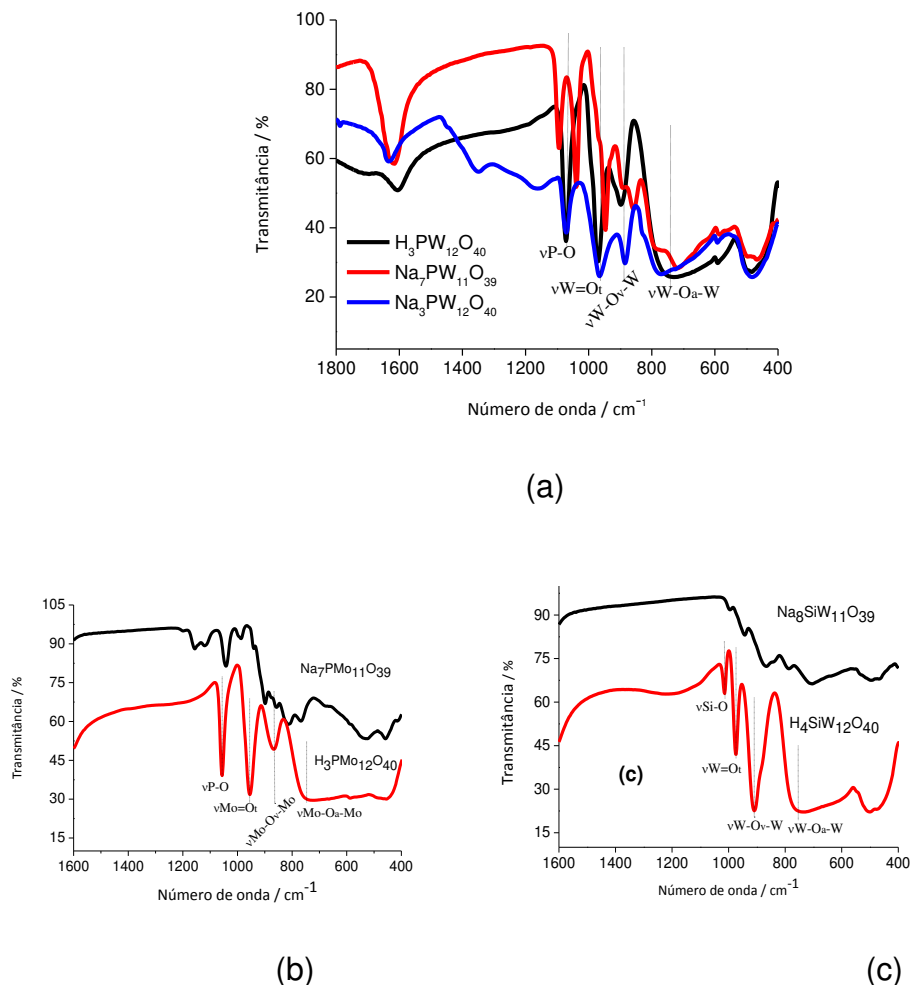


Figura 1- 1: Espectros de IV-TF dos heteropoliácidos precursores, sais saturados e lacunares de sódio.

O desdobramento da banda de absorção de ligação P-O_a no número de onda 1080 cm⁻¹, que resultou em duas novas bandas (ca. 1020 e 1060 cm⁻¹) é um forte indicativo de que o heteropolissal lacunar foi formado (ROMANELLI *et al.*, 2005; PIZZIO&BLANCO *et al.*, 2007; BAJUK-BOGDANOVI *et al.*, 2008). Este desdobramento é atribuído à diminuição da simetria do grupo PO₄, resultante da remoção da unidade WO (CHOI *et al.*, 2013).

Quando o sal lacunar do ácido fosfomolibdico foi sintetizado, uma divisão similar ocorreu para a faixa de absorção correspondente à vibração da ligação P-O, gerando bandas de absorção no número de onda 1078 e 1035 cm⁻¹ (Figura 1- 1b) (DAS&PUNNIYAMURTHY, 2003). No entanto, o mesmo não foi observado quando o

sal lacunar silicotúngstico foi sintetizado; o estiramento da ligação Si-O_a resultou em apenas uma banda de absorção (Figura 1- 1c).

4.1.2. Análise dos padrões de difração de Raios-X em pó.

Enquanto os espectros de infravermelho dos HPAs fornecem informações sobre a estrutura primária desses HPAs de Keggin, os difratogramas de Raios-X fornecem dados da estrutura secundária dos POMs. A Figura 1- 2a mostra claramente que o difratograma do sal lacunar fosfotungstato de sódio apresentou padrões de picos diferentes dos apresentados pelo precursor H₃PW₁₂O₄₀ e seu sal saturado. De fato, foi observado um nível mais baixo de cristalinidade, com picos menos intensos que o ácido precursor e ou sal de fosfotungstato saturado.

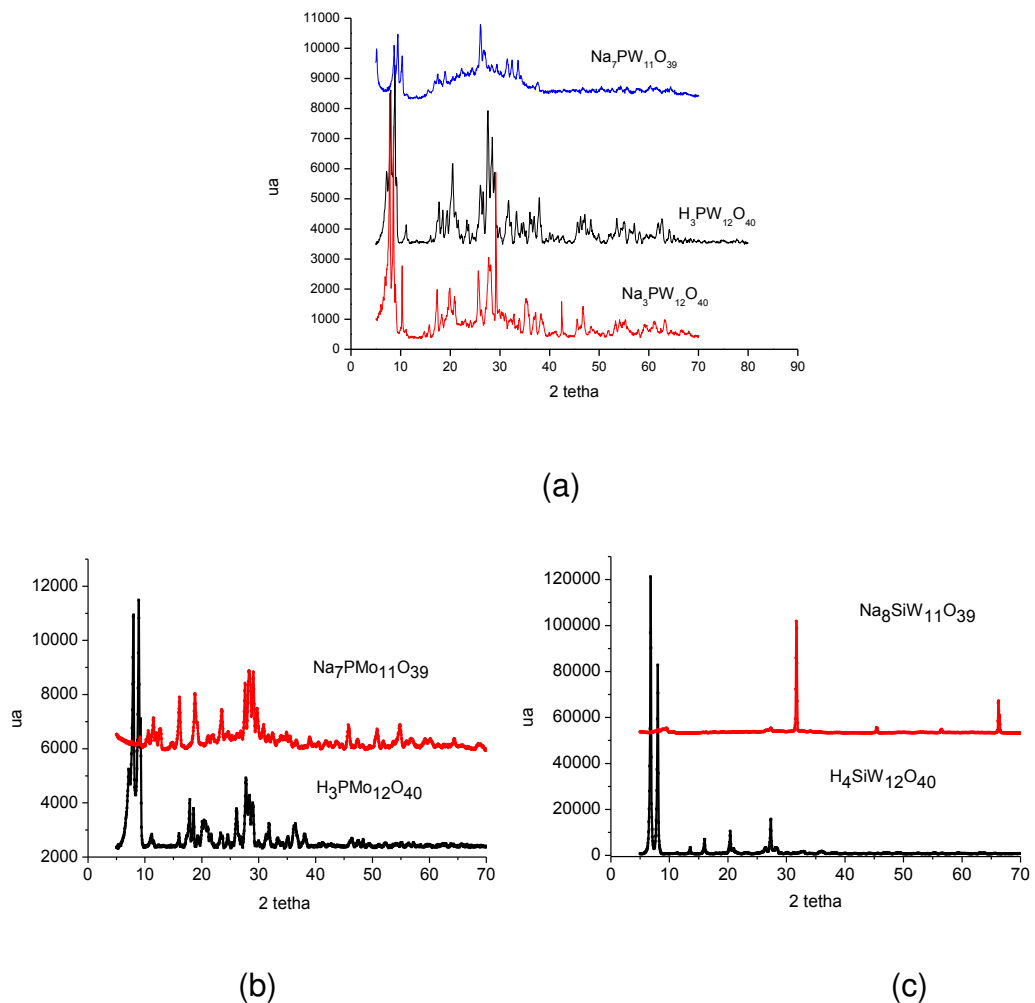


Figura 1- 2: Difratogramas de Raios-X dos precursores heteropoliácidos, sais saturados e lacunares de sódio.

Essa diferente cristalinidade pode ser atribuída à troca de prótons por cátions de sódio e alteração do número de moléculas de água de hidratação (Figura 1- 2). Os outros dois sais de sódio lacunares também apresentaram um nível mais baixo de cristalinidade do que os precursores ácidos (Figuras 1(2b) e (2c)).

4.1.3. Análise térmica dos heteropolissais lacunares de sódio

A análise das curvas de TG obtidas a partir do sal lacunar fosfotungstato de sódio apresenta duas regiões de perda de massa; a primeira antes de 473 K, que se destinou à perda de todas as moléculas de água. A segunda, atribuída à decomposição da estrutura P-O_a-W seguida pelo pico perceptível nas curvas DSC em torno de 793 K. Os produtos finais são uma mistura de óxidos (Figuras 1- 3(a-f)).

As curvas TG do sal lacunar fosfotungstato apresentou uma perda de massa em torno de 10 %, da mesma forma que o ácido precursor (Figuras 1-3(a e b)); no entanto, essa perda de massa ocorreu mais rapidamente para a amostra de heteropoliácidos, indicando que o sal lacunar era termicamente mais estável. O mesmo comportamento também foi observado nas curvas TG do ácido silicotúngstico e fosfomolibdico e seus respectivos sais de sódio lacunares (Figuras 1- 3(c-f)).

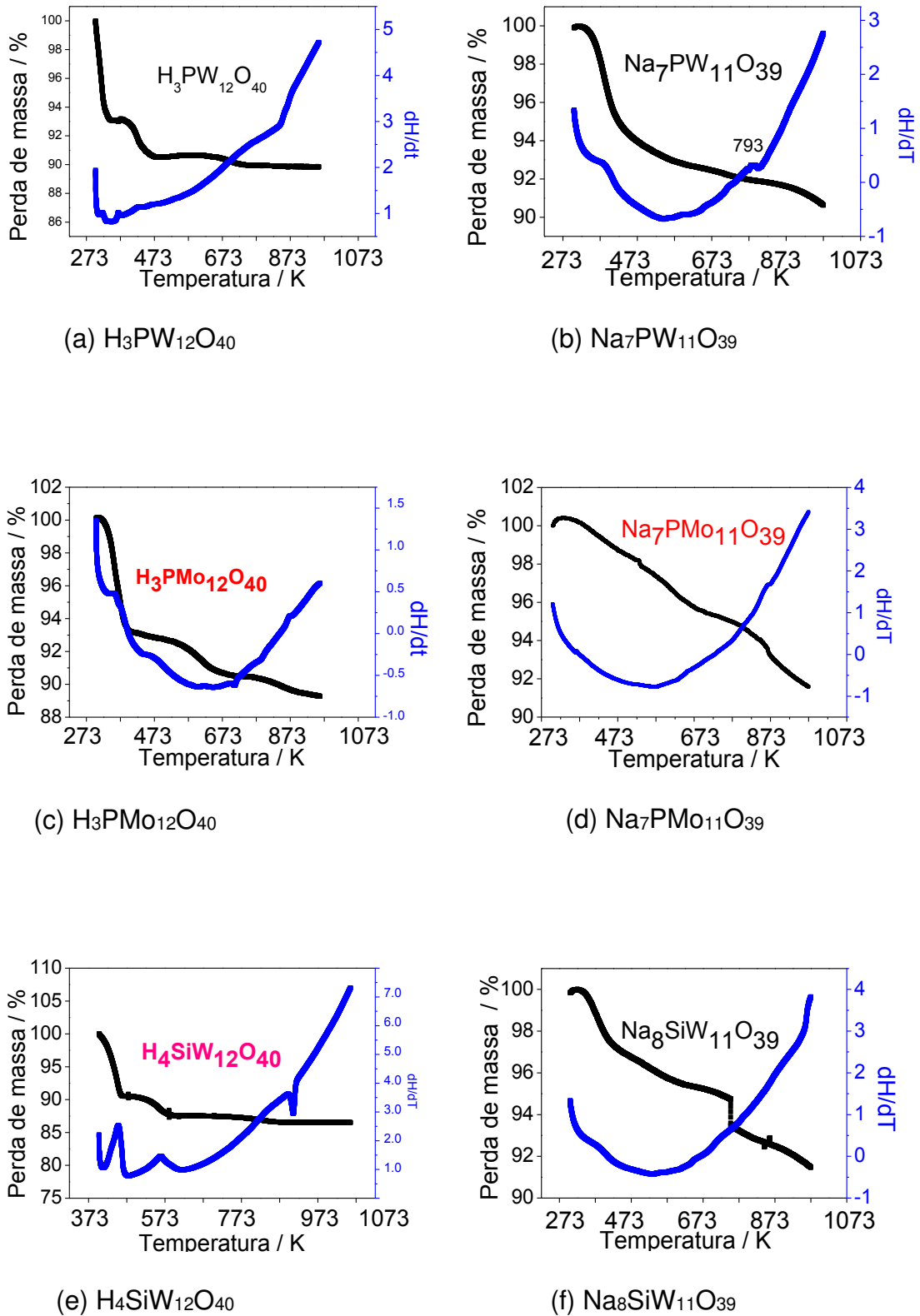


Figura 1- 3: Curvas TG-DSC das amostras dos precursores heteropoliácidos e catalisadores sais lacunares de sódio. A linha preta é a curva de TG e a azul é a curva DSC.

4.1.4. Titulação potenciométrica

As curvas da titulação dos heteropolissais lacunares de Keggin e seus precursores HPAs foram obtidas (Figuras 1- 4(a-c)). Independentemente do ânion Keggin, as curvas de titulação dos sais lacunares apresentaram um padrão similar; uma diminuição rápida no potencial do eletrodo após a adição de um volume mínimo de base. Isso sugere que apenas uma acidez residual de Brønsted permaneceu após a troca de prótons pelos cátions de sódio, indicando que os prótons foram realmente removidos.

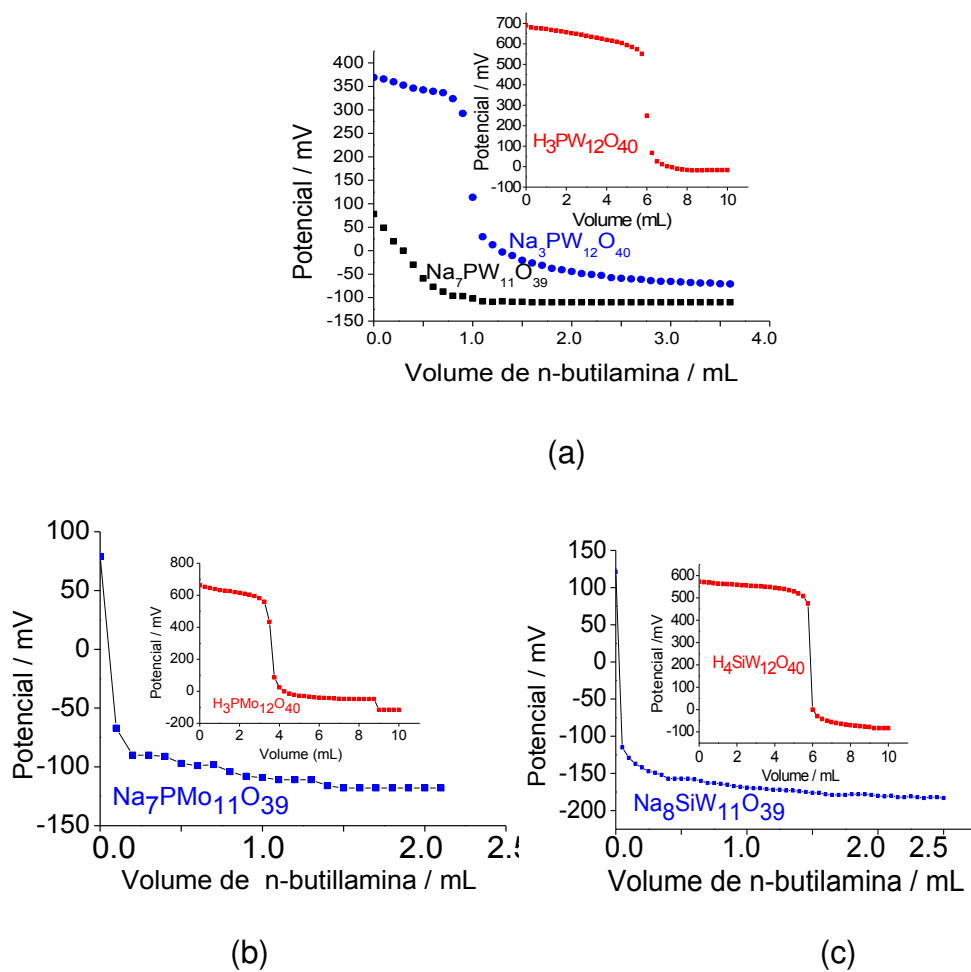


Figura 1- 4: Curvas de titulação potenciométrica dos precursores heteropoliácidos e seus sais lacunares com n-butilamina.

Após o período inicial da titulação, o potencial do eletrodo permaneceu praticamente constante. Este comportamento foi completamente diferente dos precursores heteropoliácidos (Figuras 1- 4(a-c)). Outro ponto importante é classificar a força ácida dos sítios ácidos; $E_i > 100$ mV (sítios muito fortes), $0 < E_i < 100$ mV (sítios

fortes), $-100 < E_i < 0$ (sítios fracos) e $E_i < -100$ mV (sítios muito fracos) (PIZZIO *et al.*, 2003).

Enquanto todos os precursores HPAs apresentavam sítios ácidos muito fortes (i.e., $E_i > 100$ mV), os seus sais lacunares de sódio exibiram sítios ácidos fortes ($0 < E_i < 100$ mV), que podem ser atribuídos à presença de prótons residuais (Figuras 4a-c).

O fosfotungstato saturado de sódio (i.e., $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) também apresentou uma força ácida muito forte, provavelmente devido à presença da acidez de Brønsted remanescente.

4.1.5. Análise da superfície específica e estrutura dos poros

O tamanho dos poros apresentados pelos sais de sódio foi muito semelhante ao apresentado pelos ácidos precursores (cerca de $1\text{-}4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), independentemente do ânion de Keggin. Visando simplificar, somente as isotermas e distribuição de tamanho dos poros do $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ serão mostrados (Figura 1- 5).

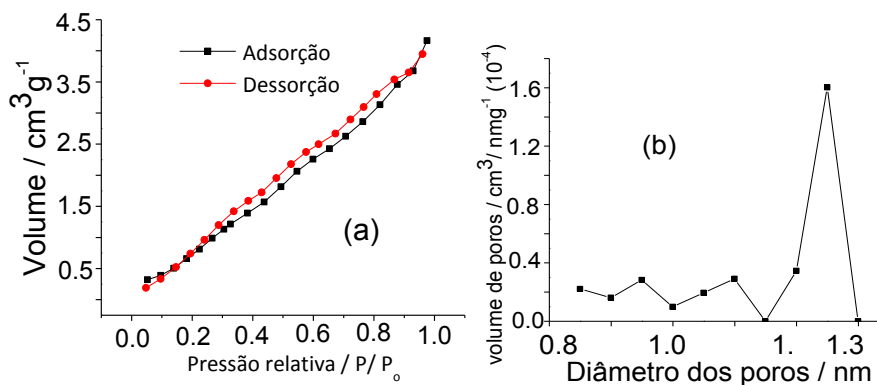


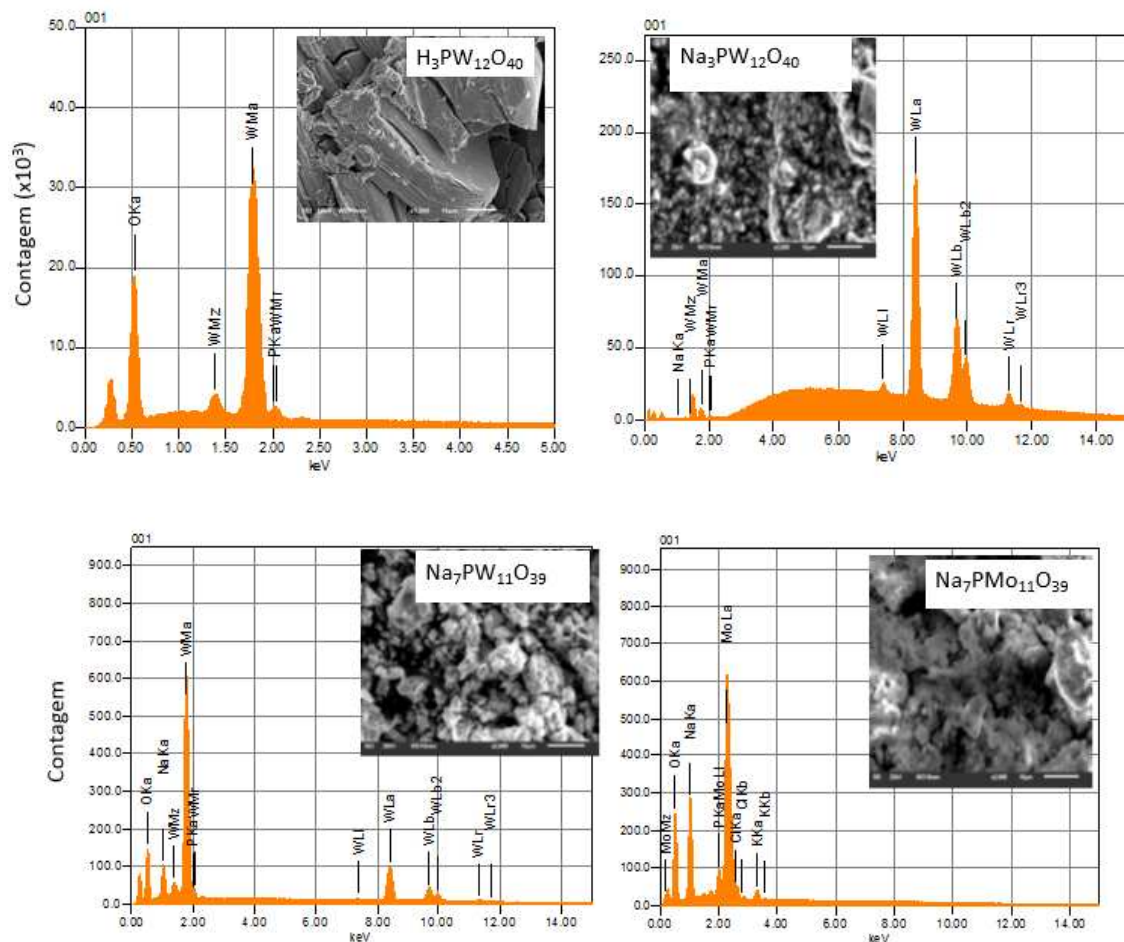
Figura 1- 5: Isotermas de adsorção e dessorção (a); volume e diâmetro dos poros (b) do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$.

O rápido aumento inicial corresponde à formação da primeira camada; então, um aumento na pressão forma a segunda camada de moléculas adsorvidas, seguida por outra camada.

Para este catalisador, foi possível notar a presença de um pequeno ciclo de histerese, ou seja, não houve total reversibilidade da isoterma de adsorção-dessorção.

4.1.6. *Imagens MEV e EDS do precursor $H_3PW_{12}O_{40}$, seu sal saturado e lacunar e heteropolissais lacunares do $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$.*

Dada a elevada atividade catalítica demonstrada pelos heteropolissais lacunares nas reações de oxidação de monoterpenos e álcoois terpênicos, os mesmos foram submetidos à análise por MEV-EDS a fim de caracterizar suas superfícies. Devido ao modo do preparo das amostras, os dados obtidos de EDS foram usados de forma qualitativa. Os resultados de EDS são apresentados na Figura 1- 6. As imagens MEV são apresentadas na Figura 1- 7.



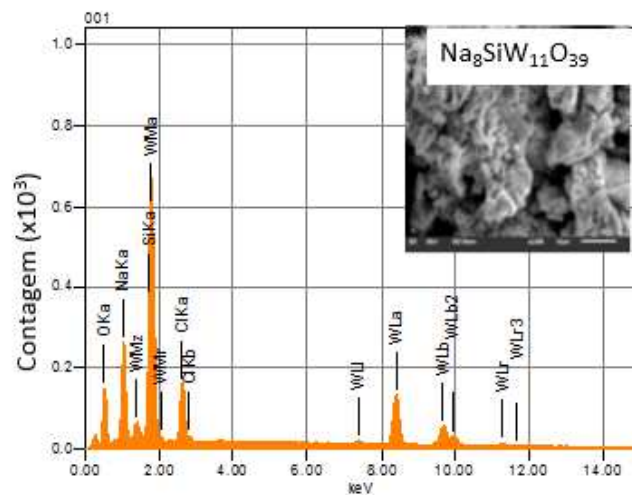


Figura 1- 6: EDS do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (a) e dos heteropolissais (b-f).

Ao se comparar as imagens MEV do precursor $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (a) com as do sal saturado (b) e lacunares do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (c), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (d) e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (e), nota-se uma visível redução no grau de cristalinidade após substituição dos prótons por Na^+ no sal saturado, assim como pela redução de uma unidade MO nos heteropolissais lacunares. Isso também foi observado por meio dos difratogramas obtidos. Nas imagens MEV do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ curvas e quinas aparecem bem definidas, características as quais são menos pronunciadas para as imagens dos seus sais saturado e lacunar.

Nas imagens MEV dos heteropolissais lacunares, em comparação ao precursor $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ é visível a redução no tamanho das partículas. Especificamente, as partículas que compõem o $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ são visivelmente menores do que as do sal saturado e precursor $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e, portanto, é possível aferir que aparentemente houve um aumento na área superficial do catalisador sal lacunar após remoção da unidade MO. Os sais lacunares do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ também mostraram uma redução no tamanho das suas partículas, porém, não tanto quanto ao sal lacunar do

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, facto que evidencia a alta atividade catalítica do $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, quando comparado ao $\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ e $\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$.

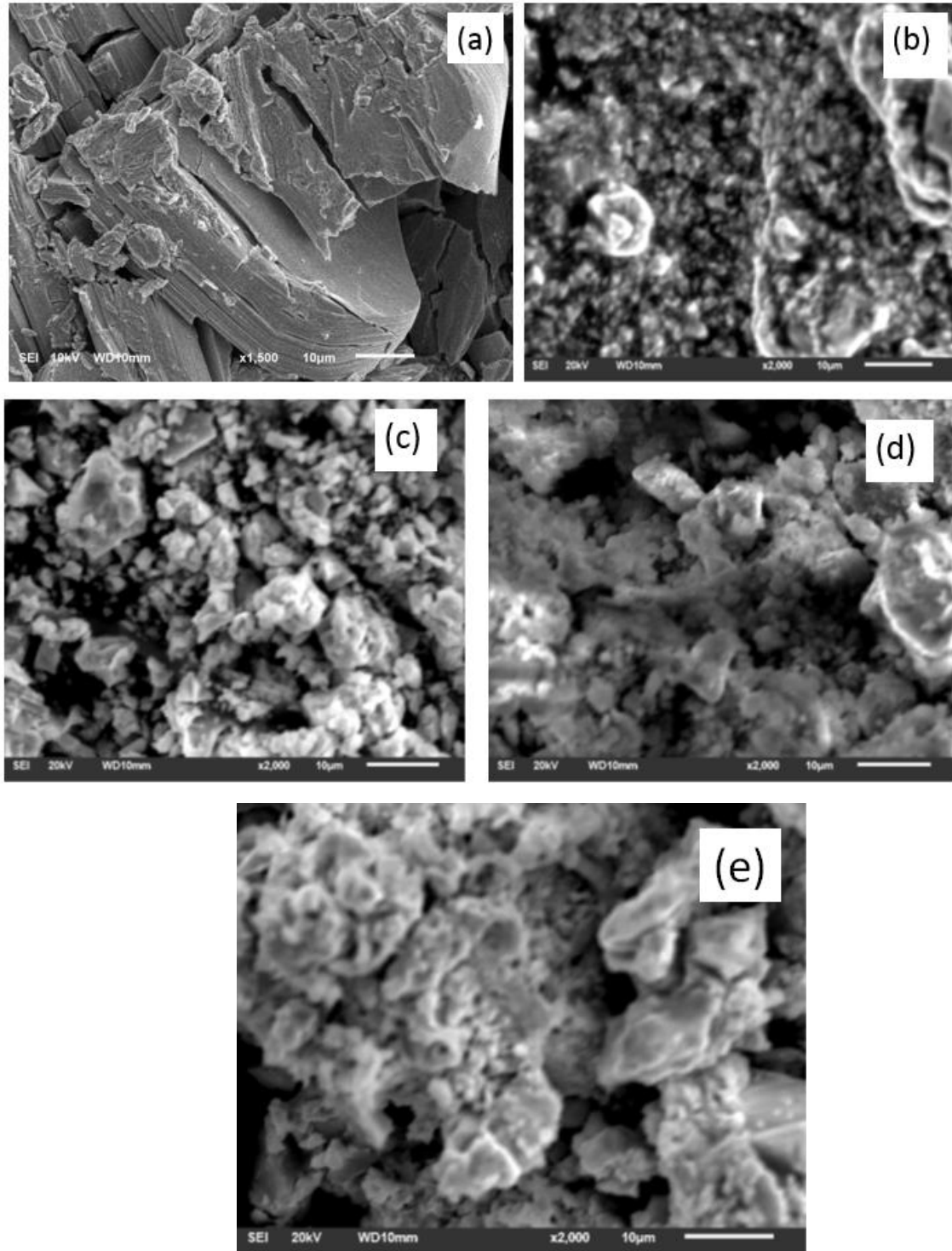


Figura 1- 7: Imagens MEV da superfície do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (a), $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (b), $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (c), $\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ (d) e $\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ (e).

Na superfície do precursor $H_3PW_{12}O_{40}$, de acordo com o esperado, foi confirmada a presença dos seguintes elementos, em ordem decrescente de porcentagem de massa: W, O e P. Seu sal lacunar mostrou a presença dos elementos Na, W, P, e O, o que já era esperado. Neste caso, os elementos foram encontrados na seguinte ordem decrescente de porcentagem de massa: W, O, Na e P. Essa ordem percentual em massa foi de acordo com a fórmula química prevista do sal lacunar sintetizado.

Por outro lado, o sal saturado fosfotungstato de sódio apresentou teor do oxigênio relativamente menor, em relação à fórmula prevista, o que pode estar associado ao erro de análise, no que se refere à prévia seleção dos prováveis elementos presentes na amostra.

No sal lacunar $Na_7PMo_{11}O_{39}$ os elementos constituintes foram encontrados na seguinte ordem decrescente: Mo, O, Na e P e suas porcentagens foram de acordo com a fórmula química prevista. Foi notável a presença de traços de íons Cl^- e K^+ na amostra.

O sal $Na_8SiW_{11}O_{39}$ apresentou a porcentagem em massa dos elementos constituintes na seguinte ordem decrescente: W, O, Na e Si. Sua fórmula química foi de acordo com as porcentagens em massa encontradas na amostra, embora neste caso também se tenha observado traços dos íons cloreto.

4.2. Caracterização dos catalisadores heteropoliácidos e heteropolissais dopados com vanádio

4.2.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A estrutura primária do Keggin de catalisadores fosfomolibdicos tem fósforo como heteroátomo central, tetraedricamente coordenado a 4 átomos de oxigênio e rodeado por 12 octaedros compartilhando vértices e arestas, cada um contendo um átomo de Mo. Existem 4 tipos distintos de átomos de oxigênio; o primeiro ligou o heteroátomo ao átomo de Mo (O_a), dois tipos de átomos de oxigênio ligam dois átomos de metal de transição em octaedros adjacentes (O_b e O_c) e um oxigênio terminal (O_d).

As vibrações dessas ligações químicas geram bandas típicas na região de 1200 a 500 cm^{-1} no espectro infravermelho, reconhecidas como região de impressão digital. Se os átomos de vanádio substituem o molibdênio no ânion de Keggin, uma

diminuição na simetria pode levar a mudanças no espectro infravermelho (OKUHARA *et al.*, 1996).

Para verificar as possíveis mudanças que ocorreram na estrutura primária (i.e., heteropoliânion de Keggin) durante a síntese, a Figura 1- 8 mostra passo a passo o impacto da troca de prótons por íons de sódio e da dopagem de vanádio no ácido fosfomolibdico.

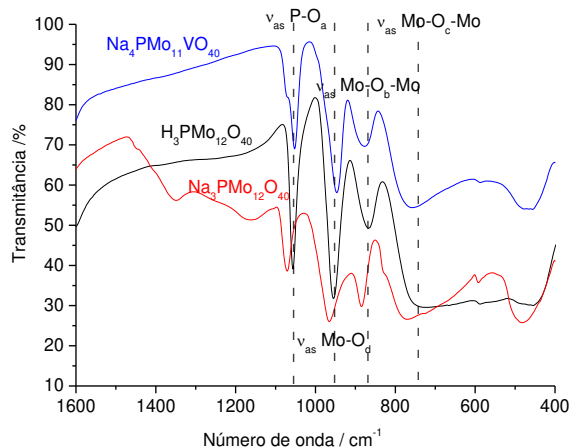


Figura 1- 8: Espectros de IV-TF / RTA do sal de sódio dopado com vanádio e sem vanádio e do ácido fosfomolibdico

As bandas nos números de onda de 1073, 965, 885 e 775 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação átomo central-oxigênio (P-O_a) do tetraedro PO_4 , o estiramento assimétrico da ligação do átomo periférico-oxigênio terminal (Mo-O_d), e o estiramento $\text{Mo} - \text{O}_b - \text{Mo}$ e $\text{Mo} - \text{O}_c - \text{Mo}$ das pontes inter e intra-octaédricas do grupo trimetálico, respectivamente (ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF *et al.*, 1992).

Como referência, as linhas tracejadas foram inseridas em espectros infravermelhos centrados nas principais bandas de absorção do ácido fosfomolibdico não substituído. É perceptível um ombro na banda de estiramento da ligação $\text{P} - \text{O}_a$ (ca. 1080 cm^{-1}) no espectro do infravermelho do sal $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (Figura 1- 8). Esse mesmo efeito foi previamente descrito na literatura (ALEKAR *et al.*, 2001; ILKENHANS *et al.*, 1995).

Embora tenha havido um ligeiro deslocamento no número de onda das bandas de absorção típicas do ânion de Keggin, resultante da inserção do vanádio na estrutura, pode-se concluir que a estrutura primária foi mantida após a síntese do sal $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

A Figura 1- 9 mostra os espectros de infravermelho de sais de fosfomolibdato dopados com vanádio e não dopados. Além disso, uma ligeira mudança em direção às frequências mais baixas das bandas de absorção principais também foi observada se comparada ao espectro infravermelho do sal $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (BEILANSKI *et al.*, 1989).

Um aumento no nível de substituição de átomos de Mo por átomos de V desencadeou mudanças no espectro do infravermelho, o que foi induzido pela diminuição na simetria do tetraedro central do heteropoliânion (TAOUK *et al.*, 1992; CASARINI *et al.*, 1993).

Particularmente, a divisão da banda de estiramento da ligação P – O_a (ca. 1080 cm^{-1}) e os ombros levantados foram mais perceptíveis no ânion fosfomolibdico trissubstituído com Vanádio (ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, 1991).

No espectro dos presentes catalisadores, a banda correspondente ao estiramento das ligações Mo-O_b-Mo é ligeiramente deslocada para um número de onda inferior em relação ao padrão $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Esta mudança é devido à incorporação de vanádio na estrutura primária que forma ligações Mo-O-V, substituindo Mo das ligações Mo-O-Mo de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

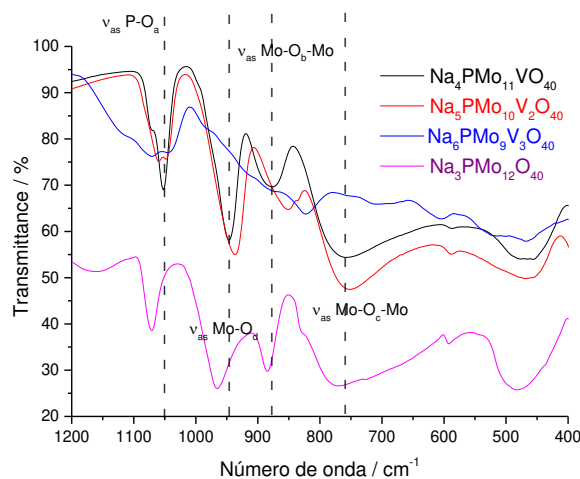


Figura 1- 9: Espectro IV-TF / RTA dos fosfomolibdatos de sódio dopados com vanádio e sal sem vanádio

A mudança em direção às frequências mais baixas sugere que a força da ligação diminuiu quando V (V) substituiu os íons de Mo (VI) (KHARAT *et al.*, 2011). A mudança é proporcional ao número de átomos de vanádio no heteropoliânion. Porém, quando não observado, possivelmente pode ter ocorrido a eliminação de parte do

Vanádio da estrutura primária (Keggin) em direção à estrutura secundária durante uma etapa de tratamento térmico (EVTUSHOK *et al.*, 2020).

No entanto, foi possível assumir que a estrutura de Keggin foi mantida após a introdução de um átomo de Vanádio, uma vez que nenhuma mudança relevante foi observada comparando os espectros antes e depois da dopagem de vanádio no sal fosfomolibdato de sódio (Figura 1- 9). Os impactos da carga de vanádio podem ser vistos claramente no espectro infravermelho expandido na Figura 1- 10. Atenção especial deve ser dada à banda de absorção atribuída ao estiramento da ligação P-O_a no número de onda em torno de 1050 cm⁻¹ e para a banda de absorção atribuída à vibração da ligação Mo-O_d observada em torno de 950 cm⁻¹.

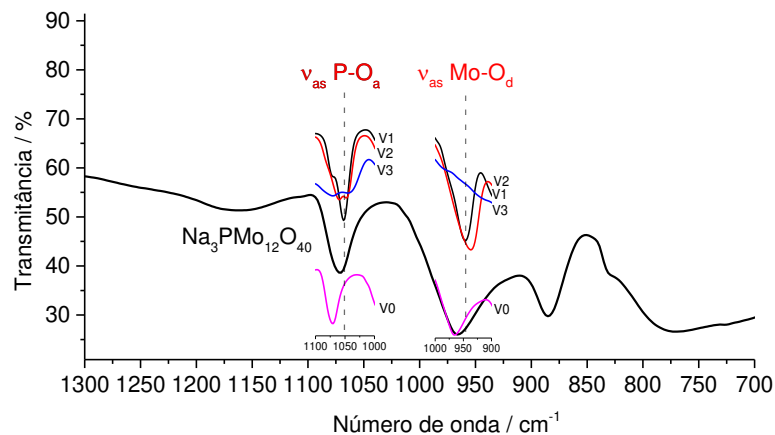


Figura 1- 10: Espectro IV-TF / RTA expandido do fosfomolibdato de sódio e fosfomolibdatos de sódio dopados com vanádio

Pode-se verificar que um aumento no número de átomos de Vanádio levou a um claro deslocamento em direção a números de onda menores na posição das bandas (ca. 1050 cm⁻¹ e 950 cm⁻¹), bem como um surgimento mais amplo de ombros (ca. 1050 cm⁻¹) (Figura 1- 10) (JINNG *et al.*, 2014). Os espectros de IV indicam que a estrutura do ânion de Keggin continua mantida após a substituição do molibdênio pelo vanádio.

A partir dos espectros IV-TF/RTA dos heteropolíácidos dopados com vanádio é possível notar que não houve diferença nas principais bandas de absorção, relativamente aos correspondentes heteropolissais (Figura 1- 11).

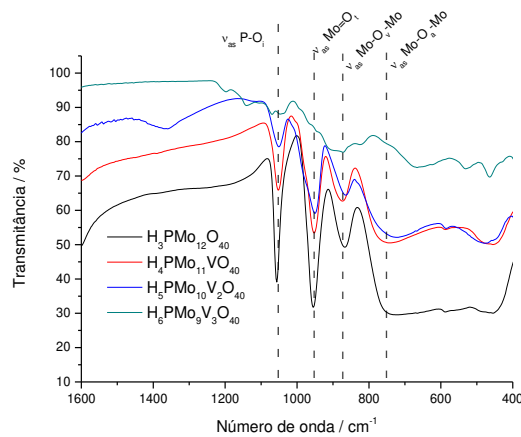


Figura 1- 11: Espectros de IV-TF do ácido fosfomolibdico e fosfomolibdicos dopados com vanádio

4.2.2. Análise dos padrões de difração de Raios-X em pó.

Enquanto os espectros de infravermelhos dos HPAs oferecem dados sobre a estrutura primária (i.e., heteropoliânion de Keggin), os espectros de DRX fornecem informações da estrutura secundária (DA SILVA, 2016).

A presença de cátions metálicos e águas de hidratação pode afetar o arranjo e a simetria da célula unitária dos HPAs (CORMA *et al.*, 1996; LEE *et al.*, 2001).

Os padrões de DRX de ácido fosfomolibdico antes e depois da troca de prótons por sódio e dopagem com vanádio podem ser observados na Figura 1- 12.

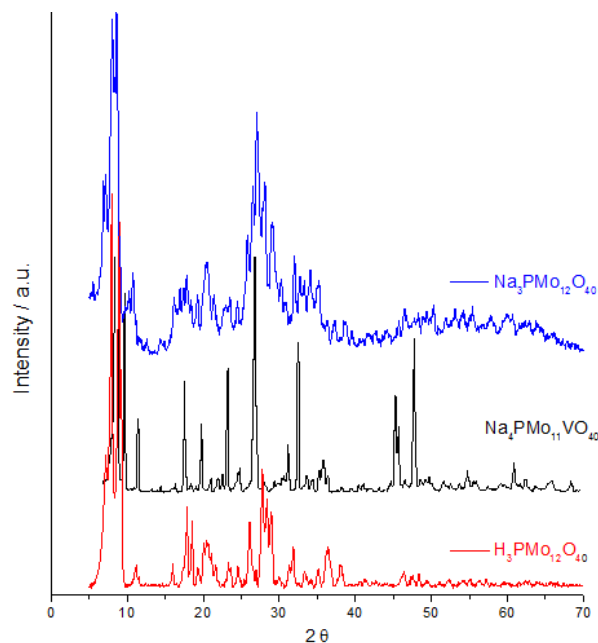


Figura 1- 12: Difração de Raios-X do padrão ácido fosfomolibdico antes e depois de troca de prótons por sódio e dopagem com vanádio

Os picos de difração de raios-X foram medidos nas faixas 2θ de $5,0\theta$ a $70,0\theta$. Os picos mais significativos no difractograma de ácido fosfomolibdico foram observados em valores 2θ de $(5,0 - 10,0)\theta$, $(18,0 - 23,0)\theta$ e $(25,0 - 30,0)\theta$. Esses valores estão de acordo com a literatura que sugere uma estrutura cristalina cúbica para este ácido (NOMIYA *et al.*, 1997).

A dopagem com vanádio levou a uma maior cristalinidade, preservando os principais picos de difração entre o ângulo 2θ de 5 a 40θ . No entanto, existem novos picos de difração em ângulos 2θ maiores que 40θ (ângulos 2θ ca. 47, 50 e 63), no difractograma do sal vanadofosfomolibdato de sódio (Figura 1- 12).

A literatura descreve que os difratogramas de raios X do $H_3PMo_{12}O_{40}$ apresentam picos bem definidos, o que sugere que a estrutura do ânion de Keggin cristaliza em um sistema cúbico de corpo centrado (SHEN *et al.*, 2020). Embora esse padrão dependa também do nível de hidratação, a troca de prótons é outro aspecto que também afeta a estrutura secundária. No entanto, comparando nossos dados com os relatados na literatura, podemos concluir que a estrutura secundária permaneceu quase intacta após a inclusão de um átomo de vanádio (HE *et al.*, 2001).

Por outro lado, há trabalhos que relatam que $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4PVMo_{11}O_{40}$ exibiram padrões DRX semelhantes, consistentes com uma rede triclínica, mas após a troca de prótons por cátions Cs^+ os sais tinham padrões cristalinos diferentes das formas ácidas, associados a uma rede de cristalização cúbica (LANGPAPE *et al.*, 1999; SUN *et al.*, 2008). Embora menores que os cátions Cs^+ , os íons Na^+ são maiores que os íons H^+ e podem causar o mesmo efeito.

Comparando a cristalinidade dos sais dopados com vanádio, podemos concluir que eles também são altamente cristalinos, principalmente o sal $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ monossustituído, que apresentou um pico extremamente intenso, na região do ângulo 2θ de 5- 10θ , além de dois picos perceptíveis entre ângulo 2θ de 45 – 50θ .

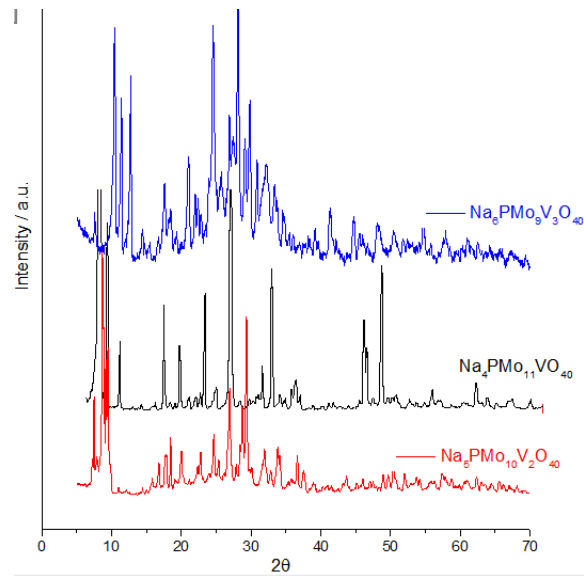


Figura 1- 13: Difração de Raios-X dos sais fosfomolibdatos de sódio (mono, di-, ou tri)-substituídos com vanádio

Observe que ácidos e sais dopados com vanádio também possuem picos definidos e intensos, evidenciando a cristalinidade dos compostos sintetizados (Figura 1- 14).

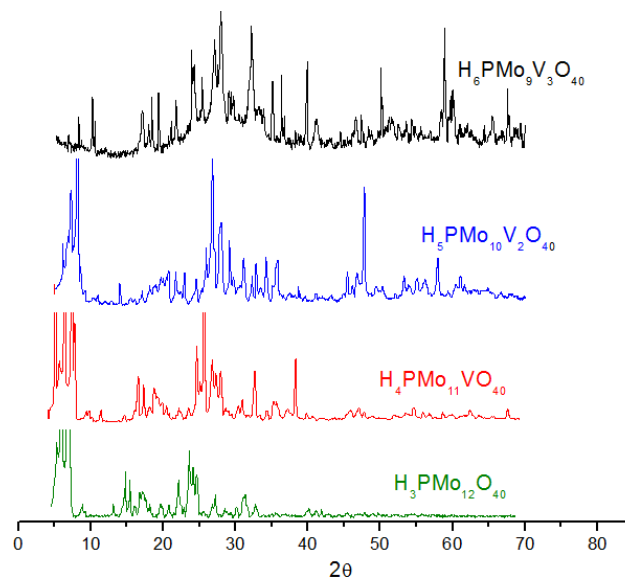


Figura 1- 14. Difractogramas de Raios-X do ácido fosfomolibdico e ácidos fosfomolibdicos dopados com vanádio.

O padrão $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ apresenta difratogramas de raios X com picos definidos, o que sugere que a estrutura do ânion de Keggin permanece intacta e que o ácido cristaliza em um sistema cúbico de corpo centrado.

Os demais picos do difractograma também foram bem definidos. A sutil diferença no perfil do sal, em relação ao respectivo ácido, pode estar associada à diferença no número de águas de hidratação e também à inserção de íons sódio na estrutura (JINNG *et al.*, 2014).

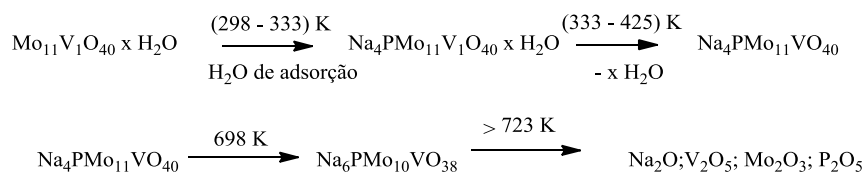
4.2.3. Análise térmica dos heteropoliácidos e sais dopados com vanádio.

As curvas TG / DTG / DSC obtidas a partir do sal polioxometalato de sódio dopado com vanádio ($\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) revelaram três eventos térmicos. A primeira perda de massa, da temperatura ambiente até 388 K, com o máximo em aproximadamente 373 K, foi devido à liberação de água fisicamente adsorvida e de algumas moléculas de água de hidratação.

Tanto a faixa de temperatura quanto a máxima podem variar de acordo com a quantidade de água contida inicialmente no material, uma vez que os heteropoliácidos são conhecidos por adsorver diferentes quantidades de água, dependendo do método de preparação e das condições de armazenamento (DIAS *et al.*, 2007; DE MATTOS *et al.*, 2017).

A segunda perda de peso ocorreu de 338 para 572 K (máximo a aproximadamente 424 K) e está relacionada à formação do catalisador anidro. O terceiro evento ocorreu em uma ampla faixa de temperatura (653-803 K) com máximo de 658 - 713 K que está relacionado à decomposição do ânion de Keggin e formação total da mistura de óxidos.

Após análise térmica do sal contendo ânion Keggin $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{-3} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, Jing e seus colaboradores propuseram a seguinte sequência de eventos (Esquema 1- 5) (JING *et al.*, 2014).



Esquema 1- 5: Sequência de eventos térmicos proposta como base para perda de peso (adaptado de JING *et al.*, 2014)

Observe que as curvas TG / DTG / DSC do padrão heteropoliácido ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) também mostraram três eventos térmicos. Embora a temperatura máxima relacionada à liberação de água fisicamente adsorvida tenha sido rapidamente observada em aproximadamente 366 K, os próximos dois eventos mostraram as temperaturas máximas em 556-590 K e 744 -799 K, para o heteropoliácido de vanádio. Observe que para o sal correspondente, o segundo evento ocorreu na faixa entre 653-793 K, não tendo se observado com clareza a ocorrência do terceiro evento.

A partir das curvas DSC do heteropoliácido e seu respectivo sal, é possível notar um pico endotérmico para o $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ em 633 K e para o $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ em aproximadamente 773 K, mostrando onde ocorreu a decomposição do ânion de Keggin a óxidos.

A literatura descreve que os heteropoliânions de Keggin são decompostos em óxidos em temperaturas iguais ou superiores a 773 K, o que é confirmado pelo aumento do pico endotérmico nas curvas DSC (SUN *et al.*, 2008; JING *et al.*, 2014). Foi mais visível na curva DSC obtida de $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ a 773 K, e a 743 K para o $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ (Figuras 1- 15(b e h)).

De forma geral pode se afirmar que o mesmo comportamento também foi observado nas curvas TG / DTG e DSC dos ácidos padrão $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ e $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ e respectivos sais de sódio ($\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ e $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$), embora tenha havido pequenas diferenças nas faixas de temperatura para cada evento. Salientar que a partir das curvas DSC, conclui-se que os heteropolissais são termicamente mais estáveis em comparação aos respectivos ácidos.

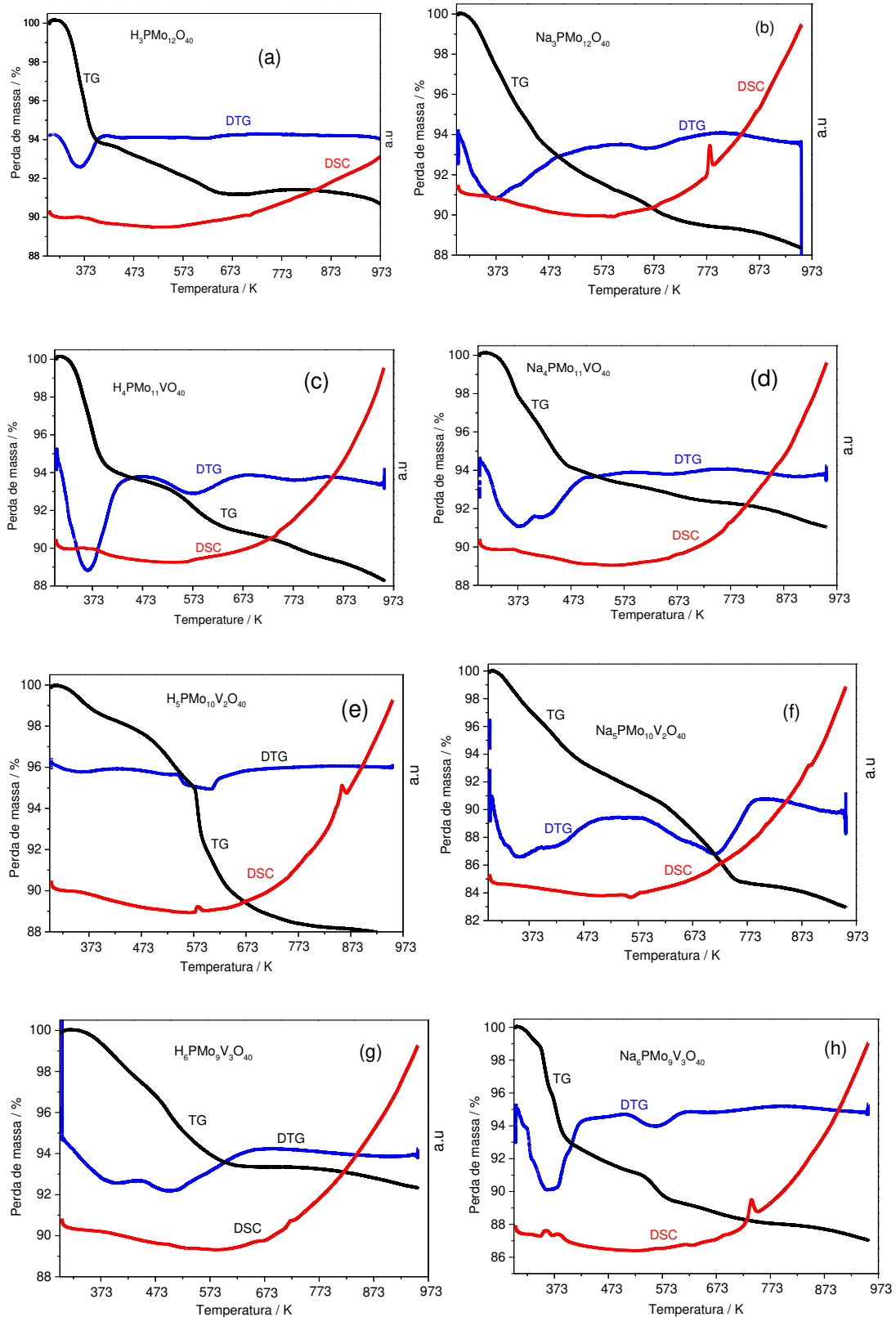


Figura 1- 15: Curvas TG/DTG e DSC de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (a), $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (b), $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (c), $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (d), $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (e), $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (f), $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ (g) e $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ (h)

O cálculo das águas de hidratação para estes catalisadores foi feito a partir da perda de massa observada nos termogramas. A determinação do número de moléculas de H₂O para os catalisadores foi calculada como segue.

Tomando como exemplo o sal Na₄PMo₁₁VO₄₀:

Pela análise da curva de TG, a perda de massa até 573 K foi de 6,7 %, onde a massa inicial é considerada 100 %. Sendo a massa molar do Na₄PMo₁₁VO₄₀ = 1896,474, a massa inicial do catalisador é (1896,474 + (18.nH₂O)) g/mol. Logo,

$$\begin{array}{r} 1896,474 + 18n \text{ (g / mol)} \text{ -----} 100 \% \\ 18n \text{-----} 6,7 \% \end{array}$$

$$n = \frac{6,7 \% \times 1896,474 \text{ g/mol}}{\left(100 \% \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) - (6,7 \% \times 18 \text{ g/mol})} \cong 7$$

Posto isto, conclui-se que a fórmula molecular do sal é Na₄PMo₁₁VO₄₀ 7H₂O. Seguindo o mesmo raciocínio, foi possível deduzir as fórmulas moleculares dos restantes compostos.

O número total de moléculas de água liberada durante o tratamento térmico dos HPAs e seus respectivos sais é apresentada na tabela a seguir (Tabela 1- 1).

Tabela 1- 1: Número de moléculas de água medidas a partir das curvas termogravimétricas

Catalisador	Perda de massa (%)	N (mols de água)	Fórmula molecular
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	7,7	8	H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ . 8H ₂ O
H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀	4,9	5	H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀ . 5H ₂ O
H ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀	6,0	6	H ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀ . 6H ₂ O
Na ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	6,7	7	Na ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ . 7H ₂ O
Na ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀	8,6	10	Na ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀ . 10H ₂ O
Na ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀	10,4	13	Na ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀ . 13H ₂ O
Na ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	8,4	10	Na ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ . 10H ₂ O

Como foi referido anteriormente, os heteropoliácidos são conhecidos por adsorver diferentes quantidades de água, dependendo do método de preparação e das condições de armazenamento (DIAS *et al.*, 2007; DE MATTOS *et al.*, 2017). Essa diferença nas águas de hidratação pode estar associada às condições de síntese, de armazenamento e do tempo da preparação até a análise, considerando que os heteropoliácidos são altamente higroscópicos.

4.2.4. Análise por espectroscopia no UV-Visível

A espectroscopia UV-visível em solução pode ser uma ferramenta simples para avaliar a atividade potencial dos HPAs como catalisadores de oxidação em fase líquida. A borda de absorção no espectro UV-visível de HPAs mede a energia necessária para transições do tipo "d-d", que envolve a transferência de um elétron do Orbital Molecular Ocupado Mais Alto (HOMO) para o Orbital Molecular Desocupado Mais Baixo (LUMO), ou além disso, transições de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) (BARTEAUA *et al.*, 2006).

Como o HOMO envolve principalmente os átomos de oxigênio terminais, sua energia não é afetada de forma notável por mudanças na estrutura do HPA; inversamente, como o LUMO envolve os átomos de oxigênio em ponte e os orbitais "d" dos metais estruturais, ele pode ser afetado por modificações realizadas no heteropoliânion. Por exemplo, a substituição de um ou mais átomos de Mo por V modifica a borda de absorção, reflete amplamente as mudanças na energia LUMO, assim como também pode impactar as propriedades redox do cluster (MAESTRE *et al.*, 2001).

Para verificar como a dopagem com vanádio impactou essas transições, registramos espectros de UV-Vis do catalisador fosfomolibdico antes e depois da dopagem com vanádio (Figura 1- 16).

Os espectros de UV-Vis de ácidos vanádio-fosfomolibdicos dopados e não dopados e seus sais de sódio foram registrados em soluções de acetonitrila. A banda de absorção mais intensa foi observada no comprimento de onda de 219 nm para todos os catalisadores, que foram atribuídos aos cátions Mo (VI) coordenados octaedricamente (Figuras 1- 16(a-c)).

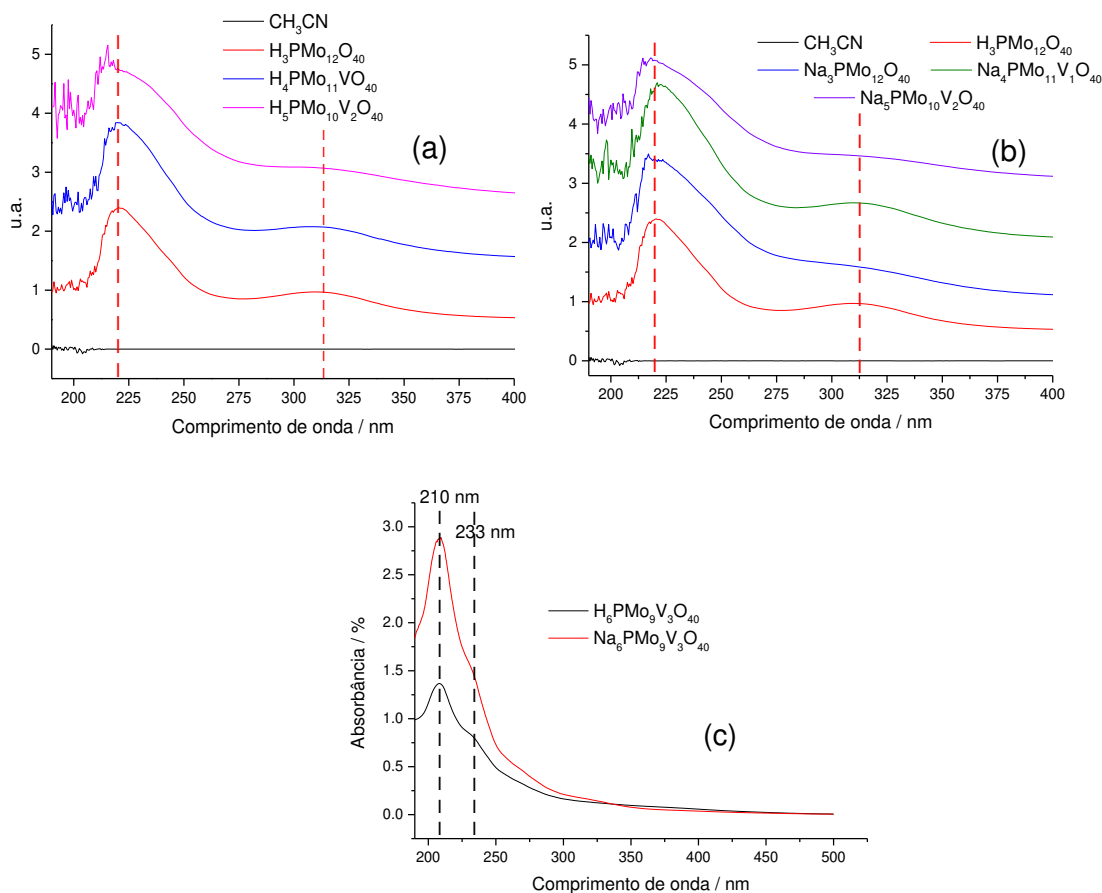


Figura 1- 16: Espectros UV-Vis dos catalisadores fosfomolibdicos dopados sem dopagem com vanádio.

Uma segunda banda foi observada em 313 nm, mas com intensidade fraca. Uma vez que os cátions Mo (VI) e V (V) têm configurações d^0 , essas bandas são atribuídas às absorções de transferência de carga Mo – O e V – O (i.e., transições LMCT) ligadas a cátions Mo (VI) coordenados octaedricamente (HE *et al.*, 2001)

O efeito da substituição do vanádio levou à mudança para o vermelho dessas bordas da banda de absorção para uma região de baixa energia e a absorbância maior. A dopagem com íons Vanádio (V) levou ao surgimento de múltiplas bandas pequenas em comprimento de onda inferior a 205 nm (ca. 190-205 nm), que aumentaram com uma maior dopagem de Vanádio (Figura 1- 16a-c).

Os POMs trissubstituídos foram insolúveis em CH_3CN e tiveram seus espectros de UV-Vis obtidos em água (Figura 1- 16c). Um perfil semelhante foi observado para o ácido trissubstituído e seu sal de sódio.

4.2.5. Titulação potenciométrica

As curvas de titulação do ácido fosfomolibdico, fosfomolibdato de sódio, ácidos fosfomolibdicos dopados com vanádio e seus respectivos sais de sódio são apresentadas na Figura 1- 17. Esta técnica permite classificar a força ácida dos catalisadores de acordo com o valor do potencial inicial do eletrodo; $E_i > 100$ mV (sítios ácidos muito fortes), $0 < E_i < 100$ mV (sítios ácidos fortes), $-100 < E_i < 0$ (sítios ácidos fracos) e $E_i < -100$ mV (sítios ácidos muito fracos) (DA SILVA *et al.*, 2018).

