

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

**Vinicius Vieira Costa**

**TRANSFORMAÇÕES DE SUBSTRATOS  
TERPÊNICOS CATALISADAS POR RUTÊNIO E  
HETEROPOLIÁCIDOS: SÍNTESE DE PRODUTOS  
DE QUÍMICA FINA.**

Belo Horizonte  
2011

**UFMG/ICEx/DQ 851<sup>a</sup>**  
**D. 489<sup>a</sup>**

**VINÍCIUS VIEIRA COSTA**

**TRANSFORMAÇÕES DE SUBSTRATOS  
TERPÊNICOS CATALISADAS POR RUTÊNIO E  
HETEROPOLIÁCIDOS: SÍNTESE DE PRODUTOS  
DE QUÍMICA FINA.**

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

**Belo Horizonte**  
**2011**

C837t Costa, Vinícius Vieira,  
2011 Transformações de substratos terpênicos catalisadas  
D por rutênio e heteropoliácidos : síntese de produtos  
de química fina / Vinícius Vieira Costa. 2011.  
89 f. : il.

Orientadora: Elena Vitalievna Goussevskaia.  
Co-orientadora: Kelly Alessandra da Silva Rocha.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Isomerização -  
Teses 3. Catálise ácida - Teses 4. Química fina -  
Teses I. Goussevskaia, Elena Vitalievna, Orientadora  
II. Rocha, Kelly Alessandra da Silva, Co-orientadora  
III. Título.

CDU 043



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



**"Transformações de Substratos Terpênicos Catalisadas por Rutênio e  
Heteropoliácidos: Síntese de Produtos de Química Fina"**

**Vinícius Vieira Costa**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Elena Vitalievna Goussevskaia - Orientadora  
UFMG

Prof. Kelly Alessandra da Silva Rocha - Co-Orientadora  
UFOP

Prof. Maria Irene Yoshida  
UFMG

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos  
UFMG

Belo Horizonte, 28 de fevereiro de 2011.

# AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus**, pela luz nos momentos difíceis.

Agradeço aos meus pais e irmãos (**Eni, Luzia, Flávio, Sérgio e André**), por todo apoio e investimento; responsáveis diretos por esta conquista e por muitas outras.

A **Mayna**, pelo carinho, atenção, incentivo, fonte de muitos momentos de alegria.

A Professora **Elena** pelos muitos ensinamentos durante esses anos.

A Professora **Kelly** pela presença constante e fundamental nessa etapa da minha formação.

Aos colegas de Laboratório de Catálise: **Kelley, Schubert, Bruno, Camila, Luciana, Luciano, Glenda, Humberto, Aline, Alexandra, Augusto, Ágatha, Rafaela, Camila van, Marina e Gabriel**.

Aos funcionários da infra-estrutura do Departamento de Química, em especial **Paulete, Lílian e Kátia**, pela eficiência e atenção.

Aos grandes amigos desta vida **Rafael e Junin**.

“Então Maria pegou um frasco cheio de um perfume muito caro, feito de nardo puro. Ela derramou o perfume nos pés de Jesus e os enxugou com os seus cabelos; e toda a casa ficou perfumada.”

*(João 12:3)*

## RESUMO

No presente trabalho, estudou-se a aplicação do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (PW), o heteropoliácido mais forte da série Keggin, suportado em sílica para o rearranjo do óxido de estireno a fenilacetaldéido em fase líquida. Até então, observou-se que não houve tentativa em se utilizar heteropoliácidos como catalisadores para essa reação. Foi demonstrado que  $\text{PW}/\text{SiO}_2$  é um catalisador heterogêneo eficiente e ambientalmente correto para essa reação. Fenilacetaldéido é um importante intermediário utilizado industrialmente para síntese de produtos de química fina. A reação ocorre em ciclo-hexano como solvente em condições brandas, com baixa quantidade de catalisador e sem a lixiviação do PW para a solução. A 60 °C, o rendimento para o fenilacetaldéido atinge 92 %, com um número de rotações (*turnover number*) próximo de 20 000. O catalisador é fácil de preparar, estável à lixiviação sob condições da reação e pode ser recuperado e reutilizado.

Uma síntese simples e eficiente de várias fragrâncias altamente valiosas e/ou compostos farmacêuticos através da isomerização em fase líquida do óxido de  $\alpha$ -pineno na presença de catalisadores de cério e de estanho foi desenvolvido. Um efeito notável da basicidade do solvente sobre a quimiosseletividade permitiu direcionar a reação a fim de obter *trans*-carveol ou *trans*-sobrerol. Cada um desses compostos foi obtido com quase 70 % de rendimento utilizando solvente polar. A basicidade do solvente afeta fortemente a distribuição dos produtos. Em acetona, um solvente fracamente básico, a reação catalisada com  $\text{Sn}/\text{SiO}_2$  ou  $\text{Ce}/\text{SiO}_2$  forneceu principalmente *trans*-sobrerol. Não houve lixiviação dos componentes ativos sob as condições da reação e os catalisadores puderam ser recuperados e reutilizados. Por outro lado, em dimetilacetamida, que é um solvente básico, a reação foi essencialmente voltada a fornecer o *trans*-carveol. Devido a problemas de lixiviação, a síntese do *trans*-carveol foi realizada sob condições homogêneas utilizando  $\text{CeCl}_3$  ou  $\text{SnCl}_2$  como catalisadores. Esses catalisadores forneceram um TON próximo de 1100.

O método representa um dos poucos exemplos de síntese de isômeros do óxido de  $\alpha$ -pineno diferente do aldeído canfolênico, além de possuir seletividade suficiente para uso prático.

Finalmente, a aplicação da sílica funcionalizada revestida por nanopartículas magnéticas como suporte para a imobilização de hidróxido de rutênio foi estudada. O material  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi utilizado como catalisador para a oxidação de vários álcoois com oxigênio molecular. Na continuação do nosso projeto em curso que visa agregar valor aos ingredientes naturais dos óleos essenciais, foi estudada a oxidação de vários álcoois monoterpênicos (nerol, álcool perfílico, isoborneol, carveol, mentol, citronelol e isopulegol) para fornecer aldeídos e cetonas de elevado valor comercial. Foi constatado que  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  é um eficiente catalisador heterogêneo para essas reações, que é ativo na ausência de co-catalisadores ou aditivos. As propriedades magnéticas do material permitiram a sua fácil separação do meio reacional através de um campo magnético externo. Não houve lixiviação dos componentes ativos para a solução mostrando que o processo é realmente heterogêneo.



## Abstract

In the present work, it has been studied the application of silica-supported  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (PW), the strongest heteropoly acid in the Keggin series, for the liquid-phase rearrangement of styrene oxide into phenylacetaldehyde. To our knowledge, no attempt to use heteropoly acids as catalysts for this reaction has been made so far. It has been shown that  $\text{PW}/\text{SiO}_2$  is an efficient, environmentally friendly heterogeneous catalyst for this reaction. Phenylacetaldehyde is an industrially important intermediate for fine chemical synthesis. The reaction occurs in cyclohexane as a solvent under mild conditions with low catalyst loadings and without PW leaching in solution. At 60°C, the yield of phenylacetaldehyde reaches 92 %, with a high catalyst turnover number of up to 20 000. The catalyst is easy to prepare, stable to leaching under reaction conditions, and can be recovered and reused.

A simple and efficient synthesis of several highly valuable fragrance and/or pharmaceutical compounds through the liquid-phase isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide in the presence of cerium and tin catalysts has been developed. A remarkable effect of solvent basicity on chemoselectivity allowed direction of the reaction to either *trans*-carveol or *trans*-sobrerol. Each of these compounds was obtained in nearly 70 % yield using an appropriate polar solvent. Solvent basicity affected strongly the product distribution. In acetone, a weakly basic solvent, the reaction over heterogeneous sol-gel  $\text{Sn}/\text{SiO}_2$  or  $\text{Ce}/\text{SiO}_2$  catalysts gave mainly *trans*-sobrerol. No leaching of active components occurs under the reaction conditions and the catalysts can be recovered and reused. On the other hand, in dimethylacetamide, which is a basic solvent, the reaction was essentially directed to *trans*-carveol. Due to leaching problems, the synthesis of *trans*-carveol was performed under homogeneous conditions using  $\text{CeCl}_3$  or  $\text{SnCl}_2$  as catalysts with a catalyst turnover number up to ca. 1100. The method represents one of the few examples of the synthesis of isomers from  $\alpha$ -pinene oxide, other than campholenic aldehyde, with a sufficient for practical usage selectivity.

Finally, the application of functionalized silica-coated magnetic nanoparticles as a support for the immobilization of ruthenium hydroxide has been studied. The  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  material was used as a catalyst for the oxidation of various alcohols with molecular oxygen. In continuation of our ongoing project aimed at adding value to natural ingredients of essential oils, we have studied the oxidation of various monoterpenic alcohols (nerol, perillyl alcohol, isoborneol, carveol, menthol, citronellol and isopulegol) to give valuable fragrance aldehydes and ketones. It has been found that  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  is an efficient heterogeneous catalyst for these reactions which is active in the absence of any co-catalysts or additives. Magnetic properties of the material allow for its facile separation from the reaction medium by means of an external magnetic field. No leaching of active components to the reaction medium was observed showing that the process is truly heterogeneous.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	teoria de Brunauer, Emmet e Teller
Ce/SiO <sub>2</sub>	catalisador de cério suportado em sílica
CG	cromatografia a gás
CG-EM	cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
COSY	correlation spectroscopy (espectroscopia de ressonância magnética nuclear bidimensional com correlação de deslocamentos químicos homonucleares)
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer (espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono)
DRX	difração de raios X
EM	espectroscopia de massas
FID	flame ionization detector (detector de ionização de chamas)
FOB	free on board
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation (correlação de ligações múltiplas heteronucleares)
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence (espectroscopia de ressonância magnética nuclear bidimensional com correlação de deslocamentos químicos heteronucleares)
HPA	heteropoliácido

m/z	razão massa carga
M	mol · L <sup>-1</sup>
PW	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
R	radical
RMN	espectroscopia de ressonância magnética nuclear
Ru(OH) <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	catalisador de hidróxido de rutênio cujo suporte catalítico é constituído de magnetita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) revestida por sílica.
Sn/SiO <sub>2</sub>	catalisador de estanho suportado em sílica
TEOS	tetraetoxissilano
TMS	tetrametilssilano
TON	turnover number (número de rotação)
TOF	turnover frequency (frequência de rotação)
δ	deslocamento químico

# SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Catálise .....	2
1.2. Química Fina .....	6
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....	13
CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL .....	15
3.1. Reagentes .....	16
3.2. Preparação e Caracterização dos Catalisadores .....	16
3.3. Testes Catalíticos.....	18
3.4. Acompanhamento das Reações: .....	19
3.5. Instrumentação.....	20
CAPÍTULO 4: ISOMERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ESTIRENO CATALISADA POR HETEROPOLIÁCIDO $H_3PW_{12}O_{40}$ .....	21
4.1. Introdução .....	22
4.2. Objetivos .....	25
4.3. Parte experimental .....	25
4.4. Resultados e discussão .....	26
4.5. Conclusões.....	34
CAPITULO 5: ISOMERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE A-PINENO CATALISADA POR ÁCIDOS DE LEWIS.....	35
5.1. Introdução .....	36
5.2. Objetivos .....	38
5.3. Parte Experimental.....	39
5.4. Resultados e discussão .....	41
5.5. Conclusões.....	55

CAPÍTULO 6: OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS MONOTERPÊNICOS CATALISADA POR HIDRÓXIDO DE RUTÊNIO SUPORTADO EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	56
6.1. Introdução .....	57
6.2. Objetivo .....	59
6.3. Parte experimental .....	59
6.4. Resultados e discussão .....	60
6.5. Conclusões.....	68
CAPÍTULO 7: CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	74
ANEXOS.....	80
Metodologia do Cálculo das Conversões, Seletividades e Rendimentos	
Utilizando Cromatografia a Gás.....	81
Espectros de alguns produtos obtidos.....	83
Publicações .....	88

## LISTA DE FIGURAS

1.1.	Comparação entre a economia atômica da oxidação estequiométrica de um álcool secundário a correspondente cetona e a oxidação catalítica usando O <sub>2</sub> .....	3
1.2.	Fórmula estrutural do isopreno.....	9
1.3.	Formação do Limoneno.....	10
1.4.	Exemplos de monoterpênos.....	11
4.1.	Estrutura de Keggin do ânion [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>3-</sup> .....	24
4.2.	Isomerização do óxido de estireno em meio ácido.....	26
4.3.	Proposta de mecanismo para a transformação do óxido de estireno catalisada por ácidos.....	32
5.1.	Alguns produtos da isomerização do óxido de α-pineno.....	36
5.2.	Estrutura do aldeído canfolênico.....	40
5.3.	Estrutura do trans-carveol.....	40
5.4.	Estrutura do trans-sobrerol.....	41
5.5.	Possíveis transformações do óxido de α-pineno catalisadas por ácidos.....	42
5.6.	Proposta de mecanismo para as transformações do óxido de α-pineno catalisada por ácido de Lewis.....	53
5.7.	Síntese das distribuições dos produtos em diferentes condições como o tipo de catalisador e solvente empregado.....	55
6.1.	Comportamento da mistura reacional frente a um campo magnético (a) e (b). Observe a fácil separação do catalisador.....	58
6.2.	Oxidação de álcoois aos respectivos aldeídos e cetonas.....	60

6.3.	Estrutura dos substratos alcoólicos 1a – 4a e os produtos correspondentes 1b–2b.....	64
6.4.	Estrutura dos substratos alcoólicos 5a–9a e os produtos correspondentes 5b–9b.....	66
6.5.	Ciclo catalítico para oxidação aeróbica de álcoois utilizando $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ como catalisador.....	68

## LISTA DE TABELAS

1.1.	Subprodutos gerados por produto (em massa) nos diferentes setores da indústria de química fina.....	4
1.2.	Classificação dos terpenos.....	10
1.3.	Alguns monoterpênos, de onde são extraídos e aplicações.....	11
3.1.	Dados da análise elementar e da superfície das amostras de Ce/Sn-SiO <sub>2</sub> .....	17
4.1.	Constantes de dissociação dos heteropoliácidos a 25 °C em ácido acético e acetona.....	24
4.2.	Isomerização do óxido de estireno em fenilacetaldéido catalisado por 20 % H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub> em ciclohexano.....	27
5.1.	Isomerização do óxido de $\alpha$ -pineno em solução de DMA.....	44
5.2.	Isomerização do óxido de $\alpha$ -pineno em solução de acetona.....	50
6.1.	Resultados da oxidação de álcoois com catalisador de rutênio.....	62



## LISTA DE GRÁFICOS

1.1.	Distribuição do mercado de química fina no Brasil.....	7
1.2.	Balança comercial brasileira em termos de quantidade comercializada e valor unitário para os óleos essenciais e produtos para a indústria de fragrâncias e higiene pessoal.....	8
4.1.	Influência da temperatura no tempo necessário para se obter uma conversão de 60 %.....	30
4.2.	Isomerização do óxido de estireno em fenilacetaldeído em PW/SiO <sub>2</sub> ....	32
5.1.	Perda da atividade do catalisador devido a lixiviação dos componentes ativos.....	45
5.2.	Efeito do tipo de catalisador suportado na isomerização do óxido de $\alpha$ -pineno a 140 °C em DMA.....	46
5.3.	Distribuição dos produtos em sistema com catalisador suportado e solúvel.....	47
6.1.	Efeito da remoção do Ru(OH) <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> na oxidação aeróbica do álcool benzílico.....	63

**CAPÍTULO 1:**  
**INTRODUÇÃO**

## 1.1. Catálise

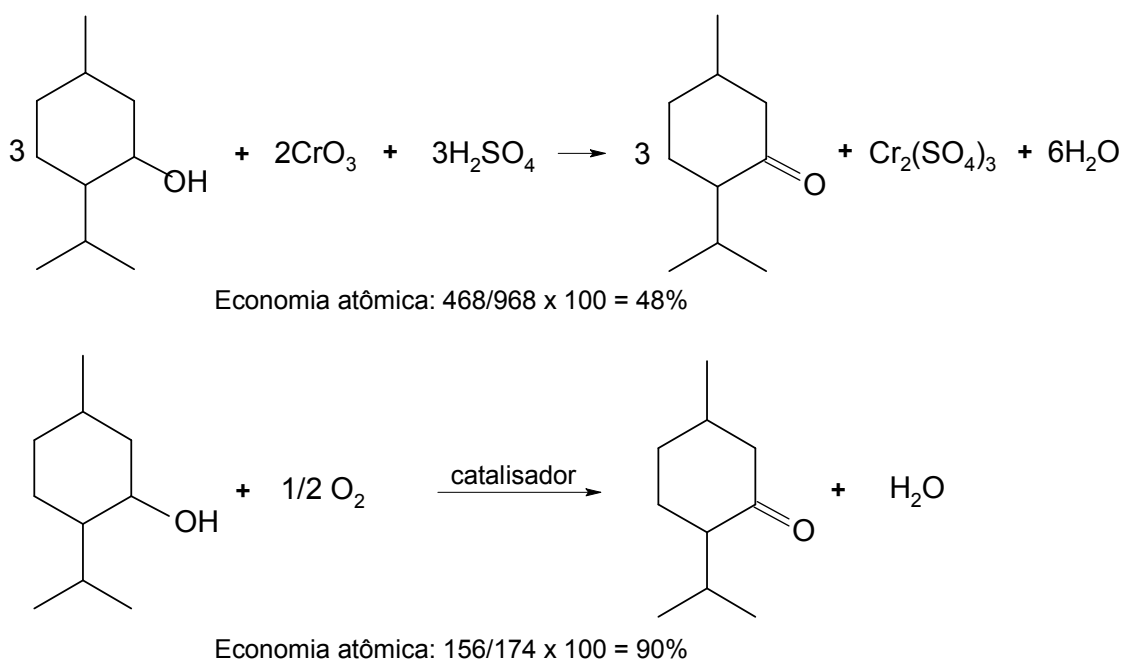
Nos últimos anos a pressão sobre as indústrias químicas tem aumentado significativamente no sentido de aprimorar o desenvolvimento de processos a fim de que esses se tornem cada vez menos agressivos ao meio ambiente. Um dos principais problemas é o grande volume de efluentes tóxicos produzidos por vários processos químicos e liberados para o meio ambiente. Estes podem ser minimizados através de diversas vias, entre as quais, se tem destacado a catálise química.

Entende-se como catalisador a substância que acelera uma reação química sem que seja consumido no final da reação. Ele interage com o sistema de modo a buscar uma rota alternativa para a reação com uma energia de ativação menor à rota sem catalisador, de modo que a reação catalítica se torna mais rápida que a não catalisada [1].

Hoje, mais de 80 % dos produtos químicos manufaturados são obtidos mediante processos que requerem o uso de um catalisador em pelo menos uma das etapas de sua produção. Desde os combustíveis líquidos como a gasolina e produtos de comodites como o ácido sulfúrico, que são substâncias de estrutura simples e produzidas em grandes quantidades a um preço relativamente baixo; até diferentes tipos de polímeros, agroquímicos, aditivos, fragrâncias e fármacos.

As vantagens de se empregar um processo catalítico na indústria são diversas, a primeira razão e, senão a mais importante, é que, em muitas reações químicas termodinamicamente favoráveis, não se estabelece o equilíbrio em tempo razoável na ausência de catalisadores. A reação pode ocorrer em tempos tão longos que sua realização industrial se torna inviável. Uma segunda razão é que, mediante o emprego de catalisadores, as reações podem ocorrer em condições menos drásticas (menor pressão e temperatura) viabilizando o custo de construção e manutenção de plantas industriais [1,2].

Outra vantagem do emprego de catalisadores está relacionada com a economia atômica, pois ele diminui ou até mesmo elimina a formação de produtos indesejados. Entende-se como economia atômica a razão entre as massas moleculares dos produtos de interesse com a soma total das massas moleculares de todos os produtos formados em reação estequiométrica. Quando em um processo todos os átomos dos reagentes se transformam nos produtos de interesse o valor da economia atômica é de 100 % (Figura 1.1). O conceito de economia atômica que caracteriza a eficiência da utilização dos átomos foi utilizado pela primeira vez por Trost [3]. O parâmetro economia atômica é muito útil para a avaliação rápida das quantidades de rejeitos gerados em vias alternativas de síntese, uma vez que em um processo industrial a quantidade de subprodutos gerados pesa nos custos de produção causando, também, problemas ambientais.



**Figura 1.1:** Comparação entre a economia atômica da oxidação estequiométrica de um álcool secundário à correspondente cetona e a oxidação catalítica usando  $\text{O}_2$ .

Dependendo do segmento industrial tem-se diferentes quantidades de subprodutos gerados dentro dos processos industriais. A Tabela 1.1 mostra a relação entre as quantidades de um produto obtido e os resíduos gerados, de acordo com o segmento industrial no qual se enquadra o produto [1]. Pode-se observar que os produtos de química fina (produzidos por indústrias de corantes, agroquímica, cosméticos, aromas, fragrâncias e aditivos alimentícios), por causa da elevada complexidade estrutural presente nesses produtos, apresentam um maior número de etapas sintéticas e, conseqüentemente, uma maior quantidade de resíduos.

**Tabela 1.1:** Subprodutos gerados por produto (em massa) nos diferentes setores da indústria de química fina [1]

Segmento industrial	Toneladas obtidas de cada produto	kg de subprodutos gerados / kg de produtos obtidos
Produtos básicos	de $10^4$ a $10^6$	de <1 a 5
Química fina	de $10^2$ a $10^4$	de 5 a < 50
Produtos farmacêuticos	de 10 a $10^3$	de 25 a < 100

A atividade ou rapidez (quantidade de produtos formados por unidade de tempo, em função da quantidade do catalisador), a seletividade (capacidade de formar um produto específico) e a estabilidade (a quantidade de produtos obtidos na presença do catalisador até a sua desativação) são propriedades importantes dos catalisadores. Uma das maneiras de representar a eficiência de um catalisador é através do número de rotações (*turnover number* – TON) que expressa o número total de moles de produtos obtidos durante o processo por mol de catalisador utilizado. A velocidade da ação catalítica pode ser expressa por frequência de rotação (*turnover frequency* – TOF), que é definida como a quantidade de moles de produto formado por unidade de tempo dividida pela quantidade de moles do componente ativo do catalisador. Além de acelerar uma reação química, uma substância deve promover mais do que uma

rotação (TON maior do que um) para ser considerada catalisador. Claro que um catalisador eficiente apresentará tanto um alto valor de TON quanto de TOF [1].

