

Phosphotungstic Acid as a Versatile Catalyst for the Synthesis of Fragrance Compounds by α -Pinene Oxide Isomerization: Solvent-Induced Chemoselectivity

Kelly A. da Silva Rocha, Juliana L. Hoehne, and Elena V. Gusevskaya*^[a]

Abstract: The remarkable effect of the solvent on the catalytic performance of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, the strongest heteropoly acid in the Keggin series, allows direction of the transformations of α -pinene oxide (**1**) to either campholenic aldehyde (**2**), *trans*-carveol (**3**), *trans*-sobrerol (**4a**), or pinol (**5**). Each of these expensive fragrance compounds was obtained in good to excellent yields by using an appropriate solvent. Solvent polarity and basicity strongly affect the reaction pathways: nonpolar nonbasic

solvents favor the formation of aldehyde **2**; polar basic solvents favor the formation of alcohol **3**; whereas in polar weakly basic solvents, the major products are compounds **4a** and **5**. On the other hand, in 1,4-dioxane, which is a nonpolar basic solvent, both aldehyde

2 and alcohol **3** are formed in comparable amounts. The use of very low catalyst loading (0.005–1 mol%) and the possibility of catalyst recovery and recycling without neutralization are significant advantages of this simple, environmentally benign, and low-cost method. This method represents the first example of the synthesis of isomers from α -pinene oxide, other than campholenic aldehyde, with a selectivity that is sufficient for practical usage.

Keywords: α -pinene oxide • heterogeneous catalysis • isomerization • solvent effects • sustainable chemistry

Introduction

Monoterpenes are abundant naturally occurring compounds, and their epoxides are often used as important starting materials in the flavor and fragrance industry, which is essentially based on the chemistry of terpenes.^[1–4] α -Pinene is particularly widely employed in the production of synthetic substitutes for natural aromas. Rearrangements of α -pinene oxide (**1**) can result in various expensive ingredients for the flavor industry, such as campholenic aldehyde (**2**), *trans*-carveol (**3**), *trans*-sobrerol (**4a**), and pinol (**5**) (see Scheme 1). For example, campholenic aldehyde is an intermediate for the manufacture of sandalwood-like fragrances^[5] and is currently being investigated as a possible substitute for environmentally damaging nitro and polycyclic musks used in laundry detergents and softeners.^[6] *trans*-Carveol is an important component in perfume bases and food flavor compositions;

it is usually commercially available as an expensive mixture of isomers.^[7]

The acid-catalyzed isomerization of α -pinene oxide can result in a large variety of products, as this substrate is highly reactive and sensitive: over 200 compounds have been found at temperatures above 100°C.^[8] Therefore, the development of the reaction, which is selective for one particular product, is a very challenging task. To the best of our knowledge, the only compound obtained up to now with a selectivity that is sufficient for practical usage is campholenic aldehyde (**2**), all other compounds are usually produced as minor products with selectivities of less than 25%. It is generally accepted that the formation of **2** is favored in the presence of Lewis acids, whereas Brønsted acids tend to produce a mixture of compounds in low yields, such as *trans*-carveol (**3**), *trans*-sobrerol (**4a**), and *p*-cymene.^[6,8–10] Various solid Lewis acids have been used as catalysts for the isomerization of α -pinene oxide into aldehyde **2**,^[6,8,10–14] however, most of these reactions are time-consuming and/or involve high catalyst/substrate ratios.

We have recently studied the application of silica-supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ for the liquid-phase isomerization of α -pinene oxide (**1**).^[15] A nonpolar solvent, namely cyclohexane, was used to avoid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ leaching. It is remarkable that in spite of the strong Brønsted acidity of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$,

[a] Dr. K. A. da Silva Rocha, J. L. Hoehne, Prof. E. V. Gusevskaya
Departamento de Química
Universidade Federal de Minas Gerais
31270-901, Belo Horizonte, MG (Brazil)
Fax: (+55) 31-3409-5700
E-mail: elena@ufmg.br

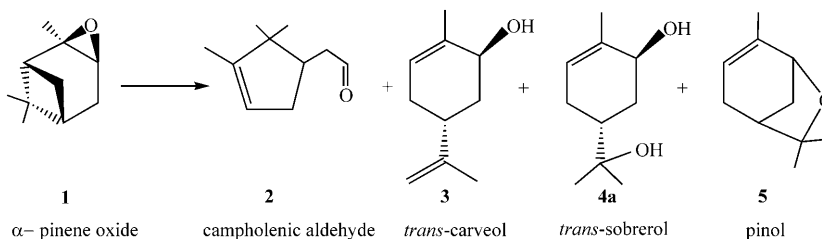
the reaction showed a 70 % selectivity to campholenic aldehyde (**2**), with the combined selectivity for products **2** and **3** being 95–98 % at a complete substrate conversion. As far as we know, this is one of the best results reported so far, and compares favorably with a 65–75 % selectivity to **2**, which is usually observed at high conversions along with the formation of numerous side products. Furthermore, the reaction proceeds very fast even with small amounts of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and under mild conditions (turnover frequency of approximately 100 min^{-1}), so that turnover numbers (TONs) of nearly 1000 can be obtained. These results encouraged us to work further with $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ to attempt to develop a selective synthesis of products from **1** other than **2**, in particular, **3**. The highest previously reported yield of *trans*-carveol (**3**; 45 %) was obtained by using acidic molecularly imprinted polymers as protic catalysts in amounts that are equimolar to **1**.^[7] We have decided to study the isomerization of **1** in the presence of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in various solvents, as solvent effects have been reported to strongly influence the performance of both Lewis and Brønsted acid catalysts.^[7,9]

Heteropoly acids (HPAs) have attracted much interest as catalysts for the clean synthesis of fine and specialty chemicals in homogeneous and heterogeneous systems.^[16–18] In particular, HPAs have been recently applied in various reactions of terpenoids, such as hydration, acetoxylation,^[19–21] and isomerization.^[15,22–24] Owing to their strong acidity, HPAs generally exhibit higher catalytic activities than conventional catalysts, for example, mineral acids, ion-exchange resins, mixed oxides, and zeolites; thus, very low catalyst concentrations can often promote relatively fast transformations. Economic and environmental advantages of using solid catalysts in liquid-phase reactions are clearly apparent; however, HPAs can be, in some cases, recovered and recycled without neutralization even from homogeneous systems. Such an opportunity is provided on the one hand by the high solubility of HPAs in polar solvents and on the other hand, by the very low solubility in hydrocarbons, so that they can be easily recovered from polar organic solutions by precipitating with a hydrocarbon solvent.^[16]

Herein, we report a simple and efficient synthesis of several highly valuable fragrance compounds through the liquid-phase isomerization of **1** in the presence of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, the strongest HPA in the Keggin series. A remarkable effect of solvent polarity and basicity on the chemoselectivity of this reaction has been found that allows control of the conversion of α -pinene oxide (**1**) towards either *trans*-carveol (**3**), *trans*-sobrerol (**4a**), or pinol (**5**) and leads to the formation of each of them in good to excellent yields.

Results and Discussion

Isomerization of α -pinene oxide (1**) in dimethylformamide (DMF):** In the presence of acids, α -pinene oxide (**1**) undergoes various transformations that can result in campholenic aldehyde (**2**), *trans*-carveol (**3**), *trans*-sobrerol (**4a**), and pinol (**5**; Scheme 1) as well as numerous other products, for



Scheme 1. Some products of acid-catalyzed transformations of α -pinene oxide (**1**).

example, *p*-cymene, isopinocampheol, and isopinocampheol. In the present work, our efforts are directed at achieving high selectivity to any product other than campholenic aldehyde (**2**), in particular, *trans*-carveol (**3**). As the formation of **3** and other *para*-menthenic compounds is known to be favored in polar solvents and that the highest previously reported selectivity to **3** (albeit as low as 45 %) has been obtained in DMF,^[7] we began our study with the $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst by using DMF as a solvent.

In most of the runs, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ showed high activity and high total selectivity towards **3** and **2**, the former being the predominant isomer (Table 1). Other possible isomers were

Table 1. Isomerization of α -pinene oxide (**1**; 0.15 M) catalyzed by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW) in DMF.

Run	[PW] [mM]	<i>T</i> [°C]	Time ^[a] [min]	Conversion ^[b] [%]	Selectivity ^[b] [%]			TON ^[c]
					2	3	2+3	
1	7.00	25	20	56	15	75	90	12
2	7.00	40	30	100	10	85	95	21
3	7.00	60	10	100	10	78	88	21
4	3.50	40	60	60	15	85	100	26
5	3.50	60	30	80	15	85	100	34
6	3.50	100	60	100	10	90	100	43
7	1.75	60	30	50	15	85	100	43
8	1.75	100	120	95	14	86	100	81
9	0.70	100	120	60	13	86	99	129
10	0.70	120	120	100	13	87	100	214
11	0.35	120	180	94	7	93	100	403
12	0.35	140	120	100	9	91	100	429
13 ^[d]	0.70	120	120	100	10	90	100	429
14 ^[d]	0.35	120	90	63	13	87	100	540
15 ^[e]	0.35	140	180	100	10	90	100	1143

[a] Time required to attain near-to-maximum conversion. [b] Selectivity and conversions determined by GC and calculated based on the reacted substrate. [c] TON = moles of the substrate converted per moles of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. [d] [**1**] = 0.30 M. [e] [**1**] = 0.40 M.

not obtained in detectable amounts. In some cases, in addition to **2** and **3**, oligomerization products were also formed; their yields were calculated from the difference in mass bal-

ance. However, it was shown that the substrate oligomerization could be controlled by appropriate choice of reaction conditions.

In blank reactions (no catalyst added), only a 2 % conversion of **1** was observed after 20 h at 120 °C, and the major products had high boiling points and as such were mostly not detectable by GC. On the other hand, the presence of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ under ambient conditions promoted a fast conversion of **1** into products **2** and **3** with a combined selectivity of 90 % (Table 1, run 1). It is remarkable that such a high selectivity to **3** (75 %) was obtained. However, a kinetic curve for this reaction (Figure 1) reveals that, in spite of the

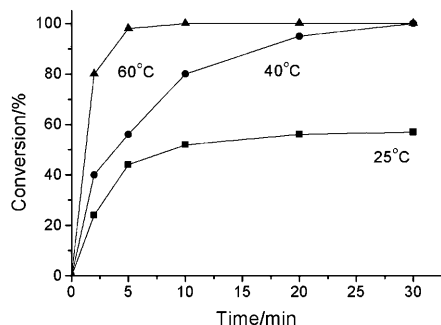


Figure 1. Isomerization of α -pinene oxide (**1**; 0.15 M) catalyzed by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (7.00 mM) in DMF at different temperatures.

high initial reaction rate, the conversion becomes stationary at approximately 60 % after 10 min and does not increase even after keeping the mixture under the reaction conditions for more than 3 h. Fortunately, at higher temperatures (40–60 °C), the reaction can be completed (Figure 1), with an improved selectivity for alcohol **3** (78–85 %, Table 1, runs 2 and 3).

A further optimization of the reaction variables allowed us to obtain excellent results in terms of activity and selectivity. For example, virtually all **1** (0.15 M) was converted into compounds **2** and **3** in the presence of only 3.5 mM of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in 60 min and at 100 °C (TON=43). The selectivity for the desired product **3** was as high as 90 % (Table 1, run 6). It should be mentioned, however, that at lower temperatures, the reaction with this amount of catalyst becomes stagnated at incomplete conversions (Table 1, runs 4 and 5, Figure 2).

To improve the catalyst efficiency in terms of TONs, we have decreased the amounts of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and subsequently observed that the lower the concentration of the catalyst, the higher the temperature that must be used to complete substrate conversion (Table 1, runs 7–12). For example, with 1.75 mM of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, a near-complete conversion was achieved at 100 °C (Table 1, run 8), whereas with 0.70 mM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, complete conversion was achieved at 120 °C (Table 1, run 10) and at 140 °C with 0.35 mM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Table 1, run 12). In the latter run, a TON of 429 per mol of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and a 91 % selectivity to **3** were obtained, with compound **2** being the only minor product. At 120 °C, such

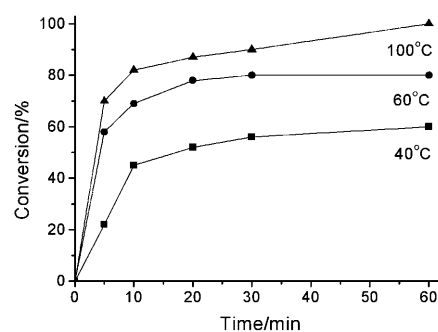


Figure 2. Isomerization of α -pinene oxide (**1**; 0.15 M) catalyzed by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (3.50 mM) in DMF at different temperatures.

high TONs can also be achieved (Table 1, runs 11, 13, and 14); however, at a too-high substrate/catalyst ratio (approximately 800), the reaction stagnation occurs once again (Table 1, run 14).

Thus, in DMF solutions, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ promotes the isomerization of **1** to **3** with a remarkably high selectivity, with the only minor product being **2**. In other words, the selectivity of the $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst in DMF is inverted from that observed in cyclohexane; where campholenic aldehyde is formed as a predominant isomer (70 %).^[15] Although the reaction is more lengthy in DMF as compared with cyclohexane and occurs under homogeneous conditions, a TON of more than 1100 can be achieved (Table 1, run 15) and the catalyst solution in DMF, in principle, could be reused after the extraction of the products with hydrocarbon solvent, for example, hexane. As far as we know, this is the first example of the selective synthesis of **3** by the acid-catalyzed isomerization of **1** reported so far.

The reaction stagnation observed in some runs deserves special attention. It can not be related to a thermodynamic equilibrium because at any given temperature, the increase in the catalyst amount allows completion of the conversion as illustrated in Figure 3. This result suggests that a possible reason for this should be a partial deactivation of the catalyst in the course of the reaction. However, at any given catalyst concentration, the reaction can be completed by increasing the temperature (Figure 1 and 2). At 140 °C, even

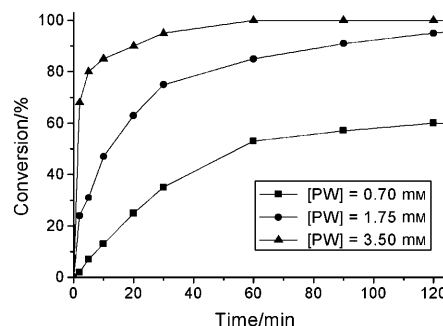
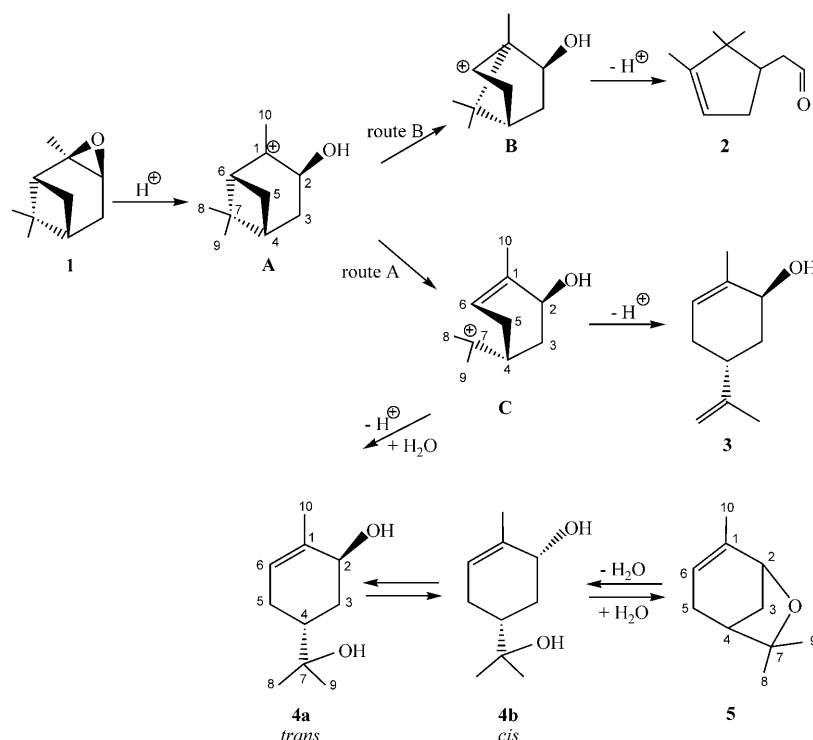


Figure 3. Isomerization of α -pinene oxide (**1**; 0.15 M) catalyzed by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW) in DMF at 100 °C. The effect of the catalyst concentration is shown.

very small amounts of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ convert all the substrate with a TON of 1143 (Table 1, run 15). Thus, the deactivation, if any, is reversible and the catalyst can be re-activated by the temperature increase. Consideration of the nature of the solvent allowed us to suggest an explanation for the observations described.