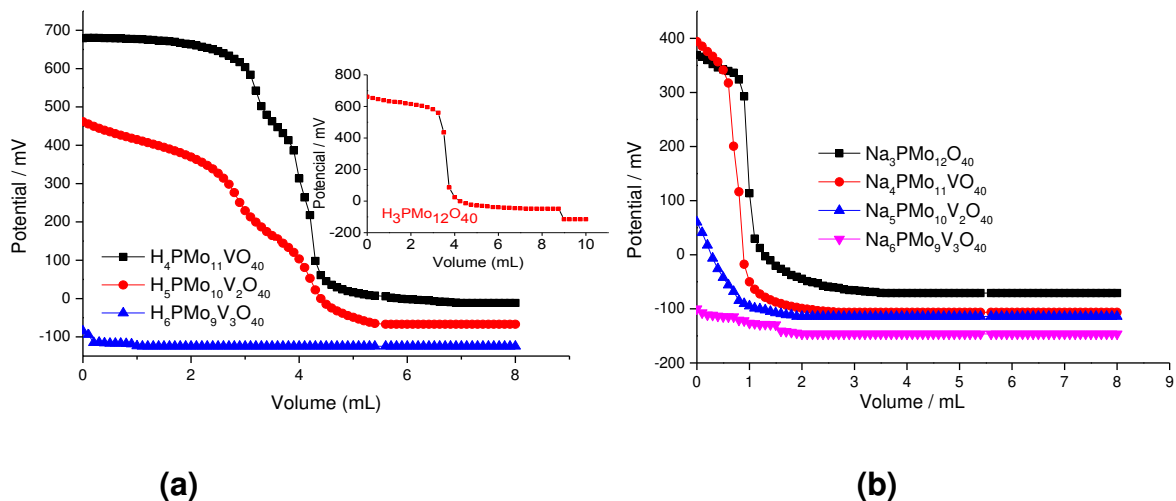


Figura 1- 17: Curvas de titulação potenciométrica dos precursores heteropoliácidos e seus sais com n-butilamina.

A troca dos prótons no $H_3PMo_{12}O_{40}$ por sódio no $Na_3PMo_{12}O_{40}$ reduziu sua força ácida, baixando o valor do E_i de 640 mV para 399, respectivamente (Figura 1-17b). Observe que, para os heteropoliácidos dopados com vanádio, à medida que a carga de vanádio aumenta, a força ácida vai diminuindo, significando com isso que a força ácida de Brønsted vai diminuindo.

Os HPAs V_1 e V_2 apresentaram uma força ácida muito elevada; (684, 464 mV), respectivamente, indicando que sua acidez é maior em relação aos sais correspondentes. Surpreendentemente, o heteropoliácido V_3 apresentou $E_i = -74,6$ mV, indicando que seus sítios ácidos são fracos, provavelmente devido a presença de maior concentração de vanádio na estrutura.

O aumento da carga de vanádio nos HPSs de vanádio leva à diminuição do potencial inicial, ou seja, de 400 para 69,7 e -101 mV, para V_1 , V_2 e V_3 , respectivamente. Para V_1 , os sítios ácidos ainda foram classificados como muito

fortes, fortes para V_2 e muito fracos para V_3 (SERWICKA *et al.*, 1991; BARDINI *et al.*, 1999; PIZZIO & BLANCO, 2007).

Villabrille *et al.* (2004) verificaram que, igualmente ao aqui observado, um aumento na dopagem de Vanádio, leva a uma diminuição da força ácida dos sais de ácidos fosfomolibdicos. Atribuíram esse efeito ao aumento da carga do heteropoliânion, com conseqüente aumento do número de prótons, levando à diminuição da força ácida. Embora esta técnica não distinga os sítios ácidos (i.e., Lewis ou Brønsted), pode ser útil comparar a atividade destes catalisadores em reações de oxidação (LINGAIAH *et al.*, 2006).

4.2.6. Análise da superfície específica e estrutura dos poros

A partir das isotermas de adsorção / dessorção de N_2 pode-se obter o volume, a distribuição e o diâmetro dos poros dos catalisadores (Figura 1- 18), enquanto a aplicação do método BET as curvas de isoterma fornece a área superficial. A Tabela 1- 2 mostra os valores da área superficial, volume e tamanho de poros para os HPAs e HPSs dopados com vanádio e do sal fosfomolibdato de sódio do tipo Keggin.

Tabela 1- 2: Propriedades estruturais dos heteropoliácidos e heteropolissais do tipo Keggin dopados com vanádio.

Amostras	Área superficial (m^2/g) Método multipoint BET	Volume de poros ($cm^3/g \times 10^{-3}$) Método DFT	Diâmetros de poros (Å) Método DFT
$H_4PMo_{11}VO_{40}$	2,717	8,20	28,96
$Na_4PMo_{11}VO_{40}$	3,141	1,50	41,52
$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	1,996	7,20	27,70
$Na_5PMo_{10}V_2O_{40}$	2,656	7,59	31,70
$H_6PMo_9V_3O_{40}$	1,916	4,50	27,70
$Na_6PMo_9V_3O_{40}$	6,408	25,30	31,70
$Na_3PMo_{12}O_{40}$	1,880	5,23	31,70

Os HPAs de Keggin são sólidos com uma área superficial baixa (ca $<5 m^2 / g$), que pode ser aumentada se os prótons forem trocados por cátions com raio iônico maior que 1,3 Å (DA SILVA & DE OLIVEIRA, 2018). Além disso, dependendo do tipo

de cátion, os sais podem ser insolúveis em solvente polar. Neste trabalho, nossa intenção foi avaliar a atividade dos sais de vanádio em solução, por esta razão os sais de sódio foram selecionados para substituir os prótons. Portanto, como todos os sais tinham sódio como cátion, esperava-se que não houvesse diferença significativa na área de superfície. No entanto, um aumento na carga de vanádio aumentou a área de superfície (Tabela 1- 2).

O diâmetro dos poros acima de 20 Å e o valor médio (31,6 Å) confirmam que estes heteropolicompostos apresentam características mesoporosas (*i.e.*, sólidos microporosos <20 Å, sólidos mesoporosos entre 20 e 500 Å, sólidos macroporosos > 500 Å). Esta porosidade é característica dos heteropolissais contendo vanádio na sua estrutura (WU *et al.*, 2014).

Como pode ser visto na Figura 1- 18 as isotermas de adsorção-dessorção desses heteropolicompostos apresentam uma histerese, significando que a fisissorção não foi totalmente reversível. De acordo com a classificação IUPAC, a histerese pode ser classificada como sendo do tipo H3, que são típicas para materiais mesoporosos (THOMMES *et al.*, 2015). Estas isotermas podem ser classificadas entre os tipos III e V, que são característicos de materiais não porosos, microporosos e mesoporosos, segundo a recomendação da IUPAC (SING *et al.*, 1985; TEIXEIRA *et al.*, 2001).

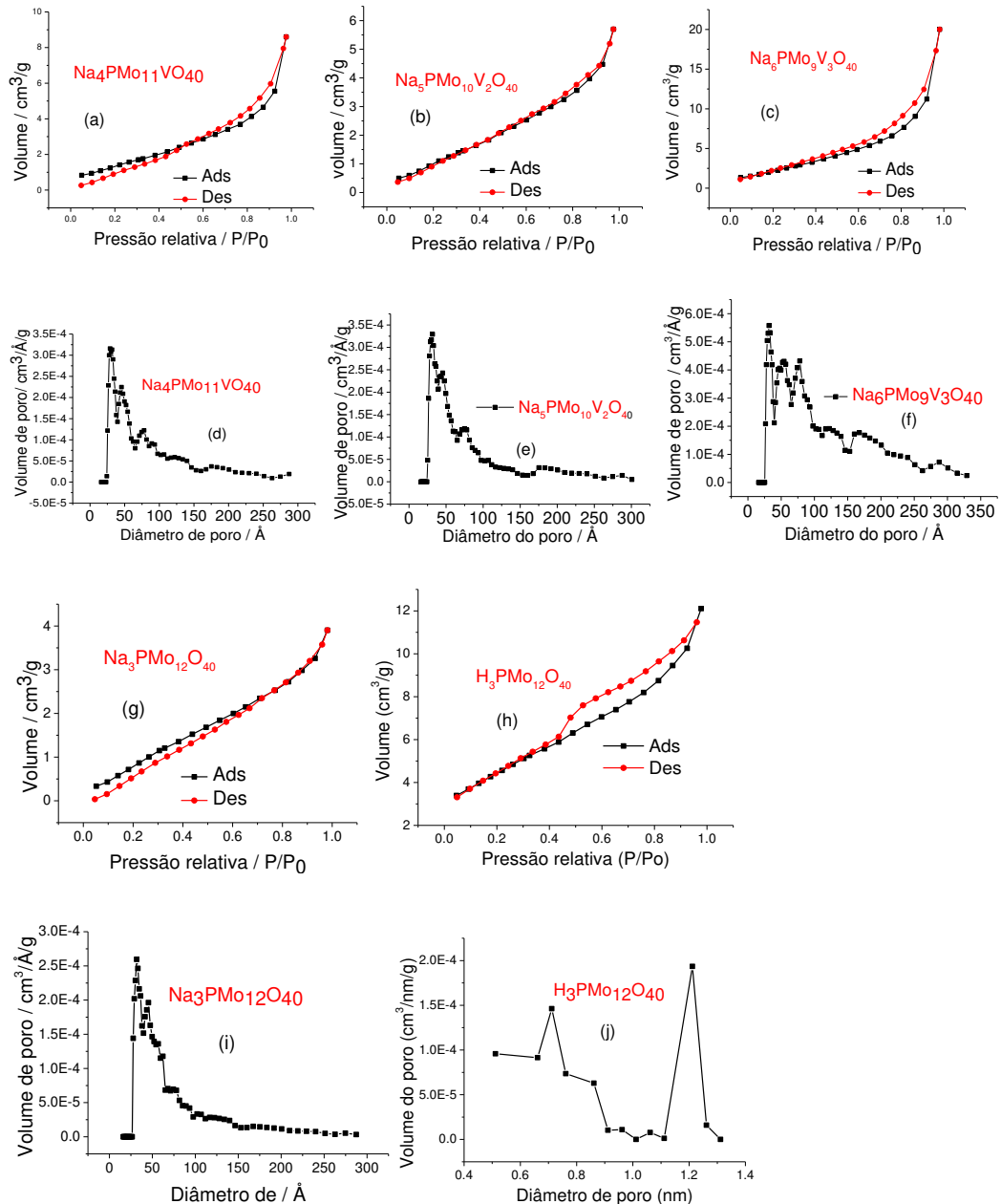


Figura 1- 18: Propriedades estruturais dos heteropoliácidos e heteropolissais do tipo Keggin dopados com vanádio

4.2.7. Imagens EDS e MEV do padrão ácido fosfomolibdico, fosfomolibdato de sódio, precursores HPAs e seus sais do tipo Keggin dopados com vanádio

Os heteropoliácidos e heteropolissais dopados com vanádio foram submetidos à análise por MEV-EDS a fim de caracterizar suas superfícies.

Devido ao modo do preparo das amostras, os dados obtidos de EDS foram usados de forma qualitativa. O ácido fosfomolibdico, fosfomolibdato de sódio também foram submetidos à análise por MEV-EDS para efeitos de caracterização de suas

superfícies e comparação com os heteropolicompostos dopados com vanádio. A Figura 1- 19 mostra imagens de EDS dos heteropoliácidos e seus respectivos sais de sódio. A Figura 1- 20 mostra as imagens MEV dos heteropolicompostos.

A composição percentual determinada por EDS está de acordo com a fórmulas teóricas de todos os heteropolicompostos submetidos à análise.

Na superfície do precursor $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, de acordo com o esperado, foi confirmada a presença dos seguintes elementos, em ordem decrescente de porcentagem de massa: Mo, O e P. Seu sal de sódio mostrou a presença dos elementos Na, Mo, P, e O, o que já era esperado. Neste caso, os elementos foram encontrados na seguinte ordem decrescente de porcentagem de massa: Mo, O, Na e P. Essa ordem percentual em massa foi de acordo com a fórmula química prevista do heteropolissal sintetizado.

O ácido $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ apresentou os elementos Mo, O e P em ordem decrescente das porcentagens, no entanto, o pico do elemento V, bem como o seu teor na estrutura, não foi possível de ser observado. Isto pode estar associado ao erro de análise, já que esta técnica exige uma prévia seleção dos prováveis elementos presentes na amostra. Já o seu sal saturado $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ revelou a presença dos seguintes elementos: O, Na, P, V e Mo, cuja ordem decrescente das porcentagens dos elementos foi Mo, O, V, Na e P. Suas porcentagens estão de acordo com a fórmula teórica prevista.

No ácido $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ os elementos constituintes foram encontrados na seguinte ordem decrescente: Mo, O, V, Na e P e suas porcentagens foram de acordo com a fórmula química prevista. No entanto, foi notável a presença de traços de íons S^{2-} na amostra, provavelmente provenientes do H_2SO_4 como um dos reagentes para a sua síntese. Seu sal de sódio $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ apresentou os elementos Mo, O, V, Na e P na sua ordem decrescente das porcentagens.

O ácido $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ apresentou a porcentagem em massa dos elementos constituintes na seguinte ordem decrescente: Mo, O, V e P. Surpreendentemente, foi observada a presença de íons Na^+ e traços dos íons sulfureto. O sal correspondente $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ apresentou as porcentagens em massa dos elementos na seguinte ordem decrescente: Mo, O, V, Na e P, cujos teores corroboram com a fórmula teórica do heteropolissal.

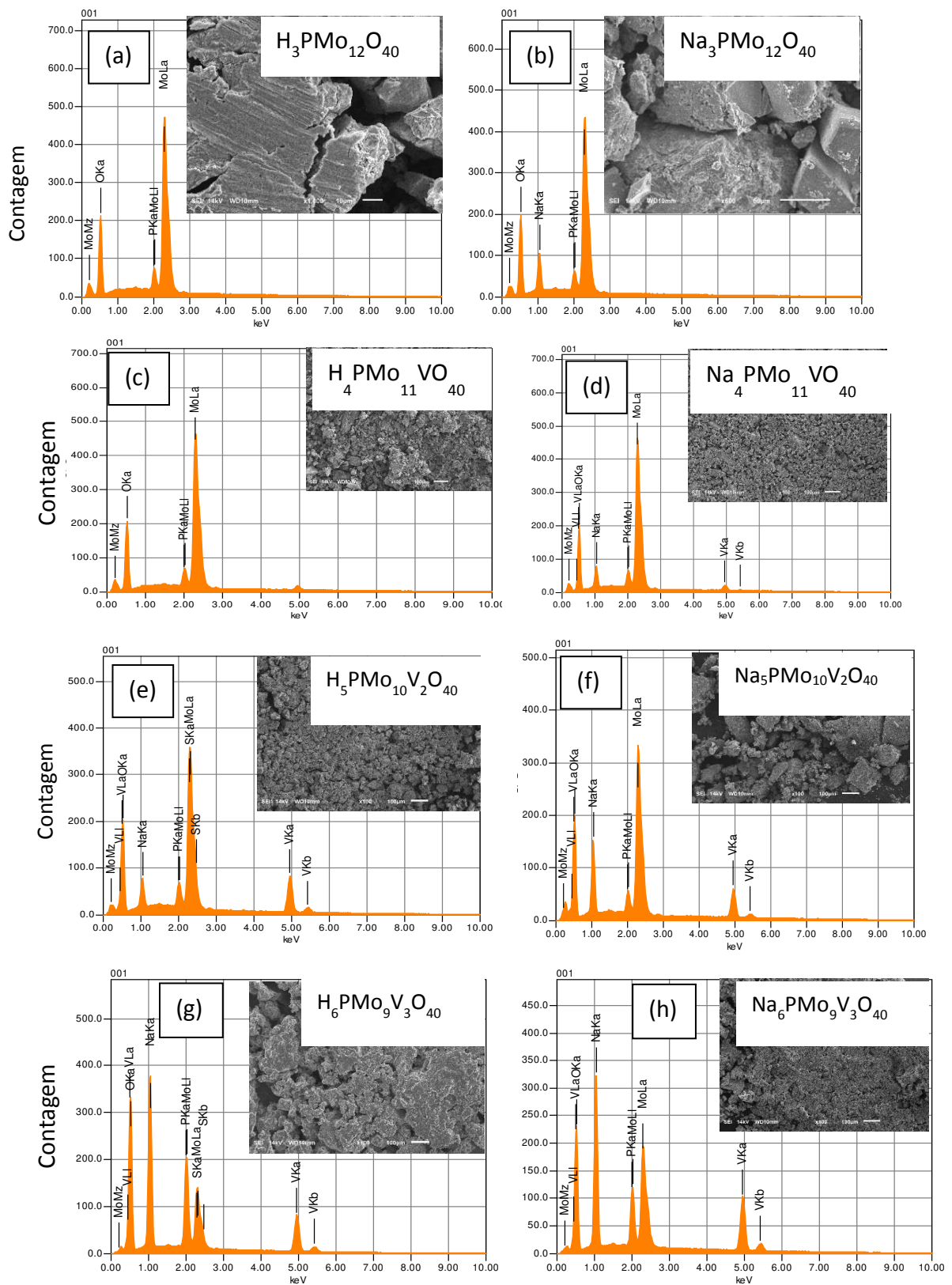


Figura 1- 19: EDS do $H_3PMo_{12}O_{40}$ (a), $Na_3PMo_{12}O_{40}$, Heteropoliácidos e heteropolissais de sódio do tipo Keggin dopados com vanádio (c-g).

Ao comparar as imagens do precursor $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ em relação ao correspondente sal de sódio $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, é notável a redução no tamanho de partículas do sal de sódio. Isto posto, espera-se também o aumento da área superficial do heteropolissal, o que, de alguma forma, pode contribuir na melhora da atividade catalítica deste heteropolicomposto.

Nas imagens de MEV do heteropolissal dopado com vanádio, em comparação com o precursor heteropoliácido, a redução no tamanho de partículas é visível. Especificamente, as partículas que compõem o $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ são visivelmente menores que as do precursor $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ e, portanto, é possível verificar que aparentemente houve um aumento na área superficial do sal após a inserção do vanádio na estrutura, bem como pela troca de prótons por cátions de sódio. Estes dados também foram observados por meio dos difratogramas obtidos. Nas imagens MEV do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ curvas e quinas aparecem bem definidas, características estas que são menos pronunciadas na imagem do correspondente heteropolissal de sódio, bem como para as imagens dos heteropoliácidos e heteropolissais dopados com vanádio.

Observe que para o precursor $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, se comparado com o respectivo sal $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, parece ter havido uma inversão, no que se refere ao tamanho das partículas, para esta magnificação. Aparentemente as partículas do precursor heteropoliácido são menores, em relação ao heteropolissal e, isso pode ter algum efeito, no perfil catalítico deste sal.

Em relação ao $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ e $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$, as partículas que compõem o $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ são notavelmente menores, se comparado com do precursor $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$, esperando-se, desta feita, maior atividade catalítica do heteropolissal.

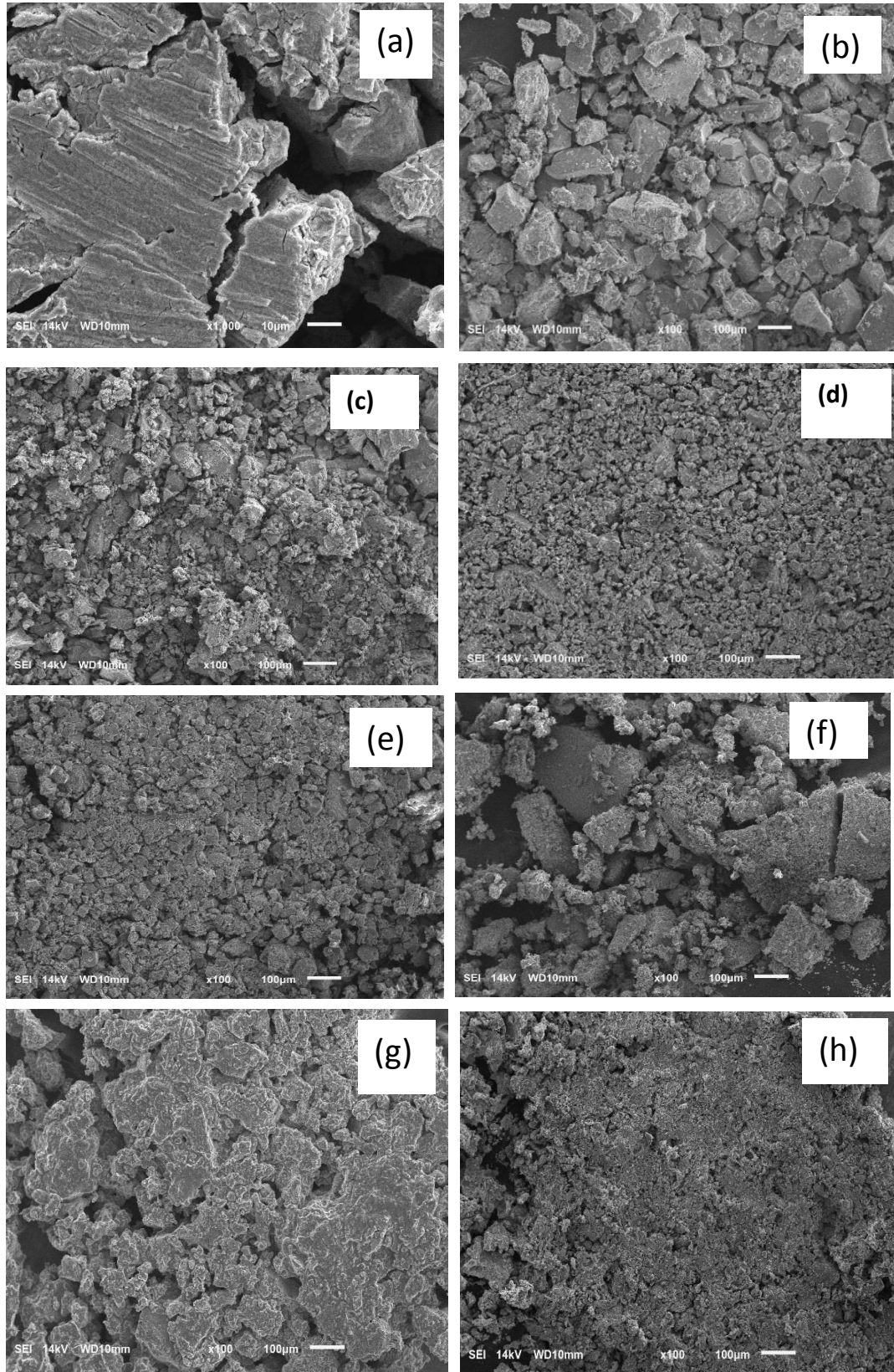


Figura 1- 20: Imagens MEV da superfície do $H_3PMo_{12}O_{40}$ (a), $Na_3PMo_{12}O_{40}$ (b), $4PMo_{11}VO_{40}$ (c), $4PMo_{11}VO_{40}$ (d), $5PMo_{10}V_2O_{40}$ (e), $5PMo_{10}V_2O_{40}$ (f), $6PMo_9V_3O_{40}$ (g) e $6PMo_9V_3O_{40}$ (h).

5. Conclusões

Neste capítulo foram sintetizados heteropolissais saturados, lacunares, heteropoliácidos e heteropolissais dopados com vanádio, partindo de vários precursores.

A partir da espectroscopia de IV-TF-RTA foi possível concluir que a criação de uma lacuna na esfera de coordenação dos heteropolissais, bem como a troca dos prótons (H^+) por cátions de sódio (Na^+), não alterou a estrutura do ânion de Keggin (i.e., estrutura primária). A banda de vibração assimétrica da ligação P-O do tetraedro desdobrou-se em duas, devido à diminuição da simetria, confirmando o sucesso da síntese.

Análises de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (BET) permitiram concluir que as propriedades como área superficial e porosidade foram mantidas, sendo que todos heteropolissais sintetizados foram classificados como materiais mesoporosos.

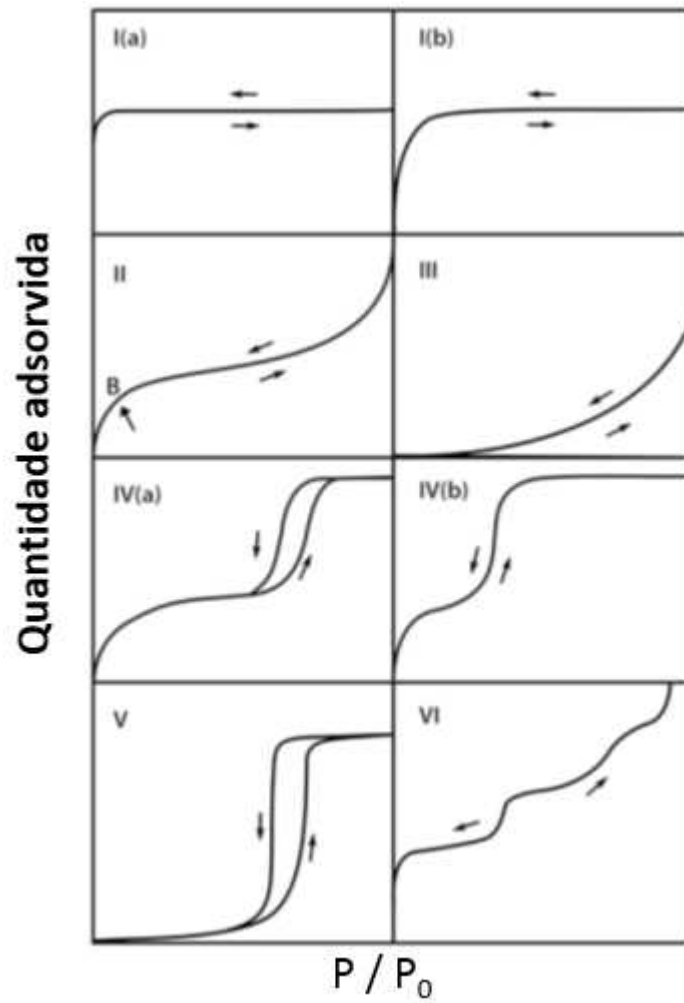
A inserção de vanádio, assim como a troca de prótons por cátions de sódio, nos heteropolicompostos do tipo Keggin, também não causou nenhuma modificação na sua estrutura primária.

No entanto, a partir da difração de raios-X (DRX), foi possível observar a alteração na estrutura secundária desses materiais, assim como a mudança na sua morfologia (dados confirmados por microscopia eletrônica de varredura). Esta modificação pode estar associada à inserção dos cátions metálicos na estrutura, assim como o nível de hidratação de cada composto. Análises de EDS mostraram que as porcentagens de cada elemento no material estão de acordo com os valores teóricos esperados, embora se tenha encontrado traços de íons Cl^- e K^+ no $Na_7PMo_{11}O_{39}$, S^{2-} no $H_5PMo_{11}VO_{40}$, S^{2-} e Na^+ no $H_6PMo_9V_3O_{40}$.

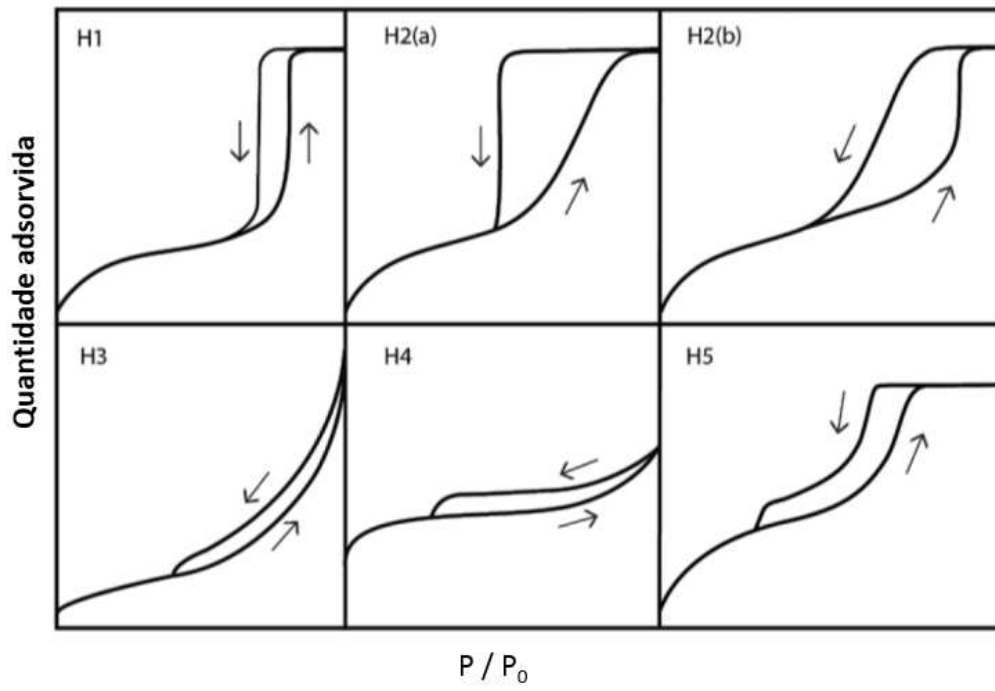
A criação de lacunas e a substituição dos prótons por cátions metálicos levou à diminuição da força ácida dos heteropolicompostos. Há medida que aumentava o nível de inserção de vanádio na estrutura, a força ácida apresentou uma tendência de diminuição (dados confirmados por titulação potenciométrica).

A análise termogravimétrica mostrou que os heteropolissais sintetizados, sejam eles saturados, lacunares, assim como dopados com vanádio apresentam elevada estabilidade térmica, se comparado como seus precursores heteropoliácidos. Esta técnica também permitiu determinar a quantidade de águas de hidratação para cada composto.

ANEXOS



Anexo 1-A: Diferentes tipos de isothermas de fisissorção segundo a classificação da IUPAC



Anexo 1-B: Diferentes tipos de histereses segundo a classificação da IUPAC

CAPÍTULO II

Reações de oxidação de terpenos e álcoois terpênicos por H_2O_2 catalisadas por heteropoliácidos, heteropolissais lacunares de sódio e heteropolissais de sódio dopados com vanádio.

RESUMO

Os heteropolissais lacunares de Keggin e dopados com vanádio foram sintetizados e avaliados como catalisadores nas reações de oxidação de monoterpenos por peróxido de hidrogênio em soluções de CH₃CN. Canfeno, linalol e nerol foram os substratos-modelo. Os sais foram obtidos a partir de vários precursores e com diferentes cátions (Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺). Dentre os catalisadores lacunares avaliados, o Na₇PW₁₁O₃₉ foi o mais ativo e seletivo. Nas reações catalisadas pelo Na₇PW₁₁O₃₉, o canfeno foi completamente e seletivamente oxidado (ca. 90 %) para aldeído canfeno e ácido canfenílico, produtos atrativos como fragrâncias. Estas reações ocorreram sem os comuns rearranjos de esqueleto carbônico do canfeno. Na oxidação do linalol, um álcool alílico terpênico terciário, houve uma notável reação de ciclização, resultando na formação seletiva de raros derivados com anéis furânicos e pirânicos (i.e., 2-(5-metil-5-viniltetraidrofurano-2-il)propano-2-ol), 2,2,6-trimetil-6-viniltetraidro-2H-piran-3-ol), e dos valiosos 1-2 diepóxido do linalol (isômeros). Na oxidação do nerol, um álcool terpênico secundário, foram seletivamente obtidos neraldeído, epóxido e diepóxido. Dentre os heteropolissais de Keggin dopados com vanádio, o sal Na₄PMo₁₁VO₄₀ mostrou-se o catalisador mais ativo e seletivo para a oxidação do nerol, tendo atingido 96 % de conversão e 96 % de seletividade do produto majoritário (nerol epóxido). Os HPAs do tipo Keggin (i.e., H₃PW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀ e H₄SiW₁₂O₄₀) também foram testados nas reações de oxidação dos álcoois terpênicos. O H₃PMo₁₂O₄₀ apresentou uma boa atividade catalítica na oxidação do nerol, tendo atingido conversão quantitativa (ca 95 %) e alta seletividade do nerol epóxido como produto majoritário (ca. 95 %). O sal Na₄PMo₁₁VO₄₀ também se mostrou ativo na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído, em soluções de etanol, tendo formado o benzoato de etila como produto majoritário (ca. 93 % de seletividade) e uma boa conversão do substrato (ca. 87 %). Foram avaliados os efeitos dos principais parâmetros de reação, tais como temperatura, razão molar substrato: oxidante, concentração e natureza do catalisador. Independentemente da reação, a seletividade conjunta para os produtos de oxidação foi 100 %, com uma completa conversão do substrato. Os principais produtos da oxidação foram isolados por extração líquido-líquido e cromatografia em coluna e caracterizados, usando técnicas como espectroscopia na região do infravermelho e RMN de ¹³C e ¹H.

ABSTRACT

The Keggin's lacunar and vanadium-doped heteropoly salts were synthesized and evaluated as catalysts in the oxidation reactions of monoterpenes by hydrogen peroxide in CH_3CN solutions. Camphene, linalool and nerol were the model substrates. The salts were obtained from various precursors and with different cations (Na^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+). Among the evaluated lacunary catalysts, $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ was the most active and selective. In the reactions catalyzed by $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, the camphene was completely and selectively oxidized (ca. 90 %) to camphene aldehyde and camphenic acid, attractive products such as fragrances. These reactions occurred without the common carbonic skeleton rearrangements of the camphene. In the oxidation of linalool, a tertiary allylic terpene alcohol, there was a remarkable cyclization reaction resulting in the selective formation of rare derivatives with furanic and pyranic rings (ie, 2- (5-methyl-5-vinyl tetrahydrofuran-2-yl) propan-2-ol), 2,2,6-trimethyl-6-vinyl tetrahydro-2H-pyran-3-ol), and the valuable 1,2-diepoxyde of linalool (isomers). In the oxidation of nerol, a secondary terpenic alcohol, neraldehyde, epoxide and diepoxyde were selectively obtained. Among Keggin doped vanadium heteropoly salts, the $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ salt proved to be the most active and selective catalyst for the oxidation of nerol, reaching 96 % conversion and 96 % selectivity of the major product (nerol epoxide). Keggin-type HPAs (i.e., $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) were also tested in the oxidation reactions of terpenic alcohols. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ showed a good catalytic activity in the oxidation of nerol, having achieved quantitative conversion (ca. 95 %) and high selectivity of nerol epoxide as a major product (ca. 95 %). The $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ salt was also active in the oxidative esterification reaction of benzaldehyde in ethanol solutions, having formed ethyl benzoate as the major product (ca. 93% selectivity) and a good substrate conversion (ca. 87%). The effects of the main reaction parameters, such as temperature, substrate molar ratio; oxidant, concentration and catalyst nature were evaluated. Regardless of the reaction, the combined selectivity for oxidation products was 100 % with a complete substrate conversion. The main oxidation products were isolated by liquid-liquid extraction and column chromatography and characterized, using techniques such as infrared spectroscopy and ^{13}C and ^1H NMR.

1. Introdução

O desenvolvimento de catalisadores ecológicos para transformar matéria-prima renovável, como monoterpenos e álcoois terpênicos, em produtos químicos de maior valor agregado, tem sido uma meta a ser alcançada ao nível das indústrias e em escala laboratorial, por razões econômicas e ambientais (LIU *et al.*, 2018; GALLEZOT & PINEL, 2014).

A síntese dos produtos oxigenados derivados de monoterpenos tem grande interesse devido à sua utilização na produção de blocos construtores para síntese de fármacos, agroquímicos, aditivos de fragrâncias e perfumes (DA SILVA *et al.*, 2015; TSOLAKIS *et al.*, 2019).

Os processos oxidativos tornam-se altamente atraentes quando neles são usados oxidantes verdes, na presença de catalisador reciclável e que opere em temperaturas brandas (SADRI *et al.*, 2014). É muito importante que esses processos catalíticos atinjam alta seletividade e atividade, com uma mínima geração de resíduos e efluentes (GUO *et al.*, 2014).

Neste trabalho, processos oxidativos visando a conversão de substratos de origem renovável como canfeno e os álcoois terpênicos como nerol, linalol, geraniol, α -terpeniol, β -citronelol e borneol, assim como a esterificação oxidativa do benzaldeído foram desenvolvidos usando sais de heteropoliácidos como catalisadores e peróxido de hidrogênio como oxidante.

Derivados oxigenados do canfeno têm propriedades olfativas atraentes e são amplamente utilizados como ingredientes para indústrias de perfumaria e fragrâncias (DE OLIVEIRA *et al.*, 2009).

A oxidação do canfeno torna-se ainda mais interessante quando é realizada com um oxidante não poluente, como o peróxido de hidrogênio, que é pouco inflamável, de fácil manuseio, barato e tem eficiência atômica (DE OLIVEIRA *et al.*, 2009; DA SILVA *et al.*, 2004).

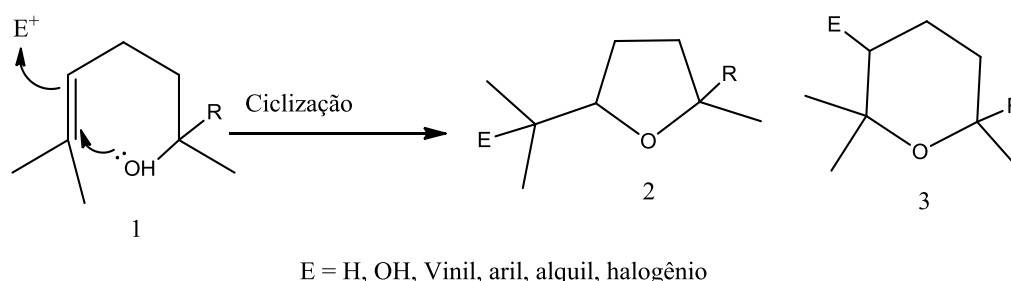
O maior desafio na oxidação do canfeno é que ele tem apenas um hidrogênio alílico e está na posição de cabeça de ponte, sendo assim dificilmente removível (DA SILVA *et al.*, 2004). Além disso, a ligação dupla do canfeno tem um grande impedimento estérico, que faz dele uma olefina mais difícil de ser epoxidada do que outros monoterpenos (MICHEL *et al.*, 2013). Há poucos exemplos de catalisadores

metálicos usados com sucesso na oxidação do canfeno, com oxigênio ou H₂O₂ como oxidantes (DA SILVA *et al.*, 2001; MAKSIMCHUK *et al.*, 2005).

Álcoois terpênicos são considerados como matérias-primas abundantes, renováveis e atraentes para a síntese de produtos químicos finos, fármacos e agroquímicos (DA SILVA *et al.*, 2018). Linalol é um álcool terciário cujos derivados de ciclização e epóxidos são altamente valiosos por serem blocos construtores quirais para a síntese de fármacos e agroquímicos.

Éteres derivados de tetraidropirano e tetraidrofurano (óxidos de linalol) com a estrutura geral do tipo 2 e 3 (Esquema 2- 1) são compostos naturais usados na síntese de compostos biologicamente ativos, com potencial aplicação em medicina. Estes compostos são também ingredientes de fragrâncias e flavorizantes (NASIR *et al.*, 2014; SERRA e SIMEIS, 2018).

A síntese da parte principal destes éteres é baseada na ciclização de álcoois terpênicos (tipo 1), e segue duas vias principais, ambas envolvendo a adição nucleofílica intramolecular de um grupo hidroxila a um grupo prenil terminal (BOIVIN, 1987; NICOLAOU *et al.*, 1989).



Esquema 2- 1: Transformação de álcoois terpênicos do tipo 1 em derivados de tetraidrofurano e tetraidropirano 2 e 3, respectivamente

Comumente, esta síntese requer primeiro a ativação preliminar da ligação dupla através de sua transformação em epóxido ou derivados de haletos, que se ciclizam gerando os derivados de éter correspondentes, com um grupo funcional adicional de hidroxila ou halogênio (NASIR *et al.*, 2014). Ali *et al.* (2014) descreveram uma rota sintética para obter o *trans*-(+)-óxido de linalol, utilizando 2-metilenhept-5-eneatos como material de partida, e NaMnO₄ como oxidante. Outros oxidantes estequiométricos como KMnO₄, NaMnO₄, NaClO, são comumente usados para a síntese de óxidos de linalol.

Os processos de oxidação de álcoois terpênicos, como nerol e geraniol têm grande interesse, pois levam à formação de epóxido por meio da oxidação da ligação olefínica dupla ou de compostos carbonílicos, após a oxidação de grupos hidroxila (TSOLAKIS *et al.*, 2019; DENICOURT-NOWICKI *et al.*, 2019).

Entretanto, estes processos usam oxidantes estequiométricos, tóxicos, e com baixa economia atômica, gerando uma grande quantidade de resíduos (CAVANI *et al.*, 2009). Alternativamente, pode-se usar o peróxido de hidrogênio, um oxidante de baixo custo e mínimo impacto ambiental, pois o subproduto é apenas água. Porém, seu uso requer a presença de um catalisador metálico para ser ativado (NASIR *et al.*, 2014; GUO *et al.*, 2014).

A produção do ácido benzóico e seus ésteres tem merecido especial atenção, devido ao uso desses produtos como matéria prima na fabricação de tintas, cosméticos, plásticos, corantes, preparação de resinas e fibras sintéticas (CHUMBHALE *et al.*, 2005; ILYAS & SADIQ, 2009; DONG *et al.*, 2013).

Na indústria química, o ácido benzóico é produzido através da oxidação do tolueno em fase líquida ou vapor, num processo envolvendo oxidantes estequiométricos tóxicos (i.e., sais de cromo e de manganês), geração de resíduos e temperaturas drásticas. Apesar de ser um processo “one-pot”, somente baixos rendimentos são alcançados (MUKHOPADHYAY & DATTA 2008; ILYAS e SADIQ, 2009; DASH *et al.*, 2009; SEDELMEIER *et al.*, 2010; YUAN *et al.*, 2011).

Isto posto, rotas ambientalmente benignas para a oxidação de benzaldeído usando oxidantes limpos vão gradualmente substituindo os processos de oxidação estequiométrica (YUAN *et al.*, 2011; WU *et al.*, 2014; VILLANO *et al.*, 2014; DONG *et al.*, 2017; CORONEL *et al.*, 2019).

O peróxido de hidrogênio é um oxidante com boa eficiência atômica (ca. 47 %), não inflamável, de fácil manuseio e muito eficaz em reações de oxidação em fase líquida, gerando apenas água como subproduto (BRYLIAKOV *et al.*, 2017). No entanto, sua ativação requer o uso de um catalisador metálico, o que deve promover uma transferência mais rápida do átomo de oxigênio para o substrato e aumentar a seletividade da reação (DUPREZ & CAVANI, 2014; ZHANG *et al.*, 2019).

Diferentes catalisadores sólidos têm sido amplamente desenvolvidos para serem usados em reações de oxidação de álcoois terpênicos (DUSI *et al.*, 2000; DEVOS *et al.*, 2003). Nióbio (BATALHA *et al.*, 2020), tungstênio (WANG & YAMAMOTO,

2014) titânio (KUMAR *et al.*, 1995) e óxidos metálicos mistos (SOMMA & STRUKUL, 2004; MARIN-ASTORGA *et al.*, 2012) são apenas alguns exemplos de catalisadores usados em reações de oxidação e ou epoxidação de álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio.

Heteropoliácidos (HPAs) são considerados catalisadores ambientalmente benignos e uma boa alternativa aos catalisadores comuns contendo metais (BOND *et al.*, 2012; HAIDER *et al.*, 2012; LOPEZ *et al.*, 2012; LV *et al.*, 2013; MEKKI-BERRADA *et al.*, 2013; OMWOMA *et al.*, 2015; DA SILVA, 2016; DA SILVA *et al.*, 2016; CORONEL & DA SILVA, 2018).

A literatura sobre a oxifuncionalização de substratos orgânicos, especialmente monoterpenos e álcoois terpênicos, usando POMs monolacunares como catalisadores, ainda é escassa. BALULA e colaboradores (2013) epoxidaram geraniol e limoneno, utilizando os sais fosfotungstatos monolacunares $(TBA)_4H[PW_{11}Co(H_2O)O_{39}]$, $(TBA)_4[PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}]$ e sais do *tipo sandwich* $(TBA)_7H_3[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$, $(TBA)_6[Fe_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$ e peróxido de hidrogênio como oxidante, tendo conseguido uma conversão de 100 % de geraniol e limoneno, em 1,5 e 3 h, respectivamente. Recentemente, nosso grupo de pesquisa descreveu a oxidação do borneol, nerol, geraniol e β -citronelol em DMA e H_2O_2 , catalisada por $K_8SiW_{11}O_{39}$, onde altas taxas de conversão (ca. 100 %) e seletividade dos produtos carbonílicos e epóxidos foram obtidas (DA SILVA *et al.*, 2018). Ainda no nosso grupo de pesquisa foram sintetizados sais lacunares de Césio e foram usados na oxidação de álcoois terpênicos. Destes, o sal lacunar $Cs_8SiW_{11}O_{39}$ mostrou-se ativo para a oxidação do nerol em acetonitrila, tendo atingido 90 % de conversão e seletividade do epóxi-nerol. (BATALHA *et al.*, 2020).

Nesta etapa, discutiremos a síntese e caracterização dos HPSs lacunares de sódio, HPAs e HPSs de sódio do tipo Keggin dopados com vanádio, assim como sua atividade catalítica na oxidação de monoterpenos e álcoois terpênicos por peróxido de hidrogênio.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

- Estudar a atividade catalítica dos HPAs, HPSs lacunares de Keggin e HPSs dopados com vanádio, sintetizados a partir dos seus precursores, nas reações de oxidação de monoterpenos, álcoois terpênicos e esterificação oxidativa do benzaldeído.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar os efeitos dos principais parâmetros reacionais, tais como concentração do catalisador, natureza do catalisador, estequiometria dos reagentes e temperatura;
- Relacionar os resultados obtidos nos testes catalíticos com os dados da caracterização dos sais;
- Recuperar e reutilizar o catalisador com melhores resultados nas reações de oxidação dos substratos terpênicos;
- Isolar e caracterizar os principais produtos da oxidação, por análises de IV, ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , e espectrometria de massas (CG-EM).

3. Parte experimental

3.1. Síntese e caracterização dos catalisadores

Os heteropolissais testados na reação de oxidação dos substratos foram sintetizados no laboratório de catálise homogênea e heterogênea da UFV (Labcat) e sua caracterização foi discutida no Capítulo I.

3.2. Reagentes utilizados

Todos os reagentes e solventes utilizados são de grau de pureza analítico, adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem o tratamento prévio. Os reagentes e solventes utilizados foram os seguintes: canfeno (99 %), linalol (99 %), nerol (≥ 99 %), geraniol (≥ 98 %), β -citronelol (≥ 95 %), α -terpineol (≥ 96 %), borneol (97 %), éter

dietílico (99 %), benzaldeído (97 %), etanol (99,8 %), propan-1-ol (99,7 %), propan-2-ol (99,5 %), butan-1-ol (99 %), butan-2-ol (99 %), $H_3PW_{12}O_{40}$ (99,9 %), $H_3PMO_{12}O_{40}$ (99 %), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (99 %), H_2SO_4 (98 %), ácido *p*-toluenossulfônico (98,5 %), NaOH (99 %) e hexano (99,8 %) foram adquiridos da Sigma Aldrich. CH_3CN (99,5 %) e HCl (35 %) foram adquiridos da Dinâmica; H_2O_2 (35 %) e acetato de etila (99,5) foram adquiridos da Alphatec.

Os heteropolissais testados na reação de oxidação dos substratos terpênicos e esterificação oxidativa do benzaldeído foram sintetizados no laboratório de catálise homogênea e heterogênea da UFV (Labcat) e sua caracterização foi discutida no Capítulo I.

3.3. Procedimento utilizado para as reações de oxidação de monoterpenos, álcoois terpênicos e esterificação oxidativa do benzaldeído

As reações foram conduzidas em um reator de vidro tritubulado (25 mL), com septo de amostragem, em banho termostatizado, sob agitação magnética e acoplado ao condensador de refluxo (Figura 2- 1).



Figura 2- 1: Sistema geral utilizado nas reações de oxidação dos substratos

Na oxidação do canfeno em condições otimizadas, as reações foram preparadas dissolvendo-se 2,75 mmol do canfeno, em CH_3CN (10 mL) sob agitação magnética. Em seguida, adicionou-se 1,34 mol % do catalisador ($Na_7PW_{11}O_{39}$). Após o sistema atingir a temperatura de 333 K, adicionou-se 11 mmol do H_2O_2 .

Na oxidação do linalol em condições otimizadas, 2,75 mmol do linalol foram dissolvidos em CH_3CN (10,0 mL), seguido da adição de 0,33 mol % do catalisador

($\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$). Posteriormente adicionou-se 5,5 mmol do H_2O_2 e a reação prosseguiu sob agitação magnética e à temperatura ambiente.

Na oxidação do nerol por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, em condições otimizadas, 2,75 mmol do substrato foram dissolvidos em CH_3CN (10 mL). Em seguida adicionou-se 0,33 mol % do $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ e posteriormente 2,75 mmol do H_2O_2 foram adicionados. A reação foi conduzida sob agitação magnética e à temperatura ambiente.

Na oxidação do nerol por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, em condições otimizadas, 2,75 mmol do substrato foram dissolvidos em CH_3CN (10 mL). Em seguida adicionou-se 0,66 mol % do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ e posteriormente 2,75 mmol do H_2O_2 foram adicionados. A reação foi conduzida sob agitação magnética e à 333 K.

Na oxidação do nerol por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, em condições otimizadas, 2,75 mmol do substrato foram dissolvidos em CH_3CN (10 mL). Em seguida adicionou-se 0,66 mol % do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e posteriormente 2,75 mmol do H_2O_2 foram adicionados. A reação foi conduzida sob agitação magnética e à 333 K.

Na esterificação oxidativa do benzaldeído por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, em condições otimizadas, 2,75 mmol do substrato foram dissolvidos em etanol (10 mL). Em seguida adicionou-se 1,77 mol % do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ e posteriormente 8,25 mmol do H_2O_2 foram adicionados. A reação foi conduzida sob agitação magnética e à 333 K.

A cinética das reações foi monitorada por cromatografia a gás, em que alíquotas foram periodicamente coletadas. Essas alíquotas foram recolhidas usando uma seringa de polipropileno, com agulha cateter 8 mm, transferidas para vials com capacidade de 2 mL e armazenadas em geladeira. As reações sem a presença do catalisador foram similarmente conduzidas.

3.4. Equipamentos e técnicas utilizados nos testes catalíticos e caracterização dos produtos da oxidação dos substratos

3.4.1. Cromatografia gasosa

As análises por cromatografia gasosa foram realizadas num cromatógrafo a gás CG-2010 plus, Shimadzu, equipado com auto-injetor, uma coluna capilar Rtx®-Wax (30m, x 0,25mmID x 0,25 μm), com detector de ionização de chama (DIC). As condições do método utilizado foram: 80 °C / 3 min, taxa de aquecimento de 10 °C / min até 220 °C / 3 min.; injetor (250 °C); detector (250 °C); gás de arraste H_2 .

3.4.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

Os espectros de massas dos produtos de oxidação dos substratos terpênicos foram obtidos em um espectrômetro de massas modelo Shimadzu MS-QP 2010 Ultra, acoplado a um cromatógrafo a gás Shimadzu 2010 GC (Tokyo, Japão) equipado com coluna capilar Rtx®-Wax (30m, x 0,25mmID x 0,25µm) e He como gás de arraste a 1,18 mL / min. As condições utilizadas foram: 80 °C por 3 minutos, taxa de aquecimento de 10 °C / min até 220 °C / 3 min. A fonte de íons e o injetor foram mantidos a 250 e 200 °C, respectivamente. O detector de massas foi operado no modo de impacto de elétrons a 70 eV, com uma varredura de razão massa carga (m/z) na faixa de 50-450.

3.4.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H (600 MHz) e de ^{13}C (150 MHz) dos produtos de oxidação dos substratos terpênicos foram obtidos em espectrômetro VARIAM MERCURY 600, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). As soluções foram preparadas em Clorofórmio deuterado (CDCl_3), adquirido da Sigma-Aldrich.

3.4.4. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier acoplada à técnica de refletância total atenuada (IV-TF / RTA)

Espectros obtidos na região do infravermelho por transformada de Fourier, acoplada à técnica de refletância total atenuada (IV-TF/RTA) dos produtos de oxidação dos substratos terpênicos foram obtidos no laboratório da espectroscopia do IV do Departamento de Química da UFV. Os mesmos foram medidos na faixa de 4000 a 200cm^{-1} no equipamento variam 660-IR.

3.5. Purificação e caracterização dos produtos de oxidação dos substratos terpênicos.

3.5.1. Separação dos produtos de oxidação do canfeno (aldeído e ácido)

O solvente da mistura reacional foi evaporado a baixa pressão no rota-evaporador. Ao óleo restante, adicionou-se (20 mL de cada) éter dietílico e NaOH (1

molL⁻¹), em um funil de separação. O ácido canfenílico foi extraído para a fase aquosa na forma de carboxilato.

A fase aquosa foi então acidificada por HCl num banho de gelo a pH = 2 para assegurar a protonação completa do ácido canfenílico. Este foi então extraído novamente com éter dietílico. A solução foi seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente foi evaporado a temperatura ambiente. O produto foi obtido como um cristal incolor. Os outros produtos (cetona, epóxido e aldeído) foram extraídos na fase orgânica, sendo o aldeído o principal produto da mistura.

3.5.2. Separação dos produtos do linalol (óxidos de linalol)

Os produtos da oxidação do linalol foram separados por cromatografia em coluna (CC) utilizando sílica gel 60 da Merk, com granulometria de 70-230 mesh. Os solventes utilizados como eluentes foram hexano e acetato de etila, na proporção de 5:1. Após os produtos terem sido isolados, suas estruturas foram confirmadas pelas análises de espectros de IV, de massas e de RMN de ¹H e ¹³C..

3.5.3. Reciclo e reuso do catalisador

Após o término da reação, o excesso de solvente (CH₃CN) foi removido sob pressão reduzida. Depois de adicionar água (ca. 20 mL), a mistura resultante foi extraída quatro vezes com éter dietílico. A fase aquosa, contendo o catalisador, foi evaporada em uma chapa de aquecimento até quase secar e depois seco à temperatura ambiente. O catalisador sólido foi pesado e reutilizado em outro teste catalítico.

3.6. Análises quantitativas

3.6.1. Cálculo da porcentagem de conversão nas reações de oxidação de monoterpenos, álcoois terpênicos e esterificação oxidativa do benzaldeído

A conversão do substrato foi determinada utilizando a curva analítica que leva em consideração a área remanescente do substrato em cada cromatograma e a área do produto formado.

O cálculo da conversão do substrato foi efetuado com base na equação abaixo:

$$\% \text{ Conversão total} = 100 \cdot \frac{A_i - A_r}{A_i}$$

Equação 1: Cálculo da conversão do substrato.

Onde:

A_i é a concentração inicial do substrato e A_r é a concentração remanescente na alíquota analisada

Cálculo da porcentagem de seletividade dos produtos da oxidação dos substratos

A seletividade dos produtos da oxidação dos substratos terpênicos e da esterificação oxidativa do benzaldeído foi calculada com base na seguinte equação:

$$\% \text{ Seletividade} = \left(\frac{A_{pi}}{\sum A_{\text{produtos}}} \right)$$

Equação 2: Cálculo da seletividade para o produto.

Onde:

A_{pi} refere-se à área dos produtos de interesse e $\sum A_{\text{produtos}}$ é a soma das áreas dos picos de todos produtos observados no cromatograma, corrigidas por fator adequado para o balanço da matéria.

4. Resultados e discussão

4.1. Reações de oxidação do canfeno por heteropolissais lacunares de Keggin

4.1.1. Avaliação inicial dos heteropolissais lacunares de Keggin

Inicialmente, avaliamos a atividade catalítica de três catalisadores sais lacunares de sódio na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio. As condições da reação foram escolhidas com base na literatura (MAKSIMCHUK *et al.*, 2005).

Pode-se ver o cromatograma da Figura 2- 2 de uma das alíquotas da reação de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio, na presença do catalisador lacunar $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$.

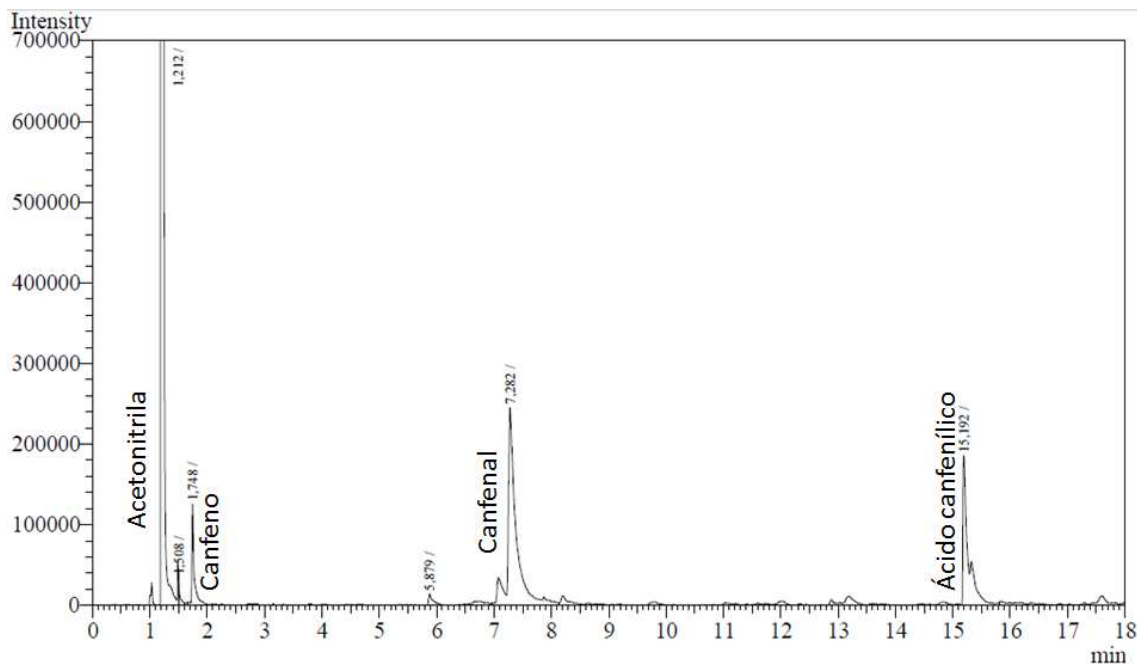
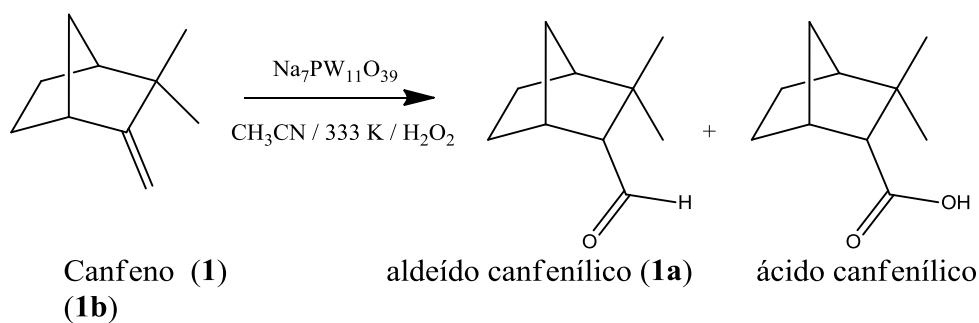


Figura 2- 2: Cromatograma de uma das alíquotas da reação de oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio, na presença do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

Pode-se ver nas curvas cinéticas da Figura 2- 3, que o sal lacunar fosfotungstato de sódio foi o catalisador mais ativo. Maior conversão (ca. 99 %) foi alcançada dentro de duas primeiras horas da reação. Notavelmente, dois produtos reacionais raros foram obtidos apenas na reação catalisada com $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$: aldeído canfenílico (**1a**) e ácido canfenílico (**1b**) (Esquema 2- 2).



Esquema 2- 2: Oxidação do canfeno por H_2O_2 , na presença do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ em CH_3CN

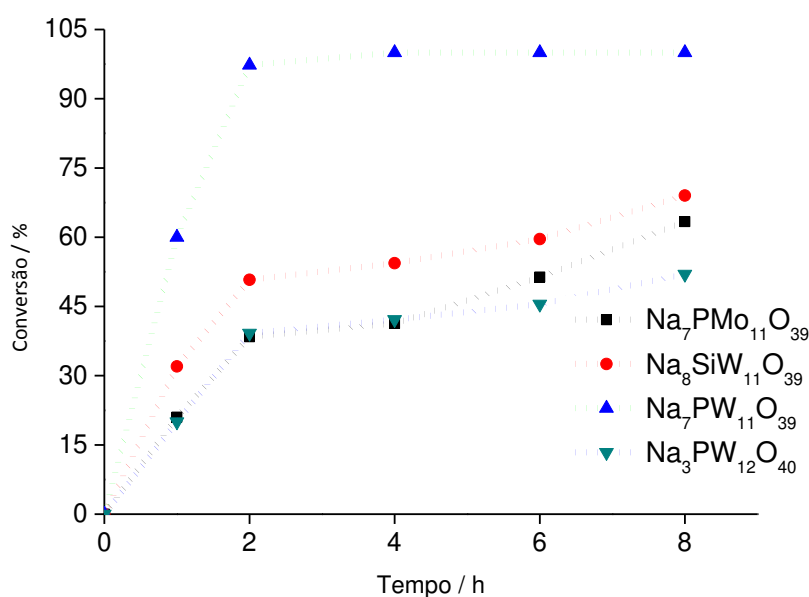
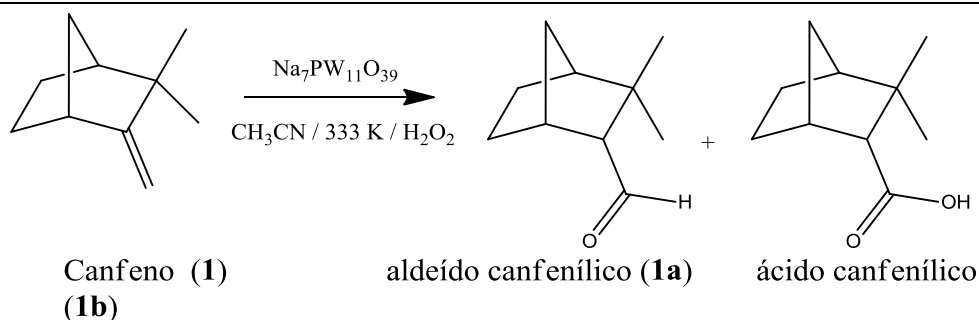


Figura 2- 3: Curvas cinéticas das reações de oxidação do canfeno por H_2O_2 , catalisadas por heteropolissais lacunares de Keggin^a

^aCondições da reação: canfeno (2,75 mmol); peróxido de hidrogênio (11,0 mmol); quantidade do catalisador (1,34 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10 mL)

Estes dois produtos (aldeído e ácido canfenílico) foram obtidos apenas com o catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$. Os sais lacunares silicotungstato e fosfomolibdato de sódio converteram o canfeno somente em produtos não detectados por análises de CG. Estes produtos são geralmente oligômeros e ou alquil peróxidos.

