

Cloreto de ferro(II) como catalisador na isomerização seletiva do óxido de α -pineno: uma rota para valorização de biorrenováveis

Marcelly M. B. Silva^{1*}, Davi G. Dutra¹, Fábio G. Delolo¹, Eduardo N. dos Santos¹, Elena V. Gusevskaya¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

*marcellymauricio25@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – A valorização de matéria-prima biorrenovável por catalisadores à base de metais de transição não nobres representa uma alternativa mais sustentável e econômica para diversos processos catalíticos. Este trabalho investigou o uso desses catalisadores na valorização do composto terpênico óxido de α -pineno, visando a obtenção de produtos de alto valor agregado e com aplicação industrial. O cloreto de ferro(II) demonstrou alta eficiência na isomerização do óxido de α -pineno sob condições reacionais relativamente brandas, alcançando uma seletividade conjunta de 97% para os produtos, *trans*-carveol e aldeído canfolênico, os quais possuem aplicação nas indústrias de fragrâncias e farmacêutica.

Palavras-chave: óxido de α -pineno, *trans*-carveol, aldeído canfolênico, isomerização.

ABSTRACT – The valorization of biorenewable raw materials using catalysts based on non-noble transition metals represents a more sustainable and economical alternative for several catalytic processes. This study investigated the use of these catalysts in the valorization of the terpene compound α -pinene oxide, aiming to obtain high-value-added products with industrial applications. Iron (II) chloride demonstrated high efficiency in the isomerization of α -pinene oxide under relatively mild reaction conditions, achieving a combined selectivity of 97% for the products, *trans*-carveol and campholenic aldehyde, which have applications in the fragrance and pharmaceutical industries.

Keywords: α -pinene oxide, *trans*-carveol, campholenic aldehyde, isomerization.

Introdução

Muitos processos catalíticos utilizam recursos fósseis como matéria-prima. Porém, a escassez desses recursos, somado aos impactos ambientais têm impulsionado a transição para alternativas renováveis. Nesse contexto, os compostos terpênicos, amplamente encontrados nos óleos essenciais, despontam como uma fonte biorrenovável promissora e abundante para substituir as matérias-primas de origem não renovável (1).

Uma estratégia importante para a valorização desses compostos biorrenováveis é a utilização de catalisadores à base de metais de transição não nobres. Esses catalisadores vêm sendo amplamente explorados nas últimas décadas em diversos campos da catálise devido à sua abundância na crosta terrestre, disponibilidade, baixo impacto ambiental de extração e baixo custo. Além disso, sua aplicação no beneficiamento de matérias-primas biorrenováveis contribui para o desenvolvimento de processos químicos mais sustentáveis, eficientes e economicamente viáveis (2).

Neste trabalho, investigamos a aplicação de metais de transição não nobres na valorização do óxido de α -pineno, um composto terpênico encontrado no óleo essencial de terebentina para obtenção de produtos de alto valor agregado e com potencial aplicação industrial.

Experimental

Produtos Químicos

Todos os reagentes químicos foram obtidos de fontes comerciais e utilizados sem tratamento prévio. O óxido de α -pineno (97%), dodecano ($\geq 99\%$), dimetilacetamida (DMA, 99,8%), cloreto de níquel(II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), cloreto de ferro(II) ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%), metil isobutil cetona (MIBK, $\geq 99\%$), triacetina ($\geq 99\%$), anisol ($\geq 99\%$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O cloreto de cobalto(II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%) foi adquirido da Vetec e cloreto de manganês(II) ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%) e butanol ($\geq 99\%$), adquiridos da Synth.

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em atmosfera ambiente em frascos de vidro de 4 mL. Em um experimento padrão, uma mistura de óxido de α -pineno (substrato, 1 mmol), dodecano (padrão interno, 0,2 mmol), catalisador (1 mol%, 0,01 mmol) e solvente (2,0 mL) foi aquecido em uma chapa de aquecimento com suporte de aço inoxidável, sob agitação magnética constante.

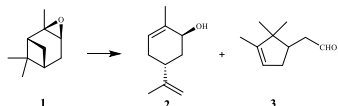
No decorrer da reação, alíquotas foram retiradas e analisadas por cromatografia a gás (CG) (Shimadzu CG-2010, coluna capilar RTX-WAX (30 m x 0,25 mm, 0,25 μm), detector de ionização de chama - FID). Os cálculos de conversões, seletividades e rendimentos foram baseados no substrato convertido, com auxílio do padrão interno. Nos casos em que houve diferença no balanço de massa, esta foi atribuída a produtos de alto peso molecular (oligômeros) não detectáveis por CG.

Resultados e Discussão

Inicialmente, investigou-se a aplicação de catalisadores à base de metais de transição não nobres, como ferro, cobalto, níquel e manganês na isomerização do composto **1**, utilizando dimetilacetamida (DMA) como solvente, convencionalmente empregado neste processo catalítico. A reação foi conduzida a 100 °C por 24 horas, resultando na formação de dois produtos principais: *trans*-carveol **2** e aldeído canfolênico **3** (Tabela 1).