Suggested reaction pathways for the acid-catalyzed transformations of **1** into products **2–5** are presented in Scheme 2. Protonation of the oxygen atom in **1** induces



Scheme 2. Proposed mechanism of acid-catalyzed transformations of α -pinene oxide (**1**).

opening of the epoxy ring and initially gives carbenium ion **A**. The latter rearranges into carbenium ions **B** and **C** through the movement of the pair of electrons from the same carbon–carbon σ bond to either C7 or C6. Then, both cations **B** and **C** can lose protons to give aldehyde **2** and alcohol **3**, respectively. Considering the relatively high basicity of DMF ($\text{p}K_{\text{a}} \approx -0.5$ for $\text{DMF} \cdot \text{H}^+$ ^[25]), a competition between solvent oxygen atoms and the epoxide oxygen for the protons of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ should be expected. At high conversion levels, the situation becomes less favorable for the substrate and the reaction can become stagnated because most of the protons are captured by the basic solvent, that is, the catalyst is deactivated. A specific catalysis does not seem to contribute significantly under these conditions, probably owing to the difficulties associated with the approach of $\text{DMF} \cdot \text{H}^+$ to a sterically encumbered oxygen in the bicyclic substrate. The increase in temperature should favor the deprotonation of both the solvent and the substrate; however, the latter can undergo isomerization before the proton is

lost and this isomerization should also be accelerated by heating so that *trans*-carveol (**3**) becomes the main product of the substrate deprotonation in DMF. Thus, to achieve high TONs, relatively high reaction temperatures have to be used. In this regard, the high boiling point of DMF (152 °C) is an important advantage of this solvent.

Comparative data on the catalytic activity of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and conventional Brønsted acid catalysts, for example, H_2SO_4 and Amberlyst-15, are presented in Table 2. A comparison was performed under the same reaction conditions and, in the case of H_2SO_4 , with the same total amount of protons. Amberlyst-15 was used with the same weight amounts as $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.2 wt %). $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ showed a significantly higher catalytic activity and selectivity to **3** than H_2SO_4 (Table 2, run 1 vs. run 2) and Amberlyst-15 (Table 2, run 3 vs. run 4). Moreover, both H_2SO_4 and Amberlyst-15 promote the formation of a wide variety of products; thus, a combined selectivity to compounds **2** and **3** does not exceed 70–75 % at high conversions.

The advantage of using $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ as the catalyst for the isomerization of **1** in terms of selectivity can be related to the weak interaction of its anion, which is a very soft base, with the cationic intermediates formed in the course of the re-

Table 2. Isomerization of α -pinene oxide (**1**) in DMF: A comparative performance of various acid catalysts.

Run	Catalyst	Time [min]	Conversion ^[a] [%]	Selectivity ^[a] [%]		
				2	3	others
1 ^[b]	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (2.50 mm)	20	80	12	88	–
		100	100	13	87	–
2 ^[b]	H_2SO_4 (3.75 mm)	20	31	13	66	21
		300	74	4	69	27
3 ^[c]	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.70 mm)	20	50	15	85	–
		120	100	10	90	–
4 ^[c]	Amberlyst-15 (0.2 wt %)	20	36	16	43	41
		300	95	19	54	27

[a] Selectivity and conversions determined by GC and calculated based on the reacted substrate. [b] **1** = 0.15 M, 100 °C. [c] **1** = 0.30 M, 120 °C.

action. The heteropoly anion is not expected to influence the rearrangements of the intermediate carbocations differently from conjugated bases of conventional Brønsted acids, which usually strongly affect the nature of the products by

promoting side reactions.^[9] In this regard, the strong acidity of HPAs, which is responsible for their high catalytic activity, is also attributed to a weak interaction between the protons and the anion owing to the delocalization of surface charge density throughout the large-sized polyanion, which favors the acid dissociation.^[26]

Isomerization of α -pinene oxide (1**) in dimethylacetamide (DMA):** We have tested another amidic solvent, DMA, in the isomerization of **1** catalyzed by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Table 3).

Table 3. Isomerization of α -pinene oxide (**1**; 0.15 M) catalyzed by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW) in DMA.

Run	[PW] [mM]	<i>T</i> [°C]	Time ^[a] [min]	Conversion ^[b] [%]	Selectivity ^[b] [%]			TON ^[c]
					2	3	2+3	
1	3.50	25	30	100	17	83	100	43
2	1.75	25	20	51	16	84	100	43
3	0.70	120	60	100	15	85	100	429
4 ^[d]	0.35	140	30	100	15	85	100	1143
5 ^[e]	0.35	140	180	100	14	86	100	2285

[a] Time necessary to attain near-to-maximum conversion. [b] Selectivity and conversions determined by GC and calculated based on the reacted substrate. [c] TON = moles of the substrate converted/moles of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. [d] [**1**] = 0.40 M. [e] [**1**] = 0.80 M.

The reaction proceeds similarly to that in DMF, giving aldehyde **2** and alcohol **3** in a quantitative total yield and with the selectivity for the latter being as high as 86 %. Notably, the stagnation phenomenon was less pronounced in DMA: at room temperature with 3.50 mM $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, a near-complete conversion was achieved (Table 3, run 1), whereas in DMF, the reaction became stagnated even at a higher catalyst concentrations (see Table 1, run 1). This advantage allowed us to obtain higher TONs (up to 2285, Table 3, run 5) in DMA than in DMF. Moreover, the reaction in DMA is much faster than in DMF (compare Table 1, run 10 and Table 3, run 3; Table 1, run 15 and Table 3, run 4).

We could not find in the literature precise values of $\text{p}K_{\text{a}}$ for $\text{DMF}\cdot\text{H}^+$ and $\text{DMA}\cdot\text{H}^+$; however, DMA is expected to be more basic than DMF owing to the electron-donating effect of the additional methyl group. Therefore, the results obtained are surprising: in DMA, the competition between the solvent oxygen atoms and the epoxide oxygen for the protons of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ should be stronger than in DMF. A possible explanation for the difference in catalyst performance in these two solvents might be the greater acid strength of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in DMA compared with that in DMF, resulting in higher proton concentrations. In any case, the use of DMA as the solvent for the $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -catalyzed isomerization of **1** to synthesize **3** is an excellent practical proposition for industrial applications (even better than DMF) owing to the advantage of higher boiling point of this solvent (166 °C) and the possibility to obtain high product yields at very low catalyst loading, that is, to obtain higher TONs.

Isomerization of α -pinene oxide (1**) in other solvents:** The data on the $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -catalyzed transformations of **1** in various solvents are presented in Table 4. These results

Table 4. Isomerization of α -pinene oxide (**1**; 0.15 M) catalyzed by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW) in various solvents.

Run	Solvent	[PW] [mM]	<i>T</i> [°C]	Time [min]	Yield ^[a] [%]					TON ^[b]
					2	3	4a	4b	5	
1 ^[c]	cyclohexane	PW/SiO ₂	15	60	70	24	–	–	–	920
2 ^[c]	cyclohexane	PW/SiO ₂	25	5	70	28	–	–	–	460
3	1,4-dioxane	0.35	25	5	40	48	9	–	–	429
4	PhNO ₂	0.35	25	5	30	16	6	6	24	429
5	MeCN	7.00	60	180	22	20	38	–	4	22
6 ^[d]	DMF	0.35	140	180	10	90	–	–	–	1143
7 ^[e]	DMA	0.35	140	180	14	86	–	–	–	2285
8	acetone	1.50	5	15	17	9	–	–	70	100
9	acetone	0.0075	25	10	15	12	71	–	–	20000
10	acetone	0.35	5	5	17	11	53	14	5	429
				30	17	9	26	20	27	429

[a] Yield by GC; conversions were 100 % in all runs. [b] TON = moles of the substrate converted/moles of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. [c] 20 % PW/SiO₂ was used as a heterogeneous catalyst: 0.30 wt % in run 1 and 0.60 wt % in run 2.^[15] [d] [**1**] = 0.40 M. [e] [**1**] = 0.80 M.

showed that the nature of the solvent can profoundly affect the reaction pathways and product composition, which allowed us to develop efficient syntheses of compounds **2–5** in good to excellent yields through the appropriate choice of the solvent.

As can be seen in Scheme 2, the relative amounts of aldehyde **2**, on the one hand, and *para*-menthenic compounds **3–5**, on the other hand, which are formed from epoxide **1**, depend on the balance between the two types of isomerization of carbenium ion **A**: 1) into cyclopentanic cation **B** (route B) and 2) into *para*-menthenic cation **C** (route A). Tertiary carbenium ion **C** is expected to be more thermodynamically stable than secondary carbenium ion **B**; therefore, the formation of aldehyde **2** should be kinetically controlled. Carbenium ion **C**, in its turn, can undergo either a direct deprotonation to give **3** or a nucleophilic attack by water to give **4a**, whose further acid-catalyzed dehydration can give **5**. It has been shown (see below) that the latter reaction proceeds through the intermediate isomerization of *trans*-sobrerol (**4a**) into *cis*-sobrerol (**4b**), which is not an unexpected result. It should be mentioned that, generally, water was not added to the reaction system. The amount of hydration water that is present in the $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst and commercial α -pinene oxide (**1**) and solvents was sufficient for the formation of sobrerol.

The data on polarity (dielectric constants) for the solvents used in the present work and approximate $\text{p}K_{\text{a}}$ values for corresponding conjugated acids are given in Table 5. We have observed remarkable effects of these solvent characteristics on the transformations of **1** in the presence of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. First, the increase in both solvent basicity and polarity strongly prejudices route B to form aldehyde **2**, whereas it favors route A to form *para*-menthenic compounds **3–5**. Second, the distribution between the latter

Table 5. Dielectric constants (ϵ) for the solvents and pK_a values for corresponding conjugated acids.

Solvent	ϵ	Conjugated acid	Approximate pK_a (relative to water) ^[25]
DMA	37.8	DMA-H ⁺	-0.5
MeCN	37.5	MeCNH ⁺	-10
DMF	36.7	DMF-H ⁺	-0.5
PhNO ₂	34.8	PhNO ₂ H ⁺	-11
acetone	20.7	(CH ₃) ₂ COH ⁺	-7
1,4-dioxane	2.2	C ₄ H ₈ O ₂ H ⁺	-3.5
cyclohexane	2.0	—	—

compounds depends on solvent basicity rather than on its polarity: in more basic solvents, the direct deprotonation of cation **C** to give **3** is much more preferable than the formation of compounds **4** and **5**.

Indeed, in cyclohexane, a nonpolar nonbasic solvent, the main reaction product is aldehyde **2** (70% yield as determined by GC), with **3** being the only minor product (approximately 25% yield; Table 4, runs 1 and 2). No trace amounts of compounds **4** and **5** are detected in this solvent. On the other hand, in 1,4-dioxane, which is also a nonpolar, albeit basic, solvent, compounds **3** and **4a** derived from cation **C** account for as much as 57% of the mass balance (Table 4, run 3). The yield for aldehyde **2** in this solvent was only 40%, whereas the yield for alcohol **3** was 48%.

In polar solvents with similar dielectric constants, the yield of aldehyde **2** decreases with the increase in solvent basicity: PhNO₂ (30%) > MeCN (22%) > DMF (10%) \approx DMA (14%) (Table 4, runs 4–7). On the other hand, a combined yield of *para*-menthenic products **3–5** increases in the same order from 52% (PhNO₂) to approximately 90% (DMF and DMA). To evaluate the role of solvent polarity in this reaction, the results obtained in acetone can be compared with those in dioxane (Table 4, runs 8–10 vs. run 3). The weaker basicity of acetone should favor the formation of aldehyde **2**; however, only 15–17% yield was obtained in acetone versus 40% in dioxane. This appears to occur owing to the much higher polarity of acetone; therefore, it can be concluded that the increase in solvent polarity clearly favors the isomerization of cation **A** to cation **C** at the expense of route B (Scheme 2).

Thus, in the polar solvents studied herein, the H₃PW₁₂O₄₀ catalyst transforms **1** mainly into the products that are derived from intermediate **C**, that is, compounds **3**, **4**, and **5**. Moreover, the higher the solvent basicity is, the higher the combined yield of these products. A possible explanation for these results might be a stabilization of cation **A** by the interaction with polar solvents owing to their increased ion-solvating ability, which favors the rearrangement of **A** into the thermodynamically more stable tertiary carbenium ion **C**. It is expected that the isomerization pathways of the initially formed cation **A** should be very sensitive to the degree of solvation and bonding with the nucleophilic species present in the reaction solutions, including anions.

It is remarkable that the individual selectivities for the products **3**, **4**, and **5** can also be controlled by the choice of

solvent characteristics. Basic solvents, that is, DMA and DMF, favor the direct deprotonation of cation **C** owing to their relatively strong proton-acceptor properties. As a result, **3** is formed in these solvents as the only *para*-menthenic product with a chemoselectivity of up to 93% (see Tables 1 and 3). On the other hand, in weakly basic polar solvents, such as acetone, nitrobenzene, and acetonitrile, alcohol **3** becomes the minor product (selectivity of 10–20%), whereas compounds **4** and **5** become the major products. As the selectivities are higher in acetone, we have optimized the reaction conditions in this solvent and obtained compounds **4a** and **5**, each in a 70% yield, which is a synthetically valuable result (Table 4, runs 8 and 9).

Although **5** can be formed directly from cation **C** by the intramolecular nucleophilic attack of the hydroxy group on C7, this route looks unlikely, at least, in acetone. We have shown that in acetone, **5** is formed by the acid-catalyzed dehydration of **4b**, which arises from the acid-catalyzed isomerization of the primarily formed, **4a**. At a very high substrate/catalyst ratio ([**1**]/[H₃PW₁₂O₄₀]=20000; Table 4, run 9), a 71% yield of **4a** can be obtained, without any trace amounts of the isomer **4b** and pinol **5**. The reaction is very fast: at room temperature, a complete conversion occurs within 10 min. When the reaction mixture was allowed in contact with the catalyst for more 3 h, the product distribution remained roughly the same, except for the trace appearance of **4b**. On the other hand, the addition of more H₃PW₁₂O₄₀ to the reaction solution resulted in the appreciable conversion of **4a** into **4b** and then into **5**. Such behavior is illustrated by the data in Table 4, run 10 ([**1**]/[H₃PW₁₂O₄₀]=429). Only small amounts of **4b** and **5** are detected after reacting for 5 min upon which complete conversion of the substrate has been already achieved, with **4a** accounting for as much as 53% of the mass balance. At longer reaction times, the concentration of **4a** starts to decrease, whereas those of **4b** and **5** begin to increase.

Under appropriate conditions, pinol **5** was obtained from **1** in a 70% yield and TON=100 (Table 4, run 8). As can be seen from Table 4, not only the nature of the solvent but also the changes in other reaction variables, such as temperature, reaction time, and H₃PW₁₂O₄₀ loading, significantly affect the product composition. However, it should be mentioned that such changes only affect the relative amounts of products **4a**, **4b**, and **5**, whereas the amounts of aldehyde **2** and alcohol **3** remain virtually the same (Table 4, runs 8–10). In other words, the balance between the reaction pathways (i.e., route B versus route A and deprotonation of intermediate **C** versus nucleophilic attack by water) is mostly determined by the nature of the solvent rather than by other reaction conditions.

Conclusion

Heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ is a very efficient, environmentally benign and versatile catalyst for the liquid-phase isomerization of α -pinene oxide (**1**). Good control of chemose-

lectivity can be achieved through the choice of the solvent, whose polarity and basicity strongly affect the reaction pathways. This simple and low-cost method provides a new attractive entry point to the synthesis of several high-priced low-volume ingredients for the fragrance industry with good to excellent yields and remarkable atom economy and selectivity. The catalyst shows high turnover numbers (100–20000) and, in principle, could be recycled. To the best of our knowledge, this work represents the first example of the synthesis of isomers from α -pinene oxide (**1**) (other than campholenic aldehyde (**2**)) with a selectivity that is sufficient for practical usage. Further studies are targeted towards the development of solid heteropoly acid catalysts that are resistant to leaching in polar solvents to facilitate catalyst separation.

Experimental Section

Chemicals were purchased from commercial sources and used as received, unless otherwise stated. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ hydrate and α -pinene oxide were purchased from Aldrich.

