

Atividade catalítica do sal $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ como catalisador na reação de oxidação do geraniol com peróxido de hidrogênio.

Rafael L. Temóteo^{1*}; Márcio J. da Silva¹; Ricardo Natalino¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. rafael.temoteo@ufv.br

Resumo/Abstract

RESUMO – O valor industrial do geraniol está na modificação estrutural para introduzir novas funcionalidades, ampliando seu uso em fragrâncias, medicamentos e química fina. A oxidação de álcoois terpênicos é uma rota sintética de interesse para indústrias de agroquímicos, fragrâncias e aromatizantes. Foram previamente sintetizados e caracterizados sais fosfotúngsticos de Keggin contendo ferro como cátions de compensação, de fórmula geral $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, os quais foram avaliados como catalisadores em reações de oxidação de geraniol com água oxigenada. A variação da quantidade de catalisador mostrou que a diminuição da quantidade de catalisador favorece a seletividade à epoxigeraniol. A temperatura da reação afetou tanto a conversão do geraniol, quanto a seletividade dos produtos, sendo que para temperaturas mais elevadas obteve-se maiores conversões e seletividade. A natureza do substrato também foi avaliada, onde constatou-se os melhores resultados para o nerol, que é isômero do substrato utilizado no trabalho. Os demais álcoois terpênicos avaliados não obtiveram conversões significativas.

Palavras-chave: Geraniol, epoxigeraniol, catálise, heteropolissais, heteropoliácidos.

ABSTRACT - The industrial value of geraniol lies in its structural modification to introduce new functionalities, expanding its use in medicines, drugs and fine chemicals. The oxidation of terpene alcohols is a synthetic route of interest to the agrochemical, fragrance and flavoring industries. Phosphotungstic Keggin salts containing iron as compensating cations, with the general formula $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, were previously synthesized and characterized and evaluated as demonstrations in geraniol oxidation reactions with hydrogen peroxide. The variation in the number of discoveries showed that the decrease in the number of discoveries evolved towards the selectivity of epoxygeraniol. The temperature of occurrence affected both the conversion of geraniol and the selectivity of the products, with higher temperatures obtaining greater offers and selectivity. The nature of the substrate was also evaluated, where the best results were found for nerol, which is an isomer of the substrate used in the work. The other terpene alcohols evaluated were not significantly obtained.

Keywords: Geraniol, epoxygeraniol, catalysis, heteropolysalts, heteropoly acids.

Introdução

Entre vários produtos que podem ser obtidos da biomassa lignocelulósica, destaca-se o geraniol, uma molécula que pode ser usada como reagente de partida para produzir uma gama de produtos de alto valor agregado (1). A oxidação de álcoois terpênicos é uma rota sintética de interesse para indústrias de agroquímicos, fragrâncias e aromatizantes (2).

Este processo oxidativo verde converte matérias primas de origem natural em produtos como epóxidos, os quais são importantes intermediários de síntese de fármacos e fragrâncias.

O geraniol, ou 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol, substrato modelo utilizado neste trabalho, possui fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, é um álcool monoterpênico amplamente encontrado em óleos essenciais de diversas plantas, como rosas, citronela e gerânio. O principal produto de interesse formado ao oxidar o geraniol é o epóxido, onde, resulta da

reação do álcool terpênico com um agente oxidante. Os epóxidos, oriundos desses álcoois tem grande interesse industrial devido a sua capacidade de atuar de forma versátil como intermediários de síntese orgânica. Esse tipo de estrutura é bastante reativa e dá origem a uma infinidade de produtos (3).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ na reação de oxidação do geraniol com peróxido de hidrogênio e estabelecer as melhores condições reacionais.