Tabela 2- 1: Oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por heteropolissais lacunares de sódio



Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			1a	1b	Oligômeros ^c
1	Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	99	17	73	10
2	Na ₇ PMo ₁₁ O ₃₉	53	-	-	100
3	Na ₈ SiW ₁₁ O ₃₉	68	-	-	100

Condições da reação: canfeno (2,75 mmol); peróxido de hidrogênio (11,0 mmol); catalisador (1,34 mol %); temperatura (333 K); CH₃CN (10,0 mL);

c: Produtos não detectados por CG, mas calculados por balanço de massa

1a = Aldeído canfenílico; **1b** = ácido canfenílico

A obtenção dos ácidos carboxílicos diretamente do canfeno é uma reação incomum, por esta razão, para sintetizar seus ésteres, outras vias de reação têm sido exploradas (DE MEIRELES *et al.*, 2011). A ligação dupla do canfeno é estereoquimicamente impedida, dificultando sua oxidação (GONÇALVES *et al.*, 2005). Por outro lado, a síntese de um aldeído contendo um anel de cinco membros foi obtida a partir de α -pineno sob condições oxidativas e em meio ácido (SUNDARAVEL *et al.*, 2016). Portanto, todos esses aspectos contribuem para valorizar esse processo oxidativo do canfeno.

A surpreendente atividade do sal lacunar fosfotungstato de sódio motivou-nos a avaliar a eficiência de outros sais lacunares do ácido fosfotúngstico contendo

diferentes cátions. A presença de uma vacância no ânion fosfotúngstico tem um papel vital na oxidação do canfeno (Figura 2- 4).

O $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (ácido fosfotúngstico) converteu o canfeno exclusivamente em oligômeros; provavelmente devido à sua maior acidez de Brønsted; nenhum produto de oxidação foi detectado. Inversamente, com exceção do sal de cério, todos os catalisadores fosfotungstatos lacunares forneceram os derivados da oxidação do canfeno (i.e., o aldeído e o ácido), mesmo em proporções diferentes.

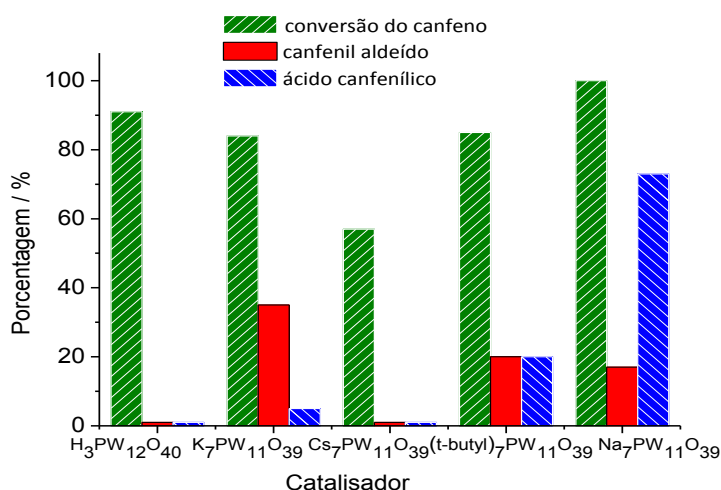


Figura 2- 4: Efeito da natureza do cátion dos catalisadores fosfotungstatos lacunares, na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio^a

^aCondições da reação: canfeno (2,75 mmol); peróxido de hidrogênio (11,0 mmol); quantidade do catalisador (1,34 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

A menor atividade catalítica dos sais de cério e potássio pode estar relacionada com a sua baixa solubilidade; todos os outros catalisadores lacunares eram completamente solúveis no meio reacional.

Tabela 2- 2: Efeito da natureza do cátion dos catalisadores fosfotungstatos lacunares na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio

Canfeno (1) $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN} / 333 \text{ K} / \text{H}_2\text{O}_2]{\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}}$ aldeído canfenílico (1a) + ácido canfenílico (1b)

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			1a	1b	Oligômeros
1	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	91	1	1	98
2	K ₇ PW ₁₁ O ₃₉	84	35	5	60
3	Cs ₇ PW ₁₁ O ₃₉	57	1	1	98
4	(<i>t</i> -butil) ₇ PW ₁₁ O ₃₉	85	20	20	60
5	Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	100	17	73	10

Condições da reação: canfeno (2,75 mmol); peróxido de hidrogênio (11,0 mmol); quantidade do catalisador (1,34 mol %); temperatura (333 K); CH₃CN (10,0 mL)

Portanto, o Na₇PW₁₁O₃₉ foi o catalisador mais ativo e seletivo, por isso, foi selecionado para investigar os efeitos dos principais parâmetros de reação.

4.1.2. Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio, na presença do catalisador Na₇PW₁₁O₃₉

A quantidade do oxidante é um aspecto chave nas reações de oxidação das olefinas, pois a presença de altas quantidades de H₂O₂ pode favorecer a formação de oligômeros ou produtos de hidratação, comprometendo a seletividade da reação. Para avaliar este efeito, realizamos reações variando a proporção do oxidante para o canfeno (Figura 2- 5).

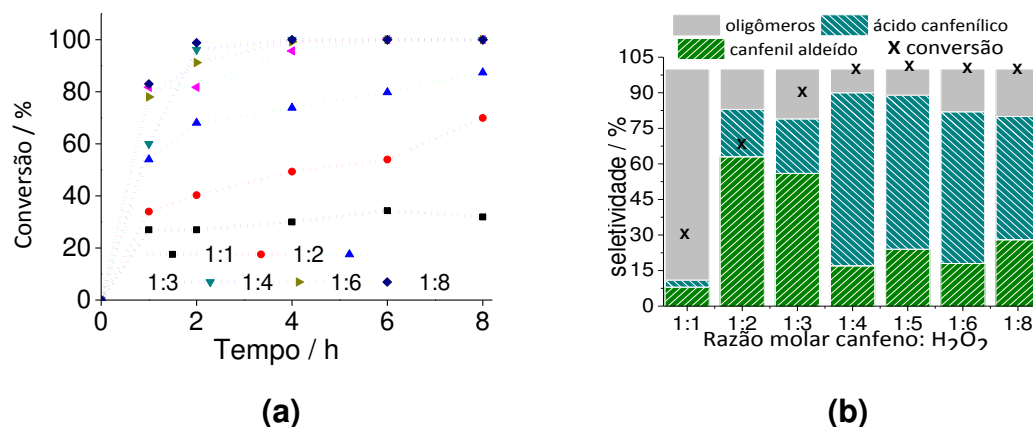


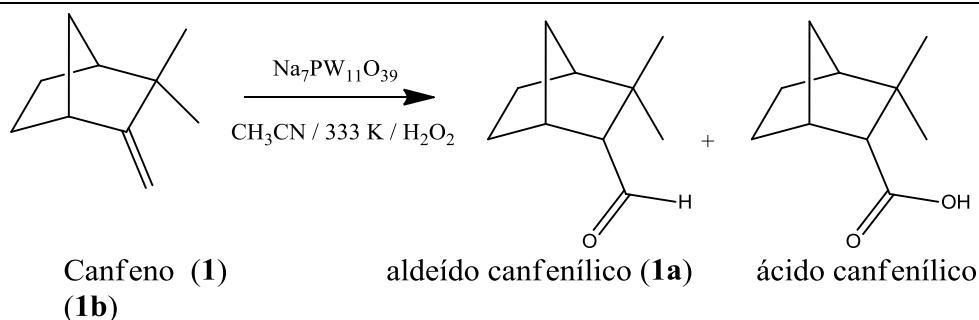
Figura 2- 5: Efeito da estequiometria dos reagentes nas curvas cinéticas (a) e conversão e seletividade (b) na oxidação do canfeno por H₂O₂ catalisada pelo Na₇PW₁₁O₃₉^a

^aCondições da reação: Canfeno (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); Na₇PW₁₁O₃₉ (1,34 mol %); temperatura (333 K); CH₃CN (10,0 mL).

Embora não mostrado nas curvas cinéticas da Figura 2- 5, mesmo com um excesso do oxidante, na ausência do catalisador, o canfeno foi convertido principalmente em oligômeros (ca. 10 %). Porém, quando catalisada pelo Na₇PW₁₁O₃₉, tanto a conversão quanto a seletividade foram dependentes da razão oxidante / canfeno.

De fato, um aumento da razão molar oxidante para o canfeno aumentou tanto a taxa inicial de reação quanto a conversão final. Verificou-se que a proporção de 1:4 foi suficiente para converter todo o canfeno em aldeído e ácido canfenílico, com a formação mínima de oligômeros.

Tabela 2- 3: Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio, na presença do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

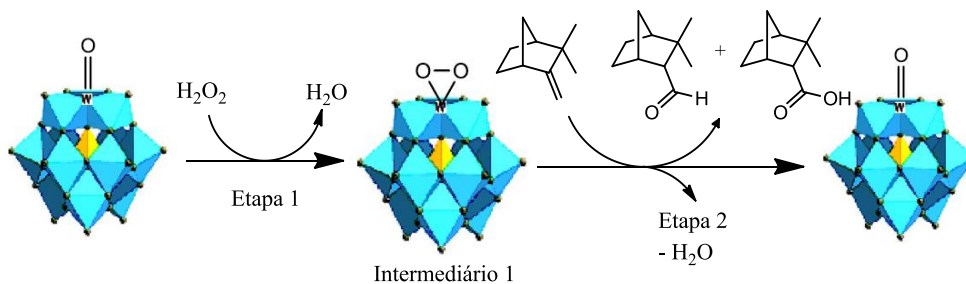


Exp.	Razão molar Canfeno: H_2O_2	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			1a	1b	Oligômeros
1	1:1	32	8	3	89
2	1:2	70	63	20	17
3	1:3	87	56	23	21
4	1:4	100	17	73	10
5	1:5	100	24	65	11
6	1:6	100	18	64	18
7	1:8	100	28	52	20

Condições da reação: canfeno (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (1,34 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

A seletividade da reação foi dependente da quantidade do oxidante; utilizando proporções molares 1: 2 e 1: 3, o aldeído foi o principal produto. Maiores quantidades do peróxido favoreceram a formação do ácido canfenílico.

Supomos que a necessidade do excesso do peróxido possa ser explicada se considerarmos que o catalisador de sódio deve ser primeiramente peroxidado, gerando o intermediário 1 (Esquema 2- 3) (DA SILVA *et al.*, 2018; VIANA *et al.*, 2018).



Esquema 2- 3: Caminho reacional para a oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (adaptado de DA SILVA *et al.*, 2018).

Posteriormente, esse intermediário possivelmente formado, poderia transferir o átomo de oxigênio para o canfeno, gerando o canfenil aldeído e, posteriormente, o ácido canfenílico. O carácter consecutivo da oxidação do canfeno para o aldeído e para o ácido canfenílico foi confirmado monitorando por 8 h a seletividade da reação catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (Figura 2- 6).

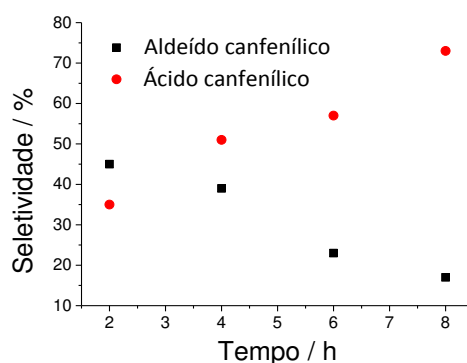


Figura 2- 6: Variação temporal da seletividade do aldeído canfenílico x ácido canfenílico na oxidação do canfeno por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ ^a

^aCondições da reação: canfeno (2,75 mmol); peróxido de hidrogênio (11,0 mmol); quantidade do catalisador (1,34 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

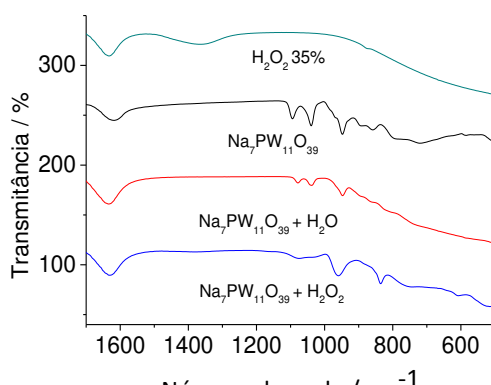


Figura 2- 7: Espectros no IV das amostras de: $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39} + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39} + \text{H}_2\text{O}_2$

Para verificar a hipótese de o catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ ser peroxidado durante a reação, gerando o intermediário 1, registramos os espectros de IV-TF de amostras de catalisador na presença de H_2O_2 aquoso (Figura 2- 7).

A mudança nas bandas de absorção presentes na região da impressão digital do $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ lacunar, na faixa de 1100 a 780 cm^{-1} sugere que o catalisador foi peroxidado.

4.1.3. Efeito da concentração do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ na oxidação do canfeno por H_2O_2

As curvas cinéticas (Figura 2- 8a) mostram que dentro do período investigado as reações de oxidação do canfeno não atingiram o equilíbrio, exceto quando $1,34$ mol % do catalisador foi usado. Observe que um aumento na quantidade do catalisador resultou em maiores conversões. A seletividade da reação também foi impactada por um aumento na quantidade do catalisador. A alta concentração de $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ favoreceu a formação de ácido canfenílico, reduzindo, assim, a seletividade do aldeído (Figura 2- 8b).

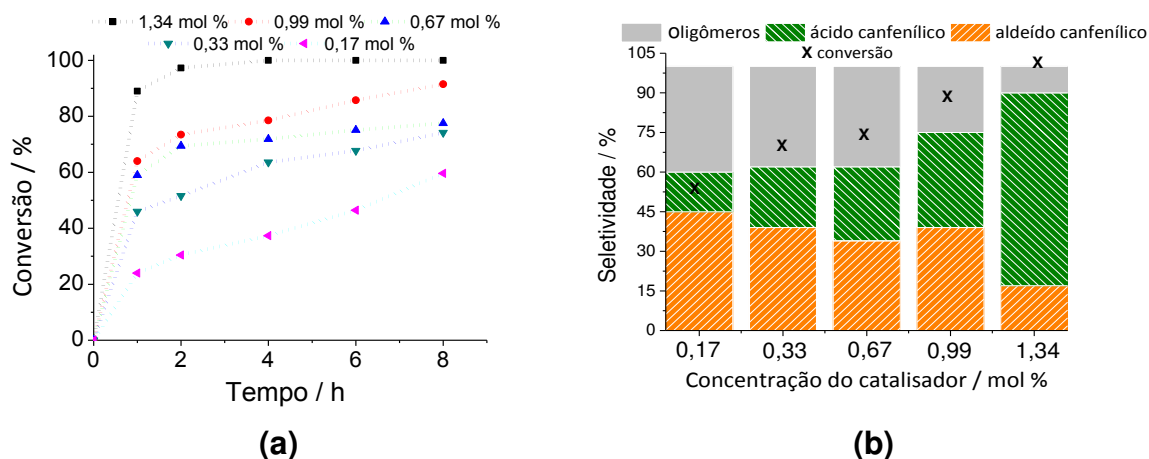


Figura 2- 8: Efeito da concentração do $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do canfeno por H_2O_2 ^a

^aCondições da reação: canfeno (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); H_2O_2 (11,0 mmol); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL).

Isto reforça a importância do catalisador lacunar fosfotungstato de sódio na formação de produtos de oxidação.

Tabela 2- 4: Efeito da concentração do catalisador na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

Canfeno (1) $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN} / 333 \text{ K} / \text{H}_2\text{O}_2]{\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}}$ aldeído canfenílico (1a) + ácido canfenílico (1b)

Exp.	Concentração (mol %)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			1a	1b	Oligômeros
1	0,17	60	45	15	40
2	0,33	74	39	23	38
3	0,67	78	34	28	38
4	0,99	91	39	36	25
5	1,34	100	17	73	10

Condições da reação: canfeno (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); H_2O_2 (11,0 mmol); temperatura (333 K); CH_3CN (10 mL)

4.1.4. Efeito da temperatura na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

Um aumento da temperatura de reação levou ao incremento tanto da taxa inicial da reação quanto a conversão final (Figura 2- 9a). Além disso, a conversão do canfeno em aldeído (1a), bem como a oxidação do aldeído em ácido carboxílico (1b) também melhorou notavelmente com o aumento da temperatura.

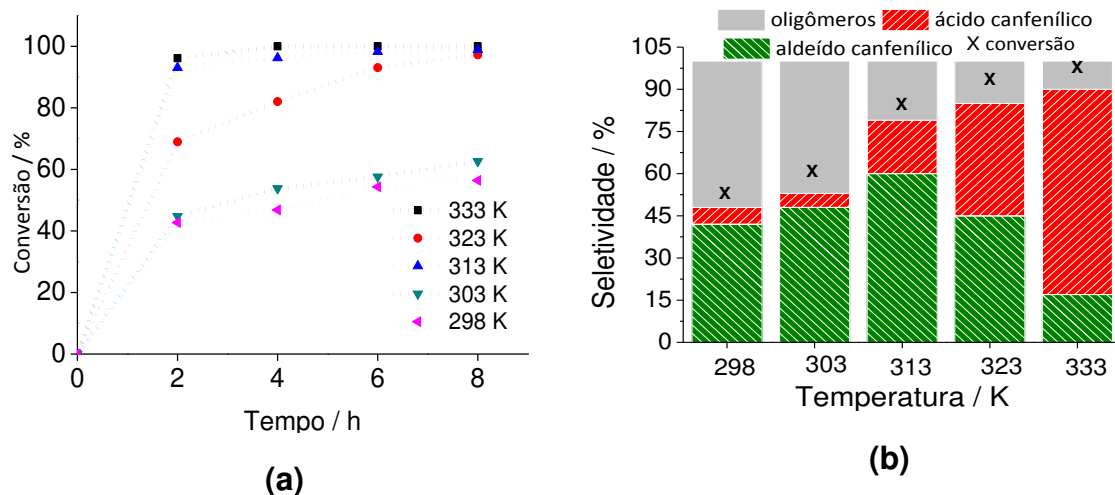
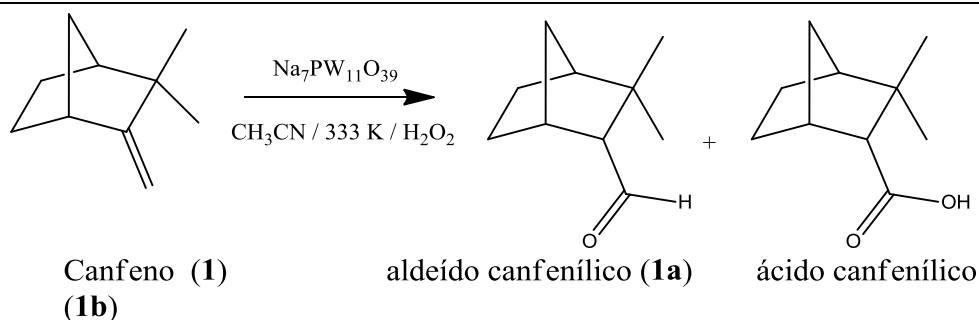


Figura 2- 9: Efeito da temperatura nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do canfeno H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ ^a

^aCondições da reação: canfeno (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); H_2O_2 (11,0 mmol); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ concentração do catalisador (1,34 mol %); CH_3CN (10,0 mL).

Os resultados mostrados na Figura 2- 9b são uma evidência do caráter endotérmico da oxidação do canfeno, bem como da oxidação do aldeído. Por esta razão, a conversão do canfeno e a seletividade para estes produtos foram maiores quando a temperatura da reação foi aumentada.

Tabela 2- 5: Efeito da temperatura na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$



Exp.	Temperatura (K)	Conversão (%)	Seletividade		
			1a	1b	Oligômeros
1	298	56	42	6	52
2	303	66	48	5	47
3	313	97	60	19	21
4	323	98	45	40	15
5	333	100	17	73	10

Condições da reação: canfeno (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); H_2O_2 (11,0 mmol); concentração do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (1,34 mol %); CH_3CN (10,0 mL)

4.1.5. Reuso do catalisador

O catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ é um sólido, mas solúvel no meio reacional. No entanto, desenvolvemos um procedimento simples para recuperar o catalisador por procedimento de extração líquido-líquido. Obtivemos uma taxa de recuperação de 91 % para o catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$. Essa alta recuperação sugere que o procedimento utilizado foi eficiente. Portanto, foi possível reutilizar este catalisador sólido em outra reação.

Verifica-se que houve uma forte diminuição da conversão quando o catalisador foi reutilizado pela primeira vez. Analisando a seletividade da reação, verificou-se que o canfeno foi exclusivamente convertido em oligômeros nesta reação; nenhum

produto de oxidação foi detectado. Por esta razão, o catalisador não foi reutilizado mais uma vez.

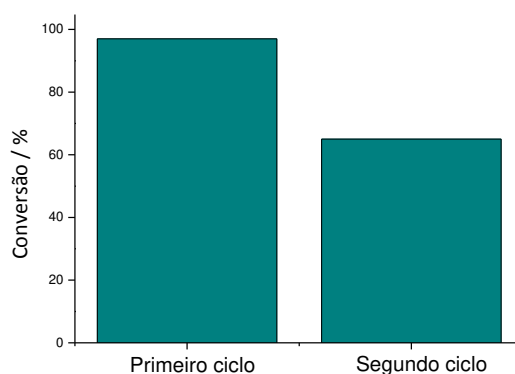


Figura 2- 10: Recuperação e reuso do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ na reação de oxidação do canfeno por H_2O_2^a

^aCondições da reação: canfeno (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); H_2O_2 (11,0 mmol); concentração do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (1,34 mol %); CH_3CN (10,0 mL).

Para compreendermos o motivo da desativação do catalisador, obteve-se o espectro de infravermelho do catalisador após a primeira reutilização e o comparou-se com o espectro de infravermelho do catalisador novo (Figura 2- 11).

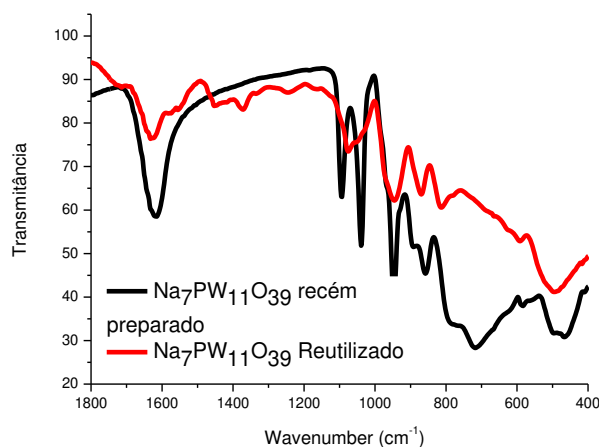


Figura 2- 11: Espectro de IV da amostra de $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ fresco e após a primeira reutilização.

Notavelmente, a divisão da banda de absorção de ligação P-O_a no número de onda 1080 cm^{-1} , que resultou em duas novas bandas (ca. 1020 e 1060 cm^{-1}), uma garantia de que o heteropoliânion lacunar foi formado, foi praticamente ausente no espectro do catalisador reutilizado. Supõe-se que durante o procedimento de

recuperação o pH, que é o aspecto chave para sintetizar o catalisador lacunar, pode ter sido drasticamente modificado, conseqüentemente, o catalisador foi desativado.

Além disso, um dos produtos da oxidação do canfeno foi o ácido canfenílico, que, por ter caráter ácido, pode ter diminuído o pH no meio reacional, comprometendo a estrutura lacunar do catalisador.

4.1.6. Caracterização dos produtos da oxidação do canfeno

Os principais produtos da oxidação do canfeno foram isolados por extração líquido-líquido e caracterizados por técnicas como CG-EM, IV-TF / RTA e RMN de ^1H e ^{13}C . A seguir são mostradas as estruturas do aldeído e ácido, obtidos a partir da reação de oxidação do canfeno, assim como os seus respectivos dados espectroscópicos.

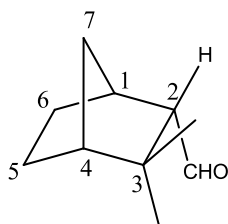


Figura 2- 12: Estrutura do aldeído canfenílico

(1*S*,2*S*,4*R*) -3,3-dimetilbiciclo [2.2.1] heptan-2-carbaldeído (*endo*-1a) contendo o isômero (40 %): cristais brancos, **IV (filme líquido- $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$)** 2958, 2871, 1703, 1465, 971;

RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) 9,85 (d, J 2.3 Hz, 1H, CHO);

RMN de ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 22,0; 23,1; 24,4; 32,5; 37,3; 40,1; 49,1; 62,6; 206,5 (CHO);

EM (IE-70 ev) m/z (intensidade) (%) 152 (2), 134 (12) 109 (94), 108 (58).85 (100), 81 (46), 67 (57), 55 (29), 41 (52).

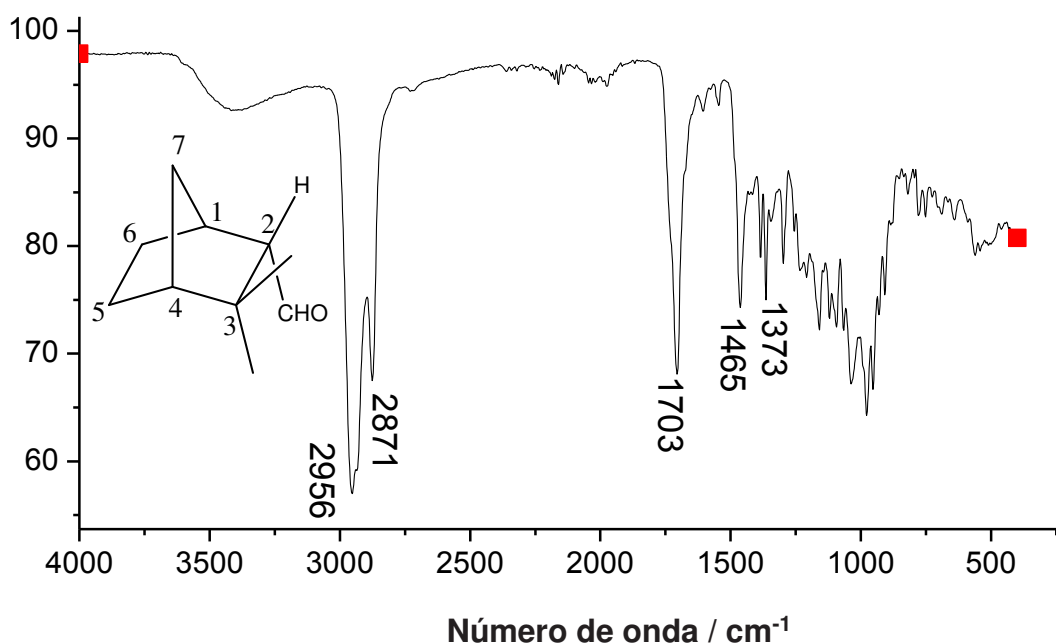


Figura 2- 13: Espectro no infravermelho do aldeído canfenílico

O espectro no IV do aldeído canfenílico apresentou uma banda intensa em 2956 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações C-H com hibridização sp^3 . A banda observada em 2871 cm^{-1} é atribuída à vibração simétrica das ligações C-H hibridização sp^3 . De acordo com Pavia *et al.* (2009), os aldeídos exibem uma banda muito intensa na região de $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ típica da deformação axial da ligação C=O e, portanto, no espectro do aldeído canfenílico uma banda intensa foi observada em 1703 cm^{-1} , pertencente à deformação axial de C=O, o que mostra claramente que o aldeído foi isolado.

Os grupos metileno apresentam uma banda característica de dobramento em aproximadamente 1465 cm^{-1} . Banda observada em aproximadamente 1373 cm^{-1} é referente ao dobramento dos grupos metila do composto.

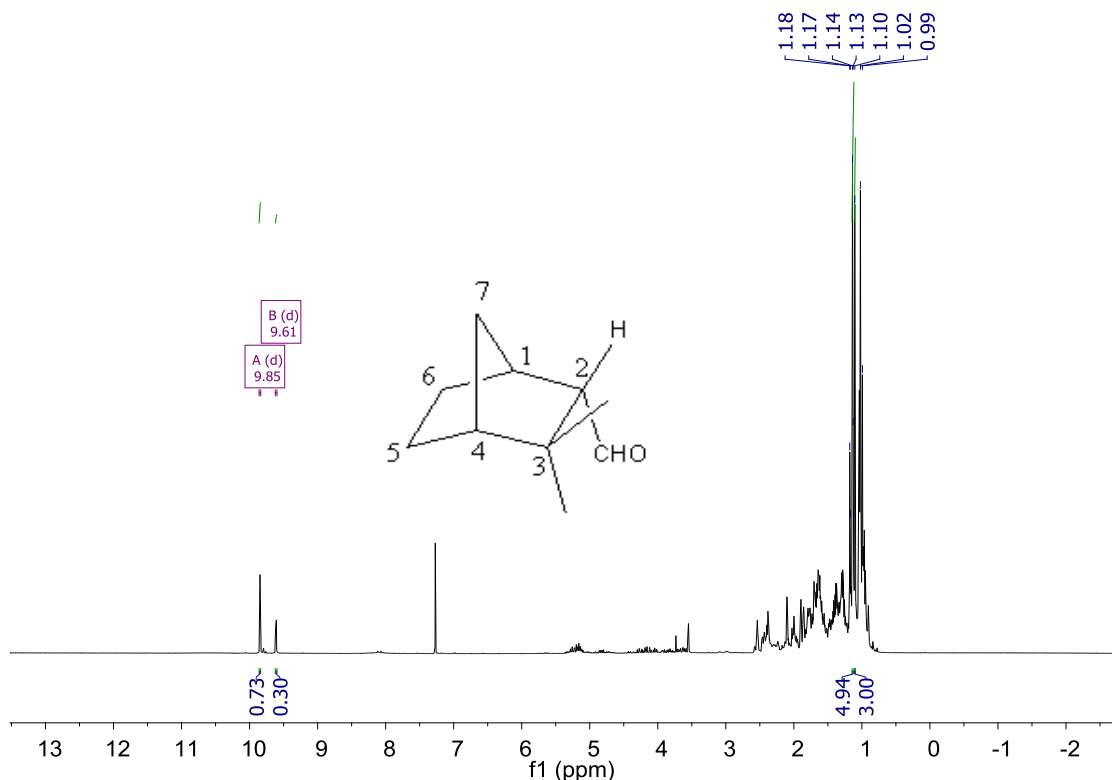


Figura 2- 14: Espectro de RMN de ^1H do canfenil aldeído (CDCl_3 , 600 MHz)

Vale ressaltar que o aldeído isolado apresentou uma mistura de isômeros, sendo o isômero endo majoritário (60 %) e o exo (40 %). Apesar da mistura formada, foi possível identificar os sinais que permitissem aferir a presença majoritária do isômero endo.

O espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) do isômero majoritário (endo) apresentou um duplete na região de $\delta = 9,85$ ppm (d, $J_{2,3}$ Hz), atribuído ao hidrogênio da carbonila que faz acoplamento com um hidrogênio do carbono C2, o que mostra nitidamente a presença do aldeído. Devido a mistura de isômeros e presença de 2 % do epóxido a atribuição detalhada do acoplamento dos restantes átomos do hidrogênio no composto, não foi aqui apresentada.

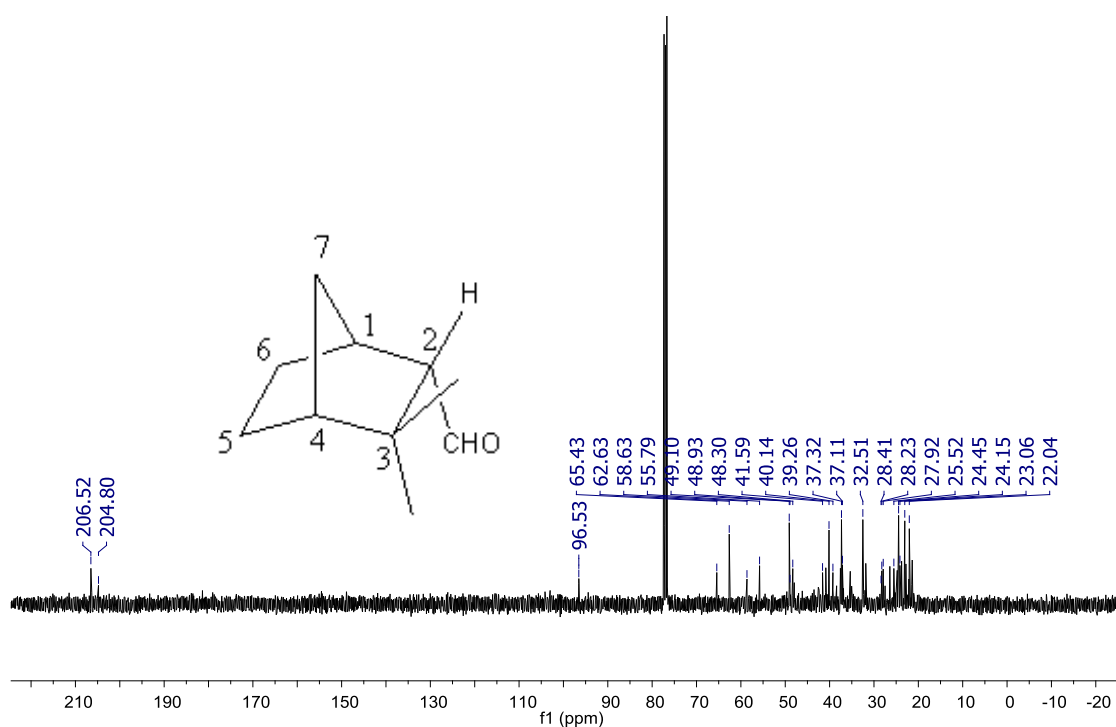


Figura 2- 15: Espectro de RMN de ^{13}C canfenil aldeído (CDCl_3 , 150,0 MHz).

Embora o espectro apresente uma mistura isomérica, foi possível destacar os deslocamentos químicos dos átomos do carbono do produto majoritário. Esses deslocamentos foram observados em δ 22,0; 23,1; 24,4; 32,5; 37,3; 40,1; 49,1; 62,6, tendo, o carbono da carbonila apresentado o deslocamento químico em $\delta = 206,5$, devido a sua desblindagem por estar ligado ao átomo de oxigênio, fortemente retirador de elétrons. Esses dados condizem com o que foi relatado na literatura (KOBAYASHI *et al.*, 1989).

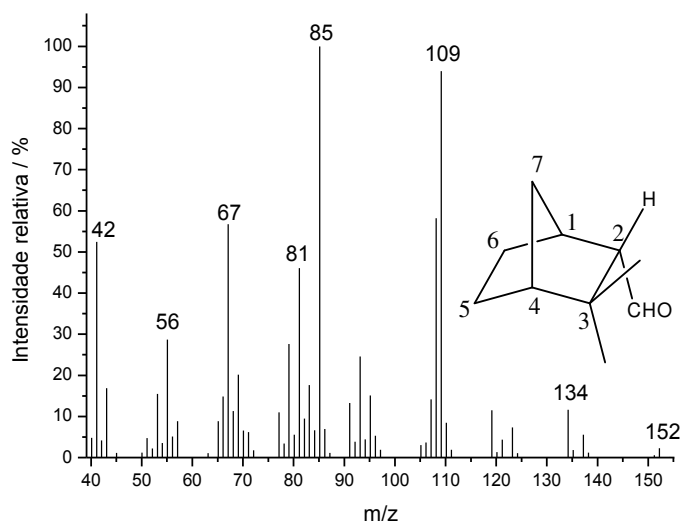


Figura 2- 16: Espectro de massas do aldeído canfenílico (IE, 70 eV)

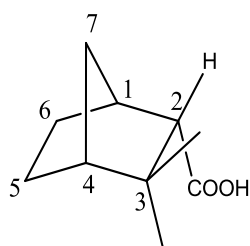


Figura 2- 17: Estrutura do ácido canfenílico

Ácido (1*S*,2*S*,4*R*)-3,3-dimetilbiciclo[2.2.1]heptan-2-carboxílico (*endo*-1*b*) contendo isômero *exo* (15%): cristais brancos.

IV (filme líquido- $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$) 2958, 2867, 1465, 1223, 1106;

RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 1,05 (s, 3H, CH_3), 1,13 (s, 3H, CH_3), 1,21-1,41 (m, 3H), 1,61-1,71 (m, 2H), 1,84-1,88 (m, 1H, C(4)-H), 2,38 (dd, J 3,5;1,9 Hz, C(2)-H), 2,42-2,46 (m, C(1)-H);

RMN de ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 21,4 (CH_2), 22,8 (CH_2), 24,5 (CH_3), 37,6 (CH_2), 38,5 (C3), 40,8 (C1), 49,0 (C4), 56,0 (C2), 180,1 (COOH).

EM (IE-70 ev) m/z (intensidade) (%) 168 (3), 153 (15), 125 (53) 108 (81), 101 (96), 83 (100), 67(84), 55 (37), 41 (52).

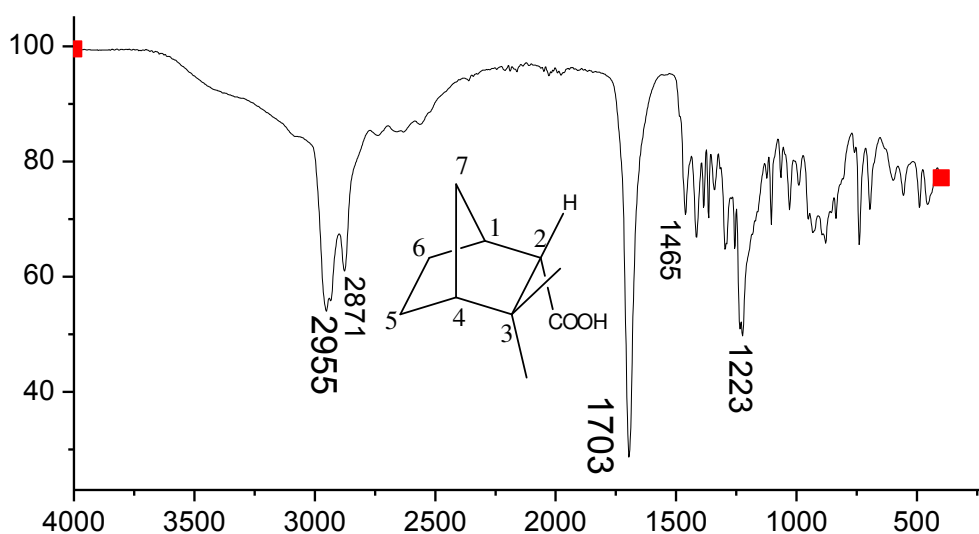


Figura 2- 18: Espectro no infravermelho do ácido canfenílico

O espectro no IV do ácido canfenílico apresentou uma banda forte em 2956 cm^{-1} , referente à deformação axial das ligações C-H de carbono com hibridização sp^3 . A banda observada em 2871 cm^{-1} é atribuída à vibração simétrica das ligações C-H de carbono com hibridização sp^3 . De acordo com Pavia *et al.* (2009), os ácidos carboxílicos exibem uma banda muito intensa na região de $1725\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ típica da deformação axial da ligação C=O e, portanto, no espectro do ácido canfenílico, a banda observada em 1703 cm^{-1} , foi atribuída à deformação axial da ligação C=O.

Os grupos metileno apresentam uma banda característica de dobramento em aproximadamente 1465 cm^{-1} . A banda observada em 1223 cm^{-1} é referente à deformação axial da ligação C-O.

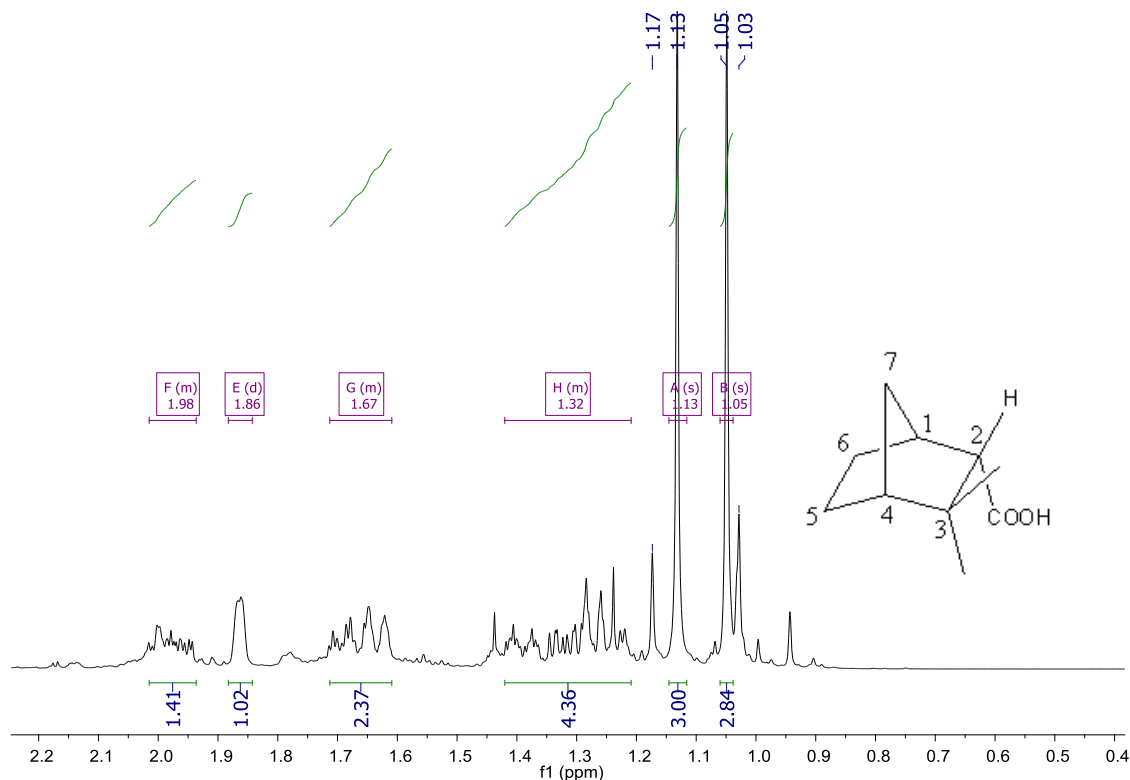


Figura 2- 19: Espectro de RMN de ^1H do ácido canfenílico (CDCl_3 , 600 MHz).

O ácido canfenílico também foi isolado na forma de mistura isomérica (endo e exo), tendo sido endo o produto majoritário (85 %). O espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do ácido canfenílico apresentou sinais de deslocamento em um singlete na região de $\delta = 1,05$ e $1,13$ atribuído aos três hidrogênios CH_3 , cujos prótons são mais blindados. (GOTTLIEB *et al.*, 1997). A região de $\delta = 1,21$ - $1,41$ apresentou um multiplete referente aos hidrogênios H-5 e H-6. O deslocamento químico na região de $\delta = 1,61$ - $1,71$ (m, 2H), apresenta um multiplete referente aos dois hidrogênios H-7. O hidrogênio H-4 apresenta um multiplete na região de $\delta = 1,84$ - $1,88$. Um duplo duplete é apresentado na região de $\delta = 2,38$ (J 3.5, 1,9 Hz), referente ao hidrogênio H-2.

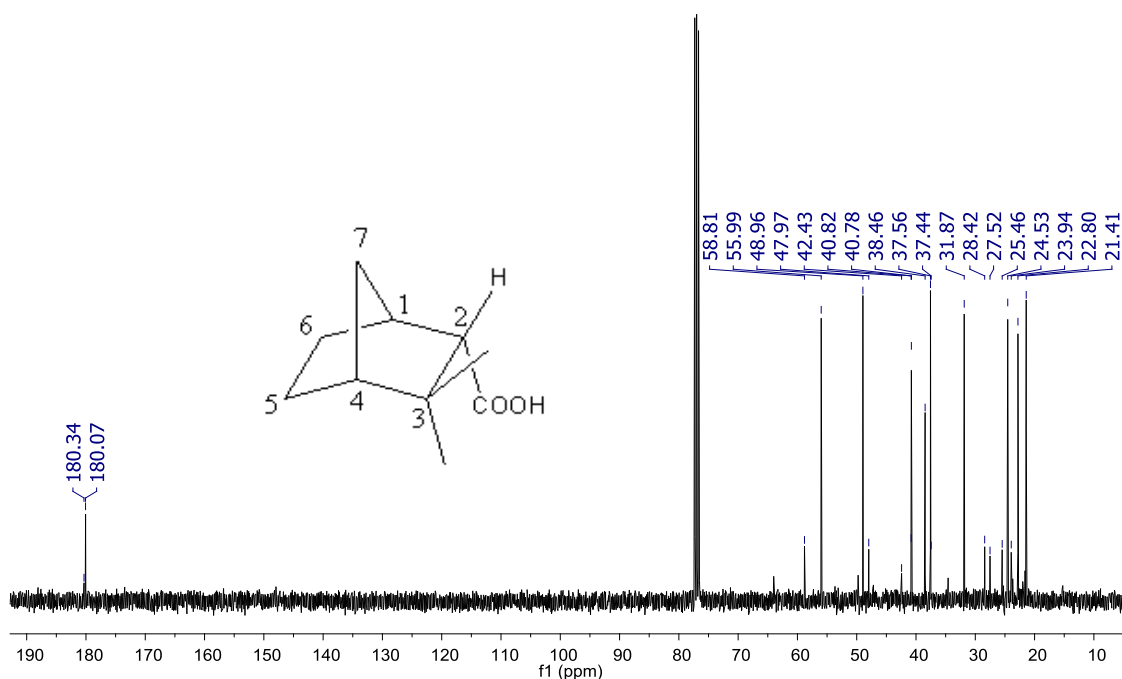


Figura 2- 20: Espectro de RMN de ^{13}C do ácido canfenílico (CDCl_3 , 150,0 MHz).

No espectro de RMN de ^{13}C do ácido canfenílico, as atribuições foram feitas com base na faixa do deslocamento de cada carbono. O sinal observado em $\delta = 180,1$ ppm foi atribuído ao carbono carboxílico do ácido, que apresenta o deslocamento típico nessa região (GOTTLIEB *et al.*, 1997; FULMER *et al.*, 2010).

Um sinal em $\delta = 56$ ppm foi atribuído ao C-2 que é vizinho ao carbono carboxílico e que apresenta um deslocamento típico nessa região. Os deslocamentos químicos observados em $\delta = 49$ e $40,8$ foram atribuídos aos carbonos C-4 e C-1, respectivamente. Esses carbonos fazem a ligação em ponte para a formação do biciclo. O sinal observado em $\delta = 38,5$ ppm refere-se ao C-3, ligado a duas metilas. O deslocamento em $\delta = 37,6$ ppm é referente ao carbono CH_2 que faz a ponte do biciclo. O sinal observado em $\delta = 24,5$ ppm é referente às duas metilas ligadas ao C-3. Os sinais observados em $\delta = 22,8$ e $21,4$ ppm foram atribuídos aos carbonos metilênicos C-6 e C-5, respectivamente, sendo este último o mais blindado, absorvendo no campo mais alto.

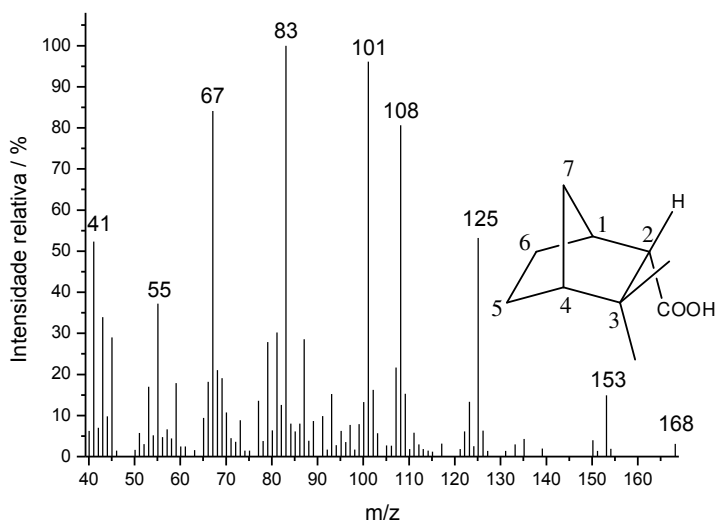


Figura 2- 21: Espectro de massas do ácido canfenílico (IE, eV)

4.1.7. Conclusões

Nesta etapa do trabalho, a atividade dos heteropolissais lacunares de Keggin de sódio foi avaliada na oxidação do canfeno por peróxido de hidrogênio.

Em quase todas as reações catalisadas por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, o canfeno foi convertido majoritariamente em produtos de oxidação raros; o aldeído canfenílico (**1a**) e o ácido canfenílico (**1b**), conservando o seu esqueleto-carbônico, o que é raro, devido ao fácil rearranjo de Wagner-Meerwein, normalmente observado na oxidação do canfeno. A seletividade máxima combinada para esses produtos foi de 90 %, com uma conversão completa do canfeno.

Constatamos que a concentração do catalisador, a razão molar do peróxido de hidrogênio para o canfeno e a temperatura da reação foram aspectos-chave para a formação de dois produtos. Os efeitos da natureza do contra-íon e dos heteropoliânions de Keggin foram investigados.

Notavelmente, estes produtos da oxidação foram formados apenas na presença de catalisadores contendo heteropoliânion fosfotúngstico. Este procedimento catalítico demonstrou ser uma rota eficiente para sintetizar os raros derivados da oxidação do canfeno.

4.2. Reações de oxidação do linalol por heteropolissais lacunares de Keggin

4.2.1. Avaliação dos heteropolissais lacunares de Keggin

Inicialmente, os sais fosfotungstatos de sódio foram avaliados na oxidação do linalol por H_2O_2 (Figura 2- 23). As condições da reação foram escolhidas de acordo com a literatura (DA SILVA *et al.*, 2018).

O cromatograma abaixo mostra o perfil de uma das alíquotas, na reação de oxidação do linalol por H_2O_2 , na presença do $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ como catalisador.

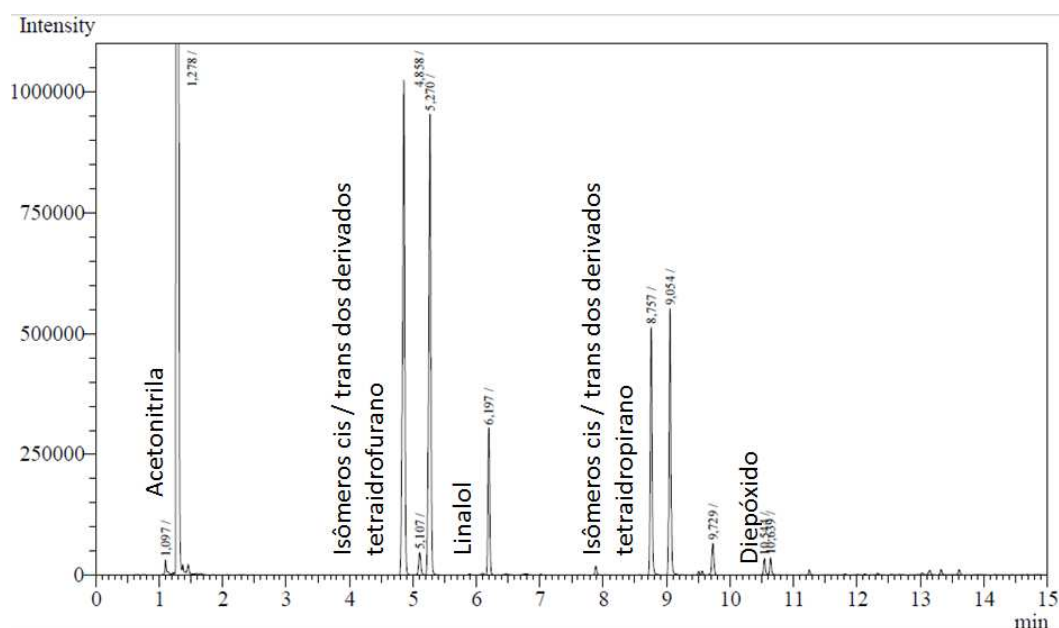


Figura 2- 22: Perfil do cromatograma CG-DIC de uma das alíquotas da reação de oxidação do linalol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$.

A atividade do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ foi muito maior do que a dos outros sais lacunares ($\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ e principalmente $\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$) ou que a do sal saturado ($\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) (Figura 2- 23a). Isto sugere a importância da presença simultânea do tungstênio e da lacuna na estrutura do catalisador.

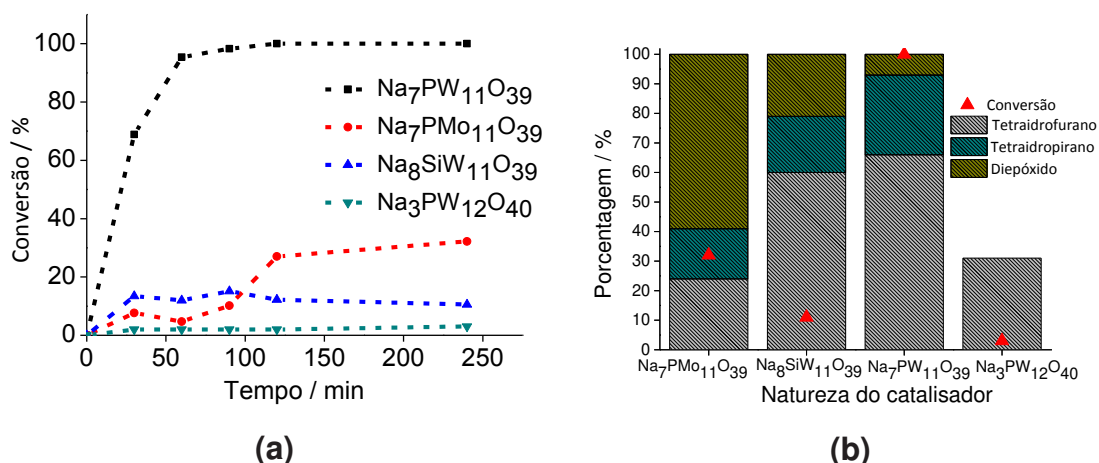
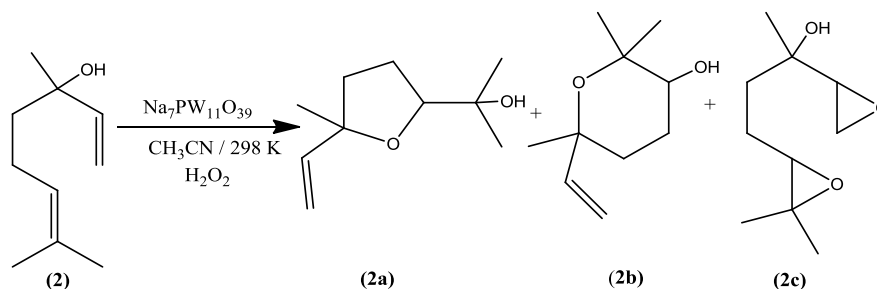


Figura 2- 23: Efeito da natureza do catalisador nas curvas cinéticas (a) gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do linalol por H₂O₂^a

^aCondições reacionais: linalol para H₂O₂ (1:2); catalisador (0,33 mol %); temperatura (298 K); CH₃CN (10,0 mL).

Além da maior atividade (conversão de cerca de 100 %), o catalisador Na₇PW₁₁O₃₉ lacunar também foi o mais seletivo em relação aos produtos-alvo; cis e trans 2- (5-metil-5-viniltetra-idrofuran-2- ilpropan-2-ol) (**2a**), cis e trans 2,2,6-trimetil-6-viniltetraidro-2H-piran-3-ol (**2b**), formados em proporções equimolares, e diepóxido (**2c**), na oxidação do linalol (**2**) (Esquema 2- 4).



Esquema 2- 4: Oxidação do linalol por H₂O₂ catalisada pelo Na₇PW₁₁O₃₉

Note-se que cis/trans 2- (5-metil-5-viniltetraidro-furan-2-ilpropan-2-ol) (**2a**) e cis/trans 2,2,6-trimetil-6-viniltetraidro-2H-piran-3-ol (**2b**) foram os produtos principais, com seletividade de 66 e 27 %, respectivamente, enquanto o diepóxido (**2c**) apresentou apenas uma seletividade de 7 % (Figura 2- 23b).

Os resultados indicam que este sistema catalítico apresenta uma boa seletividade para a síntese de óxidos de linalol. O derivado de tetrahydrofuran (**2a**) com um anel de cinco membros foi mais favorável e foi formado em todas as reações, exceto quando o catalisador foi Na₇PMo₁₁O₃₉. Provavelmente o derivado de

tetraidrofurano é o produto cinético, por isso é formado mais rapidamente que o produto do anel de seis membros.

Tabela 2- 6: Oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por heteropolissais lacunares de sódio

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			2a	2b	2c
1	Na ₇ PMo ₁₁ O ₃₉	32	24	17	59
2	Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	100	66	27	7
3	Na ₈ SiW ₁₁ O ₃₉	11	60	19	21
4	Na ₃ PW ₁₂ O ₄₀	3	31	0	0

Condições reacionais: linalol para H₂O₂ (1:2); catalisador (0,33 mol %); temperatura (298 K); CH₃CN (10,0 mL)

2a = 2-(5-metil-5-viniltetraidrofuran-2-ilpropan-2-ol); **2b** = 2,2,6-trimetil-6-viniltetraidro-2H-piran-3-ol; **2c** = Diepóxido

Por outro lado, o composto (**2c**) foi o principal produto na reação catalisada por Na₇PMo₁₁O₃₉ e o secundário em reação com Na₈SiW₁₁O₃₉. Como demonstraremos a seguir, o epóxido está diretamente envolvido na formação de óxidos de linalol.

4.2.2. Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada com $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

O efeito da quantidade do oxidante foi investigado na oxidação do linalol. No entanto, uma vez que a reação catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ alcançou uma conversão elevada com proporção 1:2 de linalol para H_2O_2 , selecionamos as razões molares mais baixas para realizar os testes (ca. 1:1,5 e 1:1).

Como mostrado na Figura 2- 24a, a conversão do linalol para óxidos do linalol e diepóxido aumentou gradualmente com o aumento da quantidade de oxidante. As conversões após 4 h de reação foram 38 %, 74 % e 100 %, quando as proporções de linalol para H_2O_2 foram 1:1, 1:1,5 e 1:2, respectivamente.

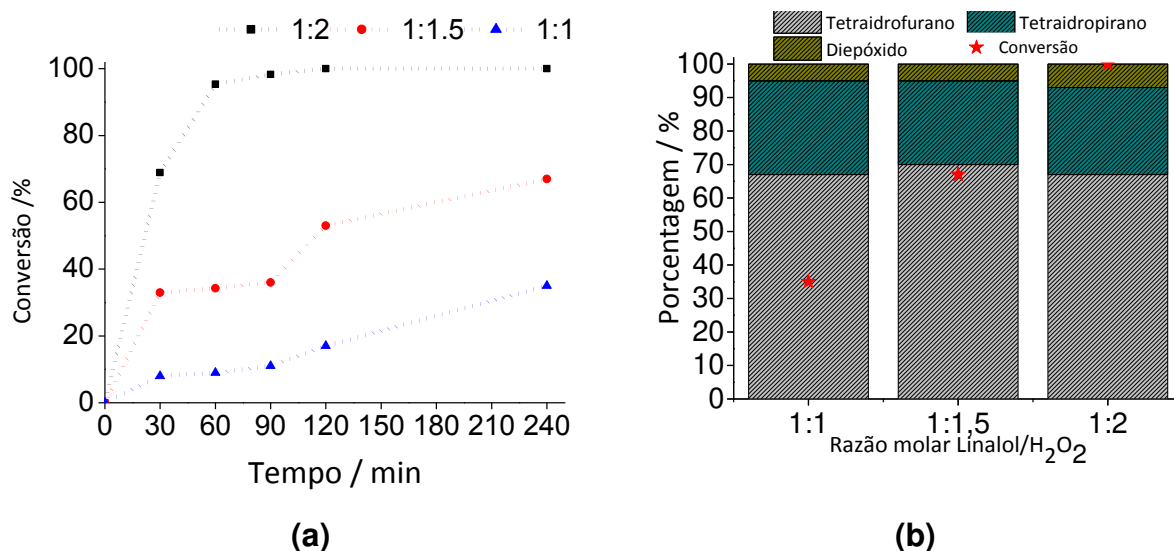


Figura 2-24: Efeito da estequiometria dos reagentes nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na reação de oxidação do linalol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ ^a

^aCondições da reação: Linalol (2,75 mmol); tempo da reação (4 h); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,33 mol %); temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL)

No entanto, a seletividade final foi aproximadamente a mesma; 66 %, 27 % e 7 %, para os produtos **(2a)**, **(2b)** e **(2c)**, respectivamente (Figura 2- 24b).

Quando as reações foram realizadas na ausência do catalisador, nenhum produto de oxidação foi detectado, independentemente da quantidade do oxidante.

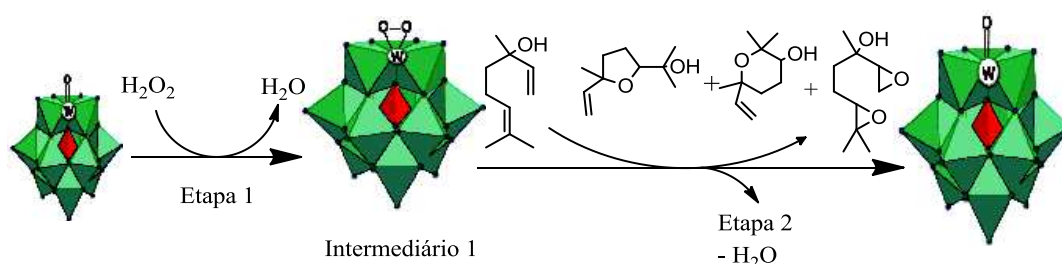
Tabela 2- 7: Efeito da estequiometria dos reagentes nas reações de oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

Exp.	Razão molar linalol: H_2O_2	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			2a	2b	2c
1	1:1	35	67	28	5
2	1:1.5	65	70	25	5
3	1:2	100	67	26	7

Condições da reação: Linalol (2,75 mmol); tempo da reação (4 h); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,33 mol%); Temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL)

Com base em dados experimentais previamente relatados na literatura, foi possível fazer algumas suposições sobre o mecanismo para a síntese de óxidos de linalol.

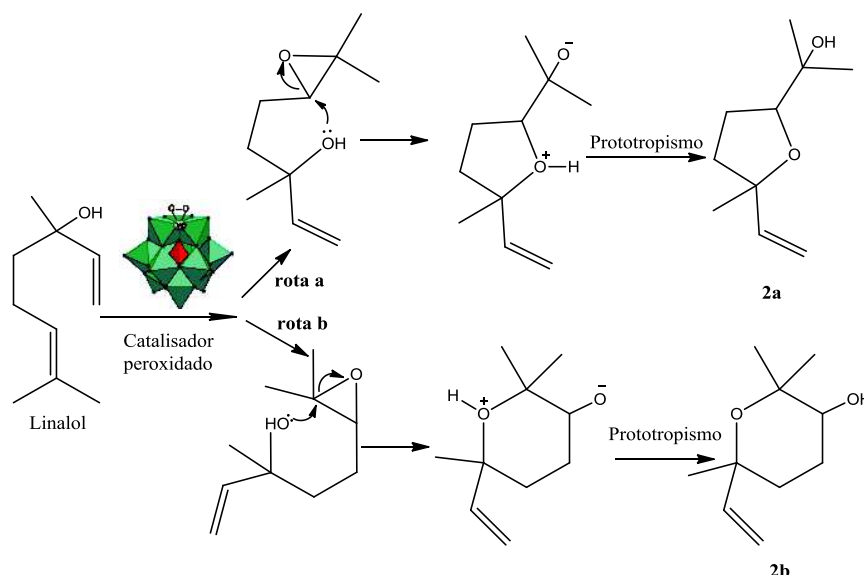
Supõe-se que o excesso do peróxido seja necessário para peroxidar o catalisador lacunar fosfotungstato de sódio, conforme representado no Esquema 2- 5. A literatura relatou os mesmos fenômenos para reações de oxidação por H_2O_2 na presença de catalisadores de tungstênio (DA SILVA *et al.*, 2018; VIANA *et al.*, 2018).