The reactions were carried out in a glass reactor equipped with a magnetic stirrer at 5–140 °C. In a typical run, a mixture of α -pinene oxide (**1**; 0.228–1.216 g, 1.5–8.0 mmol, 0.15–0.80 M), dodecane (225 μL , 1.0 mmol, 0.10 M, internal standard) and $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.01–0.2 g, 3.5–70 μmol , 0.35–7.00 mM) in a specified solvent (10 mL) was intensively stirred under air at a specified temperature. The reaction progress was monitored by GC by using a Shimadzu 17 instrument fitted with a Carbowax 20M capillary column and a flame ionization detector. At appropriate time intervals, aliquots were taken, diluted with hexane (1:10 v/v) to separate the heteropoly acid and then analyzed by GC. The GC mass balance, product selectivities, and yields were calculated based on the substrate (dodecane was used as the internal standard). The difference was attributed to the formation of oligomers, which were not GC determinable.

Products were isolated by column chromatography (silica) and identified by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy (Bruker DRX-400, tetramethylsilane, CDCl_3 , COSY, HMQC, DEPT and NOESY experiments). Spectroscopic data for campholenic aldehyde (**2**) and *trans*-carveol (**3**) were reported in our previous work.^[15] Spectroscopic data for *trans*-sobrerol (**4a**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.08 (s, 3H; C9- H_3), 1.14 (s, 3H; C8- H_3), 1.26–1.32 (m, 1H; C3-*HH*), 1.62–1.68 (m, 1H; C5-*HH*), 1.71 (s, 3H; C10- H_3), 1.68–1.73 (m, 1H; C4-H), 1.96–2.05 (m, 2H; C3-*HH* and C5-*HH*), 3.96 (brs, 1H; C2-H), 5.44–5.49 ppm (m, 1H; C6-H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 20.82 (C10), 25.44 (C9), 27.38 (C5), 27.83 (C8), 32.49 (C3), 38.79 (C4), 68.43 (C2), 72.24 (C7), 125.08 (C6), 134.42 ppm (C1). Spectroscopic data for pinol (**5**): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.19 (s, 3H; C9- H_3), 1.31 (s, 3H; C8- H_3), 1.70 (d, $^4J(\text{H,H})$ = 2.0 Hz, 3H; C10- H_3), 1.84 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 10.6 Hz, 1H; C3-*HH*), 2.08–2.13 (brm, 1H; C4-H), 2.19–2.24 (m, 1H; C3-*HH*), 2.24–2.66 (m, 2H; C5- H_2), 3.98 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 5.0 Hz, 1H; C2-H), 5.18–5.20 ppm (m, 1H; C6-H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 21.48 (C10), 25.49 (C8), 30.43 (C5), 30.52 (C9), 34.66 (C3), 41.90 (C4), 76.71 (C2), 82.83 (C7), 120.29 (C6), 139.62 ppm (C1).

Acknowledgement

We acknowledge the financial support from the CNPq and FAPEMIG (Brazil) and scholarships from CNPq (K.A.S.R. and J.L.H.).

- [1] J. L. F. Monteiro, C. O. Veloso, *Top. Catal.* **2004**, 27, 169–180.
- [2] H. Mimoun, *Chimia* **1996**, 50, 620–625.
- [3] C. Chapuis, D. Jacoby, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 93–117.
- [4] W. E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, New York, **1985**, p. 12–14.
- [5] G. Orloff, B. Winter, C. Fehr, in *Perfumes, Art, Science & Technology*, (Eds.: P. M. Muller, D. Lamparsky), Elsevier, New York, **1991**, p. 287.
- [6] N. Ravasio, F. Zaccheria, A. Gervasini, C. Messi, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1125–1127.
- [7] W. B. Motherwell, M. J. Bingham, J. Pothier, Y. Six, *Tetrahedron* **2004**, 60, 3231–3241.
- [8] W. F. Hölderich, J. Röseler, G. Heitmann, A. T. Liebens, *Catal. Today* **1997**, 37, 353–366.
- [9] J. Kaminska, M. A. Schwegler, A. J. Hoefnagel, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, 111, 432–437.
- [10] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7353–7363.
- [11] P. J. Kunkeler, J. C. van der Waal, J. Bremmer, B. J. Zuurdeeg, R. S. Downing, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* **1998**, 53, 135–138.
- [12] K. Wilson, A. Renson, J. H. Clark, *Catal. Lett.* **1999**, 61, 51–55.
- [13] J. L. Flores-Moreno, L. Baraket, F. Figueras, *Catal. Lett.* **2001**, 77, 113–117.
- [14] Y.-W. Suh, N.-K. Kim, W.-S. Ahn, H.-K. Rhee, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 198, 309–316.
- [15] K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* **2005**, 294, 106–110.
- [16] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171–198.
- [17] I. V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley, Chichester, **2002**.
- [18] M. N. Timofeeva, *Appl. Catal. A* **2003**, 256, 19–35.
- [19] P. A. Robles-Dutenhefner, K. A. da Silva, M. R. H. Siddiqui, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 175, 33–42.
- [20] K. A. da Silva, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 192, 129–134.
- [21] E. J. L. Lana, K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* **2006**, 243, 258–263.
- [22] K. A. da Silva Rocha, P. A. Robles-Dutenhefner, E. M. B. Sousa, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Catal. Commun.* **2004**, 5, 425–429.
- [23] E. J. L. Lana, K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* **2006**, 259, 99–102.
- [24] K. A. da Silva, P. A. Robles-Dutenhefner, E. M. B. Sousa, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* **2007**, 317, 171–174.
- [25] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures*, 4th ed., Wiley, NY, **1992**, p. 250.
- [26] F. Cavani, *Catal. Today* **1998**, 41, 73–86.

Received: January 29, 2008

Published online: June 2, 2008



α -Pinene isomerisation over heteropoly acid catalysts in the gas-phase

Ali Alsalmé¹, Elena F. Kozhevnikova, Ivan V. Kozhevnikov*

Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 September 2010

Received in revised form 14 October 2010

Accepted 15 October 2010

Available online 23 October 2010

Keywords:

Heterogeneous acid catalysis

Heteropoly acid

α -Pinene isomerisation

ABSTRACT

The isomerisation of α -pinene was studied in the gas phase over solid heteropoly acid (HPA) catalysts in a fixed-bed continuous flow reactor at 200 °C and ambient pressure. The catalysts included bulk and SiO₂-supported H₃PW₁₂O₄₀ and bulk Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ possessing strong Brønsted acid sites, as well as composites prepared by supporting 15 wt% H₃PW₁₂O₄₀ on Nb₂O₅, ZrO₂ and TiO₂ possessing both Brønsted and Lewis acid sites of moderate strength. The reaction yielded camphene as the main product in a mixture with monoterpene by-products such as limonene, terpinolenes, terpinenes, β -pinene, p-cymene and others. The HPA catalysts with strong Brønsted acid sites exhibited high initial activities, but suffered from catalyst deactivation, resulting in low camphene yields. Conversely, the HPA catalysts supported on Nb₂O₅, ZrO₂ and TiO₂, although weaker acids, showed more stable performance in α -pinene isomerisation. The HPA catalyst supported on TiO₂ gave a camphene yield of 51% and a total camphene and limonene yield of 58%.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Acid-catalysed isomerisation of α -pinene, a naturally occurring abundant monoterpene, is of industrial value to produce camphene and limonene, important intermediates and ingredients in cosmetics, food and pharmaceutical industries [1]. Commercially, α -pinene isomerisation is carried out in liquid phase over an acid-treated TiO₂ catalyst. The drawback to this process is its low rate and poor selectivity, hence there is strong demand for new catalysts exhibiting higher activity and selectivity and a continuous process [1].

α -Pinene isomerisation has been extensively studied with a wide range of solid acid catalysts in liquid and gas phases [1]. Amongst the catalysts are zeolites [2–4], activated clays [5,6], sulfated zirconia [7], ion exchange resins [8] and heteropoly acids (HPAs) [9–11]. Typically, 30–50% yields of camphene together with a complex mixture of other monoterpene by-products have been obtained. The reaction is suggested to proceed through protonation of the α -pinene double bond to form pinanyl cation, followed by two possible transformations: a ring opening to monocyclic products (limonene, terpinolene, terpinene, p-cymene, etc.) and a rearrangement to bi- and tricyclic products (camphene, β -pinene, tricyclene, etc.) (Scheme 1) [1].

Heterogeneous acid catalysis by HPAs has attracted much interest because of its potential of great economic rewards and

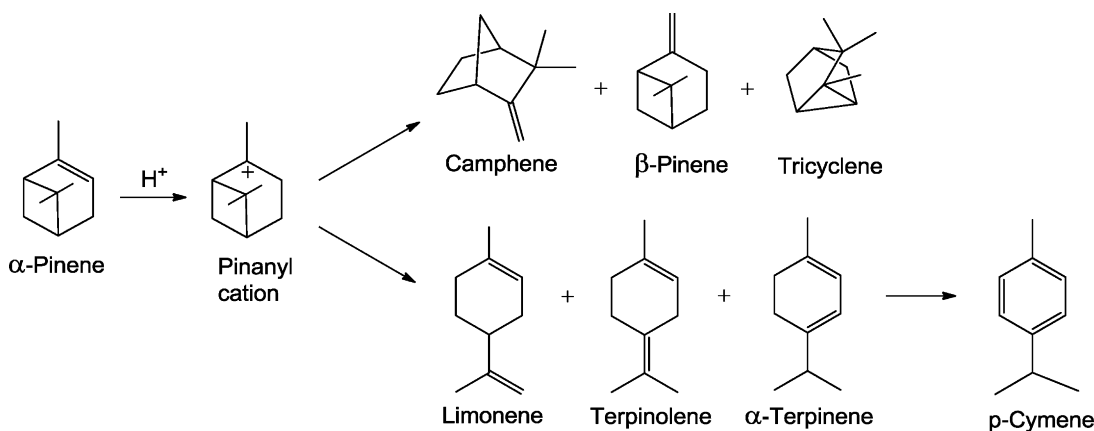
green benefits [12–15]. For example, Showa Denko [14] and BP [16] have commercialised the synthesis of ethyl acetate from ethene and acetic acid in the gas phase over silica-supported HPA. The majority of catalytic applications use the most stable and easy available Keggin HPAs comprising heteropoly anions of the formula [XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻, where X is the heteroatom (P⁵⁺, Si⁴⁺, etc.) and M the addendum atom (Mo⁶⁺, W⁶⁺, etc.). HPAs possess stronger acidity than conventional solid acid catalysts such as acidic oxides and zeolites. The acid strength of Keggin HPAs decreases in the order: H₃PW₁₂O₄₀ > H₄SiW₁₂O₄₀ > H₃PMo₁₂O₄₀ > H₄SiMo₁₂O₄₀ [12,13]. Usually, H₃PW₁₂O₄₀ is the catalyst of choice because of its stronger acidity and higher thermal stability [12–15]. Bulk HPAs, however, have very low surface areas. Therefore, supported HPA catalysts, usually HPA on silica, are often used. Recently, H₃PW₁₂O₄₀ supported on SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ has been studied in α -pinene isomerisation in the liquid phase [9–11]. In solvent-free α -pinene isomerisation over 20% H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ at 100 °C, a 45% camphene yield has been obtained [11].

In recent years, there has been considerable activity focussing on acidic composites comprising tungsten HPAs and Nb(V), Zr(IV) or Ti(IV) oxides as an oxide matrix [17–26]. These composites are usually prepared by wet chemical synthesis, followed by calcination at 500–850 °C. These materials have been found active in a range of acid-catalysed reactions in liquid phase, often with good catalyst recycling. Their catalytic activity is often lower than that of the “standard” solid HPA catalysts, such as bulk and silica-supported H₃PW₁₂O₄₀ and bulk Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ [26]. This, however, can be compensated for by a better performance stability and recyclability of these composites. In contrast to the parent acid, H₃PW₁₂O₄₀, possessing strong Brønsted acid sites, the catalysts supported on

* Corresponding author. Fax: +44 151 794 3588.

E-mail address: I.V.Kozhevnikov@liverpool.ac.uk (I.V. Kozhevnikov).

¹ Present address. King Saud University, PO Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia.



Scheme 1. Acid-catalysed isomerisation of α -pinene.

TiO_2 , ZrO_2 and Nb_2O_5 have both Brønsted and Lewis acid sites, with the latter mainly originating from the oxide support [26]. The strength of acid sites in these catalysts is weaker than that in $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, decreasing in the order of supports: $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{ZrO}_2$ [26]. Interaction of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ with support has been found to increase in the same order of supports, leading to partial HPA decomposition [26].

The aim of this work is to study the isomerisation of α -pinene in the gas phase over solid HPA catalysts. The catalysts under study are both the “standard” HPA catalysts, such as $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ and $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, and the acidic composites prepared by supporting $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (15 wt%) on Nb_2O_5 , ZrO_2 and TiO_2 with sub-monolayer HPA coverage. Previously, these catalysts have been characterised at a gas–solid interface regarding their acid properties and chemical structure of HPA on the catalyst surface [26].

2. Experimental

2.1. Chemicals and catalysts

The organic and inorganic chemicals were purchased from Aldrich unless stated otherwise and used as supplied without further purification. α -Pinene was 98% pure.

The acidic heteropoly salt $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was prepared according to the literature procedure [27] by adding dropwise the required amount of aqueous solution of caesium carbonate (0.47 M) to aqueous solution of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.75 M) at room temperature with stirring. The precipitate obtained was aged in aqueous mixture for 48 h at room temperature and dried in a rotary evaporator at $45^\circ\text{C}/3\text{ kPa}$ and after that in an oven at $150^\circ\text{C}/0.1\text{ kPa}$ for 1.5 h. The silica-supported catalyst $15\% \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, was prepared by wet impregnation of Aerosil 300 silica ($300\text{ m}^2/\text{g}$ surface area) with an aqueous solution of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [28]. The mixture was stirred overnight at room temperature, followed by drying in a rotary evaporator. Finally, the catalyst was dried at $150^\circ\text{C}/0.1\text{ kPa}$ for 1.5 h.

The catalysts comprising $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (15 wt%) supported onto Nb_2O_5 , ZrO_2 and TiO_2 were prepared by wet impregnation of the oxides with $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ from aqueous solution. The TiO_2 was a Hombikat purchased from Fluka, which, from manufacturer's specification, is a fine-crystalline anatase modification with a surface area $\geq 300\text{ m}^2/\text{g}$ and a weight loss on drying $\leq 10\%$. The Nb_2O_5 and ZrO_2 were in-house made hydrous oxides (see below). An aqueous solution of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (1.5 g) was mixed with 8.5 g oxide support to form hydrogel with a minimum amount of aqueous phase. It was then aged for 24 h at room temperature with stirring, fol-

lowed by drying in a rotary evaporator. Finally, the catalyst was calcined in air at 300 or 500°C for 3 h. Hereafter, the calcination temperature is noted in the catalyst formulation as, for example, $15\%\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}300$ and $15\%\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}500$.

Nb_2O_5 was prepared as described in the literature [29]. NbCl_5 powder (5 g) was dissolved in 10 ml of ethanol and slowly added to 200 ml of 0.3 M NH_3 aqueous solution to afford a white precipitate of niobic acid $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The precipitate was washed with distilled water until chloride free, as tested with AgNO_3 , and dried in an oven at 100°C for 3 h. ZrO_2 was prepared by adding dropwise aqueous ammonium hydroxide (25%) to an aqueous solution of ZrOCl_2 at room temperature with intense stirring until a pH of 10 was reached. The hydrogel formed was aged at room temperature for 24 h with stirring and then filtered through a Buchner funnel. The hydrous ZrO_2 thus obtained was washed with distilled water until chloride free (AgNO_3) and dried in an oven at 100°C for 24 h.

2.2. Techniques

The BET surface area and porosity of catalysts were determined from nitrogen physisorption measured on a Micromeritics ASAP 2000 instrument at -196°C . Before the measurement, the samples were evacuated at 250°C for 1–2 h. Powder X-ray diffraction (XRD) spectra of catalysts were recorded on a PANalytical Xpert diffractometer with a monochromatic $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154\text{ nm}$). XRD patterns were attributed using the JCPDS database. ICP-AES elemental analysis was carried out on a Spectro Ciros emission spectrometer. The amount of carbon deposited on post-reactor catalysts was measured by combustion elemental analysis.