Experimental

Inicialmente, as reações foram conduzidas em condições já descritas na literatura e utilizadas pelo nosso Grupo em outros trabalhos (4). Para estudar as melhores condições reacionais, variou-se então, o parâmetro a ser estudado nas reações constituíram uma quantidade conhecida de geraniol, do solvente acetonitrila e do oxidante

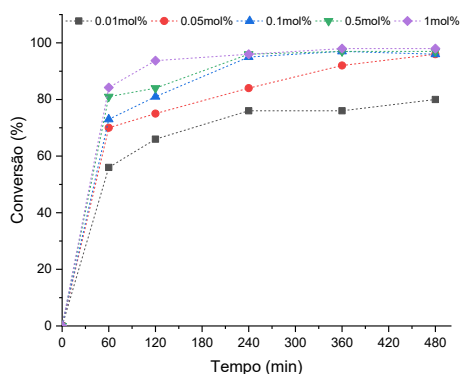
peróxido de hidrogênio dentro de um balão de reação de 25 mL. A solução foi mantida sob agitação magnética e a temperatura de 60 °C.

Os cálculos de conversão foram realizados com base nas áreas dos picos de cromatografia obtidos pela cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

Para avaliar o efeito da quantidade de catalisador na reação realizou-se a reação com o catalisador selecionado, $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, variando sua quantidade de 0,1 a 1,00 mol% em relação ao substrato. As demais condições de reação foram mantidas inalteradas.

Figura 1. Reação de oxidação do geraniol com H_2O_2 em acetonitrila realizada com diferentes concentrações do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$.

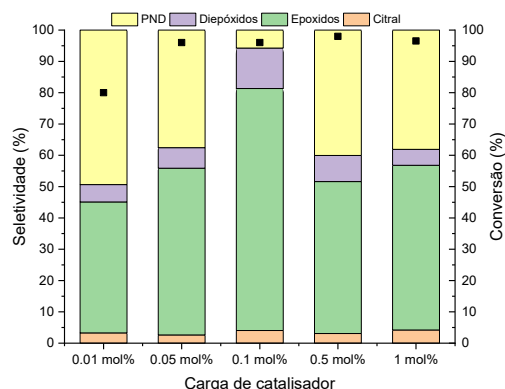


^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, geraniol (3,0 mmol), H_2O_2 (9,0 mmol), acetonitrila (8,53 mL), temperatura (60 °C), volume total (10,0 mL).

O que se observa na figura 1 é que em geral para as concentrações de 0,05; 0,1; 0,5 e 1,0 mol% a conversão final foi praticamente a mesma. Notavelmente, com exceção da reação quando catalisada por 0,01 mol % de $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, todas as demais reações atingiram conversão próxima de 100% no final das 8h.

A seletividade também foi afetada pela variação da concentração de catalisador, sendo que para a quantidade de 0,1 mol% de catalisador houve menor porcentagem de alquil peróxidos (produtos não identificados) e maior quantidade do epoxigeraniol, 76%, como pode ser observado na figura 2.

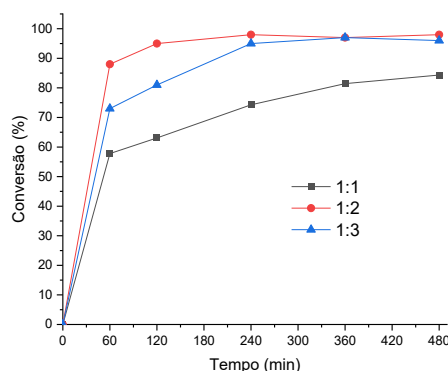
Figura 2. Conversão final e seletividade das reações de oxidação do geraniol com H_2O_2 e com diferentes concentrações do catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, geraniol (3,0 mmol), H_2O_2 (9,0 mmol), acetonitrila (8,53 mL), temperatura (60 °C), volume total (10,0 mL).

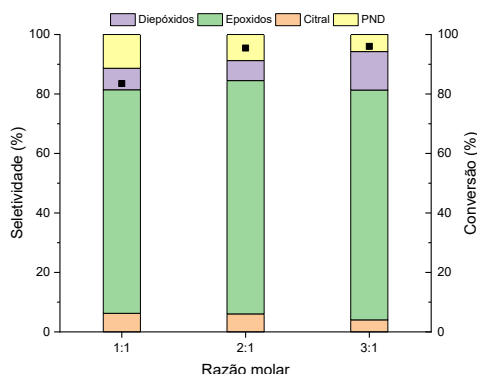
Para avaliar o efeito da razão molar foram feitas reações com proporções geraniol:peróxido de hidrogênio que variaram de 1:1 até 1:3. As curvas de conversão das reações com 1:2 e 1:3 são bastante similares e se tornam indiscerníveis após 4 h de reação, como podemos perceber a figura 3, no entanto, a seletividade dessas reações se difere pelo fato da razão molar 1:2 produzir mais do produto de interesse, como pode-se observar na figura 3.