Esquema 2- 5: Proposta do caminho reacional para a oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (adaptado de DA SILVA *et al.*, 2018; VIANA *et al.*, 2018).

Assim, o intermediário **1** possivelmente é formado, transferindo seguidamente o átomo de oxigênio para a ligação dupla do linalol. Esta transformação resulta, em primeiro lugar, num epóxido, que pode ser facilmente ciclizado para dar os correspondentes éteres derivados (i. e., óxidos de linalol; **2a** e **2b**) contendo um grupo hidroxila adicional.

Portanto, supomos que a formação do epóxido é essencial para que a reação prossiga (Esquema 2- 6). Nesse esquema, tentaremos mostrar como o epóxido é convertido em produtos (**2a**) ou (**2b**). O ataque nucleofílico intramolecular do grupo hidroxila pertencente ao epóxido do linalol é o passo-chave que rege a seletividade da reação. Após a formação do epóxido, seu anel oxirano pode ser aberto quando os pares de elétrons do grupo hidroxila atacam o carbono eletrofílico menos impedido.



Esquema 2- 6: Possível mecanismo reacional para a formação dos óxidos de linalol 2a e 2b (adaptado de NASIR *et al.*, 2014)

Este passo de ciclização intramolecular resulta no derivado tetraidrofurano, após uma transferência de próton para o ânion (rota **a**, Esquema 2- 6).

Por outro lado, quando os pares de elétrons do grupo hidroxila atacam o carbono eletrofílico mais impedido, o derivado tetraidropirano é o produto obtido (rota **b**, Esquema 2- 6). Observe que com epóxidos, a regioselectividade não é tão simples assim, porque, mesmo com catalisadores ácidos, a substituição do tipo A_ND_N (Substituição Nucleofílica Bimolecular) em um centro primário é muito rápida (CLAYDEN *et al.*, 2000).

4.2.3. Efeito da concentração do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ na oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio

A concentração do catalisador é um outro parâmetro essencial que pode afetar a conversão ou a seletividade da reação. Aqui, nós avaliamos este efeito no intervalo de concentração de 0,083 a 0,5 mol % (Figura 2- 25).

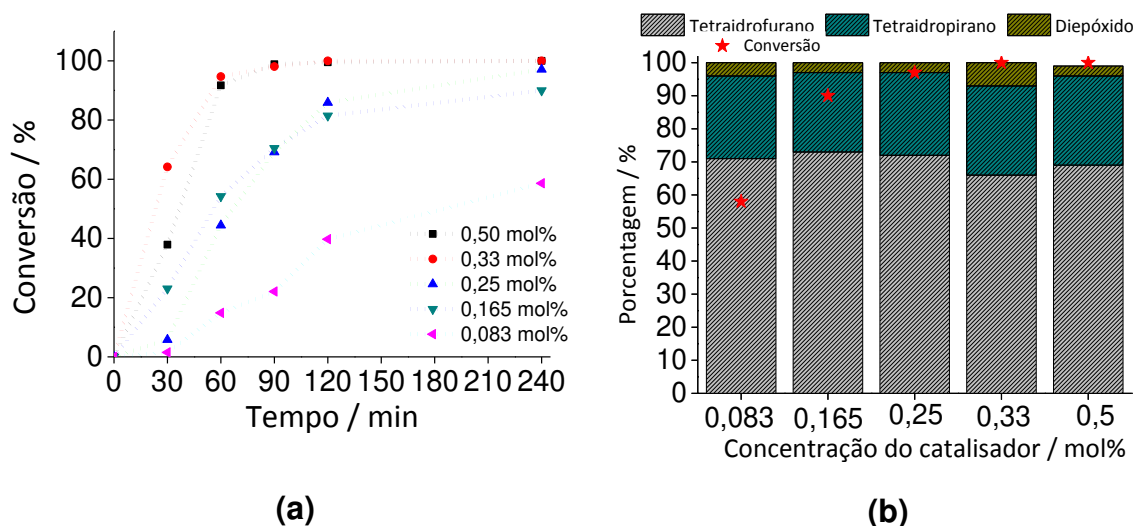
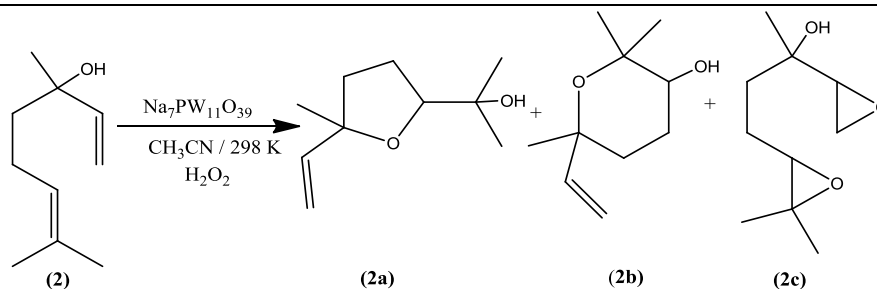


Figura 2- 25: Efeito da concentração do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do linalol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ ^a

^aCondições da reação: linalol (2,75 mmol); H_2O_2 (5,50 mmol); temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL).

Quando se investigou o efeito da quantidade do H_2O_2 , descobriu-se que enquanto as conversões da reação aumentaram com o aumento da quantidade do H_2O_2 no meio reacional, a seletividade da reação permaneceu quase inalterada. A variação da concentração do catalisador desencadeou o mesmo efeito, ou seja, a seletividade da reação foi praticamente constante, independentemente da concentração do catalisador. Inversamente, o aumento da concentração de catalisador de 0,083 a 0,33 mol % resultou no aumento das conversões, de 59 a 100 %.

Tabela 2- 8: Efeito da concentração do catalisador nas reações de oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$



Exp.	Concentração (mol %)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			2a	2b	2c
1	0,083	59	71	25	4
2	0,165	90	73	24	3
3	0,25	97	72	25	3
4	0,33	100	66	27	7
5	0,50	100	69	27	3

Condições da reação: linalol (2,75 mmol); H_2O_2 (5,50 mmol); temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL)

4.2.4. Efeito da temperatura na oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

Para avaliar o efeito da temperatura, foi necessário o uso do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ a uma concentração menor que a empregada em quase todas as reações (menor que 0,33 mol %), pois à temperatura ambiente, a conversão alcançou praticamente 100 % após 1 h de reação. Assim, utilizou-se a menor concentração de catalisador (ca. 0,083 mol %).

Embora na concentração estudada o efeito da temperatura na taxa inicial tenha sido pouco visível, o caráter exotérmico da reação de oxidação do linalol foi confirmado pelos resultados mostrados na Figura 2- 26a. Sem dúvida, observou-se

que a oxidação do linalol para formar óxidos e diepóxidos de linalol foi mais favorecida à temperatura ambiente.

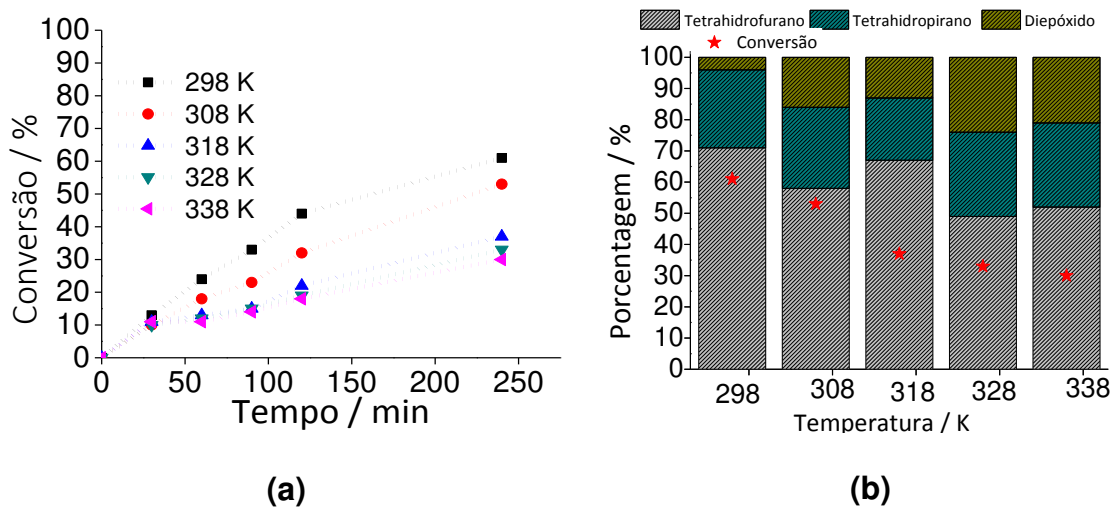
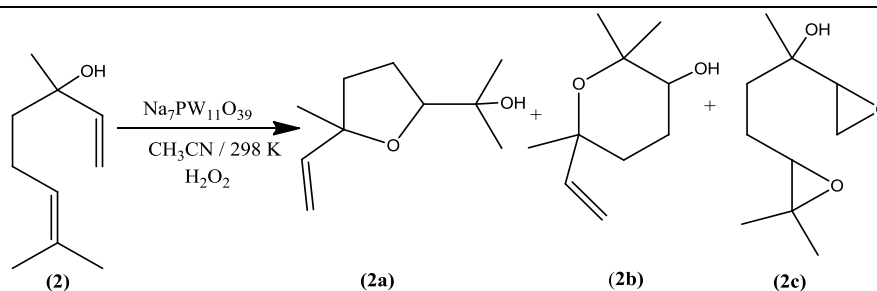


Figura 2- 26: Efeito da temperatura na nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do linalol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ ^a

^aCondições da reação: linalol (2,75 mmol); H_2O_2 (5,50 mmol); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,083 mol %); CH_3CN (10,0 mL)

Nenhum controle cinético da reação foi observado nas condições avaliadas em termos de seletividade dos produtos **2a** e **2b**. No entanto, a partir da Figura 2- 26b, podemos também concluir que altas temperaturas aumentaram a seletividade do diepóxido e reduziram a do derivado de tetraidrofurano.

Tabela 2- 9: Efeito da temperatura nas reações de oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$



Exp.	Temperatura (K)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			2a	2b	2c
1	298	61	71	25	4
2	308	53	58	26	18
3	318	37	67	20	13
4	328	33	49	27	24
5	338	30	52	27	21

Condições da reação: linalol (2,75 mmol); H_2O_2 (5,50 mmol); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,083 mol %); CH_3CN (10 mL)

4.2.5. Oxidação de outros álcoois terpênicos por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

A eficiência do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ também foi avaliada na oxidação de outros álcoois. Selecionamos o álcool primário (β -citronelol), álcool alílico (geraniol), álcool terciário (α -terpineol) como substratos (Figura 2- 27).

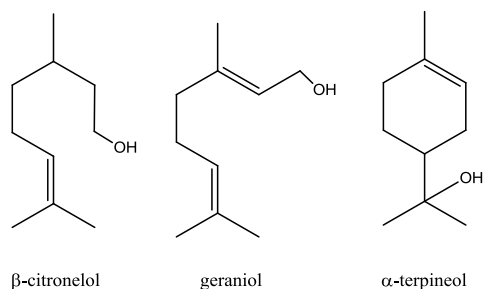


Figura 2- 27: Álcoois terpênicos avaliados como substratos nas reações de oxidação por peróxido de hidrogênio

Todos estes álcoois têm uma ligação dupla que pode ser potencialmente epoxidada, dando epóxidos que podem posteriormente sofrer reações de adição nucleofílica. As curvas cinéticas são apresentadas na Figura 2- 28.

Quando o álcool alílico (i.e., geraniol, Figura 2- 28) era o substrato, uma conversão completa dentro de 4 horas da reação foi alcançada com alta seletividade para epóxido de geraniol (ca. 89 %), significando que somente a ligação dupla alílica do álcool foi reativo, enquanto a ligação dupla mais impedida permaneceu intacta.

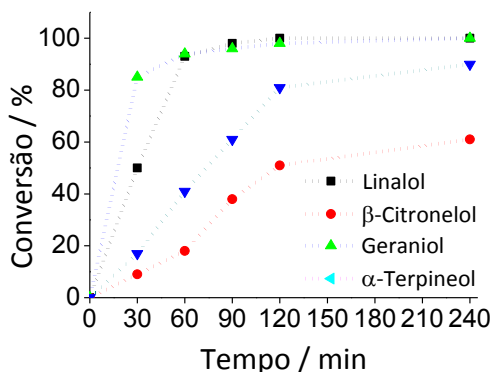


Figura 2- 28: Efeito dos substratos nas curvas cinéticas da reação de oxidação por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{\text{a}}$

^aCondições da reação: álcool (2,75 mmol); H_2O_2 (5,50 mmol); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,33 mol %); CH_3CN (10,0 mL), 298 K

O álcool primário (i.e., β -citronelol, Figura 2- 28) foi menos ativo do que o álcool alílico; apenas uma conversão de 61 % foi alcançada, com alta seletividade de epóxido e, traços de aldeído foram detectados. O álcool terciário cíclico (α -terpineol, Figura 2- 28) foi muito reativo; uma conversão perto de 90 % foi obtida com seletividade de 39, 34 e 27 % para ceto-álcool, epóxido e glicol, respectivamente.

Supõe-se que o glicol foi formado através da epoxidação inicial da ligação dupla e subsequente abertura do anel oxirano do epóxido, provocada pelo ataque nucleofílico da água presente no oxidante.

4.2.6. Reuso do catalisador

O $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ é um catalisador sólido, mas solúvel no meio de reação. No entanto, desenvolvemos um procedimento simples para recuperar o catalisador (ver seção 3.5.3).

Obteve-se uma taxa de recuperação de 94,6 % para o catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$. Este resultado sugere que o procedimento utilizado foi eficiente. Portanto, foi possível reutilizar este catalisador sólido duas vezes.

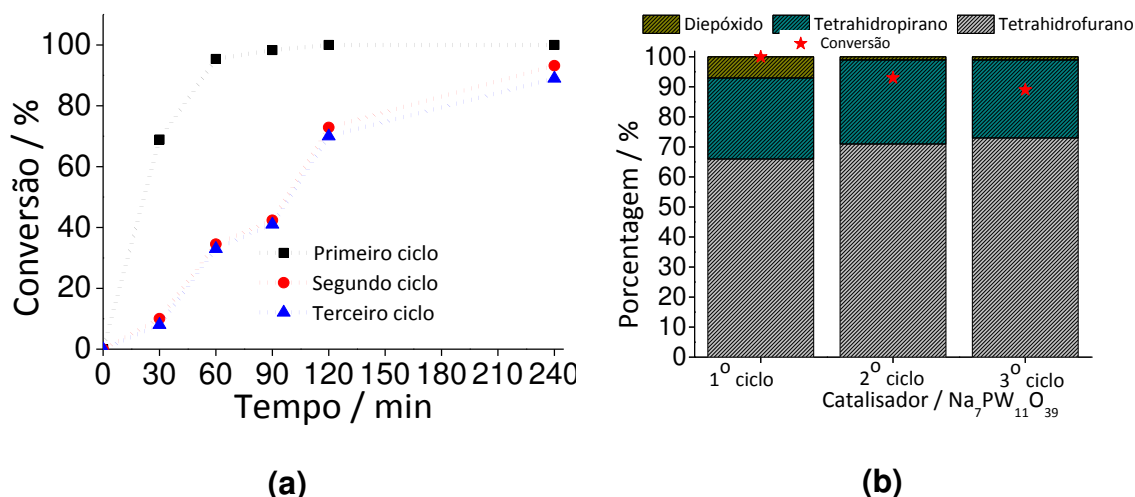


Figura 2- 29: Efeito da recuperação e reuso do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na reação de oxidação do linalol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ ^a

^aCondições da reação: linalol: H_2O_2 (1:2); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,33 mol %), 298 K

Embora a taxa inicial de reação alcançada com o catalisador reutilizado tenha sido menor do que com o recém preparado, as conversões finais foram muito próximas. No entanto, houve uma ligeira diminuição na seletividade de epóxido (Figura 2- 29b).

4.2.7. Caracterização dos produtos da oxidação do linalol

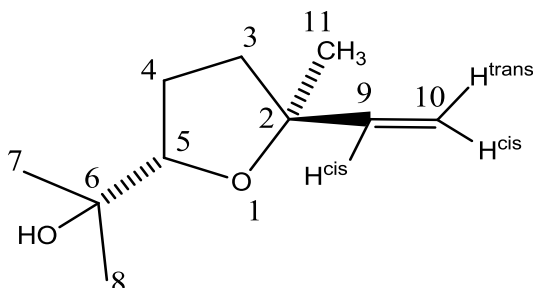


Figura 2- 30: Estrutura do 2-(5-methyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-yl)propan-2-ol (**2a**)

RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3), δ 1,11 (s, H7), 1,20 (s, H8), 1,29 (s, H11), 1,66-1,93 (m, H3 and H4), 3,78 (t, $J_{5,4}=7$, H5), 4,97 (dd, $J_{10\text{cis},9\text{cis}}=10,5$, $J_{10\text{cis},10\text{trans}}=1,5$, H10_{cis}), 5,16 (dd, $J_{10\text{trans},9\text{cis}}=17,5$, $J_{10\text{cis},10\text{trans}}=1,5$, H10_{trans}), 5,85 (dd, $J_{10\text{trans},9\text{cis}}=17,5$, $J_{10\text{cis},9\text{cis}}=10,5$, H9_{cis}).

RMN de ^{13}C (150 MHz, CDCl_3), δ 24.0 (CH_3), 26.3 (C4), 26.7 (CH_3), 27.1 (CH_3), 37.4 (C3), 71.1 (C6), 83.0 (C2), 85.5 (C5), 111.3 (C10), 143.6 (C9).

EM (IE-70 ev) m/z (intensidade) (%) 170 (0,1), 155 (7), 137 (7), 111 (31), 94 (53), 93 (37), 68 (30), 59 (100), 55 (40), 43 (46).

Não foi possível separar os dois diastereoisômeros do produto 2a, pelo que foi feita a caracterização da mistura diastereoisomérica, cuja proporção foi de 1:1. Vale salientar que os dados espectroscópicos estão de acordo com os encontrados na literatura (KHOMENKO *et al.*, 2002).

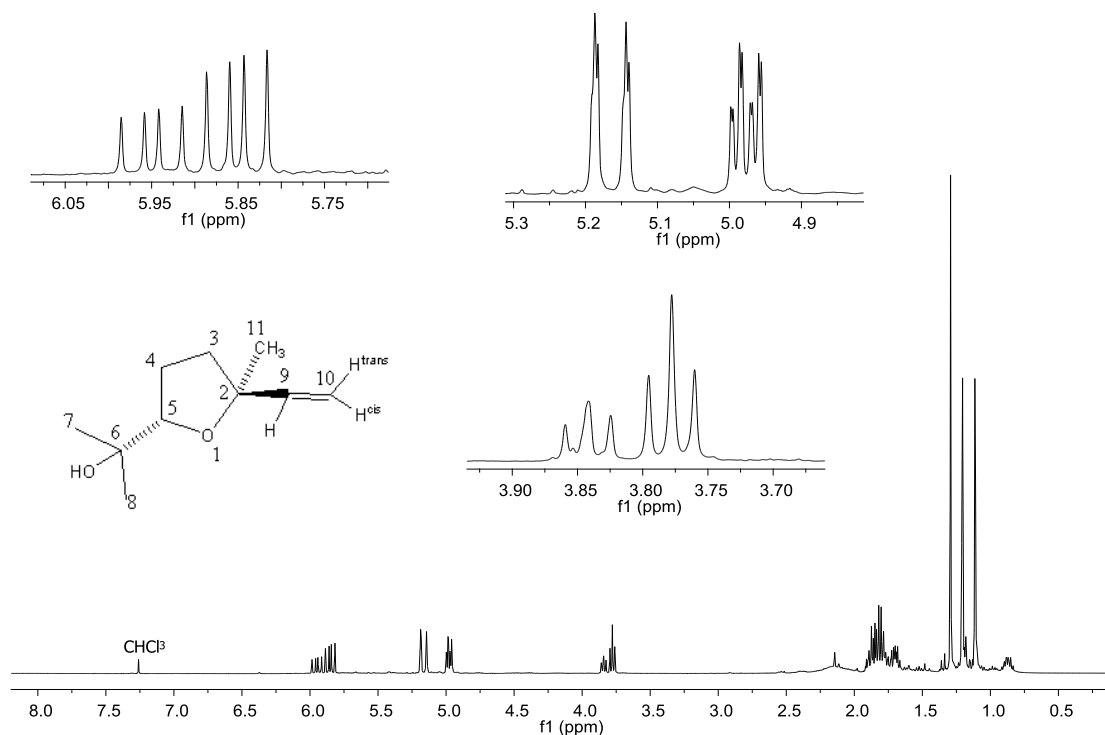


Figura 2- 31: Espectro de RMN de ^1H do produto **2a** (CDCl_3 , 600 MHz).

O espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) do produto **2a** apresentou sinais com deslocamento químico na forma de simpletos em $\delta = 1,11$; $1,20$ e $1,29$, atribuídos aos hidrogênios metílicos ligados aos carbonos 7, 8 e 11, cujos prótons são mais blindados. (GOTTLIEB *et al.*, 1997). Os sinais observados na região de $\delta = 1,66$ - $1,93$ na forma de multipletos, são referentes aos hidrogênios H^3 e H^4 , que se acoplam entre si. O sinal observado em $\delta = 3,78$, em forma de triplete, refere-se ao acoplamento entre os hidrogênios H^4 e H^5 ($J^{5,4}=7$). O deslocamento químico em $\delta = 4,97$ na forma de duplo duplete, é referente ao acoplamento do hidrogênio $\text{H}^{10\text{cis}}$ com $\text{H}^{9\text{cis}}$ e $\text{H}^{10\text{trans}}$ (dd, $J^{10\text{cis},9\text{cis}}=10,5$, $J^{10\text{cis},10\text{trans}}=1,5$, $\text{H}^{10\text{cis}}$). Em $\delta = 5,16$, observa-se um duplo duplete, resultante do acoplamento do hidrogênio $\text{H}^{10\text{trans}}$ com hidrogênios $\text{H}^{9\text{cis}}$ e $\text{H}^{10\text{cis}}$ (dd, $J^{10\text{trans},9\text{cis}}=17,5$, $J^{10\text{cis},10\text{trans}}=1,5$, $\text{H}^{10\text{trans}}$). O deslocamento químico em $\delta = 5,85$ apresenta um duplo duplete, referente ao acoplamento do hidrogênio $\text{H}^{9\text{cis}}$ com os hidrogênios $\text{H}^{10\text{trans}}$ e $\text{H}^{10\text{cis}}$ (dd, $J^{10\text{trans},9\text{cis}}=17,5$, $J^{10\text{cis},9\text{cis}}=10,5$, $\text{H}^{9\text{cis}}$).

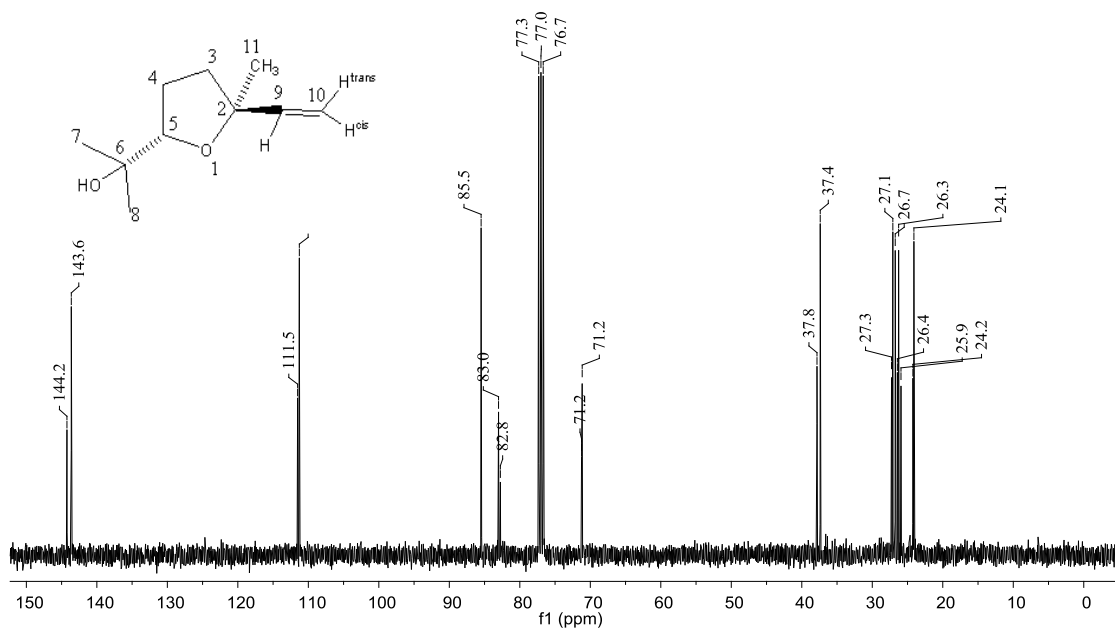


Figura 2- 32: Espectro de RMN de ^{13}C do produto **1a** (CDCl_3 , 150 MHz)

No espectro de RMN de ^{13}C do produto **2a**, as atribuições foram feitas com base na faixa do deslocamento de cada carbono. Os sinais observados em $\delta = 24$; 26,7 e 27,1 ppm foram atribuídos aos carbonos metílicos C7, C8 e C11 por estes serem mais blindados e que apresentam deslocamentos típicos nessa região (GOTTLIEB *et al.*, 1997; FULMER *et al.*, 2010). Os sinais observados em $\delta = 26,3$ e 37,4 são referentes aos hidrogênios metilênicos C4 e C3, respectivamente.

Um sinal em $\delta = 71,1$ ppm foi atribuído ao C6 que apresenta deslocamento típico nessa região. Os deslocamentos químicos observados em $\delta = 83,0$ e 85,5 ppm foram atribuídos aos carbonos C2 e C5, respectivamente. Esses carbonos encontram-se ligados ao átomo de oxigênio que, por ser retirador de elétrons, deixa menos blindados. Os sinais observados em $\delta = 111,3$ e 143,6 ppm são referentes aos carbonos C10 e C9 do grupo vinila, respectivamente, que se encontram desblindados, devido a presença da dupla ligação.

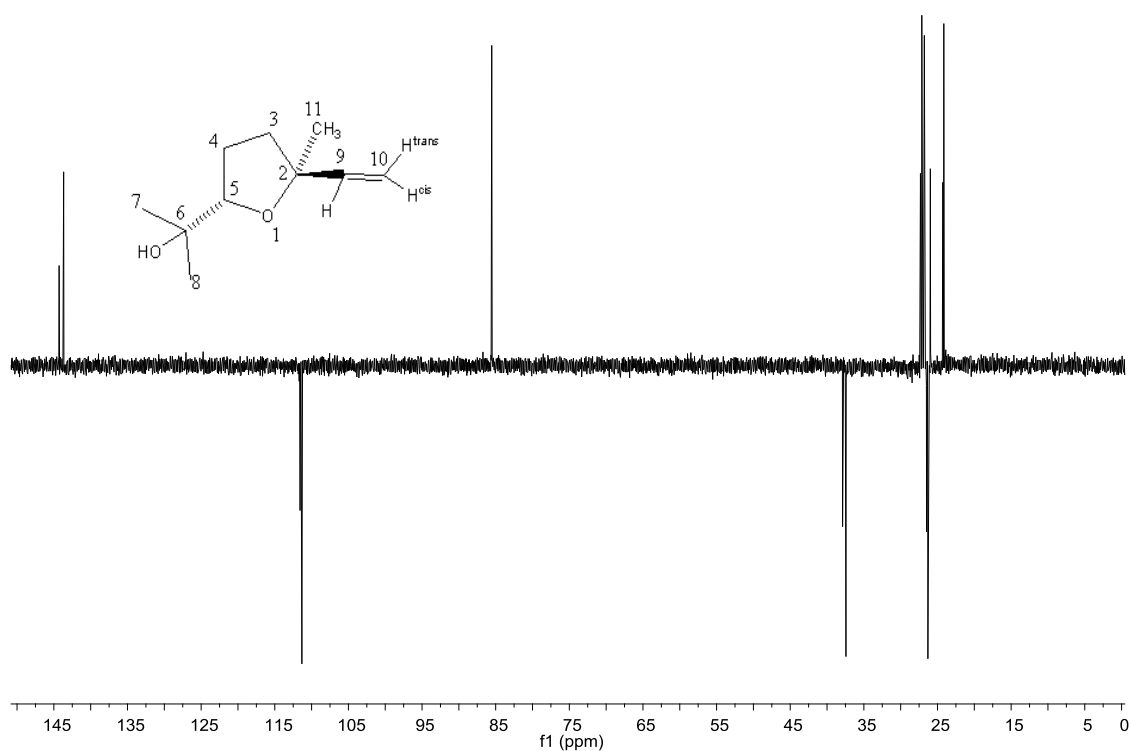


Figura 2- 33: Espectro DEPT de RMN ^{13}C do produto 1a (CDCl_3 , 150,0 MHz)

Embora o composto fosse caracterizado na forma da mistura isomérica, percebe-se claramente a presença de 3 carbonos CH_2 , cujos sinais no espectro são negativos. A técnica DEPT não mostra os dois carbonos quaternários, pelo que os 5 sinais positivos são referentes aos CH e CH_3 da mistura dos dois diastereoisômeros.

EM (IE-70 eV) m/z (intensidade) (%) 170 (0,04), 155 (7), 137 (7), 111 (31), 94 (53), 93 (37), 68 (30), 59 (100), 55 (40), 43 (46).

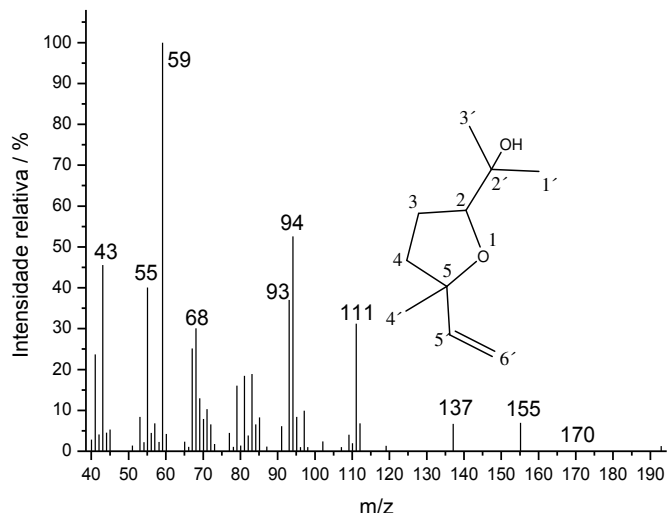


Figura 2- 34: Espectro de massas do 2- (5-metil-5-viniltetra-idrofurano-2-ilpropan-2-ol) 9IE, 70 eV)

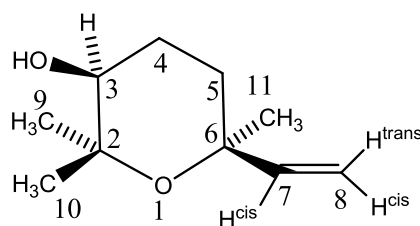


Figura 2- 35: Estrutura do cis-2,2,6-trimetil-6-viniltetrahidro-2H-piran-3-ol (**2b**)

Cis-2,2,6-Trimetil-6-viniltetrahidro-2H-piran-3-ol; cristais brancos, **IV** (filme líquido- $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$) 3280, 2968, 1454, 1368, 1076, 975, 908.

RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ 1,17 (s, 3H, CH_3), 1,18 (s, 3H, CH_3), 1,25 (s, 3H, CH_3), 1,52 (s, OH), 1,62 (m, 1H^5), 1,64-1,77 (m, 2H^4), 2,12 (dt, $J = 13,7$ e $3,8$ Hz, 1H^5), 3,41-3,47 (m, 1H^3), 4,97 (s, $1\text{H}^{8\text{trans}}$), 5,01 (d, $J = 6,1$ Hz, $1\text{H}^{8\text{cis}}$), 5,92-6,02 (m, $1\text{H}^{7\text{cis}}$).

RMN de ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) δ 20,8 (C10), 25,7 (C4), 29,5 (C9), 31,6 (C11), 32,5 (C5), 73,4 (C6), 74,8 (C3), 75,9 (C2), 110,6 (C8), 146,3 (C7).

EM (IE-70 eV) m/z (intensidade) (%) 170 (1), 155 (5), 94 (82), 79 (26), 68 (100), 67 (50), 59 (85), 43 (37).

É importante destacar-se que o produto **2b** apresenta dois diastereoisômeros, um com a configuração trans, onde a hidroxila e o grupo vinil se encontra em posição

trans e, outro com os grupos hidroxila e vinil em posição cis. Durante o processo de purificação, foi possível isolar o produto cis na sua forma pura e, os dados espectroscópicos estão de acordo com os descritos na literatura (KHOMENKO *et al.*, 2002). O diepóxido (**2c**) não foi isolado, por ter apresentado baixa seletividade, pelo que apenas serão mostrados seus fragmentos no espectrômetro de massas.

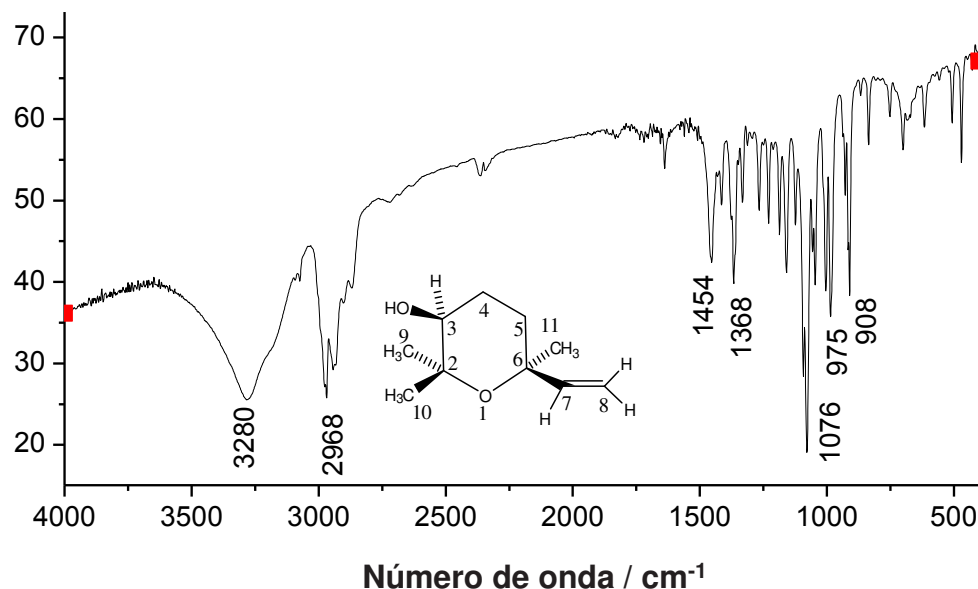


Figura 2- 36: Espectro de infravermelho do produto 2b

O espectro no IV do produto **2b** apresentou uma banda larga em 3280 cm^{-1} , referente à hidroxila presente na estrutura da molécula. A banda observada em 2968 cm^{-1} é referente à deformação axial das ligações C-H com hibridização sp^3 (PAVIA *et al.*, 2009).

Os grupos metileno apresentam uma banda característica de dobramento em aproximadamente 1454 cm^{-1} . Banda observada em aproximadamente 1368 cm^{-1} é referente à deformação angular das ligações C-H no composto. As bandas observadas em 975 e 908 cm^{-1} , podem ser atribuídas à deformação angular fora do plano, das ligações C-H do grupo vinil presente no composto. Os éteres exibem uma banda intensa na região entre $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento da ligação C-O, pelo que no espectro acima, aparece uma banda intensa em 1076 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao grupo éter presente na molécula.

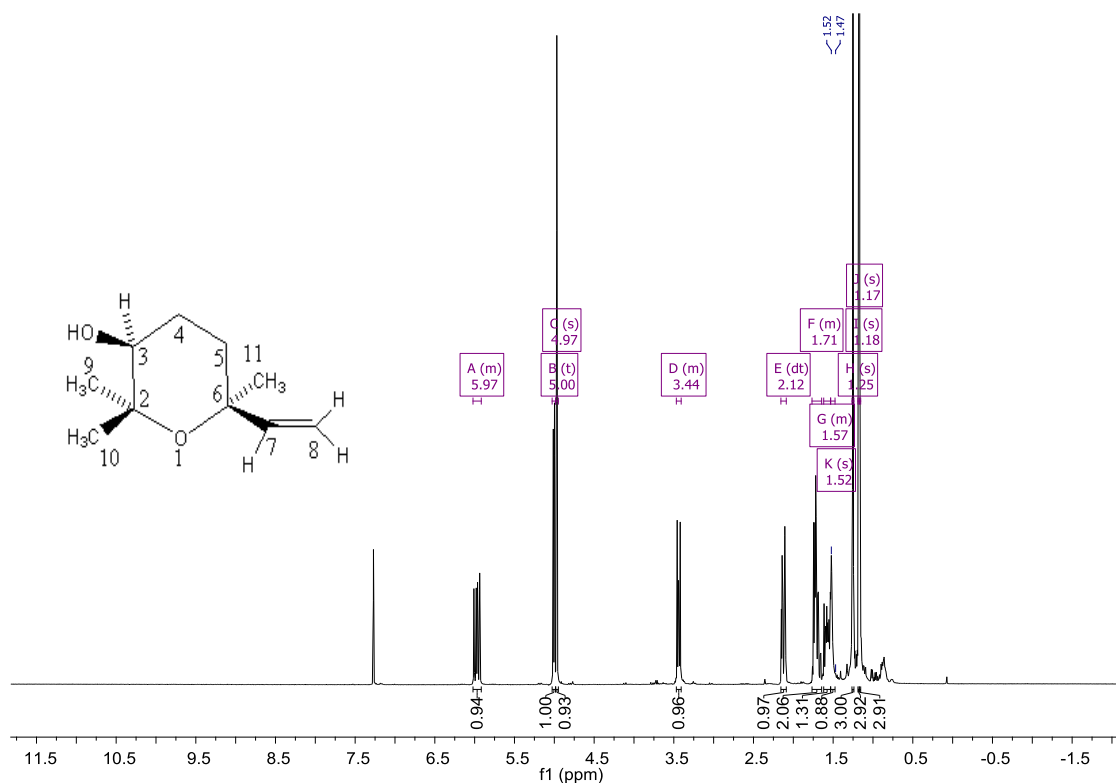


Figura 2- 37: Espectro de RMN de ^1H do produto **2b** (CDCl_3 , 600 MHz)

Embora os isômeros dos derivados tetraidropirano tenham-se formado na proporção 1:1 e com tempos de retenção muito próximos, foi possível isolar um dos seus isômeros na sua forma pura, o que nos permitiu fazer sua caracterização. O outro isômero também foi identificado a partir dos sinais apresentados na mistura isomérica (dados não apresentados), uma indicação clara da formação dos dois isômeros durante a reação.

O espectro de RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) do produto **2b** apresentou sinais com deslocamento químico na forma de simpletos em $\delta = 1,17$; $1,18$ e $1,25$ atribuídos aos hidrogênios metílicos ligados aos carbonos 9,10 e 11, cujos prótons são mais blindados. (GOTTLIEB *et al.*, 1997). O sinal do deslocamento químico em $\delta = 1,52$ é referente ao hidrogênio da hidroxila (OH). Os sinais observados na região de $1,53$ - $1,62$ em forma de multipeto são referentes ao hidrogênio H^5 . O sinal na região de $\delta = 1,64$ - $1,77$ é referente ao hidrogênios H^4 . O deslocamento químico em $2,12$ apresenta um multipeto referente ao hidrogênio $\text{H}^{5'}$. Na região de $\delta = 3,41$ - $3,47$ aparece um

multiplete referente ao hidrogênio H³. O sinal no deslocamento químico em $\delta = 4,97$ é um singlete referente ao hidrogênio H^{8trans}. O duplete observado em $\delta = 5,01$ refere-se ao acoplamento do hidrogênio H^{8cis} com com o H^{7cis} (d, J = 6,1 Hz, 1H). A região de $\delta = 5,92-6,02$ apresentou um sinal em multiplete, referente ao acoplamento do hidrogênio H^{7cis}.

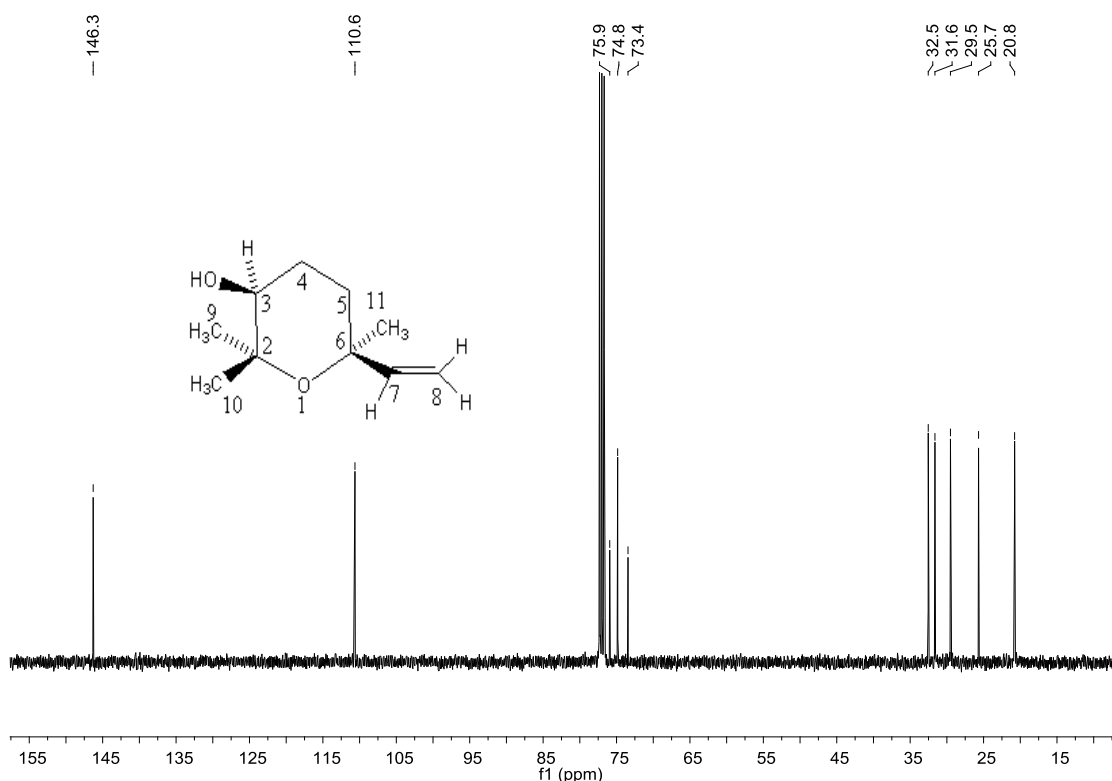


Figura 2- 38: Espectro de RMN de ¹³C do produto **2b** (CDCl₃, 150,0 MHz)

No espectro de RMN de ¹³C do produto **2b**, as atribuições foram feitas com base na faixa do deslocamento de cada carbono. Os sinais observados em $\delta = 20,8$; 29,5 e 31,6 ppm foram atribuídos aos carbonos metílicos C10, C9 e C11 por estes serem mais blindados e que apresentam deslocamentos típicos nessa região (GOTTLIEB *et al.*, 1997; FULMER *et al.*, 2010).

Um sinal em $\delta = 25,7$ ppm foi atribuído ao C4 que apresenta deslocamento típico nessa região. Os deslocamentos químicos observados em $\delta = 73,4$; 74,8 e 75,9 ppm foram atribuídos aos carbonos C6, C3 e C2, respectivamente. Esses carbonos encontram-se ligados ao átomo de oxigênio que, por ser retirador de elétrons, deixa menos blindados. O sinal observado em $\delta = 32,5$ ppm refere-se ao C5. Os deslocamentos químicos em $\delta = 110,6$ e 146,3 ppm são referentes aos carbonos C8 e C7 menos blindados, pelo fato de estarem ligados à dupla ligação.

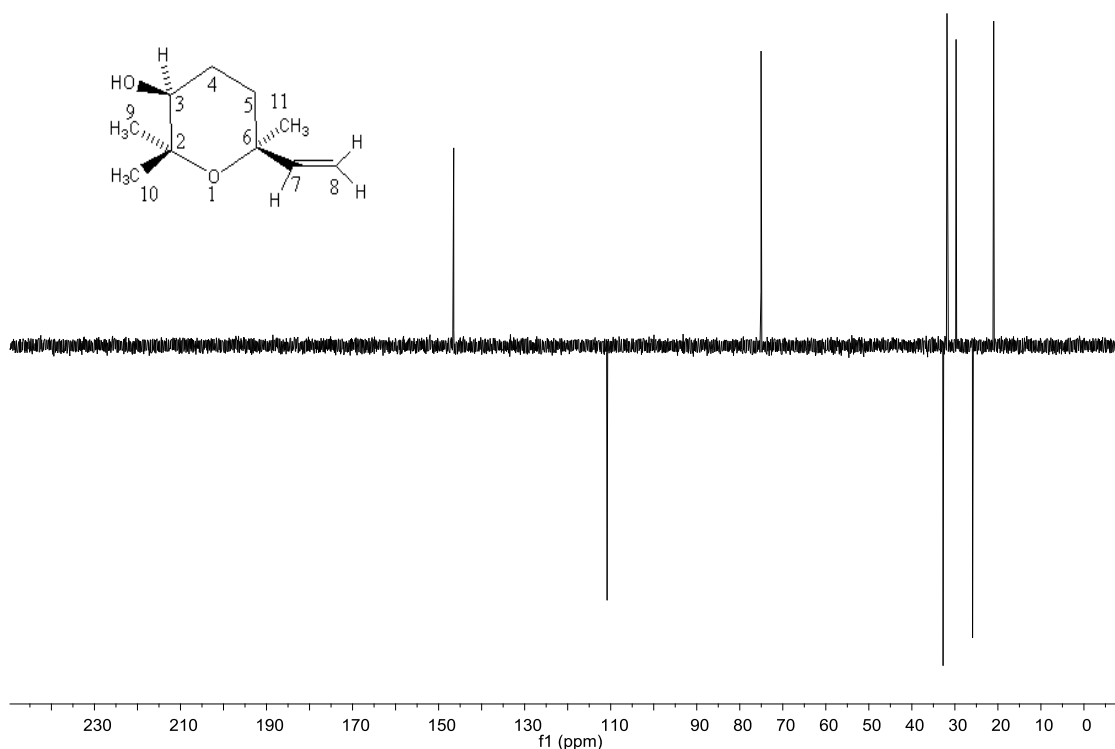


Figura 2- 39: Espectro DEPT de RMN ^{13}C do produto **2b** (CDCl_3 , 150,0 MHz)

O composto apresenta 3 carbonos CH_2 , cujos sinais no espectro são negativos. A técnica DEPT não mostra os dois carbonos quaternários, pelo que os 5 sinais positivos são referentes aos CH e CH_3 do composto.

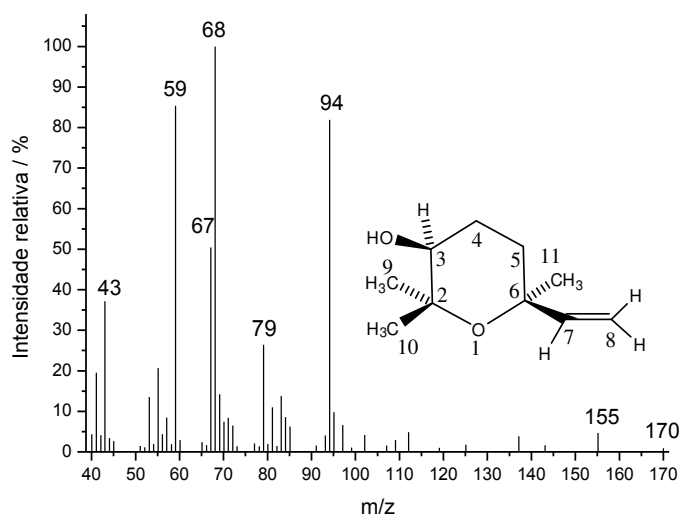


Figura 2- 40: Espectro de massas do 2,2,6-trimetil-6-viniltetrahydro-2H-piran-3-ol (IE, 70 eV)



Figura 2- 41: Estrutura do diepóxido

EM (IE-70 ev) m/z (intensidade) (%) 186 (0,05), 143 (17), 97 (22), 84 (100), 85 (55), 81 (53), 71 (40), 59 (93), 43 (97).

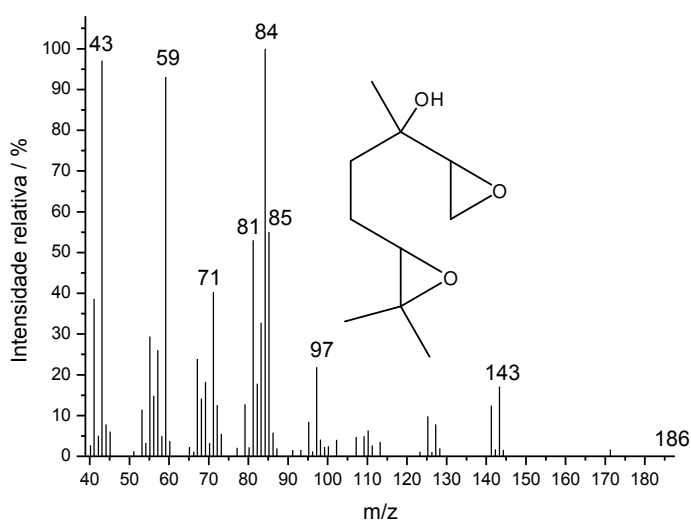


Figura 2- 42: Espectro de massas do diepóxido (IE, 70 eV)

4.2.8. Conclusões

Nesta etapa foi desenvolvida uma eficiente rota de síntese de óxidos de linalol usando um oxidante ambientalmente benigno (i.e., H_2O_2) e condições reacionais suaves (i.e., temperatura ambiente) em reações catalisadas por $Na_7PW_{11}O_{39}$ lacunar.

Três compostos valiosos foram seletivamente obtidos após um ajuste adequado dos parâmetros de reação; 2- (5-metil-5-viniltetrahidrofurano-2-ilpropano-2-ol) (relação cis / trans 1: 1, **2a**), 2,2,6-trimetil-6-viniltetraidro-2H- piran-3- ol (relação cis / trans 1: 1, **2b**) e diepóxido (**2c**).

O excelente desempenho catalítico do catalisador foi atribuído à remoção de uma unidade WO no ânion saturado (i.e., $PW_{12}O_{40}^{3-}$), para formar o fosfotungstato de

Keggin lacunar de sódio cataliticamente ativo ($\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$). A seletividade máxima combinada para os principais produtos ficou próxima a 100 %, com uma conversão completa do linalol. O catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ foi usado até 3 vezes sem diminuição notável na atividade catalítica e seletividade dos produtos.

Dadas as condições de reação suaves e catalisador facilmente preparado com excelente desempenho catalítico e reciclabilidade, este protocolo é adequado para a aplicação industrial da conversão do linalol em óxidos do linalol. Além disso, o catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ converteu eficientemente o geraniol, β -citronelol e α -terpineol em seus produtos de oxidação (principalmente epóxidos) à temperatura ambiente.

4.3. Reações de oxidação do nerol por heteropolissais lacunares de Keggin

4.3.1. Efeito da natureza do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio

Inicialmente, avaliamos a atividade catalítica de diferentes heteropolissais de sódio na oxidação do nerol por H_2O_2 . As condições da reação foram escolhidas de acordo com a literatura (DA SILVA *et al.*, 2018).

O cromatograma abaixo mostra o perfil de uma das alíquotas, na reação de oxidação do nerol por H_2O_2 , na presença do $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ como catalisador.

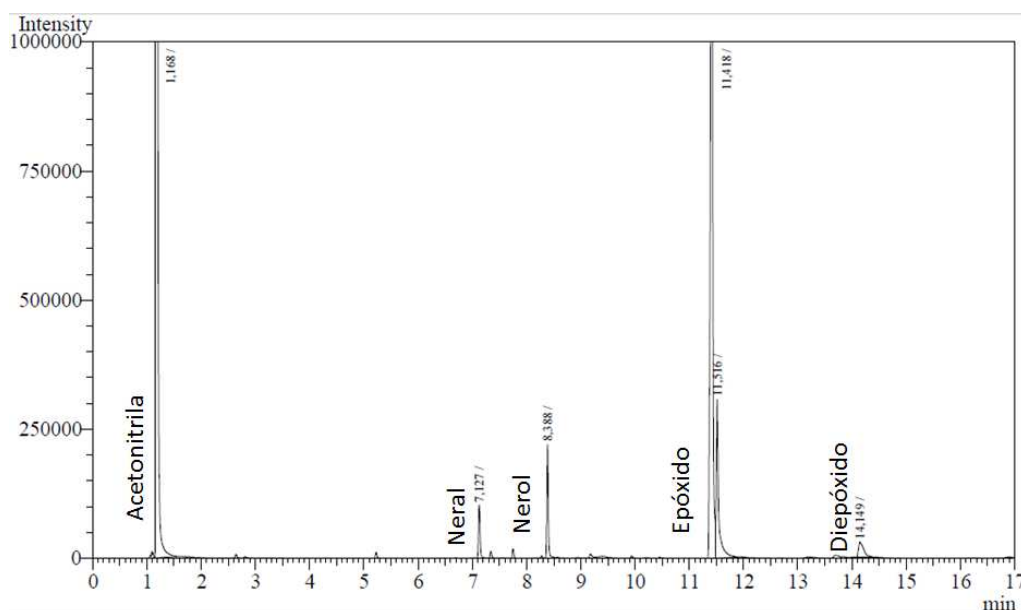


Figura 2- 43: Perfil do cromatograma CG-DIC de uma das alíquotas da reação de oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

Observamos que o catalisador sal lacunar fosfotungstato de sódio ($\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$) foi muito mais ativo do que outros sais lacunares ($\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$) e sal saturado ($\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) (Figura 2- 44a). A maior conversão do nerol foi alcançada (ca. 95 %) na reação catalisada com $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, mesmo com uma quantidade estequiométrica do peróxido de hidrogênio.

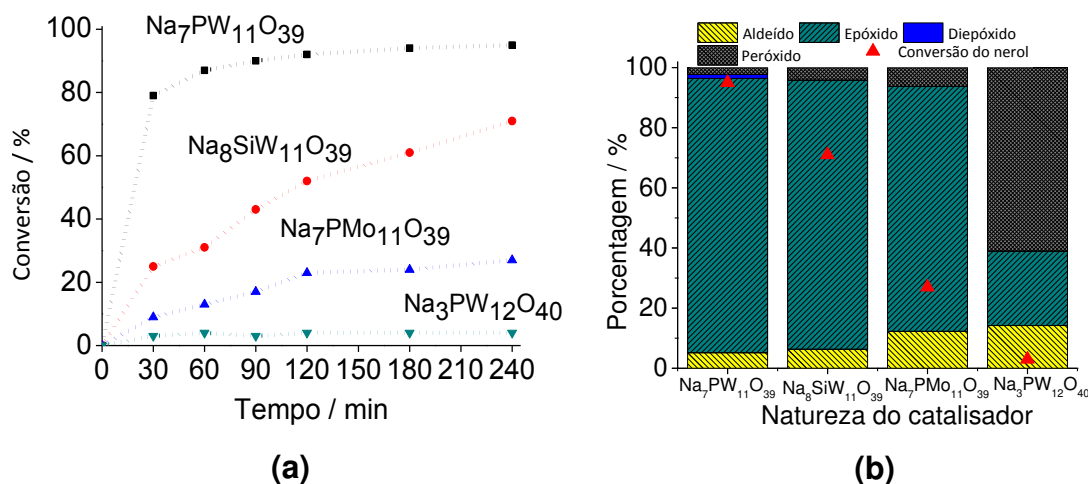


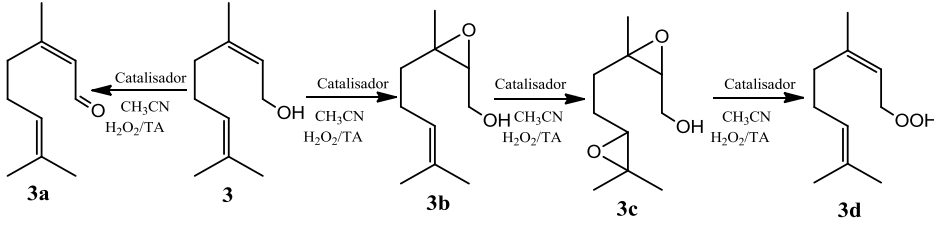
Figura 2- 44: Efeito da natureza do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2 ^a

^aCondições da reação: nerol para H_2O_2 (1:1); catalisador (0,33 mol %); temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL)

Dois aspectos importantes devem ser destacados quando comparamos a atividade catalítica dos sais de heteropolissais de sódio. O primeiro refere-se ao papel fundamental desempenhado pela vacância no heteropoliânion, pois a menor conversão foi obtida na reação catalisada com $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, onde o heteropoliânion está intacto, enquanto maior conversão foi atingida na reação cujo catalisador é lacunar (i.e., $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$).

O segundo, consiste na seguinte observação: a presença da lacuna aumenta a eficiência do catalisador, no entanto, a natureza do heteropoliânion, que depende do átomo adenda (i.e., W ou Mo) e heteroátomo (i.e., P ou Si), também é vital para a alta atividade catalítica. Catalisadores sais de tungstênio lacunares foram mais ativos que os do molibdênio. Além disso, o catalisador do sal de fosfotungstato de sódio lacunar foi mais ativo que o do silicotungstato.

Tabela 2- 10: Efeito da natureza do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio



Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			3a	3b	3c	3d
1	Na ₇ PW ₁₁ O ₃₉	95	5	91	2	2
2	Na ₈ SiW ₁₁ O ₃₉	71	6	89	0	5
3	Na ₇ PMo ₁₁ O ₃₉	27	12	82	0	6
4	Na ₃ PW ₁₂ O ₄₀	3	14	25	0	61

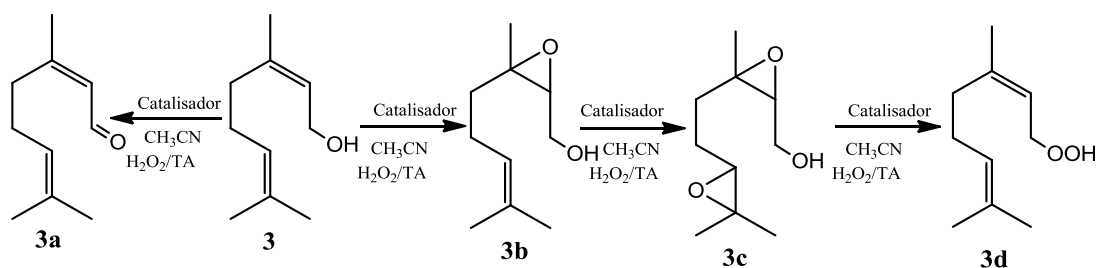
Condições da reação: nerol para H₂O₂ (1:1); catalisador (0,33 mol %); temperatura (298 K); ACN (10,0 mL)

3a = aldeído; **3b** = epóxido; **3c** = diepóxido; **3d** = Peróxidos do nerol não detectados por GC mas calculados por balanço da matéria.

O aldeído (**3a**), epóxido do nerol (**3b**) e diepóxido (**3c**) foram obtidos como produtos principais na reação de oxidação do nerol (Esquema 2- 7). Note-se que o epóxido do nerol foi o produto majoritário (ca. 91 % de seletividade) e o aldeído apresentou seletividade baixa (ca. 5 %, Figura 2- 44b). Este sistema sugere que a ligação dupla do álcool alílico é facilmente ativada, levando à formação do epóxido como produto principal.

Quando o catalisador foi o sal saturado fosfostungstato de sódio, apenas 3 % da conversão foi alcançada (Figura 2- 44a e Tabela 2- 10) e, sob condições experimentais, uma baixa seletividade de **3a** e **3b** foi observada (14 e 25 %, respectivamente) e nenhum traço de **3c** foi detectado, sugerindo que se formaram alquil peróxidos (não detectáveis por GC) em grandes quantidades (ca. 61 %, Tabela

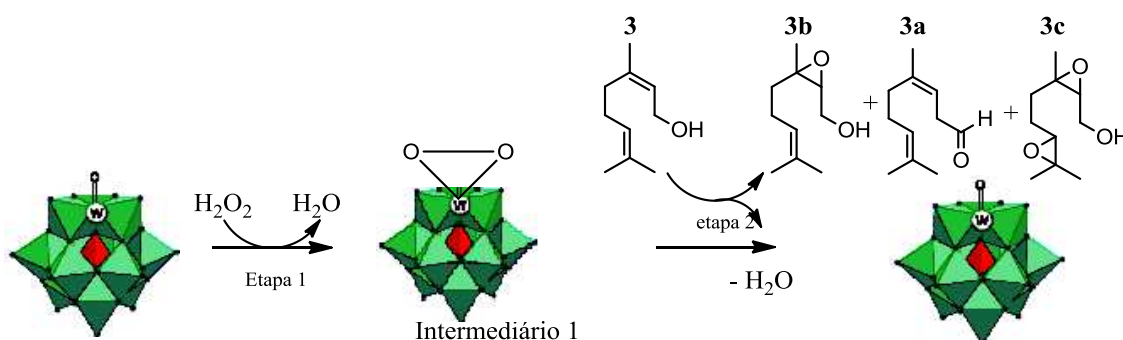
2- 10). Isto sugere que a reação é ativada por sais lacunares como catalisadores, especialmente quando o fosfotungstato lacunar foi utilizado.



Esquema 2- 7: Oxidação do nerol por H₂O₂ na presença do catalisador Na₇PW₁₁O₃₉ em CH₃CN

A literatura descreve que, em reações de oxidação de álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio, o mecanismo provavelmente envolve um intermediário que é formado através da peroxidação do catalisador de tungstênio (DA SILVA *et al.*, 2018; VIANA *et al.*, 2018).

Supomos que esta etapa é favorecida quando o átomo de tungstênio a ser peroxidado é ligado ao átomo de fósforo de heteropoliânion lacunar (Esquema 2- 8).



Esquema 2- 8: Proposta do caminho para a oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por Na₇PW₁₁O₃₉

Propusemos uma via de reação onde um intermediário peróxido (1) tem um anel de três centros altamente instável, em que um átomo de hidrogênio do grupo hidroxila do nerol será transferido para o átomo de oxigênio que está ligado ao tungstênio, dando grupo OOH e neril alcóxido (omitido por simplificação).