Deve-se mencionar também, que as reações catalíticas podem ser classificadas quanto à fase em que se encontram os reagentes e catalisadores. Nos processos catalíticos homogêneos, os catalisadores encontram-se na mesma fase dos reagentes (por exemplo, como solutos em uma mistura líquida). Nos processos heterogêneos o catalisador (geralmente, em fase sólida) e os reagentes (geralmente, em fase líquida ou gasosa) encontram-se em fases diferentes. No caso da catálise heterogênea, a reação catalítica ocorre na interface. Também se deve entender que um catalisador está presente no meio de reação em quantidade sub-estequiométrica e, geralmente, discreta [1].

Ambos tipos dos processos apresentam vantagens e desvantagens. Os processos homogêneos apresentam como vantagens a possibilidade de se trabalhar em condições mais suaves, serem mais ativos e seletivos. É possível, também, haver uma melhor compreensão do mecanismo de reação e das variáveis que regem o sistema, sendo possível um melhor controle para a obtenção do produto de interesse. Além disso, em meio homogêneo, todos os centros ativos do catalisador estão disponíveis para os substratos, ou seja, o catalisador é aproveitado de maneira mais completa e a dispersão do calor, em reações altamente exotérmicas, ocorre mais facilmente. Os problemas de difusão também são mais fáceis de resolver em meio homogêneo sendo possível, assim, realizar o controle cinético sobre as reações. Por outro lado, os processos catalíticos heterogêneos apresentam como principal vantagem a fácil separação e recuperação do catalisador a partir do meio de reação, sendo um fator muito atrativo para os setores industriais.

Para esse século, um dos maiores desafios da indústria química consiste na realização da “química verde”, ou seja, devem ser empregadas rotas de produção que tenham baixo impacto ambiental. Nesse contexto, a catálise com suas várias

vantagens pode oferecer para a indústria processos ambientalmente corretos que ocorrem com excelente economia atômica em condições suaves de reação.

## 1.2. Química Fina

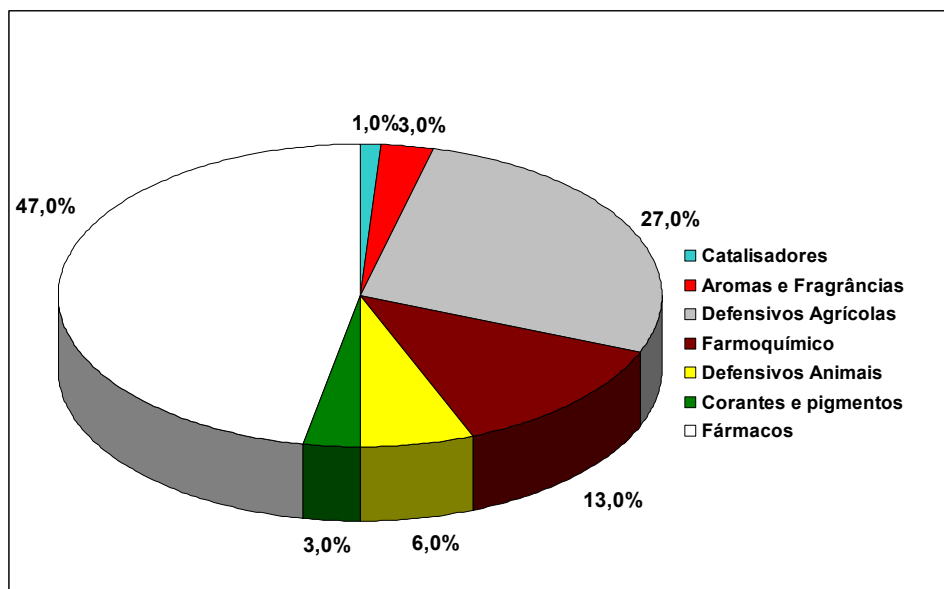
Os produtos químicos sintetizados industrialmente são divididos em três grupos, de acordo com a complexidade das operações e o grau de sofisticação necessária para sua produção [4]: comodites, substâncias básicas para a indústria em geral produzidas em larga escala e vendidas a preços baixos; especialidades químicas, produtos produzidos em baixa escala para uma aplicação muito específica, comercializados a preços mais elevados; e produtos de química fina que possuem um maior valor agregado, requerem várias etapas para sua produção tendo elevado conteúdo tecnológico incorporado [5].

Como exemplos de produtos de química fina temos os defensivos agrícolas, os defensivos animais, os fármacos, os catalisadores e aditivos, as fragrâncias, os flavorizantes, os intermediários de síntese, os corantes, etc.

Pelo fato da produção de produtos de química fina requerer grande número de etapas durante sua síntese, torna-se necessária a aplicação de catalisadores nessas indústrias a fim de diminuir, ou até mesmo eliminar, a formação de substâncias indesejadas, aumentando a seletividade e diminuindo os custos do processo.

A indústria química brasileira ocupa a nona posição no *ranking* mundial, atrás apenas dos Estados Unidos, Japão, China, Alemanha, França, Coreia do Sul, Reino Unido e Itália, sendo que a química fina é o segundo principal setor na indústria química brasileira e teve o faturamento anual de 15,5 bilhões de dólares no ano de 2006. Dentro apenas do mercado brasileiro, as indústrias de aromas e fragrâncias

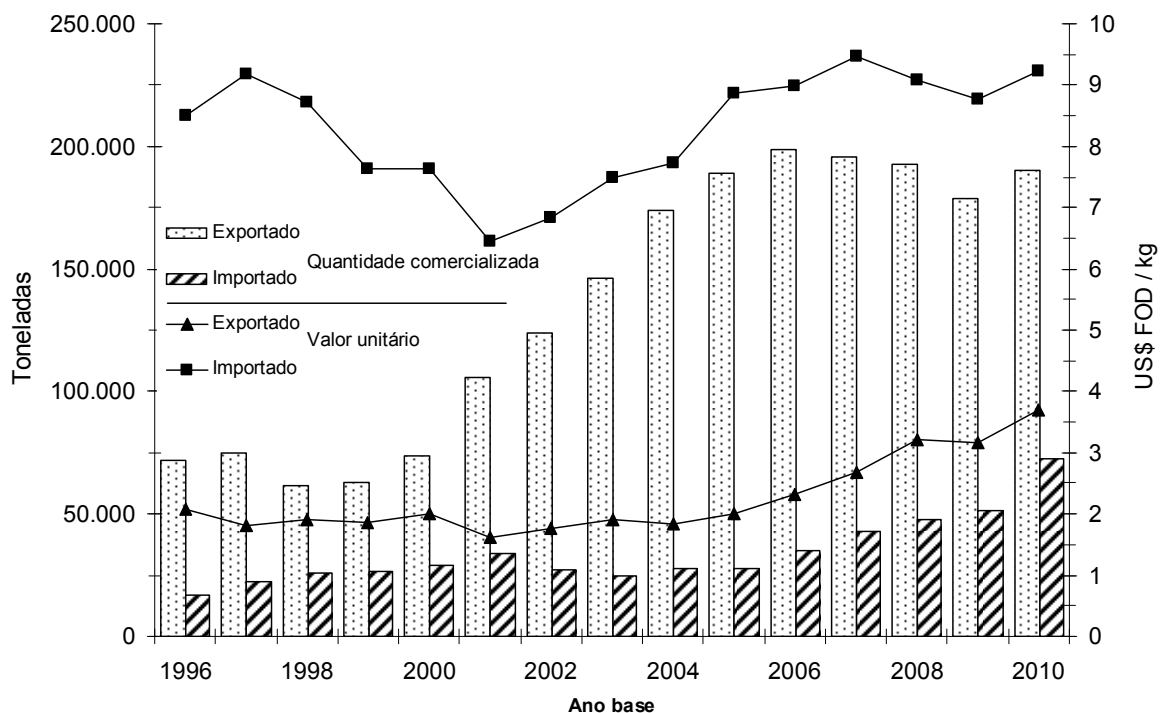
representam 3 % da indústria de química fina (Gráfico 1.1), ou seja, o sub-setor de aromas e fragrâncias tem um faturamento anual de aproximadamente 500 milhões de dólares [5,6].



**Gráfico 1.1:** Distribuição do mercado de química fina no Brasil.

O Brasil é um dos maiores exportadores de terpenos – principais componentes dos óleos essenciais – do mundo. Essas substâncias constituem um dos mais importantes grupos de matérias primas para as indústrias de perfumaria, alimentos e farmacêutica. A balança comercial brasileira, em termos de óleos essenciais, essências e perfumes, possui um superávit em termos de quantidade exportada. Entretanto, em termos de valores, ela apresenta um déficit, como mostra o Gráfico 1.2 [6]. Os dados do gráfico foram adquiridos para os produtos relativos ao código 33 da Nomenclatura Comum do Mercosul que compreende: *Óleos essenciais e resinóides; produtos de perfumaria ou de toucador preparados e preparações cosméticas.*





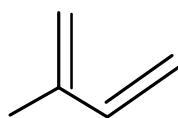
**Gráfico 1.2:** Balança comercial brasileira em termos de quantidade comercializada e valor unitário para os óleos essenciais e produtos para a indústria de fragrâncias e higiene pessoal.

A situação está se agravando por causa da valorização do real e a intensificação da concorrência internacional, vindo principalmente da China e dos EUA. Como exemplo, em 2010 o Brasil exportou 130 toneladas de limoneno – um dos monoterpenos mais vendidos no Brasil – a um preço médio de US\$ 3,09 por quilograma. Todavia, a carvona, produto da oxidação do limoneno, foi importada, também em 2010, a um preço médio de US\$ 14,37 por quilograma. Apenas em 2010, a comercialização dessas substâncias gerou para o Brasil um déficit em torno de US\$ 900.000,00 [6]. Ou seja, os países desenvolvidos importam estes óleos como matérias primas baratas e lhes agregam valor através de processos químicos como purificação, destilação, preparação de derivados, isolamento de constituintes e modificações químicas, utilizando os produtos no mercado interno e/ou exportando-os mais tarde.

A natureza química dos inúmeros componentes de óleos essenciais é relativamente limitada, mas os arranjos que podem assumir os esqueletos carbônicos e as posições variáveis de determinados grupamentos tornam incrível o número de substâncias odoríferas, cada uma delas assumindo a sua individualidade. Ou seja, a mínima mudança na estrutura carbônica de um terpeno altera o perfil característico da molécula, conferindo um aroma e sabor diferente daquela encontrada no terpeno de origem.

Nesse cenário, é fácil notar a importância para a economia brasileira em pesquisar e publicar nesse campo. Vimos que a funcionalização de terpenos é uma área estratégica para a indústria de química fina, pois esses compostos são usados como constituintes de flavorizantes e fragrâncias modernas. Além de que, essa prática agrega valor ao produto natural nacional, alguns deles abundantes e de baixo custo em regiões tropicais, colocando o Brasil em uma posição vantajosa sobre outros mercados.

A estrutura química dos terpenos foi estabelecida por Wallach [7], em 1887, a partir da proposição da chamada “regra do isopreno”. Por ela, os terpenos foram considerados como constituídos de unidades básicas de isopreno (Figura 1.2), o que corresponde a uma fórmula geral para os terpenos de  $(C_5H_8)_n$ . Essas substâncias são classificadas de acordo com o número de unidades de isopreno em seu esqueleto carbônico (Tabela 1.2).

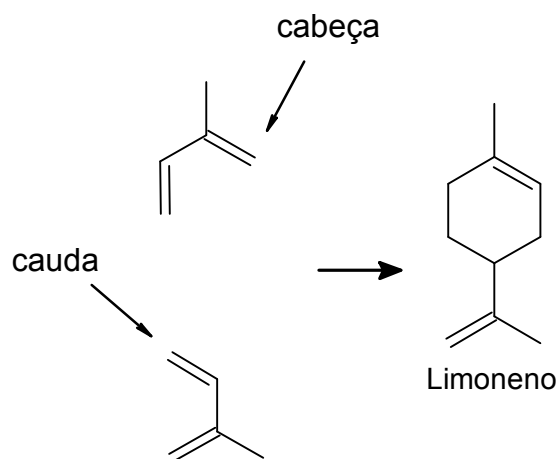


**Figura 1.2:** Fórmula estrutural do isopreno.

**Tabela 1.2:** Classificação dos terpenos

Unidades de isopreno	Átomos de carbono	Classificação
1	5	hemiterpeno
2	10	monoterpeno
3	15	sesquiterpeno
4	20	diterpeno
5	25	sesteterpeno
6	30	triterpeno
8	40	tetraterpeno
> 8	> 40	politerpeno

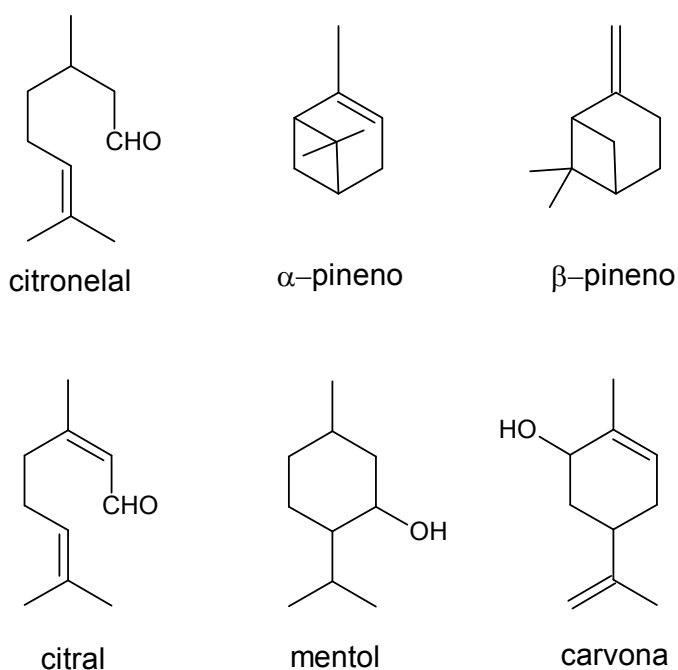
Nos monoterpenos, a combinação das moléculas de isopreno se dá normalmente via conexão cabeça-cauda. Também podem ocorrer combinações tais como cabeça-cabeça e cauda-cauda. Um exemplo da união de duas unidades de isopreno para a formação de um monoterpeno é representado na Figura 1.3 [8].

**Figura 1.3:** Formação do Limoneno.

Alguns exemplos de monoterpenos com suas origens, aplicações e estruturas estão representadas na Tabela 1.3 e Figura 1.4, respectivamente [9].

**Tabela 1.3:** Alguns monoterpenos, de onde são extraídos e aplicações

MONOTERPENO	ORIGEM	APLICAÇÃO
Citronelal	<i>Andropogon nardus</i>	Repelente de mosquitos
$\alpha$ -Pineno	Terebintina	Aroma de pinho
$\beta$ -Pineno	Terebintina	Aroma de pinho
Citral	<i>Cymbopogus citratus</i>	Aroma artificial de limão
Mentol	<i>Mentha arvensis</i>	Aromatizante refrescante
Carvona	<i>Umbeliferae</i>	Feromônio <i>Cavariella aegopodii</i>

**Figura 1.4:** Exemplos de monoterpenos.

Além das propriedades aromáticas dessa classe de substâncias, alguns delas possuem propriedades de repelir insetos, agir como bactericidas, auxiliar na polinização devido a possibilidade de agir como feromônios, etc. [9,10]. Ou seja, a ampla aplicação dos terpenos mostra a necessidade de investir dentro do setor de química fina, para que o Brasil possa deixar a posição de uma nação agroindustrial

extrativa para se tornar produtor de substâncias químicas de alto valor agregado, tornando-o auto-suficiente em um campo economicamente promissor.

## **CAPÍTULO 2:**

### **OBJETIVOS**

O objetivo geral desse trabalho foi o desenvolvimento de novos processos com potencial tecnológico para a síntese de produtos de química fina de alto valor agregado e de interesse comercial, a partir de compostos terpênicos e seus derivados, de baixo custo e disponíveis no Brasil. A melhor compreensão do efeito das variáveis que regem esse tipo de reação, assim como o entendimento dos aspectos mecanísticos do processo também foram objetivos de estudo.

Os objetivos específicos nesta dissertação foram: estudar a aplicação do heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  (PW), o mais forte HPA da série de Keggin [30], suportado em sílica (20 % PW/SiO<sub>2</sub>), como catalisador eficiente e reciclável para a isomerização do óxido de estireno em fase líquida; desenvolver a síntese simples e eficiente de várias fragrâncias altamente valiosas e/ou compostos farmacêuticos através da isomerização em fase líquida do óxido de  $\alpha$ -pineno na presença de catalisadores heterogêneos e homogêneos de cério e de estanho; e explorar a aplicação de um material magnético nanoparticulado como catalisador na oxidação aeróbica de álcoois monoterpênicos e álcoois modelos.

Assim, foram desenvolvidos vários processos catalíticos rápidos, seletivos e ambientalmente limpos para a síntese de substâncias já comercializadas a fim de substituir tecnologias atuais por mais avançadas.

**CAPÍTULO 3:**  
**PARTE EXPERIMENTAL**



### 3.1. Reagentes

Os substratos utilizados neste trabalho tais como, o óxido de estireno, o óxido de  $\alpha$ -pineno, o álcool benzílico, o 1-fenilpropanol, o álcool perílico, o isoborneol, o carveol, o nerol, o isopulegol, o mentol e o citronelol são compostos de origem comercial (Aldrich e Fluka) e foram utilizados sem tratamento prévio.

Os componentes de catalisadores, quando de origem comercial, foram utilizados sem tratamento prévio.

As amostras padrões utilizadas para testes de co-injeções e o dodecano utilizado como padrão interno foram também adquiridos comercialmente (Aldrich e Fluka) e utilizados conforme procedência.

### 3.2. Preparação e Caracterização dos Catalisadores

- **Heteropoliácidos (HPAs)**

O catalisador suportado 20 %  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (Aldrich)/ $\text{SiO}_2$  (20 % PW/ $\text{SiO}_2$ ) foi preparado e caracterizado no laboratório do Prof. Ivan Kozhevnikov, Universidade de Liverpool, Reino Unido.

Sua síntese foi realizada pela impregnação de Aerosil 300 (Degussa) com uma solução aquosa contendo o heteropoliácido, seguida da secagem a 130 °C sob pressão de 0.2-0.3 Torr por 1,5 horas como descrito na literatura [11]. A área BET do catalisador foi de 200  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e o volume dos poros 0,53  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , sendo que o tamanho médio dos poros foi 107 Å.

- **Ce e Sn**

Os catalisadores de cério e estanho incorporados na estrutura de sílica mesoporosa, 5 % Ce/SiO<sub>2</sub> e 5 % Sn/SiO<sub>2</sub>, foram preparados e caracterizados no laboratório da Prof(a). Patrícia Robles-Dutenhefner, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Os materiais sólidos foram preparados pelo método sol-gel usando tetraetoxissilano (15,1 g, TEOS, 98 %, Sigma-Aldrich) e SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ou CeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O como precursores. O sol foi obtido da mistura de SnCl<sub>2</sub> (ou CeCl<sub>3</sub>) e TEOS/etanol/água em uma razão molar de 1/3/10 com adição de HCl e HF como catalisadores. As amostras foram secas a 110 °C por 24 horas e termicamente tratadas por 2 horas a 500 °C em ar. SiO<sub>2</sub> pura utilizada em reações do tipo branco foi preparada pelo mesmo procedimento sem a adição dos dopantes, cloretos de cério ou estanho. Os dados de análise elementar e da morfologia do catalisador estão representados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Dados da análise elementar e da morfologia das amostras Sn/SiO<sub>2</sub> e

Ce/SiO<sub>2</sub>

<b>Amostra</b>	<b>Teor do Metal</b> (% massa)	<b>Área superficial BET</b> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<b>Volume total dos poros</b> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	<b>Diâmetro médio dos poros</b> (nm)
Ce-SiO <sub>2</sub>	4,1	297	0,82	5,2
Sn-SiO <sub>2</sub>	4,6	366	0,56	6,7

- **Ru(OH)<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Os catalisadores magnéticos de rutênio foram sintetizados e caracterizados no laboratório da professora Liane M. Rossi, USP, São Paulo [12].

A primeira etapa da síntese foi a preparação do suporte magnético constituído de magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o qual foi revestido por sílica e então funcionalizado com grupos amino para uma melhor retenção do rutênio. O metal foi imobilizado na forma de hidróxido de rutênio a partir de soluções aquosas de  $\text{RuCl}_3$  pela precipitação com hidróxido de sódio.

As análises de microscopia caracterizaram o suporte magnético como esferas de 60 nm, do tipo core-shell, formado por um centro de magnetita recoberto com sílica. O teor de rutênio no material resultante foi determinado pela análise elementar (1,5 % p/p).

### 3.3. Testes Catalíticos

As reações conduzidas sob pressão ambiente foram realizadas em reatores de vidro com agitação magnética. As soluções contendo quantidades adequadas de solvente, substrato, padrão interno (dodecano) e catalisador foram termostatizadas para o controle da temperatura e mantidas sob agitação constante por algum tempo. As reações foram monitoradas por amostragem periódica de alíquotas analisadas por cromatografia a gás.

As reações conduzidas sob pressão supra-atmosférica foram realizadas em um reator tipo autoclave de aço inox, de 20 mL, equipado com válvula amostradora, válvula de purga, manômetro analógico e agitação magnética.

As reações em sistemas heterogêneos também foram monitoradas por cromatografia a gás (CG) pela amostragem periódica realizada após a interrupção da agitação magnética e a decantação do catalisador sólido. No caso dos catalisadores magnéticos foi utilizado um ímã para decantação. Para os sistemas heterogêneos

foram realizados testes para verificar a ocorrência ou não da lixiviação do catalisador. E ainda testes de reciclo dos catalisadores, os quais foram conduzidos após a separação do catalisador do meio de reação via centrifugação ou separação magnética com auxílio de um ímã externo (no caso em que o catalisador tinha propriedades magnéticas).

### 3.4. Acompanhamento das Reações:

Todas as reações foram monitoradas para quantificação dos produtos por cromatografia a gás (CG) pela amostragem periódica utilizando padrão interno. As curvas de calibração foram feitas utilizando os compostos autênticos ou isolados das soluções após as reações. Determinou-se assim, o fator de resposta para os substratos e produtos em relação ao padrão interno.

O balanço de massas foi baseado nas correlações entre as áreas do padrão interno e os demais constituintes do meio de reação. Conversões e seletividades foram calculadas baseando-se na quantidade de substrato convertido (a metodologia do cálculo das conversões, seletividades e rendimentos utilizando cromatografia a gás encontra-se no Anexo dessa dissertação).