2.3. Catalyst testing

The isomerisation of α -pinene was carried out in the gas phase under atmospheric pressure in a vertical Pyrex continuous down-flow fixed-bed reactor (9 mm internal diameter) fitted with an on-line gas chromatograph (Varian Star 3400 CX instrument with a $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ZB-1701 capillary column and a flame ionisation detector). The temperature in the reactor was controlled by a Eurotherm controller using a thermocouple placed at the top of the catalyst bed. The gas feed contained α -pinene (1.95 kPa partial pressure) in nitrogen obtained by passing nitrogen flow controlled by a Brooks mass flow controller through a saturator, which held liquid α -pinene at 50°C to maintain the chosen reactant pressure. The gas feed entered the reactor at the top at a flow rate of 20 ml/min. All gas lines were made of stainless steel. The downstream lines and sampling valves were heated at 175°C to prevent condensation of reactants and products. The reactor was packed

Table 1
Catalyst texture from nitrogen adsorption.^a

Catalyst	S_{BET}^b (m^2/g)	Pore diameter ^c (Å)	Pore volume ^d (cm^3/g)
SiO ₂ (Aerosil 300)	300 ^e		
Nb ₂ O ₅ -250 ^a	287	46	0.33
ZrO ₂ -250 ^a	162	23	0.09
TiO ₂	≥300 ^e		
TiO ₂ -250 ^a	44	90	0.10
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ -250 ^a	2.0	81	0.04
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ -250 ^a	229	204	1.17
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -300	166	52	0.22
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -500	96	80	0.19
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ -300	121	24	0.07
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ -500	54	56	0.08
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ -300	41	154	0.16
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ -500	40	230	0.23
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ -250 ^a	111	24	0.07
20%Cs _{2.5} HPW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ -250 ^a	185	191	0.88

^a Prior to N₂ adsorption the catalysts were pre-treated at 250 °C in vacuum for 2 h.

^b BET surface area.

^c Average BET pore diameter.

^d Single point total pore volume.

^e The value of surface area given by manufacturer.

with 0.100 g catalyst powder sieved to 45–180 μm . Prior to reaction, the catalysts were pre-treated in situ at 300 °C in a nitrogen flow (20 ml/min) for 1 h. At regular time intervals, the downstream gas flow was analysed by the on-line GC. The response factors were assumed to be the same for all monoterpenes in the product mixture. The products were also collected in an ice trap and analysed by the off-line GC. The products were identified by GC and GC–MS using authentic samples. Carbon balance was monitored by GC as the percentage of the reacted carbon atoms found in products.

3. Results and discussion

3.1. Catalyst characterisation

The texture of catalysts and supports studied is shown in Table 1. All the catalysts were mesoporous materials with pore diameters of 24–230 Å. Amongst them, silica and titania based catalysts possessed larger pores and zirconia based ones smaller pores, with niobia catalysts inbetween. For HPA catalysts supported on Nb₂O₅ and ZrO₂ hydrous oxides, the surface area reduced with increasing the calcination temperature from 300 to 500 °C, as expected. The commercial TiO₂ support decreased its surface area from ~300 to

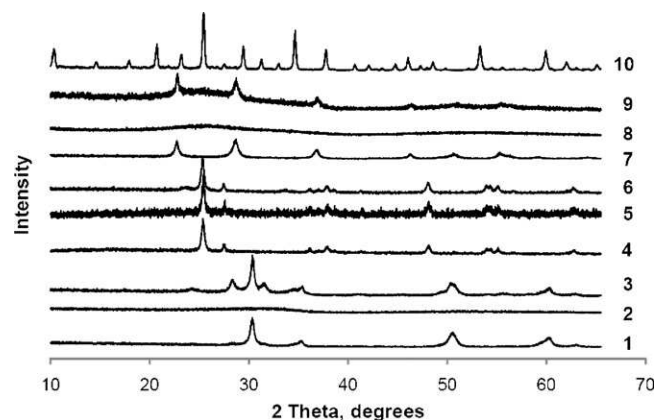


Fig. 1. XRD patterns (Cu K α radiation) for: (1) ZrO₂-500, (2) 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ -300, (3) 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ -500, (4) TiO₂-500, (5) 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ -300, (6) 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ -500, (7) Nb₂O₅-500, (8) 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -300, (9) 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -500, (10) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

44 m^2/g upon pre-treatment at 250 °C in vacuum. Supporting HPA on TiO₂ followed by calcination at 300 and 500 °C had no effect on the catalyst surface area (41 and 40 m^2/g , respectively). The texture of our bulk $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ was typical of these materials as reported in the literature [27,30].

The surface area of our supported HPA catalysts ranged from 40 to 229 m^2/g . Assuming for the $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ molecule a cross section of 144 Å² [12,13], the 15% HPA loading would correspond to 45 m^2/g monolayer HPA coverage. Therefore, these catalysts could be adequately viewed as such having sub-monolayer HPA coverage, with some reservation in case of titania supported catalysts which had a surface area of 40–41 m^2/g . The XRD spectra (Fig. 1) confirm fine dispersion of HPA on the catalyst surface.

Fig. 1 shows XRD patterns for the bulk and supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts as well as for catalyst supports. The 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ and 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ catalysts, prepared from the amorphous Nb₂O₅ and ZrO₂ hydrous oxides, after calcination at 300 °C were XRD amorphous. After calcination at 500 °C, both the supports and the catalysts became crystalline. Nb₂O₅-500 and 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -500 exhibited the pattern of hexagonal niobia. ZrO₂-500 showed the pattern of the tetragonal phase, with a little of monoclinic ZrO₂ also present. 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ -500 consisted of a mixture of tetragonal and monoclinic modifications of ZrO₂. 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$, prepared from commercial anatase TiO₂, also exhibited the pattern of anatase

Table 2
 α -Pinene conversion and product selectivity.^a

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (mol%)			C ^c (wt%)	– ΔH^d [26] (kJ/mol)
		Camphene	Limonene	Others ^b		
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ -300 ^a	80	55	9	36	0.7	195
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ -300 ^a	48	67	10	23	4.9	164
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ -300 ^a	100	27	0	73		154
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ -300	94	39	3	58		143
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ -500	88	56	7	37	5.4	130
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -300	88	32	7	61		132
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -500	85	36	8	56	9.6	121
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ -300	74	55	19	26		121
15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ -500	75	51	18	31	3.0	127
Nb ₂ O ₅ -500	60	45	21	34		
ZrO ₂ -500	2	55	45	0	1.5	
TiO ₂ -500	20	47	28	25	3.0	

^a Reaction conditions: 200 °C, 0.1 g catalyst, 2.0 vol.% α -pinene in N₂, 20 ml/min flow rate, 10 h time on stream. Prior to reaction the catalysts were pre-treated in situ at 300 °C for 1 h in N₂ (20 ml/min).

^b A mixture of terpinolenes, terpinenes, p-cymene, β -pinene and unidentified monoterpene isomers.

^c Carbon deposition on catalysts after reaction from combustion elemental analysis.

^d Initial enthalpy of ammonia adsorption at 100 °C.

after calcination at 300 and 500 °C. All supported catalysts were XRD amorphous with regard to $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, which indicates fine dispersion of HPA on the catalyst surface. XRD pattern of WO_3 was not observed in the catalyst samples.

Table 2 shows the strength of acid sites of HPA catalysts in terms of initial enthalpy of ammonia adsorption, ΔH , as determined previously [26]. It ranges from 195 to 121 kJ/mol and decreases in the order of catalysts: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > 15\%\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2 > 15\%\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2 > 15\%\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5 > 15\%\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$.

3.2. Isomerisation of α -pinene

Previous studies of the HPA-catalysed isomerisation of α -pinene [9–11] have been focussed on the reaction in liquid phase in a batch reactor. In our work, α -pinene isomerisation was studied at the gas–solid interface in continuous mode, aiming at the production of camphene and limonene. For camphene production, an optimum temperature of 200 °C had been identified from preliminary experiments in the temperature range of 140–240 °C, and the results presented here were obtained at that temperature. Decreasing reaction temperature led to an increase in limonene selectivity at the expense of camphene, which may be explained by lower activation energy for the formation of limonene compared to the formation of camphene (Scheme 1).

Scheme 1 is a rather simplified representation of the reaction in question. In fact, GC analysis of the product mixture found about 60 monoterpene components, a third of them in very small amounts below the threshold of quantitative determination. Neither light hydrocarbons, nor monoterpene oligomers were observed amongst the products. This indicates that the HPA catalysts studied did not cause monoterpene cracking, whereas oligomerisation, if occurred, contributed to coke deposited on the catalyst surface.

Table 2 gives a summary of catalyst performance after 10 h on stream, displaying α -pinene conversion and the selectivity to camphene and limonene. Camphene was the main reaction product, with limonene, terpinolene, terpinene, β -pinene, p-cymene as well as smaller amounts of a large number of unidentified monoterpene by-products also formed. As in previous studies [1], coke deposition on catalysts was observed (up to 9.6%, Table 2). Coking has been suggested to cause catalyst deactivation ([1] and references therein). By monitoring the carbon balance, it was found that during the first hour of reaction, only 50–60% of the carbon fed ended up in the products formed, with the rest being coke deposited on the catalyst. After 3 h time on stream, this value became 90–100%. This shows that coke deposited mainly during the first 2–3 h of reaction, and after that little coking occurred.

The reaction time-course is shown in Figs. 2–6. Generally, the conversion of α -pinene decreased with the time on stream due to catalyst deactivation. Usually, the selectivities to camphene and limonene were increasing with the time on stream, along with catalyst deactivation. Since coke is likely to block the strongest acid sites in the catalyst, this result indicates that the formation of camphene is favoured on moderate rather than strong catalyst acid sites.

Bulk HPA and $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, possessing very strong Brønsted acid sites with ammonia adsorption enthalpies of –195 and –164 kJ/mol, respectively (Table 2), showed high initial catalytic activity (Fig. 2). However, their activity was quickly declining with the time on stream, especially in the case of $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, due to catalyst coking (Table 2). At the same time, their selectivity to camphene was increasing to achieve 57% with $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and 70% with $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in 17 h on stream, which was the highest camphene selectivity observed in this work. The selectivity to limonene was also increasing to reach 11–14%.

Silica-supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ exhibited 100% α -pinene conversion within 20 h time on stream (Fig. 2). The high activity could

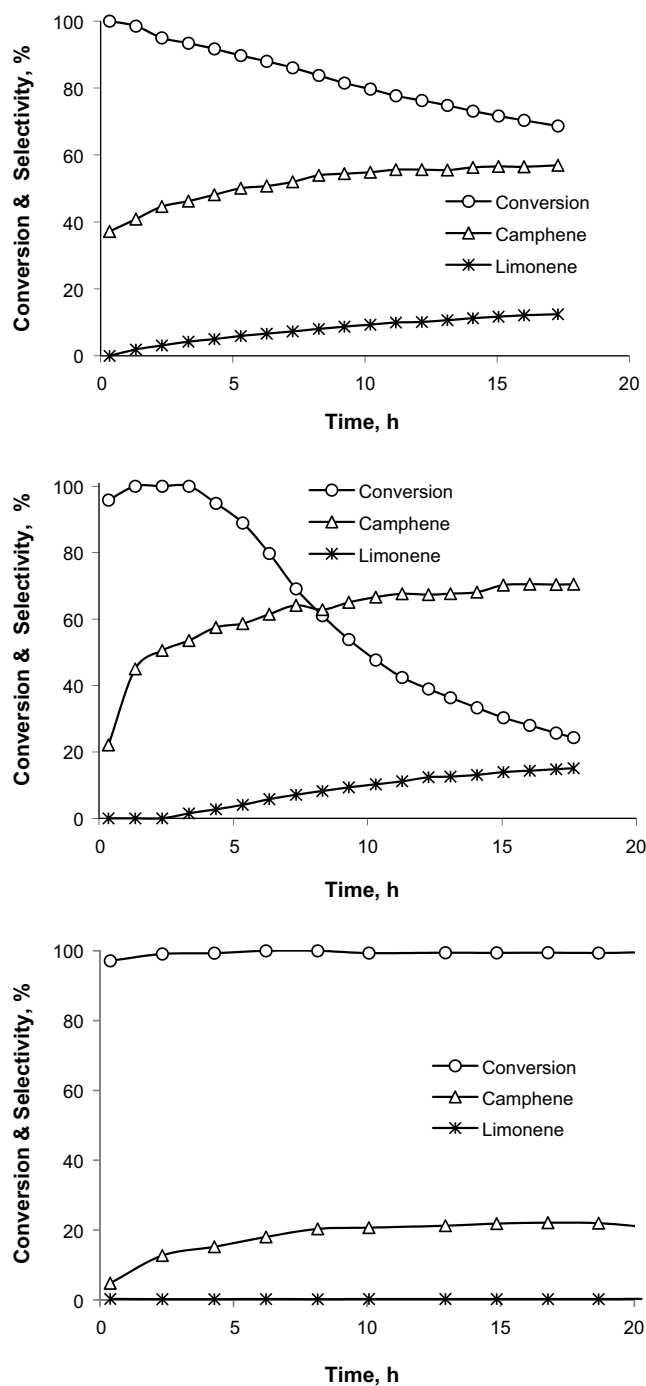


Fig. 2. α -Pinene conversion and product selectivity over bulk $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 (top), bulk $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -300 (middle) and $15\%\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ -300 (bottom) at 200 °C as a function of time on stream.

arise from the strong catalyst acidity (Table 2) as well as from the large surface area and pore diameter of this catalyst (Table 1). Nevertheless, it probably also suffered from deactivation, which is indicated by gradual increase in camphene selectivity with the time on stream. Eventually, this catalyst gave a moderate selectivity of 27% to camphene, still being the main reaction product. Only traces of limonene were formed in this case. The poor selectivities to camphene and limonene may be the result of the high α -pinene conversion. Therefore, these selectivities might improve at smaller contact times, i.e., at a higher flow rate or a smaller amount of catalyst.

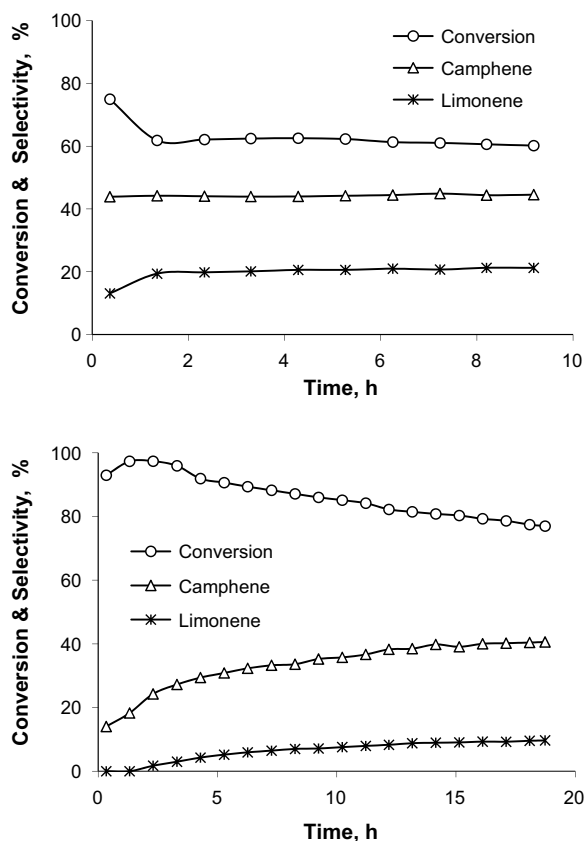


Fig. 3. α -Pinene conversion and product selectivity over Nb₂O₅-500 (top) and 15%HPW₁₂O₄₀/Nb₂O₅-500 (bottom) at 200 °C as a function of time on stream.

The HPA catalysts supported on Nb₂O₅, TiO₂ and ZrO₂ calcined at 500 °C were all crystalline materials with finely dispersed HPA species on the catalyst surface (Fig. 1). Although weaker acids (Table 2), these catalysts showed higher camphene selectivity and better deactivation resistance in α -pinene isomerisation than the stronger acidic catalysts discussed above. This backs the suggestion that the formation of camphene is favoured on moderate acid sites, whereas strong catalyst acid sites enhance further isomerisation and catalyst coking, hence reducing camphene selectivity. Figs. 4–6 display the performance of HPA supported on Nb₂O₅, TiO₂ and ZrO₂ in comparison with that of the corresponding pure oxides. The Nb₂O₅, TiO₂ and ZrO₂ oxides all possess Lewis acid sites and Nb₂O₅ and ZrO₂ also possess Brønsted acid sites capable of proto-

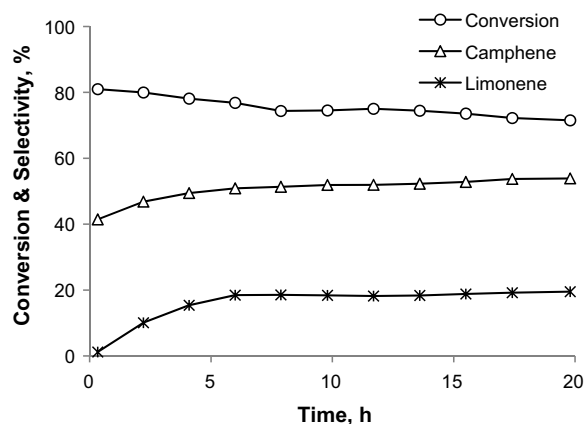


Fig. 4. α -Pinene conversion and product selectivity over 15%HPW₁₂O₄₀/ZrO₂-500 at 200 °C as a function of time on stream.