É possível que nesta etapa essas espécies permaneçam coordenadas ao átomo de tungstênio. A formação de intermediários com grupos de peróxido ou alcóxido ligados ao átomo de tungstênio em reações de oxidação como estas é muito

comum (BORTOLINI *et al.*, 1986; ISHIMOTO *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2018; VIANA *et al.*, 2018).

No último passo, a eliminação simultânea da água e substrato oxidado regenera o heteropoliânion lacunar, que então pode mais uma vez reagir com o peróxido de hidrogênio e participar de mais um ciclo catalítico. Neraldeído (**3a**), nerol epóxido (**3b**) e nerol diepóxido (**3c**) foram os principais produtos obtidos em reações catalisadas por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (Esquema 2- 8). Repare que o nerol epóxido foi o principal produto (ca. 91 % de seletividade), enquanto neraldeído foi o produto minoritário (ca. 5 %, Figura 2- 44).

Sugere-se que o intermediário descrito no Esquema 2- 8 ativa facilmente a ligação dupla do álcool alílico, levando preferencialmente ao epóxido como produto principal. A maior seletividade observada para a epoxidação da dupla ligação da hidroxila alílica em relação à outra dupla, pode ser explicada pelo efeito ativador do grupo hidroxila, que possui o efeito retirador de elétrons, tornando mais oxifílica essa ligação e, portanto, mais suscetível a ser epoxidada.

Os alquil peróxidos também são intermediários comuns nessas reações. Eles são formados por reação direta de ligações duplas dos álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio. Esses produtos não são detectáveis pelas análises CG-DIC; conseqüentemente, seu valor foi calculado através do balanço da matéria na reação.

Quando o catalisador foi menos ativo, a quantidade dos produtos não detectados aumentou (Figura 2- 44). Por exemplo, quando o sal de fosfotungstato saturado (i.e., $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) foi o catalisador, a seletividade dos produtos não detectados foi próxima de 60 %. No entanto, apenas 3 % da conversão foi alcançada.

Portanto, podemos concluir que, para uma eficiente oxidação do nerol com peróxido de hidrogênio, a presença de um sal lacunar como catalisador (ou seja, undecafosfotungstato de sódio, $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$) é essencial.

4.3.2. Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

Nosso entendimento é que H_2O_2 como oxidante, desempenha um papel crucial na oxidação catalítica do nerol, pelo que o efeito da razão molar do nerol para peróxido de hidrogênio foi investigado. A quantidade do oxidante pode afetar a seletividade da reação. É possível que o excesso do peróxido também aumente a formação dos

epóxidos, no entanto, maior quantidade de H_2O_2 leva ao aumento da quantidade de água no meio reacional, o que pode favorecer reações de adição nucleofílica indesejáveis.

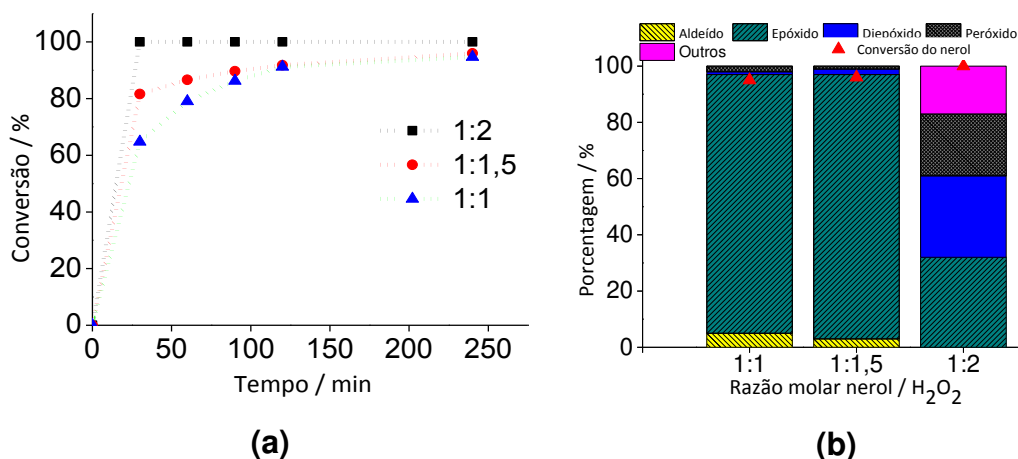


Figura 2- 45: Efeito da estequiometria dos reagentes nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^a$

^aCondições da reação: nerol (2,75 mmol); tempo da reação (4 h); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,33 mol %); temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL)

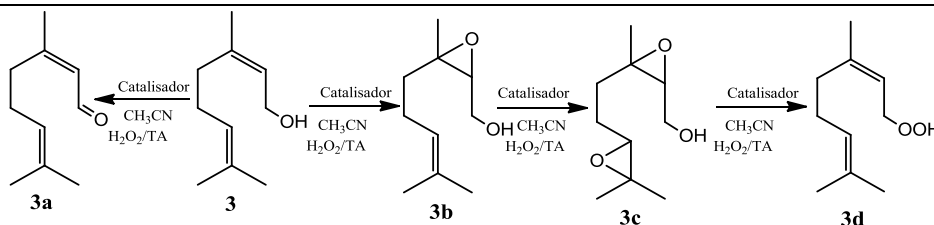
Como o uso de uma quantidade estequiométrica do oxidante em relação ao nerol resultou em uma alta conversão (ca. 95 %), investigamos esse efeito apenas por três níveis; 1:1, 1:1,5 e 1:2 (Figura 2- 45). Fizemos reações com as mesmas quantidades do oxidante na ausência do catalisador (omitido por simplificação). Verificou-se que, com uma proporção de 1: 2 do nerol para oxidante, apenas uma conversão fraca (ca. <2 %) foi alcançada. No entanto, apenas produtos não detectáveis se formaram.

Por outro lado, na presença de catalisador, maior quantidade do oxidante aumentou a taxa inicial e a conversão das reações (Figura 2- 45). Após 30 minutos de reação com 1: 2 do nerol ao oxidante, o substrato foi totalmente consumido.

Como mostrado na Figura 2- 45b, duplicando a quantidade do oxidante, o aldeído não foi formado e a seletividade do epóxido reduziu significativamente (ca.32 %). diepóxidos (29 %) e foram formados produtos não detectados (ca. 22 %), indicando que o excesso do oxidante no meio reacional não favoreceu o sistema, devido ao aumento de espécies não detectáveis, bem como produtos secundários, resultantes da adição nucleofílica do excesso de água presente no oxidante. Portanto,

decidiu-se manter uma quantidade estequiométrica do substrato para oxidante (1:1), nos testes catalíticos subsequentes.

Tabela 2- 11: Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$



Exp.	Razão molar nerol / H_2O_2	Conversão (%)	Seletividade (%)				
			3a	3b	3c	3d	Outros
1	1:1	95	5	92	1	2	0
2	1:1,5	96	3	94	2	1	0
3	1:2	100	0	32	29	22	17

Condições da reação: nerol (2,75 mmol); tempo da reação (4 h); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,33 mol %); temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL)

4.3.3. Efeito da concentração do catalisador nas reações de oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio.

A concentração do catalisador é outro parâmetro essencial que pode desempenhar um papel crucial na conversão do substrato e seletividade dos produtos da reação. Assim, avaliamos esse efeito no intervalo de concentração de 0,0165 a 0,33 mol %.

As curvas cinéticas descritas na Figura 2- 46 mostram que dentro do período investigado, as reações de oxidação do nerol não atingiram o equilíbrio. Assim, um aumento da concentração do catalisador resultou em maiores conversões.

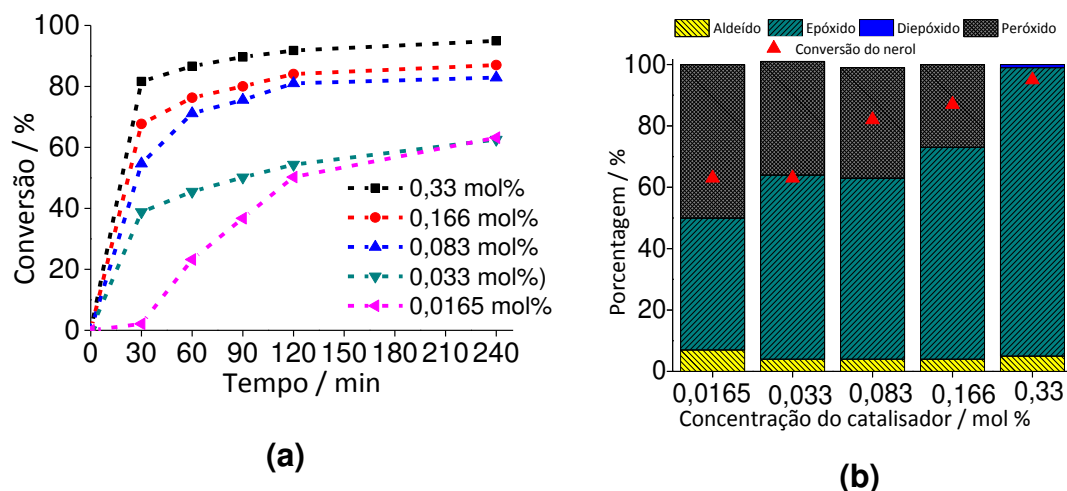


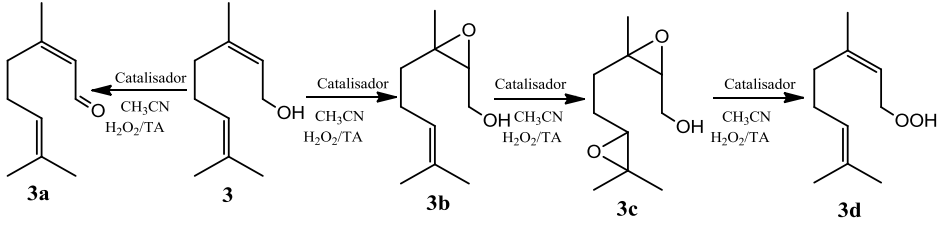
Figura 2- 46: Efeito da concentração do $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2 ^a

^aCondições da reação: Nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (4 h); temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL).

Esta faixa da quantidade catalítica, também impactou na seletividade da reação. Quando as reações foram realizadas na faixa de 0,0165 a 0,166 mol % do catalisador, foi observada uma maior quantidade de produtos não detectados (Figura 2- 46b), significando que nesta faixa da concentração do catalisador, parte do substrato ainda foi convertida em intermediários alquil peróxidos.

Isso significa também que, mesmo a uma quantidade equimolar do nerol para oxidante, é necessária uma quantidade mínima de catalisador para decompor os intermediários alquil peróxidos em produtos de oxidação. Assim, decidimos aumentar a quantidade do catalisador na reação e, quando 0,33 mol % foram usados, uma maior conversão do substrato e seletividade do epóxido foram alcançadas e os intermediários alquil peróxidos foram bastante reduzidos.

Tabela 2- 12: Efeito da concentração do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$



Exp.	c(Catal) (mol %)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			3a	3b	3c	3d
1	0,0165	63	7	43	0	50
2	0,033	63	4	60	0	37
3	0,083	83	4	59	0	36
4	0,165	87	4	69	0	27
5	0,33	95	5	94	1	0

Condições da reação: nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (4 h); temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL)

4.3.4. Avaliação do efeito da temperatura na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

O efeito da temperatura como um dos parâmetros importantes para a reação de oxidação do nerol foi avaliado. Para avaliar este efeito, optamos por utilizar uma concentração menor do catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, já que à temperatura ambiente, a conversão alcançou praticamente 100 %, utilizando 0,33 mol % do catalisador, após 4 h de reação. Portanto, selecionamos a menor concentração de catalisador (ca. 0,033 mol %). Curvas cinéticas são apresentadas na Figura 2- 47.

O aumento da temperatura da reação resultou no aumento tanto da taxa inicial da reação, como a conversão final, provavelmente devido ao maior número de colisões efetivas entre moléculas reagentes. Além disso, a conversão do nerol em

neraldeído (**3a**) nerol epóxido (**3b**) e nerol diepóxidos (**3c**), foi notavelmente melhorada com o aumento da temperatura (Figura 2- 47b).

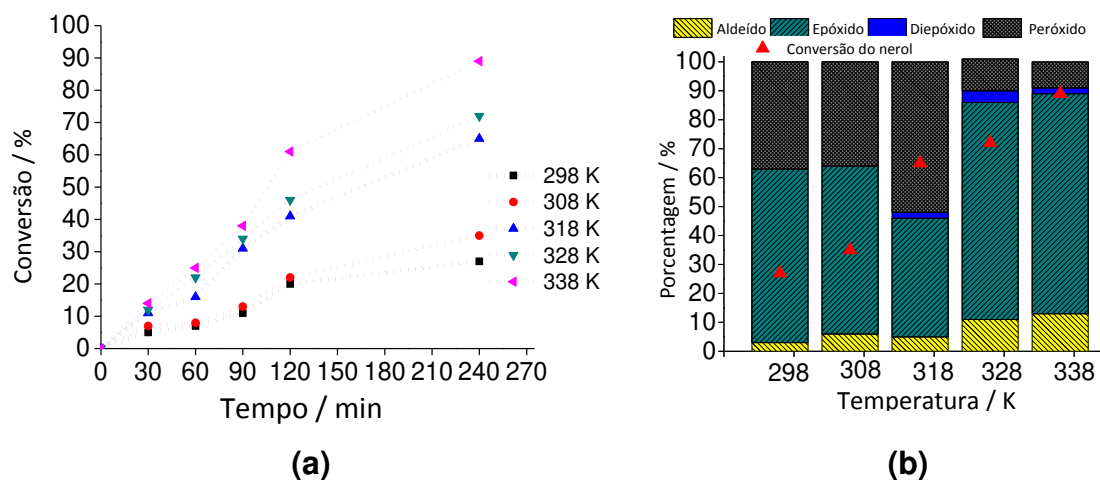
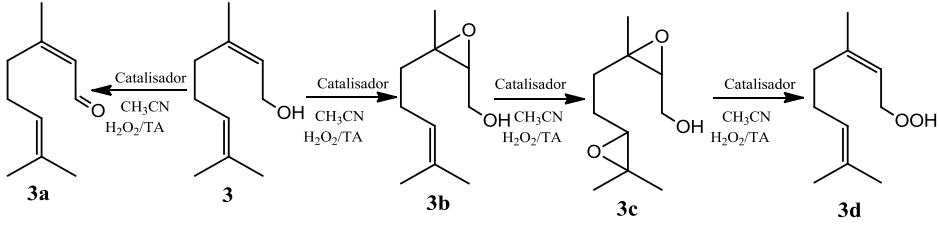


Figura 2- 47: Efeito da temperatura nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{\text{a}}$

^aCondições da reação: nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (4 h); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,033 mol %); CH_3CN (10,0 mL)

Foi possível notar que, em reações à temperaturas inferiores a 328 K, espécies não detectáveis também foram formadas, comprometendo a seletividade dos três produtos (Figura. 2- 47b). Assim, o aumento da temperatura da reação até 338 K levou à formação de aldeído e epóxidos com alta conversão e seletividade.

Tabela 2- 13: Efeito da temperatura na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$



Exp.	Temperatura (K)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			3a	3b	3c	3d
1	298	27	3	60	0	37
2	308	35	6	58	0	36
3	318	65	5	41	2	52
4	328	72	11	75	4	11
5	338	89	13	76	2	9

Condições da reação: nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75mmol); tempo da reação (4 h); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,033 mol %); CH_3CN (10,0 mL)

4.3.5. Efeito dos substratos terpênicos na reação de oxidação por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

Selecionamos diferentes álcoois terpênicos para verificar os possíveis efeitos eletrônicos e estéricos na seletividade da reação; (i.e., geraniol (4), isômero geométrico de nerol; β -citronelol (5), álcool primário não alílico; α -terpineol (6), álcool terciário; borneol (7), um álcool cíclico saturado secundário (Figura 2- 48).

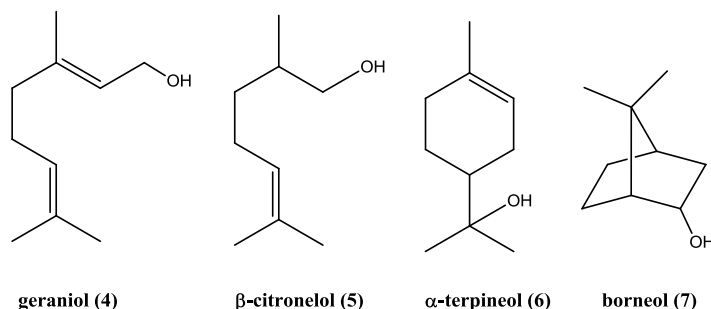


Figura 2- 48: Estruturas dos álcoois terpênicos avaliados nas reações de oxidação por H_2O_2 catalisadas por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$

Além do nerol (3), três álcoois terpênicos (i.e., geraniol (4), β -citronelol (5) e α -terpineol (6) têm pelo menos uma ligação dupla que pode ser potencialmente epoxidada. No entanto, apenas (4) e (5) podem ser oxidados em aldeídos. Por outro lado, o borneol pode ser oxidado em cânfora, uma cetona bicíclica (DA SILVA *et al.*, 2018). As curvas cinéticas apresentadas na Figura 2- 49 demonstram claramente as diferentes reatividades desses substratos.

Geraniol e nerol são isômeros geométricos (isômeros E e Z, respectivamente), e mostraram uma reatividade similar. Isso significa que nenhum controle estereoquímico ocorre no processo oxidativo desses dois álcoois. Além disso, a seletividade dos produtos foi quase idêntica, com 94 % para o epóxido, 4 % para o aldeído e 2 % para o diepóxido.

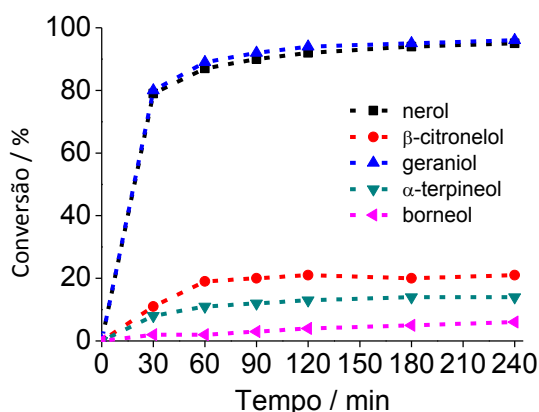


Figura 2- 49: Efeito dos substratos terpênicos nas reações de oxidação por H_2O_2 catalisadas por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ ^a

^aCondições da reação: álcool (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ (0,33 mol %); temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL)

β -citronelol (5) foi menos ativo que álcoois alílicos (3 e 4); apenas uma conversão de 21 % foi alcançada. Apesar da baixa conversão, foi preferencialmente epoxidado (ca. 73 %), sendo os alquil peróxidos os demais produtos. A reação de oxidação do α -terpineol (6) alcançou uma conversão baixa (ca. 14 %); seu epóxido e glicol foram os principais produtos obtidos. A menor conversão (ca. 10 %) foi obtida na oxidação do borneol, com a cânfora como único produto.

4.3.6. Reuso do catalisador

O catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ é um sólido, mas solúvel no meio reacional (acetonitrila). No entanto, desenvolvemos um procedimento simples para recuperar o catalisador (ver seção 3.5.3), tendo atingido uma taxa de recuperação de 93,8 %. Essa alta recuperação sugere que o procedimento utilizado foi eficiente. Portanto, foi possível reutilizar este catalisador sólido em outras reações.

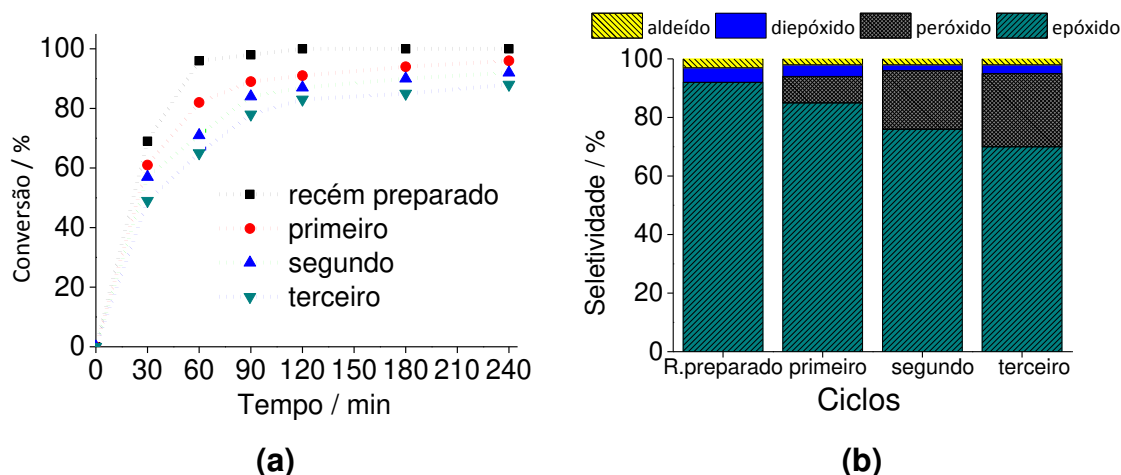


Figura 2- 50: Efeito da recuperação e reuso do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da seletividade (b) na reação de oxidação do nerol por H_2O_2^a

^aCondições da reação: nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (4 h); temperatura (298 K); CH_3CN (10,0 mL)

Em todas as execuções, a taxa de recuperação ficou em torno de 95 % (omitida pela simplificação). A alta recuperação sugere que o procedimento utilizado foi eficiente. Portanto, foi possível reutilizar este catalisador sólido em sucessivas execuções. Constatamos que a taxa inicial de reação e as conversões finais estavam diminuindo após a reutilização sucessiva.

A seletividade dos produtos mostrou uma mudança significativa após as reutilizações. Quando o catalisador estava sendo reutilizado, o epóxido e o diepóxido tiveram a seletividade comprometida e foram obtidas maiores quantidades dos produtos não detectáveis (Figura 2- 50).

4.3.7. *Espectros de massas dos principais produtos da reação de oxidação do nerol catalisada por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$*

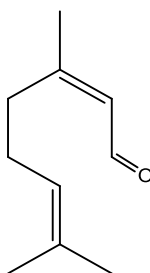


Figura 2- 51: Estrutura do neraldeído (**3a**)

EM (IE-70 eV) m/z (intensidade) (%) 152 (1), 106 (24), 103 (19), 94 (26), 84 (24), 69 (78), 67 (23), 59 (18), 43 (88), 41 (100).

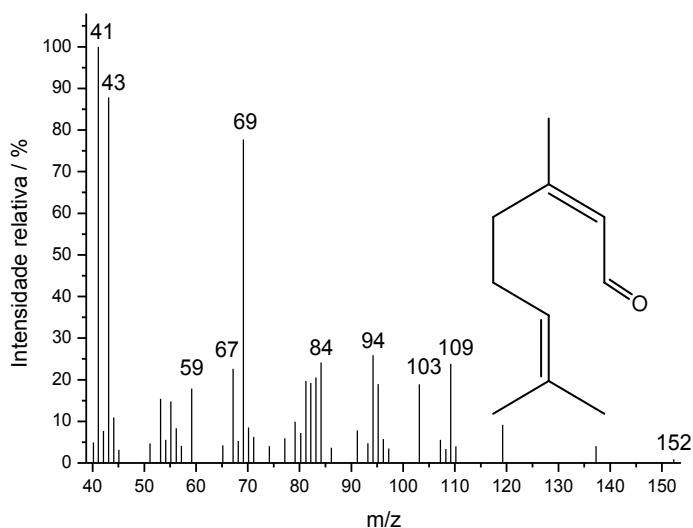


Figura 2- 52: Espectro de massas do produto (**3a**) (IE, eV)

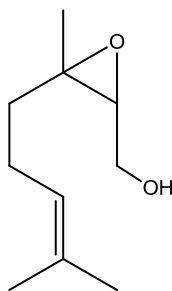


Figura 2- 53: Estrutura do Epoxi-nerol (**3b**)

EM (IE-70 eV) m/z (intensidade) (%) 170 (0.1), 110 (30), 109 (70), 95 (28), 82 (49), 69 (64), 67 (65), 61 (28), 55 (36), 43 (95), 4 (100).

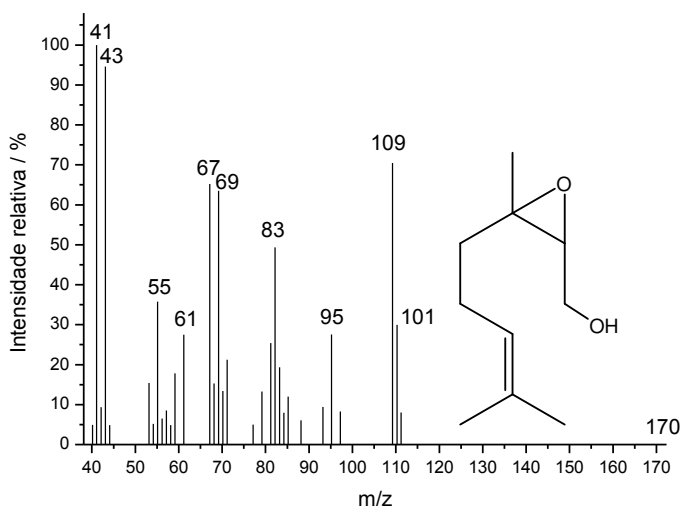


Figura 2- 54: Espectro de massas do produto (**3b**) (IE, eV)

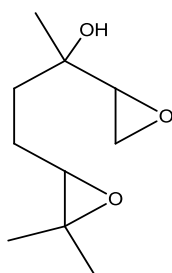


Figura 2- 55: Estrutura do diepóxido (**3c**)

EM (IE-70 eV) m/z (intensidade) (%) 186 (0,05), 143 (17), 97 (22), 84 (100), 85 (55), 81 (53), 71 (40), 59 (93), 43 (97).

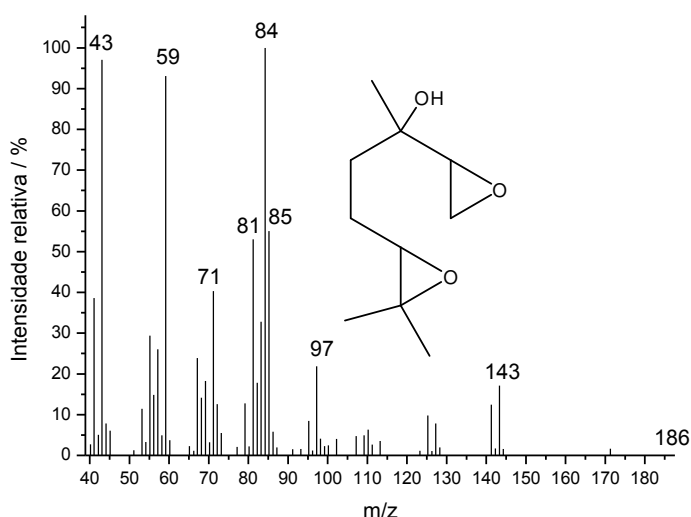


Figura 2- 56: Espectro de massas do produto **(3c)** (IE, eV)

4.3.8. Conclusões

A atividade catalítica dos heteropolissais de sódio foi avaliada sob condições homogêneas nas reações de oxidação de nerol com peróxido de hidrogênio. O sal lacunar fosfotungstato de sódio mostrou-se mais ativo que os catalisadores de fosfomolibdato e silicotungstato, na oxidação de nerol.

Demonstrou-se que a presença de uma lacuna no heteropoliânion de Keggin desempenhou o papel essencial na atividade do catalisador. O sal saturado (i.e., $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) foi quase inativo; neste caso, os alquil peróxidos foram o principal produto. Nas reações catalisadas por $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, o epóxido de nerol sempre foi o principal produto (ca. 90 %), com menor formação de aldeído e diepóxido.

Efeitos dos principais parâmetros da reação foram investigados. A concentração do catalisador e a quantidade do oxidante tiveram impacto principalmente na seletividade da reação. O efeito dos álcoois terpênicos na oxidação por peróxido de hidrogênio sobre o catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ foi investigado. Enquanto geraniol tem uma reatividade semelhante ao nerol, β -citronelol, α -terpineol e borneol foram menos reativos. Embora solúvel, o catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ foi eficientemente recuperado (ca. 95 %). Apesar das altas conversões obtidas após três reciclagens sucessivas, o catalisador sofre uma diminuição da sua eficiência.

Mudanças de seletividade foram notáveis e uma maior quantidade de produtos não detectáveis foi formada, indicando perda na atividade do catalisador. Essa

desativação foi atribuída às mudanças do pH durante o procedimento de recuperação, o que desativou parcialmente o ânion lacunar de Keggin.

4.4. Reações de oxidação do nerol por heteropolissais dopados com vanádio.

4.4.1. Avaliação da natureza do catalisador na oxidação do nerol por H_2O_2

Numa primeira fase estudamos o efeito da natureza do catalisador, ou seja, ácido fosfomolibdico, fosfomolibdato de sódio e fosfomolibdato de sódio dopado com vanádio, tomando o nerol como molécula modelo (Figura 2- 57). As condições da reação foram selecionadas com base em fontes literárias (DA SILVA *et al.*, 2018; VILANCULO & DA SILVA, 2020).

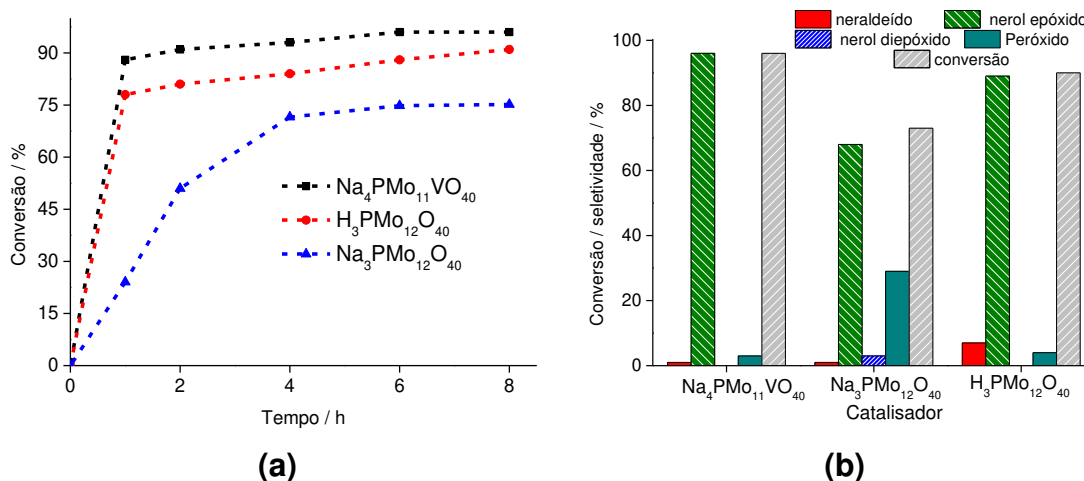
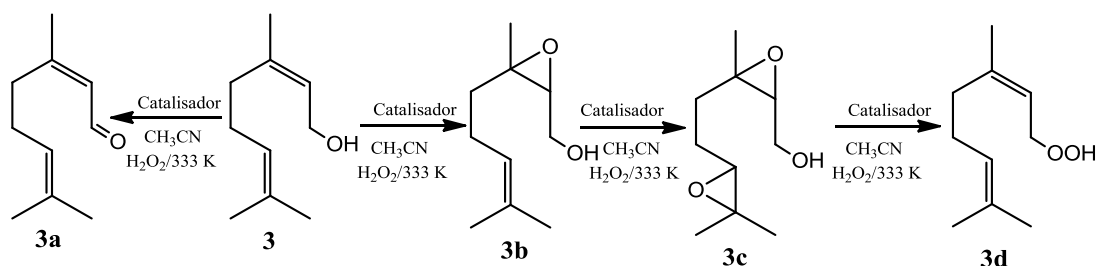


Figura 2- 57: Efeito da natureza do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2 ^a

^aCondições da reação: nerol para H_2O_2 (1:1); catalisador (0,66 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

A atividade catalítica obedeceu às tendências $Na_4PMo_{11}VO_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > Na_3PMo_{12}O_{40}$, uma evidência de que a dopagem com Vanádio teve um efeito benéfico no desempenho do catalisador fosfomolibdato de sódio (Figura 2- 57a). Além da maior taxa inicial e conversão, este catalisador proporcionou a maior seletividade para os produtos de oxidação, sendo o nerol epóxido o produto principal (Figura 2- 57b). Diepóxido de nerol e neraldeído foram os produtos secundários (Esquema 2- 9).



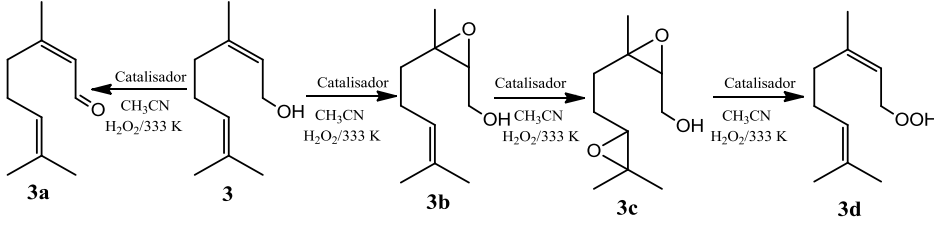
Esquema 2- 9: Oxidação do nerol por H₂O₂ na presença do fosfomolibdato como catalisador

Utilizando o catalisador não dopado com vanádio obteve-se a menor conversão (ca. 73 %), tendo apresentado a menor seletividade para o nerol epóxido. Além disso, levou à maior formação de alquil peróxidos, possíveis intermediários de reação, que são produtos não detectados pela análise por CG-DIC, mas foram calculados por meio do balanço de massa das reações (Figura 2- 57b).

Observe que o aldeído (**3a**), epóxido do nerol (**3b**) e diepóxido (**3c**) foram obtidos como produtos principais na reação de oxidação do nerol (Esquema 2- 9). O epóxido do nerol foi o produto majoritário (ca. 96 % de seletividade) e o aldeído apresentou seletividade baixa (ca. 1 %, Figura 2- 57b). À semelhança do que foi observado nos estudos anteriores usando Na₇PW₁₁O₃₉ como catalisador, este sistema também sugere que a ligação dupla do álcool alílico é facilmente ativada, levando à formação do epóxido como produto principal (VILANCULO *et al.*, 2020).

Estes resultados sugerem que o vanádio pode fazer parte do sítio ativo na estrutura do sal e o torna potencial candidato como catalisador na oxidação de álcoois terpênicos. A maior conversão do nerol foi alcançada (ca. 96 %) quando o Na₄PMo₁₁VO₄₀ foi utilizado como catalisador.

Tabela 2- 14: Efeito da natureza do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio



Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			3a	3b	3c	3d
1	Na ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	75	1	68	3	29
2	Na ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	96	1	96	0	3
3	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	91	7	89		4

Condições da reação: nerol para H₂O₂ (1:1); catalisador (0,66 mol %); temperatura (333 K); CH₃CN (10,0 mL)

3a = aldeído; **3b** = epóxido; **3c** = diepóxido; **3d** = Peróxidos do nerol não detectados por GC mas calculados por balanço da matéria.

Quando o sal fosfomolibdato de sódio (Na₃PMo₁₂O₄₀) foi usado como catalisador, três produtos foram obtidos na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio: aldeído (**3a**), epóxido de nerol (**3b**) e diepóxido (**3c**), embora a conversão e seletividade dos produtos tenham sido baixas, se comparado aos sais fosfomolibdato de sódio dopado com vanádio e sem vanádio na sua estrutura.

Um aspecto importante é que embora o sal de fosfomolibdato de sódio tenha levado à formação de diepóxido como o terceiro produto (**3c**), a seletividade dos três produtos não foi apreciável (ca. 1 % para 3a, 68 % 3b e 3 % 3c), o que sugere ter havido formação do peróxido do nerol (**3d**) em grandes quantidades (ca. 28 %).

O heteropolissal contendo vanádio (Na₄PMo₁₁VO₄₀), apresentou uma atividade catalítica muito boa, tendo levado apenas à formação de dois produtos principais (**3a**) e (**3b**), facto que evidencia sua alta seletividade para este sistema catalítico.

Na Figura 2- 58, foi descrito como a seletividade da reação variou ao longo do tempo.

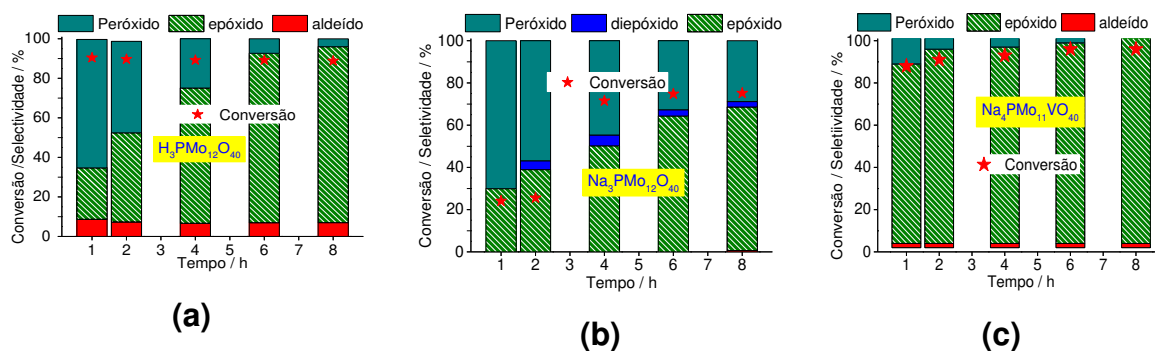


Figura 2- 58: Efeito do catalisador na conversão e seletividade ao longo do tempo na oxidação do nerol por H_2O_2 .

As Figuras 2- 58a e 2- 58c mostram que, embora as reações catalisadas por $H_3PMo_{12}O_{40}$ ou $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ tenham alcançado a conversão máxima dentro da primeira hora da reação, a seletividade de cada processo evoluiu de forma diferente ao longo do tempo. Enquanto na reação com $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ nerol epóxido foi sempre o produto principal, na presença do catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$ peróxido de nerol foi o produto principal até a quarta alíquota (ca. 4 h de reação); a partir desse momento, o nerol epóxido tornou-se o principal produto.

Isto significa que, embora ambos os sítios ácidos de Brønsted (i.e., íons H_3O^+ , $H_3PMo_{12}O_{40}$) e sítios ácidos de Lewis (i.e., sítios ácidos de vanádio, $Na_4PMo_{11}VO_{40}$), parecem desempenhar um papel crucial na conversão de nerol em epóxido, estes últimos são os mais eficientes, convertendo mais rapidamente os intermediários da reação (i.e., peróxido de nerol) para o produto final (i.e., epóxido de nerol) (Figuras 2- 58a e 2- 58c). Por outro lado, o sal não dopado foi o catalisador menos eficiente, e sua reação atingiu a menor conversão e seletividade de epóxido de nerol, deixando conseqüentemente a maior quantidade de peróxido de nerol sem ser convertido em produto final (Figura 2- 58b).

4.4.2. Efeito do teor do vanádio na estrutura do catalisador

Após observar que a presença de vanádio na estrutura ativa o sistema catalítico, foi feito o estudo sobre o efeito da inserção de vanádio em diferentes concentrações na estrutura dos polioxometalatos para a oxidação do nerol por H_2O_2 (Figura 2- 59).

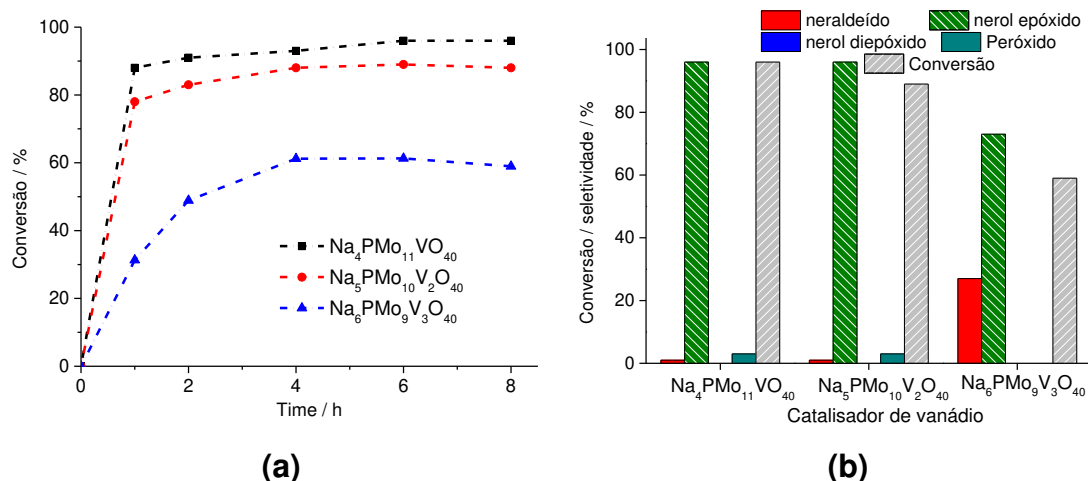


Figura 2- 59: Efeito da concentração do vanádio na estrutura do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2^a .

^aCondições da reação: nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); temperatura (333 K); CH_3CN (10 mL).

A partir dos testes catalíticos realizados com os três heteropolimolibdatos de vanádio ($\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ e $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$), foi possível observar que o catalisador de sódio 11-molibdênio-1-vanadofosfato ($\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) foi mais ativo para a oxidação do nerol.

Aldeído (**3a**) e epóxido do nerol (**3b**) foram os principais produtos obtidos na reação de oxidação de nerol. Deve-se notar que o nerol epóxido foi o produto principal (ca. 96 % de seletividade) e o aldeído apresentou baixa seletividade (ca. 1 %, Figura 2- 59b), quando o catalisador mais ativo foi empregado.

Nas reações na presença de sais de sódio dopados com dois átomos de vanádio ($\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$), apenas uma ligeira diminuição na conversão e seletividade foi observada (Figuras 2- 59a e 2- 59b). No entanto, quando o fosfomolibdato de sódio contendo três átomos de vanádio foi o catalisador ($\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$), uma conversão mais baixa foi alcançada, embora tenha havido um aumento significativo na seletividade para neraldeído (ca. 27 %, Figura 2- 59b).

Um efeito semelhante foi observado quando catalisadores fosfomolibdato de céσιο dopado com vanádio suportado por TiO_2 (i.e., $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40} / \text{TiO}_2$, $n = 0-3$) foram usados na oxidação de álcool benzílico a benzaldeído (RAO *et al.*, 2015). Apesar do oxidante diferente (i.e., oxigênio molecular) ter sido usado, os autores verificaram que enquanto as reações catalisadas por $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} / \text{TiO}_2$ atingiram

a maior conversão, um aumento no teor de vanádio levou a uma diminuição na conversão. Além disso, da mesma forma aqui verificado, a seletividade do aldeído foi aumentada. Esses autores atribuíram este efeito à mudança nas propriedades redox (ou seja, formação de pares V^{4+} / V^{5+}), e ao aumento da mobilidade de prótons desencadeada pelo aumento da dopagem pelo vanádio (RAO *et al.*, 2015).

Tabela 2- 15: Efeito da concentração do vanádio na estrutura do catalisador, para a oxidação do nerol por H_2O_2

Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			3a	3b	3c	3d
1	$Na_4PMo_{11}VO_{40}$	96	1	96	0	3
2	$Na_5PMo_{10}V_2O_{40}$	88	1	96	0	3
3	$Na_6PMo_9V_3O_{40}$	59	27	73	0	0

Condições da reação: nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); temperatura (333 K); CH_3CN (10 mL).

Por outro lado, com uma maior carga de vanádio (i.e., catalisadores V_2 e V_3), o catalisador sofreu um declínio no desempenho, justificado pelo aumento da barreira de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, que dificultam a redutibilidade destes di ou tri -heteropoliânions substituídos (BECK *et al.*, 2003). A evolução da seletividade da reação ao longo do processo também foi monitorada e os principais dados são mostrados na Figura 2- 60.

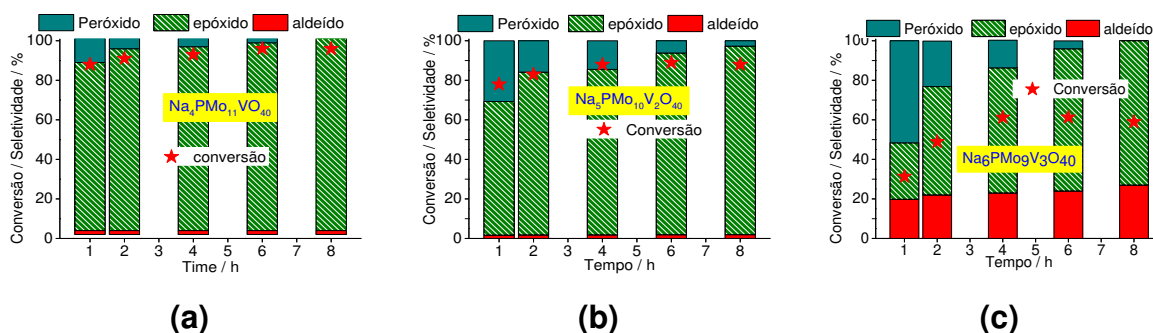


Figura 2- 60: Efeito da dopagem por vanádio na conversão e seletividade da reação ao longo do tempo na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $Na_{3+n}PMo_{11}V_nO_{40}$

A seletividade dos produtos de oxidação alcançada nas reações catalisadas por sais de vanádio (i.e., principalmente epóxido de nerol e neraldeído) foi a seguinte: $Na_4PMo_{11}VO_{40} > Na_5PMo_{10}V_2O_{40} > Na_6PMo_9V_3O_{40}$, as mesmas tendências observadas em termos de conversão.

Quando focamos na seletividade do peróxido de nerol, podemos perceber que quanto maior foi a conversão da reação, mais rápida foi a conversão do peróxido de nerol em produtos de oxidação. Isso significa que na primeira hora de reação, a maior seletividade de peróxido de nerol foi encontrada na reação com o catalisador menos eficiente (i.e., $Na_6PMo_9V_3O_{40}$). Mais uma vez, pode ser atribuído ao alto teor de vanádio.

A dopagem do ânion fosfomolibdato com três átomos de vanádio reduz drasticamente a força ácida do catalisador (ver curvas de titulação potenciométrica no capítulo I), comprometendo seu desempenho. Um aspecto que distingue essa reação de outras é a formação significativa de neraldeído. Uma vez que essas reações (i.e., epoxidação e oxidação do álcool a aldeído) envolvem mecanismos diferentes, discutiremos isso na próxima seção.

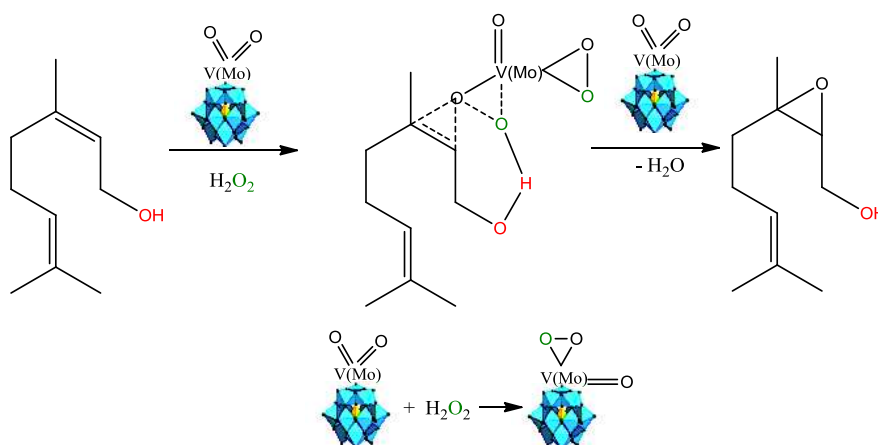
4.4.3. Discussão mecanística

É importante destacar que a epoxidação de álcoois alílicos com peróxido de hidrogênio na presença de catalisadores metálicos como tungstênio, titânio, molibdênio ou nióbio são reações assistidas pelo grupo hidroxila (KUMAR *et al.*, 1995; BECK *et al.*, 2003; SONG & BARTEAU, 2004; AMINI *et al.*, 2014; WANG & YAMAMOTO, 2014; BATALHA *et al.*, 2020)

Esta reação compete com a oxidação do álcool a aldeído, e a quimiosseletividade dependerá da forma como o substrato se coordena ao catalisador metálico.

Vários autores descreveram que, quando HPAs de Keggin são os catalisadores na oxidação de álcoois ou olefinas com peróxido de hidrogênio, intermediários peroxidados são as espécies ativas mais prováveis (MIMOUN *et al.*, 1969; KUMAR *et al.*, 1995; PATEL *et al.*, 2016; BATALHA *et al.*, 2020) Enquanto em alquenos, a epoxidação com peróxido de hidrogênio na presença de HPAs contendo Ti, os intermediários de hidroperóxidos (i.e., espécies -OOH) são os mais comuns, aqueles com vanádio, molibdênio ou tungstênio, os intermediários oxo são os mais favorecidos (i.e., espécies -OO-) (NOJIMA *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2018).

Portanto, com base na literatura e em nossos resultados experimentais, propusemos que a epoxidação do nerol pode ser descrita como no Esquema 2-10 (MIMOUN *et al.*, 1969; DA SILVA *et al.*, 2018; BATALHA *et al.*, 2020).



Esquema 2- 10: Proposta do caminho reacional dos fosfomolibdatos de sódio dopados com vanádio na reação de epoxidação do nerol por peróxido de hidrogênio. (adaptado de KUMAR *et al.*, 1995; DA SILVA *et al.*, 2018; BATALHA *et al.*, 2020)

Aqui, supomos que a epoxidação também é uma reação assistida por grupo hidroxila que envolve um intermediário fosfomolibdato dopado com vanádio peroxidado (Esquema 2- 10). Embora os átomos de molibdênio também possam ser os sítios ativos, nossos resultados mostraram que a formação do epóxido de nerol foi mais favorável quando os átomos de vanádio estavam presentes no ânion de Keggin. De fato, Romanelli *et al.* descreveram que a formação do intermediário peróxido-metal

entre o peróxido e o catalisador HPA (i.e., átomos adenda de Mo ou W) é favorecida na presença de átomo de vanádio (PALERMO *et al.*, 2015; PALERMO *et al.*, 2016).

Este efeito benéfico foi atribuído à redução de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, provocada pela presença de um átomo de Vanádio, que favorece a redutibilidade dos ânions de Keggin, conforme demonstrado em estudos de orbitais moleculares realizados com ácidos fosfomolibdicos dopados com vanádio (WEBER, 1994).

É importante destacar que mesmo na ausência de vanádio, a reação ocorreu de forma eficiente; na verdade, era mais visível quando uma forte acidez de Brønsted estava presente, o que se traduz em um melhor desempenho catalítico, como no caso da reação catalisada por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (MISONO, 2001).

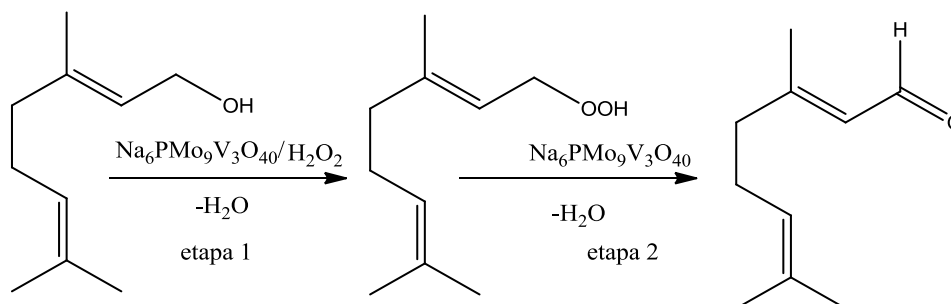
Conforme demonstrado pelas curvas de titulação potenciométrica, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ apresentaram os maiores valores de potencial inicial do eletrodo, confirmando que possuem sítios ácidos muito fortes (PIZZIO *et al.*, 2003).

O catalisador $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ no estado sólido apresenta diferentes prótons em sua estrutura (i.e., H^+ , H_3O^+ e H_5O_2^+) (PILLAI & SAHLE-DEMESSIE, 2004). Acreditamos que, em solução, os prótons menos móveis ligados ao ânion de Keggin podem interagir com o peróxido de hidrogênio por meio de ligações de hidrogênio intermoleculares.

Este efeito favorece a peroxidação do ânion fosfomolibdato, levando à formação do intermediário oxo, semelhante ao representado no Esquema 2- 10, porém, tendo Mo como átomo presente na porção oxo.

Portanto, esse intermediário pode transferir um átomo de oxigênio para a ligação dupla do nerol. Importa referir que com uma baixa concentração de prótons (i.e., $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, que tem apenas prótons residuais), a reação de oxidação foi menos eficiente (Figura 2- 57b). Por outro lado, com um catalisador prótico típico (i.e., $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), a reação de oxidação atingiu uma alta conversão e seletividade para epóxido de nerol (Figura 2- 58a).

Por outro lado, a maior seletividade ao neraldeído foi alcançada na reação catalisada por $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$. Em geral, tais reações podem ser explicadas como no Esquema 2- 11, onde o grupo hidroxila do álcool é peroxidado e, posteriormente, este intermediário é decomposto pelo catalisador em neraldeído e água (PILLAI & SAHLE-DEMESSIE, 2004).



Esquema 2- 11: Proposta do caminho reacional na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$

Embora a peroxidação de um álcool possa ocorrer sem um catalisador, supomos que aqui ele participe tanto da etapa de transferência do átomo de oxigênio do oxidante para o álcool (etapa 1, Esquema 2- 11), quanto da decomposição do peróxido intermediário em aldeído (etapa 2, Esquema 2- 11).

Para isso, é necessário que o catalisador seja facilmente oxidável, ou seja, sofra uma interconversão rápida de um elétron (i.e., $\text{V}^{+4} / \text{V}^{+5}$) (PILLAI & SAHLE-DEMESSIE, 2004).

A literatura sugere que uma alta carga de vanádio favorece este processo (PALLERMO *et al.*, 2015; WEBER, 1994; MISONO, 2001; PILLAI & SAHLE-DEMESSIE, 2004). Outro aspecto importante está ligado à acidez do catalisador. Esse catalisador foi o que apresentou a menor força ácida. Anteriormente, foi relatado que em reações de oxidação do nerol catalisadas por óxido de nióbio, o catalisador com sítios ácidos fracos provou a maior seletividade de neraldeído (BATALHA *et al.*, 2020).

A alta atividade catalítica e seletividade do sal $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, motivou-nos a estudar outros parâmetros da reação, tomando-o como catalisador modelo.

4.4.4. Efeito da concentração do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ na oxidação do nerol por H_2O_2

A atividade catalítica do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ em diferentes concentrações foi sistematicamente estudada, na reação de oxidação do nerol, conforme descrito na Figura 2- 61. À medida que a concentração de $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ foi aumentando de 0,0825 para 0,66 mol %, a taxa inicial das reações também aumentou, porém, as curvas cinéticas tiveram o mesmo perfil, atingindo a conversão máxima dentro do período inicial, independente da concentração do catalisador.

No entanto, embora omitido na Figura 2- 61, a seletividade da reação teve um comportamento diferente; na primeira hora de reação, o nerol foi rapidamente convertido em produtos de oxidação, com grande quantidade de alquil peróxidos, que foram sendo gradativamente convertidos em epóxido de nerol, à medida que a reação prosseguia.

Além disso, quando a concentração do catalisador era de cerca de 0,0825 mol %, a seletividade do produto principal (epóxi nerol) foi baixa e os alquil peróxidos foram formados em grande quantidade, embora traços do aldeído e diepóxido correspondentes (ca. 3 e 2 %, respectivamente) também tenham sido observados.

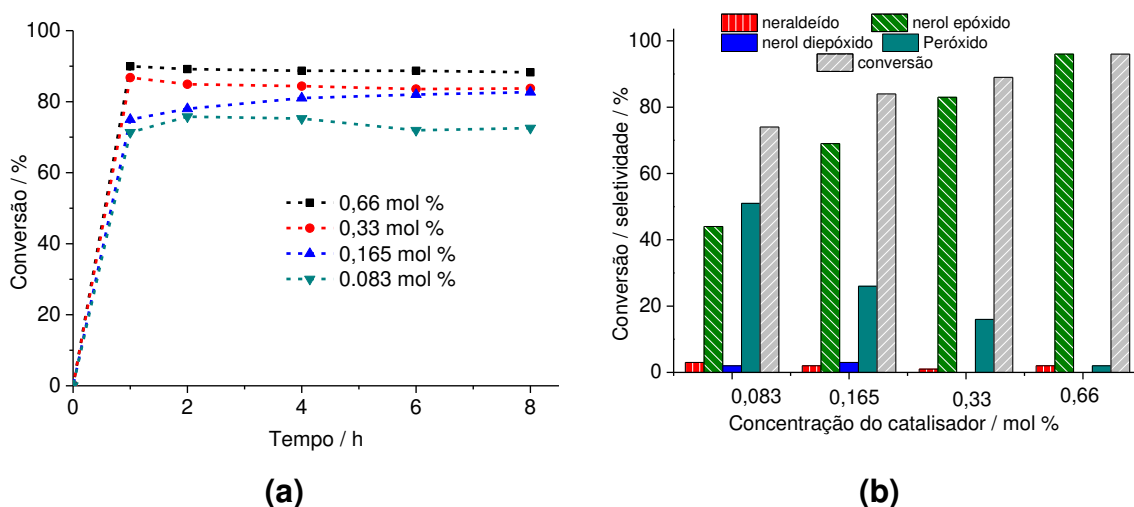


Figura 2- 61: Efeito da concentração do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2^a

^aCondições da reação: Nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

Observe que quando a concentração do catalisador foi aumentada para 0,66 mol %, alta conversão foi alcançada (ca. 88 %) na primeira hora de reação, sofrendo apenas um ligeiro aumento após esse tempo (Figura 2- 61a). É importante notar que, sob esta condição de reação, o epóxi nerol foi formado como produto principal (ca. 96 % de seletividade) e não foram observados traços de diepóxido.

Tabela 2- 16: Efeito da concentração do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Exp.	c(Catal)	Conversão	Seletividade			
			(mol %)	(%)	(%)	(%)
			3a	3b	3c	3d
1	0,083	74	3	44	2	51
2	0,165	84	2	69	3	26
3	0,33	89	1	83	0	16
4	0,66	96	2	96	0	2

Condições da reação: Nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

Portanto, embora a conversão máxima tenha sido alcançada rapidamente, foi necessário conduzir a reação por um período de tempo mais longo. Além disso, a decomposição de alquil peróxidos em produto de oxidação (i.e., epóxido de nerol) tornou-se mais eficiente quando maior concentração do catalisador estivesse presente na solução. Este efeito pode ser visualizado na Figura 2- 62, que mostra a conversão e seletividade de reações ao longo do tempo.

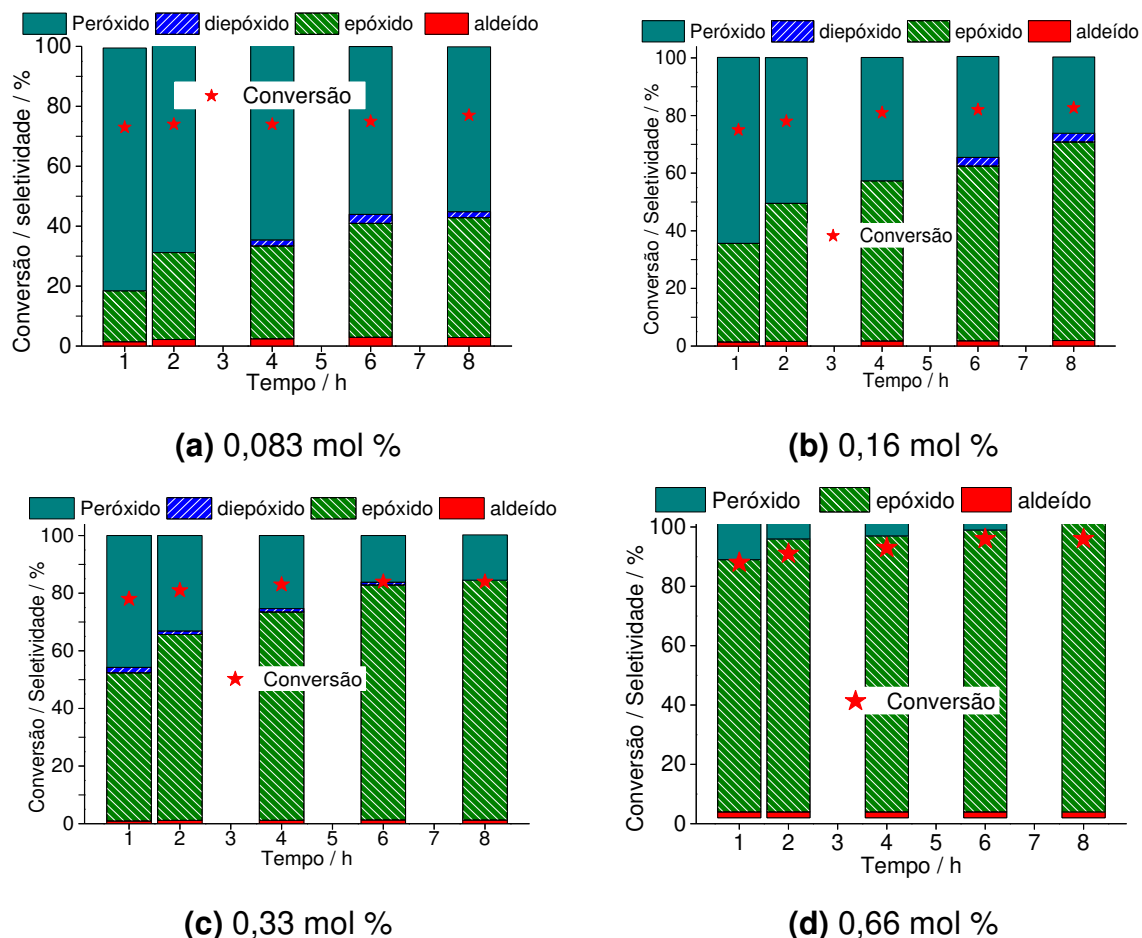


Figura 2- 62: Variação da conversão e seletividade da reação ao longo do tempo na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Independentemente da concentração do catalisador, todas as reações alcançaram a conversão máxima dentro de 2 h de reação, tendo nerol epóxido como produto principal ao longo de todo o período de reação (Figura 2- 62).

4.4.5. Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Como já demonstrado, a quantidade de oxidante pode afetar a conversão do substrato e a seletividade dos produtos (VILANCULO & DA SILVA, 2020; BATALHA *et al.*, 2020). Como esperado, o excesso de peróxido pode aumentar a conversão do nerol, mas também pode causar a formação de produtos indesejáveis, como alquil peróxidos (não detectados pelo CG) e produtos da reação de adição nucleofílica, devido à formação excessiva de água no meio reacional.

Quando usamos a quantidade estequiométrica de substrato, em relação ao oxidante, uma conversão quantitativa (ca. 96 %) foi alcançada. Portanto, decidimos estudar esse efeito apenas por três níveis; 1: 1; 1: 2 e 1: 3. Os resultados são apresentados na Figura 2- 63.