Os produtos foram identificados utilizando cromatógrafo a gás através da confirmação do tempo de retenção, utilizando injeções simultâneas com amostras autênticas e/ou análise por Espectrometria de Massas. Os produtos principais foram isolados por cromatografia em coluna preparativa empacotada com sílica gel, utilizando como eluentes hexano, clorofórmio e acetato de etila em proporções variadas. Posteriormente, estes produtos foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

### 3.5. Instrumentação

- **Cromatógrafo a Gás**

Cromatógrafo Shimadzu 17A, coluna capilar Carbowax e detector de ionização de chama (FID).

Programa de utilização: Temperatura inicial: 50 °C em isoterma por 4 minutos.

Rampa de aquecimento: 10 °C por minuto.

Temperatura final: 220 °C por 5 minutos.

Temperatura do injetor: 250 °C.

Temperatura do detector: 280 °C.

Split 1:30, gás de arraste H<sub>2</sub>.

- **Cromatógrafo a Gás Acoplado a Espectrometria de Massas:**

Equipamento Hewlett-Packard MSD 5890/Série II, operando no modo impacto eletrônico a 70 eV.

Programa de utilização: Temperatura inicial: 90 °C em isoterma por 2 minutos.

Rampa de aquecimento: 10 °C por minuto.

Temperatura final: 220 °C por 5 minutos.

Temperatura do injetor: 200 °C.

Temperatura do detector: 220 °C.

Split 1:100, gás de arraste He.

- **Ressonância Magnética Nuclear:**

Espectrômetro Bruker *Avance* DRX400. Usou-se tetrametilsilano (TMS) como padrão interno e solvente CDCl<sub>3</sub>, as estruturas das substâncias analisadas foram confirmadas analisando os espectros de <sup>1</sup>H (400 MHz), <sup>13</sup>C (400 MHz), e dados dos experimentos DEPT, COSY, HMQC, HMBC e NOESY.

**CAPÍTULO 4:**  
**ISOMERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE**  
**ESTIRENO CATALISADA POR**  
**HETEROPOLIÁCIDO  $H_3PW_{12}O_{40}$**

## 4.1. Introdução

Os epóxidos são compostos utilizados como matéria-prima para síntese de vários produtos químicos de interesse comercial. A isomerização do óxido de estireno catalisada por ácidos, por exemplo, representa uma rota industrial para a obtenção do fenilacetaldéido, que tem aplicação em vários segmentos da indústria química, por exemplo na produção de medicamentos, perfumes, edulcorantes artificiais e produtos químicos agrícolas tais como inseticidas, fungicidas e herbicidas [13].

O fenilacetaldéido é um dos constituintes do óleo essencial extraído da *Gochnatia polymorpha*, uma árvore de médio porte encontrada em vários estados brasileiros popularmente conhecida como Cambará [14]. Sua fragrância foi descrita como floral forte, doce e mel e esse composto foi descrito como apresentando aroma de jacinto e lilás, em mel de “heather” (heather honeys) sendo empregado na formulação de aroma artificial de mel [15].

De um modo em geral, o anel de três membros altamente tensionado nas moléculas dos epóxidos as tornam extremamente reativas, uma vez que, ataques nucleofílicos acarretam na abertura desse anel. Essas reações geralmente apresentam baixa seletividade uma vez que elas fornecem uma mistura de produtos sendo eles álcoois, dióis, aldeídos, cetonas, etc., também sendo possível a ocorrência de reações paralelas como à polimerização do substrato.

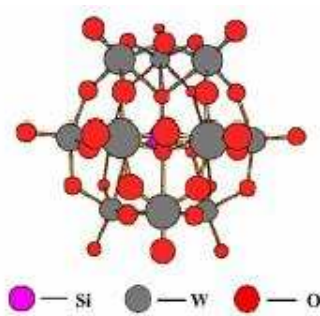
A transformação seletiva dos epóxidos em aldeídos é uma reação particularmente problemática, pois o aldeído formado pode vir a sofrer reações aldólicas. Além disso, a formação de moléculas com alto ponto de ebulição nesse sistema frequentemente prejudica o desempenho do catalisador ocasionando sua desativação devido a deposição dessas moléculas sobre sua superfície.

Sendo um problema difícil em escala industrial [13], a isomerização do óxido de estireno em fenilacetaldéido foi investigada por diversos grupos de pesquisadores. Vários materiais sólidos, tais como silicatos [16,17], zeólitas [17-23], resinas

perfluoradas [24], e misturas de óxidos metálicos [25], além de sistemas homogêneos envolvendo complexos metálicos [26,27] foram utilizados como catalisadores nessa reação. Entretanto, na maioria desses trabalhos a reação acontece de maneira demorada e/ou requerem uma elevada razão entre catalisador e substrato a fim de se obter bons rendimentos. Embora haja avanços importantes nesse campo, o desenvolvimento de rotas catalíticas favoráveis ao meio ambiente para a obtenção do fenilacetaldeído a partir do óxido de estireno permanece como um desafio à química fina.

Uma alternativa proposta para esse sistema foi a utilização dos chamados heteropoliácidos (HPAs), que são ácidos que incorporam ânions polioxometalatos (chamados de heteropoliânions). Apesar de serem conhecidos mais de cem tipos de HPAs com diferentes composições e estruturas, tais como: HPAs de Anderson, de Dawson, de Lindqvist, etc. [28], a classe de heteropoliácidos que possui maior importância para a catálise são os da série de Keggin. Os HPAs dessa série possuem um procedimento de síntese mais simples, propriedades físico-químicas bem definidas, estruturas mais conhecidas e são termicamente mais estáveis [29-31]. A fórmula geral do heteropoliânion da série de Keggin é  $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ , onde X é o átomo central ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ , etc), x é o estado de oxidação dele e M é outro metal ( $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $V^{5+}$ , etc). Heteropoliácidos da série de Keggin, como por exemplo, o  $H_3PW_{12}O_{40}$  e o  $H_3SiW_{12}O_{40}$  contêm heteropoliânions com estruturas formadas pelo tetraedro central ( $PO_4$ ) cercado por 12 octaedros ( $WO_6$  ou  $MoO_6$ ) que compartilham os oxigênios como representado na Figura 4.1 [32].





**Figura 4.1:** Estrutura de Keggin do ânion  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

Eles são ácidos de Brønsted mais fortes do que os ácidos convencionais, tais como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ , conforme os valores de  $\text{pK}_a$ 's descritos na Tabela 4.1 [29,30], resinas de troca iônica, óxidos mistos, zeólitas, etc. A utilização dos HPAs também minimiza reações paralelas, como a sulfonação e a cloração frequentemente observadas na presença de catalisadores ácidos minerais.

**Tabela 4.1:** Constantes de dissociação dos heteropoliácidos a 25 °C em ácido acético e acetona.

Ácido	$\text{CH}_3\text{COOH}$		$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	
	$\text{pK}_{a1}$	$\text{pK}_{a1}$	$\text{pK}_{a2}$	$\text{pK}_{a3}$
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	4,70	1,60	3,00	4,00
$\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{41}$	4,87	2,00	3,60	5,30
$\text{HClO}_4$	4,87	-	-	-
$\text{HBr}$	5,60	-	-	-
$\text{H}_2\text{SO}_4$	7,00	6,60	-	-
$\text{HCl}$	8,40	4,30	-	-

Além disso, os heteropoliácidos (HPAs) possuem elevada estabilidade térmica, são compostos não voláteis, não são corrosivos e trabalham em condições mais brandas se comparados aos catalisadores convencionais. O que na maior parte das vezes, resulta em processos com alta atividade e seletividade, e, portanto mais puros e limpos. Eles são solúveis em água e em solventes orgânicos polares, tais como

álcoois, éteres, cetonas e ácidos carboxílicos de baixa massa molar. Entretanto, pouco solúveis em solventes orgânicos com polaridade menor e insolúveis em hidrocarbonetos. Isso oferece a oportunidade de realização das reações em fase líquida com fácil recuperação do catalisador [30].

Convém destacar, também, que a catálise por heteropoliácido é uma rota promissora para a funcionalização catalítica dos terpenos e seus derivados, e nosso grupo de pesquisa tem demonstrando a versatilidade dos HPAs como catalisadores amplamente atrativos em vários processos, dentre os quais destaca-se a isomerização de vários compostos [33-37] incluindo o óxido de  $\alpha$ -pineno [34,37].

## 4.2. Objetivos

Nessa parte do trabalho, desenvolveu-se a aplicação do heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  (PW), o mais forte HPA da série de Keggin [30], suportado em sílica (20 % PW/SiO<sub>2</sub>), como catalisador eficiente e reciclável para a isomerização do óxido de estireno em fase líquida. Foi realizada, ainda, a otimização das variáveis de reação tais como, temperatura, quantidade de substrato e de catalisador.

## 4.3. Parte experimental

O heteropoliácido não é solúvel em hidrocarbonetos [29,30], portanto, em soluções de ciclo-hexano foi possível utilizar o heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  (PW) suportado em sílica (20 % PW/SiO<sub>2</sub>). As reações foram realizadas em um reator de

vidro equipado com um agitador magnético e mantidas nas temperaturas entre 15-70 °C. Em uma reação típica, uma mistura do óxido de estireno (0,07-0,15 M), do dodecano (0,10 M como padrão interno) e do 20 %PW/SiO<sub>2</sub> (0,006 – 0,080 % em peso do catalisador) foi adicionada a 20 mL de ciclo-hexano.

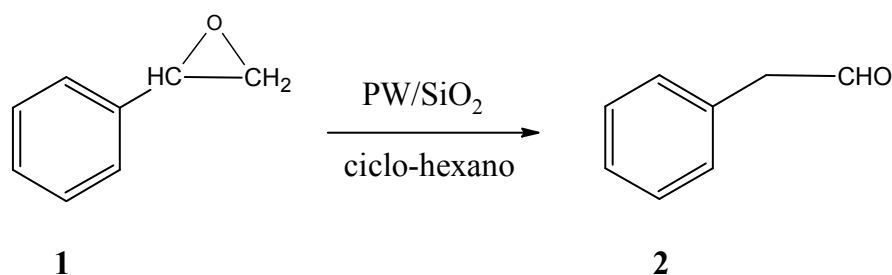
Em intervalos de tempo apropriados, a agitação foi interrompida e depois da decantação do catalisador alíquotas foram retiradas e analisadas por cromatografia gasosa (CG).

O balanço de massa foi realizado baseando-se no substrato convertido. A diferença entre o substrato convertido e os produtos formados, foi atribuída à formação de oligômeros, não detectáveis por CG.

A identificação do fenilacetaldéido foi realizada através de espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa (Espectrômetro Shimadzu QP2010-PLUS, operando no modo de impacto eletrônico a 70 eV) e confirmação do tempo de retenção utilizando-se amostra autêntica.

#### 4.4. Resultados e discussão

Descobriu-se que o óxido de estireno (**1**) na presença do PW sofre a transformação em fenilacetaldéido (**2**), como mostra a Figura 4.2.



**Figura 4.2:** Isomerização do óxido de estireno em meio ácido.

Os resultados da isomerização do óxido de estireno (**1**) utilizando-se 20 % PW/SiO<sub>2</sub> em ciclo-hexano como solvente estão apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Isomerização do óxido de estireno (1) em fenilacetaldéido (2) catalisada por 20 % H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>a</sup>

Exp	[1] (M)	Catalisador (x10 <sup>-2</sup> %p/p)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade para <b>2</b> (%)	TON <sup>b</sup>
1	0,15	Nenhum	25	4	0	0	-
2	0,15	8,0	25	0,5	98	50	3310
3	0,15	2,5	25	1	98	50	10 594
4	0,07	8,0	25	0,5	97	58	1530
5	0,07	2,5	25	1	99	59	5000
6	0,15	2,5	15	2	85	36	9188
7	0,07	2,5	15	3	95	37	4793
8	0,07	8,0	15	2	95	34	1500
9	0,07	0,6	25	1	39	60	
				2	63	50	
10	0,07	0,6	40	0,5	42	92	
				1,5	62	75	
11	0,07	0,6	60	1	60	91	
				3	83	85	16 750
12	0,07	0,6	70	0,5	60	88	
				2	80	87	16 144
13	0,07	1,2	60	2	96	75	9686
14	0,07	1,8	60	1,5	95	75	6390
15	0,07	1,2	70	1	92	74	9283
16 <sup>c</sup>	0,07	0,6	60	1,5	97	95	19 575

<sup>a</sup> Solvente – ciclo-hexano

<sup>b</sup> *turnover number*: número de moléculas do substrato convertida por mol de PW.

<sup>c</sup> O substrato foi dividido em duas porções iguais: a primeira no começo da reação e a segunda 30 minutos depois, quando a primeira porção foi consumida quase que completamente.

Na ausência de catalisador não foi observada conversão significativa do substrato em 4 horas de reação à temperatura de 25 °C (Tabela 4.2, exp 1). Por outro lado, a utilização do catalisador PW/SiO<sub>2</sub> forneceu excelentes resultados em termos de velocidade e seletividade em condições brandas de reação. Por exemplo, com apenas 0,08 % em massa do catalisador PW/SiO<sub>2</sub> houve uma conversão quase que completa de todo o óxido de estireno (**1**) a 25 °C e em apenas 30 minutos, resultando na formação exclusiva de um produto detectado por CG e identificado como o fenilacetaldéido (**2**) (Tabela 4.2, exp.2). Esse resultado corresponde a um número de rotação (TON – *turnover number*) por um mol de PW igual a 3310 e uma frequência de rotação (TOF – *turnover frequency*) por mol de PW igual a 110 min<sup>-1</sup>. O TON representa o número total de mols do substrato convertido por cada mol de catalisador utilizado, enquanto que a TOF representa o número de mols do substrato convertido por cada mol de PW por unidade de tempo. Deve-se mencionar que a eficiência real do catalisador é muito maior, porque grandes partes dos sítios ácidos ficaram aprisionadas dentro da estrutura da sílica durante o processo de síntese do catalisador, não tendo contato com o meio reacional, e apenas uma parcela tornou-se acessível. Entretanto, a seletividade para o fenilacetaldéido foi de apenas 50 %, sendo que o restante foi atribuído a oligômeros que não foram detectados pelo CG.

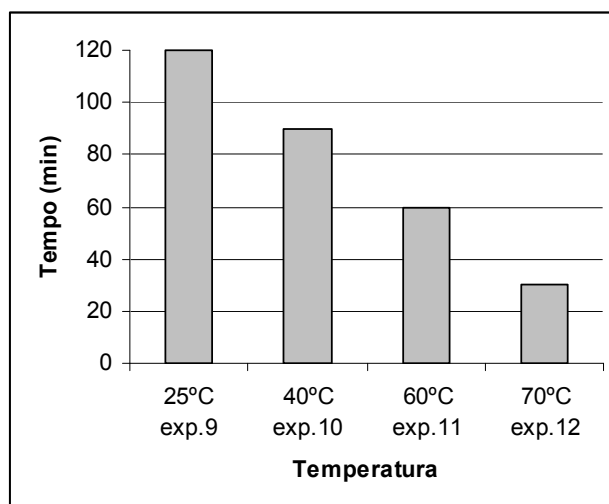
Como a alta atividade do catalisador não foi suficiente para garantir um alto rendimento do processo, esforços foram direcionados a fim de reduzir a oligomerização do substrato e promover um maior rendimento para o aldeído através da escolha de condições especiais de reação. Diminuindo a quantidade de catalisador para 0,025 % em massa, obtendo um TON maior que 10000, notou-se que não foi o suficiente para obtenção de uma melhor seletividade (Tabela 4.2, exp. 3). A reação foi quase que completamente finalizada em 1 hora. Contudo, a metade do substrato novamente transformou em produtos com elevado ponto de ebulição. Por outro lado, comparando os experimento 2 vs 4 e 3 vs 5, nota-se que com a diminuição da concentração inicial do substrato a seletividade para **2** aproximou-se de 60 %. Esse

comportamento pode ser explicado pela elevada tendência do substrato em sofrer oligomerização ao invés de se isomerizar para o produto desejado decorrente da isomerização do óxido de estireno.

As reações estudadas eram muito rápidas para ser monitoradas por GC a baixas conversões, e avaliando-se as conversões maiores do que 60 % não foram observados mudanças significativas no curso desses experimentos, ao menos após a conversão de 60 % do substrato.

Visando um melhor monitoramento da reação realizou-se experimentos a temperaturas menores e, como já esperado, a 15 °C a reação ficou muito lenta, além disso a seletividade para o fenilacetaldeído diminuiu para 35 % no final da reação (comparar exp. 6 e 3, exp. 5 e 7, exp. 4 e 8). Esse resultado foi um indicativo de que a energia de ativação para a reação de isomerização do substrato parece ser mais elevada do que para a oligomerização. Assim, esse sistema foi estudado em temperaturas elevadas, e a fim de acompanhar a reação, tentamos primeiramente diminuir a quantidade de catalisador para 0,006 % em massa, que corresponde a um TON próximo de 20000 (exp. 9). Para surpresa, o catalisador PW/SiO<sub>2</sub> mesmo em pequenas quantidades converteu o óxido quase que completamente em 5 horas com a seletividade de 50 % para o fenilacetaldeído. Então a mesma condição foi repetida a temperaturas de 40, 60 e 70 °C (Tabela 4.2, exp. 10-12). Embora as alíquotas dessas reações tivessem sido analisadas em intervalos de 15-30 minutos, apenas alguns dados foram incluídos na Tabela 4.2. Os intervalos foram escolhidos a fim de permitir a comparação dos da seletividade em reações diferentes para, aproximadamente, os mesmos valores de conversões. Pode-se observar que a velocidade da reação aumentou significativamente com a temperatura. Por exemplo, para se alcançar uma conversão de 60 % foram necessários 120 minutos em 25 °C (exp. 9), 90 minutos em 40 °C (exp. 10), 30 minutos em 60 °C (exp. 11) e menos que 30 minutos em 70 °C (exp. 12) como mostra o Gráfico 4.1. Entretanto, o resultado mais encorajador foi de uma melhoria notável na seletividade, que aumentou de 50 % em 25 °C para 75 % em

40 °C e de aproximadamente 90 % em 60 e 70 °C (resultados analisados para 60 % de conversão). A seletividade diminui gradualmente com o tempo; no entanto, para as mais altas temperaturas as reações continuaram mostrando 85 % de seletividade para uma conversão de 80 % do substrato (Tabela 4.2, exp 11 e 12).



**Gráfico 4.1:** Influência da temperatura no tempo necessário para se obter uma conversão de 60 %.

Deve-se mencionar que nos experimentos 9, 10, 11 e 12, nas quais foram utilizadas pequenas quantidades de catalisador, a reação ficou estagnada após conversões próximas de 80 % e poderia ser completada somente após adição de uma nova quantidade de catalisador. Uma razão plausível para a explicação desse fato pode ter sido a desativação do catalisador devido a um depósito de uma goma polimérica formada a partir do óxido de estireno. Usando quantidades maiores de catalisador (exp. 13-15), uma conversão quase que completa pode ser alcançada; entretanto, a seletividade diminui para 75 %.

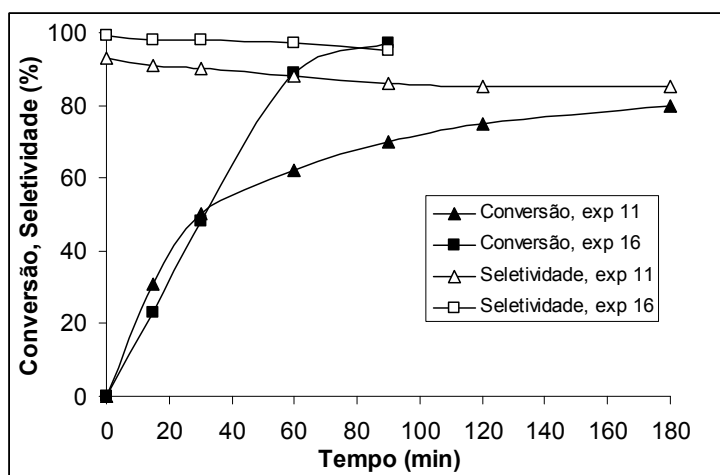
A fim de controlar a polimerização, o substrato foi adicionado em porções ao longo da reação. No experimento 16, uma metade da porção inicial do substrato foi adicionada e a segunda porção foi acrescentada após 30 minutos de reação quando a

primeira parcela tinha sido quase que completamente consumida. Com isso, uma seletividade excelente foi obtida para uma conversão quase que completa, marcando as condições do experimento 16 com sendo a melhor obtida até agora com relação ao rendimento da reação. É importante destacar que a pequena quantidade de catalisador PW/SiO<sub>2</sub> utilizada nesse experimento ocasionou em um número de rotação (TON) próximo de 20000 e uma frequência de rotação igual a 200 min<sup>-1</sup>.

Vale ressaltar que o sistema necessita de uma razão em massa (catalisador/substrato) muito baixa. Para o nosso sistema essa taxa está em 1:150, enquanto que a maioria dos catalisadores sólidos ácidos encontrados na literatura necessitam de uma taxa muito maior, por exemplo 1:0,6 ou 1:7,5 para zeólitas [7,9.]

As curvas cinéticas para os experimentos 11 e 16 realizados a 60 °C são mostradas no Gráfico 4.2 para ilustrar a vantagem de manter a baixa concentração para o substrato durante a reação. Importante é que quase 100 % de seletividade foi obtida para mais de 90 % de conversão no experimento 16, com a seletividade diminuída para 95 % apenas no final da reação. Assim, a formação dos polímeros foi reduzida significativamente, beneficiando a estabilidade do catalisador. A velocidade da conversão do substrato durante a segunda metade da reação, por exemplo, após 50 % de conversão, foi muito maior no experimento em que se dividiram as porções (Gráfico 4.2).

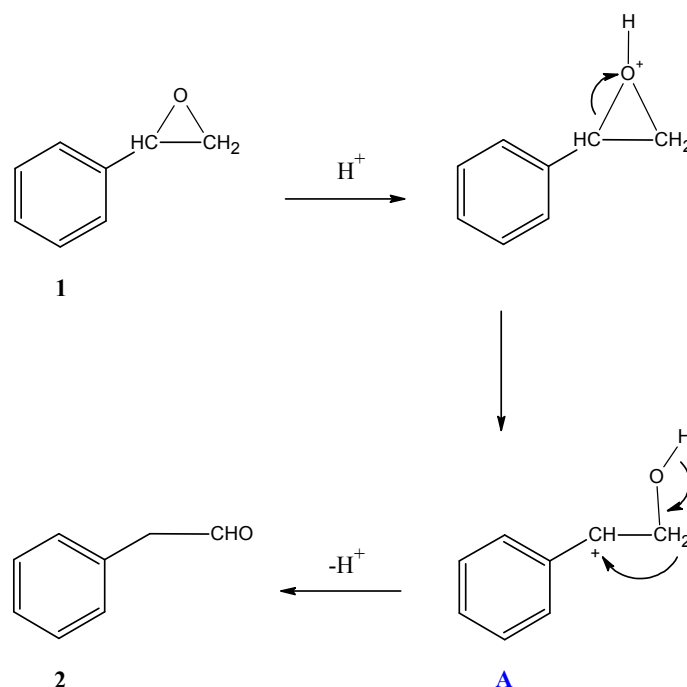




**Gráfico 4.2:** Isomerização do óxido de estireno em fenilacetaldeído em PW/SiO<sub>2</sub>.

Ambos os experimentos foram realizados nas mesmas condições com a diferença de que no experimento 16 a quantidade de substrato foi dividida em duas porções iguais.