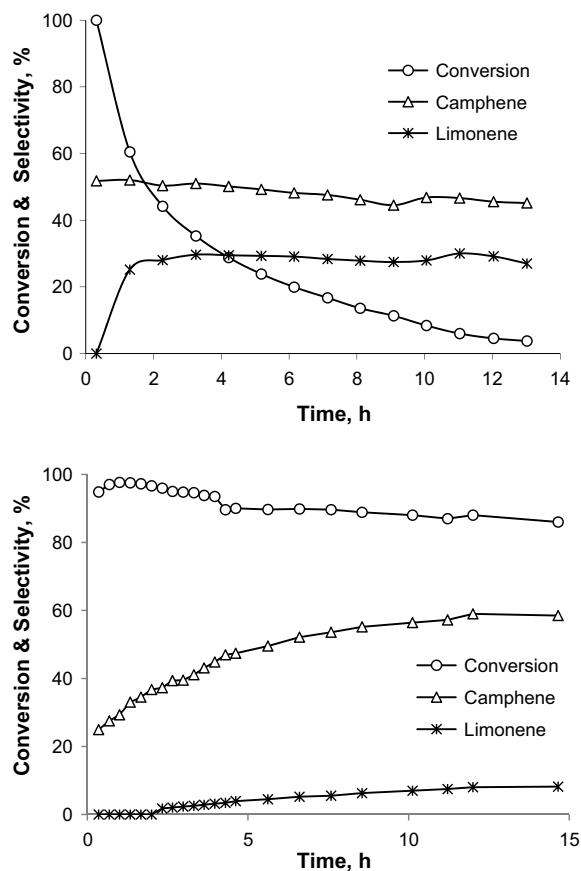


Fig. 5. α -Pinene conversion and product selectivity over TiO₂-500 (top) and 15%HPW₁₂O₄₀/TiO₂-500 (bottom) at 200 °C as a function of time on stream.

nating pyridine, as found by IR spectroscopy of adsorbed pyridine [26].

The pure niobium oxide, Nb₂O₅-500, which possesses a relatively strong acidity [26], exhibited stable activity providing 45% camphene and 21% limonene selectivity at 60% conversion within 10 h on stream (Fig. 3). Loading of HPA on Nb₂O₅ increased the catalyst activity, albeit at the expense of camphene and limonene selectivity, providing 40% camphene and 10% limonene at 77% conversion in 20 h on stream.

The pure zirconia, ZrO₂-500, showed only very low activity in α -pinene isomerisation, <2% conversion (Table 2). In contrast, the HPA catalyst 15%HPA/ZrO₂-500 performed quite well: 54% camphene and 20% limonene selectivity at 72% conversion in 20 h on stream (39% camphene yield). The catalyst exhibited very good resistance to deactivation, with only a slight decrease in conversion from 81% to 72% in 20 h (Fig. 4).

The pure titania, TiO₂-500, possessing only Lewis acidity [26], showed a 100% initial α -pinene conversion, which, however, dropped down to 4% in 13 h on stream (Fig. 5). This can be explained by blocking the Lewis acid sites by coke or adsorbed terpene molecules. The catalyst 15%HPA/TiO₂-500 exhibited the best performance amongst the catalysts studied, giving 59% camphene and 8% limonene selectivity at 81% conversion in 15 h on stream (51% camphene yield), with good resistance to deactivation (Fig. 5). It took, however, about 10 h for the catalyst to reach this selectivity. It is worth noting that acid treated TiO₂ is used as the catalyst in the commercial liquid-phase process of α -pinene isomerisation [1].

The catalysts comprising HPA supported on Nb₂O₅, TiO₂ and ZrO₂ calcined at 300 °C showed α -pinene conversions similar to that for the catalysts calcined at 500 °C (Fig. 6). In case of 15%HPA/ZrO₂ catalyst, the selectivity to camphene did not

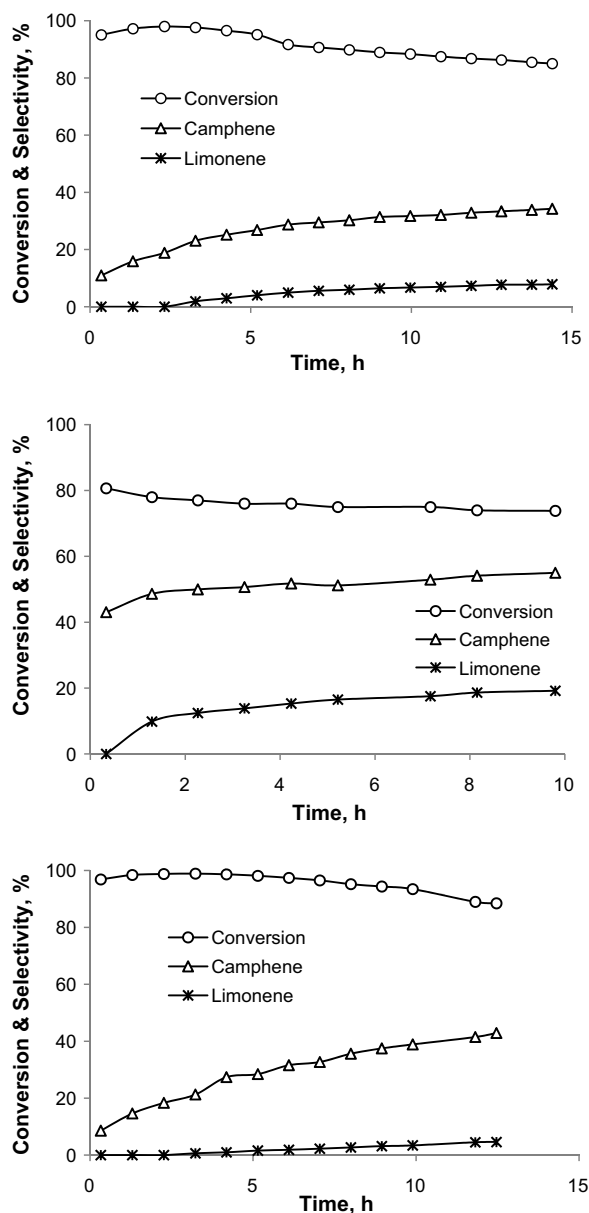


Fig. 6. α -Pinene conversion and product selectivity over 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -300 (top), 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ -300 (middle) and 15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ -300 (bottom) at 200 °C as a function of time on stream.

depend on the calcination temperature. For the niobia- and titania-supported HPA catalysts calcined at 300 °C, the selectivity to camphene was lower than for the catalysts calcined at 500 °C (Table 2).

4. Conclusion

The acid-catalysed isomerisation of α -pinene is of industrial value to produce camphene and limonene, important intermediates for organic synthesis. Here this reaction has been studied at the gas–solid interface over a range of pre-characterised bulk

and supported heteropoly acid catalysts based on $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in a fixed-bed flow reactor to yield camphene as the main product in a mixture with other monoterpenes such as limonene, terpinolene, terpinene, β -pinene, p-cymene, etc. The performance of these catalysts, regarding the product selectivity and catalyst resistance to deactivation, is profoundly dependent on the catalyst acidity. Bulk $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ possessing very strong Brønsted acid sites suffer from deactivation. Conversely, the catalysts prepared by supporting $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ on Nb_2O_5 , ZrO_2 and TiO_2 , although weaker acids, exhibit more stable as well as more selective performance in this reaction. The catalyst comprising $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ supported on TiO_2 gives a camphene yield of 51% and a total camphene and limonene yield of 58% at 200 °C after 15 h on stream.

Acknowledgements

Financial support from the EPSRC, UK (grant EP/F014686/1) and the scholarship for A. Alsalmeh from King Saud University, Saudi Arabia are gratefully acknowledged.

References

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2502.
- [2] A. Severino, A. Esculcas, J. Rocha, J. Vital, L.S. Lobo, *Appl. Catal. A* 142 (1996) 255–278.
- [3] G. Gunduz, R. Dimitrova, S. Yilmaz, L. Dimitrov, *Appl. Catal. A* 282 (2005) 61–65.
- [4] R. Rachwalik, Z. Olejniczak, J. Jiao, J. Huang, M. Hunger, B. Sulikowski, *J. Catal.* 252 (2007) 161–179.
- [5] M.Kr. Yadav, C.D. Chudasama, R.V. Jasra, *J. Mol. Catal. A* 216 (2004) 51–59.
- [6] C. Volzone, O. Masini, N.A. Comelli, L.M. Grzona, E.N. Ponzi, M.I. Ponzi, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 296–300.
- [7] N.A. Comelli, E.N. Ponzi, M.I. Ponzi, *Chem. Eng. J.* 117 (2006) 93–99.
- [8] O. Chimal-Valencia, A. Robau-Sanchez, V. Collins-Martinez, A. Aguilar-Elguezabal, *Bioresour. Technol.* 93 (2004) 119–123.
- [9] N.A. Comelli, L.M. Grzona, O. Masini, E.N. Ponzi, M.I. Ponzi, *J. Chil. Chem. Soc.* 49 (2004) 245–250.
- [10] A.D. Newman, A.F. Lee, K. Wilson, N.A. Young, *Catal. Lett.* 102 (2005) 45–50.
- [11] K.A. da Silva Rocha, P.A. Robles-Dutenhefner, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* 352 (2009) 188–192.
- [12] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113–252.
- [13] I.V. Kozhevnikov, *Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley & Sons, Chippendale, 2002.
- [14] M. Misono, *Catal. Today* 100 (2005) 95–100.
- [15] I.V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A* 305 (2005) 104–111.
- [16] I.D. Dobson, *Green Chem.* 5 (2003) G78–G81.
- [17] K. Okumura, K. Yamashita, M. Hirano, M. Niwa, *J. Catal.* 234 (2005) 300–307.
- [18] K. Okumura, K. Yamashita, K. Yamada, M. Niwa, *J. Catal.* 245 (2007) 75–78.
- [19] B.M. Devassy, S.B. Halligudi, *J. Catal.* 236 (2005) 313–323.
- [20] B.M. Devassy, F. Lefebvre, S.B. Halligudi, *J. Catal.* 231 (2005) 1–10.
- [21] B.M. Devassy, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A* 253 (2006) 8–15.
- [22] D.P. Sawant, A. Vinu, F. Lefebvre, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A* 262 (2007) 98–108.
- [23] S.M. Kumbar, G.V. Shanbhag, F. Lefebvre, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A* 256 (2006) 324–334.
- [24] N. Bhatt, A. Patel, *J. Mol. Catal. A* 264 (2007) 214–219.
- [25] A. Alsalmeh, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A* 349 (2008) 170–176.
- [26] A. Alsalmeh, P.V. Wiper, Y.Z. Khimyak, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 276 (2010) 181–189.
- [27] Y. Izumi, M. Ono, M. Kitagawa, M. Yoshida, K. Urabe, *Microporous Mater.* 5 (1995) 255–262.
- [28] E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 224 (2004) 164–169.
- [29] N. Uekawa, T. Kudo, F. Mori, Y.J. Wu, K. Kakegawa, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 378–384.
- [30] T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, K. Inumaru, M. Misono, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2230–2238.

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Vinícius Vieira Costa

Transformações de compostos terpênicos via reações catalíticas:
valorização de matéria-prima de origem natural

Belo Horizonte

2015

UFMG-ICE_x/DQ. 1072^a

T.483^a

Vinícius Vieira Costa

**Transformações de compostos terpênicos via reações catalíticas:
valorização de matéria-prima de origem natural**

**Transformations of terpene compounds via catalytic reactions:
valorization of raw materials from natural origin**

Tese apresentada ao
Departamento de Química do Instituto
de Ciências Exatas da Universidade
Federal de Minas Gerais como requisito
parcial para obtenção do grau de Doutor
em Ciências – Química.

Belo Horizonte

2015

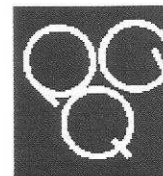
C837t Costa, Vinicius Vieira
2015 Transformações de compostos terpênicos via reações
T catalíticas: valorização de matéria-prima de origem
natural [manuscrito] / Vinicius Vieira Costa. 2015.
[xix], 144 f.: il.

Orientadora: Elena Vitalievna Gusevskaya.
Coorientadora: Kelly Alessandra da Silva Rocha.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química fina - Teses 2. Catálise- Teses
3. Química orgânica- Teses I. Gusevskaya, Elena
Vitalievna Orientadora II. Rocha, Kelly Alessandra da
Silva Coorientadora III. Título.

CDU 043



"Transformações de Compostos Terpênicos Via Reações Catalíticas:

Valorização de Matéria-Prima de Origem Natural"

Vinícius Vieira Costa

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Elena Vitalievna Goussevskaia - Orientadora
UFMG

Profa. Kelly Alessandra da Silva Rocha - Coorientadora
UFOP

Prof. Dalmo Mandelli
UFABC

Prof. Humberto Vieira Fajardo
UFOP

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos
UFMG

Prof. Gilson de Freitas Silva
UFMG

Belo Horizonte, 03 de março de 2015.

Esta Tese de Doutorado foi realizada sob a orientação da professora Dra. Elena Vitalievna Gusevskaya e co-orientada pela professora Dra. Kelly Alessandra da Silva Rocha

Para meus pais Luzia e Eni, e
minha avó Amelícia (in memoriam).

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus pais e irmãos (**Eni, Luzia, Flávio, Sérgio e André**) por todas as condições dadas para eu chegar aqui.

À **Luiza** pelo carinho, parceria e apoio incondicional.

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

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

Ao meu amigo Dr. **Hossein Bayahia** que me ajudou em três momentos cruciais no período em que desenvolvi atividades na University of Liverpool.

Aos colegas de laboratório de catálise, em especial à **Alexandra**, ao **Artur** (tutuba), **Augusto, Eduardo Alberto, Gabriel, Kelley, Maíra Costa, Pedro Leroy, Rafaela Cotta, Schubert** (boizão), pelo bom convívio e por toda ajuda.

Aos funcionários da infra-estrutura do Departamento de Química, em especial **Paulete e LÍlian**.

Aos grandes amigos desta vida **Rafael** (boca) e **Eustáquio** (Junin).

“O que nós observamos não
é a natureza propriamente dita, e sim a
natureza exposta aos nossos métodos de
investigação.”

Werner Heisenberg (1901-1976).

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidos processos 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 abordagem constitui na aplicação de métodos da Catálise por Sólidos Ácidos e da Catálise por Metais Nanoestruturados para transformações desses substratos em produtos com propriedades fragrantes que podem ser utilizados como insumos nas indústrias cosmética e farmacêutica.

Inicialmente foram desenvolvidos os óxidos metálicos Nb_2O_5 , Cr_2O_3 e o óxido misto Zn(II)-Cr(III) na proporção 1:6, além do heteropoliácido suportado em SiO_2 e do seu respectivo sal de cério. As propriedades morfológicas, tais como área superficial, diâmetro e volume do poro e as propriedades ácidas dos materiais como natureza e força foram avaliadas, buscando-se correlação entre as estruturas dos sólidos e propriedades catalíticas dos mesmos.

O óxido misto e os óxidos metálicos produzidos foram utilizados na síntese do Nopol pela condensação de Prins do β -pineno com paraformaldeído. As propriedades ácido-base do óxido de Zn-Cr foram responsáveis pela sua eficiência catalítica. Os resultados obtidos mostram que os óxidos metálicos são catalisadores promissores para a condensação Prins de matéria-prima bio-renovável.

O heteropoliácido ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) suportado em sílica e o correspondente sal ácido de cério ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) são materiais eficientes, ambientalmente benéficos e versáteis quando utilizados como catalisadores na isomerização em fase líquida do óxido de limoneno, formando diidrocarvona como produto principal. Na cicloadição de crotonaldeído e monoterpenos (limoneno, α -pineno e β -pineno) em fase líquida, obteve-se o mesmo

oxabicyclo[3,3,1]noneno como único produto. Essas reações acontecem sem lixiviação do catalisador para a fase líquida.

Finalmente, foi observado que as nanopartículas de ouro suportadas em óxido de magnésio (Au/MgO) possuem características catalíticas interessantes na oxidação em fase líquida de uma grande variedade de álcoois utilizando oxigênio molecular como oxidante final, além da ausência de qualquer co-catalisador ou aditivo. Esse catalisador sólido também se mostrou bastante eficiente, seletivo e estável na esterificação oxidativa one-pot do álcool benzílico à benzoato de metila sem base. A oxidação de vários álcoois monoterpênicos de origem natural na presença de Au/MgO resultou em terpenóides carbonílicos, muito úteis nas indústrias de fragrância e farmacêutica, em bons a excelentes rendimentos, chegando a valores maiores que 80%, em alguns casos.