Ao utilizar o catalisador de cobalto foi possível obter alta conversão do substrato **1** (99%) e 61% de seletividade para o produto *trans*-carveol **2** (Tabela 1, Exp. 1). Com o catalisador de níquel a seletividade para o produto **2** foi de 45% (Tabela 1, Exp. 2). Por outro lado, o manganês apresentou baixa conversão do substrato **1**, atingindo apenas 40% nas condições reacionais empregadas (Tabela 1, Exp. 3). Já o catalisador de ferro resultou em uma seletividade para o produto **2** de 75% (Tabela 1, Exp. 4).

Tabela 1. Isomerização do óxido de α -pineno: efeito do catalisador e temperatura^a



Exp.	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			2	3	2+3
1	CoCl ₂	>99	61	8	69
2	NiCl ₂	95	45	5	50
3	MnCl ₂	40	71	16	87
4	FeCl ₂	94	75	15	90
5 ^b	FeCl ₂	78	79	17	96
6 ^c	FeCl ₂	>99	83	14	97

^a Condições reacionais: **1** (1,0 mmol), catalisador (1,0 mol%, 0,01 mmol), DMA (2 mL), dodecano (0,2 mmol, 45 μ L), 100 °C, 24 h. Conversão e seletividade foram determinadas por CG e calculados com base em **1** convertido.

^b 80 °C.

^c 120 °C.

Com base nos resultados obtidos com o catalisador de ferro, investigou-se a influência da temperatura na transformação catalítica de **1**.

A 80 °C, observou-se uma diminuição na conversão de **1** em 24 horas de reação, de 94% para 78% (Tabela 1, Exp. 4 vs. 5). Em contraste, quando a reação foi conduzida a 120 °C, o substrato **1** foi totalmente convertido obtendo o produto **2** com 82% de seletividade (Tabela 1, Exp. 6). O aumento da temperatura promove uma maior energia cinética das partículas e, consequentemente, aumenta a velocidade da reação. Além disso, favoreceu no aumento da seletividade para produto **2** (3).

Embora o solvente DMA seja amplamente utilizado neste processo catalítico, este é classificado como perigoso e,

portanto, não recomendado pelos guias de sustentabilidade de solventes (4-5). Assim, sua substituição torna-se necessária para o desenvolvimento de processos ambientalmente benignos.

Diante disso, procedeu-se com a avaliação da influência dos solventes na transformação de **1** catalisada por FeCl₂. (Tabela 2).

As reações em solução de butanol e MIBK não favoreceram a formação dos produtos **2** e **3**, devido ao aumento expressivo na formação de produtos provenientes da reação de hidratação (Tabela 2, Exp. 1 vs. 2-3). Enquanto o uso dos solventes triacetina e anisol resultou em um ligeiro aumento na seletividade para o produto **3**, correspondente ao aldeído canfolênico em comparação à reação em solução de dimetilacetamida (Tabela 2, Exp. 1 vs. 4-5).

Tabela 2. Isomerização do óxido de α -pineno: efeito do solvente^a

Exp.	Solvente	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			2	3	Outros
1	DMA	>99	83	14	3
2	Butanol	>99	4	-	96
3	MIBK	>99	-	11	44
4	Triacetina	>99	-	27	35
5	Anisol	82	8	25	44

^a Condições reacionais: **1** (1,0 mmol), FeCl₂·4H₂O (1,0 mol%, 0,10 mmol), solvente (2 mL), dodecano (0,2 mmol, 45 μ L), 120 °C, 24 h. Constante dielétrica (ϵ). Conversão e seletividade foram determinadas por CG e calculados com base em **1** convertido. Metilisobutilcetona (MIBK).

Conclusões

Neste trabalho, foi possível obter os produtos *trans*-carveol **2** e aldeído canfolênico **3** com seletividade conjunta de 97%, a partir da isomerização do óxido de α -pineno, um composto biorrenovável, catalisada por cloreto de ferro (II) em solução de dimetilacetamida sob condições relativamente brandas de reação. Os produtos são altamente valiosos para indústria de química fina aplicados nos setores de fragrâncias e farmacêuticas (4). Dessa forma, planeja-se avançar na aplicação de outros metais de transição não nobres, bem como na utilização de solventes mais sustentáveis e na otimização de outros parâmetros reacionais.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG.

Referências

1. Tsolakis, N., et al. *J Clean Prod* **2019**, 222, 802–822.
2. Bullock et al; *Science*. **2020**, 369, 1-10.
3. A. S. Singh et al; *Molecular Cat.*, **2022**, 521, 112189.
4. K. A. da Silva Rocha et al; *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6166–6172.
5. Alder, C. M. et al. *Green Chem.* **2016**, 18 (13), 3879–3890.