A transformação via catálise ácida do óxido de estireno ocorre, provavelmente, via um mecanismo no qual há formação de carbocátion e o deslocamento do átomo de hidrogênio (Figura 4.3).



**Figura 4.3:** Proposta de mecanismo para a transformação do óxido de estireno catalisada por ácidos.

A protonação do átomo de oxigênio do substrato induz a abertura do anel epóxido, de modo que a seletividade da reação depende do sentido da clivagem do anel. O grupo aril é o responsável pela estabilização da carga positiva no carbono alfa e favorece a formação do  $\alpha$ -carbocátion **A**, o qual após a perda do próton e migração do hidrogênio leva ao fenilacetaldeído.

Pelo fato do heteropoliácido ser insolúvel em solventes apolares, não é esperada uma lixiviação do catalisador no meio reacional, ou seja, não há contribuição da catálise homogênea nesse sistema. Para provar isso, o catalisador foi removido do meio reacional por centrifugação após o sistema ter alcançado a completa conversão e uma nova porção do substrato foi adicionada ao sobrenadante. Nenhuma atividade foi observada nessa segunda parte do experimento, o que indicou que o PW não se despreendeu da sílica no meio reacional sob as condições usadas.

A princípio, como realizado em trabalhos anteriores [33-36], o PW/SiO<sub>2</sub> pode ser filtrado ou centrifugado do meio de reação, lavado com hexano para retirar os oligômeros depositados na superfície do catalisador e reutilizado. Entretanto, o catalisador separado após a reação não foi reutilizado porque os experimentos foram executados em uma pequena escala e em cada experimento eram utilizados uma pequena quantidade de catalisador (1 – 2 mg). Além disso, deve-se considerar as perdas do material durante a purificação com hexano e que, para a completa remoção dos oligômeros, são necessários três ciclos de lavagens para que o catalisador fique em condições de uso.

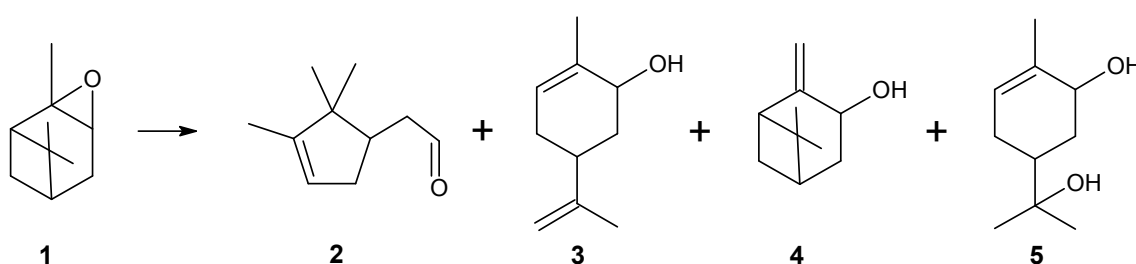
## 4.5. Conclusões

Demonstrou-se que o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  pode ser utilizado como um catalisador sólido eficiente e ambientalmente correto na isomerização em fase líquida do óxido de estireno ao fenilacetaldéido, um composto industrialmente importante. O  $\text{PW}/\text{SiO}_2$  possui um fácil procedimento de síntese e uma alta atividade e seletividade. Deste modo, a utilização de pequenas quantidades de catalisador possibilitou alcançar elevados valores de número de rotação (aproximadamente 20000). O  $\text{PW}/\text{SiO}_2$  não sofre lixiviação nas condições estudadas e pode ser facilmente reutilizado, a princípio, sem perda da seletividade e atividade. Para tanto, basta adicionar ao meio de reação uma nova porção do substrato. Além disso, concluiu-se que, devido a forte tendência do óxido de estireno sofrer polimerização em meio ácido, não foi possível trabalhar em sistemas livres de solvente.

**CAPITULO 5:**  
**ISOMERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE  $\alpha$ -**  
**PINENO CATALISADA POR**  
**ÁCIDOS DE LEWIS**

## 5.1. Introdução

Compostos terpênicos, em geral, são matérias-primas renováveis importantes para a indústria de aromas e fragrâncias. Seus derivados oxigenados usualmente mostram interessantes propriedades organolépticas e formam um dos mais importantes grupos de ingredientes de fragrâncias [1].  $\alpha$ -Pineno, o principal constituinte do óleo de Terebentina extraído de coníferas, é uma valiosa substância utilizada na produção de substituintes sintéticos de aromas naturais. Epoxidação do  $\alpha$ -pineno produz óxido de  $\alpha$ -pineno (**1**), que pode ser convertido via catálise ácida em vários produtos de estimado valor para a indústria de fragrâncias como: o aldeído canfolênico (**2**), o *trans*-carveol (**3**), o *trans*-pinocarveol (**4**) e o *trans*-sobrerol (**5**) (Figura 5.1).



**Figura 5.1:** Alguns produtos da isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno.

O óxido de  $\alpha$ -pineno é altamente reativo na presença de ácido formando uma grande variedade de produtos. Isso faz com que a obtenção de um produto específico com alta seletividade se torne difícil. Mais de 200 produtos foram obtidos em temperaturas superiores a 100 °C [42] a partir do óxido de  $\alpha$ -pineno. Por isso, o desenvolvimento de um processo seletivo de síntese de um composto específico a partir de **1** é uma tarefa muito desafiadora. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura tem tido como foco a obtenção apenas do aldeído canfolênico que é utilizado na fabricação de fragrâncias de sândalo conhecidas como Sandalore (Givaudan),

Bacdanol (IFF), Brahmanol (Dragoco), Polysantol (Firmenich) [38]. Aldeído canfolênico pode ser obtido do óxido de  $\alpha$ -pineno com seletividade suficiente para uso prático [39-41], enquanto que os outros isômeros geralmente aparecem como produtos minoritários com seletividades menores do que 25 %.

De um modo geral, aceita-se que a formação do aldeído canfolênico é favorecida na presença de sítios ácidos de Lewis enquanto que sítios ácidos de Brønsted favorecem a formação de uma mistura de outros isômeros como o *trans*-carveol, o *trans*-sobrerol e *p*-cimeno [42-45].

Recentemente, no nosso grupo de pesquisa, estudou-se a aplicação do heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  (PW) na isomerização em fase líquida do óxido de  $\alpha$ -pineno em vários solventes [34,37]. Um efeito notável da polaridade e basicidade dos solventes sobre a quimiosseletividade desta reação foi encontrado, o que permitiu a síntese seletiva de fragrâncias valiosas. Em um solvente apolar, ciclo-hexano, 70 % de seletividade para o aldeído canfolênico foi obtido em um catalisador PW heterogêneo, com um rendimento combinado para aldeído canfolênico e *trans*-carveol próximo do quantitativo. Por outro lado, a utilização de solventes polares permitiu a troca do caminho da reação para a formação de compostos com um esqueleto *para*-mentênico, em particular, *trans*-carveol e *trans*-sobrerol. Solventes polares básicos, como o dimetilacetamida, favoreceram a formação do *trans*-carveol, enquanto que um solvente polar e pouco básico, como a acetona, promoveu a formação do *trans*-sobrerol [37].

O maior rendimento relatado para o *trans*-carveol (45 %), um constituinte do óleo essencial *Valencia orange* utilizado como flavorizante para aditivos alimentícios [46], foi obtido utilizando como catalisador um polímero contendo grupos sulfônicos ácidos, porém em quantidades equimolares [46]. O *trans*-sobrerol, uma droga mucolítica bem conhecida, atualmente tem atraído atenção crescente devido as suas outras importantes atividades biológicas [47]. O maior rendimento relatado para o *trans*-sobrerol (30%) foi obtido por refluxo de uma solução em dicloroetano do óxido de

$\alpha$ -pineno e  $\text{TiCl}_4$  [43]. Embora se saiba que o catalisador PW promove a formação do *trans*-carveol e do *trans*-sobrerol em um rendimento próximo de 70 % cada utilizando um solvente apropriado [37], a reação necessita ser realizada sob condições homogêneas devido a alta solubilidade do PW em solventes polares. Contudo, esses resultados nos estimularam continuar a trabalhar com a isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno para o desenvolvimento de uma via catalítica heterogênea para a síntese seletiva de outros produtos que não o aldeído canfolênico, em particular, *trans*-carveol e *trans*-sobrerol.

Dentro do nosso objetivo principal que visa agregar valor em ingredientes de óleos essenciais renováveis e naturais, decidiu-se preparar peneiras moleculares mesoporosas contendo cério e estanho e utilizar esses materiais como catalisadores ácidos na isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno em solventes polares. Os catalisadores foram sintetizados via uma técnica sol-gel, que normalmente proporcionam maior estabilidade à lixiviação dos materiais do que as técnicas convencionais de impregnação, devido aos níveis mais elevados de incorporação de metal dentro da sílica.

## 5.2. Objetivos

Nessa parte do trabalho, desenvolveu-se a síntese simples e eficiente de várias fragrâncias altamente valiosas e/ou compostos farmacêuticos através da isomerização em fase líquida do óxido de  $\alpha$ -pineno na presença de catalisadores heterogêneos e homogêneos de cério e de estanho. Além disso, houve a busca da otimização dos parâmetros da reação tais como, temperatura, quantidade de substrato e catalisador.

### 5.3. Parte Experimental

As reações foram conduzidas em um reator de vidro equipado com agitador magnético a 5-140 °C. Em um experimento padrão, uma mistura do óxido de  $\alpha$ -pineno (0,228 – 1,216 g, 1,5 – 8,0 mmol, 0,15 – 0,80 M), dodecano (110  $\mu$ L, 0,5 mmol, padrão interno) e o catalisador sólido (0,01 – 0,1 g de Ce/SiO<sub>2</sub> ou Sn/SiO<sub>2</sub>) ou o cloreto do metal solúvel (5 – 20  $\mu$ mol de CeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O ou SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) em um solvente específico (5 mL) foi intensamente agitada sob atmosfera de ar na temperatura específica. Em um intervalo de tempo apropriado, alíquotas foram tiradas e analisadas por CG.

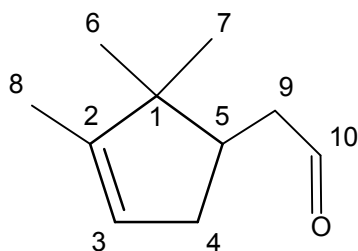
O balanço de massa foi realizado baseando-se no substrato convertido. A diferença entre o substrato convertido e os produtos formados, foi atribuída à formação de oligômeros, não detectáveis por CG.

Experimentos de reuso do catalisador foram realizados com o catalisador centrifugado após a reação. Para o estudo da lixiviação, o catalisador foi removido após o fim da reação e uma nova porção de substrato foi adicionada ao sistema deixando reagir por mais tempo.

As estruturas dos produtos **2-5** foram confirmadas por CG/MS através de comparação com amostras autênticas. Os produtos principais foram isolados por coluna cromatográfica (sílica) e identificados por Espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

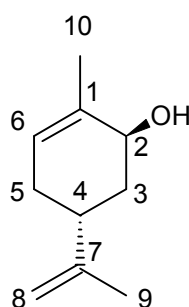
Dados espectroscópicos para o aldeído canfolênico (**2**): MS (*m/z*/rel.int.): 152/2 [M<sup>+</sup>], 108/100, 93/67, 81/10, 67/14, 53/5. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$ = 0,80 (s, 3H, C<sup>6</sup>H<sub>3</sub>); 1,01 (s, 3H, C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>); 1,62 (d-largo, 3H, C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J=2,4); 1,86-1,93 (m, 1H, C<sup>4</sup>HH); 2,27-2,35 (m, 1H, C<sup>5</sup>H); 2,36-2,42 (m, 2H, C<sup>4</sup>HH, C<sup>9</sup>HH); 5,27 (m, 1H, C<sup>3</sup>H); 9,80 (t, 1H, C<sup>10</sup>H, <sup>3</sup>J=2,2). <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$ = 12,62 (C<sup>8</sup>); 20,06 (C<sup>6</sup>); 25,66 (C<sup>7</sup>); 35,56 (C<sup>4</sup>); 44,27 (C<sup>5</sup>); 45,16 (C<sup>9</sup>); 46,97 (C<sup>1</sup>); 121,59 (C<sup>3</sup>); 148,02 (C<sup>2</sup>); 203,02 (C<sup>10</sup>).





**Figura 5.2:** Estrutura do aldeído canfolênico.

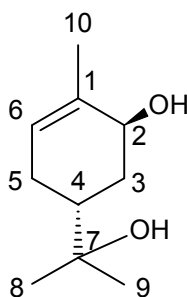
Dados espectroscópicos para o *trans*-carveol (**3**): MS ( $m/z$ /rel.int.): 152/6 [ $M^+$ ], 137/12 [ $M^+ - CH_3$ ], 119/20, 109/100, 91/23, 84/50, 83/30; 69/21, 55/30.  $^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$ = 1,75 (s, 3H,  $C^8H_3$ ); 1,81 (s, 3H,  $C^{10}H_3$ ); 1,59–1,66 (m, 1H,  $C^3HH$ ); 1,80–1,89 (m, 1H,  $C^5HH$ ); 1,92–1,96 (m, 1H,  $C^3HH$ ); 2,11–2,18 (m, 1H,  $C^5HH$ ); 2,33 (t, 1H,  $C^4H$ ,  $^3J = 12,2$ ); 4,01 (s, 3H,  $C^2H(OH)$ ); 4,73 (s, 1H,  $C^9HH$ ); 4,75 (s, 1H,  $C^9HH$ ); 5,59 ppm (dm, 1H,  $C^6H$ ,  $^3J = 5,5$ ).  $^{13}C$  RMN (100 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$ = 20,84 ( $C^8$ ); 20,92 ( $C^{10}$ ); 31,02 ( $C^5$ ); 35,26 ( $C^4$ ); 36,77 ( $C^3$ ); 68,60 ( $C^2$ ); 109,05 ( $C^9$ ); 125,39 ( $C^6$ ); 134,34 ( $C^1$ ); 149,20 ppm ( $C^7$ ).



**Figura 5.3:** Estrutura do *trans*-carveol.

Dados espectroscópicos para o *trans*-pinocarveol (**4**): MS ( $m/z$ /rel.int.): 134/27 [ $M^+ - H_2O$ ], 119/53, 109/33, 105/20, 95/20, 93/32, 92/100, 91/80, 83/78, 81/38, 79/32, 77/20, 70/92, 69/50, 67/22, 55/90, 53/20.

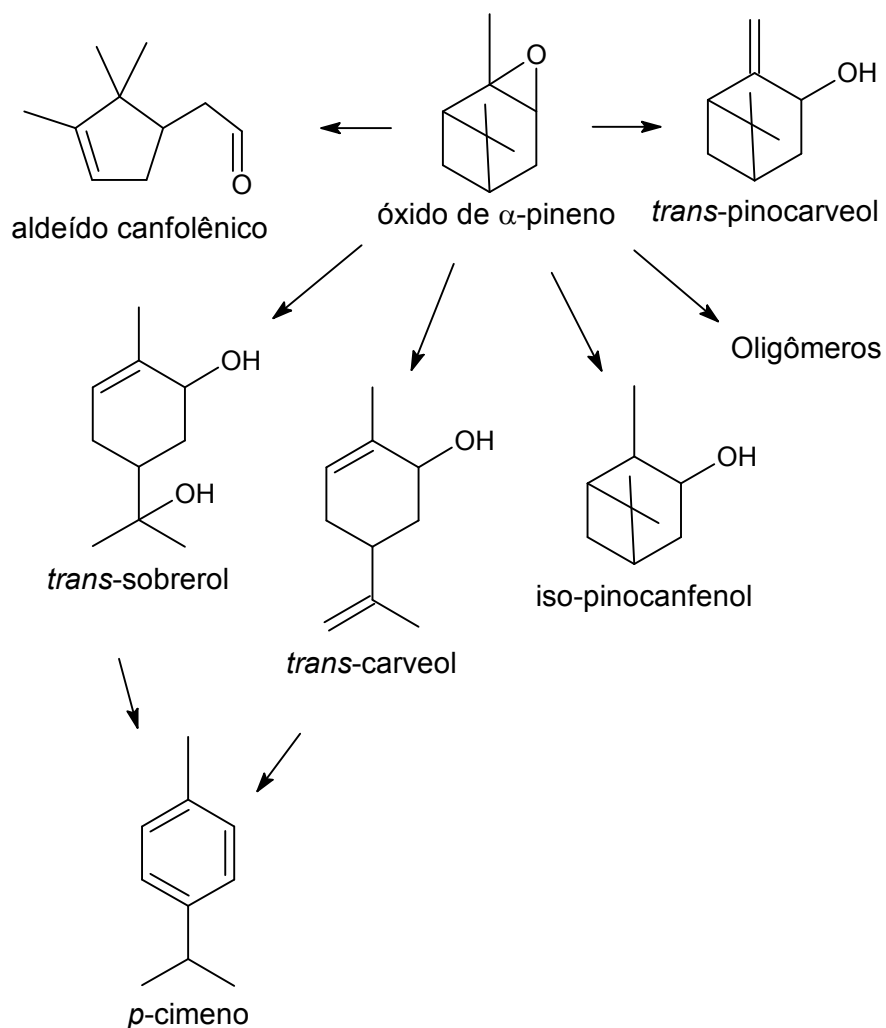
Dados espectroscópicos para o *trans*-sobrerol (**5**):  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1,08$  (s, 3H;  $\text{C}^9\text{H}_3$ ), 1,14 (s, 3H;  $\text{C}^8\text{H}_3$ ), 1,26-1,32 (m, 1H;  $\text{C}^3\text{HH}$ ), 1,62-1,68 (m, 1H;  $\text{C}^5\text{HH}$ ), 1,71 (s, 3H;  $\text{C}^{10}\text{H}_3$ ), 1,68–1,73 (m, 1H;  $\text{C}^4\text{H}$ ), 1,96–2,05 (m, 2H;  $\text{C}^3\text{HH}$  e  $\text{C}^5\text{HH}$ ), 3,96 (s-largo, 1H;  $\text{C}^2\text{H}$ ), 5,44-5,49 ppm (m, 1H;  $\text{C}^6\text{H}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 20,82$  ( $\text{C}^{10}$ ), 25,44 ( $\text{C}^9$ ), 27,38 ( $\text{C}^5$ ), 27,83 ( $\text{C}^8$ ), 32,49 ( $\text{C}^3$ ), 38,79 ( $\text{C}^4$ ), 68,43 ( $\text{C}^2$ ), 72,24 ( $\text{C}^7$ ), 125,08 ( $\text{C}^6$ ), 134,42 ( $\text{C}^1$ ).



**Figura 5.4:** Estrutura do *trans*-sobrerol.

## 5.4. Resultados e discussão

Os materiais foram testados como catalisadores ácidos heterogêneos na isomerização em fase líquida do óxido de  $\alpha$ -pineno em vários solventes. As transformações do óxido de  $\alpha$ -pineno sobre condições ácidas podem resultar em aldeído canfolênico, *trans*-carveol, *trans*-pinocarveol, *trans*-sobrerol, mostrados na Figura 5.5, bem como muitos outros produtos.



**Figura 5.5:** Possíveis transformações do óxido de  $\alpha$ -pineno catalisadas por ácidos.

Nessa parte do trabalho, esforços foram direcionados para atingir a alta seletividade de qualquer outro produto diferente do aldeído canfolênico e executar o processo sob condições heterogêneas, ou seja, na ausência de lixiviação dos componentes ativos do sólido. Como os melhores resultados na síntese do *trans*-carveol e *trans*-sobrerol, segundo a literatura, foram obtidos em dimetilacetamida (DMA) e acetona, respectivamente [37], realizou-se o estudo com o Ce/SiO<sub>2</sub> e o Sn/SiO<sub>2</sub> nesses solventes.

### 5.4.1 Isomerização do óxido de $\alpha$ -pineno em dimetilacetamida

Óxido de  $\alpha$ -pineno foi relativamente estável em DMA a 140 °C na ausência de qualquer catalisador. Em uma reação na ausência do catalisador uma conversão de apenas 2 % foi observada por 5 horas de reação (Tabela 5.1, exp 1). Entretanto, sílica pura preparada pelo mesmo procedimento que os catalisadores Ce/SiO<sub>2</sub> e Sn/SiO<sub>2</sub> promoveu a isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno a uma velocidade razoável com elevada seletividade para o *trans*-carveol. Na presença de apenas 2 % em peso da SiO<sub>2</sub> em DMA, uma conversão próxima de 100 % foi alcançada em 10 horas resultando em *trans*-carveol com 70 % de seletividade (Tabela 5.1, exp 2). É importante destacar que apenas dois produtos minoritários foram observados em quantidades detectáveis, o aldeído canfolênico (**2**) e o *trans*-pinocarveol (**4**), que também são compostos com elevado valor comercial. A seletividade combinada para os produtos **2**, **3** e **4** foi de 96 %.

A sílica contendo cério incorporado, Ce/SiO<sub>2</sub>, promoveu uma reação muito mais rápida se comparada com a sílica pura fornecendo uma distribuição similar de produtos (Tabela 5.1, comparar exp. 3 e exp. 2). Em um experimento com maior concentração de substrato, o *turnover number* (TON) alcançou o valor de 60, sendo que o *trans*-carveol foi o produto principal e o rendimento ficou próximo de 70 % no final da reação. O TON foi calculado em relação a quantidade total de cério na amostra.