ABSTRACT

In this work, new processes for the synthesis of fine chemicals products with high added value and commercial interest were developed using terpenes and their derivatives as substrates. The approach is the application of methods of catalysis by Solid-Acids and Catalysis by Nanostructured Metal to transform these substrates into fragrance products with properties that can be used as raw materials in cosmetic and pharmaceutical industry.

Initially, Nb_2O_5 , Cr_2O_3 and Zn(II)-Cr(III) mixed oxide have been developed, besides the heteropoly acid supported on SiO_2 and their respective cesium salt. The morphological properties such as surface area, diameter and pore volume, and the acidic properties of materials, such as nature and strength, were evaluated looking for a correlation between the solid structure and catalytic properties thereof.

The mixed oxide and the metal oxides produced were used in the Nopol synthesis by Prins condensations of β -pinene with paraformaldehyde. The acid–base properties of Zn-Cr oxide is believed to be responsible for its catalytic efficiency. The results obtained indicate that metal oxides are promising environmentally benign catalysts for the Prins condensation of biorenewable feedstocks

Silica-supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and its acidic Cs salt ($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) are efficient, environmentally benign and versatile heterogeneous catalysts for the liquid-phase isomerization of limonene oxide, and gives dihydrocarvone as the main product. Furthermore, these materials can be used also for the cycloaddition of crotonaldehyde to monoterpenic alkenes (as limonene, α -pinene and β -pinene) giving the same oxabicyclo[3.3.1]nonene cycloaddition product. These reactions occurs under mild conditions at low catalyst loadings without heteropoly acid leaching into the liquid phase.

Finally, gold nanoparticles supported in MgO were found to be an effective heterogeneous catalyst for the liquid-phase oxidation of a wide range of alcohols with molecular oxygen in the absence of any co-catalyst or additive. In addition, the Au/MgO catalyst performs the one-pot base-free aerobic oxidative esterification of benzyl alcohol exhibiting high activity, selectivity to methyl benzoate and stability. The oxidation of various biomass-based monoterpenic alcohols over the Au/MgO catalyst resulted in carbonylic terpenoids, useful for fragrance and pharmaceutical industries, in good to excellent yields, more than 80% in some cases.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Comparação entre a economia atômica das reações da oxidação de um álcool secundário à correspondente cetona pelo óxido de cromo e pelo oxigênio molecular, sendo que a segunda reação somente acontece na presença de catalisador.	4
Figura 1.2. Distribuição do mercado de química fina no Brasil [7,9].	9
Figura 1.3. Balança comercial brasileira em termos de quantidade comercializada e valor por quilograma para os óleos essenciais e produtos para a indústria de fragrâncias e higiene pessoal [9]. .	10
Figura 1.4. Fórmula estrutural do isopreno.	11
Figura 1.5. Representação da formação do limoneno a partir de duas moléculas de isopreno.	12
Figura 1.6. Representação da estrutura de alguns monoterpêneos.	13
Figura 2.1. Obtenção de acetofenonas por meio de éster fenílico catalisada por ácido e sua posterior conversão em ácido carboxílico aromático.	16
Figura 2.2. Estrutura primária, secundária e terciária; estrutura hierárquica dos compostos heteropoli (PAs) no estado sólido [12].	19
Figura 2.3. Estrutura do ânion Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$: representação poliédrica (esquerda), bola e vareta (meio) e preenchimento de espaço (direita) [14].	20
Figura 2.4. (a) Estrutura primária (Estrutura de Keggin, $XM_{12}O_{40}$); (b) estrutura secundária ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$); (c) estrutura terciária [11].	21
Figura 2.5. Área superficial do sólido em função da quantidade de Na^+ (Tipo I) ou Cs^+ (Tipo II) que substituíram o próton em $H_3PW_{12}O_{40}$ [11].	23
Figura 2.6. Os dois modos de catálise ácida para compostos HPAs sólidos [12].	24
Figura 2.7. Efeito da neutralização na atividade relativa do catalisador e no número de sítios ácido: (●) desidratação do 2-propanol, e (□) acidez medida por piridina adsorvida [12].	25
Figura 2.8. Atividade relativa do sal ácido $Cs_xH_3PW_{12}O_{40}$ em função de x na alquilação do 1,3,5-trimetilbenzeno com cicloexeno [12].	25
Figura 2.9. Estabilidade dos heteropoliácidos [11]: (1) $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, (2) $PW_{12}O_{40}^{3-}$, (3) $GeMo_{12}O_{40}^{4-}$, (4) $GeW_{12}O_{40}^{4-}$, (5) $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$, (6) $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, (7) $PMo_{11}O_{39}^{7-}$, (8) $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$	27
Figura 3.1. Mecanismo proposto para oxidação aeróbia de álcoois catalisada por metais [11].	31
Figura 3.2. Número de trabalhos publicados empregando ouro como catalisador. Levantamento realizado em Novembro de 2014 por meio do sistema Scifinder utilizando as palavras-chave “gold” e “catalyst”.	33
Figura 3.3. Proposta de mecanismo para a oxidação aeróbia de álcoois catalisada por ouro (adaptado de [20]).	35
Figura 4.1. Método de preparo das nanopartículas de ouro via decomposição-precipitação (DP). Adaptado de [12].	48
Figura 4.2. Aparelho Micromeritics ASAP 2000.	52

Figura 4.3. Representação esquemática da Lei de Bragg.....	53
Figura 4.4. Microcalorímetro SETARAM C80 utilizado no estudo da força ácida dos catalisadores. A direita tem-se a vista em corte do aparelho.	55
Figura 4.5. Formato da curva obtida no calor diferencial de adsorção.	56
Figura 4.6. Formato da curva obtida no calor médio de adsorção.	57
Figura 5.1. A classificação BDDT dos diferentes tipos de isotérmicas de adsorção mais comuns exibido por superfícies de catalisadores [1].....	68
Figura 5.2. Os tipos mais comuns de histereses das isotermas adsorção de nitrogênio [1].....	69
Figura 5.3. Isoterma de adsorção de N ₂ (a) e distribuição do volume do poro em função do diâmetro do poro para CsPW (b).	71
Figura 5.4. Isoterma de adsorção de N ₂ (a) e distribuição do volume do poro em função do diâmetro do poro para 20%HPW/SiO ₂ (b).....	72
Figura 5.5. Isoterma de adsorção de N ₂ (a) e distribuição do volume do poro em função do diâmetro do poro para Nb-110.....	72
Figura 5.6. Isoterma de adsorção de N ₂ (a) e distribuição do volume do poro em função do diâmetro do poro para Nb-500 (b).	73
Figura 5.7. Difratoograma de Raio-X dos catalisadores calcinados a 300 °C em N ₂ por 5 h: (a) Cr ₂ O ₃ , (b) Zn-Cr (1:6), (c) Zn-Cr(1:1), (d) Zn-Cr(10:1), (e) Zn-Cr(20:1), (f) Zn-Cr(30:1), (g) ZnO.....	73
Figura 5.8. DRX da amostra Zn-Cr(1:6) calcinado a 400 °C em N ₂ por 5 h.	74
Figura 5.9. Espectro de IV do catalisador HPW.....	75
Figura 5.10. Espectro de IV na 1200-500 cm ⁻¹ do catalisador CsPW.....	76
Figura 5.11. Calor liberado com a adsorção de NH ₃ no catalisador Nb-110.....	78
Figura 5.12. Calor diferencial de adsorção por mol de amônia adsorvido na superfície dos catalisadores HPW, CsPW e Nb-110 em ciclo de 150 °C.....	79
Figura 5.13. Espectro FTIR –piridina dos catalisadores de Nb ₂ O ₅ calcinados em diferentes temperaturas em N ₂ por 5 h.	81
Figura 5.14. Espectro FTIR –piridina dos catalisadores calcinados a 300°C em N ₂ por 5 h. a) ZnO, b) Zn-Cr (1:6) e c) Cr ₂ O ₃	81
Figura 5.15. Espectro UV-Vis da amostra do catalisador sólido Au/MgO recém preparado.....	83
Figura 5.16. TEM para a amostra Au/MgO recém preparado: a micrografia TEM (esquerda), o histograma da distribuição de tamanho das NPs de ouro (direita).....	84
Figura 5.17. Análise In situ UV-Vis-MS da amostra Au/MgO recém preparada em RTP (na esquerda); espectro UV-Vis; na direita: perfil RTP).	85
Figura 5.18. Análise RTP da amostra Au/MgO recém preparada. Absorção de hidrogênio, dessorção da água e intensidade plasmon relativa vs temperatura (na esquerda). Intensidade relativa plasmon e posição plasmon vs temperatura (na direita).	86
Figura 5.19. Dados TEM para a mostra reduzida Au/MgO: a micrografia TEM (esquerda), o histograma da distribuição de tamanho das NPs de ouro (direita).....	87

Figura 5.20. O espectro XANES (Au-L ₃) das amostras estudadas: a) Au/MgO recém preparado; b) Au/MgO reduzido; c) a referência folha de ouro; d) a referência Au ₂ O ₃ . Au-L ₃ , ver* - linha tracejada.	88
Figura 5.21. Curva de distribuição radial dos átomos (RDF) descrevendo o arranjo local de Au para as amostras estudadas: a) Au/MgO recém preparado; b) Au/MgO reduzido; c) a referência folha de ouro.	89
Figura 6.1. Efeito da razão molar β -pineno/paraformaldeído sobre a síntese do Nopol (80 °C, 0,1 g Zn-Cr (1:6), 5,0 mmol β -pineno, 5,0 mL acetonitrila, tempo de reação 6 h).	96
Figura 6.2. Conversão do β -pineno (esquerda) e rendimento do Nopol (direita) vs. tempo (80 °C, 0,50 g catalisador, 5,0 mmol β -pineno, 30 mmol paraformaldeído, 5,0 mL acetonitrila). Pré-tratamento do catalisador: Cr ₂ O ₃ e Zn-Cr (1:6) foram calcinados a 300 °C em N ₂ por 5 h, 20% Zn-Cr(1:6)/SiO ₂ a 400 °C/N ₂ /5 h e Nb ₂ O ₅ a 110 °C/ar/3 h.	97
Figura 6.3. Reutilização do catalisador Zn-Cr (1:6) na síntese do Nopol (80 °C, 0,50 g catalisador, 5,0 mmol β -pineno, 30 mmol paraformaldeído, 5,0 mL acetonitrila, tempo de reação 4 h): (esquerda) lavado com etanol morno e secado em forno a 110 °C por 4 h e (direita) lavado com acetonitrila seguido por tratamento térmico a 300 °C sob N ₂ por 5 h.	98
Figura 6.4. Proposta de mecanismo para a síntese do Nopol pela condensação Prins do β -pineno e formaldeído.	99
Figura 7.1. Alguns produtos obtidos a partir do óxido de limoneno via catálise ácida.	103
Figura 7.2. Isomerização do óxido de limoneno (0,15 mol L ⁻¹) catalisada por H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (0,35 mmol L ⁻¹) em DMA a diferentes temperaturas.	110
Figura 7.3. Esquema da transformação catalisada por ácido do óxido de limoneno (1).	111
Figura 8.1. Reação do limoneno (1), β -pineno (2) e α -pineno (3) com crotonaldeído (4) catalisada por ácido.	116
Figura 8.2. Representação esquemática da reação catalisada por ácido do limoneno (1), β -pineno (2) e α -pineno (3) com crotonaldeído (4).	122
Figura 9.1. Oxidação do álcool benzílico (1a) em benzaldeído (1b) e benzoato de metila (1c).	126
Figura 9.2. Variação das concentrações das espécies envolvidas na reação utilizando o catalisador Au/MgO sem base (exp. 5).	129
Figura 9.3. Variação das concentrações das espécies envolvidas na reação utilizando o catalisador Au/MgO e base (exp. 6).	129
Figura 9.4. Oxidação de álcoois naturais aos aldeídos e cetonas correspondentes.	132
Figura 9.5. Substratos alcoólicos 2a-5a e os produtos correspondentes 2b-5b.	132
Figura 9.6. Substratos alcoólicos 6a-9a e os produtos correspondentes 6b-9b.	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Subprodutos gerados por produto (em massa) nos diferentes setores da indústria de química fina [1]	5
Tabela 1.2. Classificação dos terpenos	12
Tabela 1.3. Alguns monoterpênos, de onde são extraídos e aplicações	13
Tabela 2.1. Constantes de dissociação dos heteropoliácidos e de alguns ácidos minerais a 25 °C em ácido acético e acetona [9-10].	18
Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas dos sais dos HPAs	23
Tabela 4.1 Catalisadores ácidos obtidos e as técnicas de caracterização empregadas	43
Tabela 5.1. Características da superfície por adsorção de nitrogênio dos catalisadores sintetizados	70
Tabela 5.2. Entalpia inicial de adsorção de amônia nos catalisadores HPW, CsPW e Nb ₂ O ₅ calcinado em diferentes temperaturas.....	79
Tabela 5.3. A acidez Brønsted vs Lewis obtida por DRIFTS com piridina adsorvida	82
Tabela 6.1: Síntese do Nopol catalisada por óxidos metálicos ^[a]	95
Tabela 7.1. Isomerização do óxido de limoneno catalisada por heteropoliácidos ^[a]	106
Tabela 7.2. Constantes dielétricas (ε) dos solventes e os valores de pK _a dos ácidos conjugados correspondentes (valores em 25 °C).....	108
Tabela 7.3. Isomerização do óxido de limoneno catalisado por Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ (CsPW) ^[a]	113
Tabela 8.1. Cicloadição do crotonaldeído (4) com limoneno (1) catalisado por 20%HPW/SiO ₂ ^a	118
Tabela 8.2. Cicloadição do crotonaldeído (4) com limoneno (1) catalisado por CsPW ^a	120
Tabela 8.3. Cicloadição do crotonaldeído (4) com β-pineno (2) e α-pineno (3) catalisado por 20%HPW/SiO ₂ e CsPW ^a	121
Tabela 9.1. Oxidação do álcool benzílico (1a) catalisada por Au/MgO em solução de metanol ^a	127
Tabela 9.2. Oxidação de álcoois catalisada por Au/MgO ^a	131

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmet e Teller
CG	cromatografia a gás
CG-EM	cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
COSY	correlation spetroscopy (espectroscopia de ressonância magnética nuclear bidimensional com correlação de deslocamentos químicos homonucleares)
CsPW	$\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer (ressonância magnética nuclear de carbono)
DRX	difração de raios X
EM	espectrometria de massas
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure (estrutura de absorção fina de raios-X estendida)
FID	flame ionization detector (detector de ionização de chamas)
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation (correlação de ligações múltiplas heteronucleares)
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence (ressonância magnética nuclear bidimensional com correlação de deslocamentos químicos heteronucleares)
HPA	heteropoliácido
HPW	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (série de Keggin)
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy (microscopia de transmissão eletrônica de alta definição)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (sigla em inglês)
m/z	razão massa carga
NPs	nanopartículas

PAs	compostos heteropoli
RDF	radial distribution function (função de distribuição radial)
RMN	ressonância magnética nuclear
RTP	redução às temperaturas programadas
TEM eletrônica)	transmission electron microscopy (microscopia de transmissão
TMS	tetrametilssilano
TON	turnover number (número de rotação)
TOF	turnover frequency (frequência de rotação)
UV-Vis-MS	espectroscopia de absorção na região do violeta-visível acoplada à espectrometria de massas
XANES	X-ray absorption near edge structure (absorção de X-ray próximo a estrutura de borda)
XAS	X-ray absorption spectroscopy (espectroscopia de absorção de raios-X)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (espectroscopia foto- eletrônica de raios-X)

SUMÁRIO

RESUMO	Erro! Indicador não definido.
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xv
PARTE I: INTRODUÇÃO GERAL	1
1. CATÁLISE NA VALORIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA DE ORIGEM VEGETAL	2
1.1. Catálise	2
1.2. Valorização da matéria-prima de origem natural	8
1.3. Referências	14
2. CATÁLISE POR SÓLIDO ÁCIDO	15
2.1. Introdução	15
2.2. Os Heteropoliácidos (HPAs)	17
2.2.1 Tipos de Estrutura dos HPAs	19
2.2.2 Heterogeneidade dos compostos heteropoli	24
2.2.3 Estabilidade dos compostos heteropoli	26
2.3. Referências	28
3. OXIDAÇÃO SELETIVA DE ÁLCOOIS NATURAIS UTILIZANDO NANOCATALISADORES DE OURO	30
3.1. Introdução	30
3.2. Mecanismo de Oxidação Seletiva de Álcoois Catalisada por Metais	30
3.3. Ouro como Catalisador	32
3.4. Referências	36
PARTE II: OBJETIVOS	38
PARTE III: EXPERIMENTAL	41
4. METODOLOGIA	42
4.1. Reagentes	42
4.2. Síntese dos catalisadores ácidos	42
4.2.1 Obtenção do sal $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	43
4.2.2 Heteropoliácidos suportados	44
4.2.3 Síntese do óxido de Zr(IV)	45
4.2.4 Síntese do óxido de Nb(V)	45
4.2.5 Síntese dos óxidos mistos Zn-Cr	46