Figura 3. Reação de oxidação do geraniol com diferentes proporções geraniol: H_2O_2 em acetonitrila catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,1 mol%), geraniol (3,0 mmol), H_2O_2 , acetonitrila ($\approx$ 9,00 mL), temperatura (60 °C), volume total (10,0 mL).

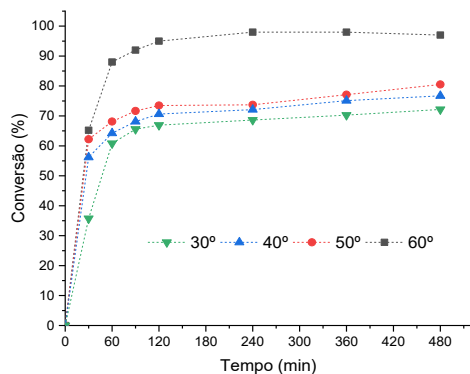
Figura 4. Conversão final e seletividade das reações de oxidação do geraniol com H_2O_2 com diferentes razões molares (H_2O_2 :geraniol) catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (0,1 mol%), geraniol (3,0 mmol), H_2O_2 , acetonitrila ($\approx 9,00$ mL), temperatura (60 °C), volume total (10,0 mL).

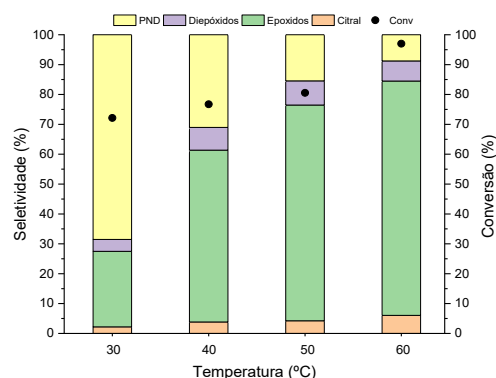
Para avaliar o desempenho catalítico do nosso material nessa reação variamos a temperatura do meio reacional de 30 a 60 °C com intervalos de 10 °C e os resultados indicam que o aumento da temperatura melhora a conversão e a seletividade à epoxigeraniol, como observa-se na figura 5. As velocidades das reações assim como suas conversões e seletividade (figura 6) são favorecidas quando se aumenta a temperatura.

Figura 5. Efeito da temperatura na reação de oxidação do geraniol com H_2O_2 em acetonitrila catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%), geraniol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (8,839 mL), volume total (10,0 mL).

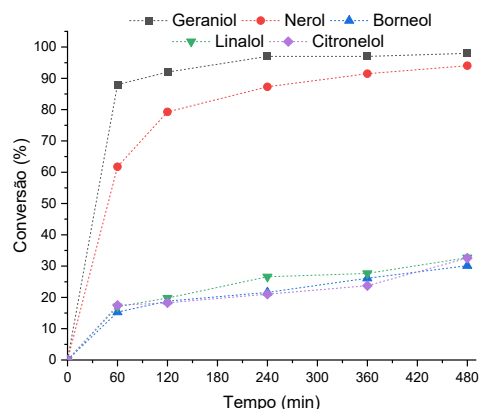
Figura 6. Conversão e seletividade para o efeito da temperatura na reação de oxidação do geraniol com H_2O_2 em acetonitrila catalisada por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%), geraniol (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila (8,839 mL), volume total (10,0 mL).