**Tabela 5.1:** Isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno (1) em solução de dimetilacetamida<sup>a</sup>  
(DMA)

Exp	Catalisador	Ce ou Sn ( $\mu$ mol)	Substrato (mmol)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)			TON <sup>b</sup>
						2	3	4	
1	-	-	0,8	5	2				
2	SiO <sub>2</sub> (0.12 g)	-	0,8	3	58				
				10	95	16	70	11	
3	Ce/SiO <sub>2</sub>	40	0,8	3	98	19	72	5	20
4	Ce/SiO <sub>2</sub>	40	2,4	8	98	18	73	5	60
5 <sup>c</sup>	Ce/SiO <sub>2</sub>	40	0,8	3	52	19	69	7	30
6 <sup>d</sup>	Ce/SiO <sub>2</sub>	40	0,8	3	58	20	70	6	42
7	Sn/SiO <sub>2</sub>	40	0,8	0.5	48				20
				1.5	100	20	70	5	
8 <sup>e</sup>	Sn/SiO <sub>2</sub>	40	0,8	0.5	52				
				3	92	20	71	6	
9	CeCl <sub>3</sub>	20	0,8	2	100	17	42	36	40
10 <sup>f</sup>	CeCl <sub>3</sub>	20	0,8	4	100	16	41	38	40
11	SnCl <sub>2</sub>	20	0,8	0.5	100	16	70	10	40
12 <sup>f</sup>	SnCl <sub>2</sub>	20	0,8	1	100	15	68	12	40
13	SnCl <sub>2</sub>	20	1,5	1	100	19	62	15	80
14	SnCl <sub>2</sub>	5	1,5	1.5	100	17	65	15	300
15 <sup>g</sup>	SnCl <sub>2</sub>	5	1,5	1.5	98	17	62	17	594
			1,5	2.5	95	19	64	15	880
			1,5	4	90	18	60	19	1150

<sup>a</sup> DMA 5 mL, catalisador sólido ca. 2,0 – 2,5 %p, 140 °C. Conversão e seletividade foram determinadas por GC.

<sup>b</sup> TON – mol do substrato convertido/mol de Ce ou Sn. TON foi calculado com relação à quantidade total do metal.

<sup>c</sup> O catalisador foi reutilizado após exp 3.

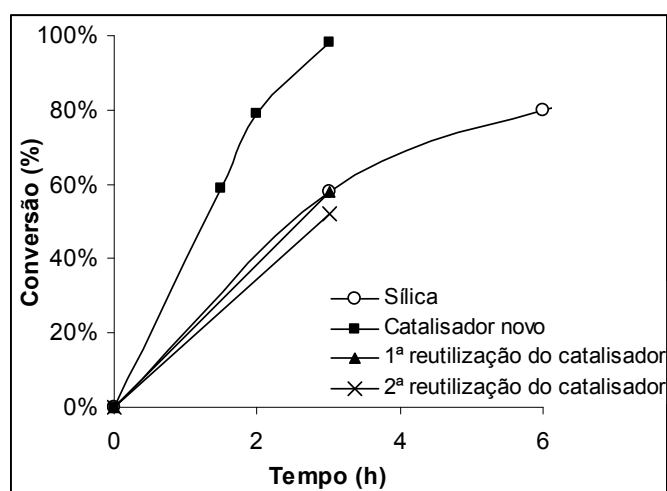
<sup>d</sup> O catalisador foi reutilizado após exp 5.

<sup>e</sup> O catalisador foi removido por filtração após 0,5 h na temperatura reacional e o filtrado foi deixado para reagir por mais tempo.

<sup>f</sup> 120 °C.

<sup>g</sup> Após exp 14, três porções novas do substrato (1.5 mmol cada) foram adicionadas, cada uma após a completa conversão da anterior. Total TON é dado.

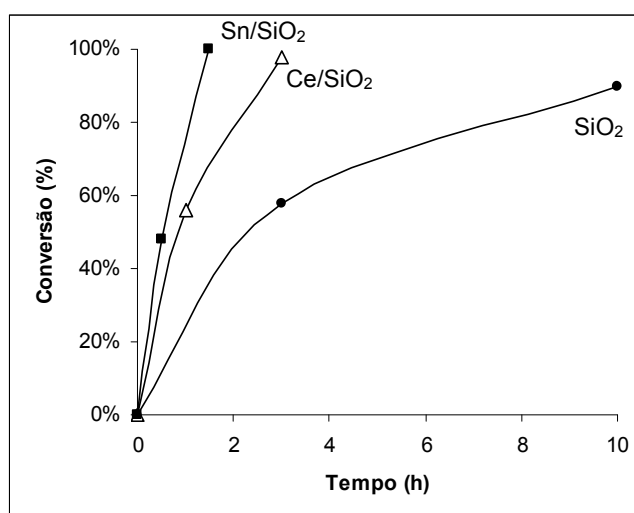
Entretanto, em um estudo posterior foi demonstrado que o processo não é somente heterogêneo e que o catalisador perde a atividade devido à lixiviação dos componentes ativos. Quando o catalisador foi removido pela filtração em uma temperatura próxima à reacional, o filtrado continuou a converter o óxido de  $\alpha$ -pineno. O catalisador Ce/SiO<sub>2</sub> recuperado da mistura reacional (após exp. 3) mostrou baixa atividade se comparado com a primeira utilização (Tabela 5.1, comparar exp. 5 com exp. 3). Embora na terceira utilização o catalisador não perdesse mais a atividade (Tabela 5.1, exp. 6), a velocidade da reação foi semelhante à obtida utilizando sílica pura como catalisador (Tabela 5.1, exp 2), como mostrado no Gráfico 5.1. Considerando que o catalisador novo resultou em uma conversão quase completa por 3 horas (exp. 3), nos experimentos feitos com o catalisador reutilizado, bem como sílica pura, apenas uma conversão em torno de 60 % foi obtida para o mesmo tempo (exp. 2, 5 e 6). Com isso, pode-se dizer que o componente ativo do catalisador Ce/SiO<sub>2</sub> é despreendido para a solução de DMA.



**Gráfico 5.1:** Ilustração da perda da atividade do catalisador devido a lixiviação dos componentes ativos. Condições das reações: ver exp.2, 3, 5 e 6, Tabela 5.1.

O material Sn/SiO<sub>2</sub> também promove a isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno só que em uma taxa bem maior do que com Ce/SiO<sub>2</sub> e muito maior do que com sílica

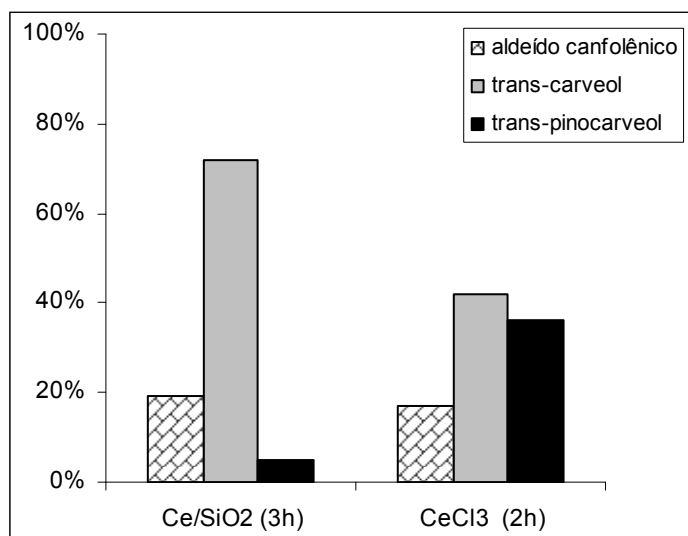
pura (Gráfico 5.2). O produto principal da reação foi também o *trans*-carveol formado com um rendimento próximo de 70 %. O rendimento combinado para o *trans*-carveol e aldeído canfolênico atingiu 91 %. Nesse sistema foram realizados experimentos a fim de estudar a lixiviação do material e esses também mostraram resultados decepcionantes. No experimento 8, que foi realizado nas mesmas condições do experimento 7, o catalisador foi removido por filtração na temperatura de reação após 0,5 h e o filtrado deixado reagir por mais tempo. Como se pode ver, a reação continuou mesmo na ausência de catalisador. Assim, tanto os materiais Ce/SiO<sub>2</sub> e Sn/SiO<sub>2</sub> não são estáveis em soluções de DMA, nas condições de reação, liberando componentes ativos para a fase líquida do sistema.



**Gráfico 5.2:** Efeito do tipo de catalisador suportado na isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno a 140°C em DMA. Condições das reações: ver exp.2, 7 e 14, Tabela 5.1.

Em um estudo posterior, foram utilizados cloretos de cério e de estanho, que são solúveis em DMA, com objetivo de desenvolver um sistema homogêneo que catalisa a isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno. Esses compostos podem representar alternativas baratas em comparação com a utilização de catalisadores PW solúveis na obtenção do *trans*-carveol a partir do óxido de  $\alpha$ -pineno. Os resultados representativos

são mostrados na Tabela 5.1. Na presença de  $\text{CeCl}_3$  (0,025 M), a reação ocorreu sem problemas, resultando em uma conversão total para 2-4 horas dependendo da temperatura da reação (Tabela 5.1, exp. 9 e 10). Entretanto, a distribuição dos produtos foi diferente da encontrada no sistema heterogêneo. *Trans*-carveol e *trans*-pinocarveol foram obtidos em quantidades aproximadamente iguais (80 % de seletividade para os dois), com o aldeído canfolênico sendo o principal subproduto (Gráfico 5.3). O sistema é sinteticamente útil, considerando um elevado rendimento combinado das três fragrâncias de elevado valor comercial (95 %), pequena taxa entre a quantidade de catalisador e substrato e possibilidade de reutilização da solução de DMA com o catalisador após a extração dos produtos com hidrocarbonetos, por exemplo, hexano. Na maioria dos sistemas relatados na literatura, o produto principal da isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno (usualmente aldeído canfolênico) é formado juntamente com inúmeros produtos secundários.



**Gráfico 5.3:** Distribuição dos produtos em sistema com catalisador suportado e solúvel. Os dados foram obtidos quando a conversão era próxima de 100 %.

Condições das reações: ver exp.3 e 9, Tabela 5.1.



A conversão do óxido de  $\alpha$ -pineno em soluções contendo  $\text{SnCl}_2$  (0,025 M) ocorreu muito mais rápido do que com  $\text{CeCl}_3$  (Tabela 5.1, comparar exp. 11 e 12 com exp. 9 e 10). A reação tem elevada seletividade para o *trans*-carveol dando um rendimento combinado com o aldeído canfolênico de 95 %. Com o objetivo de melhorar a eficiência do catalisador em termos de TON aumentou-se a concentração de substrato e, em seguida, diminuiu-se as quantidades do catalisador (Tabela 5.1, exp. 13 e 14). No experimento 14, TON de 300 por mol de Sn e 65 % de seletividade para o *trans*-carveol foram obtidos, sendo que as substâncias 2 e 4 foram formadas como produtos minoritários. Após o experimento 14, três novas porções de substrato (1,5 mmol cada) foram adicionadas sendo que cada uma após a conversão quase completa da porção anterior. Um TON total de 1150 por mol de Sn foi obtido nesse experimento, fornecendo aldeído canfolênico, *trans*-carveol e *trans*-pinocarveol com um rendimento combinado quase que quantitativo.

Assim, em solução de DMA, catalisadores de estanho e cério, bem como sílica pura, promoveram a isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno para *trans*-carveol com uma excelente seletividade, acompanhado de apenas dois produtos minoritários, sendo eles o aldeído canfolênico e o *trans*-pinocarveol, que possuem elevado valor comercial.

#### 5.4.2 Isomerização do óxido de $\alpha$ -pineno em acetona

Em um estudo posterior, testaram-se os catalisadores  $\text{Ce/SiO}_2$  e  $\text{Sn/SiO}_2$  na isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno em soluções de acetona. Os dados representativos estão mostrados na Tabela 5.2. Nesse caso, resultados obtidos foram muito mais promissores em termos de lixiviação, o que permitiu o desenvolvimento de processos verdadeiramente heterogêneos para a síntese do *trans*-sobrerol, uma substância de

elevado valor comercial. Em uma reação sem a presença de catalisador, apenas 5 % de conversão foi observada em 6 horas de reação na temperatura ambiente (Tabela 5.2, exp 1).

**Tabela 5.2:** Isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno (**1**) em solução de acetona<sup>a</sup>

Exp	Catalisador	Ce ou Sn ( $\mu$ mol)	Substrato (mmol)	T (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)			TON <sup>b</sup>
							2	3	5	
1	-	-	0,8	25	6	5				
2	SiO <sub>2</sub> (0.12 g)	-	0,8	25	3	84	19	10	69	
3	SiO <sub>2</sub> (0.12 g)	-	0,8	40	3	97	16	13	70	
4	Ce/SiO <sub>2</sub>	40	0,8	25	0,5	96	14	12	72	19
5 <sup>c</sup>	Ce/SiO <sub>2</sub>	40	0,8	25	0,5	90	17	14	69	18
6	Ce/SiO <sub>2</sub>	40	0,8	40	0,5	100	21	11	65	20
7	Ce/SiO <sub>2</sub>	40	0,8	5	1,5	100	18	10	70	20
8 <sup>d</sup>	Ce/SiO <sub>2</sub>	20	0,8	25	3	98	16	10	72	40
9	Sn/SiO <sub>2</sub>	20	0,8	25	0,25	100	17	11	70	40
10	Sn/SiO <sub>2</sub>	10	0,8	25	0,25	100	16	10	72	80
11	Sn/SiO <sub>2</sub>	10	1,6	25	1	95	17	11	72	150
12 <sup>d</sup>	Sn/SiO <sub>2</sub>	10	0,8	25	0,5	43				
					3	80	20	14	63	64
13 <sup>e</sup>	Sn/SiO <sub>2</sub>	10	0,8	25	0,25	97	17	13	70	78

<sup>a</sup> Condições: acetona 5 mL, catalisador sólido 0,5 – 3,0 %p/p. Conversão e seletividade foram determinados por CG.

<sup>b</sup> TON – mol do substrato convertido/mol de Ce ou Sn. TON foi calculado com relação à quantidade total do metal.

<sup>c</sup> Após o experimento 4, o catalisador foi removido por filtração e reutilizado.

<sup>d</sup> Água foi adicionada (1 %vol.).

<sup>e</sup> Após o experimento 10, o catalisador foi removido por filtração e reutilizado.

Na presença de sílica pura, o óxido de  $\alpha$ -pineno sofre rápida isomerização mesmo em temperatura ambiente (Tabela 5.2, exp 2). A 40 °C, conseguiu-se uma conversão quase que completa em 3 horas de reação dando *trans*-sobrerol com um rendimento maior que 70 % (Tabela 5.2, exp. 4).

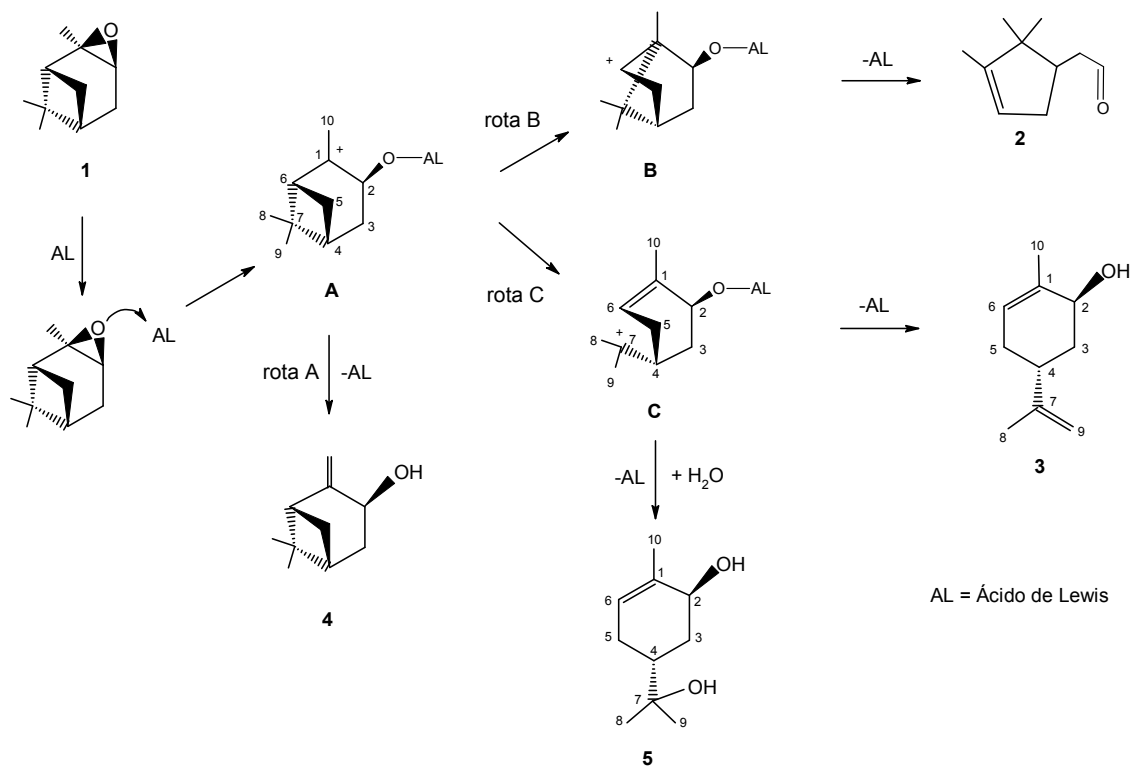
O catalisador Ce/SiO<sub>2</sub> promoveu uma reação muito mais rápida que a sílica pura fornecendo uma distribuição de produtos semelhantes (Tabela 5.2, comparar exp. 2 e 3 com exp. 4 e 6). As mesmas quantidades de catalisador sólido foram utilizadas nos experimentos 2-7 para fins de comparação. Na tentativa de mudar a seletividade da reação a temperatura do sistema foi diminuída, no entanto, não houve mudanças significativas nos caminhos da reação (Tabela 5.2, exp. 7). Então, foi adicionado 1 %v de água no sistema na tentativa de elevar o rendimento do produto principal, *trans*-sobrerol, no qual a formação requer água (Tabela 5.2, exp. 8). Nessa situação, o melhor rendimento obtido para o *trans*-sobrerol foi próximo de 72 %, muito próximo do já obtido sem a adição de água no sistema (70 %, exp. 7). Entretanto, o importante é que apenas dois produtos minoritários foram observados em quantidade detectável, o *trans*-carveol e o aldeído canfolênico, com um rendimento quase que quantitativo para os três compostos valiosos.

Na presença do catalisador Sn/SiO<sub>2</sub>, a reação foi tão rápida que a análise da primeira alíquota tirada após 15 min mostrou uma conversão completa (Tabela 5.2, exp. 9 e 10). Então, a quantidade de catalisador foi reduzida e a concentração do substrato foi elevada (Tabela 5.2, exp. 11), o que permitiu obter *trans*-sobrerol com 70 % de rendimento utilizando 0,5 %p/p de catalisador (exp. 11). Em um experimento posterior, também adicionou-se 1 % volume de água a fim de obter uma melhor seletividade para o *trans*-sobrerol (exp. 12). Entretanto, a presença de quantidade extra de água não altera a distribuição de produtos e a velocidade foi reduzida significativamente (Tabela 5.2, comparar exp. 12 com 10). Assim, água não foi adicionada ao sistema sendo suficiente apenas a água de hidratação presente no catalisador, no óxido de  $\alpha$ -pineno e na acetona para a formação do *trans*-sobrerol.

A lixiviação dos componentes dos catalisadores  $\text{Ce/SiO}_2$  e  $\text{Sn/SiO}_2$  foi verificada através de experimentos especiais. Após o experimento 4 e 10 (Tabela 5.2), o catalisador foi filtrado na temperatura reacional a fim de evitar a readsorção de íons metálicos lixiviados para o suporte. Então, o filtrado foi recarregado com uma nova quantidade de substrato e deixado reagir mais. Nenhuma conversão do óxido de  $\alpha$ -pineno foi observada, fornecendo forte evidência de que o processo é heterogêneo. Assim, como as soluções não possuíam quantidades significativas de espécies ativas, a atividade catalítica desse sistema se deve ao Ce/Sn incorporados na sílica sol-gel. Viu-se, também, que o próprio suporte tem sua contribuição no processo catalítico uma vez que a sílica também tem caráter ácido. Após a filtração, os catalisadores utilizados nos experimentos 4 e 10 foram lavados com hexano, secos e reutilizados nos experimentos 5 e 13, respectivamente. Ambos os materiais  $\text{Ce/SiO}_2$  e  $\text{Sn/SiO}_2$  apresentaram um desempenho semelhante se comparado quando utilizados pela primeira vez.

Um esquema das transformações do óxido de  $\alpha$ -pineno nos produtos **2-5** promovidas por catálise por ácidos de Lewis é apresentada na Figura 5.6. A ativação da molécula do epóxido pelos sítios ácidos induz a abertura do anel epóxi formando, inicialmente, o carbocátion **A**. Esse pode sofrer vários processos concorrentes. Primeiro, ele pode formar diretamente, sem qualquer rearranjo, *trans*-pinocarveol (**4**) por um deslocamento do hidrogênio do grupo metila C10 para o átomo de oxigênio. Além disso, o carbocátion **A** pode sofrer um rearranjo levando a formação dos íons **B** e **C** através do movimento do par de elétrons da mesma ligação  $\sigma$  entre os carbonos C6-C7. Em seguida, o íon **B** fornece aldeído canfolênico (**2**) através da clivagem da ligação C1-C2, enquanto que **C** transforma no *trans*-carveol (**3**) ao perder seu próton do grupo metila C-9. Essa última etapa pode ser realizada pelo solvente (por causa da basicidade de ambos) e/ou pelos átomos de oxigênio presente no suporte do catalisador ( $\text{SiO}_2$ ). O carbocátion **C** pode percorrer uma rota alternativa ao sofrer

ataque de uma molécula de água. Nesse caso, após a desprotonação da água há a formação do *trans*-pinocarveol (**4**).



**Figura 5.6:** Proposta de mecanismo para as transformações do óxido de  $\alpha$ -pineno catalisadas por ácido de Lewis.