4.3.	Síntese dos catalisadores de ouro	47
4.4.	Técnicas de Caracterização dos Catalisadores	49
4.4.1.	Determinação da área superficial e do tamanho dos poros	49
4.4.2.	Difração de Raios-X.....	52
4.4.3.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	53
4.4.4.	Microcalorimetria	54
4.5.	Testes Catalíticos: Aplicação dos Catalisadores na Transformação de Compostos Terpênicos	58
4.5.1.	Reações em fase líquida	58
4.5.2.	Acompanhamento das reações	59
4.5.3.	Instrumentação.....	62
4.6.	Referências.....	64
PARTE IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES		66
5.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	67
5.1.	Introdução	67
5.2.	Área superficial e porosidade	67
5.3.	Estudo da estrutura cristalina dos óxidos mistos Zn-Cr.....	73
5.4.	Espectroscopia de infravermelho.....	74
5.5.	Estudo da acidez dos catalisadores.	76
5.5.1.	Estudo calorimétrico	77
5.5.2.	FTIR com piridina adsorvida.....	80
5.6.	Caracterização dos catalisadores de ouro.....	82
5.7.	Referências.....	90
6.	SÍNTESE DO NOPOL A PARTIR DA CONDENSAÇÃO DE PRINS CATALISADA POR SÓLIDOS ÁCIDOS.....	93
6.1.	Introdução	93
6.2.	Resultados e discussão.....	94
6.3.	Conclusão.....	100
6.4.	Referências.....	101
7.	ISOMERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE LIMONENO CATALISADA POR HETEROPOLIÁCIDOS	103
7.1.	Introdução	103
7.2.	Resultados e discussão.....	104
7.3.	Conclusão.....	114
7.4.	Referências.....	114

8. HETEROPOLIÁCIDOS NA CICLOADIÇÃO DE ALDEÍDOS COM OLEFINAS	116
8.1. Introdução	116
8.2. Resultado e discussão	117
8.3. Conclusão.....	123
8.4. Referências.....	123
9. OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS MONOTERPÊNICOS CATALISADA POR NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM ÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	125
9.1. Introdução	125
9.2. Resultados e discussão.....	126
9.3. Conclusão.....	135
9.4. Referências.....	135
CONCLUSÃO GERAL	136
ANEXOS	139
ANEXO I: DADOS ESPECTROSCÓPICOS DE ALGUNS PRODUTOS OBTIDOS	140
Referência.....	142
ANEXO II: PUBLICAÇÕES	143

PARTE I: INTRODUÇÃO GERAL

1. CATÁLISE NA VALORIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA DE ORIGEM VEGETAL

1.1. Catálise

O setor químico industrial tem sido responsabilizado pelo impacto ambiental ocasionado por muitos rejeitos tóxicos liberados para o meio ambiente. É melhor prevenir a geração de efluentes industriais do que tratá-los, quando esses são gerados. Nos últimos anos, a pressão sobre as indústrias químicas tem aumentado significativamente, no sentido de desenvolver processos ambientalmente sustentáveis. Para minimizar o grande volume de efluentes tóxicos produzidos nesse setor, algumas iniciativas tem sido tomadas, podendo-se destacar a implementação da catálise em processos químicos industriais.

Entende-se como catalisador a substância que acelera uma reação química sem que seja consumido ao 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 torna-se mais rápida que a não catalisada [1].

Hoje, muitos 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. Todos esses utilizam do processo catalítico em ao menos uma etapa durante o processo de obtenção desses produtos.

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 um tempo tão longo que sua implementação na indústria torna-se 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. Entende-se como economia atômica de uma reação química a razão entre as massas moleculares dos produtos de interesse e a soma total das massas moleculares de todos os produtos formados nesta reação, e o resultado vezes 100 (Figura 1.1, página 4). Quando em uma reação todos os átomos dos reagentes se transformam nos produtos de interesse, o valor da economia atômica é de 100 %. 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 sobrecarrega os custos de produção, além dos problemas ambientais gerados. O emprego de um catalisador permite realizar na prática as reações com alta economia atômica, assim diminuindo ou até mesmo eliminando a formação de produtos indesejados.

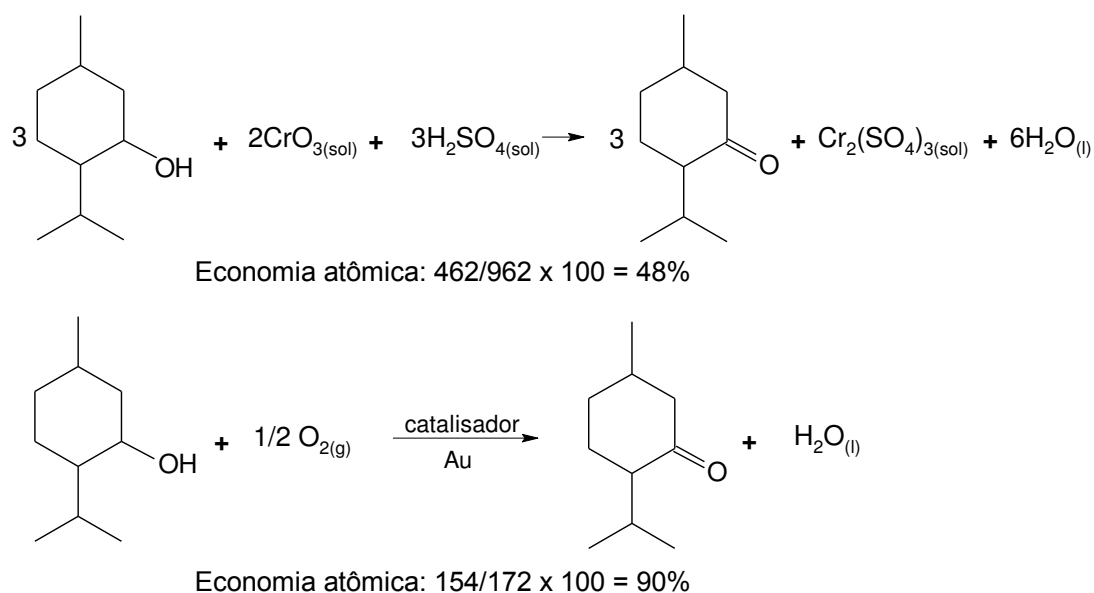


Figura 1.1. Comparação entre a economia atômica das reações da oxidação de um álcool secundário à correspondente cetona pelo óxido de cromo e pelo oxigênio molecular, sendo que a segunda reação somente acontece na presença de catalisador.

Dependendo do segmento industrial, os processos químicos geram diferentes quantidades de subprodutos. A Tabela 1.1 (página 5) mostra a relação entre as quantidades de um produto de interesse obtido e os resíduos gerados, de acordo com o segmento industrial no qual se enquadra o produto [1]. Pode-se observar que os processos de química fina (indústrias de corantes, agroquímica, cosméticos, aromas, fragrâncias e aditivos alimentícios) são caracterizados por uma maior quantidade de resíduos, porque apresentam um maior número de etapas sintéticas por causa da elevada complexidade estrutural dos produtos. Dessa forma, pode-se observar a elevada razão subprodutos/produtos (25-100/1).

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	Razão entre subprodutos gerados e produtos obtidos (kg/kg)
Produtos básicos ¹	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

¹ Como produto básico pode-se considerar, como exemplo os comódites químicos.

A atividade ou rapidez (quantidade de produtos formados por unidade de tempo, em função da quantidade do catalisador), a seletividade (capacidade de formar produtos específicos) 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 estabilidade de um catalisador é por meio do número de rotações (turnover number – TON) que é expressa como a razão entre o número total da quantidade de matéria de produtos obtidos durante o processo e a quantidade de matéria do componente ativo do catalisador utilizado. Entretanto, não se pode avaliar a atividade do catalisador em uma reação por meio do TON, porque esse número não inclui o tempo que esse material levou para transformar os reagentes em produtos. Assim sendo, a atividade do catalisador deve ser expressa por frequência de rotação (turnover frequency – TOF), que é definida como a quantidade de matéria dos produtos formados (ou reagentes convertidos) por unidade de tempo dividida pela quantidade de matéria do componente ativo do catalisador. Além de acelerar uma reação química, a substância deve promover mais do que uma (1) rotação (TON maior do que um) para ser considerada catalisador. Entretanto, procura-se o aprimoramento dos processos catalíticos visando tanto valores elevados de TON quanto de TOF para melhor viabilidade econômica de uma reação [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 [1].

Ambos os tipos dos processos apresentam vantagens e desvantagens. Geralmente, os processos homogêneos apresentam como vantagens a possibilidade de se trabalhar em condições mais suaves, serem mais rápidos e seletivos. É possível, também, haver uma melhor compreensão do mecanismo de reação e das variáveis que regem o sistema, conseqüentemente, um melhor controle das variáveis de reação para a obtenção do produto de interesse com maior seletividade. 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 se resolver em meio homogêneo sendo possível, assim, realizar o controle cinético sobre os processos. 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.

Ultimamente o termo “Química Verde” está na moda, levando vários pesquisadores a valorizarem seus trabalhos enquadrando-os nessa nova vertente. Entretanto, deve-se tomar o cuidado para que esse discurso não venha ficar no âmbito da utopia, porque a palavra “verde” possui duas conotações, aquela preocupada com o meio ambiente e a que faz referência a cor

da nota de um (1) dólar americano. Ou seja, como dito anteriormente, além da preocupação em se buscar um processo químico industrial sustentável, é importante também que esse seja viável economicamente. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA – sigla em inglês) a Química Verde, também conhecida como Química Sustentável, é o desenvolvimento de produtos e/ou processos químicos que reduzem ou eliminam o uso ou a geração de substâncias perigosas. A Química Verde aplica-se a todo o ciclo de vida de um produto químico, incluindo a sua concepção, fabricação e uso [4]. Anastas e Warner (1998) definiram os doze pilares que sustentam a prática da Química Verde em um processo industrial, sendo eles [5]:

- 1) Economia atômica;
- 2) Catálise;
- 3) Prevenção da geração de resíduos;
- 4) Diminuição de solventes e auxiliares;
- 5) Utilização de matérias-primas renováveis;
- 6) Produtos degradáveis no final de seu ciclo de vida;
- 7) Produção de substâncias seguras;
- 8) Sistemas de reação menos perigosos;
- 9) Análise em tempo real para a prevenção da poluição;
- 10) Utilização de substâncias mais seguras;
- 11) Redução de derivados;
- 12) Eficiência Energética;

Para este século, um dos maiores desafios da indústria química consiste na consolidação da Química Verde e, nesse contexto, a catálise com suas vantagens pode oferecer para a indústria processos ambientalmente corretos que ocorrem com excelente economia atômica e com condições suaves de reação. Logo, a busca por catalisadores mais

eficientes ganhou considerável importância, porque o mesmo é o alicerce para a implementação de uma tecnologia industrial sustentável.

1.2. Valorização da matéria-prima de origem natural

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 [6]: comódites (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 (possuem um maior valor agregado, requerem várias etapas para a sua produção, tendo elevado conteúdo tecnológico incorporado) [7].

Como exemplos de produtos de química fina, tem-se os defensivos agrícolas, os defensivos animais, os fármacos, os catalisadores e aditivos, as fragrâncias, os flavorizantes, os intermediários de síntese, os corantes, entre outros.

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.

Até 2013, a indústria química brasileira ocupava a sétima posição no ranking mundial em termos de faturamento líquido (com US\$ 162,3 bilhões), atrás apenas da China, Estados Unidos, Japão, Alemanha, Coreia do Sul e França, sendo que a química fina é o segundo principal setor dessa indústria e teve o faturamento de 27,5 bilhões de dólares no ano de 2013.

Dentro apenas do mercado brasileiro, as indústrias de aromas e fragrâncias representam 3% da indústria de química fina (Figura 1.2), ou seja, o sub-setor de aromas e fragrâncias tem um faturamento anual de aproximadamente 825 milhões de dólares [7,8].

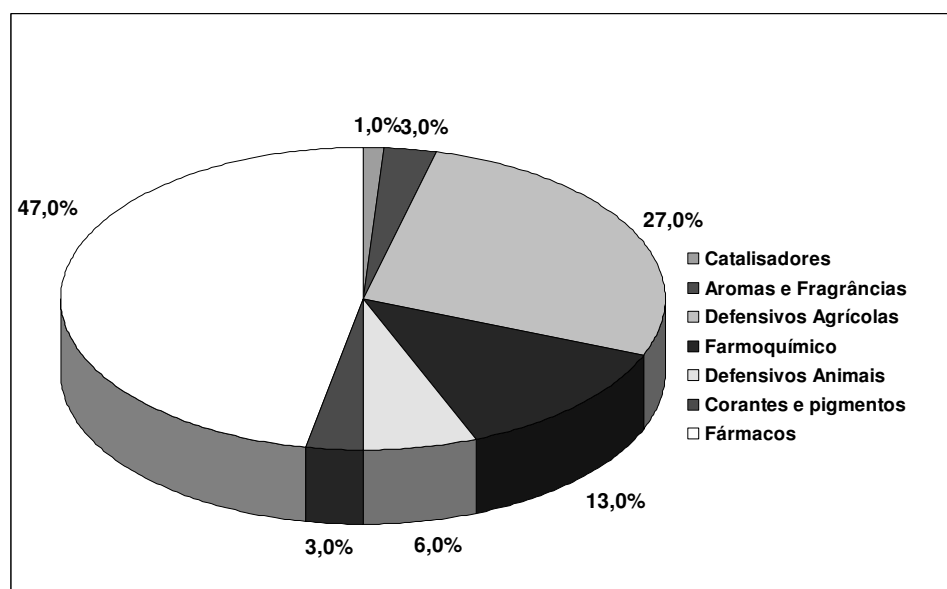


Figura 1.2. Distribuição do mercado de química fina no Brasil [7,9].

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 relação à quantidade exportada. Entretanto, em termos de valores, ela apresenta um déficit, como mostra a Figura 1.3 (página 10) [9]. Os dados dessa figura foram adquiridos para os produtos relativos ao código 33 da Nomenclatura Comum do MERCOSUL que compreende: Óleos essenciais e resinoides; produtos de perfumaria ou de toucador preparados e preparações cosméticas.

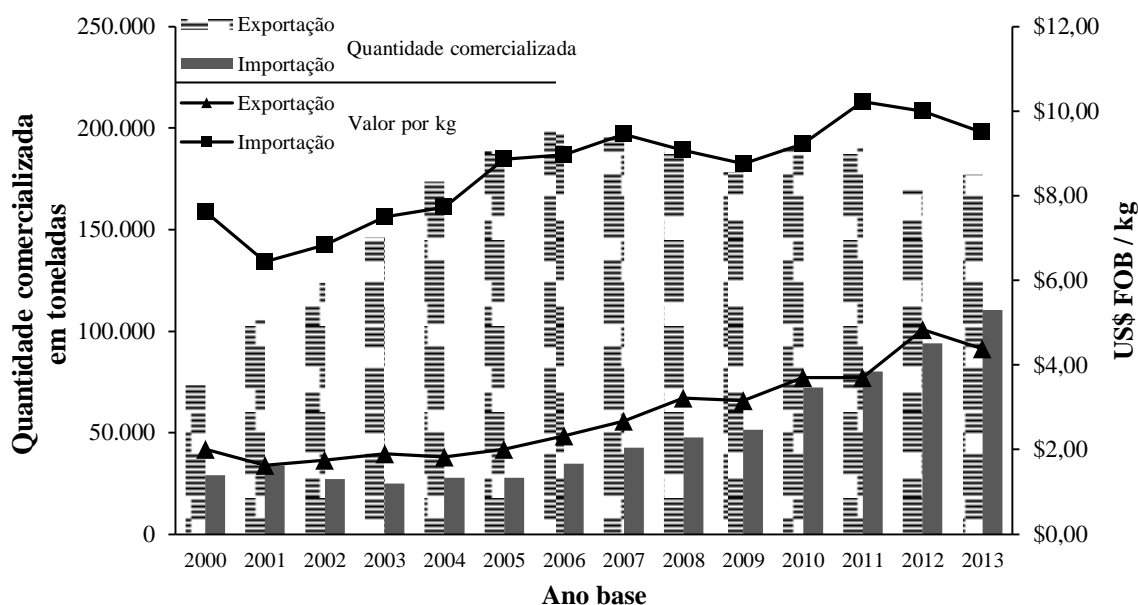


Figura 1.3. Balança comercial brasileira em termos de quantidade comercializada e valor por quilograma para os óleos essenciais e produtos para a indústria de fragrâncias e higiene pessoal [9].