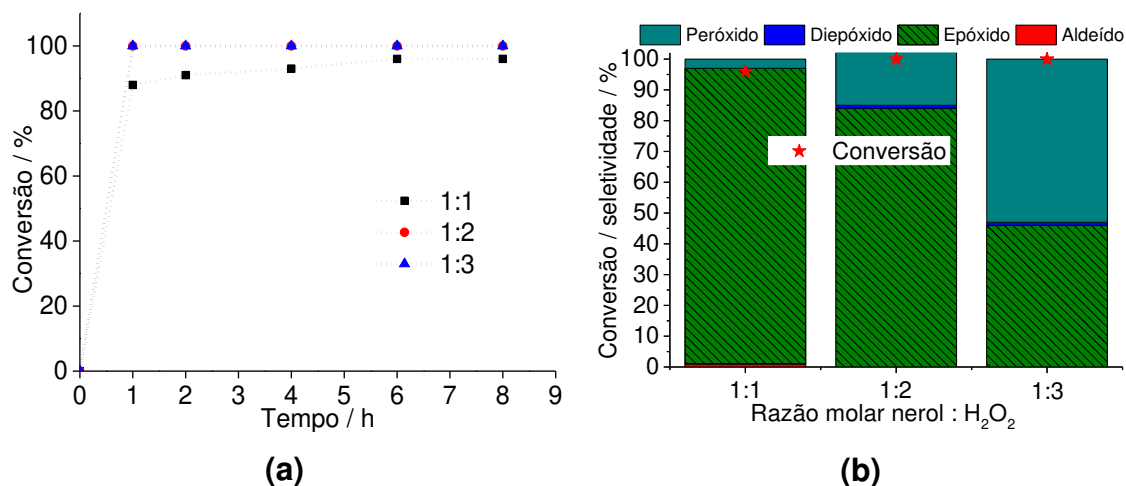


Figura 2- 63: Efeito da estequiometria dos reagentes nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H₂O₂ catalisada por Na₄PMo₁₁VO₄₀^a

^aCondições da reação: nerol (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); Na₄PMo₁₁VO₄₀ (0,66 mol %); temperatura (333 K); CH₃CN (10,0 mL)

Observe que independentemente da quantidade do oxidante, a conversão máxima do substrato foi alcançada na primeira hora da reação. Depois desse momento, a conversão praticamente manteve-se inalterada.

Tabela 2- 17: Efeito da estequiometria dos reagentes na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Exp.	Razão molar nerol / H_2O_2	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			3a	3b	3c	3d
1	1:1	96	4	96	0	0
2	1:2	100	0	68	1	31
3	1:3	100	0	46	1	53

Condições da reação: nerol (2,75 mmol); tempo da reação (4 h); $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (0,66 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

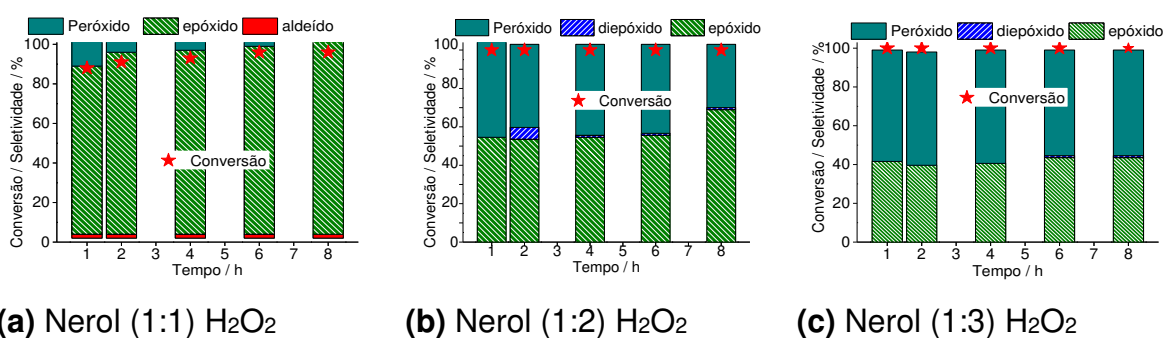


Figura 2- 64: Efeito da estequiometria dos reagentes na conversão e seletividade da reação ao longo do tempo na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

^a*Condições da reação:* nerol (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (0,66 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

Embora a conversão máxima tivesse sido atingida na primeira hora, a reação prosseguiu por mais tempo, de modo a permitir que os intermediários fossem

convertidos em produtos de interesse, como forma de garantir maior seletividade dos mesmos. Os resultados da conversão e seletividade da reação em função do tempo podem ser observados na Figura 2- 64.

No entanto, como a concentração do catalisador foi mantida constante, quando maior quantidade de oxidante estava presente, o catalisador foi menos eficiente para converter os alquil peróxidos em nerol epóxido, o principal produto formado. Isso sugere que um grande excesso de peróxido compromete a formação da espécie ativa entre o catalisador peroxidado e o substrato.

Possivelmente, o próprio álcool é peroxidado, e a interação dessas espécies com o oxo-catalisador é menos favorável. Verificando as conversões em reações não catalisadas, descobrimos que usando relações molares de 1: 1, 1; 2 e 1: 3, conversões de <5, 10 e 15 % foram alcançadas, no entanto, nenhuma quantidade significativa de produtos de oxidação foi detectada, indicando a peroxidação do nerol e consequente formação dos peróxidos de alquila indetectáveis.

Assim, para garantir uma boa seletividade do produto principal, decidimos manter a proporção estequiométrica dos reagentes nos estudos catalíticos subsequentes.

4.4.6. Efeito da temperatura na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $Na_4PMo_{11}VO_{40}$

Para investigar a influência da temperatura no desempenho catalítico do sal $Na_4PMo_{11}VO_{40}$, utilizamos baixa concentração do catalisador (ca. 0,083 mol %), para tornar este efeito mais visível. Com uma temperatura mais alta as reações se tornaram mais rápidas, devido ao maior número de colisões efetivas, um efeito que foi muito mais visível a 333 K (Figura 2- 65).

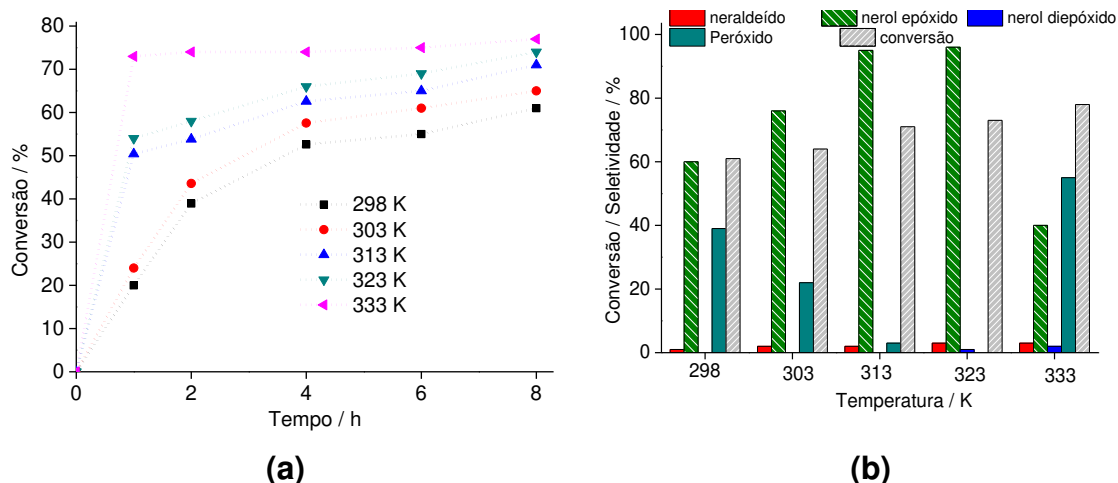


Figura 2- 65: Influência da temperatura nas curvas cinéticas **(a)**, conversão e seletividade dos produtos após 8 h **(b)** na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ^a

^aCondições da reação: Nerol (2,75 mmol), H_2O_2 (2,75 mmol), $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (0,083 mol %), CH_3CN (10 mL).

Notavelmente, quando a reação foi realizada à temperatura ambiente (ca. 298 K), uma conversão significativa (ca. 61 %) foi alcançada, embora a seletividade do produto de interesse (epoxi nerol) fosse baixa. Por outro lado, quando a temperatura de reação foi superior a 298 K, observou-se um notável aumento na conversão do substrato e na seletividade dos produtos.

É importante referir que em todas as reações; traços de aldeído foram observados e a seletividade máxima foi em torno de 3 %. Também foram observados traços de nerol diepóxido, quando a reação foi conduzida a 323 e 333 K, onde a seletividade do produto foi de 1 e 2 %, respectivamente.

Tabela 2- 18: Efeito da temperatura na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Exp.	Temperatura (K)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			3a	3b	3c	3d
1	298	61	1	60	0	39
2	303	64	2	76	0	22
3	313	71	2	95	0	3
4	323	73	3	96	1	0
5	333	78	3	40	2	55

Condições da reação: nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75mmol); tempo da reação (8 h); $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (0,0825 mol %); CH_3CN (10,0 mL)

Em outras seções, vimos que as reações realizadas a 333 K atingiram o máximo de conversão na primeira hora de reação, independentemente das condições de reação (i.e., diferentes estequiometrias, catalisadores, etc.). No entanto, isso estava acontecendo porque as reações foram realizadas com 0,66 mol % da concentração catalisador a 333 K. Aqui, usando a menor concentração do catalisador (ca. 0,083 mol %), apenas aquela realizada a 333 K teve um comportamento semelhante; aquelas reações realizadas em temperaturas inferiores a 333 K, tiveram suas conversões aumentando gradativamente com o tempo de execução (Figura 2-66).

Quando analisamos o comportamento da seletividade da reação ao longo do tempo, verificamos que na faixa de temperatura de 298 a 323 K, quanto alta a temperatura, mais rápidas são as reações e também mais rápida é a conversão do peróxido de nerol em produtos finais de oxidação (i.e., epóxido de nerol, aldeído e às

vezes diepóxido) (Figura 2- 66). A 333 K, a formação de peróxido foi favorecida e sua decomposição em produtos de oxidação foi comprometida.

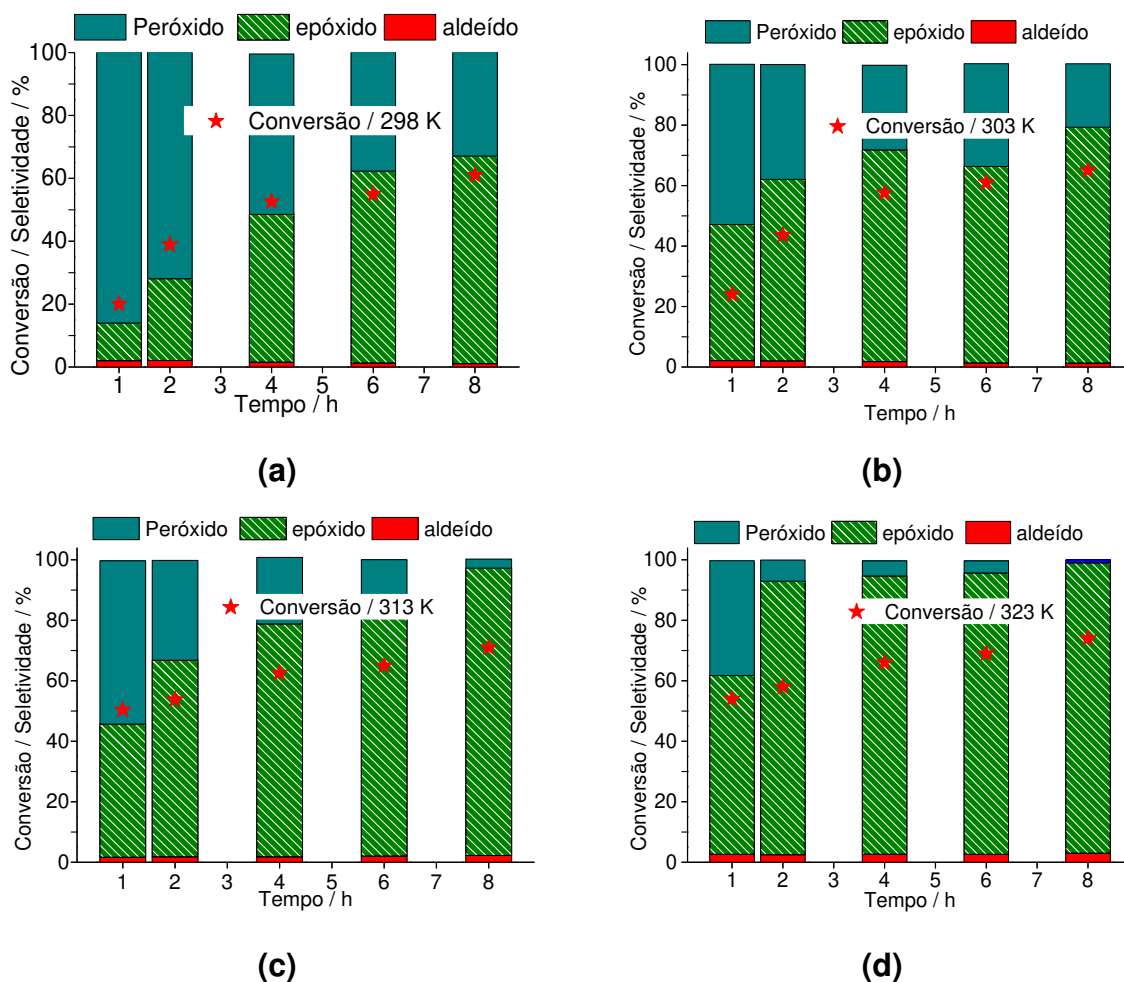


Figura 2- 66: Efeito da temperatura na conversão e seletividade da reação ao longo do tempo na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $Na_4PMo_{11}VO_{40}$

^aCondições da reação: Nerol (2,75 mmol), H_2O_2 (2,75 mmol), $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ (0,083 mol %), CH_3CN (10 mL).

4.4.7. Efeito dos substratos terpênicos na reação de oxidação por H_2O_2 catalisada por $Na_4PMo_{11}VO_{40}$

Para verificar os possíveis efeitos eletrônicos e estéricos na seletividade da reação, foram selecionados álcoois terpênicos com diferentes estruturas: geraniol, isômero geométrico do nerol (Figura 2- 67a); álcool alílico terciário; i.e., linalol (Figura 2- 67b); β -citronelol, álcool primário insaturado (Figura 2- 67c).

Os dados da conversão e seletividade ao longo do tempo são apresentados na Figura 2- 67.

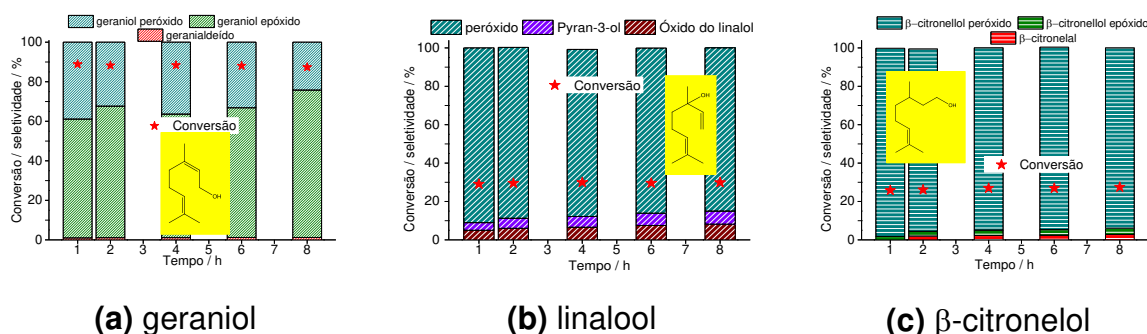


Figura 2- 67: Efeito dos álcoois terpênicos nas reações de oxidação por H_2O_2 catalisadas por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{\text{a}}$

^aCondições da reação: álcool terpênico (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (0,66 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10 mL)

Observe que geraniol e nerol são isômeros geométricos (E e Z, respectivamente), e mostraram uma reatividade semelhante. Isso sugere que nenhum controle estereoquímico ocorre no processo oxidativo desses dois álcoois.

Como verificado na oxidação do nerol, o geraniol foi rapidamente peroxidado e então convertido em epóxido como produto principal. No entanto, diferente do nerol, onde nenhum peróxido permaneceu no final da reação, uma quantidade significativa do álcool peroxidado (ca. 20 %) não foi convertido em produto de oxidação (Figura 2- 60a versus Figura 2- 67a). Além disso, apenas uma porção mínima foi convertida em aldeído.

Quando o álcool alílico terciário foi testado (i.e., linalol, Figura 2- 67b), apenas uma formação mínima de epóxido foi observada. A dupla ligação terminal foi menos sensível à epoxidação, uma evidência de que a reação assistida por grupo hidroxila foi menos favorável aqui. O principal produto era o peróxido de linalol (ca. 85 %).

Produtos de ciclização do linalol (i.e., derivados tetraidrofurano e tetraidropirano), também foram formados, tal como relatamos em trabalho anterior, onde fosfotungstato lacunar de sódio foi o catalisador usado (VILANCULO *et al.*, 2020).

O β-citronelol apresentou uma conversão final de 20 % e uma seletividade de produtos muito baixa (3 % de aldeído; 3 % de epóxido), sendo os peróxidos de alquila os demais produtos. Além disso, a dupla ligação trissubstituída permaneceu quase intacta, assim como foi verificado nas reações de oxidação de nerol e geraniol.

4.4.8. Conclusões

Heteropoliânions do tipo Keggin $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}^{(3+n)-}$ ($n = 0, 1, 2$ ou 3) na forma de sais de sódio foram sintetizados e avaliados como catalisadores nas reações de oxidação verde de álcoois terpênicos com peróxido de hidrogênio. O efeito dos principais parâmetros reacionais foi estudado.

O sal $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ mostrou-se o catalisador mais ativo, em comparação com outros sais ($\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ e $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$), na formação do nerol epóxido como produto principal.

Desenvolvemos um sistema catalítico sustentável para reações de epoxidação catalisadas por fosfomolibdato dopado com vanádio usando uma concentração muito baixa de catalisador (ca. 0,66 mol %), altos rendimentos (ca. 85-95 %), usando o nerol como substrato. A seletividade do epóxido (3b) foi alcançada usando a razão molar estequiométrica do oxidante e substrato (ca. 1: 1).

A temperatura da reação, a concentração do catalisador, bem como o teor de vanádio no fosfomolibdato de sódio foram os principais aspectos que impulsionaram a eficiência do processo.

Este sistema catalítico fornece um método eficiente, conveniente e prático para a síntese de epóxidos de álcoois alílicos derivados de matéria-prima de origem renovável (i.e., álcoois terpênicos) e um oxidante ambientalmente amigável (i.e., peróxido de hidrogênio).

O efeito dos álcoois terpênicos na oxidação por peróxido de hidrogênio sobre o catalisador $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ também foi estudado. Enquanto geraniol tem uma reatividade semelhante ao nerol, β -citronelol e linalol mostraram baixa conversão e seletividade dos produtos correspondentes.

4.5. Reações de oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por heteropoliácidos de Keggin

4.5.1. Efeito da natureza do catalisador ácido de Brønsted na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio

Inicialmente estudamos o efeito dos heteropoliácidos (i.e., $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$), ácido mineral (H_2SO_4) e ácido *p*-tolueno sulfônico (PTSA), na oxidação do nerol como molécula modelo (Figura 2- 68). As condições reacionais

foram escolhidas com base em fontes literárias (VIANA *et al.*, 2018; DA SILVA *et al.*, 2018; BATALHA *et al.*, 2020; VILANCULO *et al.*, 2020).

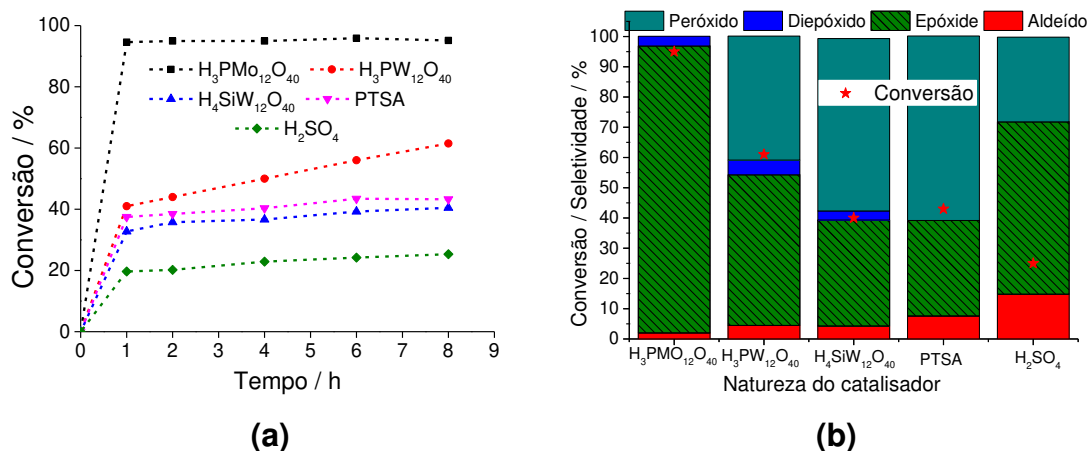
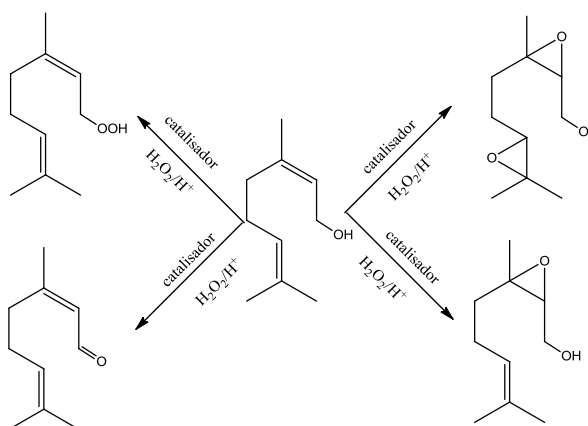


Figura 2- 68: Efeito da natureza do catalisador ácido de Brønsted nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H₂O₂^a

^aCondições da reação: nerol para H₂O₂ (1:1); catalisador (0,66 mol %); temperatura (333 K); CH₃CN (10,0 mL).

Entre os HPAs de Keggin testados, o ácido fosfomolibdico teve um desempenho muito superior, atingindo a maior conversão no menor tempo de reação (ca. 1 h, Figura 2- 68a). Além disso, após 8 horas de reação, foi o catalisador mais seletivo para o epóxido de nerol. Por outro lado, os ácidos fosfotúngstico e silicotúngstico foram menos eficientes, atingindo apenas 65 e 45 % de conversão, respectivamente.

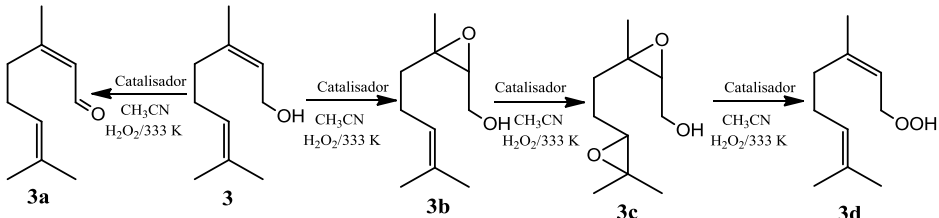
Observe que além do epóxido, o neraldeído e diepóxido foram formados como produtos minoritários.



Esquema 2- 12: Oxidação do nerol por H₂O₂ catalisada por ácidos de Brønsted em soluções de CH₃CN

Os catalisadores $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ foram pouco eficazes na conversão de nerol em epóxido, e além do diepóxido nerol e neraldeído, uma grande quantidade de peróxido de nerol também foi formada (Esquema 2- 12). Eles demonstraram sua incapacidade de converter esses intermediários (i.e., peróxidos de nerol) em produtos finais.

Tabela 2- 19: Efeito da natureza do catalisador na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio



Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			3a	3b	3c	3d
1	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	95	2	95	3	0
2	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	61	4	50	5	41
3	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	40	4	35	4	57
4	PTSA	43	7	32	0	61
5	H_2SO_4	25	15	57	0	28
6	Branco	8	3	11	0	86

Condições da reação: nerol para H_2O_2 (1:1); catalisador (0,66 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

3a = aldeído; **3b** = epóxido; **3c** = diepóxido; **3d** = Peróxidos do nerol não detectados por GC mas calculados por balanço da matéria.

Um aspecto que merece especial atenção é que quando o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ era o catalisador, a conversão máxima foi observada na primeira hora da reação, tendo se mantido praticamente constante a partir desse instante. No entanto, nesse primeiro instante, uma elevada quantidade de alquil peróxidos (não detectados pelo CG), ainda

se tinha formado no meio da reação, pelo que foi necessário estender o tempo da reação, de modo a que os intermediários fossem gradualmente quebrados, levando à formação dos produtos desejados.

Assim, a reação prosseguiu durante 8 horas. Os gráficos da Figura 2- 69 (a-f) mostram o perfil de cada reação ao longo do tempo.

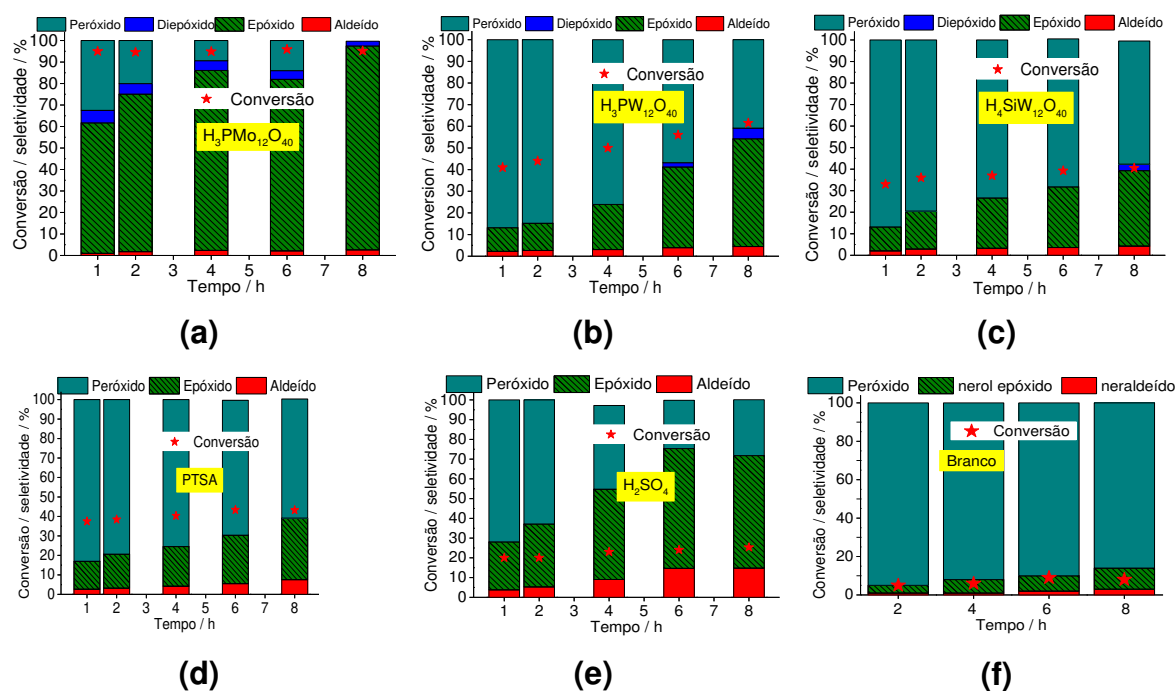


Figura 2- 69: Efeito da natureza do catalisador na conversão e seletividade dos produtos na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio ao longo do tempo.

Os ácidos sulfúrico e *p*-toluenossulfônico (PTSA) também foram testados. O PTSA teve desempenho semelhante ao ácido silicotúngstico. Por outro lado, embora o H_2SO_4 tenha sido o catalisador mais seletivo para o neraldeído (ca. 15 %), e o segundo mais seletivo para a formação de epóxido de nerol (ca. 57 %), sua reação atingiu a menor conversão. O progresso e a seletividade de cada reação também foram monitorados durante todo o período (Figuras 2- 69d e 2- 69e).

Na ausência do catalisador, uma conversão baixa foi alcançada (ca. <10%) (Figura 2- 69f). Por outro lado, na presença de catalisador, é possível perceber que, independentemente da natureza do ácido de Brønsted, a conversão máxima foi alcançada na primeira hora de reação (i.e., excluindo a Figura 69b, $H_3PW_{12}O_{40}$). Ao contrário, a seletividade da reação teve um comportamento diferente; a seletividade

do epóxido foi sendo aumentada gradativamente em taxas diferentes, dependendo do catalisador, com a conseqüente diminuição da seletividade do peróxido de nerol.

Como pode ser visto nos gráficos da Figura 2- 69, para o catalisador mais ativo, após 8 horas da reação, praticamente nenhum traço dos peróxidos foi observado. Portanto, este foi o tempo da reação adequado para a maior conversão do substrato e seletividade dos produtos, pelo que este foi escolhido para os testes catalíticos seguintes.

4.5.2. Discussão mecanística

Embora a oxidação do grupo hidroxila do álcool a aldeído seja uma reação concorrente, a epoxidação sempre foi predominante (TATSUMI *et al.*, 1993).

Kumar *et al.* (1995) demonstraram que quando realizado no sistema de peneira molecular de silicato de titânio (TS-1) / H_2O_2 , a epoxidação do álcool alílico é uma reação assistida por hidroxila. O mesmo também foi descrito por Beck *et al.* (2003) que enfatizaram que a ligação dupla interage com o átomo de oxigênio peroxidado, não com o sítio de titânio. Aqui, os catalisadores mais ativos contêm molibdênio ou tungstênio, ao invés do titânio. Inspirado por Minmoun *et al.* (1969) Patel *et al.* propuseram que na presença de W nos catalisadores heteropolíácidos, intermediários de peróxido são as espécies ativas mais prováveis (WENG *et al.*, 2008). Amini *et al.* (2014) propuseram que, um complexo de três componentes envolvendo tungstênio peroxidado, a dupla ligação da olefina e o grupo hidroxilo pode estar envolvido na epoxidação de álcoois alílicos. Essas espécies estão representadas na Figura 2- 70.

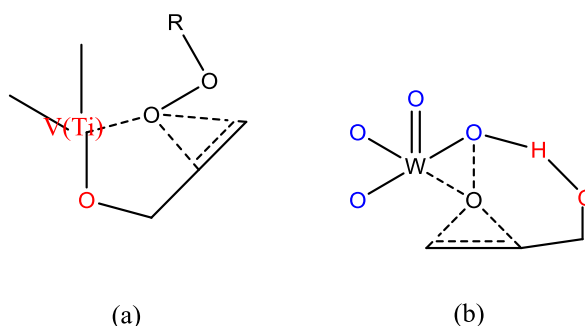


Figura 2- 70: Intermediários na epoxidação álcoois alílicos catalisada por metal (adaptado de AMINI *et al.*, 2014)

Sharpless *et al.* (1979) distinguem essas reações em dois tipos; o primeiro, quando V ou Ti são os catalisadores, pode compreender a formação de um

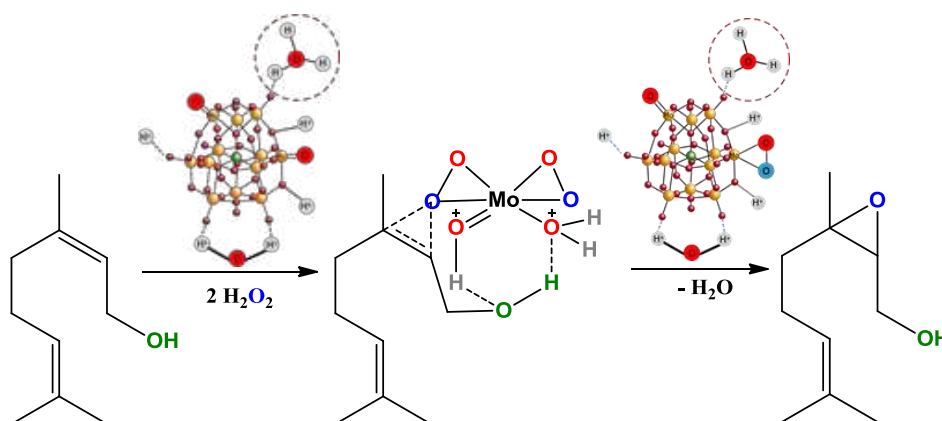
intermediário entre Metal coordenado a um grupo alcoxi-hidroperóxido, que favorece a transferência de um átomo de Oxigênio para a dupla ligação da olefina.

Por outro lado, quando W ou Mo são os catalisadores, o efeito de aceleração pode ser atribuído a uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo OH do álcool alílico e os grupos peróxido do catalisador de tungstênio peroxidado (SHARPLESS & VERHOVEN, 1979).

Por fim, Arcoria et al.(1986) demonstraram que a adição de álcool etílico ou ácido trifluoroacético como espécies próticas em baixa concentração desencadeou um aumento da taxa de epoxidação de uma olefina simples, concluindo que a ligação de hidrogênio do átomo de oxigênio peroxidado no estado de transição pode favorecer a reação.

Esta observação pode ajudar a explicar porque o ácido mais forte (i.e., $H_3PW_{12}O_{40}$) não foi o melhor catalisador; embora necessária para promover a ligação de hidrogênio, uma alta acidez nem sempre tem um efeito benéfico na reação. Este efeito foi verificado quando as reações de epoxidação foram realizadas sobre catalisadores Nb_2O_5 , onde o catalisador menos ácido foi o mais ativo (BATALHA *et al.*, 2020).

Inspirado por essas descobertas e percepções mecanicistas, e como base em nossos resultados experimentais, é proposta uma via de reação conforme descrito no Esquema 2- 13.



Esquema 2- 13: Caminho reacional na epoxidação do nerol por H_2O_2 assistida por hidroxila catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$

O Esquema 2- 13 descreve três tipos de sítios ácidos de Brønsted presentes nos HPAs de Keggin em fase sólida (BHAT & DUTTA, 2021). Embora pesquisadores como Mizuno et al. (2005) e Ishii et al. (1987) tenham descrito a formação de

intermediários de peroxomolibdato após sucessivas etapas de peroxidação, em reações de oxidação como essas, esses autores não consideraram o papel dos sítios ácidos. Portanto, até onde sabemos, esta é a primeira vez que todas essas hipóteses levantadas anteriormente (MIMOUN *et al.*, 1969; SHARPLESS & VERHOVEN, 1979; ARCORIA *et al.*, 1986; WENG *et al.*, 2008; AMINI *et al.*, 2014), foram consideradas em conjunto para explicar a ação do catalisador do ácido fosfomolibdico nas reações de epoxidação.

No Esquema 2- 13, consideramos que em solução, o ácido fosfomolibdico é peroxidado, e seu heteropoliânion protonado interage por ligação de hidrogênio com a dupla ligação olefínica, em uma reação assistida por grupo hidroxila alílico, levando a um intermediário de seis membros, que promove a transferência do átomo de oxigênio para ligação dupla (MIMOUN *et al.*, 1969; SHARPLESS & VERHOVEN, 1979; ARCORIA *et al.*, 1986; WENG *et al.*, 2008; AMINI *et al.*, 2014).

Existem alguns aspectos-chave a serem abordados, que podem apoiar a nossa proposta; (i) o primeiro, átomos de tungstênio e principalmente de molibdênio devem desempenhar um papel essencial na epoxidação do nerol, como pode ser evidenciado pelo desempenho superior dos HPAs de Keggin se comparado aos catalisadores ácido sulfúrico e PTSA (Figuras 2- 69d e 2- 69e); notavelmente, o desempenho catalítico superior do ácido fosfomolibdico, se comparado ao fosfotúngstico, pode ser atribuído ao maior caráter oxofílico do Mo (VI) se comparado ao tungstênio (VI), uma provável consequência do seu menor raio, que o torna um ácido mais duro (i.e., teoria HASB); (ii) em segundo lugar, mesmo em uma conversão mais baixa, os catalisadores ácido sulfúrico e PTSA promoveram também a reação de epoxidação do nerol, uma evidência de que mesmo na ausência de cátions metálicos o próton também deve ter algum papel como um sítio ativo; (iii) embora todos os catalisadores testados aqui tenham prótons, a melhor atividade do catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$ pode ser atribuída à ação simultânea de dois sítios ativos (i.e., cátions Mo^{6+} e H^+).

Para verificar essa possibilidade, sintetizamos o sal $Na_3PMo_{12}O_{40}$ e comparamos seu desempenho com o ácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ (Figura 2- 71).

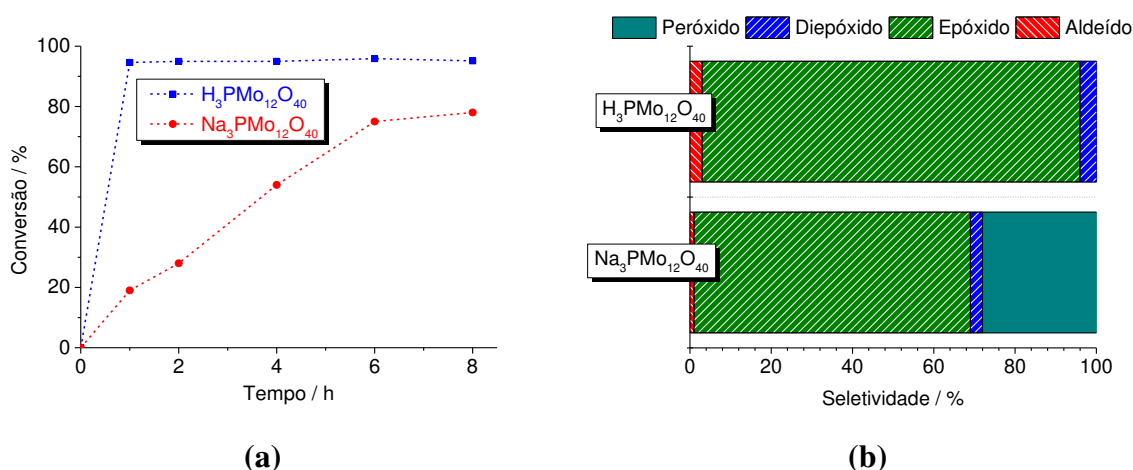
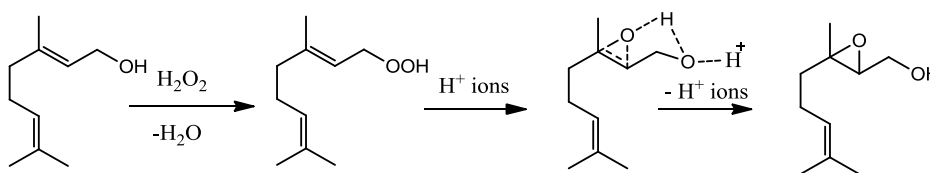


Figura 2- 71: Epoxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$ ou $Na_3PMo_{12}O_{40}$: (a) curvas cinéticas e (b) seletividade dos produtos^a

^aCondições da reação: nerol (2,75 mmol); catalisador (0,66 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

A epoxidação do nerol foi mais rápida na presença do ácido $H_3PMo_{12}O_{40}$, se comparado ao sal $Na_3PMo_{12}O_{40}$ (Figura 2- 71a), uma evidência de que a presença de prótons contribui para o aumento da taxa de reação. Além disso, a maior conversão também foi alcançada (ca. 95 % $H_3PMo_{12}O_{40}$) contra (ca. 80 % $Na_3PMo_{12}O_{40}$).

Outro aspecto fundamental foi percebido quando a seletividade da reação é observada; enquanto o ácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ deu a maior seletividade de epóxido de nerol, o $Na_3PMo_{12}O_{40}$ foi menos eficiente, deixando uma parte do substrato ainda como peróxido (Figura 2- 71b).



Esquema 2- 14: Epoxidação do nerol por H_2O_2 na presença dos íons H^+

Na ausência do catalisador metálico, o nerol também foi peroxidado, embora com taxas de conversão mais baixas. O Esquema 2- 14 descreve como essas reações podem ocorrer. Sem um catalisador ácido, o nerol foi preferencialmente convertido em peróxido de nerol, embora com uma conversão inferior a 10 %. Na presença de catalisadores ácidos de Brønsted, mas na ausência de átomos de metal (i.e., ácidos sulfúrico e *p*-toluenossulfônico, Figuras 2- 69d e 2- 69e), o nerol foi epoxidado,

alcançando 60 e 30 % de seletividade, nas conversões de 30 e 45 %, respectivamente. Portanto, concluímos que o próprio próton pode catalisar a epoxidação.

4.5.3. Avaliação do efeito da concentração do catalisador na oxidação do nerol por H_2O_2

A atividade catalítica do $H_3PMo_{12}O_{40}$ em diferentes concentrações foi sistematicamente estudada, e os principais resultados são mostrados na Figura 2- 72.

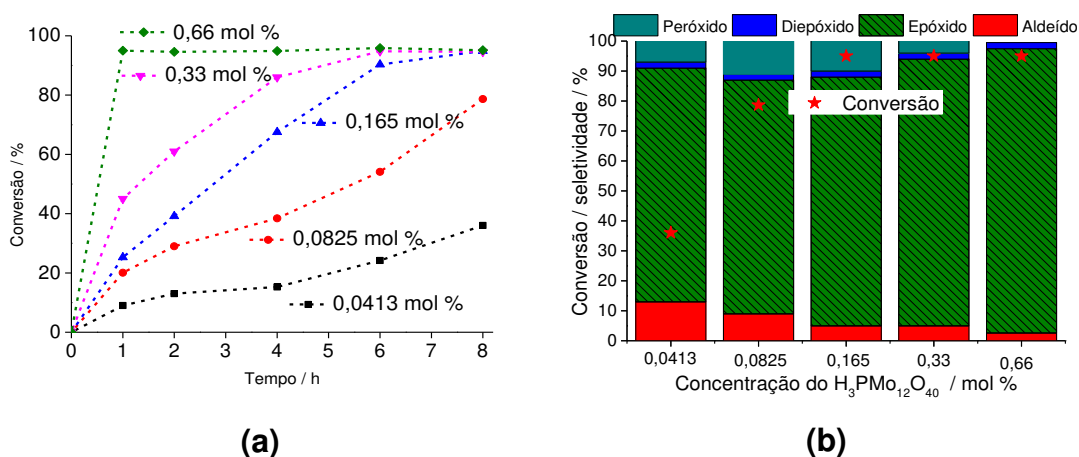


Figura 2- 72: Efeito da concentração do $H_3PMo_{12}O_{40}$ nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2 ^a

^aCondições da reação: nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (8 h); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL).

O aumento na concentração do catalisador impactou fortemente a taxa inicial das reações (Figura 2- 72a). Quanto maior a concentração, maior a taxa inicial, porém, após 8 h de corrida, as reações com 0,165, 0,33 ou 0,66 mol % atingiram igual conversão. O progresso das reações com o tempo também foi monitorado para cada concentração, e descobrimos que houve um aumento gradual da conversão com o tempo. No entanto, somente quando 0,66 mol % de catalisador foi usado, a reação atingiu a conversão máxima dentro da primeira hora de reação.

Menores valores da concentração resultaram na baixa conversão do substrato. Por exemplo, quando a concentração era de 0,0413 mol %, apenas 36 % do substrato foi convertido. Isto significa que para uma maior conversão do substrato e seletividade dos produtos, uma quantidade adequada do catalisador deve ser adicionada.

Observe que o aumento da concentração do catalisador também impactou na seletividade dos produtos da reação, ou seja, a seletividade do produto majoritário teve um ligeiro aumento à medida que a concentração foi aumentando, tendo atingido 95 %, quando a concentração era de 0,66 mol %.

Vale comentar que quando a concentração era menor (i.e., 0,0413 e 0,0825 mol %), o aldeído teve uma seletividade maior, tendo sofrido ligeira diminuição com o aumento da concentração.

Tabela 2- 20: Efeito da concentração do $H_3PMo_{12}O_{40}$ na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio

Exp.	C(catal) (mol %)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			3a	3b	3c	3d
1	0,0413	36	13	78	2	7
2	0,0825	77	9	78	2	11
3	0,165	95	5	83	2	10
4	0,33	95	5	89	2	4
5	0,66	95	3	95	2	0

Condições da reação: nerol para H_2O_2 (1:1); catalisador (0,0413-0,66 mol %); temperatura (333 K); CH_3CN (10,0 mL)

Importa referir que, embora a conversão fosse máxima, na primeira hora da reação, quando a concentração do catalisador era 0,66 mol %, houve a formação dos intermediários em grandes quantidades, o que comprometia a seletividade do produto de interesse. Posto isto, houve a necessidade de prolongar o tempo da reação, de modo a permitir a conversão dos intermediários em produtos desejados.

Os gráficos da Figura 2- 73 (a-e) mostram a variação da seletividade dos produtos ao longo do tempo da reação.

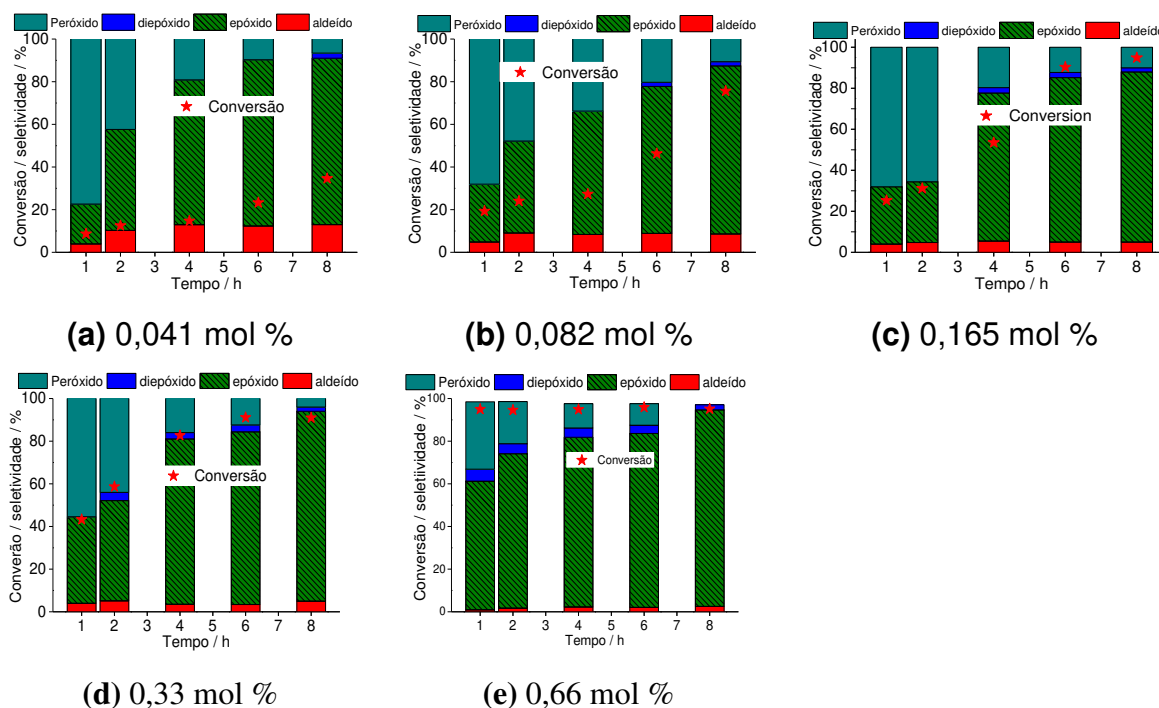


Figura 2- 73: Efeito da concentração do $H_3PMo_{12}O_{40}$ na conversão e seletividade dos produtos na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio ao longo do tempo.

No entanto, após 8 horas de reação, o nerol epóxido foi o produto principal em todas as reações. Esta dependência em relação à concentração do catalisador, sugere que eles participem da etapa determinante da taxa de formação do nerol epóxido. Além disso, quando comparamos a taxa de conversão (i.e., calculamos a partir do substrato remanescente) e a quantidade de epóxido e peróxido nerol formado, podemos concluir que possivelmente, o substrato é primeiramente peroxidado, depois, com a participação do catalisador, é convertido ao epóxido de nerol.

4.5.4. Avaliação do efeito da temperatura na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $H_3PMo_{12}O_{40}$

Para avaliar este efeito, optamos por utilizar um tempo da reação menor (1 h), coletando alíquotas em intervalos de 15 minutos, mantendo 0,66 mol % do catalisador, como forma de visualizar a cinética da reação, já que na primeira hora da reação, uma conversão máxima do substrato foi observada, quando a temperatura era de 333 K.

As curvas cinéticas e gráfico da conversão e seletividade dos produtos podem ser observados nas Figuras 2- 74a e 2- 74b, respectivamente.

A conversão e a seletividade das reações foram afetadas de maneira diferente pela variação da temperatura; enquanto a taxa inicial foi sendo progressivamente maior quando as reações foram realizadas em temperaturas mais altas, a seletividade permaneceu quase a mesma até 323 K; a 333 K, a seletividade do peróxido de nerol foi reduzida enquanto o epóxido de nerol foi favorecido. Além disso, diferente do observado entre as temperaturas de 303-323 K, onde as conversões foram quase iguais, o aumento da temperatura de 323 para 333 K aumentou significativamente a conversão. No período estudado, verificou-se que neste gradiente de temperatura a reação ocorre lentamente, não havendo diferença significativa se compararmos a primeira e a última medição de conversão no intervalo de uma hora.

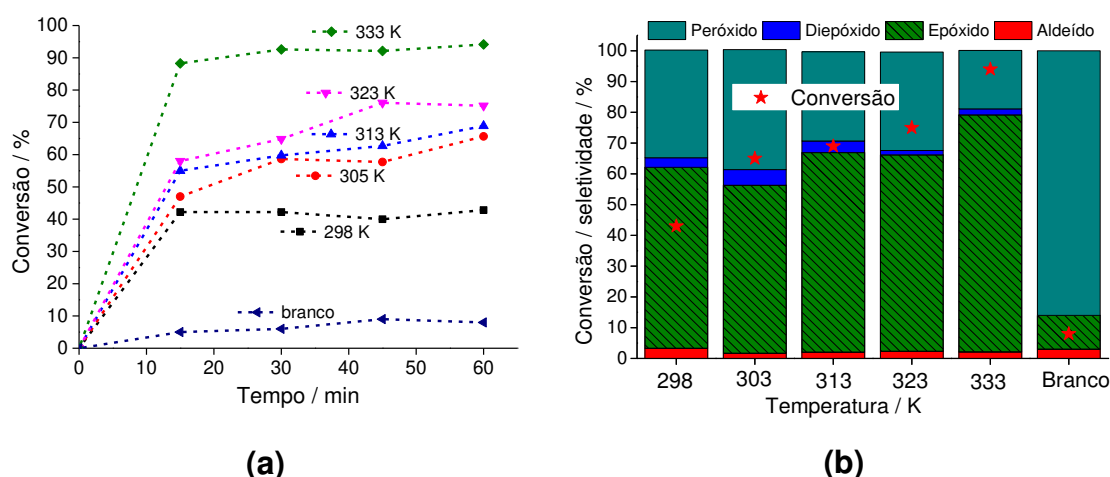


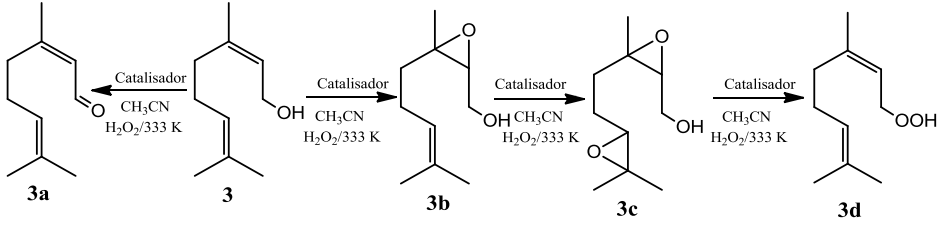
Figura 2- 74: Efeito da temperatura nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do nerol por H_2O_2 catalisada por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^a

^aCondições da reação: nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (1 h); $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,66 mol %); CH_3CN (10,0 mL)

Salienta-se, ainda, que o aumento da temperatura não teve uma influência significativa na variação da seletividade dos produtos minoritários (i.e., neraldeído e diepóxido), cuja variação média foi de 2 e 3 %, respectivamente.

Pode-se concluir, portanto, que este sistema apresenta um carácter endotérmico.

Tabela 2- 21: Efeito da temperatura na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio catalisada por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$



Exp.	Temperatura (K)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			3a	3b	3c	3d
1	298	43	3	59	3	35
2	303	65	2	55	5	39
3	313	69	2	65	4	29
4	323	75	2	64	2	32
5	333	94	2	77	2	19
6	Branco	8	3	11	0	86

Condições da reação: nerol (2,75 mmol); H_2O_2 (2,75 mmol); tempo da reação (1 h); $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,66 mol %); CH_3CN (10,0 mL)

Olhando para os gráficos da conversão e seletividade ao longo do tempo, descritos na Figura 2- 75 (a-f), percebe-se que, de forma geral, o aumento da temperatura favoreceu, tanto a conversão do substrato, assim como a seletividade do produto majoritário (i.e., nerol epóxido). Isto é uma evidência de que a temperatura da reação é um dos parâmetros importantes na otimização da reação química.

A partir do gráfico da reação conduzida na ausência do catalisador, pode se concluir que, a mesma teve uma conversão do substrato muito baixa (ca. 8 %) e uma insignificante seletividade dos produtos, o que reforça a importância do uso de catalisador para este sistema.

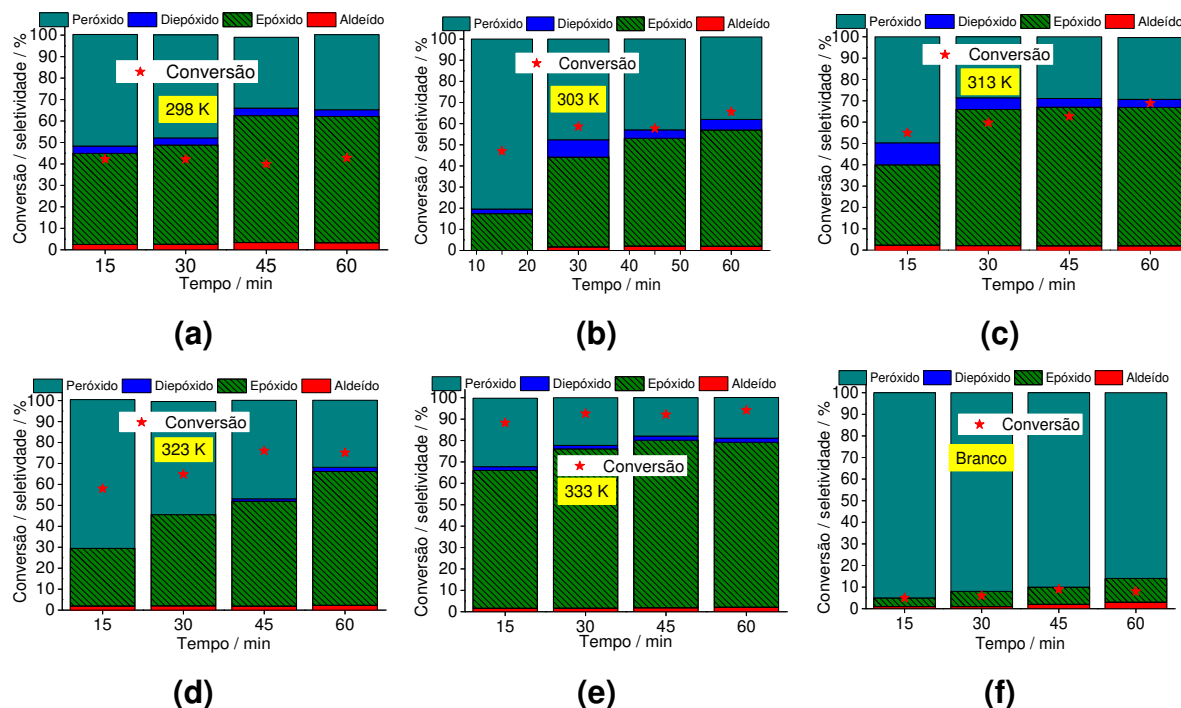


Figura 2- 75: Efeito da temperatura na conversão e seletividade dos produtos na oxidação do nerol por peróxido de hidrogênio em função do tempo.

4.5.5. Conclusões

A atividade catalítica dos heteropolíácidos do tipo kegglin foi avaliada sob condições homogêneas nas reações de oxidação de nerol com peróxido de hidrogênio. Dentre os heteropolíácidos do tipo kegglin (i.e., $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ e $H_4SiW_{12}O_{40}$), o $H_3PMo_{12}O_{40}$ mostrou-se mais ativo na oxidação de nerol. Demonstramos que em solução, o ácido fosfomolibdico é peroxidado, e seu heteropolianion protonado interage por ligação de hidrogênio com a dupla ligação olefínica, em uma reação assistida por grupo hidroxila alílico, levando a um intermediário de seis membros, que promove a transferência do átomo de oxigênio para ligação dupla, o que leva à formação do epóxido como produto majoritário.

Efeitos dos principais parâmetros da reação foram investigados. A concentração do catalisador e o tempo impactaram, principalmente na seletividade da reação. Notamos que, embora a conversão máxima fosse atingida na primeira hora da reação, foi necessário conduzir a reação por mais tempo, de modo a que os intermediários (peróxidos) fossem completamente convertidos em produtos da reação.

4.6. Reações de esterificação oxidativa do benzaldeído por heteropolissais dopados com vanádio.

Inicialmente, avaliamos a atividade catalítica de diferentes heteropolissais de sódio dopados com vanádio na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 . As condições da reação foram escolhidas de acordo com a literatura (DA SILVA *et al.*, 2018; VIANA *et al.*, 2018; CORONEL *et al.*, 2019; DA SILVA *et al.*, 2021).

O cromatograma apresentado na Figura 2- 76 mostra o perfil de uma das alíquotas, na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 , em etanol, na presença do heteropolissal $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ como catalisador.

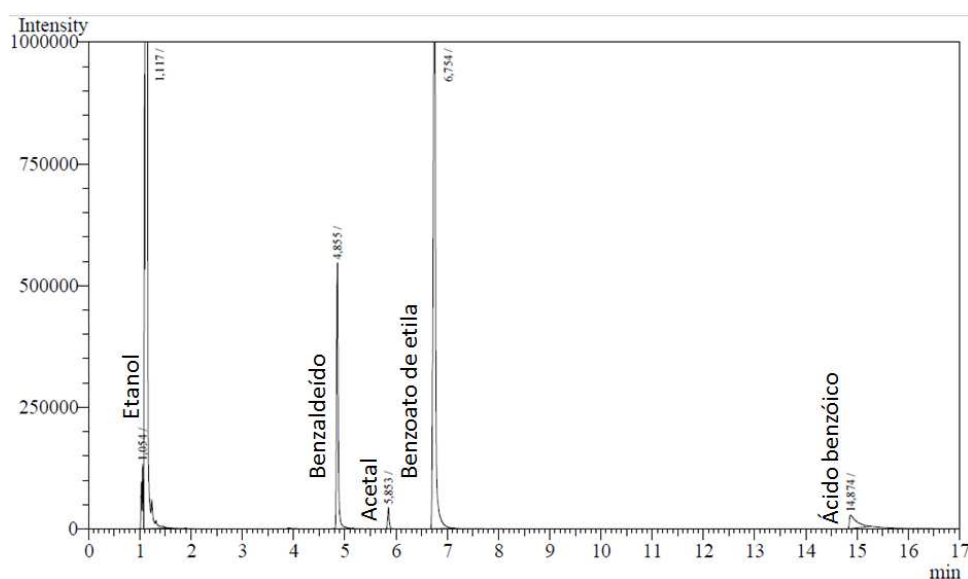
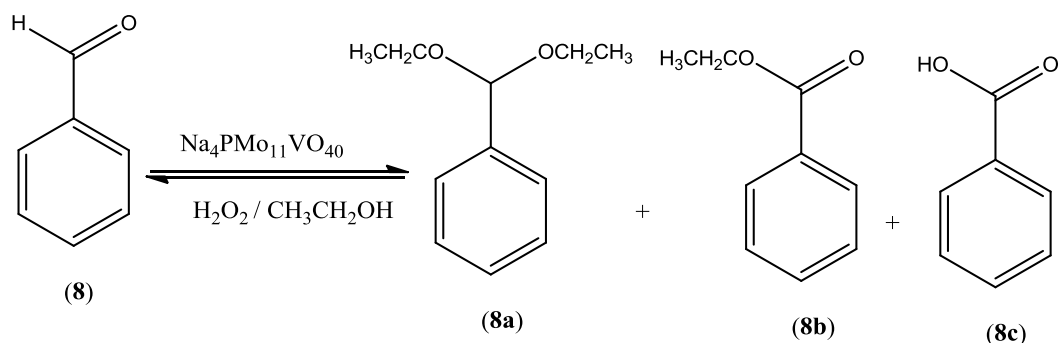


Figura 2- 76: Perfil do cromatograma CG-DIC de uma das alíquotas da reação de esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 , em etanol, catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Além do produto da oxidação do benzaldeído (**8**), isto é, ácido benzóico (**8c**) houve a formação do benzaldeído acetal (**8a**) e benzoato de etila (**8b**), no mesmo sistema reacional $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. O esquema 2- 15 ilustra os produtos obtidos a partir da esterificação oxidativa do benzaldeído



Esquema 2- 15: Produtos da esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 , na presença do sal $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

4.6.1. Efeito da natureza do catalisador na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2

Neste parâmetro, efeito dos heteropolissais Vanadofosfomolibdatos de sódio do tipo Keggin, bem como seus precursores de síntese, foram avaliados (Figura 2-77).

Nas condições reacionais selecionadas, foi possível observar que dos heteropolissais de sódio, $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, $\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ e $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$; o heteropolissal contendo um átomo de vanádio na estrutura, mostrou uma excelente atividade catalítica, seja na conversão do substrato, assim como na seletividade dos produtos formados. Dos três produtos formados (acetal, éster e ácido), o benzoato de etila foi formado com alta seletividade (ca. 93 %), sendo que o acetal e o ácido tiveram uma seletividade baixa (ca. 2 e 6 %, respectivamente). Nenhum traço dos produtos não detectados foi observado.

Observe que o aumento do teor do vanádio na estrutura do heteropolissal parece não favorecer a reação da esterificação oxidativa do benzaldeído, isto porque quando o heteropolissal dopado com dois átomos de vanádio foi o catalisador, apenas 47 % da conversão do substrato foi observado e, a seletividade do produto majoritário (benzoato de etila) baixou significativamente (ca. 33 %), sendo 7 % para acetal e ácido benzóico. Os remanescentes 53 % foram produtos não detectados pelo CG-DIC.

Quando o $\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ era o catalisador, apenas 15 % da conversão do substrato foram atingidos e nenhum traço de um dos produtos foi observado, tendo apenas convertido o substrato em oligômeros (Produtos não detectados pelo CG-

DIC), o que reforça, uma vez mais a ideia de que o excesso do vanádio para este sistema não foi favorável.

Dos precursores testados, nomeadamente $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , NaVO_3 e MoO_3 , o pentóxido de vanádio apresentou uma conversão do substrato apreciável (ca. 67 %) e uma interessante seletividade dos principais produtos (ca. 4, 52 e 13 % para acetal, éster e ácido benzóico, respectivamente).