Os resultados obtidos mostram que a natureza do solvente pode afetar profundamente os caminhos da reação e a composição dos produtos. Isso permite desenvolver sínteses eficientes de vários compostos a partir do óxido de  $\alpha$ -pineno com bons rendimentos mediante a escolha apropriada do solvente. Como pode ser visto na Figura 5.6, os produtos formados dependem do balanço entre a transferência de hidrogênio no cátion **A** (formação de *trans*-pinocarveol) e sua isomerização nos cátions **B** e **C**. *Trans*-pinocarveol foi formado em quantidades significativas apenas em solução de DMA, enquanto que nas soluções de acetona apenas traços desse produto foram detectados em algumas alíquotas. Ambos, DMA e acetona, são solventes altamente polares, porém DMA tem uma basicidade relativamente alta ( $pK_a \approx -0,5$

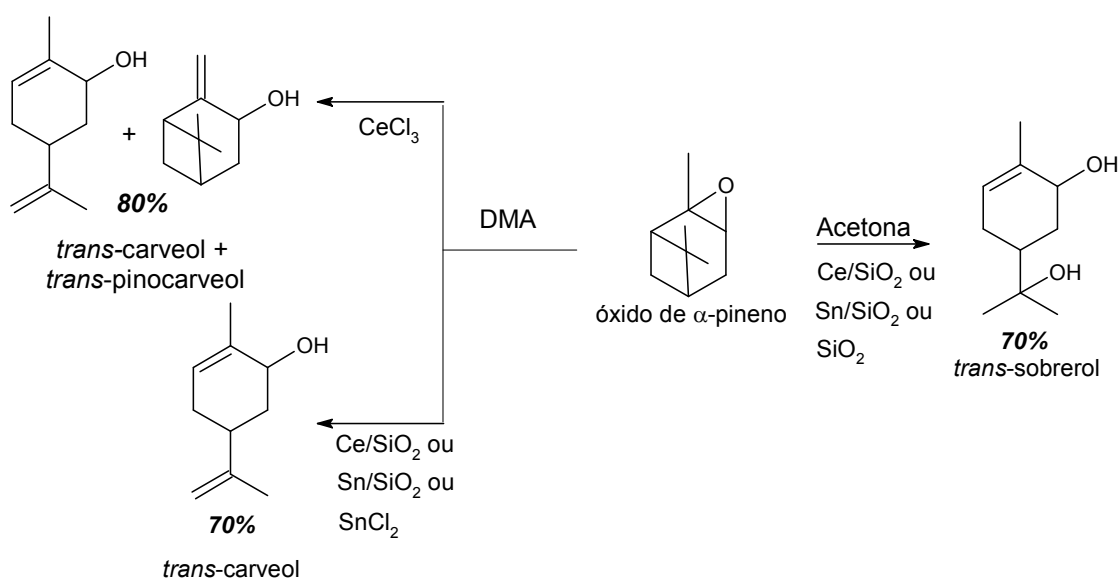
para DMA  $H^+$ ), muito maior do que a acetona ( $pK_a \approx -7$  para  $(CH_3)_2COH^+$  [48]). Portanto, parece razoável que em DMA a probabilidade de que o carbocátion **A** sofra a transferência do hidrogênio (rota A) antes da sua isomerização (rotas B e C) é maior do que em acetona. A basicidade elevada do solvente favorece ao deslocamento de próton no carbocátion **A**.

Por outro lado, a relação entre o aldeído **2** e os compostos para-mentênicos **3** e **5**, formados a partir de **1** é influenciada pelo equilíbrio entre os dois rearranjos do carbocátion **A**: entre o cátion ciclopentânico **B** (rota B) e o cátion para-mentênico **C** (rota C). O carbocátion terciário **C** deve ser termodinamicamente estável do que o carbocátion secundário **B**, portanto, a formação do aldeído **2**, proveniente da desprotonação do carbocátion **B**, deve ser cineticamente favorável. Finalmente, o carbocátion **C** pode se transformar diretamente no *trans*-carveol (**3**) ou, quando submetido a um ataque nucleofílico da água, se transformar no *trans*-sobrerol (**5**).

Em um trabalho anterior [9], descobriu-se que o aumento da basicidade e da polaridade do solvente prejudica a rota de formação do aldeído **2** (rota B), favorecendo a rota **C** para a formação de produtos **3** ou **5**. Por exemplo, em ciclo-hexano, um solvente apolar e não-básico, o produto principal da reação foi o aldeído canfolênico (**2**). A elevada capacidade do solvente polar em solvatar íons poderia resultar na estabilização do carbocátion **A**, favorecendo o rearranjo para o carbocátion terciário **C**, mais estável termodinamicamente. A distribuição dos produtos para-mentênicos **3** e **5** mostrou a dependência da basicidade do solvente e não da sua polaridade, ou seja, solventes mais básicos favorecem a desprotonação direta do carbocátion **C** levando a formação do **3**.

## 5.5. Conclusões

Utilizando como catalisadores ácidos de Lewis, foi desenvolvido nessa parte do trabalho, um processo simples para a síntese de substâncias utilizadas como fragrâncias tais como *trans*-carveol, *trans*-pinocarveol e *trans*-sobrerol, a partir do óxido de  $\alpha$ -pineno. Observou-se que, além do tipo de catalisador empregado, a natureza do solvente também influencia muito na distribuição dos produtos sendo possível exercer um controle da seletividade da reação, conforme apresentado na Figura 5.7.



**Figura 5.7:** Síntese das distribuições dos produtos em diferentes condições como o tipo de catalisador e solvente empregado.

Os catalisadores  $\text{Ce/SiO}_2$  e  $\text{Sn/SiO}_2$  perderam para a solução de DMA sítios ativos durante a reação, o que levou a diminuição da atividade do catalisador quando esse foi reutilizado. Entretanto, os mesmos catalisadores não sofreram lixiviação em acetona podendo ser facilmente separados do sistema através de uma centrifugação ou simples filtração.



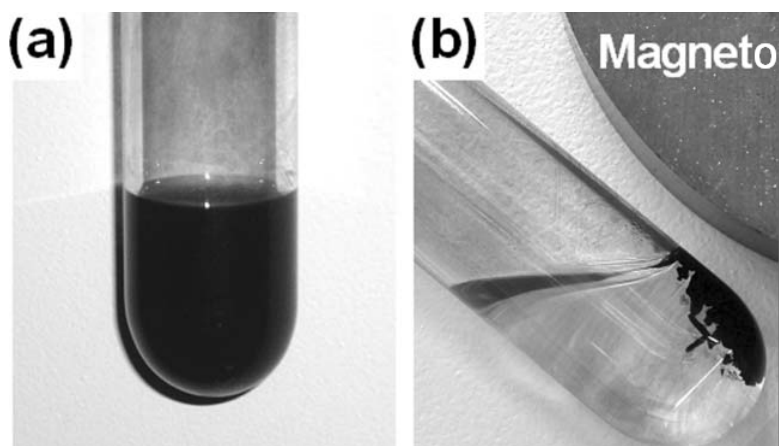
**CAPÍTULO 6: OXIDAÇÃO DE  
ÁLCOOIS MONOTERPÊNICOS  
CATALISADA POR HIDRÓXIDO DE  
RUTÊNIO SUPORTADO EM  
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.**

## 6.1. Introdução

A oxidação de álcoois é fundamental em transformações orgânicas tanto em laboratório quanto em escala industrial por causa dos produtos carbonílicos resultantes que são amplamente utilizados no preparo de medicamentos, agrotóxicos, fragrâncias e muitos outros produtos químicos [49]. Essas reações representam um dos mais importantes desafios para a química verde, pois os processos convencionais ainda exigem quantidades estequiométricas de metais oxidantes caros e/ou tóxicos produzindo, conseqüentemente, grandes quantidades de rejeitos. Diversos catalisadores homogêneos [50,51] e heterogêneos [52-57] foram relatados como materiais utilizados para promover a oxidação de álcoois com oxigênio molecular como oxidante final. Esses processos ocorrem com elevada eficiência atômica e fornecem água como o único subproduto, o que é especialmente relevante à proteção ambiental. Nesse campo, os materiais que contêm rutênio tem atraído atenção pelo fato de promoverem oxidações aeróbicas de uma ampla faixa de álcoois e não exigirem a presença de aditivos tais como bases ou mediadores de transferência de elétron [58-66]. Em particular, foi relatado o desempenho catalítico proeminente dos hidróxidos de rutênio,  $\text{Ru}(\text{OH})_x$ , suportado em vários óxidos, tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [58,66],  $\text{TiO}_2$  [66,67],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [61], zeólitas [68] e nanotubos de carbono [69].

O desenvolvimento de novas tecnologias para a separação e reciclo dos catalisadores em fase líquida tem sido outro importante objetivo para a química verde. Nesse contexto, a utilização de materiais magnéticos como suporte na catálise heterogênea representa uma grande vantagem, pois permite a recuperação do catalisador pela aplicação de um ímã permanente externo (Figura 6.1). Recentemente, foram desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa os catalisadores de cobalto e manganês magneticamente recuperáveis para a oxidação em fase líquida de alquenos e tióis com oxigênio molecular [70-72]. Esses catalisadores foram preparados através

da incorporação de íons de manganês ou cobalto na estrutura de ferritas sintéticas [70,71] ou de materiais derivados dos óxidos de ferro naturais, sendo resistentes à lixiviação.



**Figura 6.1:** Comportamento da mistura reacional frente a um campo magnético (a) e (b). Observe a fácil separação do catalisador.

Compostos terpênicos, em geral, são matérias-primas renováveis importante para as indústrias de aromas e fragrâncias [73]. Por muitos anos, nosso grupo tem transformado compostos naturais em produtos de maior valor comercial através de processos catalíticos, em particular, via oxidação aeróbica utilizando catalisadores de cobalto [70,71,74] e paládio [75-78]. Com objetivo de continuar agregando valores nos óleos essenciais naturais, nessa parte do trabalho relatamos a oxidação com oxigênio molecular de vários álcoois monoterpênicos utilizando catalisadores de rutênio a fim de obter aldeídos e cetonas de alto valor para a indústria de fragrância. O nanomaterial obtido pela imobilização do hidróxido de rutênio no suporte magnético de sílica/óxido de ferro se mostrou como um eficiente catalisador heterogêneo para essas reações na ausência de qualquer co-catalisador ou aditivos. As propriedades magnéticas do material permitiram sua fácil separação do meio reacional através de um magneto.

## 6.2. Objetivo

O objetivo principal desse trabalho foi explorar a aplicação do suporte magnético de óxido de ferro/sílica funcionalizada para a imobilização do hidróxido de rutênio e o uso desse material como catalisador em oxidações aeróbicas de álcoois monoterpênicos e alguns álcoois modelos.

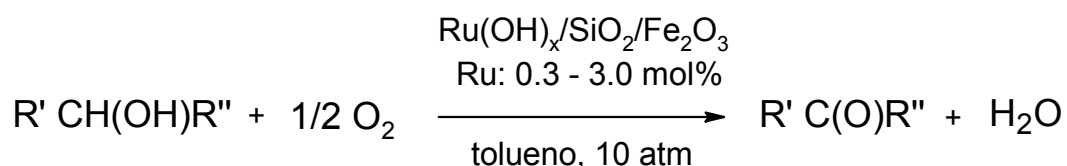
## 6.3. Parte experimental

As reações foram conduzidas em um reator de aço inoxidável equipado com agitador magnético. Em um típico experimento, uma mistura do substrato (1,0 mmol), tolueno (5 mL), e o catalisador (0.02–0.2 g) foi transferido para o reator. O reator foi pressurizado com oxigênio até uma pressão igual a 10 atm e colocado em um banho de óleo; então, o sistema foi agitado intensamente a 80–120 °C por um determinado tempo. A reação foi acompanhada por um cromatógrafo a gás (CG). Para a obtenção das alíquotas a serem analisadas por CG, a agitação foi interrompida e o catalisador foi rapidamente decantado com auxílio de um ímã externo. As estruturas dos produtos foram confirmadas por CG/MS.

Os experimentos com o catalisador reaproveitado foram realizados da seguinte forma: após a reação, o catalisador foi fixado magneticamente na parte inferior do reator, então a solução foi retirada com auxílio de uma pipeta e o reator foi recarregado com uma nova porção da solução contendo o substrato. Para o controle da lixiviação, o catalisador foi removido após o fim da reação e uma nova porção de substrato foi adicionada ao filtrado deixando reagir por mais tempo.

## 6.4. Resultados e discussão

A atividade catalítica do material  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  na oxidação de álcoois foi examinada em solução de tolueno sobre atmosfera de oxigênio molecular. Uma ampla variedade de álcoois primários e secundários foi utilizada como substrato. Em todos os experimentos, esse material foi aplicado como catalisador único, na ausência de qualquer co-catalisador ou aditivo. Os aldeídos e cetonas correspondentes foram detectados como os principais, frequentemente exclusivos, produtos dessa reação (Figura 6.2). Os resultados representativos foram agrupados na Tabela 6.1.



**Figura 6.2:** Oxidação de álcoois aos respectivos aldeídos e cetonas.

Inicialmente, estudou-se o comportamento do catalisador preparado na oxidação do álcool benzílico, que foi escolhido como substrato modelo. A oxidação do álcool benzílico (**1a**) com oxigênio molecular ocorre na presença do material  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Tabela 6.1), entretanto, na presença apenas do suporte,  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ou sem a presença do catalisador a conversão do álcool benzílico foi insignificante. A reação forneceu benzaldeído (**1b**) com um rendimento quase que 100 % e sem traços do ácido benzílico (Figura 6.3). Uma conversão quase que completa foi conseguida em 5 horas de reação a 80 °C com *turnover frequency* (TOF) próximo de 70  $\text{min}^{-1}$ .

A reação com o álcool benzílico ocorreu com uma quantidade muito pequena de catalisador (0,45 %p/p, 0,28 %mol de Ru) resultando, portanto, em um elevado *turnover number* (TON) de 350. Esse resultado reflete a elevada estabilidade do catalisador além de colocá-lo entre os catalisadores mais eficientes relatados até

então [58,62,66]. É importante destacar que o catalisador é um material sólido insolúvel no meio reacional e pode ser separado deste meio magneticamente, com assistência do imã externo. O resultado do próximo experimento (Tabela 6.1, exp. 2) confirma que o catalisador pode ser reutilizado após a remoção da solução sobrenadante sem nenhum tratamento especial ou lavagem. Após o experimento 1, o catalisador foi fixado magneticamente no fundo do reator, a solução foi retirada com auxílio de uma pipeta e o reator foi recarregado com um novo solvente e substrato. O comportamento do catalisador reutilizado comparado com um catalisador novo foi quase que idêntico (Tabela 6.1, exp. 1, 2). Os resultados desses experimentos correspondem a um TON de aproximadamente 700 em relação a quantidade total de rutênio no material.

É importante ressaltar que a real eficiência do catalisador é muito maior, pois nem todos os sítios ativos (Ru) estão acessíveis para o substrato. As propriedades magnéticas do catalisador permitiram de forma fácil e rápida a sua recuperação e reutilização, não sendo necessários procedimentos convencionais tais como centrifugação, a decantação ou a filtração.

**Tabela 6.1:** Resultados da oxidação de álcoois com catalisador de rutênio

Exp	Substrato	Catalisador (mg/mol% Ru)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Produto	Seletividade (%)	TON <sup>b</sup>
1	Álcool benzílico ( <b>1a</b> )	20/0,28	80	5	98	<b>1b</b>	100	350
2 <sup>c</sup>	Álcool benzílico ( <b>1a</b> )	20/0,28	80	5	95	<b>1b</b>	100	700
3 <sup>d</sup>	Álcool benzílico ( <b>1a</b> )	20/0,28	80	5	<3 %			
4	1-Fenilpropanol ( <b>2a</b> )	30/0,42	80	7	98	<b>2b</b>	100	233
5	Nerol ( <b>3a</b> )	40/0,56	80	4	50	<b>3b</b>	75	90
6	Álcool perfílico ( <b>4a</b> )	130/1,82	100	5	98	<b>4b</b>	97	
7	Isoborneol ( <b>5a</b> )	40/0,56	100	10	95	<b>5b</b>	100	175
8	Carveol ( <b>6a</b> )	200/2,80	120	6	97	<b>6b</b>	95	35
9	Mentol ( <b>7a</b> )	200/2,80	120	7	17	<b>7b</b>	100	
10	Isopulegol ( <b>8a</b> )	200/2,80	120	7	11	<b>8b</b>	100	6
11	Citronelol ( <b>9a</b> )	200/2,80	100	9	60	<b>9b</b>	88	3

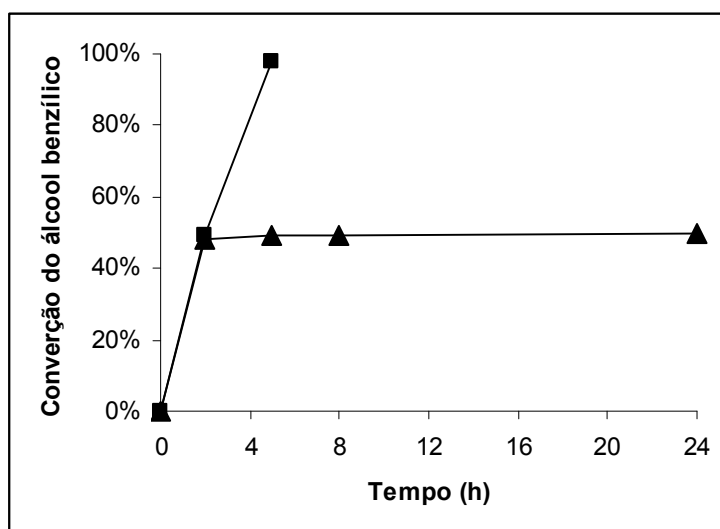
<sup>a</sup> Condições: substrato (1,0 mmol); catalisador (1,4 %p Ru); tolueno (5,0 mL); 10 atm (O<sub>2</sub>). Conversão e seletividade foi determinada por GC.

<sup>b</sup> TON – mols do substrato convertido/mols de Ru. TON foi calculado com relação a quantidade total de rutênio.

<sup>c</sup> O catalisador foi reutilizado após exp1; TON foi calculado para os dois ciclos (exp.1 e 2).

<sup>d</sup> Após exp 2, o catalisador foi removido, a solução foi recarregada com substrato novo (1 mmol).

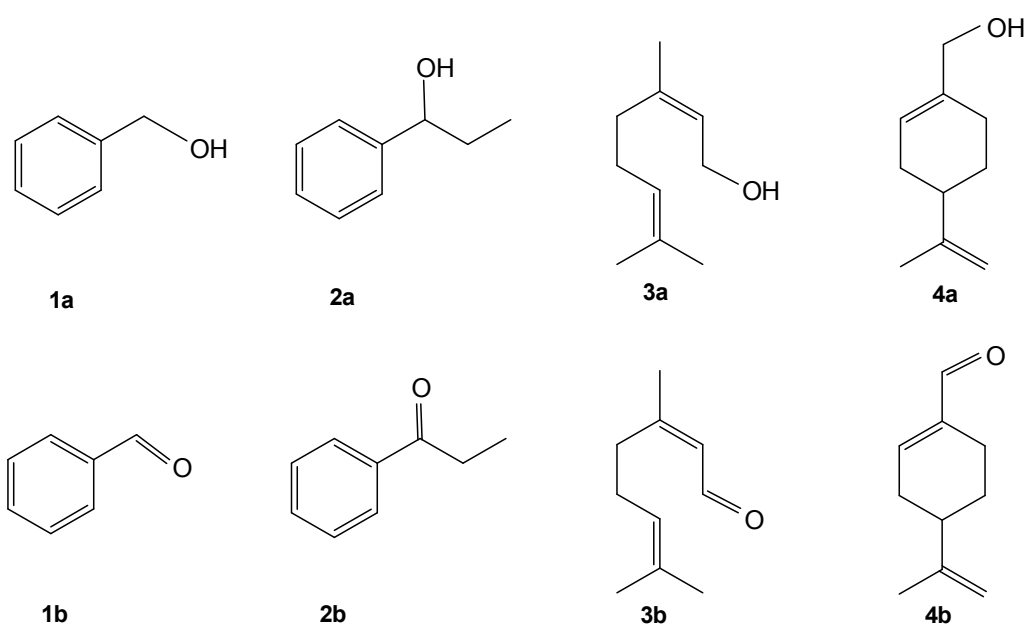
Para estudar a lixiviação do metal, o catalisador, após o experimento 2, foi removido do sistema e uma nova quantidade de substrato foi adicionada ao reator para reagir (Tabela 6.1, exp. 3). Praticamente não houve conversão do álcool benzílico após a remoção do catalisador, a reação fica completamente estagnada na ausência dele. Repetiu-se o experimento 1 interrompendo a reação após 2 horas quando a conversão era de 48 %. Nessa situação, o catalisador foi removido da autoclave com auxílio de um ímã externo e o sistema deixado reagir até completar 24 h de reação. Observou-se que o substrato restante não se converteu (Gráfico 6.1). Como o sobrenadante não possui quantidades significativas de rutênio dissolvidas e não houve conversão do substrato quando o sistema possuía apenas o suporte do catalisador, pode-se dizer que os íons de rutênio imobilizados na matriz do sólido foram responsáveis pela oxidação do substrato. Assim, o catalisador não libera nenhum rutênio ao meio e pode facilmente ser recuperado magneticamente para futuro reuso.



**Gráfico 6.1:** Efeito da remoção do  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  na oxidação aeróbica do álcool benzílico. Sem a remoção do catalisador (■); A seta indica o momento em que o catalisador foi removido (▲). Condições da reação: ver exp. 1, Tabela 6.1.



O 1-fenilpropanol (**2a**), um álcool benzílico secundário, também pode ser oxidado em condições similares formando a cetona correspondente **2b** (Figura 6.3) em um rendimento próximo ao quantitativo (Tabela 6.1, exp. 4). A reação com esse substrato foi mais devagar comparada com a do álcool benzílico. Conseqüentemente, uma quantidade maior de catalisador e um maior tempo de reação foram necessários para conseguir uma conversão completa na mesma temperatura (80 °C) (Tabela 6.1, exp 1 vz 4).



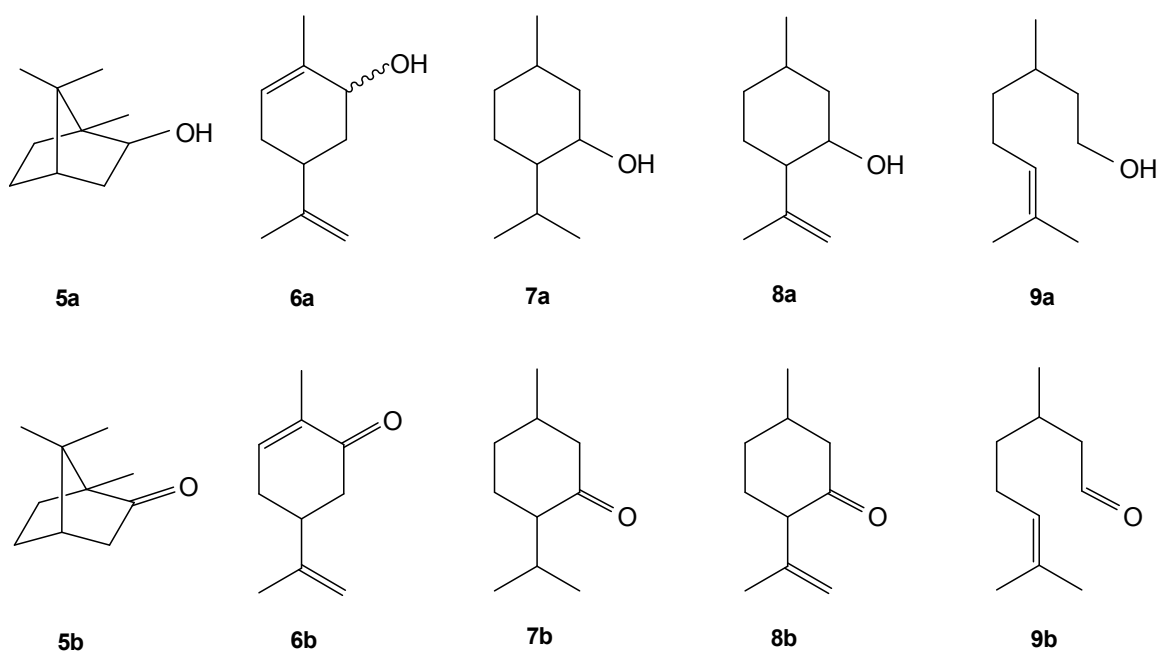
**Figura 6.3:** Estrutura dos substratos alcoólicos **1a–4a** e os produtos correspondentes **1b–4b**.