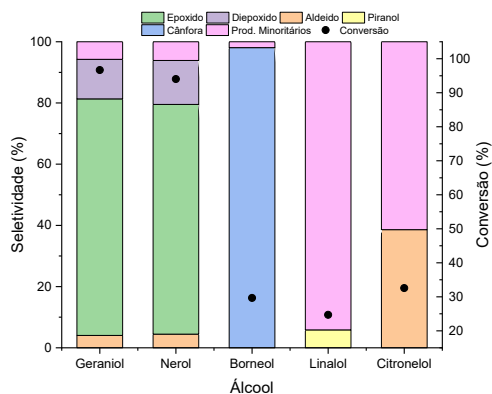
Selecionamos alguns álcoois terpênicos com diferentes estruturas: nerol, linalol, β -citronelol e borneol. De acordo com os dados obtidos pelas curvas cinéticas da figura 7 observa-se similaridade no comportamento cinético das reações contendo o geraniol e nerol como substrato, isso se dá devido esses álcoois serem isômeros geométricos, com isso, tanto em termos de conversão, quanto em termos de seletividade tiveram resultados bem próximos. Quando o linalol foi utilizado, a dupla ligação terminal foi menos sensível à epoxidação, O principal produto de ciclização foi o alquil peróxidos, o piranol. O borneol obteve baixa conversão, porém quase 100% de seletividade para o produto cânfora (figura 8). E por último o citronelol, também obteve baixa conversão, e seletividade próxima de 40% para o produto aldeído.

Figura 7. Cinética das reações de oxidação com H_2O_2 na presença de diferentes álcoois catalisadas por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%), substrato (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila ($\approx 8,90$ mL), volume total (10,0 mL).

Figura 8. Conversão final e seletividade das reações de oxidação com H_2O_2 na presença de diferentes álcoois catalisadas por $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$.



^aCondições de reação: catalisador $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ (1 mol%), substrato (1,0 mmol), H_2O_2 (2,0 mmol), acetonitrila ($\approx 8,90$ mL), volume total (10,0 mL).

Conclusões

O catalisador analisado $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$ se mostrou ativo para a reação de oxidação do geraniol com peróxido de hidrogênio. A variação da quantidade de catalisador mostrou que o aumento da carga favoreceu a conversão, mas para a carga de 0,1 mol% a seletividade à epóxido foi superior às demais. Para o efeito da razão molar, pode-se constatar que quanto maior a quantidade de geraniol, maior foi a conversão. Porém com maior quantidade do peróxido de hidrogênio, menor a seletividade, uma vez que a quantidade de peróxido de hidrogênio afeta a quantidade de choques efetivos e o aumento da quantidade desse reagente leva a um aumento da quantidade de água no meio reacional. Observou-se também que com temperaturas mais elevadas, obteve-se maiores conversões e maiores seletividades do geraniol à epóxido. A natureza substrato também foi avaliada, onde constatou-se os melhores resultados para o nerol, os demais álcoois terpênicos avaliados não obtiveram conversões significativas.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras de pesquisa, CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. Y. Bao; Z. Du; X. Liu; H. Liu; J. Tang; C. Qin; C. Liang; C. Huang; S. Yao. *Green Chemistry*, **2024**, *26*, 6318-6338.
2. L.S. Forezi; P.G. Ferreira; C.M. Hüther; F.D.C. Da Silva; V.F. Ferreirab. Aqui tem química: parte iv. terpenos na perfumaria. *Revista Virtual de Química* **2022**, *14*, p. 1005.

3. Y. Mahamat Ahmat; S. Madadi; L. Charbonneau; S. Kaliaguine. Epoxidation of terpenes. *Catalysts*, **2021**, *11*, n. 7, p. 847.
4. Z. Khounani; N.N.A. Razak; H. Hosseinzadeh-Bandbafha; M. Madadi, F. Sun; I.M.R. Fattah; K. Karimi; V.K. Gupta; M. Aghbashlo; M. Tabatabaei. *Industrial Crops and Products*, **2023**, *203*, 117230.
5. M.G. Teixeira; R. Natalino; M.J. Da Silva. *Catalysis Today*, **2020**, *344*, 143-149.

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.