O NaVO_3 também mostrou um perfil catalítico interessante para o presente sistema, tendo atingido 59 % de conversão do substrato, favorecendo a formação do acetal em maiores quantidades (ca. 38 %). Benzoato de etila e ácido benzóico tiveram uma seletividade de 6 e 22 %, respectivamente, sendo os restantes produtos não detectados.

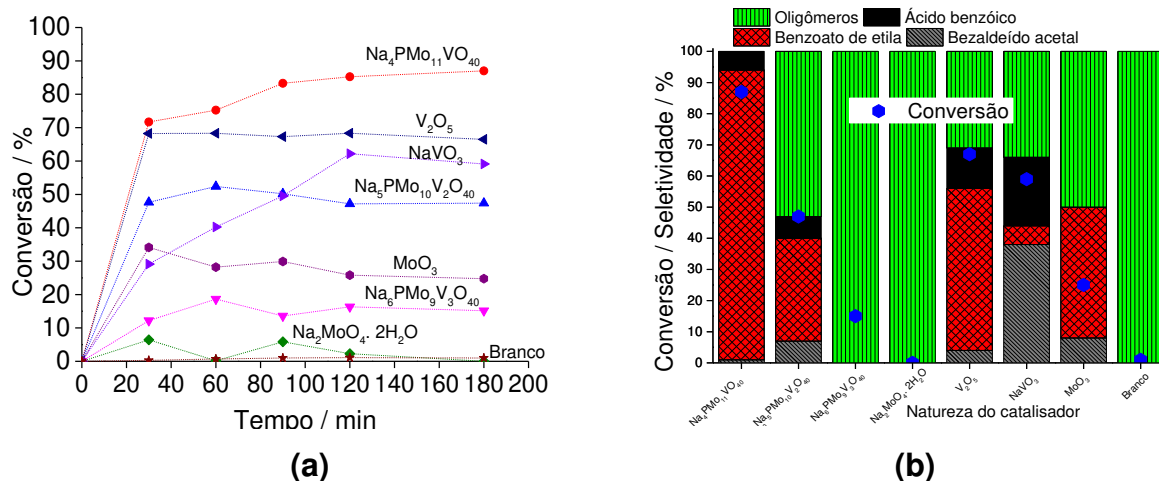
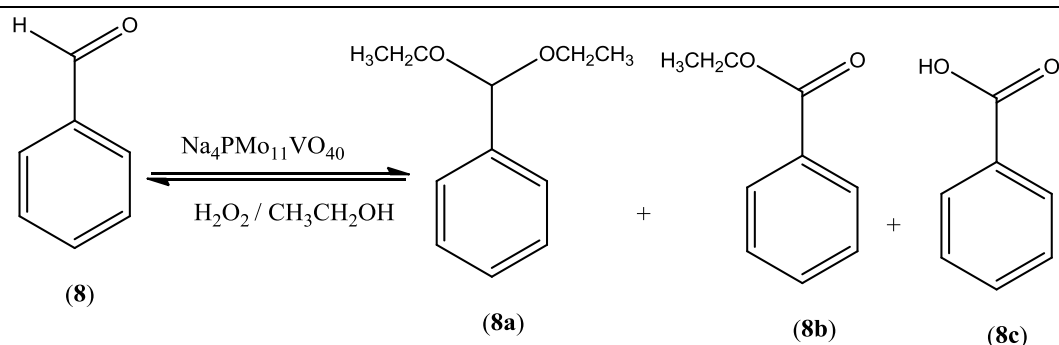


Figura 2- 77: Efeito da natureza do catalisador nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 ^a

^aCondições da reação: benzaldeído para H_2O_2 (1:3); catalisador (1,77 mol %); temperatura (333 K); tempo da reação (3 h); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (10,0 mL)

Embora apresentasse baixa conversão (ca. 25 %), o MoO_3 levou à formação do acetal e éster com 8 e 42 % de seletividade, respectivamente. Nenhum traço do ácido benzóico foi observado. Pelo balanço da matéria, nesta condição reacional, 50 % foram produtos não detectados. Quando o vanadato de sódio foi o catalisador, a conversão final do substrato foi nula e, conseqüentemente nenhum traço dos três produtos foi observado.

Tabela 2- 22: Efeito da natureza do catalisador na esterificação oxidativa do benzaldeído por peróxido de hidrogênio



Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			8a	8b	8c	Oligômeros ^d
1	$\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	87	1	93	6	0
2	$\text{Na}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	47	7	33	7	53
3	$\text{Na}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$	15	0	0	0	100
4	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	100
5	V_2O_5	67	4	52	13	31
6	NaVO_3	59	38	6	22	34
7	MoO_3	25	8	42	0	50
8	Branco	1	0	0	0	100

Condições da reação: benzaldeído (2,75 mmol); H_2O_2 (8,25 mmol); tempo da reação (3 h); catalisador (1,77 mol %); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (10,0 mL)

8a = acetal; **8b** = benzoato de etila; **8c** = ácido benzóico; **d** = produtos não detectados pelo CG, mas calculados pelo balanço da matéria

Movidos pela excelente atividade catalítica do heteropolissal $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ para o presente sistema, este foi escolhido como catalisador modelo para estudos subsequentes.

4.6.2. Discussão mecanística

No nosso sistema reacional, entendemos que a presença do peróxido de hidrogênio desempenha um papel importante no fornecimento de oxigênio que, posteriormente é transferido ao substrato, dando origem ao produto da oxidação (ácido benzóico). No entanto, essa transferência do oxigênio, exige uma prévia ativação, que é assistida pelo catalisador, onde a molécula do peróxido de hidrogênio sofre uma quebra, formando hidroperóxido que se coordena aos sítios ácidos metálicos (Mo ou V) do heteropolissal, liberando o oxigênio necessário para ser incorporado ao substrato. A presença de Mo(VI) e V(V) na estrutura do catalisador, também pode ter favorecido a oxidação do benzaldeído à ácido benzóico, pois esses íons metálicos se encontram no seu estado de oxidação mais elevado e, portanto, os mesmos podem se reduzir facilmente, favorecendo a oxidação do substrato.

Observe que a presença do peróxido de hidrogênio no meio reacional pode garantir a rápida reoxidação dos íons metálicos de Mo e V, para os seus estados de oxidação iniciais.

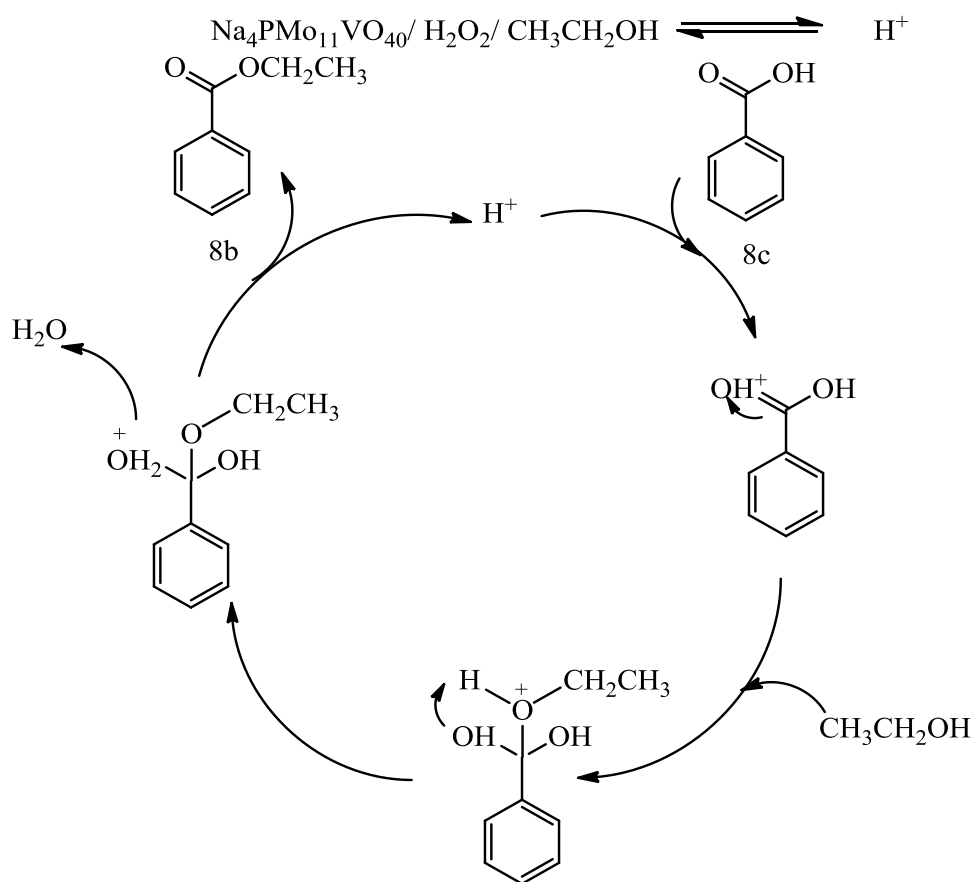
Após a oxidação do benzaldeído a ácido benzóico, este último sofre reação de esterificação, na presença do etanol como solvente e reagente, levando à formação do benzoato de etila como produto majoritário.

Vale ressaltar que a reação de esterificação é facilmente ativada pela presença de prótons (ácido de Brønsted) no meio, que atuam como catalisadores, embora a presença de cátions metálicos também possa facilitar a polarização da carbonila, aumentando a sua eletrofilicidade (diminuição da energia do LUMO do eletrófilo) e, permitindo o ataque do carbono eletrofílico da carbonila pelo nucleófilo (etanol) (RUBIO-CABALLERO *et al.*, 2014).

Dados da titulação potenciométrica do heteropolissal $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, indicam que, embora se tenha trocado os prótons pelos cátions de sódio, ainda existe a acidez residual de Brønsted, pelo que o catalisador pode ter liberado os prótons no meio, facilitando a reação de esterificação do ácido benzóico.

Tipicamente, após a liberação dos prótons, ocorre a protonação do grupo carbonila do ácido benzóico, seguido do ataque nucleofílico pelo etanol existente no meio, formando um intermediário tetraédrico. Em seguida, ocorre a etapa do prototopismo e a consequente formação do éster como produto principal e liberação da água como subproduto.

A equação e o esquema abaixo, mostram o provável mecanismo da reação de esterificação do ácido benzóico.

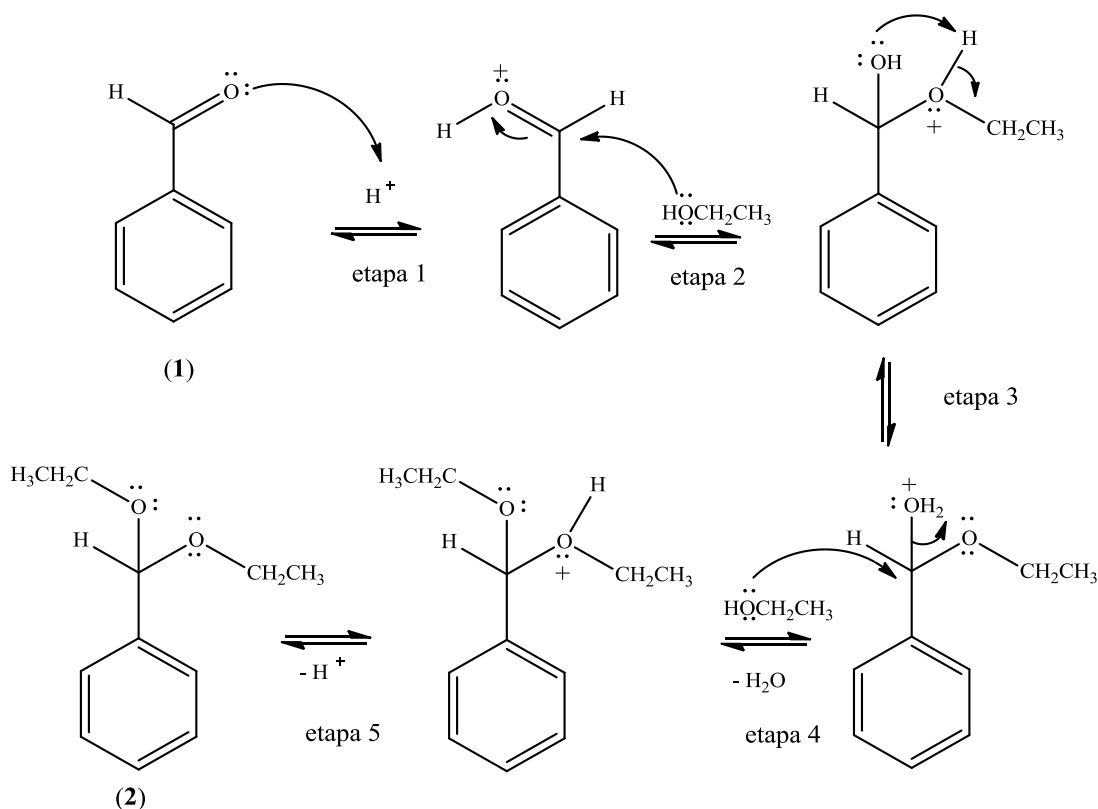


Esquema 2- 16: Proposta do mecanismo da reação de esterificação do ácido benzóico à benzoato de etila, promovida pela liberação de prótons pelo catalisador (adaptado de DA SILVA *et al.*, 2021)

A reação de condensação de aldeídos em meio alcoólico, para a formação de acetais, geralmente ocorre na presença de catalisadores ácidos de Brønsted.

Usando a mesma analogia, após a liberação do próton no meio, pelo catalisador, ocorre a protonação da carbonila do benzaldeído (etapa 1), seguida do ataque nucleofílico pela hidroxila do etanol (etapa 2), levando à formação do intermediário positivamente carregado (íon oxônio). Posto isto, ocorre a etapa do prototoprismo (etapa 3), que leva à formação do intermediário tetraédrico positivamente carregado. Após isso, ocorre a liberação da água como subproduto e a formação do hemiacetal como produto principal.

A etapa da formação do acetal consiste novamente no ataque nucleofílico por outra molécula de etanol (etapa 4), onde finalmente se forma o acetal e se regenera o próton como catalisador (etapa 5).



Esquema 2- 17: Possível rota através da qual ocorre a reação de condensação do benzaldeído(adaptado do RUBIO-CABALLERO *et al.*, 2014)

4.6.3. Efeito da concentração do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2

A concentração do catalisador, nas reações catalíticas, desempenha um papel importante na conversão do substrato, assim como na seletividade dos produtos, visto que para o efeito é necessário que se forneça quantidades suficientes dos sítios ativos no sistema, de modo a garantir alta conversão e seletividade dos produtos de interesse.

O aumento da concentração do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ no sistema, favoreceu tanto a conversão do substrato, assim como a seletividade dos produtos de interesse (Figura 2- 78).

Observe que um rápido consumo do substrato foi observado nos primeiros 30 minutos da reação, sendo que sutil aumento da conversão foi observado a partir desse momento.

A reação conduzida com a menor quantidade de catalisador (i.e., 0,27 mol %), levou à formação dos produtos de interesse com boa seletividade (ca. 3, 82 e 11 % para acetal, benzoato de etila e ácido benzóico, respectivamente), no entanto, a conversão do substrato foi baixa (65 %).

Embora com 0,44 mol % do catalisador uma quantidade significativa dos produtos não detectados tenha sido observada (ca. 24 %), é possível notar que de forma geral, o aumento da concentração do catalisador também favoreceu a formação do éster com excelente seletividade e consequente diminuição da formação de oligômeros.

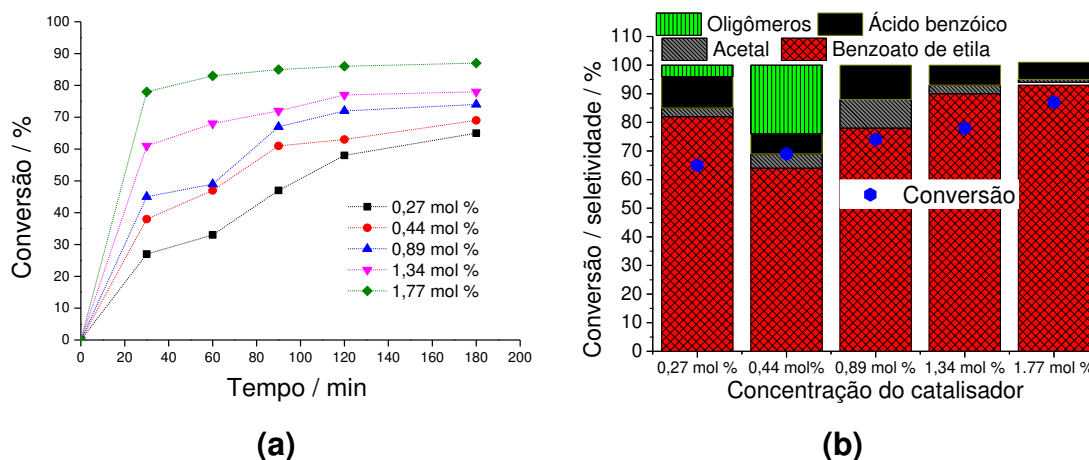


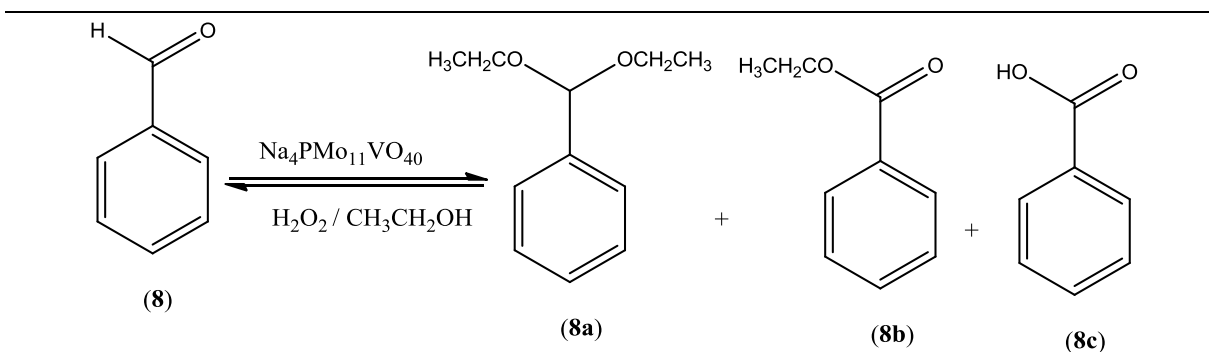
Figura 2- 78: Efeito da concentração do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na oxidação do benzaldeído por H_2O_2^a

^aCondições da reação: Benzaldeído (2,75 mmol); H_2O_2 (8,25 mmol); tempo da reação (3 h); temperatura (333 K); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (10,0 mL).

Quando a concentração do catalisador foi 1,77 mol %, uma conversão quantitativa foi observada (ca. 87 %) e boa seletividade dos produtos foi alcançada (ca. 1, 93 e 6 % para o éster, acetal e ácido benzóico, respectivamente).

Desta feita, esta foi encontrada como concentração ótima para o presente sistema catalítico.

Tabela 2- 23: Efeito da concentração do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ na esterificação oxidativa do benzaldeído por peróxido de hidrogênio



Exp.	C(catal) (mol %)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			8a	8b	8c	Oligômeros
1	0,27	65	3	82	11	4
2	0,44	69	5	64	7	24
3	0,89	74	10	78	12	0
4	1,34	78	3	90	7	0
5	1,77	87	1	93	6	0

^aCondições da reação: Benzaldeído (2,75 mmol); H_2O_2 (8,25 mmol); tempo da reação (3 h); temperatura (333 K); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (10,0 mL).

4.6.4. Efeito da estequiometria dos reagentes na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 na presença do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ como catalisador

A estequiometria dos reagentes joga um papel importante na taxa de conversão do substrato, assim como na seletividade dos produtos. Assim, este parâmetro mereceu especial atenção para o presente estudo (Figura 2- 79).

O excesso do peróxido de hidrogênio em relação ao substrato (benzaldeído), pode favorecer a rápida conversão do substrato em produtos de interesse, no entanto, também pode levar à formação de produtos indesejados, especialmente os hidroperóxidos, indetectáveis pelo cromatógrafo a gás.

Olhando para o perfil das curvas cinéticas em função da variação da concentração do peróxido de hidrogênio, percebe-se que à medida que este vai aumentando no meio reacional, a taxa de conversão do benzaldeído também aumenta.

Quando a estequiometria de benzaldeído para H_2O_2 era 1:3 e 1:4, a conversão final do substrato foi a mesma (i.e., 87 %), significando que, a partir daqui, o aumento da quantidade do H_2O_2 no meio da reação, não é mais importante para a conversão do substrato.

Vale ressaltar que, quando a proporção dos reagentes foi estequiométrica (i.e., benzaldeído: H_2O_2 = 1:1), a conversão final foi apenas de 67 %. Um aumento da conversão para 73 % foi observado quando a proporção do benzaldeído para peróxido de hidrogênio foi de 1:2.

Olhando o gráfico da conversão e seletividade na Figura 2- 79b, percebe-se que a proporção estequiométrica dos reagentes favoreceu mais a formação do acetal (ca. 32 %) e benzoato de etila (52 %). Inversamente, o excesso do peróxido do hidrogênio favorece a transferência do oxigênio para o substrato, oxidando-o ao ácido benzóico. Posteriormente, este sofre a reação de esterificação, devido a presença do etanol no meio, fazendo com que o benzoato de etila seja o produto majoritário. Isso pode ser observado a partir da seletividade da reação, quando a proporção estequiométrica foi de 1:2 e 1:3.

Observe também que a seletividade dos produtos não detectados foi diminuindo quando a proporção estequiométrica variou de 1:1 até 1:3.

Quando a razão molar do benzaldeído para peróxido foi de 1:3, alcançou-se uma seletividade quantitativa do benzoato de etila (ca. 93 %), sendo 1 e 6 % para acetal e ácido benzóico, respectivamente.

Porém, como nos referimos anteriormente, o excesso do peróxido de hidrogênio pode prejudicar a seletividade dos produtos de interesse, pelo que, quando a razão molar benzaldeído: H_2O_2 foi 1:4, 76 % foi o benzoato de etila, tendo-se formado

oligômeros em maiores quantidades (ca. 24 %). Nenhum traço de acetal e ácido benzóico foi observado.

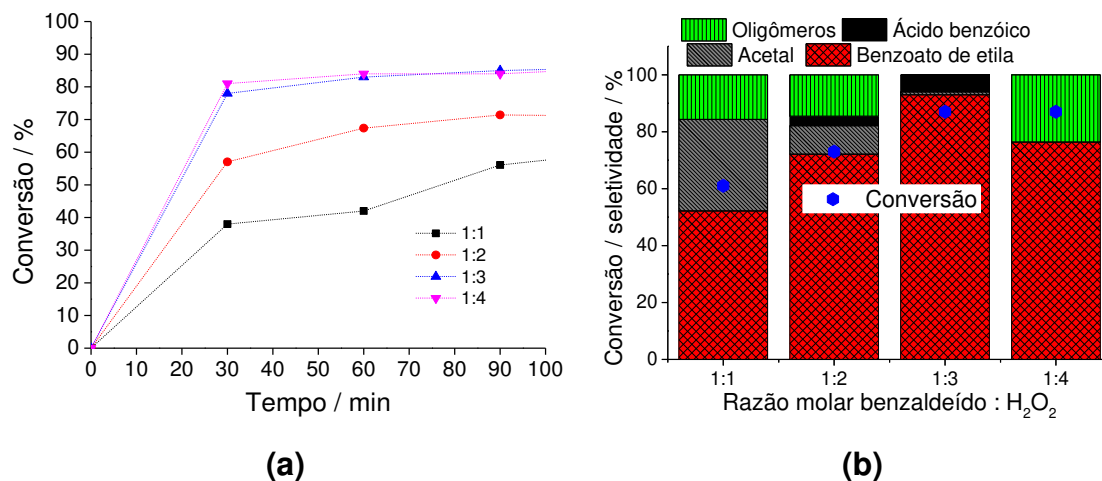
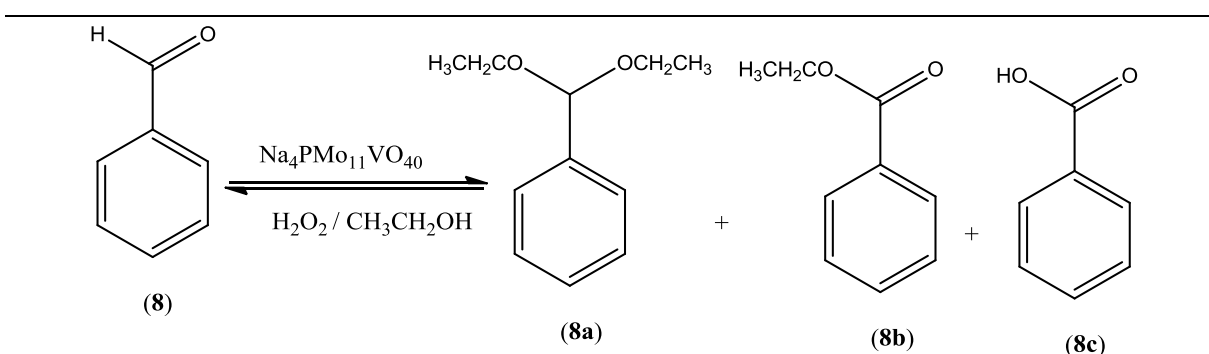


Figura 2-79: Efeito da estequiometria dos reagentes nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na esterificação oxidativa do benzaldeído por H₂O₂ catalisada por Na₄PMo₁₁VO₄₀^a

^aCondições da reação: benzaldeído (2,75 mmol); tempo da reação (3 h); Na₄PMo₁₁VO₄₀ (1,77 mol %); temperatura (333 K); CH₃CH₂OH (10,0 mL)

Tabela 2- 24: Efeito da estequiometria dos reagentes na esterificação oxidativa do benzaldeído por H₂O₂ na presença do Na₄PMo₁₁VO₄₀ como catalisador



Exp	Razão molar (aldeído:H ₂ O ₂)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			8a	8b	8c	Oligômeros
1	1:1	61	32	52	0	16
2	1:2	73	10	72	3	15
3	1:3	87	1	93	6	0
4	1:4	87	0	76	0	24

Condições da reação: benzaldeído (2,75 mmol); tempo da reação (3 h); Na₄PMo₁₁VO₄₀ (1,77 mol %); temperatura (333 K); CH₃CH₂OH (10,0 mL)

Conclui-se, portanto, que a razão molar 1:3 do benzaldeído para peróxido foi ótima para o presente sistema catalítico, pelo que foi escolhida para os testes catalíticos subsequentes.

4.6.5. Avaliação do efeito da temperatura na esterificação oxidativa do benzaldeído por H₂O₂ catalisada por Na₄PMo₁₁VO₄₀

O efeito da temperatura como um parâmetro importante para a otimização do sistema catalítico, também foi estudado. Pelo fato de a maior concentração do catalisador ter atingido a conversão máxima de 87 % do substrato, decidimos escolher

esta concentração para avaliar o perfil da reação com a variação da temperatura (Figura 2- 80). O aumento da temperatura pode influenciar tanto na taxa da conversão, assim como na seletividade dos produtos de interesse.

Nas curvas cinéticas da Figura 2- 80a, pode-se observar que o aumento da temperatura permitiu o incremento tanto na taxa inicial, assim como na conversão final do substrato. Percebe-se também que dentro do intervalo estudado, a reação não atingiu o equilíbrio, pois a conversão foi aumentando com o aumento da temperatura.

Quando a temperatura foi de 318, 328 e 338 K, foi possível notar que a conversão final do substrato foi quase idêntica (i.e., 85, 86 e 87 %, respectivamente). Porém, a reação conduzida à temperatura ambiente teve sua conversão máxima de 45 %.

A temperatura também impactou na seletividade dos produtos (Figura 2- 80b). Observa-se que o aumento da temperatura favoreceu significativamente a seletividade do produto principal (i.e., benzoato de etila), ou seja, de 298 para 338 K, a seletividade do benzoato aumentou de 64 para 93 %. No entanto, o acetal teve uma seletividade muito baixa, variando de 4 até 2 %, com o aumento da temperatura. Repare que até 318 K, traços do ácido benzóico não foram observados, tendo se formado apenas 5 % deste produto aos 328 e 338 K.

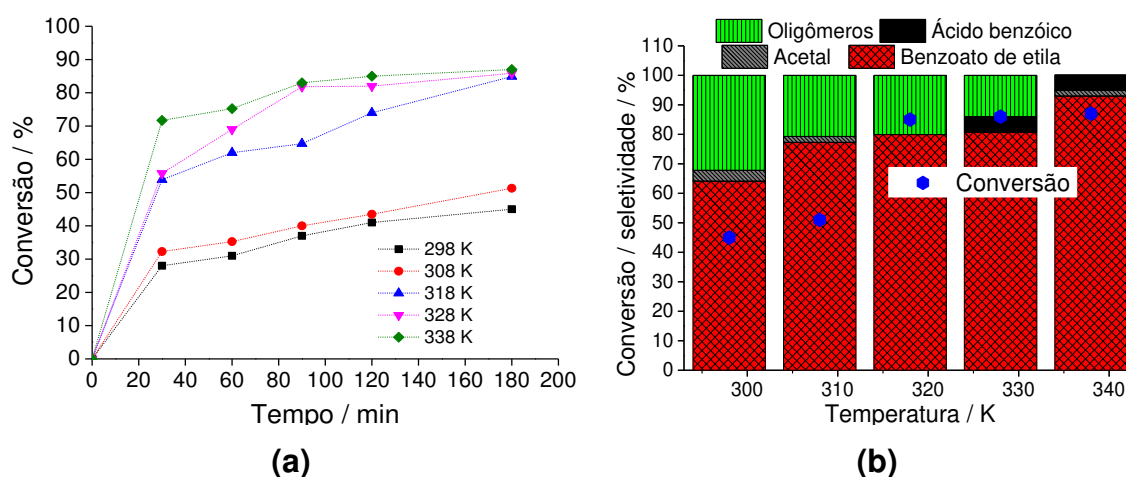


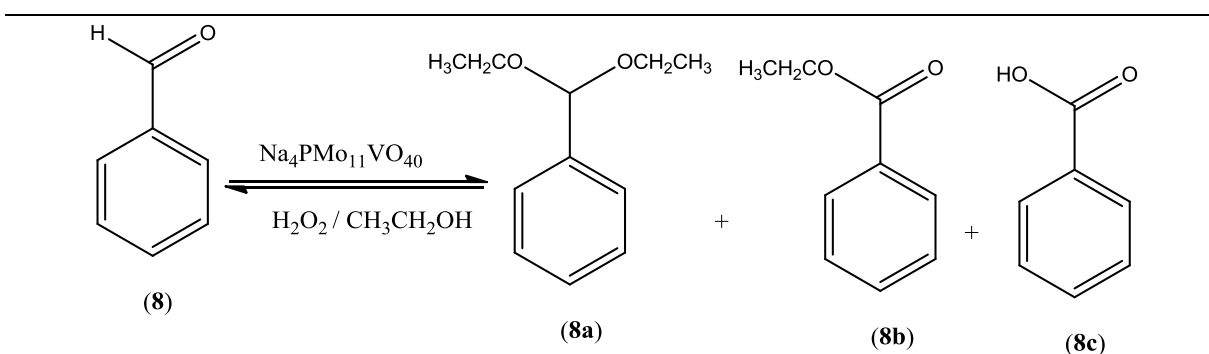
Figura 2- 80: Efeito da temperatura nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ^a

^aCondições da reação: benzaldeído (2,75 mmol); H_2O_2 (8,25 mmol); tempo da reação (3 h); $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (1,77 mol %); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (10,0 mL)

Um aspecto que merece especial atenção é que, à medida que a temperatura aumenta, a quantidade de produtos não detectados vai diminuindo, sendo que, para o presente sistema, estes diminuíram de 32 para 0 %, com o incremento da temperatura. Isto reforça a necessidade de se estudar o efeito da temperatura, não só para garantir a maior conversão do substrato, como também para melhorar a seletividade dos produtos de interesse.

Do estudo feito, conclui-se que a reação teve boa conversão e seletividade dos produtos, dentro do intervalo de 333-338 K, pelo que estudos subsequentes foram conduzidos à 333 K.

Tabela 2- 25: Efeito da temperatura na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 na presença do $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ como catalisador



Exp	Temperatura (K)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
			8a	8b	8c	Oligômeros
1	298	45	4	64	0	32
2	308	51	2	77	0	21
3	318	85	0	80	0	20
4	328	86	0	81	5	14
5	338	87	2	93	5	0

Condições da reação: benzaldeído (2,75 mmol); tempo da reação (3 h); $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (1,77 mol %); temperatura (298 - 338 K); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (10,0 mL)

4.6.6. Efeito do álcool na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por $Na_4PMo_{11}VO_{40}$

As reações de esterificação oxidativa do benzaldeído podem ser afetadas pela natureza do álcool, uma vez que, após a oxidação do benzaldeído à ácido benzóico, dependendo do álcool, o impedimento estérico no grupo hidroxila do álcool pode dificultar o ataque nucleofílico da carbonila do ácido, resultando em maior ou menor formação do éster. Assim, o ácido benzóico foi submetido à esterificação oxidativa por $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ na presença de diferentes tipos de álcoois (Figura 2- 81).

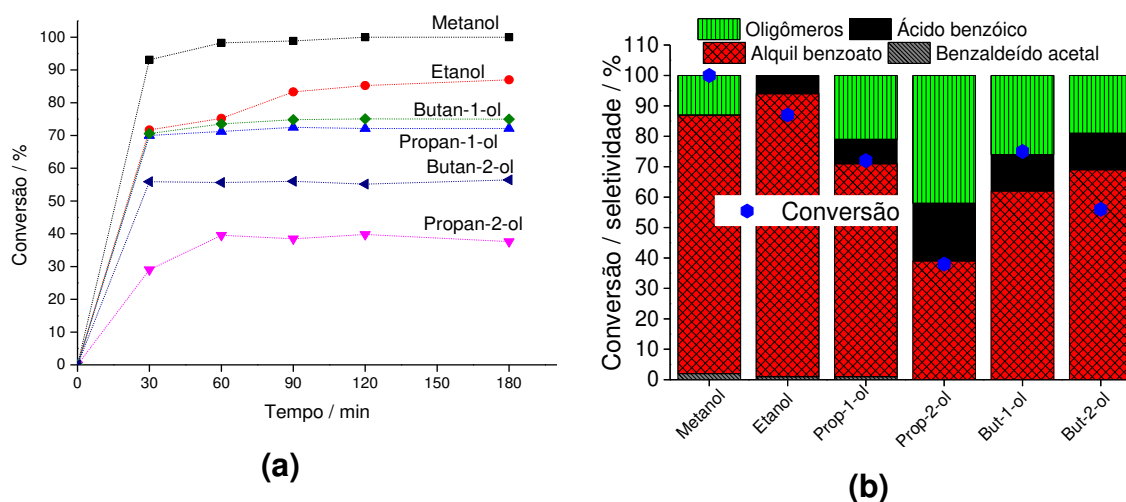


Figura 2- 81: Efeito do álcool nas curvas cinéticas (a) e gráfico da conversão e seletividade (b) na esterificação oxidativa do benzaldeído por H_2O_2 catalisada por $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ ^a

^aCondições da reação: benzaldeído (2,75 mmol); H_2O_2 (8,25 mmol); tempo da reação (3 h); $Na_4PMo_{11}VO_{40}$ (1,77 mol %)

Foi possível observar que, nas reações com álcoois primários contendo até quatro átomos de carbono, taxas de conversão acima de 70 % foram alcançados, sendo que na presença do metanol a conversão completa do substrato foi observada (Figura 2- 81a).

Por outro lado, quando os álcoois secundários foram utilizados (i.e., propan-2-ol e butan-2-ol) a conversão do substrato foi inferior (i.e., 38 e 56 %, respectivamente), se comparado aos respectivos álcoois primários, cujas conversões foram 72 e 75, respectivamente (Figura 2- 81a).

Observe que a conversão na presença do butan-1-ol foi superior em relação à reação na presença do propano-1-ol. Isto pode significar que a doação de elétrons á

hidroxila, por efeito indutivo foi mais importante no radical com mais átomos de carbono.

O papel do catalisador consiste em polarizar a carbonila do ácido benzóico, aumentando sua eletrofilicidade e, por conseguinte, permitir o ataque pelo nucleófilo (grupo hidroxila do álcool). No entanto, quando há um grande impedimento estérico no grupo hidroxila do álcool, o ataque ao carbono carbonílico do ácido é menos eficiente, o que reduz o rendimento do éster. A seletividade dos alquil benzoatos também foi significativamente menor quando álcoois secundários foram os reagentes (Figura 2- 81b). Esta baixa seletividade pode ser atribuída à formação de oligômeros de álcoois ramificados, que são igualmente indetectáveis por análise no CG-DIC.

Observe também que, a seletividade do produto da condensação do benzaldeído com álcool (i.e., benzaldeído acetal), também foi impactada pela natureza do álcool. À medida que a cadeia carbônica aumenta, ocorre uma tendência de redução da formação deste produto. Álcoois secundários e primário contendo 4 átomos de carbono na cadeia, não favoreceram a formação do acetal.

Tabela 2- 26: Efeito do álcool na esterificação oxidativa do benzaldeído por H₂O₂ na presença do Na₄PMo₁₁VO₄₀ como catalisador

Exp.	Álcool	Pkas	Conversão (%)	Seletividade (%)			
				8a'	8b'	8c	Oligômeros
1	Metanol	15,5	100	2	85	0	13
2	Etanol	15,9	87	1	93	6	0
3	Propan-1-ol	16,1	72	1	69	8	22
4	Propan-2-ol	17,1	38	0	39	19	42
5	Butan-1-ol	16,1	75	0	62	12	26
6	Butan-2-ol	17,6	56	0	69	12	19

Condições da reação: benzaldeído (2,75 mmol); H₂O₂ (8,25 mmol); tempo da reação (3 h); Na₄PMo₁₁VO₄₀ (1,77 mol %)

8a' = benzaldeído acetal; **8b'** = alquil benzoatos, **8c** = ácido benzóico

4.6.7. Conclusões

Um processo eficiente para converter o benzaldeído em acetal, ácido benzóico e benzoato de etila foi desenvolvido. Entre os vários catalisadores avaliados, heteropolissal de sódio dopado com um átomo de vanádio (i.e., $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) foi o mais ativo e seletivo para os produtos de interesse. A atividade dos catalisadores foi discutida.

Na presença de quantidades catalíticas de $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, dissolvido em soluções etanólicas e à 333 K, o benzaldeído foi convertido em acetal, éster e ácido benzóico com altas conversões (87 %) e boa seletividade dos produtos (i.e., 1, 93 e 6 %, respectivamente).

As reações com álcoois primários contendo até quatro átomos de carbono, mostraram taxas de conversão acima de 70 %, sendo que na presença do metanol a conversão completa do substrato foi observada.

Álcoois secundários (i.e., propan-2-ol e butan-2-ol) tiveram uma conversão inferior (i.e., 38 e 56 %, respectivamente), ao comparar com os respectivos álcoois primários, cujas conversões atingiram 72 e 75, respectivamente.

5. Referências

ABOUKAIS, A.; HAUBTMANN, C.; ANDRÉ, J. J.; DESQUILLES, C.; DOURDIN, M.; MATHES-JUVENTIN-ANDRIEU, I.; AISSI, F. C.; GUELTON, M. EPR of vanadium in Ce_{0.25}H₃PVMo₁₁O₄₀ catalyst. Formation of vanadyl dimers during the oxidative dehydrogenation of isobutyric acid. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. V. 91, p.1025-1029,1995.

AGARWAL, S.; GANGULI, J. N. Selective hydrogenation of monoterpenes on Rhodium (0) nanoparticles stabilized in Montmorillonite K-10 clay. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 372, p. 44– 50, 2013.

ALEKAR, N. A.; HALLIGUDI, S. B.; RAJANI, R.; GOPINATHAN S.; GOPINATHAN, C. Molybdovanadophosphoric acid catalyzed oxidation of hydrocarbons by H₂O₂ to oxygenates. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. V. 72, nº 1, p. 169-176, 2001.

ALI, M.; HAZMI, A. I.; NADEEM S. S.; SHEIKH, BATAILLE, C. J. R.; AI-HADEDI, A. A. M.; WATKIN, S. V.; LUKER, T. J.; CAMP, N. P.; BROWN. R. C. D. Trans-2-tritylcyclohexanol as a chiral auxiliary in permanganate-mediated oxidative cyclization of 2-methylenehept-5-enoates: Application to the synthesis of trans-(+)-linalool oxide. *Organic Letters*. V. 16, p. 5104-5107, 2014.

AMINI, M.; HAGHDOOST, M. M.; BAGHERZADEH, M. Monomeric and dimeric oxido–peroxido tungsten(VI) complexes in catalytic and stoichiometric epoxidation. *Coordination Chemistry Reviews*. V. 268, p. 83-100, 2014.

AMITOUICHE, D.; HAOUAS, M.; MAZARI, T.; MOUANNI, S.; CANIONI, R.; RABIA, C.; CADOT, E.; MARCHAL-ROCH, C. The primary stages of polyoxomolybdate catalyzed cyclohexanone oxidation by hydrogen peroxide as investigated by *in situ* NMR. Substrate activation and evolution of the working catalyst. *Applied Catalysis A*. V. 561, p. 104–116, 2018.

ARCORIA, A., BALLISTRERI, F. P.; TOMASELLI, G. A.; DI FURIA, F.; MODENA, G. Opposite regioselectivity in the epoxidation of geraniol and linalool with molybdenum and tungsten peroxo complexes. *Journal of Organic Chemistry*. V. 51, p. 2374-2376, 1986.

ASTRUC, D. Part IV: Catalysis, in: Organometallic chemistry and catalysis. Berlin: Springer. V. 291, 2007.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 50, p. 696–718, 2015.

BAJUK-BOGDANOVI, D.; HOLCLAJTNER-ANTUNONOVI, I.; TODOROVI, M.; MIO, U. B.; ZAKAKRZEWSKA, J. A study of 12-tungstosilicic and 12-molybdophosphoric acids in solution. *Journal of Serbian Chemical Society*. V. 73, p. 197-209, 2008.

BAKER, L. C. W.; GLICK D. C. Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation. *Chemical Reviews*. V. 98, p. 3–50, 1998.

BALULA, S. S.; SANTOS, I. C. M. S.; SILVA, L. C.; CARVALHO, A. P.; PIRES, J.; FREIRE, C.; CAVALEIRO, J. A. S.; CASTRO, B.; CAVALEIRO, A. M. V. Phosphotungstates as catalysts for monoterpenes oxidation: Homo- and heterogeneous performance. *Catalysis Today*. V. 203, p. 95-102, 2013.

BARDIN, B. B.; DAVIS, R. J. Characterization of copper and vanadium containing heteropolyacid catalysts for oxidative dehydrogenation of propane. *Applied Catalysis A General*. V. 185, p. 283-292, 1999.

BARTEAUA K. P.; LYONSA J. E.; SONGB I. K.; BARTEAU, M. A. UV–visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: application to liquid phase oxidations *Topics in Catalysis*. V. 41, nº 1–4, p. 55-62, 2006.

BATALHA D. C. B.; MARINS, N. H.; SILVA, R. M.; CARREÑO, N. L. V.; FAJARDO, H. V.; DA SILVA M. J. Oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide promoted by Nb₂O₅ obtained by microwave-assisted hydrothermal method. *Molecular Catalysis*. V. 489, p. 110941-110952, 2020.

BATALHA, D. C.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; DA SILVA, M. J. Cesium-exchanged lacunar Keggin heteropolyacid salts: Efficient solid catalysts for the green oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide. *ChemistrySelect*. V. 5, p. 1976-1986, 2020.

BECK, C.; MALLAT T; BAIKER, A. Epoxidation of allylic alcohols with $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$: Hydroxy-assisted mechanism and dynamic structural changes during reaction. *Catalysis Letters*. V. 88, p. 203-209, 2003.

BECK, C.; MALLAT, T.; BAIKER, A. Epoxidation of allylic alcohols with $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$: Hydroxy-assisted mechanism and dynamic structural changes during reaction. *Catalysis Letters*. V. 88, p. 203-209, 2003.

BEILANSKI, A.; MALCECKA, A.; KUBELKOVA, L. Infrared study of the thermal decomposition of heteropolyacids of the series $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*. V. 85, n^o 9, p. 2847-2856, 1989.

BERGIER, T.; BRUCKMAN, K.; HABER, J. Vanadium in cationic and anionic positions as a promoter of 12-molybdophosphoric-acid-based catalysts. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. V.113, p. 475-480, 1994.

BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B.; SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *Química Nova*. V. 40, n^o 6, p. 650-655, 2017.

BERNINI, R.; CORATTI, A.; PROVENZANO, G.; FABRIZI, G.; TOFANI, D. Oxidation of aromatic aldehydes and ketones by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{ReO}_3$ in ionic liquids: a catalytic efficient reaction to achieve dihydric phenols. *Tetrahedron*. V. 61, n^o 7, p. 1821–1825, 2005.

BESSON, M.; GALLEZOT, P.; PINEL, C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. *Chemical Reviews*. V. 114, n^o 3, p. 1827-1870, 2014.

BHAT, N. S.; MAL, N. S.; DUTTA, S. Recent advances in the preparation of levulinic esters from biomass-derived furanic and levulinic chemical platforms using heteropoly acid (HPA) catalysts. *Molecular Catalysis*. V. 505, p. 111484-111498, 2021.

BOIVIN, T. L. B. Synthetic routes to tetrahydrofuran, tetrahydropyran, and spiroketal units of polyether antibiotics and a survey of spiroketals of other natural products. *Tetrahedron*. V. 43, p. 3309–3362, 1987.

BOND, G. C.; FRODSHAM, S. J.; JUBB, P.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I.V. Compensation effect in isopropanol dehydration over heteropoly acid catalysts at a gas–solid interface. *Journal of Catalysis*. V. 293, p. 158-164, 2012.

BORRAS-ALMENAR J. J.; CORONADO, E.; MULLER, A.; POPE, M. T. Polyoxometalate Molecular Science, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2003.

BORTOLINI, O.; CONTE, V.; DI FURIA, F.; MODENA G. Metal catalysis in oxidation by peroxides. Part 25. Molybdenum- and tungsten-catalyzed oxidations of alcohols by diluted hydrogen peroxide under phase-transfer conditions. *Journal of Organic Chemistry*. V. 51, n° 14, p. 2661-2663, 1986.

BREGEAULT, J.-M.; VENNAT, M.; SALLES, L.; PIQUEMAL, J.-Y.; MAHHA, Y.; BRIOT, E.; BAKALA, P. C.; ATLAMSANI A.; THOUVENOT, R. From polyoxometalates to polyoxoperoxometalates and back again; potential applications. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 250, p. 177–189, 2006.

BREITMAIER, E. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2006.

BRUCKNER, A.; SCHOLZ, G.; HEIDEMANN, D.; SHNEIDER, M.; HEREIN, D.; BENTRUP, U.; KANT. M. Structural evolution of $H_4PVMo_{11}O_{40} \cdot xH_2O$ during calcination and isobutane oxidation: New insights into vanadium sites by a comprehensive in situ approach. *Journal of catalysis*. V. 245, p. 369-380, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. Chemisorptions of gases on iron synthetic ammonia catalysts. *Journal of American Chemical Society*, V. 62, p. 1732-1746, 1940.

BRYLIAKOV, K. P. Catalytic Asymmetric Oxygenations with the Environmentally Benign Oxidants H_2O_2 and O_2 . *Chemical Reviews*. V. 117, n° 17, p. 11406-11459, 2017.

BURGOS, E. G.; SERRANILLOS, M. P. G. Terpene compounds in nature: A Review of their potential antioxidant activity. *Current Medicinal Chemistry*. V. 19, n° 31, p. 5319-5341, 2012.

CASARINI, D.; CENTI, G.; JIRU, P.; LENA, V.; TVARUZKOVA, Z. Reactivity of Molybdovanadophosphoric Acids: Influence of the presence of vanadium in the primary and secondary structure. *Journal of Catalysis*. V.143, p. 325-344,1993.

CASTANHEIRO, J. E.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VIATL, J. Tungstophosphoric acid immobilised in SBA-15 as an efficient heterogeneous acid catalyst for the conversion of terpenes and free fatty acids. *Microporous and Mesoporous Materials*. V. 249, p. 16-24, 2017.

CASTRO, C.; PRIMO, J.; CORMA, A. Heteropolyacids and large-pore zeolites as catalysts in acylation reactions using α,β -unsaturated organic acids as acylating agents. *Journal of Molecular Catalysis A: General*. V. 134, p. 215-222, 1998.

CASUSCELLI, S. G.; CRIVELLO, M. E.; PEREZ, C. F.; GHIONE, G.; HERRERO, E. R.; PIZZIO, L. R.; VÁSQUEZ, P. Z.; CÁCERES, C. V.; BLANCO, M. N. Effect of reaction conditions on limonene epoxidation with H_2O_2 catalyzed by supported Keggin heteropolycompounds. *Applied catalysis A: General*. V.274, nº 1-2, p. 115-122, 2004.

CAVANI, F. Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties. *Catalysis Today*. V. 41, nº 1–3, p. 73-86,1998.

CAVANI, F.; BALLARINI, N.; LUCIANI, S. Catalysis for Society: Towards Improved Process Efficiency in Catalytic Selective Oxidations. *Topics in Catalysis*. V. 52, p. 935-947, 2009.

CAVANI, F.; ETIENNE, E.; FAVARO, M.; GALLI, A.; TRIFIRO, F.; HECQUET, G. Enhancement of catalytic activity of the ammonium/potassium salt of 12-molybdophosphoric acid by iron ion addition for the oxidation of isobutane to methacrylic acid. *Catalysis Letters*. v. 32, p. 215-226, 1995.

CAVANI, F.; MEZZOGORI, R.; PIGAMO, A.; TRIFIRÒ, F.; ETIENNE, E. Main aspects of the selective oxidation of isobutane to methacrylic acid catalyzed by Keggin-type polyoxometalates. *Catalysis Today*. V. 71, p. 97-110, 2001.

CENTI, G.; LENA, V.; TRIFIRÒ, F.; GHOUSSOUB, D.; AISSI, C. F.; GUELTON, M.; BONNELLE, J. P. Active form of 12-vanadomolybdophosphoric acids in n-butane

selective oxidation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. V. 86, p. 2775-2782, 1990.

CHAVES, D. M.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; NATALINO, R.; DA SILVA, M. J. Glycerol esterification over Sn(II)-Exchanged Keggin heteropoly salt catalysts: Effect of Thermal treatment temperature. *Journal of Energy Fuels*. V. 33, p. 7705-7716, 2019.

CHEN, C. Y.; LI, H. X.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous Materials*. V. 2, nº 1, p. 17-26, 1993.

CHEN, Q.; SHENA C.; HEA, L. Recent advances of polyoxometalate-catalyzed selective oxidation based on structural classification. *Acta Crystollographica*. V. C74, p. 1182-1201, 2018.

CHOI, J. H.; KIM, J. K.; PARK, D. R.; KANG, T.; SONG, H, J. H.; SONG, I. K. Redox properties and oxidation catalysis of transition metal-substituted α -K₅PW₁₁O₃₉(M·OH₂) (M=Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, and Zn^{II}) Keggin heteropolyacid catalysts for liquid-phase oxidation of 2-propanol. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 371, p. 111-117, 2013.

CHORKHENDORFF, I. & NIEMANTSVERDRIET, J.W. *Concepts of modern catalysis and kinetics*, 2003.

CHUMBHALE, V. R.; PARADHY, S. A.; ANILKUMAR, M.; KADAM, S. T.; BOKADE, V.V. Vapour phase oxidation of acetophenone to benzoic acid over binary oxides of V and Mo. *Chemical Engineering Research and Design*. V. 83, p. 75–80, 2005.

CLAYDEN, J, GREEVES, N, WARREN, S, WOTHERS. P. *Organic Chemistry*. Oxford, 2000.

CONG, Z-Q.; WANG, C-I.; CHEN, T.; YIN, B-Z. Efficient and rapid method for the oxidation of electron-rich aromatic aldehydes to carboxylic acids using improved basic hydrogen peroxide. *Synthetic Communications*. V. 36, p. 679–683, 2006.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ, C. Acidic Cs⁺, NH₄⁺, and K⁺Salts of 12-Tungstophosphoric Acid as Solid Catalysts for Isobutane/2-butene Alkylation. *Journal of Catalysis*. V. 164, nº 2, p. 422-432, 1996.

CORONEL, N. C.; DA SILVA, M. J. Lacunar Keggin heteropolyacid salts: Soluble, solid and solid-supported catalysts. *Journal of Cluster Science*. V. 29, p. 195-205, 2018.

CORONEL, N. C.; DA SILVA, M. J.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; NATALINO R. K₅PW₁₁NiO₃₉-catalyzed oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide *ChemistrySelect*. V. 4, n^o 1, p. 302–310, 2019.

CRAVEIRO, A. A.; MACHADO, M. I. L. De aromas, insetos e plantas. *Ciência Hoje*. V. 4, n^o 23, p. 54-63, 1986.

DA SILVA, K. A.; RODRIGUES, N. V. S.; KOZHEVNIKOV, I. V.; GUSEVSKAYA, E. V. Heteropoly acid catalysts in the valorization of the essential oils: Acetoxylation of β -caryophyllene. *Applied Catalysis A: General*. V. 374, p. 87-94, 2010.

DA SILVA, M. J. Soluble and Solid Supported Keggin Heteropolyacids as Catalysts in Reactions for Biodiesel Production: Challenges and Recent Advances. *Current Organic Chemistry*. V. 20, p. 1263-1283, 2016.

DA SILVA, M. J.; ANDRADE, P. H. S.; FERREIRA, S. O.; VILANCULO, C. B.; OLIVEIRA, C. M. Monolacunary K₈SiW₁₁O₃₉-catalyzed terpenic alcohols oxidation with hydrogen peroxide. *Catalysis Letters*. V. 148, p. 2516-2527, 2018.

DA SILVA, M. J.; CARARI, D. M.; DA SILVA, A. M. Fe(III)-catalyzed α -terpinyl derivatives synthesis from β -pinene *via* reactions with hydrogen peroxide in alcoholic solutions. *RSC Advances*. V. 5, n^o 14, p. 10529-10536, 2015.

DA SILVA, M. J.; DA SILVA ANDRADE, P. H.; SAMPAIO, V. F. C. Transition metal-substituted potassium silicotungstate salts as catalysts for oxidation of terpene alcohols with hydrogen peroxide. *Catalysis Letters*, V. 92, 2020.

DA SILVA, M. J.; DE ANDRADE LELES, L. C.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R. C.; VIVEIROS, K. V.; CHAVES, D. M.; PINHEIRO, P. F. A rare carbon skeletal oxidative rearrangement of camphene catalyzed by Al-exchanged Keggin heteropolyacid salts. *ChemistrySelect*. V. 4, p. 7665-7672, 2019.

DA SILVA, M. J.; GONCALVES LOPES, N. P.; FERREIRA, S. O.; DA SILVA, R.C.; NATALINO, R.; CHAVES, D. M.; TEXEIRA, M. G. Monoterpenes etherification

reactions with alkyl alcohols over cesium partially exchanged Keggin heteropoly salts: effects of catalyst composition. *Chemical Papers*. V. 75, nº 1, p. 153-168, 2021.

DA SILVA, M. J.; GONÇALVES, J. A.; ALVES, R. B.; HOWARTH, O. W, GUSEVSKAYA, E. V. Palladium catalyzed transformations of monoterpenes: stereoselective deuteration and oxidative dimerization of camphene. *Journal of Organometallic Chemistry*. V. 689, p. 302-308, 2004.

DA SILVA, M. J.; VILANCULO, C. B.; TEIXEIRA, M. G.; JULIO, A. A. Catalysis of vegetable oil transesterification by Sn(II)-exchanged Keggin heteropolyacids: bifunctional solid acid catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. V. 122, nº 2, p. 1011-1030, 2017.

DA SILVA; M. J.; DE OLIVEIRA, C. M. Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts. *Current Catalysis*. V. 7, p. 26-34, 2018.

DAS, S.; PUNNIYAMURTHY, T. Cobalt(II)-catalyzed oxidation of alcohols into carboxylic acids and ketones with hydrogen peroxide. *Tetrahedron Letters*. V. 44, p. 6033-6035, 2003.

DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects *Tetrahedron*. V. 65, nº 4, p. 707–739, 2009.

DE MATTOS, F. C. G.; DE CARVALHO, E. N. C. B.; DE FREITAS, E. F.; PAIVA, M. F. GHESTI, G. F.; DE MACEDO, J. L.; DIAS, S. C. L.; DIAS. J. A. Acidity and characterization of 12-Tungstophosphoric acid supported on Silica-Alumina. *Journal of Brazillian Chemical Society*. V. 28, nº 2, p. 336-347, 2017.

DE MEIRELES, A. L. P.; ROCHA, K. A. S.; KOZHEVNIKOV, I. V.; GUSEVSKAYA, E. V. Esterification of camphene over heterogeneous heteropoly acid catalysts: Synthesis of isobornyl carboxylates. *Applied Catalysis A: General*. V. 409–410, p. 82-86, 2011.

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 VOS, D. E.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A. Practical Heterogeneous Catalysts for Epoxide Production. *Advanced Synthesis and Catalysis*. V. 345, p. 457-473, 2003.

DENICOURT-NOWICKI, A.; RAUCHDI, M.; ALI, M. A.; ROUCOUX, A. Catalytic oxidation processes for the upgrading of terpenes: State-of-the-art and future trends. *Catalysts*. V. 9, n° 11, p. 893-931, 2019

DIAS, J. A.; DO CARMO RANGEL, M.; DIAS, S. C. L.; CALIMAN, E.; GARCIA, F. A. C. Benzene transalkylation with C₉+ aromatics over supported 12-tungstophosphoric acid on silica catalysts. *Applied Catalysis A: General*. V. 328, p. 189–194, 2007.

DONG, B. B.; ZHANG, B. B.; WU, H. Y.; LI, S. D.; ZHANG, K.; ZHENG, X. C. Direct synthesis, characterization and application in benzaldehyde oxidation of HPWA-SBA-15 mesoporous catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*. V. 176, p. 186–193, 2013.

DONG, X.; YU, C.; WANG, D.; ZHANG, Y.; WU, P.; HU, H.; XUE, G. Cu and Fe-doped monolacunary tungstosilicate catalysts with efficient catalytic activity for benzyl alcohol oxidation and simulation gasoline desulfurization. *Material Research Bulletin*. V. 85, p. 152-160, 2017.

DUPREZ, D. & CAVANI, F. (Eds.), Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis, Imperial College Press, London, 2014.

DUSI, M.; MALLAT, T.; BAIKER, A. Epoxidation of functionalized olefins over solid catalysts. *Catalysis Reviews*. V. 42, p. 213-278, 2000.

EVTUSHOK, V. Y.; PODYACHEVA, O. Y.; SUBOCH, A. N.; MAKSIMCHUK, N. V.; STONKUS, O. A.; KIBIS, L. S.; KHOLDEEVA, O. A. H₂O₂-based selective oxidations by divanadium-substituted polyoxotungstate supported on nitrogen-doped carbon nanomaterials. *Catalysis Today*. V. 354, n° 1, p. 196-203, 2020.

FOURNIER, M.; FEUMI-JANTOU, C.; RABIA, C.; HERVE, G.; LAUNAU, S. Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids H_{3-x}PM_{12-x}V_xO₄₀ · 13–14H₂O (M = Mo,W; x= 0–1). *Journal of Material Chemistry*. V. 2, p. 971-978, 1992.

FULMER, G. R.; MILLER, A. J. M.; SHERDEN, N. H.; GOTTLIEB, H. E.; NUDELMAN, A.; STOLTZ, B. M.; BERCAW, J. E.; GOLDBERG, A. I. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics*. V. 29, p. 2176-2179, 2010.

GALLEZOT, P. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis Today*, V. 121, p. 76-91, 2007.

GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemical Society Reviews*. V. 41, nº 4, p. 1538–1558, 2012.

GOGOI, S. R.; BORUAH, J. J.; SENGUPTA, G.; SAIKIA, G.; AHMED, K.; BANIA, K. K.; ISLAM, N. S. Peroxonioibium(V)-catalyzed selective oxidation of sulfides with hydrogen peroxide in water: a sustainable approach. *Catalysis Science and Technology*. V. 5, p. 595-610, 2015.

GONÇALVES, J. A.; BUENO, C. A.; GUSEVSKAYA, E. V. Palladium-catalyzed oxidation of monoterpenes: highly selective syntheses of allylic ethers from limonene. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 251, nº 1-2, p. 5-11, 2006.

GONÇALVES, J. A.; DA SILVA, M. J.; PILÓ-VELOSO, D.; HOWARTH O. W.; GUSEVSKAYA, E. V. Palladium catalyzed oxidation of monoterpenes: NMR study of palladium(II)–monoterpene interactions. *Journal of Organometallic Chemistry*. V. 690, p. 2996-3003, 2005.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *The Journal of Organic Chemistry*. V. 62, p. 7512-7515, 1997.

GUO Z.; LIU, B.; ZHANG, Q.; DENG, W.; YANG, Y. Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry. *Chemical Society Reviews*. V. 43, nº 10, p. 3480-3524, 2014.

GUSEVSKAYA, E. V. Organometallic catalysis: some contributions to organic synthesis. *Química Nova*. V. 26 nº 2, p. 242-248, 2003.

GUSEVSKAYA, E.; DUTENHEFNER-R, P. A.; FERREIRA, V. M. S. Palladium-catalyzed oxidation of bicyclic monoterpenes by hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*. V. 174, p. 177-186, 1998.

HABER, J.; PAMIN, K.; MATACHOWSKI, L.; MUCHA, D. Catalytic performance of the dodecatungstophosphoric acid on different supports. *Applied Catalysis A*. V. 256, n° 1-2, p. 141-152, 2003.

HAIDER, M. H.; DUMMER, N. F.; ZHANG, D.; MIEDZIAK, P.; DAVIES, T.E.; TAYLOR, S. H.; WILLOCK, D. J.; KNIGHT, D. W.; CHADWICK, D.; HUTCHINGS, G. J. Rubidium- and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. *Journal of Catalysis*. V. 286, p. 206-213, 2012.

HILL, C. L. Progress and challenges in polyoxometalate-based catalysis and catalytic materials chemistry. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 262, n° 1-2, 2-6, 2007.

ILKENHANS, T.; HERZAG, B.; BRAUN, T.; SCHLOGL, R. The nature of the active phase in the heteropolyacid catalyst $H_4PVMo_{11}O_{40} \cdot 32H_2O$ used for the selective oxidation of isobutyric acid. *Journal of Catalysis*. V. 153, p. 275-292, 1995.

ILYAS, M.; SADIQ, M. Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by Platinum Supported on Zirconia in the Liquid Phase-Solvent Free Conditions. *Catalysis Letters*. V. 128, n° 3-4, p. 337-342, 2009.

INUMARU, K.; ITO, T.; MISONO, M. Porous aggregates of unidirectionally oriented microcrystallites of heteropoly compounds. *Microporous Mesoporous Materials*. V. 21, p. 629-635, 1998.

ISHII, Y.; YAMAWAKI, K.; YOSHIDA, T.; URA, T.; OGAWA, M. Oxidation of olefins and alcohols by peroxo-molybdenum complex derived from tris(cetylpyridinium) 12-molybdophosphate and hydrogen peroxide. *Journal of Organic Chemistry*. V. 52, n° 9, p. 1868-1870, 1987.