Foram testados nesse sistema vários álcoois monoterpênicos de origem natural visando buscar nova alternativa para a obtenção de terpenóides carbonílicos que possam ser úteis nas indústrias de fragrâncias e farmacêutica. Com a maioria dos álcoois, vários experimentos foram realizados em diferentes temperaturas e diferentes quantidades de catalisador com objetivo de obter melhores rendimentos para as correspondentes cetonas e aldeídos. Os resultados das reações que mostraram os melhores resultados são apresentados na Tabela 6.1.

Nerol (**3a**), um álcool alílico primário disponível em vários óleos essenciais, foi facilmente oxidado na presença do material  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  originando como produto principal (Z)-citral (**3b**), um composto aromático com odor forte de limão (Tabela 6.1, exp 5, Figura 6.3). Infelizmente, citral não é estável sobre as condições aplicadas, o que foi comprovado por um experimento controle utilizando citral como o substrato. Citral foi gradualmente consumido dando uma mistura de produtos desconhecidos, alguns deles nem foram detectados por cromatografia gasosa (CG). Provavelmente por essa razão, a seletividade para o citral na oxidação do nerol diminui com o tempo da reação de 90 % (em uma conversão de 30 %) para 25 % (em uma conversão de 90 %). No experimento 5, citral foi obtido com 75 % de seletividade em uma conversão de 50 % do substrato.

Por outro lado, a oxidação de outro álcool alílico primário, álcool perfílico (**4a**), ocorreu com uma excelente seletividade dando quase que quantitativamente aldeído perfílico (**4b**) (Figura 6.3, Tabela 6.1, exp. 6). Aldeído perfílico é um composto que possui aroma picante altamente valioso utilizado como aditivo alimentar (aromatizante) e em perfumaria, sendo muito mais valioso que o álcool original **4a**. Importante notar que não houve formação do correspondente ácido carboxílico, mesmo em pequenas quantidades, durante a oxidação dos álcoois primários **1a**, **3a** e **4a** na presença do  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , refletindo a alta seletividade do catalisador.

O material  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , foi muito eficaz para a oxidação do outro álcool terpênico - isoborneol (**5a**), resultando quase que quantitativamente em cânfora (**5b**) (Figura 6.4), um composto utilizado como analgésico local, estimulante respiratório e agente antimicrobiano (Tabela 6.1, exp. 7). Isoborneol, um álcool secundário bicíclico, é encontrado em várias plantas, produzido industrialmente principalmente pela hidratação do canfeno [31].



**Figura 6.4:** Estrutura dos substratos alcoólicos **5a–9a** e os produtos correspondentes **5b–9b**.

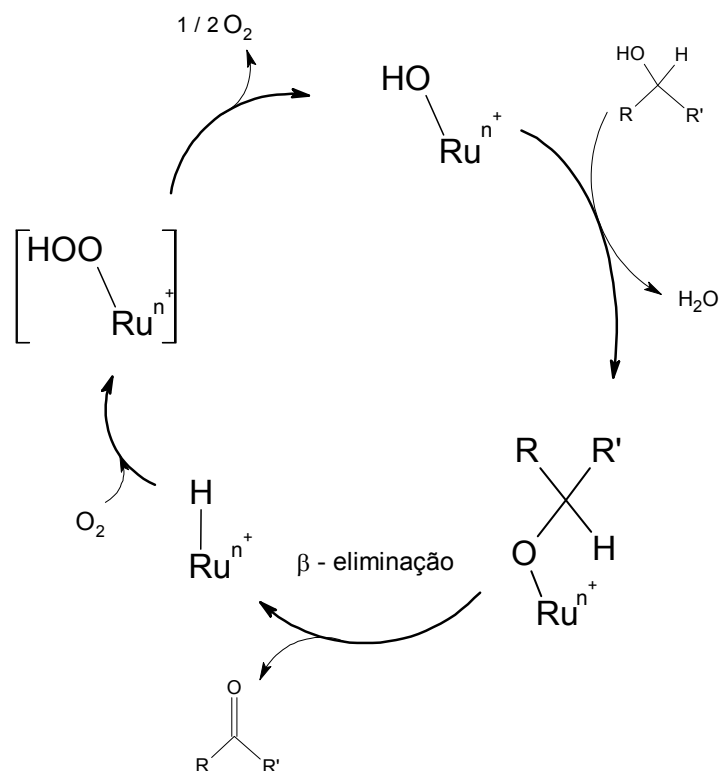
A oxidação da mistura comercial (Sigma-Aldrich) dos isômeros *trans* e *cis* do carveol (**6a**) na presença do  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  forneceu carvona (**6b**) com 95 % de seletividade na conversão praticamente completa. (Figura 6.4, Tabela 6.1, exp 8). Carveol é um álcool alílico monoterpênico com um esqueleto *para*-mentênico, semelhante ao álcool perílico **4a**, entretanto, é um álcool secundário. O impedimento estérico ao grupo hidroxila resultou em uma menor reatividade do carveol se comparado com o álcool perílico. Uma reatividade semelhante foi possível atingir com o aumento da temperatura e da quantidade de catalisador (Tabela 6.1, comparar exp. 8 e 6). Assim, o catalisador pode ser utilizado para a transformação seletiva de álcoois  $\alpha,\beta$ -insaturados nos aldeídos ou cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados correspondentes sem a transferência de hidrogênio intramolecular e isomerização.

Por outro lado, dois álcoois *para*-mentênicos não ativados, mentol (**7a**) e isopulegol (**8a**), ambos álcoois secundários cíclicos (Figura 6.4), mostraram-se mais resistentes a oxidação do que o carveol nas condições similares. Embora a reação tenha sido muito seletiva para as cetonas correspondentes (mentona **7b** e isopulegona **8b**,

ambos utilizados em perfumes e cosméticos por suas características odoríferas), conversões menores que 20 % foram obtidas em 7 horas de reação a 120 °C (Tabela 6.1, exp. 9 e 10).

Finalmente, foi testada a reatividade do citronelol (**9a**), álcool primário acíclico não ativado (Figura 6.4). A reação ocorreu em uma velocidade razoável a 100 °C dando citronelal (**9b**) com seletividade de 90 % em 60 % de conversão (Tabela 6.1, exp. 11). Entretanto, em elevadas conversões a seletividade foi menor, provavelmente devido as transformações concomitantes do citronelal.

Vários estudos prévios demonstraram que radicais livres como intermediários não estão envolvidos na oxidação de álcoois com oxigênio molecular utilizando como catalisador compostos de rutênio. Isso, pois, a adição de inibidores de radicais não influenciava a reação [61,62,66]. O resultado obtido nesse trabalho está de acordo com o mecanismo geralmente aceito na catálise para o hidróxido de rutênio [61,66]. A oxidação mais rápida do álcool primário, álcool benzílico **1a**, comparada com o álcool secundário, 1-fenilpropanol **2a**, sugere que a primeira etapa da reação é a formação da espécie Ru-alcóxido através da troca de ligantes entre o álcool e um grupo OH de superfície. Outra observação que suporta essa hipótese é a rápida oxidação do álcool perílico **4a**, um álcool primário alílico, se comparado com o carveol **6a**, um álcool secundário. Em seguida, o intermediário Ru-alcóxido sofre uma típica eliminação do hidreto  $\beta$  resultando no produto carbonílico correspondente e a espécie Ru-hidreto, que é oxidada pelo oxigênio molecular completando o ciclo catalítico (Figura 6.5). O estudo do efeito isotópico cinético mostrou que a quebra de ligação CH durante a  $\beta$ -eliminação está envolvida na etapa determinante da velocidade do processo [61,66].



**Figura 6.5:** Ciclo catalítico proposto para oxidação aeróbica de álcoois utilizando  $\text{Ru(OH)}_x/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  como catalisador [61,66].

## 6.5. Conclusões

Nessa parte do trabalho foi desenvolvido um processo eficiente e ecologicamente correto de oxidação aeróbica de álcoois monoterpênicos e alguns álcoois modelos. A utilização do hidróxido de rutênio imobilizado em suporte magnético nanoestruturado de óxido de ferro/silica funcionalizada como catalisador heterogêneo e oxigênio molecular como oxidante confere significativas vantagens práticas e tecnológicas ao processo desenvolvido. O catalisador não sofre lixiviação do metal e pode ser facilmente recuperado através de uma simples separação magnética utilizando um ímã externo,

podendo ser reutilizado várias vezes. Este método simples representa uma atraente rota para a síntese de compostos monoterpênicos oxigenados de alto valor comercial.

**CAPÍTULO 7:**  
**CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Nessa dissertação foram apresentados resultados sobre o estudo de processos catalíticos para a obtenção de valiosos produtos de química fina a partir de matéria prima de menor valor, de preferência, encontrada em abundância no Brasil. Especificamente, foram estudadas as seguintes reações: 1) isomerização do óxido de estireno; 2) isomerização do óxido de  $\alpha$ -pineno e 3) oxidação aeróbica de vários álcoois, inclusive álcoois monoterpênicos de origem natural. Foi realizada a otimização das variáveis da reação, tais como temperatura, concentração do substrato, quantidade e tipo de catalisador e a natureza do solvente, a fim de obter o melhor rendimento dos produtos desejáveis da reação.

Em todos os processos desenvolvidos nesse trabalho foram obtidos seletivamente produtos com valor comercial significativamente maior do que o substrato. Além disso, na maioria dos processos a relação entre a quantidade de substrato e a quantidade de catalisador era elevada, ou seja, altos números de rotação (*turnover numbers*, TONs) foram alcançados demonstrando uma elevada estabilidade dos catalisadores. Estas vantagens tornam os sistemas desenvolvidos interessante para aplicação industrial.

Na primeira etapa desse trabalho foi desenvolvido um processo simples e eficiente para a síntese do fenilacetaldeído a partir do óxido de estireno via sua isomerização catalisada por heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  (PW). Fenilacetaldeído, que tem aplicação em vários segmentos da indústria química, atualmente é obtido sinteticamente por processos que geralmente apresentam baixa seletividade. As propriedades do PW permitiram realizar a sua utilização na forma heterogeneizada, ou seja, imobilizada em sílica. O material PW/SiO<sub>2</sub>, além de exibir uma elevada atividade catalítica e seletividade quando comparado com



catalisadores ácidos convencionais, tais como silicatos e zeólitas, não apresentou lixiviação nas condições da reação.

O objetivo da segunda parte do trabalho foi o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo para a obtenção de produtos de elevado valor comercial a partir do óxido de  $\alpha$ -pineno via sua isomerização catalisada por ácidos. Utilizou-se como catalisadores materiais de cério e estanho incorporado em sílica mesoporosa, preparados pelo método sol-gel. Inicialmente os esforços foram direcionados a fim de obter o *trans*-carveol. Observou-se que para a obtenção seletiva deste produto a partir do óxido de  $\alpha$ -pineno era necessário realizar o processo em soluções de dimetilacetamida (DMA). No princípio, foram alcançados vários resultados animadores com Sn/SiO<sub>2</sub> e Ce/SiO<sub>2</sub> em termos de rendimento para o *trans*-carveol. Entretanto, os testes especiais realizados para verificar a lixiviação mostraram que ambos materiais estavam perdendo os componentes cataliticamente ativos para a solução de DMA, tirando uma das principais inovações e vantagens do processo desenvolvido. A partir de então, foram utilizados cloretos de cério e de estanho (substâncias solúveis em DMA) como catalisadores e desenvolvemos processos homogêneos para a síntese do *trans*-carveol. Estes processos representam importantes alternativas para o processo desenvolvido em trabalhos anteriores do nosso grupo no qual o heteropoliácido PW foi utilizado como catalisador homogêneo para síntese de *trans*-carveol. Por outro lado, quando se utilizou acetona como solvente, ambos materiais Sn/SiO<sub>2</sub> e Ce/SiO<sub>2</sub> se mostraram estáveis frente a lixiviação, tornando possível a obtenção do *trans*-sobrerol com bons rendimentos em um processo heterogêneo. O catalisador pode ser facilmente separado do meio após a reação e reutilizado.

A última parte do trabalho consistiu em aplicação do material magnético nanoestruturado contendo hidróxido de rutênio imobilizado na sílica funcionalizada como catalisador para oxidação dos vários álcoois por oxigênio molecular. Como substratos foram utilizados álcoois modelos e vários álcoois monoterpênicos. Além de alta seletividade, a importante vantagem do processo desenvolvido consiste na facilidade de separar o catalisador magnético do meio reacional para posterior reutilização. A utilização do oxigênio molecular, como oxidante final, um oxidante de baixo custo que gera somente a água como subproduto, também, representa importante vantagem. Esses fatores levam o processo desenvolvido a ser considerado “limpo” e ambientalmente correto.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] L. A. Oro; E. Sola, *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, 1ª ed; Zaragoza; 2000; p. 208.
- [2] C. Chapuis; D. Jacoby, *Applied Catalysis A General*, 221 (2001), p. 93-117
- [3] B. M. Trost, *Angewandte Chemie International Edition English*, 34 (1995), p. 259-281
- [4] P. Wongtschowski, *Indústria Química: Risco e Oportunidades*. 2a ed., Edgard Blucher, São Paulo, 2002.
- [5] N.B. Oliveira, *Química Nova* 28 (2005) S79.
- [6] Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Secretaria de Comércio Exterior, Explanada dos Ministérios, Brasília/DF; Disponível em: <<http://alicesweb.desenvolvimento.gov.br/>> 21 de dezembro de 2010.
- [7] W. E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
- [8] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 22 (1983) 709.
- [9] A. A. Craveiro; M. I. L. Machado, *Ciência Hoje*, 1986, 4, 23 (1986), 54-63.
- [10] C. Christensen, J. Boyden, T. V. John, *Perfumers & Flavorist*, v. 30.
- [11] I V. Kozhevnikov; A. Sinnema; A. J. A. van der Weerdt; H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A*, 120 (1997) 63.
- [12] M. J. Jacinto; P. K. Kiyohara; S. H. Masunaga; R. F. Jardim; L. M. Rossi, *Appl Catal A: Gen.* 338 (2008) 52.
- [13] W. F. Hölderich; B. Barsnick; in: S.A. Sheldon, H. von Bekkum (Eds.), *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, pp. 217-231.
- [14] H. Lorenzi, *Árvores Brasileiras*, 3ª. ed., Instituto Plantarum: Nova Odessa, 2000.
- [15] J.A. Maga, *Honey flavor*. *Lebesm. Wiss.u.Technol.*, v. 16, p. 65-68, 1983.
- [16] K. Matsuoka; K. Tadawa, JP62-012736 (1087).
- [17] G. Paparatto, G. Gregorio, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1471-1472.
- [18] W. Hölderich; N. Goetz; L. Hupfer; R. Kropp; H. Theobald; B. Wolf, DE3546372 (1987).
- [19] C. Neri; F. Buonomo, US4495371 (1985).

- [20] H. Smuda; W. Hölderich; N. Goetz; H.G. Recker; L. Hupfer, US4990684 (1991)
- [21] I. Salla; O. Bergadà; P. Salagre; Y. Cesteros; F. Medina; J.E. Sueiras; T. Montanari, *J. Catal.* 232 (2005) 239-245.
- [22] M.D. González; Y. Cesteros; P. Salagre; F. Medina; J.E. Sueiras, *Micropor. Mesopor. Mat.* 118 (2009) 341-347.
- [23] O. Bergadà; E. Boix; P. Salagre; Y. Cesteros; F. Medina; J.E. Sueiras, *Appl. Catal. A* 368 (2009) 163-169.
- [24] G.K. Surya Prakash; T. Mathew; S. Krishnaraj; E.R. Martinez; G.A. Olah, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 283-288.
- [25] H. Kochkar; J. M. Clacens; F. Figueras, *Catal. Lett.* 78 (2002) 91-94.
- [26] A. Cabrera; F. Mathe; Y. Castanet; A. Mortreux; F. Petit, *J. Mol. Catal.* 64 (1991) 11-13.
- [27] J. Picione; S.J. Mahmood; A. Gill; M. Hilliard; M.M. Hossain, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 2681-2684.
- [28] J. Gamelas; A. Cavaleiro; I. Santos; M. S. Balula, *Química (Lisboa)*, 90 (2003) 45.
- [29] M. N. Timofeeva, *Appl. Catal.*, 256 (2003) 19.
- [30] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171.
- [31] I. V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates*, vol. 2, Wiley, Chichester, 2002.
- [32] G. Li; Y. Ding; J. Wang; X. Wang; J. Suo, *J. Mol. Catal. A* 262 (2007) 67.
- [33] K. A. da Silva, P. A. Robles-Dutenhefner; E.M.B. Sousa; E.F. Kozhevnikova; I.V. Kozhevnikov; E.V. Gusevskaya, *Catal. Commun.*, 5 (2004) 425.
- [34] K. A. da Silva Rocha; I. V. Kozhevnikov; E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* 294 (2005) 106-110.
- [35] E. J. L. Lana; K. A. da Silva Rocha; I. V. Kozhevnikov; E. V. Gusevskaya; *J. Mol. Catal. A* 259 (2006) 99-102.
- [36] K. A. da Silva Rocha; P. A. Robles-Dutenhefner; E. M. B. Sousa; E. F. Kozhevnikova; I. V. Kozhevnikov; E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A*, 317 (2007) 171-174.

- [37] K. A. da Silva Rocha; J. L. Hoehne; E. V. Gusevskaya; *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 6166-6172.
- [38] G. Ohloff; B. Winter; C. Fehr, *Perfumes, Art, Science e Technology*, Eds. P. M. Muller and D. Lamparsky, Elsevier, New York, 1991, p. 287.
- [39] P. J. Kunkeler; J.C. van der Waals; J. Bremmer; B. J. Zuurdeeg; R. S. Downing; H. van Bekkum, *Catal. Lett.* 53 (1998) 135-138.
- [40] L. Alaerts; E. Séguin; H. Poelman; F. Thibault-Starzyk; P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 7353-7363.
- [41] N. Ravasio; F. Zaccheria; A. Gervasini; C. Messi, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1125-1127.
- [42] W. F. Hölderich; J. Röseler; G. Heitmann; A. T. Liebens, *Catal. Today* 37 (1997) 353.
- [43] J. Kaminska; M. A. Schwegler; A. J. Hoefnagel; H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 111 (1992) 432.
- [44] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. de Vos, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006), 7353
- [45] J. L. Flores-Moreno; L. Baraket; F. Figueras, *Catal. Lett.* 77 (2001) 113.
- [46] W. B. Motherwell; M. J. Bingham; J. Pothier; Y. Six, *Tetrahedron*, 60 (2004) 3231-3241.
- [47] Q. Wang; Y. Li; Q. Chen, *Synth. Commun.* 33 (2003) 2125-2134.
- [48] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures*, 4th ed., Wiley, New York, 1992, p. 250.
- [49] R. A. Sheldon; I. W. C. E. Arends; A. Dijkman, *Catal. Today* 57 (2000) 157-166.
- [50] J. Muzart, *Tetrahedron* 59 (2003) 5789-5816.
- [51] M.J. Schultz; M.S. Sigman, *Tetrahedron* 62 (2006) 8227-8241.
- [52] K. Mori; T. Hara; T. Mizugaki; K. Ebitani; K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10657-10666.
- [53] T. Mallat; A. Baiker, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3037-3058.

- [54] T. Nishimura; N. Kakiuchi; M. Inoue; S. Uemura, *Chem. Commun.* (2000) 1245–1246.
- [55] C. Della Pina; E. Falletta; L. Prati; M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2077.
- [56] G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* (2008) 1148.
- [57] A. Corma; H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2096.
- [58] K. Yamaguchi; N. Mizuno, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 4538–4542.
- [59] T. Matsushita; K. Ebitani; K. Kaneda, *Chem. Commun.* (1999) 265–266.
- [60] H. B. Ji; K. Ebitani; T. Mizugaki; K. Kaneda, *Catal. Commun.* 3 (2002) 511–517.
- [61] M. Kotani; T. Koike; K. Yamaguchi; N. Mizuno, *Green Chem.* 8 (2006) 735–741.
- [62] K. Mori; S. Kanai; T. Hara; T. Mizugaki; K. Ebitani; K. Jitsukawa; K. Kaneda, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1249–1256.
- [63] S. Venkatesan; A.S. Kumar; J. F. Lee; T. S. Chan; J. M. Zen, *Chem. Commun.* (2009) 1912–1914.
- [64] M. J. Jacinto; O. H. C. F. Santos; R. F. Jardim; R. Landers; L. M. Rossi, *Appl. Catal. A* 360 (2009) 177–182.
- [65] T. Sato; T. Komanoya, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1095–1098.
- [66] K. Yamaguchi, J.W. Kim, J. He, N. Mizuno, *J. Catal.* 268 (2009) 343–349.
- [67] D. V. Bavykin; A. A. Lapkin; P. K. Plucinski; J. M. Friedrich, *J. Catal.* 235 (2005) 10–17.
- [68] B. Z. Zhan; M.A. White; T. K. Sham; J. A. Pincock; R. J. Doucet; K. V. R. Rao; K. N. Robertson; T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2195–2199.
- [69] H. Yu; X. Fu; C. Zhou; F. Peng; H. Wang; J. Yang, *Chem. Commun.* (2009) 2408–2410.
- [70] L. Menini; M. J. da Silva; M. F. F. Lelis; J. D. Fabris; R. M. Lago; E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 117–121.
- [71] L. Menini; M. C. Pereira; L. A. Parreira; J. D. Fabris; E. V. Gusevskaya, *J. Catal.* 254 (2008) 355–364.
- [72] L. Menini; M. C. Pereira; A. C. Ferreira; J. D. Fabris; E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal.*

- [73] C. Sell in: C. Sell (Ed.), *The Chemistry of Fragrances: from Perfumer to Consumer*, v. 2, RSC Publishing, Dorset, 2006, pp. 52-88.
- [74] P. A. Robles-Dutenhefner; K. A. da Silva Rocha; E. M. B. Sousa; E. V. Gusevskaya, *J. Catal.* 265 (2009) 72–79.
- [75] J. A. Gonçalves; M. J. da Silva; D. Piló-Veloso; O. W. Howarth; E. V. Gusevskaya, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2996–3003.
- [76] M. G. Speziali; P. A. Robles-Dutenhefner; E. V. Gusevskaya; *Organometallics* 26 (2007) 4003–4009.
- [77] M. G. Speziali; V. V. Costa; P. A. Robles-Dutenhefner; E. V. Gusevskaya, *Organometallics* 28 (2009) 3186–3192.
- [78] L. A. Parreira; L. Menini; J. C. da Cruz Santos; E. V. Gusevskaya, *Adv. Synth. Catal.* 352 (2010) 1533–1538.



**ANEXOS**

## Metodologia do Cálculo das Conversões, Seletividades e Rendimentos Utilizando Cromatografia a Gás

O procedimento para cálculos cromatográficos abaixo descritos foi adaptado dos procedimentos padrões segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT

Para o cálculo da conversão e seletividade das reações, foram construídas curvas de calibração com substâncias padrões para os substratos e, quando possível, para os produtos.

A razão entre as inclinações das curvas de calibração de um produto padrão e a substância em questão fornece o fator de resposta entre uma substância e outra. Tomando uma substância inerte no meio reacional como padrão (p.ex. dodecano) todos os cálculos cromatográficos deverão ser feitos baseando-se na área e concentração desta substância. Para as demais, as áreas cromatográficas deverão ser multiplicadas pelo devido fator de resposta.

A partir dos valores das áreas cromatográficas corrigidas com o fator de resposta do substrato e dos produtos em relação ao padrão, por interpolação nas curvas, obtém-se o valor de suas respectivas concentrações.

O cálculo da conversão foi feito a partir da razão entre a diferença da concentração inicial do substrato e o valor da concentração encontrado para um determinado tempo de análise dividido pelo valor da concentração inicial do substrato. O cálculo da seletividade foi feito a partir da razão da concentração do produto pelo valor da concentração de substrato convertido

$[\text{Substrato}]_0$  = concentração inicial do substrato

$[\text{Substrato}]_x$  = concentração do substrato para um determinado tempo de análise

$[\text{Produto}]$  = concentração do produto

### **Cálculos da conversão**

$$\frac{[\text{Substrato}]_0 - [\text{Substrato}]_x}{[\text{Substrato}]_0} \cdot 100\%$$

**Cálculos da seletividade**

$$\frac{[\text{Produto}]}{[\text{Substrato}]_0 - [\text{Substrato}]_x} \cdot 100\%$$

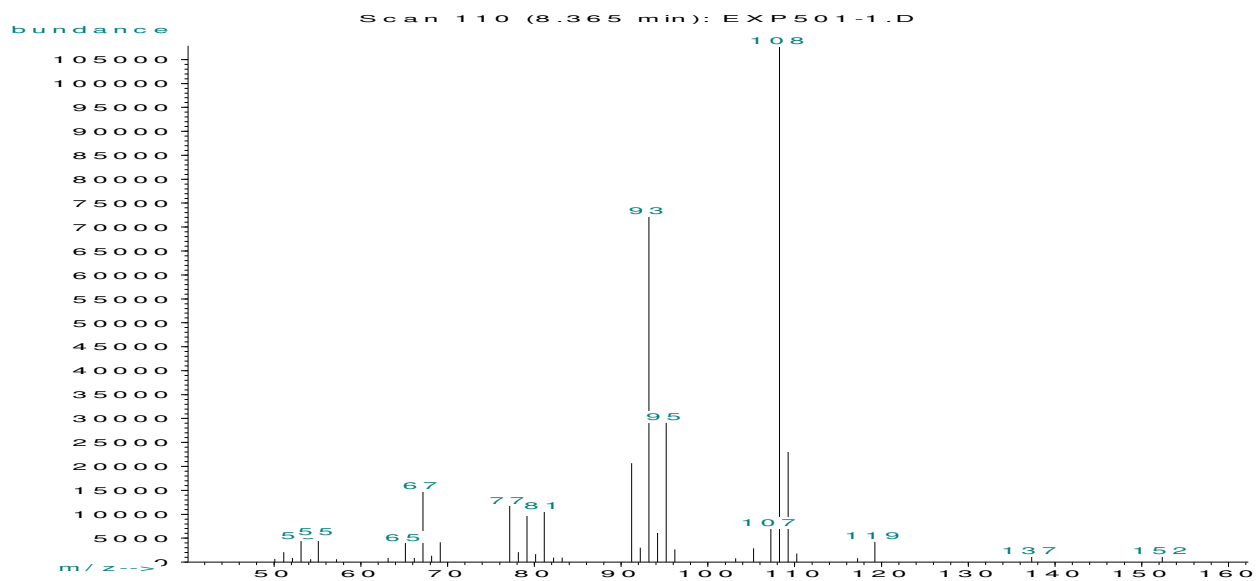
Para o cálculo do rendimento basta multiplicar os resultados da conversão e da seletividade

**Cálculos do rendimento**

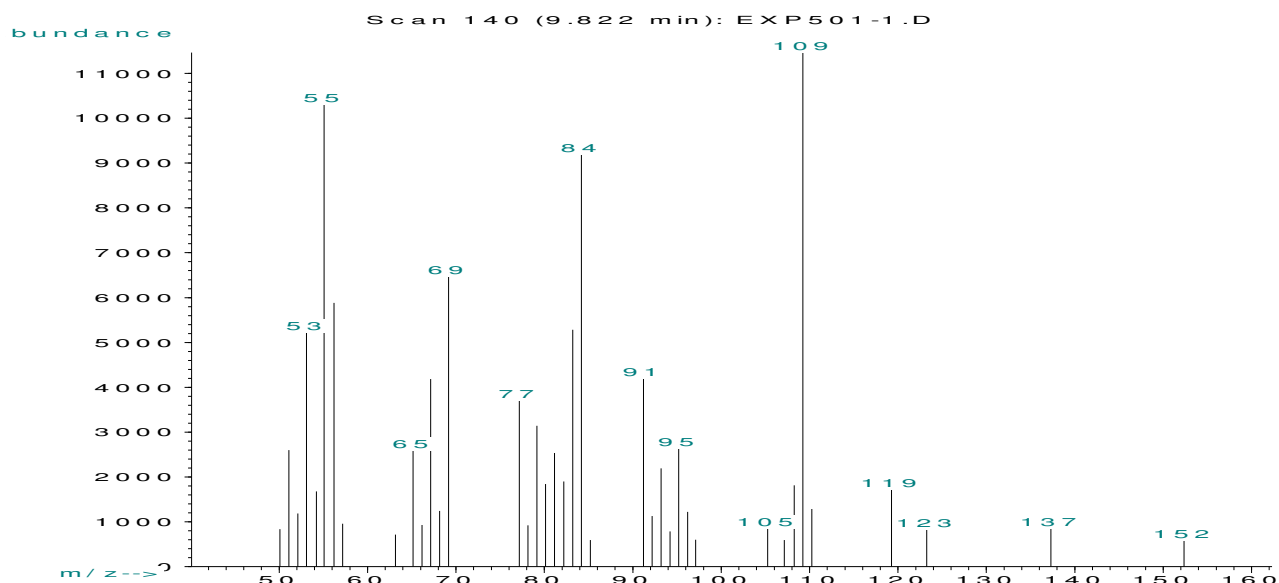
$$\text{Rendimento (\%)} \times \text{Seletividade (\%)}$$

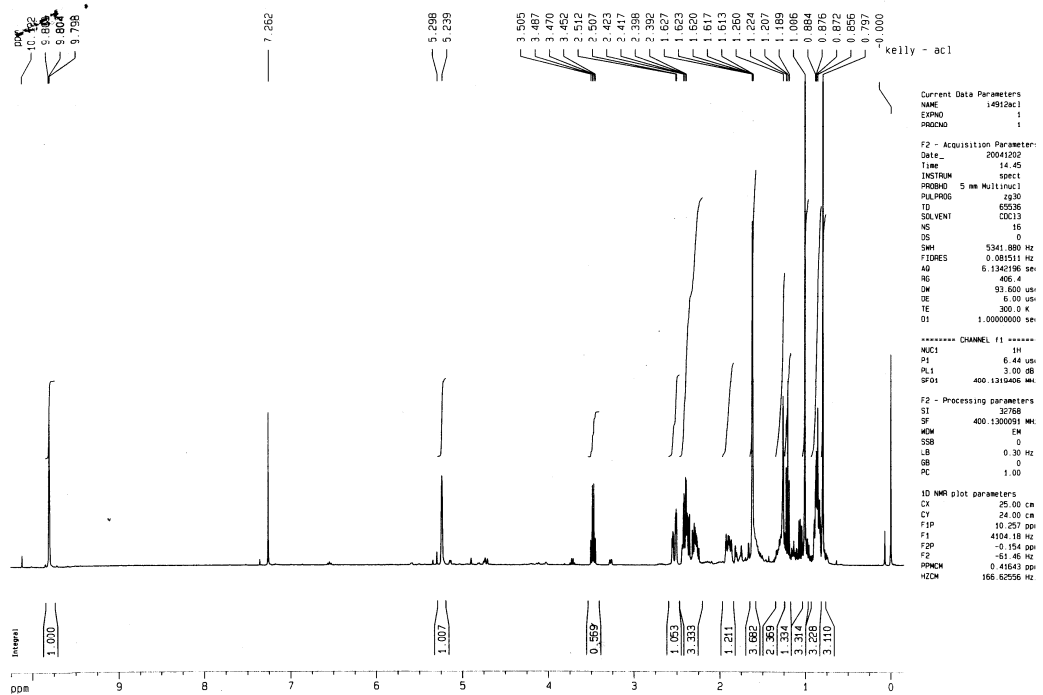
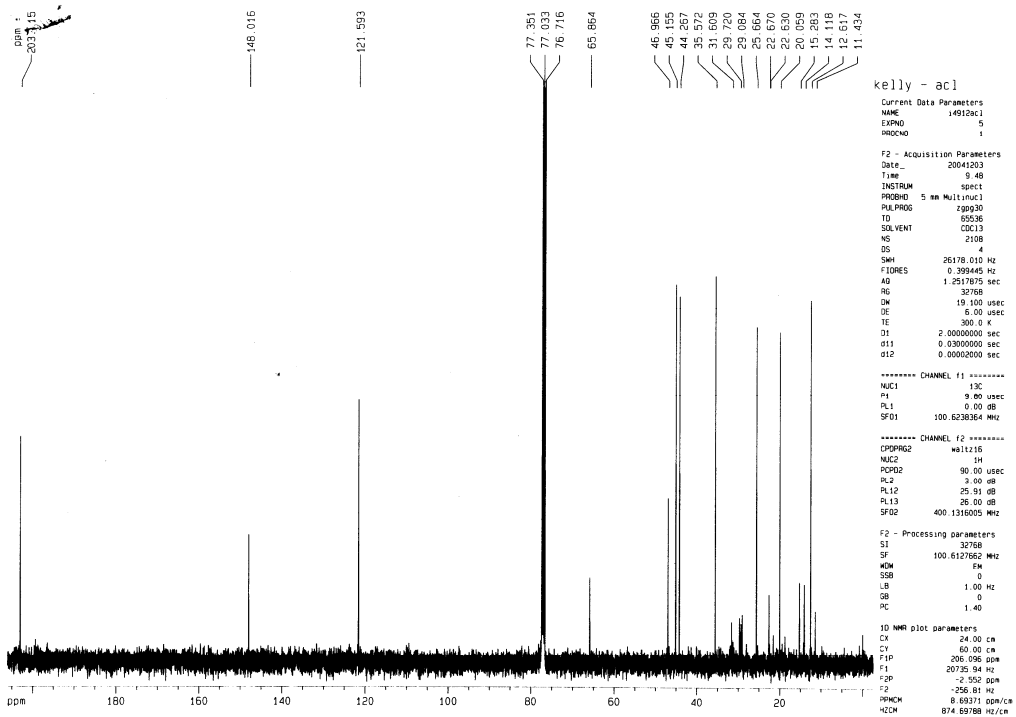
Espectros de alguns produtos obtidos

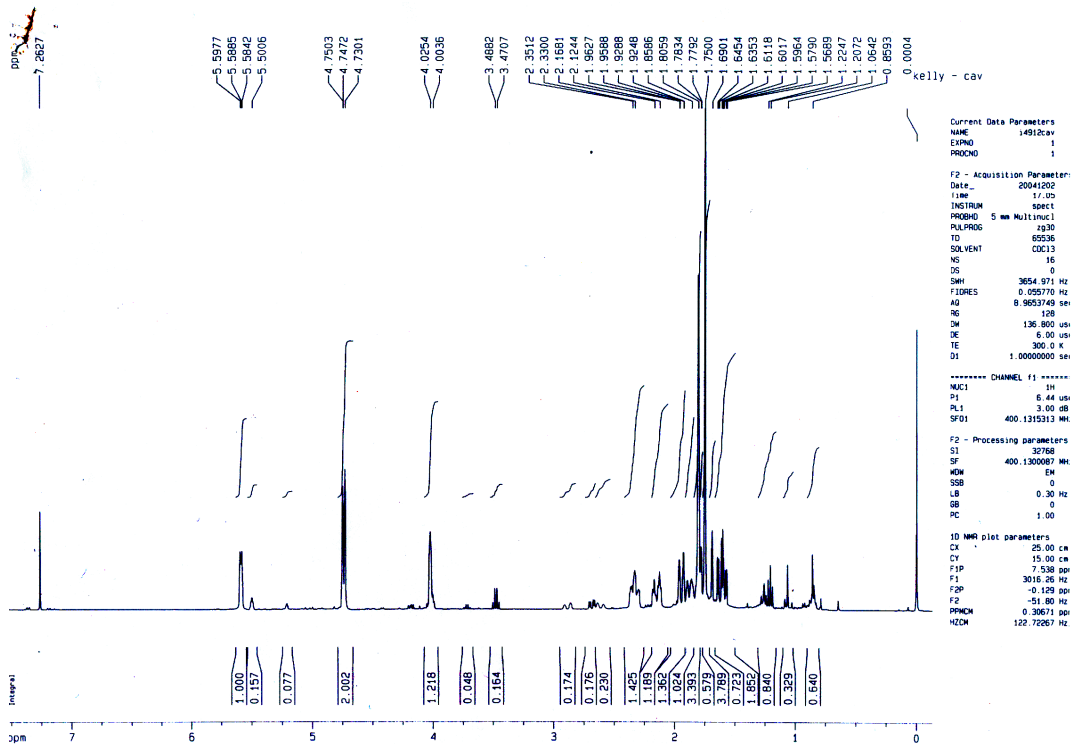
## CAPÍTULO 5



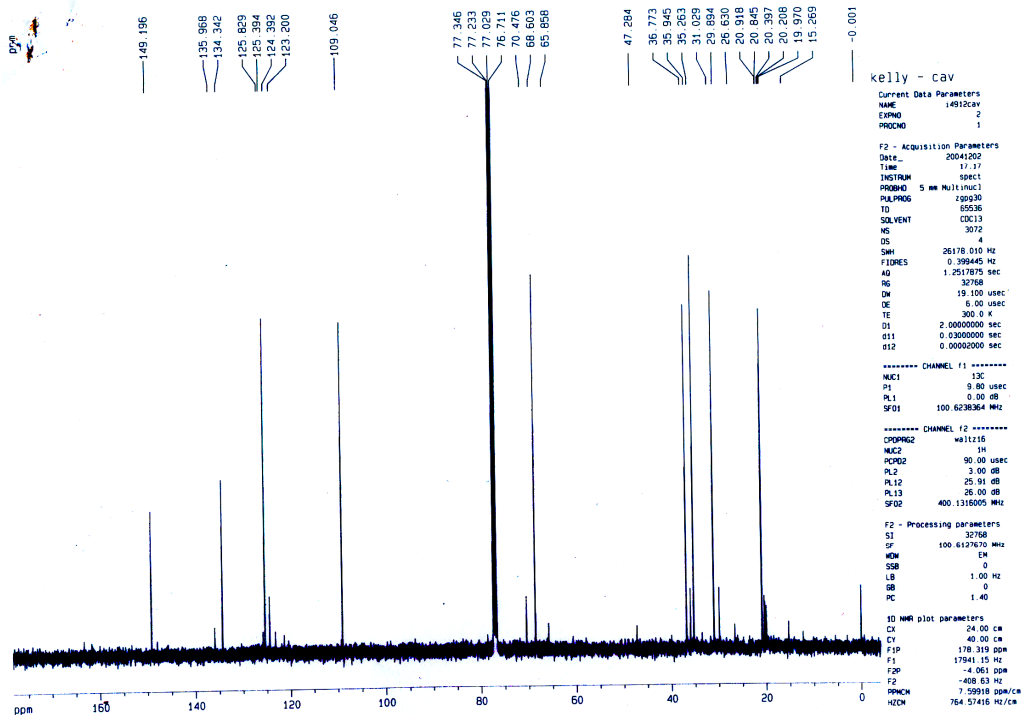
Fragmentograma do aldeído canfolênico (2), modo impacto eletrônico a 70 ev

Fragmentograma do *trans*-carveol (3), modo impacto eletrônico a 70 ev

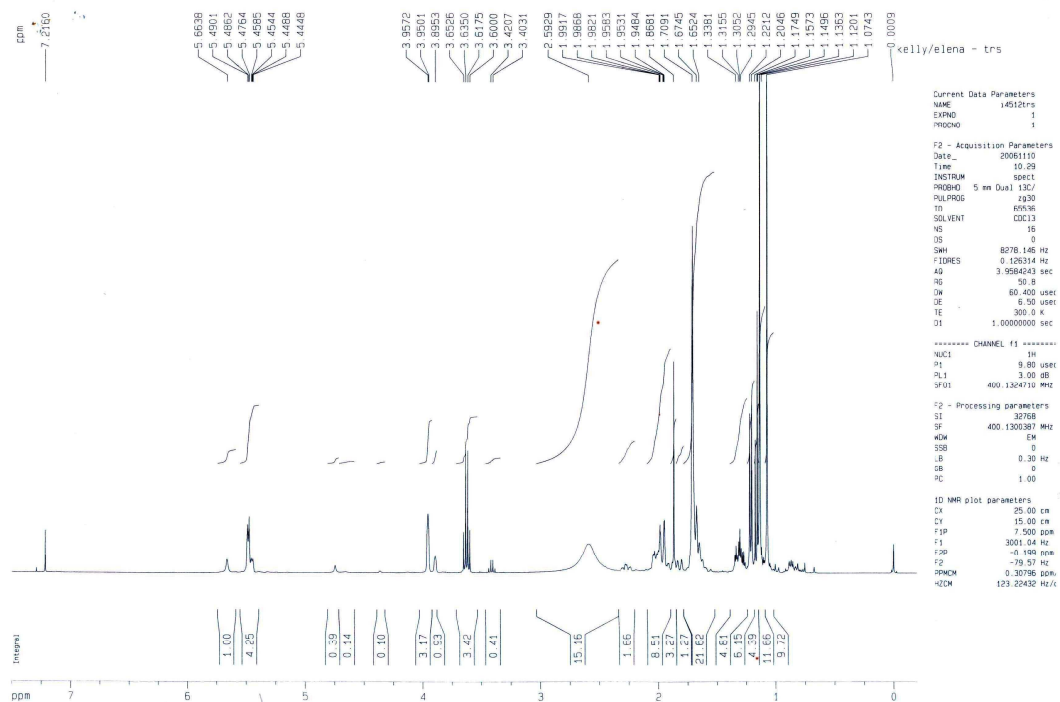
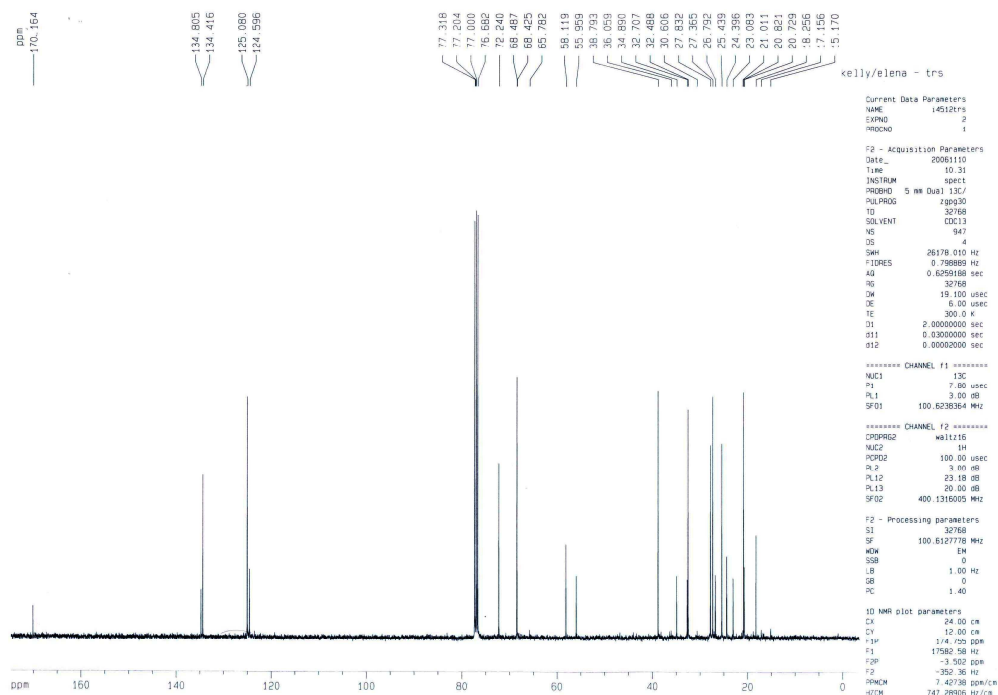
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do aldeído canfolênico (2)Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do aldeído canfolênico (2)



Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do *trans*-carveol (3)



Espectro de RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do *trans*-carveol (3)

Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do *trans*-sobrerol (5)Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do *trans*-sobrerol (5)



Publicações

**Publicações em Periódicos**

Costa, V. V. ; Rocha, K. A. ; Kozevnikov, I. V. ; Gusevskaia, E. V. . *Isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde over supported phosphotungstic heteropoly acid*. Applied Catalysis. A, General, v. 383, p. 217-220, 2010.

**Publicações Completas em Anais de Eventos**

Costa, V. V. ; Rocha, K. A. ; Kozevnikov, I. V. ; Gusevskaia, E. V. *Isomerização do óxido de estireno ao fenilacetaldeído catalisada por heteropoliácido*. In: XXII Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Cón-Cón.. Anais do XXII Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2010.