ISHIMOTO, R.; KAMATA, K.; MIZUNO, N. A Highly active protonated tetranuclear peroxotungstate for oxidation with hydrogen peroxide. *Angewandte Chemie International Edition*. V. 51, n° 19, 4662-5, 2012.

JERKOVIC, I. & KUS, P. M. Terpenes in honey: occurrence, origin and their role as chemical biomarkers. *Rsc advances*. V. 4, p. 31710–31728, 2014.

JING, F.; KATRYNIOK, B.; DUMEIGNIL, F.; BORDES-RICHARD, E.; PAUL, S. Catalytic selective oxidation of isobutane to methacrylic acid on supported $(\text{NH}_4)_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ catalysts. *Journal of Catalysis*. V.309, p. 121-135, 2014.

KAMATA, K.; KOTANI, M.; YAMAGUCHI, K.; HIKICHI, S.; MIZUNO, N. Olefin Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Lacunary Polyoxometalate $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$. *Chemistry A European Journal*. V.13, n° 2, p. 639–648, 2007.

KANNO, M.; YASUKAWA, T.; NINOMIYA, W.; OYOYACHI, K.; KAMIYA, Y. Catalytic oxidation of methacrolein to methacrylic acid over silica-supported 11-molybdo-1-vanadophosphoric acid with different heteropolyacid loadings. *Journal of Catalysis*. V. 273, p.1-8, 2010.

KARCZ, R.; NIEMIEC, P.; PAMIN, K.; KRYŚCIAK-CZERWENKA, J.; . NAPRUSZEWSKA, B. D.; MICHALIK-ZYM, A.; WITKO, M.; TOKARZ-SOBIERAJ, R.; SERWICKA, E. M. Effect of cobalt location in Keggin-type heteropoly catalysts on aerobic oxidation of cyclooctane: Experimental and theoretical study. *Applied Catalysis A: General*. V. 542, n° 5, p. 317-326, 2017.

KHARAT, A. N.; MOOSAVIKIA, S.; JAHROMI, B. T.; BADIEI, A. Liquid phase hydroxylation of benzene to phenol over vanadium substituted Keggin anion supported on amine functionalized SBA-15. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 348, p. 14-19, 2011.

KHOLDEEVA, O. A.; VANINA, M. P.; TIMOFEEVA, M. N.; MAKSIMOVSKAYA, R. I.; TRUBITSINA, T. A.; MELGUNOV, M. S.; BURGINA, E. B.; MROWIEC-BIALON, J.; JARZEBSKI, A. B.; Hill, C. L. Co-containing polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions. *Journal of Catalysis*. V. 226, p. 363-371, 2004.

KHOMENKO, T. M.; TATAROVA, L. E.; KORCHAGINA, D. V.; BARKHASH, V. A. Rearrangements of Epoxides of Linalool and Nerolidyl Acetate in Acid Media. *Russian Journal of Organic Chemistry*. V. 38, p. 498-506, 2002.

KIM, H. J.; SHUL, Y. G.; HAN, H. Synthesis of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/SiO₂ nanoparticles and their catalytic properties. *Applied catalysis A: General*. V. 299, p. 46-51, 2006.

KIM, M.; JEON, J.; BAEK, J. Synthesis of vinyl sulfone-tethered proline derivatives as highly selective cathepsin S inhibitors. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. V. 35, p. 345-346, 2014.

KIRK-OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology, 22, 709, 1983.

KOBAYASHI, S.; KOTANI, E.; ISHII, Y.; TOBINAGA, S. Oxygenation of Olefinic Hydrocarbons Catalyzed by Iron(II) Acetonitrile Solvate. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. V. 37, n° 3, p. 610-614, 1989.

KOURASI, M.; WILLS, R. G. A.; SHAH, A. A.; WALSH, F. C. Heteropolyacids for fuel cell applications. *Electrochimica acta*. V.127, p. 454-566, 2014.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysts for Fine Chemicals. Catalysis by Polyoxometalates, vol. 2, Wiley, Chichester, 2002.

KOZHEVNIKOV, I. V. heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis. *Catalysis Reviews*. V. 37, n° 2, p. 311-352, 1995.

KOZHEVNIKOV, I. V. PMo_{12-n}V_nO⁽³⁺ⁿ⁾⁻₄₀ heteropolyanions as catalysts for aerobic oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 117, p. 151-158, 1997.

KÜHN, F. E.; SANTOS, A. M.; ABRANTES, M. Mononuclear organomolybdenum(VI) dioxo complexes: Synthesis, reactivity, and catalytic applications. *Chemical reviews*. V.106, p. 2455-2475, 2006.

KUMAR, R.; PAIS, G. C. G.; PANDEY, B.; KUMAR, P. Hydroxy-assisted chemo- and stereo-selective epoxidation catalysed by a titanium silicate molecular sieve (TS-1)/H₂O₂ system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. V. 13, p. 1315-1316, 1995.

LANGESLAY, R. R.; KAPHAN, D. M.; MARSHALL, C. L.; STAIR, P. C.; SATTELBERGER, A. P.; DELFERRO, M. Catalytic applications of vanadium: A mechanistic perspective. *Chemical Reviews*. V.119, p. 2128-2191, 2019.

LANGPAPE, M.; MILLET, J. M. M.; OZKAN, U. S.; BOUDEULLE, M. Study of Cesium or Cesium-transition metal-substituted Keggin-type phosphomolybdic acid as isobutane oxidation catalysts: I. Structural characterization. *Journal of Catalysis*. V.181, p. 80-90, 1999.

LEE, J. K.; MELSHEIMER, J.; BERNDTA, S.; MESTL, G.; SCHLÖGL, R.; KÖHLE K. Transient responses of the local electronic and geometric structures of vanado-molybdo-phosphate catalysts $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ in selective oxidation. *Applied Catalysis A*. V. 214, p. 125-148, 2001.

LEE, J. K.; MELSHEIMER, J.; BERNDTA, S.; MESTL, G.; SCHLÖGL, R.; KÖHLE K. Transient responses of the local electronic and geometric structures of vanado-molybdo-phosphate catalysts $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ in selective oxidation. *Applied Catalysis A*. V. 214, p. 125-148, 2001.

LEE, J. K.; RUSSO, V.; MELSHEIMER, J.; KÖHLER, K.; SCHLÖGL, R. Genesis of V^{4+} in heteropoly compounds $Cs_xH_{4-x}PVMo_{11}O_{40}$ during thermal treatment, rehydration and oxidation of methanol studied by EPR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*. V. 2, p. 2977-2983, 2000.

LI, L.; LIU, B.; WU, Z.; YUAN, X.; LUO, H. Preparation of Keggin-type mono-lacunary phosphotungstic-ammonium salt and its catalytic performance in ammoxidation of cyclohexanone. *Chemical Engineering Journal*. V. 280, p. 670–676, 2015.

LINGAIAH, N.; REDDY, K. M.; BABU, N. S.; RAO, K. N.; SURYANARAYANA, I.; PRASAD, P. S. S. Aerobic selective oxidation of benzyl alcohol over vanadium substituted ammonium salt of 12-molybdophosphoric acid. *Catalysis Communications*. V. 7, p. 245-250, 2006.

LIU, H. C.; IMOTO, H.; SHIDO, T.; IWASAWA, Y. Selective ammoxidation of isobutylene to methacrylonitrile on a new family of crystalline Re–Sb–O catalysts. *Journal of Catalysis*. V. 200, p. 69-78, 2001.

LIU, S.; CHEN, L.; WANG, G.; LIU, J.; GAO, Y.; LI, C.; SHAN H. Effects of Cs-substitution and partial reduction on catalytic performance of Keggin-type phosphomolybdic polyoxometalates for selective oxidation of isobutane. *Journal of Energy Chemistry*. V. 25, p. 85-92, 2015.

LIU, S.; YOU, K.; SONG, J.; DENG, R.; ZHAO, F.; LIU, P.; AI, Q.; LUO, H. Supported TiO₂/MCM-41 as an efficient and eco-friendly catalyst for highly selective preparation of cyclohexanone oxime from solvent-free liquid phase oxidation of cyclohexylamine with molecular oxygen. *Applied catalysis A: General*. V. 568, p. 76-85, 2018.

LOPEZ, X.; CARBO, J. J.; BO, C.; POBLET, J. M. Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective. *Chemical Society Reviews*. V. 41, p. 7537-7571, 2012.

LV, H.; SONG, J.; ZHU, H.; GELETII, Y. V.; BACSA, J.; ZHAO, C.; LIAN, T.; MUSAEV, D. G.; HILL, C. L. Visible-light-driven hydrogen evolution from water using a noble-metal-free polyoxometalate catalyst. *Journal of Catalysis*. V. 307, p. 48-54, 2013.

MA, Y.; ZHANG Y.; DING W.; ZHAO Y. A water-soluble dilacunary silicotungstate as an effective catalyst for oxidation alcohols in water with hydrogen peroxide. *Catalysis Communications*. V. 11, n^o 9, 853-857, 2010.

MAESTRE, J. M.; LOPEZ, X.; BO, C.; POBLET J.-M.; CASAN-PASTOR, N. J. Electronic and magnetic properties of α -Keggin anions: A DFT Study of [XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ (M = W, Mo; X = Al^{III}, Si^{IV}, PV, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}) and [SiM₁₁VO₄₀]^{m-} (M = Mo and W). *American Chemical Society*. V.123, p. 3749-3758, 2001.

MAGAR, S.; MOHANRAJ, G. T.; JANA S. K.; RODE, C. V. Synthesis and characterization of supported heteropoly acid: Efficient solid acid catalyst for glycerol esterification to produce biofuel additives. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. V. 50, n^o 11, p. 1157-1165, 2020.

MAJEWSKI, G. W. BANTLE. Synthesis of 3,4-Dihydrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-bicyclo[2.2.1]heptane] ring system. *Synthetic communications*. V.22, p. 23-33, 1992.

MAKSIMCHUK, N. V.; MELGUNOV, M. S.; MROWIEC-BIAŁOŃ, J, JARZĘBSKI, A. B.; KHOLDEEVA, O. A. H₂O₂-based allylic oxidation of α -pinene over different single site catalysts. *Journal of Catalysis*. V. 235, p. 175-183. 2005.

MARIN-ASTORGA, N.; MARTINEZ, J. J.; BORDA, G.; CUBILLOS, J.; SUAREZ, D. N.; ROJAS, H. Control of the chemoselectivity in the oxidation of geraniol over lanthanum, titanium and niobium catalysts supported on mesoporous silica MCM-41. *Topics in Catalysis*. V. 55, p. 620-624, 2012.

MEKKI-BERRADA, A.; BENNICI, S.; GILLET, J. P.; COUTOURIER, J. L.; DUBOIS, J. L.; AUROUX, A. Fatty acid methyl esters into nitriles: Acid–base properties for enhanced catalysts. *Journal of Catalysis*. V. 306, p. 30-37, 2013.

MICHEL, T. Epoxidation of terpenes with molecular catalyst in homogeneous phase. Tese de Doutorado, Technical university of Munich, German, 2012.

MIMOUN, H.; DE ROCH, I.S.; SAJUS, L. *Bull. Soc. Chim., Fr.*,1481, 1969.

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

MIZUNO, N. & HAN, W. Selective Oxidation of Ethane, Propane, and Isobutane Catalyzed by Copper-Containing Cs_{2.5}H_{1.5}PVMo₁₁O₄₀ under oxygen-poor conditions. *Journal of Catalysis*. V.178, n^o 1, 391-394, 1998.

MIZUNO, N. & KAMATA, K. Catalytic oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide by vanadium-based polyoxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*. V. 255, p. 2358-2370, 2011.

MIZUNO, N.; YAHIRO, H. Oxidation of isobutane catalyzed by partially salified cesium molybdovanadophosphoric acids. *The Journal of Physical Chemistry B*. V.102, p. 437-443,1998.

MIZUNO, N.; YAMAGUCHI, K.; KAMATA, K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*. V. 249, p. 1944–1956, 2005.

MOFFAT, J. B. *Metal-Oxygen Clusters: The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates*, Plenum, New York, pp. xiv+308, 2001.

MONTEIRO, J. L. F.; VELOSO, O. C. Catalytic Conversion of Terpenes into Fine Chemicals. *Topics in Catalysis*. V. 27, p.169-180, 2004.

MUKHOPADHYAY, C.; DATTA, A. Bismuth(III) nitrate pentahydrate: a stoichiometric reagent for microwave induced mild and highly efficient aerial oxidation of aromatic aldehydes under solvent-free conditions. *Catalysis Communications*. V. 9, p. 2588–2592, 2008.

MUZART, J. Palladium-catalysed oxidation of primary and secondary alcohols. *Tetrahedron*. V. 59, nº 31, p. 5789–5816, 2003.

NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATEL, A. Recent progress on supported polyoxometalates for biodiesel synthesis via esterification and transesterification. *Green Chemistry*. V. 17, p. 89-107, 2015.

NASIR, N. M.; ERMANIS, K.; CLARKE, P. A. Strategies for the construction of tetrahydropyran rings in the synthesis of natural products. *Organic & Biomolecular Chemistry*. V. 12, p. 3323–3335, 2014.

NICOLAOU, K. C.; PRASAD, C. V. C.; SOMERS, P. K.; Hwang, C. K. Activation of 6-endo over 5-exo hydroxy epoxide openings. Stereoselective and ring selective synthesis of tetrahydrofuran and tetrahydropyran systems. *Journal of American Chemical Society*. V. 111, p. 5330–5334, 1989.

NOJIMA, S.; KAMATA K.; SUZUKI, K.; YAMAGUCHI, K.; MIZUNO M. Selective oxidation with aqueous hydrogen peroxide by $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ -supported on Zinc-modified Tin dioxide. *ChemCatChem*. V.7, p. 1097-1104, 2015.

NOMIYA, K.; YAGISHITA, K.; NEMOTO, Y.; KAMATAKI, T. A. Functional action of Keggin-type mono-vanadium(V)-substituted heteropolymolybdate as a single species on catalytic hydroxylation of benzene in the presence of hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis*. V.126, p. 43-53,1997.

NORSKOV, J. K.; STUDDT, F.; PEDERSEN, F. A.; BLIGAARD, T. *Fundamental concepts in heterogeneous catalysis*. Wiley, 2014.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Catalysis by heteropoly compounds—recent developments. *Applied Catalysis A*. V. 222, p. 63–77, 2001.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. *Advances in Catalysis*. V. 41, p.113-252, 1996.

OMWOMA, S.; GORE, C.T.; JI, Y.; HU, C.; SONG, Y.-F. Environmentally benign polyoxometalate materials. *Coordination Chemistry Reviews*. V. 286, p. 17–29, 2015.

ORO, L. A.; SOLA, E. *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, 1^a ed; Zaragoza, p.208, 2000.

PALERMO, V.; SATHICQ, Á. G.; CONSTANTIEUX, T.; RODRÍGUEZ, J.; VÁZQUEZ, P. G.; ROMANELLI, G. P. First report about the use of micellar Keggin heteropolyacids as catalysts in the green multicomponent synthesis of nifedipine derivatives. *Catalysis Letters*. V.146, p. 1634-1647, 2016.

PALERMO, V.; SATHICQ, Á.; CONSTANTIEUX, T.; RODRÍGUEZ, J.; VÁZQUEZ, P.; ROMANELLI, G. New Vanadium Keggin heteropolyacids encapsulated in a silica framework: Recyclable catalysts for the synthesis of highly substituted hexahydropyrimidines Under suitable conditions. *Catalysis Letters*. V.145, p. 1022-1032, 2015.

PALERMO, V.; SATHICQ, Á.G.; CONSTANTIEUX, T.; RODRÍGUEZ, J.; VÁZQUEZ, P.G.; ROMANELLI, G.P. First report about the use of micellar Keggin heteropolyacids as catalysts in the green multicomponent synthesis of nifedipine derivatives. *Catalysis Letters*. V.146, p. 1634-1647, 2016.

PATEL, A.; NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATHAN, S. Keggin-type lacunary and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recent progress. *Catalysis Reviews*. V. 58, nº 3, 337-370, 2016.

PATHAN S. & PATEL. A. Novel heterogeneous catalyst, supported undecamolybdophosphate: synthesis, physico-chemical characterization and solvent-free oxidation of styrene. *Dalton Transactions*. V. 40, p. 348-355, 2011.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRLZ, G. S; VYVYAN, J. R. Introduction of spectroscopy. 4^a ed. Brooks cole, 2009.

PIERA, J. Catalytic Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen and Hydrogen Peroxide by Multistep Electron Transfer—A Biomimetic Approach. *Angewandte Chemie International Edition*. V. 47, n^o 19, p. 3506-3523, 2008.

PILLAI, U. R.; SAHLE-DEMESSIE, E. Selective oxidation of alcohols over vanadium phosphorus oxide catalyst using hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A*. V. 276, p.139-144, 2004.

PIZZIO, L. R.; BLANCO, M. R. A contribution to the physicochemical characterization of nonstoichiometric salts of tungstosilicic acid. *Microporous Mesoporous Materials*. V. 103, p. 40-47, 2007.

PIZZIO, L. R.; VÁSQUEZ, P. G.; CÁCERES, C. V.; BLANCO, M. N. Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. *Applied Catalysis A*. V. 256, p. 125-139, 2003.

POPE, M. T. *Inorganic Chemistry Concepts Vol. 8: Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983.

PÖPPL, A.; MANIKANDU, P.; KÖHLER, K.; MAAS, P.; STRAUCH, P.; BÖTTCHER, R.; GOLDFARB, D. Elucidation of Structure and Location of V(IV) Ions in heteropolyacid catalysts H₄PVMo₁₁O₄₀ as studied by hyperfine sublevel correlation spectroscopy and pulsed electron nuclear double resonance at W- and X-band frequencies, *Journal of American Chemical Society*. V.123, p. 4577-4584, 2001.

PRADEEP, C. P.; LONG, D. L.; CRONIN, L. Cations in control: crystal engineering polyoxometalate clusters using cation directed self-assembly. *Dalton Transactions*. V. 39, n^o 40, p. 9443-9457, 2010.

RANA, S. & PARIDA, K. M. A simple and efficient protocol using palladium based lacunary phosphotungstate supported mesoporous silica towards hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol at room temperature. *Catalysis Science and Technology*. V. 2, p. 979-986, 2012.

RAO, P. S. N.; PARAMESWARAMA, G.; RAO, A. V. P.; LINGAIAH, N. Influence of cesium and vanadium contents on the oxidation functionalities of heteropoly molybdate catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 399, p. 62-70. 2015.

RESSLER, T.; DORN, U.; WALTER, A.; SCHWARZ, S.; HAHN, A. H. P. Structure and properties of $PVMo_{11}O_{40}$ heteropolyoxomolybdate supported on silica SBA-15 as selective oxidation catalyst. *Journal of Catalysis*. V. 275, p. 1-10, 2010.

RESSLER, T.; TIMPE, O.; GIRSDIES, F.; WIENHOLD, J.; NEISIUS, T. In situ investigations of the bulk structural evolution of vanadium-containing heteropolyoxomolybdate catalysts during thermal activation. *Journal of Catalysis*. V. 231, p. 279-291, 2005.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C. & FOURNIER, M. Catalysis by polyoxometalates. Part 3.—Influence of vanadium(V) on the thermal stability of 12-metallophosphoric acids from in situ infrared studies. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. V. 87, p. 3913-3920, 1991.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C; FOURNIER, M; FRANCK, R.; THOUVENOT, R. Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure. *Inorganic Chemistry*. V. 22, p. 207-216, 1983.

ROMANELLI, G. P.; AUTINO, J. C.; BLANCO, M. N.; PIZZIO, L. R. Tungstosilicate salts as catalysts in phenol tetrahydropyranylation and depyranylation. *Applied Catalysis A*. V. 295, p. 209-215, 2005.

RUBIO-CABALLERO, J. M.; SARAVANAMURUGAN, S.; MAIRELES-TORRES, P.; RIISAGER, A. Acetalization of furfural with zeolites under benign reaction conditions. *Catalysis Today*. V. 234, p. 233–236, 2014.

SADRI, F.; RAMAZANI, A.; MASSOUDI, A.; KHOOBI, M.; TARASI, R.; SHAFIEE, A.; AZIZKHANI, V.; DOLATYARI, L.; JOO, S. W. Green oxidation of alcohols by using hydrogen peroxide in water in the presence of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as recoverable catalyst. *Green Chemistry Letters and Reviews*. V. 7, n° 3, p. 257-264, 2014.

SAMBETH, J. E.; ROMANELLI, G.; AUTINO, J. C.; THOMAS, H. J.; BARONETTI, G. T. A theoretical–experimental study of Wells-Dawson phospho-tungstic heteropolyacid: An explanation of the pseudoliquid or surface-type behavior. *Applied Catalysis A*. V. 378, p. 114–118, 2010.

SAMBETH, J.; ROMANELLI, G.; AUTINO, J. C.; THOMAS, J.; BARONETTI, G. T.; SANCHEZ, L. M.; THOMAS, H. J.; CLIMENT, M. J.; ROMANELLI, G. P.; IBORRA, S. Heteropolycompounds as catalysts for biomass product transformations. *Catalysis Reviews*. V. 58, n° 4, p. 497-586, 2016.

SAWANT, D. P.; VINU, A.; JUSTUS, J.; SRINIVASU, P.; HALLIGUDI, S. B. Catalytic performances of silicotungstic acid/zirconia supported SBA-15 in an esterification of benzyl alcohol with acetic acid. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 276, p. 150–157, 2007.

SEDELMEIER, J.; LEY, S. V.; BAXENDALE, I. R.; BAUMANN M. KMnO₄-mediated oxidation as a continuous flow process. *Organic Letters*. V. 12, p. 3618–3621, 2010.

SERRA, S. & DE SIMEIS, D. Two complementary synthetic approaches to the enantiomeric forms of the chiral building block (2,6,6-trimethyltetrahydro-2h-pyran-2-yl)methanol: application to the stereospecific preparation of the natural flavor linaloyl oxide. *Catalysts*. V. 8, p. 362-378, 2018.

SERWICKA, E. M.; BRUCKMAN, K.; HA, J.; PAUKSHTIS, E. A.; YURCHENKO, E. N. Acid–base properties of H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O₄₀ heteropolyacids, pure and supported on K₃PMo₁₂O₄₀. *Applied Catalysis*. V. 73, p. 153-163, 1991.

SHARPLESS, K. B.; VERHOVEN, T. R. Metal-catalyzed, highly selective oxygenations of olefins and acetylenes with tert-butyl hydroperoxide. Practical considerations and mechanisms. *Aldrichimica Acta*. V. 12, n° 4, p. 63-74, 1979.

SHRIVER, D. & ATKINS, P. *Química Inorgânica*, 4ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2008.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTI, R. A.; ROUQUEROL J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*. V. 57, p. 603 – 619, 1985.

SINGH, S.; PATEL, A.; PRAKASHAN P. One pot oxidative esterification of aldehyde over recyclable cesium salt of nickel substituted phosphotungstate. *Applied Catalysis A*. V. 505, p. 131-140, 2015.

SOMMA, F.; STRUKUL, G. Oxidation of geraniol and other substituted olefins with hydrogen peroxide using mesoporous, sol–gel-made tungsten oxide–silica mixed oxide catalysts. *Journal of Catalysis*. V. 227, p. 344-351, 2004.

SONG, I. K. & BARTEAU, M. A. Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 212, p. 229-236, 2004.

SUN, M.; ZHANG, J.; CAO, C.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; H. WAN, Significant effect of acidity on catalytic behaviors of Cs-substituted polyoxometalates for oxidative dehydrogenation of propane. *Applied Catalysis A*. V. 349, p. 212-221, 2008.

SUNDARAVEL, B.; BABU, C. M.; VINODH, R.; CHA, W. S.; JANG, H. Synthesis of campholenic aldehyde from pinene using bi-functional PrAlPO-5 molecular sieves. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 63, 157-165, 2016.

TAHAR, A.; BENADJ, S.; MAZARI, T.; DERMECEHE, L.; ROCK-MARCHAL, C.; RABIA. C. Preparation, characterization and reactivity of Keggin type phosphomolybdates, $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$ and $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$, for adipic acid synthesis. *Catalysis Letters*. V. 145, p. 569-575, 2015.

TANDON, P. K.; BABOO, R.; SINGH, A. K.; PURWAR, G. M. Simple one-pot conversion of organic compounds by hydrogen peroxide activated by Ruthenium(III) chloride: organic conversions by hydrogen peroxide in the presence of Ruthenium(III). *Applied Organometallic Chemistry*. V. 19, nº 10, p. 1079–1082, 2005.

TANGESTANINEJAD, S.; MIRKHANI, V.; MOGHADAM, M.; MOHAMMADPOOR-BALTORK, I.; SHAMS, E.; SALAVATI, H. Hydrocarbon oxidation catalyzed by vanadium polyoxometalate supported on mesoporous MCM-41 under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics. Sonochemistry*. V. 15, nº 4, p. 438-447, 2008.

TATSUMI, T.; YAKO, M.; NAKAMURA, M.; YUHARA, Y.; TOMINAGA, H. Effect of alkene structure on selectivity in the oxidation of unsaturated alcohols with titanium silicalite-1 catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 78, nº 3, p. L41-L45, 1993.

TAYEBEE, R. Epoxidation of some olefins with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyoxometalates. *Asian journal of Chemistry*. V. 20, p. 8-14, 2008.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*. V. 24, p. 808-818, 2001.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051–1069, 2015.

TSIGDINOS G. A. & HALLADA, C. J. Molybdovanadophosphoric acids and their salts. I. Investigation of methods of preparation and characterization. *Inorganic Chemistry*. V. 7, p. 437-441, 1968.

TSOLAKIS, N.; BAM, W.; SRAI, J. S.; KUMAR, M. Renewable chemical feedstock supply network design: The case of terpenes. *Journal of cleaner Production*. V. 222, p. 802-822, 2019.

VENKATESWARA RAO, K. T.; RAO, P. S. N.; NAGARAJU, P.; SAI PRASAD, P. S.; LINGAIAH, N. Room temperature selective oxidation of toluene over vanadium substituted polyoxometalate catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A*. V. 303, p. 84-89, 2009.

VIANA, L. A. S.; DA SILVA G. R. N.; DA SILVA, M. J. A highly selective Na_2WO_4 -catalyzed oxidation of terpenic alcohols by hydrogen peroxide. *Catalysis Letters*, V. 148, p. 374-382, 2018.

VILANCULO C. B. & DA SILVA. M. J. Unraveling the role of the lacunar $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ catalyst in the oxidation of terpene alcohols with hydrogen peroxide at room temperature. *New Journal of Chemistry*. V. 44, p. 2813-2820, 2020.

VILANCULO, C. B.; DA SILVA, M. J.; FERREIRA, S. O.; TEIXEIRA, M. G. A rare oxidation of camphene to acid and aldehyde in the presence of Lacunar Keggin heteropoly salts. *Molecular Catalysis*. V. 478, p. 110589-110595, 2019.

VILANCULO, C. B.; DA SILVA, M. J.; TEIXEIRA M. G.; VILLARREAL, J. A. One-pot synthesis at room temperature of epoxides and linalool derivative pyrans in monolacunary $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ -catalyzed oxidation reactions by hydrogen peroxide. *RSC Advances*. V.10, p. 7691-7697,2020.

VILLABRILLE, P.; ROMANEELI, G.; VA'ZQUEZ, P.; CA'CERES, C. Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone. *Applied Catalysis A*. V. 270, p. 101-111, 2004.

VILLANO, R.; ACOCELLA, M. R.; SCETTRI, A. Fe_3O_4 nanoparticles/ethyl acetoacetate system for the efficient catalytic oxidation of aldehydes to carboxylic acids. *Tetrahedron Letters*. V. 55, nº 15, p. 2442–2445, 2014.

VINOD, C. P.; WILISON K.; LEE, A. F. Recent advances in the heterogeneously catalysed aerobic selective oxidation of alcohols. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. V. 86, p. 161-171, 2011.

WANG C. & YAMAMOTO, H. Tungsten-Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Allylic and Homoallylic Alcohols with Hydrogen Peroxide. *Journal of American Chemical Society*. V. 136, p. 1222-1225, 2014.

WANG, H.; FANG, L.; YANG, Y.; HU, R.; WANG, Y. Immobilization $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ on quaternary ammonium functionalized chloromethylated polystyrene by electrostatic interactions: An efficient recyclable catalyst for alcohol oxidation. *Applied Catalysis A: General*. V. 520, p. 35-43, 2016.

WANG, S. S.; YANG, G. Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chemical Reviews*. V. 115, nº 11, p. 4893-4962, 2015.

WEBER, R. S. J. Molecular Orbital Study of C-H Bond Breaking during the oxidative dehydrogenation of methanol catalyzed by metal oxide surfaces. *Physical Chemistry*. V. 98, p. 2999-3005, 1994.

WEBER, R. S. Molecular orbital study of C-H bond breaking during the oxidative dehydrogenation of methanol catalyzed by metal oxide surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*. V. 98, p. 2999-3005, 1994.

WEINSTOCK, I. A.; SCHREIBER, R. E.; NEUMANN, R. Dioxygen in Polyoxometalate Mediated Reactions. *Chemical Reviews*. V. 118, p. 2680-2717, 2018.

WENG, Z.; WANG, J.; JIAN, X. A reusable and active lacunary derivative $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ as benzyl alcohol oxidation catalyst with hydrogen peroxide. *Catalysis Communications*. V. 9, p. 1688– 1691, 2008

WU, N.; LI, B.; MA, W.; CHUNYING, H. Synthesis of lacunary polyoxometalate encapsulated into hexagonal mesoporous silica and their catalytic performance in esterification. *Microporous Mesoporous Materials*. V.186, p. 155-162, 2014.

YADAV, G. D. Synergism of clay and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potential industrial applications. *Catalysis Surveys from Asia*. V. 9, n° 2, 117-137, 2005.

YAN, J.; LONG, D. L.; MIRAS, H. N.; CRONIN, L. Cation controlled assembly and transformation of mono- and bi-sulfite templated Dawson-Type polyoxotungstates. *Inorganic Chemistry*. V. 49, n° 4, p. 1819-25, 2010.

YUAN, Z.; CHEN, B.; ZHAO, J. Controllability analysis for the liquid-phase catalytic oxidation of toluene to benzoic acid. *Chemical Engineering Science*. V. 66, p. 5137– 5147, 2011.

ZALOMAEVA, O. V.; MAKISMCHUK, N. V.; MAKSIMOV, G. M.; KHOOLDEEVA, O. A. Thioether oxidation with H_2O_2 catalyzed by Nb-substituted polyoxotungstates: mechanistic insights. *European Journal of Inorganic Chemistry*. V. 3, n° 4, p. 410-416, 2019.

ZHANG, A. P.; ZHANG, Y.; WANG, P. G.; Li, J.; LV, Y.; GAO, S. A. Mesoporous SBA-15 materials modified with PW or W active species as catalysts for the epoxidation of olefins with H₂O₂. *Research on Chemical Intermediates*. V. 37, p. 975-984, 2011

ZHANG, H.; YAN, R.; YANG, L.; DIAO, Y.; WANG, L.; ZHANG, S. Investigation of Cu- and Fe-Doped CsH₃PMo₁₁VO₄₀ Heteropoly compounds for the selective oxidation of methacrolein to methacrylic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 52, p. 4484-4490, 2013.

ZHANG, J.; TANG, Y.; LI, G.; HU, C. Room temperature direct oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide in the presence of vanadium-substituted heteropolymolybdates. *Applied Catalysis A*. V. 278, p. 251-261, 2005.

ZHAO W. & YANG C. A green catalytic procedure for oxidation of pyridines catalyzed by a lacunary polyoxometalate in water at room temperature. *New Journal of Chemistry*. V. 37, p. 1867-1870, 2013.

ZHENG, H.; Yan, Z.; CHU, S.; CHEN, J. Continuous synthesis of isobornyl acetate catalyzed by a strong acid cation exchange resin in an oscillatory flow reactor. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. V. 134, p. 1–8, 2018.

ZHOU, L.; WANG, L.; DIAO, Y.; YANA, R.; ZHANG, S. Cesium salts supported heteropoly acid for oxidation of methacrolein to methacrylic acid. *Molecular Catalysis*. V. 433, p. 153-161, 2017.

ZHOU, Y., CHEN, G., LONG, Z., WANG, J. Recent advances in polyoxometalate-based heterogeneous catalytic materials for liquid-phase organic transformations. *RSC Advances*. V. 4, p. 42092–42113, 2014.

6. Conclusões gerais

Neste trabalho, diferentes catalisadores heteropoliácidos de Keggin e seus derivados lacunares ou dopados com vanádio foram sintetizados com sucesso e sua atividade catalítica foi avaliada nas reações de oxidação de monoterpenos e seus álcoois, na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante. Adicionalmente, os sais dopados com vanádio também demonstraram ser eficientes catalisadores na reação de esterificação oxidativa do benzaldeído, em soluções alcoólicas.

Todos os catalisadores foram caracterizados por análises de espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de absorção molecular (ultravioleta-visível), espectroscopia de raios-X de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, análises termogravimétricas, de área superficial e porosimetria, difração de raios-X e titulação potenciométrica

Dentre os diferentes sais lacunares avaliados, o catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ foi o mais ativo e converteu seletivamente o canfeno em dois produtos de oxidação, canfenil aldeído e o ácido canfenílico, com seletividade para a formação de uma maior porcentagem do produto ENDO. Um destaque desta reação é que o substrato conservou seu esqueleto carbônico, algo raro para o canfeno. A seletividade máxima combinada para esses produtos foi de aproximadamente 90 %, com uma conversão completa do canfeno. Os HPAs de Keggin como precursores da síntese também foram testados. Embora tenham mostrado uma ligeira conversão do substrato, este foi exclusivamente transformado em oligômeros.

A oxidação do linalol por peróxido de hidrogênio, catalisada pelo sal lacunar $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ levou à formação de três compostos valiosos, nomeadamente, 2- (5-metil-5-viniltetraidrofurano-2-ilpropan-2-ol) (relação cis / trans 1: 1), 2,2,6-trimetil-6-viniltetraidro-2H- piran-3- ol (relação cis / trans 1: 1) e diepóxido. Nas condições otimizadas, esta reação apresentou 100 % de seletividade combinada para os produtos de oxidação (ca. 66, 27 e 7 %, respectivamente) com uma conversão completa do linalol. O catalisador foi eficientemente recuperado e reutilizado por 3 vezes, sem perda significativa da sua atividade catalítica. O desempenho catalítico e a fácil reciclabilidade do catalisador sugere que este é um protocolo adequado para a conversão do linalol em produtos de ciclização.

A reação de oxidação do nerol, na presença do sal lacunar $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ resultou nos seguintes produtos principais: neraldeído, epóxi-nerol e diepóxido, sendo

o epóxido o principal produto (ca. 91 %), com menor formação de aldeído e diepóxido (ca. 5 e 2 %, respectivamente) e apenas 2 % do peróxido do nerol. Outros substratos terpênicos também foram avaliados na reação de oxidação por H_2O_2 , na presença do sal lacunar $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$. Enquanto o geraniol tem uma reatividade semelhante ao nerol, os substratos β -citronelol, α -terpineol e borneol mostraram-se pouco reativos para este sistema. Isso foi uma evidência que a reação de epoxidação de álcoois alílicos (geraniol e nerol) é uma reação assistida pelo grupo hidroxil, o que nos possibilitou construir uma proposta de mecanismo para esta reação. O catalisador $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ foi eficientemente recuperado (ca. 95 %). Embora apresentasse altas conversões do substrato após três ciclos sucessivos, este sofreu uma diminuição da sua atividade e seletividade.

O excelente desempenho catalítico do catalisador foi atribuído à remoção de uma unidade WO no ânion saturado (i.e., $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$), para formar o fosfotungstato de Keggin lacunar de sódio cataliticamente ativo ($\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$).

Dos heteropolissais de Keggin dopados com vanádio, o sal $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ mostrou-se o catalisador mais ativo e seletivo para a oxidação do nerol. A conversão do substrato atingiu 96 % e a seletividade do produto majoritário (i.e., nerol epóxido) foi praticamente quantitativa (ca. 96 %). Neraldeído foi formado com baixa seletividade (ca. 1 %) e nenhum traço do diepóxido foi observado. Dentre os parâmetros estudados, foi possível notar que o tempo da reação foi um dos parâmetros importantes, pois, à medida que a reação prosseguia, o intermediário (peróxido do nerol), era continuamente convertido em produtos de interesse (neraldeído e nerol epóxido). A carga do vanádio na estrutura do HPS também impactou na conversão do substrato e seletividade dos produtos. Maior teor do vanádio levou à diminuição da conversão do substrato e a seletividade do produto principal, embora o sal dopado com três átomos de vanádio tenha mostrado uma apreciável seletividade para o aldeído. Isso mostra que estas reações (epoxidação e oxidação do carbono hidroxílico para carbonílico) seguem diferentes caminhos e dependem de forma diferente da natureza do catalisador.

O catalisador $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, também mostrou uma excelente atividade catalítica na esterificação oxidativa do benzaldeído, tendo atingido 87 % da conversão do substrato e alta seletividade do benzoato de etila, como produto majoritário (ca. 93 %). O HPA do tipo Keggin (i.e., $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) apresentou uma boa atividade catalítica

na oxidação do nerol, (ca 95 % de conversão) e alta seletividade do nerol epóxido como produto majoritário (ca. 95 %), sendo neraldeído e diepóxido os produtos minoritários (ca. 2 e 3 % de seletividade, respectivamente). Das percepções mecanísticas, conclui-se que em solução, o HPA ($H_3PMo_{12}O_{40}$) foi primeiramente peroxidado e seu heteropoliânion protonado interagiu por ligação de hidrogênio com a dupla ligação olefínica, uma reação assistida por grupo hidroxila alílico, levando a um intermediário de seis membros, que promoveu a transferência do átomo de oxigênio para ligação dupla, levando à formação do nerol epóxido como produto principal. Neste intermediário, temos como ponto chave a presença do vanádio, que faz o catalisador mais ativo e seletivo que seu ácido de origem. Efeitos dos principais parâmetros da reação foram avaliados; temperatura, razão molar substrato; oxidante, concentração e natureza do catalisador. O tempo da reação também impactou na transformação do intermediário peróxido do nerol, somente após 4 h de reação os intermediários peróxido do nerol foram sendo convertidos em produtos de oxidação. Independentemente da reação, a seletividade conjunta para os produtos de oxidação foi 100 %, com uma completa conversão do substrato.

Este foi o primeiro trabalho do grupo em que catalisadores fosfomolibdatos contendo vanádio foram utilizados, e abre novas perspectivas para que outros derivados sejam sintetizados, inclusive contendo outros metais. Também foi a primeira vez que estes sais foram usados em reações de esterificação oxidativa, o que abre o leque de reações nos quais eles podem ser usados.

PRODUÇÃO ACADÊMICA

1. Trabalhos aceitos em periódicos internacionais ao final do curso de doutorado

CASTELO BANDANE VILANCULO & MÁRCIO JOSÉ DA SILVA. Na₄PMo₁₁VO₄₀-catalyzed one-pot oxidative esterification of benzaldehyde with hydrogen peroxide. Aceito na “RSC Advances”, Royal Society of Chemistry.

2. Trabalho submetido em congresso durante o doutorado

[1] CASTELO B. VILANCULO, MÁRCIO JOSÉ DA SILVA, MILENA G. TEIXEIRA. Oxidação de canfeno por peróxido de hidrogênio catalisada por sal heteropoliácido lacunar Na₇PW₁₁O₃₉. 20^º congresso Brasileiro de catálise / 01-05 de setembro de 2019.

[2] CASTELO B. VILANCULO, MÁRCIO JOSÉ DA SILVA, MILENA G. TEIXEIRA E JESUS AVENDANO VILLARREAL. Síntese one-pot de epóxidos e piranos derivados de linalol em reações de oxidação por peróxido de hidrogênio catalisada por Na₇PW₁₁O₃₉ monolacunar. 21^º congresso Brasileiro de catálise / 13-17 de setembro de 2021.

PRODUÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS DURANTE O CURSO DE DOUTORADO

Molecular Catalysis 478 (2019) 110589



Contents lists available at ScienceDirect

Molecular Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mcat



A rare oxidation of camphene to acid and aldehyde in the presence of Lacunar Keggin heteropoly salts

Castelo Bandane Vilanculo^a, Márcio José da Silva^{b,*}, Sukarno Olavo Ferreira^b, Milena Galdino Teixeira^b

^a Chemistry Department, Pedagogical University of Mozambique, FCNM, Campus of Lhangue, Av. de Moçambique, Km 1, Maputo, 4040, Mozambique
^b Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais State, 36590-000, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Camphene
 Lacunar Keggin heteropolyacid salts
 Hydrogen peroxide
 Catalytic oxidation

ABSTRACT

In this work, monolacunary Keggin heteropolyacid salts containing sodium as the counteranion were synthesized and evaluated as catalysts on the camphene oxidation with hydrogen peroxide. Under reaction conditions (i.e., 333 K, air atmosphere, CH₃CN solution), camphene (1) was selectively oxidized by H₂O₂, generating two rare products; camphene aldehyde (1a) and camphenylic acid (1b), which have attractive olfactory properties. Notably, these uncommon compounds were obtained with the camphene preserving their carbon skeletal. Among the lacunar Keggin heteropolyacid salts, the Na₇PW₁₁O₃₉ lacunar salt was the most active and selective toward oxidation products, completely converting the camphene to (1a) and (1b) products. The catalyst load, the oxidant: camphene molar ratio and the reaction temperature allowed to control the (1a)/ (1b) proportion.

1. Introduction

Monoterpenes are renewable raw material used to synthesize flavors, agrochemicals, and pharmacies intermediates [1]. Among them, camphene deserves highlight because their oxygenated derivatives have attractive olfactory properties and are widely used as an ingredient for perfumery and fragrance industries [2]. Camphene oxidation becomes still more interesting with the hydrogen peroxide, an environmentally friendly oxidant, that is too nonflammable, easily handling, inexpensive, and atom-efficient [2,3]. The greatest challenge to oxidize the camphene is that it has only one allylic hydrogen, which is in the bridgehead position, being thus hardly removable. In addition, the double bond of camphene has a large hindrance hysteric, an aspect that hampers its epoxidation [4]. Consequently, there are scarce cases where the metal catalysts commonly used in olefin oxidation reactions had success in the camphene oxidation, either with oxygen or hydrogen peroxide [5,6].

Heteropolyacids (HPAs) are considered environmentally benign catalysts and a good alternative to the common metal catalysts [7]. Keggin HPAs have tungsten and molybdenum as addenda metal atoms in their anions, being thus potentially active catalysts in oxidation reactions [8–10]. However, HPAs are strong Brønsted acids, a feature that promotes acid-catalyzed concurrent reactions, such as carbon skeletal

rearrangement and nucleophilic addition, which reduce the selectivity of the oxidation products [11,12]. To circumvent this drawback, an approach that is still few explored is to convert Keggin HPAs to neutral salts, exchanging their acidic protons by metal cations [13,14]. Moreover, the removal of one MO unit from the heteropolyanions (i.e., WO or MoO) results in a lacunar salt catalyst, which may be more active than a precursor with the saturated heteropolyanion [15–18].

In this work, we synthesized three lacunar Keggin HPAs sodium salts and assessing their catalytic activity on the oxidation of the camphene by hydrogen peroxide. All the lacunar salts were characterized by FT-IR, XRD, TG/DSC, SEM-EDS techniques, and their acidic strength were measured by *n*-butylamine titration. Effects of the main reaction variables were investigated. Special attention was devoted to linking the structural properties of the lacunar salts with their catalytic activity.

2. Experimental section

2.1. Chemicals

All the chemicals were purchased from commercial sources and used as received. Camphene and acetonitrile were Sigma-Aldrich (ca. 99 wt. %). Sodium hydrogen carbonate was Vetec (ca. 99 wt. %).

* Corresponding author at: Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Campus Universitário, Avenue P.H. Rolfs, s/n, Viçosa, Minas Gerais State, CEP: 36570-000, Brazil.

E-mail address: silvamj2003@ufv.br (M.J. da Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110589>

Received 23 July 2019; Received in revised form 19 August 2019; Accepted 23 August 2019
 2468-8231/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

PAPER

Cite this: *RSC Adv.*, 2020, 10, 7691

One-pot synthesis at room temperature of epoxides and linalool derivative pyrans in monolacunary $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ -catalyzed oxidation reactions by hydrogen peroxide†

 Castelo B. Vilanculo,^a Márcio J. Da Silva,^b Milena Galdino Teixeira^b and Jesus Avendano Villarreal^c

In this work, we describe a new one-pot synthesis route of valuable linalool oxidation derivatives (*i.e.*, 2-(5-methyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-yl)propan-2-ol) (**1a**), 2,2,6-trimethyl-6-vinyltetrahydro-2H-pyran-3-ol (**1b**) and diepoxide (**1c**), using a green oxidant (*i.e.*, hydrogen peroxide) under mild conditions (*i.e.*, room temperature). Lacunar Keggin heteropolyacid salts were the catalysts investigated in this reaction. Among them, $\text{Na}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ was the most active and selective toward oxidation products. All the catalysts were characterized by FT-IR, TG/DSC, BET, XRD analyses and potentiometric titration. The main reaction parameters were assessed. Special attention was dedicated to correlating the composition and properties of the catalysts and their activity.

 Received 2nd January 2020
 Accepted 25th January 2020

DOI: 10.1039/d0ra00047g

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

The oxidation of terpenic alcohols, which are an abundant, renewable and attractive raw material, provide compounds useful for the synthesis of fine chemicals, fragrances, perfumes, and agrochemicals.^{1,2} Linalool is a tertiary alcohol whose cyclization derivatives and epoxides are highly valuable due to their chiral building blocks for the synthesis of drugs.^{3,4} The cyclization of linalool is an intramolecular process that results in the formation of tetrahydropyran and tetrahydrofuran derivatives, which are compounds with potential biological activity.⁵⁻⁷

Several strategies have been developed to cyclize the linalool. Commonly, the first step of linalool cyclization requires a preliminary activation of the double bond through its transformation in epoxide or halogenate derivatives, which cyclizes to give the corresponding ether derivatives containing an additional hydroxyl or halogen functional group.^{8,9} Nonetheless, these multistep processes have low atomic efficiency and involve the use of environmentally hazardous stoichiometric oxidants, resulting in residual wastes.¹⁰

In this regard, to develop oxidative routes of linalool based on hydrogen peroxide, an inexpensive, atom-efficient and green oxidant that generates only water as a by-product is a challenge to overcome.^{11,12} Nonetheless, hydrogen peroxide requires the presence of a metal catalyst to be activated.¹³

Among the various catalysts used in oxidations with hydrogen peroxide, polyoxometalates should be highlighted due to their high compound versatility that has been effective in homogeneous and heterogeneous processes.¹⁴⁻¹⁶ Several heteropolyacids have redox properties that characterize them as an efficient catalyst in oxidation reactions with oxygen or hydrogen peroxide.¹⁷

Keggin heteropolyacids (HPAs) are the most used polyoxometalates in catalysis. However, they are strong Brønsted acids, a feature that compromises their use as a catalyst in oxidations of monoterpenes, which are substrates susceptible to acid-catalyzed concurrent reactions such as carbon skeletal rearrangement and nucleophilic addition.^{18,19} To circumvent this drawback, a rarely explored approach is to convert Keggin HPAs to neutral salts, exchanging their acidic protons by metal cations.^{20,21} Moreover, the removal of one MO unit of heteropolyanions (*i.e.*, WO or MoO) results in a lacunar salt catalyst that may be more active than its precursor with saturated anion.²²⁻²⁴

The synthesis of linalool oxides and diepoxides, using lacunar polyoxometalates as catalysts, has not yet been reported in the literature. In this work, we present an innovative method of one-pot synthesis of linalool oxides with high conversion and selectivity, using a lacunar polyoxometalate as catalyst and hydrogen peroxide as an oxidant.

^aChemistry Department, Pedagogic University of Mozambique, FCNM, Campus of Lhangueni, Av. de Moçambique, Km 1, Maputo, 4040, Mozambique. E-mail: castelovilanculo@gmail.com; Tel: +258 825573337

^bChemistry Department, Federal University of Viçosa, Minas Gerais State, 36590-000, Brazil

^cChemistry Department Federal University of Minas Gerais, Minas Gerais State, 31270-901, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0ra00047g

ARTICLE

Unraveling the role of the lacunar Na₇PW₁₁O₃₉ catalyst on the oxidation of terpene alcohols with hydrogen peroxide at room temperature

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

Castelo B. Vilanculo^{a*} and Márcio J. Da Silva^b

In this work, we have assessed the activity of various Keggin heteropolyacid (HPA) salts in a new one-pot synthesis route of valuable products, which were obtained from the oxidation of terpenic alcohols (i.e., aldehyde, epoxide, and diepoxide), using a green oxidant (i.e., hydrogen peroxide) at mild conditions (i.e., room temperature). Lacunar Keggin HPA sodium salts were the goal catalysts investigated in this reaction. Starting from the HPAs (H₃PW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀, and H₄SiW₁₂O₄₀), we synthesized lacunar sodium salts (Na₇PW₁₁O₃₉, Na₇PW₁₁O₃₉, Na₆SiW₁₁O₃₉) and the saturated salt (Na₃PW₁₂O₄₀). All of them were investigated in oxidation reactions in homogeneous phase with nerol as model molecule. Na₇PW₁₁O₃₉ was the most active and selective towards oxidation products. All the catalysts were characterized by FT-IR, TG/DSC, BET, XRD, SEM-EDS analyses and potentiometric titration. The main reaction parameters were assessed. Geraniol, α -Terpineol, β -citronellol and borneol were also successfully oxidized. Special attention was dedicated to correlating the composition and properties of catalysts with their activity.

1. Introduction

The development of environmentally friendly catalysts to transform renewable raw material such as monoterpenes, to valuable chemicals has been a pursued goal at industrial and laboratory scales, due to economic and environmental reasons^{1,2}. The synthesis of the oxygenated products from monoterpenes has great interest due to their utilization in the production of building blocks for synthesis of drugs, agrochemicals, ingredients of fragrances and perfumes^{3,4}.

Oxidative processes become highly attractive when green oxidants are used with a recyclable catalyst that operates at room temperature⁵. It is very important that these catalytic processes achieve high selectivity and activity, with a minimum generation of residues and wastes⁶. Hydrogen peroxide is an atom-efficient oxidant (ca. 47%), nonflammable, easily to handling and very effective in liquid-phase oxidation reactions, generating only water as byproduct⁷. However, its activation requires the use of a catalyst metal, which should promote a faster transferring of the oxygen atom to the substrate and increase the reaction selectivity⁸.

On this sense, polyoxometalates have shown to be economical and environmentally attractive catalysts, being used in oxidations of

alcohols and olefins with hydrogen peroxide⁹. In special, Keggin heteropolyacids (HPAs) are effective catalysts in homogeneous or heterogeneous processes¹⁰⁻¹². Keggin HPAs have redox properties that characterize them as an efficient catalyst in oxidation reactions with oxygen or hydrogen peroxide¹³⁻¹⁵. Previously, the Na₇PW₁₁O₃₉ catalyst was successfully used in the oxidation of camphene with hydrogen peroxide, being the most active catalyst among the heteropolyacid salts¹⁶. A detailed description is in the supplemental material [ref15M].

Keggin HPAs are the most used polyoxometalates in catalysis, mainly due to high strong Brønsted acidity^{17,18}. This high acidity strength may favor to acid-catalyzed reactions, such as carbon skeletal rearrangement and nucleophilic addition¹⁹. In oxidation processes, it may become undesirable principally if the substrates are terpenic olefins, compromising the reaction selectivity²⁰.

To circumvent this drawback, a scarcely explored approach is to convert the Keggin HPAs to neutral salts, exchanging their acidic protons by metal cations²¹. Another very interesting modification is the removal of one MO unit belonging to the heteropolyanions (i.e., WO or MoO); this lacunar salt may be a more active catalyst than its precursor with a saturated anion^{22,23}.

Balula et al. have synthesized mono and dilacunar salts with their heteropolyanions substituted by transition metal cations (i.e., Co²⁺, Fe³⁺), obtaining catalysts that were very effective in the oxidation reaction of geraniol with hydrogen peroxide²⁴. Those authors verified that lacunar phosphotungstate catalysts without metal cations were more active operating either in homogeneous or heterogeneous phase (i.e., silica-supported). Undeniably,

^{a*}Chemistry Department, Pedagogic University of Mozambique, FCNM, Campus of Lhanguene, Av. de Moçambique, Km 1, Maputo, zipcode: 4040 Tel.: (+258) 825573337 E-mail: castelovilanculo@gmail.com

^bChemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais state, Brazil. 36590-000.

Cite this: *RSC Adv.*, 2021, 11, 24072

Vanadium-doped sodium phosphomolybdate salts as catalysts in the terpene alcohols oxidation with hydrogen peroxide†

Castelo Bandane Vilanculo,¹ Márcio José da Silva,² Alana Alves Rodrigues,³ Sukarno Olavo Ferreira³ and Rene Chagas da Silva³

In this work, we have explored the catalytic activity of Keggin-type heteropolyanions $\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}^{(3+n)-}$ ($n = 0, 1, 2, \text{ or } 3$) in the form of sodium salts in green oxidation routes of terpene alcohols with hydrogen peroxide. Nerol was the model molecule selected to assess the impacts of the main reaction parameters, such as temperature, catalyst load, and stoichiometry of reactants. The impacts of the presence of vanadium at different proportions (i.e., V_1 , V_2 , and V_3 loads/per anion) in the structure of phosphomolybdate catalysts were assessed. All the catalysts were characterized by various techniques such as powder X-ray diffraction, attenuated diffuse reflectance infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, thermogravimetric analysis, isotherms of adsorption-desorption of N_2 , measurements of surface area, scanning electronic microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and *n*-butylamine potentiometric titration. Among the catalysts assessed, $\text{Na}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ was the most active and selective toward epoxides. The efficiency of this catalyst in the epoxidation of different terpene alcohols was investigated. Special attention was dedicated to correlating the composition and properties of the vanadium-doped phosphomolybdate catalysts with their catalytic activity.

Received 30th May 2021
Accepted 28th June 2021

DOI: 10.1039/d1ra04193f

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

The development of catalysts that can achieve more selective and environmentally friendly oxidation routes of terpenic compounds has received attention due to economic and environmental reasons.^{1,2} Terpenic alcohols are an abundant natural origin feedstock and occur in many plants; they are relevant platform molecules to produce key intermediates for the perfumery, flavoring, fine chemicals, and pharmaceutical industries, being also used as ingredients for the formulation of cosmetics and household products.^{3,4} The oxidation of terpene alcohol is a synthetic route of interest, leading to the formation

To address this demand and make the oxidation reactions more benign environmentally, the green and inexpensive oxidants molecular oxygen or hydrogen peroxide have been used in many catalytic processes to oxidize terpenic alcohols, generating water as the only by-product.^{5–9} Nonetheless, the presence of a metal catalyst is always required to activate these oxidants.⁸ Although molecular oxygen is the most abundant and cheapest oxidant, it is inflammable, and difficult to handle if compared to hydrogen peroxide.¹⁰ In addition, in certain cases, high pressures of molecular oxygen are sometimes needed for an efficient oxidation.¹⁰ On the contrary, hydrogen peroxide is a liquid, non-flammable, and an efficient oxidant at room





Contents lists available at ScienceDirect

Molecular Catalysis

journal homepage: www.journals.elsevier.com/molecular-catalysis

Can Brønsted acids catalyze the epoxidation of allylic alcohols with H_2O_2 ? With a little help from the proton, the $H_3PMo_{12}O_{40}$ acid did it and well

Castelo Bandane Vilanculo^a, Márcio José da Silva^{b,*}

^a Chemistry Department, Pedagogic University of Moçambique, FCNM, Campus de Lhangane, Av. de Moçambique, km 1, Maputo, C.P.: 4040, Brazil
^b Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brazil. zip code: 36590-000

ARTICLE INFO

Keywords:
 Brønsted acid catalysis
 Phosphomolybdic acid
 Epoxidation
 Nerol
 Hydrogen peroxide

ABSTRACT

In this work, we have explored the catalytic activity of typical Brønsted acid in epoxidation reactions of terpene alcohols with hydrogen peroxide. Keggin heteropolyacids (HPAs) (i.e., $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, and $H_4SiW_{12}O_{40}$) were compared to the common Brønsted acids (i.e., sulfuric, and *p*-toluenesulfonic acid) in epoxidation reactions of nerol, the model molecule selected. The effects of the main reaction variable, such as temperature, time, load and sort of acid catalyst were evaluated. Among the catalysts investigated, $H_3PMo_{12}O_{40}$ was the most active and selective catalyst toward epoxide nerol, the goal product. The highest conversion obtained was 99%, with a selectivity of 97% towards nerol epoxide. A discussion of the reaction mechanism was performed as the basis of experimental results and acidity properties of the catalysts. A comparison with a non-protonic catalyst (i.e., $Na_3PMo_{12}O_{40}$) allowed demonstrate that both Molybdenum and protons present in the $H_3PMo_{12}O_{40}$ are the main active sites in this epoxidation reaction.

1. Introduction

Terpene alcohols are an abundant natural origin feedstock and occur in many plants around the world [1]. They are platform molecules to produce fine chemicals, drug intermediates, fragrances, and agrochemicals [2]. Particularly, terpene epoxides are used as key intermediates for the perfumery, flavoring, and pharmaceutical industries, besides ingredients for the formulation of cosmetic and household products [3,4].

In general, epoxidation routes and acid-catalyzed transformations are evaluated by different compounds. On the one side, catalytic epoxi-

green routes of synthesis combining non-pollutant oxidant and efficient catalysts to converting renewable raw material in high-value-added chemicals has attracted significant attention [11–13].

Although having a high content of active Oxygen species, oxidations with hydrogen peroxide always require a metal catalyst to be activated. Several metal catalysts have been used in the epoxidation processes of terpene alcohols, such as Niobium [14], Titanium [15], Tungsten [16], and mixed metal oxides [17], among others.

Polyoxometalates (POMs) are an extensive class of metal-oxygen clusters that have several applications in several fields of science [18, 19]. Among them, Keggin heteropolyacids (HPAs) became a highlight



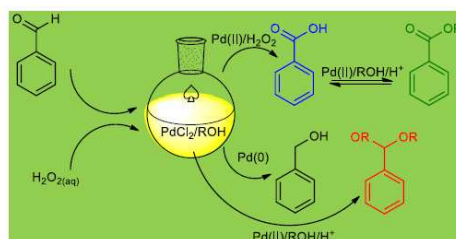
One-pot synthesis of benzaldehyde derivatives in PdCl₂-catalyzed reactions with H₂O₂ in alcoholic solutions

Márcio J. da Silva¹ · Giovanna R. N. da Silva¹ · Vinícius F. C. Sampaio¹ · Castelo B. Vilanculo² · Sergio A. Fernandes¹ · Milena G. Teixeira¹Received: 11 October 2019 / Accepted: 28 October 2020
© Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences 2020

Abstract

Abstract The activity of the palladium salt catalysts was investigated on the benzaldehyde reactions with H₂O₂. The PdCl₂ salt was the most efficient catalyst for the formation of the goal products. In CH₃OH, benzaldehyde was selectively oxidized to benzoic acid and posteriorly esterified to methyl benzoate. In this process, the reaction of the PdCl₂ catalyst with aqueous H₂O₂ provided H⁺ ions, which also promoted the esterification and acetalization reactions. The oxidant load played a key role in the selectivity controlling; while a large excess (9:1) gave benzoic acid (90%), with a lower ratio (3:1), acid and ester were formed with selectivity of 58 and 35%, respectively. With H₂O₂ at an equimolar ratio, the Pd(0) reduced the benzaldehyde to benzyl alcohol (30%). In absence of the oxidant, PdCl₂ (2.5 mol %) condensed benzaldehyde and alcohol to acetal (90%). Therefore, PdCl₂ directly catalyzed the oxidation and reduction reactions, and participated in acid-catalyzed reactions (i.e., condensation and esterification), generating H⁺ ions, demonstrating to be a highly versatile catalyst. An adequate adjusting of reaction conditions allowed to control the reaction selectivity toward the desired products (i.e., benzoic acid or ester benzyl, acetal, or benzyl alcohol).

Graphic Abstract



Keywords Homogeneous catalysis · Chemoselectivity · Oxidations · Reductions · Reaction mechanisms · Coordination chemistry

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01408-7>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Márcio J. da Silva
silvamj2003@ufv.br

Extended author information available on the last page of the article

Published online: 11 November 2020

Introduction

The production of benzoic acid and their esters have gathered a lot of attention, due to extensive use of these products as raw material aiming the industrial production of fibers, cosmetics, plasticizers, dyestuffs (Ilyas and Sadiq 2009; Chumbhale et al. 2005). Benzoic acid has been industrially produced through toluene oxidation in liquid or vapor phase



Monolacunary $K_8SiW_{11}O_{39}$ -Catalyzed Terpenic Alcohols Oxidation with Hydrogen Peroxide

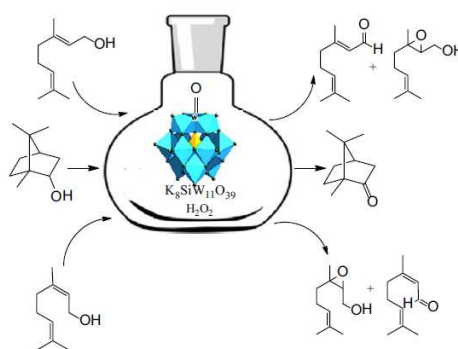
Márcio José da Silva¹ · Pedro Henrique da Silva Andrade¹ · Sukarno Olavo Ferreira² · Castelo Bandane Vilanculo¹ · Cesar Macedo Oliveira¹

Received: 19 February 2018 / Accepted: 20 May 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

Lacunar potassium undecasilicotungstate salt catalyst was highly efficient in oxidation reactions of terpenic alcohols with hydrogen peroxide. Carbonylic products were selectively obtained from alcohols such as borneol, nerol, geraniol and β -citronellol. The $K_8SiW_{11}O_{39}$ catalyst was synthesized in one pot reaction starting from precursor salts (KCl, Na_2WO_4 , and Na_2SiO_3). The catalyst salt was characterized by FT-IR, TG/DSC, BET, XRD analyses and potentiometric titration. The main reaction parameters were assessed. Based on experimental data, a reaction pathway was proposed. In borneol oxidation, TON of 2720 was achieved, indicating the high catalytic activity. As far we know, it is the first time where the monolacunar catalyst is used without an additional introduction of metal transition into Keggin anion. A comparison of the catalytic performance of different lacunar silicotungstic acid salts exchanged with different cations was performed. The $K_8SiW_{11}O_{39}$ catalyst was used without loss activity.

Graphical Abstract



Keywords Lacunar silicotungstic acid potassium salt · Hydrogen peroxide · Catalytic oxidation · Terpenic alcohols

✉ Márcio José da Silva
silvamj2003@ufv.br

¹ Chemistry Department, Federal University of Viçosa, Campus Universitário, Avenue P.H. Rolfs, s/n, Viçosa, Minas Gerais Zip Code 36570-000, Brazil

² Physics Department, Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais Zip Code 36570-000, Brazil

1 Introduction

Terpenic alcohols are an abundant, renewable and attractive raw material for synthesis of fine chemicals, drugs and agrochemicals [1–3]. Especially, its carbonylic derivatives always have organoleptic properties that make them ingredient of flavours, fragrances and perfumes [4, 5].

Published online: 02 June 2018

Springer