A situação tem se agravando por causa da desvalorização do real e da intensificação da concorrência internacional, vindo principalmente da China e dos EUA. Como exemplo, em 2013 o Brasil exportou 178 toneladas de limoneno – um dos monoterpenos mais vendidos no Brasil – a um preço médio de US\$ 2,00 por quilograma. Todavia, a carvona, produto da oxidação do limoneno, foi importada, também em 2013, a um preço médio de US\$ 13,08 por quilograma. Apenas em 2013, a comercialização dessas substâncias gerou para o Brasil um déficit em torno de meio milhão de dólares [9]. Ou seja, os países desenvolvidos importam estes óleos como matérias-primas baratas e lhes agregam valor por meio de processos físicos e químicos, tais como purificação, destilação, preparação de derivados, isolamento de constituintes e modificações químicas. Após o beneficiamento, esses países utilizam os produtos no mercado interno e/ou exporta-os mais tarde a preços exorbitantes.

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 aroma e sabor diferentes daqueles encontrados no terpeno de origem.

Nesse cenário, é fácil notar a importância para a economia brasileira em pesquisar nesse campo. Viu-se que a funcionalização de terpenos é uma área estratégica para a indústria de química fina, porque 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 [10], 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 1.4), 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, página 12).

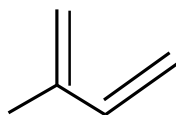
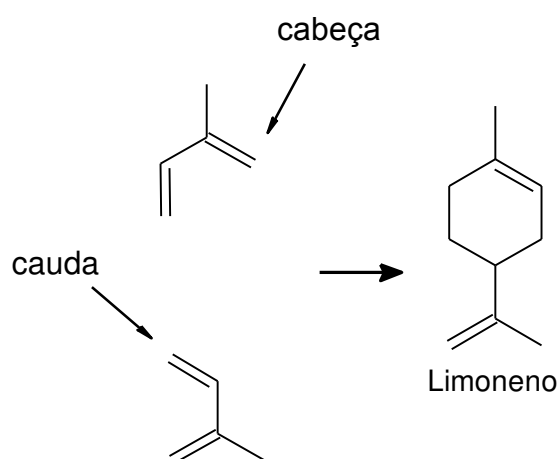


Figura 1.4. Fórmula estrutural do isopreno.

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 1.5 [11].

**Figura 1.5.** Representação da formação do limoneno a partir de duas moléculas de isopreno.

Alguns exemplos de monoterpenos com sua origem, aplicações e estruturas estão indicadas a seguir na Tabela 1.3 e Figura 1.6, respectivamente [12].

Tabela 1.3. Alguns monoterpenos, de onde são extraídos e aplicações

MONOTERPENO	ORIGEM	APLICAÇÃO
Citronelal	Andropogon nardus	Repelente de mosquitos
α -Pineno	Terebintina	Aroma de pinho
β -Pineno	Terebintina	Aroma de pinho
Citral	Cymbopogus citratus	Aroma artificial de limão
Mentol	Mentha arvensis	Aromatizante refrescante
Carvona	Umbeliferae	Feromônio Cavariella aegopodil

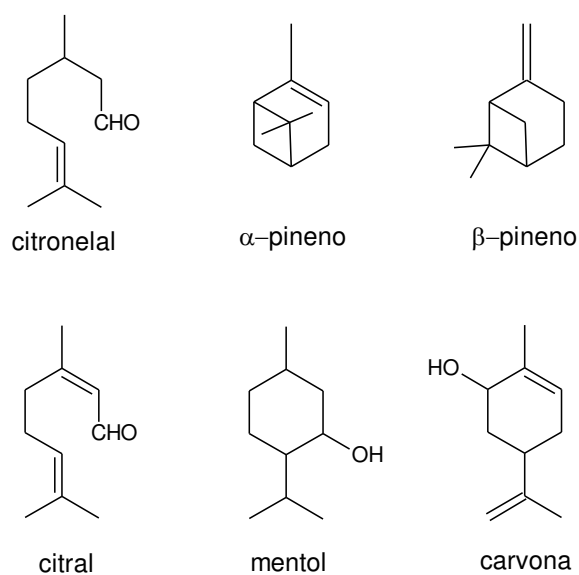


Figura 1.6. Representação da estrutura de alguns monoterpenos.

Além das propriedades aromáticas dessa classe de substâncias, algumas delas possuem propriedades de repelir insetos, agir como bactericidas, auxiliar na polinização devido a possibilidade de agir como feromônios, entre outras [12,13]. Ou seja, a ampla aplicação dos

terpenos mostra a necessidade de se 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 autossuficiente em um campo economicamente promissor.

1.3. Referências

- [1] L. A. Oro, E. Sola, Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea, 1^a ed; Zaragoza; (2000) p. 208.
- [2] C. Chapuis; D. Jacoby, Applied Catalysis A: General, 221 (2001), p. 93.
- [3] B. M. Trost, Angewandte Chemie International Edition English, 34 (1995), p. 259.
- [4] US EPA Green Chemistry Program http://www.epa.gov/gcc/pubs/basic_info.html (acessado em Novembro de 2014).
- [5] P. T. Anastas, Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, (1998) p.30.
- [6] P. Wongtschowski, Indústria Química: Risco e Oportunidades. 2a ed., Edgard Blucher, São Paulo, 2002.
- [7] N.B. Oliveira, Química Nova 28 (2005) S79.
- [8] The European Chemical Industry Council (CEFIC) – Facts & Figures 2013.
- [9] Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Secretaria de Comércio Exterior, Explanada dos Ministérios, Brasília/DF; Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>> (acessado em Novembro de 2014).
- [10] W. E. Erman, Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
- [11] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 22 (1983) p. 709.
- [12] A. A. Craveiro; M. I. L. Machado, Ciência Hoje, 4 (23) (1986), p. 54.
- [13] C. Christensen, J. Boyden, T. V. John, Perfumers & Flavorist, v. 30 (2005).

2. CATÁLISE POR SÓLIDO ÁCIDO

2.1. Introdução

A utilização de ácidos minerais dissolvidos (sistema homogêneo) em processos industriais, muitas vezes em quantidades quase estequiométricas, continua amplamente difundida. Isso faz com que o setor de Química Fina em que se utilizam ácidos como catalisadores seja o maior produtor de resíduos na indústria, pois após o término da reação um passo adicional se faz necessário para a destruição do par ácido-base formado entre catalisador e produto. Essa etapa normalmente conduz para a inativação completa do catalisador, tornando impossível sua reutilização e, além disso, leva à produção de resíduos indesejados, como sais inorgânicos dissolvidos no meio [1-3]. Outro problema comum é que quando se utilizam ácidos minerais como catalisadores a corrosão dos reatores se torna um problema adicional, além da formação de subprodutos clorados ou sulfonados indesejados, por exemplo.

Um exemplo negativo da utilização de ácidos como catalisadores pode ser dado na obtenção de acetofenonas (Figura 2.1, página 16). Esses compostos são úteis como intermediários sintéticos para a preparação de produtos agroquímicos e farmacêuticos. Eles podem ser obtidos por acilação de Friedel Crafts de éteres de fenila com cloreto de acila na presença de ácidos de Lewis, tais como ZnCl_2 , em CH_2Cl_2 à temperatura ambiente. Essas ceto-arilas podem ser convertidas em ácidos carboxílicos aromáticos, por meio da oxidação da cadeia lateral com NaClO em dioxano [4]. Todo o processo combinado, isto é, a acilação e a oxidação, para se obter ácidos carboxílicos de arila, produz uma quantidade considerável de subprodutos inorgânicos e requer o uso de solventes orgânicos halogenados e quantidades estequiométricas de oxidantes. É evidente que este processo é muito insatisfatório a partir do

ponto de vista da química sustentável, e novos processos baseados na utilização de catalisadores ácidos heterogêneos e oxidações catalíticas são necessários para substituir a sequência de reagentes estequiométricos.

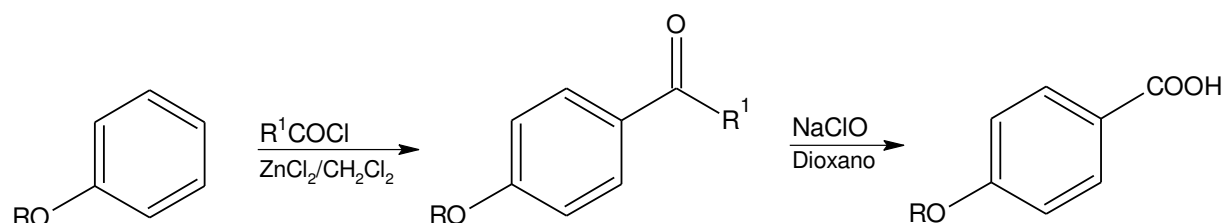


Figura 2.1. Obtenção de acetofenonas por meio de éster fenílico catalisada por ácido e sua posterior conversão em ácido carboxílico aromático.

Uma das alternativas para a catálise ácida é a substituição dos catalisadores ácidos convencionais pelos sólidos ácidos, pois estes são fáceis de separar e, consequentemente, recuperar, o manuseio é simples e há menor formação de subprodutos. Eles devem possuir elevada estabilidade no meio reacional, numerosos sítios ácidos e poros de grandes dimensões.

Os sítios catalíticos na superfície dos sólidos ácidos são grupos ácidos predominantemente Brønsted-Lowry ou Lewis ou uma combinação desses. A coexistência de sítios ácidos de natureza distinta, além da densidade de distribuição variada desses juntamente com uma topologia complexa do material, faz com que a determinação da força ácida do catalisador seja uma tarefa complexa, existindo então diferentes formas de quantificar essa natureza (vide Seção 5.5 na página 76) [5]. Mas é fundamental conhecer esse parâmetro, pois a atividade catalítica desses catalisadores é frequentemente relacionada à força ácida desses sítios: quanto mais forte, mais ativo é o material. Como exemplo de sólidos ácidos, tem-se os óxidos metálicos, óxidos mistos, peneiras moleculares e heteropoliácidos.

Óxido de nióbio V hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) exibe atividade catalítica em inúmeras reações catalisadas por ácidos, tais como esterificação do álcool etílico com ácido acético, hidratação do etileno e reação de Prins [6]. Em busca de propriedades sinérgicas, é comum a combinação desse óxido com outros materiais. O óxido misto $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ utilizado como catalisador na hidratação do cicloexeno a cicloexanol se mostrou mais ativo e seletivo se comparado com os materiais na forma isolada [5].

Um exemplo de peneira molecular que pode ser utilizada em reações catalisadas por ácido é a sílica mesoporosa MCM-41 [7]. Esse material é utilizado na sua forma pura como catalisador ou combinado com um outro metal, por exemplo estanho [8]. Além de propriedades ácidas, o MCM-41 apresenta vários outros atrativos que justificam sua utilização, como, por exemplo, elevada área superficial (700 a 1000 m^2/g), tamanho de poros grande (5 a 9 nm) e espessura fina de parede do poro (3,5 a 5,3 nm).

2.2. Os Heteropoliácidos (HPAs)

Os HPAs são ácidos que incorporam ânions polioxometalatos (PAs – denominados heteropoliânions ou compostos heteropoli) que consistem em clusters de metal-oxigênio. Eles possuem a fórmula geral $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$ ($x \leq m$), em que M é um íon metálico, x é o estado de oxidação deste íon e X um heteroátomo (também chamado de átomo central quando localizado no centro do poliânion). Usualmente utiliza-se Mo(VI) ou W(VI) como íon M, e menos frequente V(V) ou Nb(V). Um grande número de íons pode ser usada como heteroátomo, tais como P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV), B(III), etc. [9-10].

Os HPAs são ácidos de Brønsted mais fortes do que os ácidos minerais, por exemplo, H_2SO_4 , HCl, HClO_4 (conforme os valores de pK_a 's mostrados na Tabela 2.1), resinas de troca

iônica, óxidos mistos, zeólitas, etc. [9-10]. A força ácida dos HPAs é fortemente influenciada pela composição dos mesmos obedecendo a seguinte ordem:

$$PW > SiW \geq PMo > SiMo$$

Tabela 2.1. Constantes de dissociação dos heteropoliácidos e de alguns ácidos minerais a 25 °C em ácido acético e acetona [9-10].

Ácido	CH ₃ COOH	CH ₃ COCH ₃		
	pKa ₁	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	4,70	1,60	3,00	4,00
H ₃ SiW ₁₂ O ₄₀	4,87	2,00	3,60	5,30
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	4,97	2,00	3,62	5,30
H ₃ SiMo ₁₂ O ₄₁	4,95	2,10	3,90	5,90
HClO ₄	4,87	nd	nd	nd
HBr	5,60	nd	nd	nd
H ₂ SO ₄	7,00	6,60	nd	nd
HCl	8,40	4,30	nd	nd

nd: não determinado

Essa maior acidez, conseqüentemente maior atividade, possibilita a sua utilização em condições mais brandas de reação se comparados aos catalisadores convencionais. O que na maior parte das vezes, resulta em processos com alto rendimento e, portanto, com menos rejeitos. Além dessa vantagem, a utilização dos HPAs não provoca a oxidação de reatores e minimiza reações paralelas, tais como a sulfonação e a cloração que são frequentemente observadas com a utilização de catalisadores ácidos minerais. Essas propriedades são justificadas devido às cargas aniônicas nas unidades heteropoli estarem deslocalizadas sobre

um grande número de átomos, justificando a estabilidade do heteropoliânion. A seguir serão apresentados os diferentes tipos de estruturas dos heteropoliácidos.

2.2.1 Tipos de Estrutura dos HPAs

Para o entendimento da catálise heterogênea utilizando HPAs é importante conhecer a estrutura hierárquica desse material que é composta das subestruturas tidas como primária, secundária e terciária [11-12]. Essa simples divisão didática ajudou no progresso das pesquisas com catalisadores sólidos ácidos a base de PAs. A Figura 2.2 mostra resumidamente essas três estruturas hierárquicas.

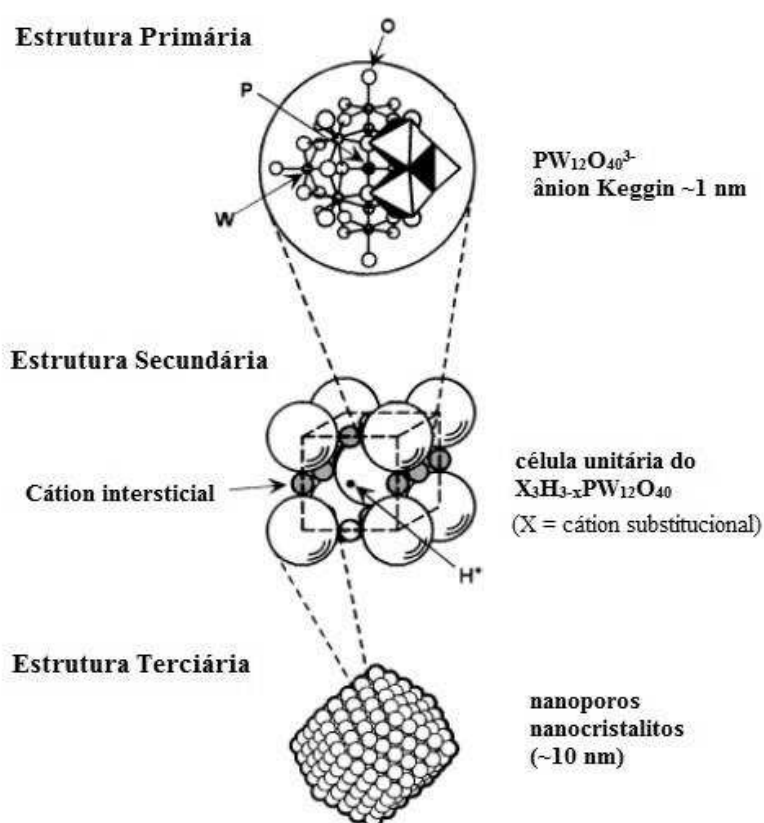


Figura 2.2. Estrutura primária, secundária e terciária; estrutura hierárquica dos compostos heteropoli (PAs) no estado sólido [12].

2.2.1.1 Estrutura primária

A estrutura da própria molécula do heteropoliânion é denominada de “estrutura primária”, ou seja, nessa subdivisão é detalhada a natureza molecular desse catalisador sólido evidenciando o conjunto dos clusters de metal-oxigênio [11,13]. Em solução, os PAs estão geralmente presentes como unidades solvatadas por moléculas de solvente.

Existem centenas dessas estruturas primárias com diferentes composições, entre elas tem-se a de Anderson, Dawson, Lindqvist, Keggin, etc. [11]. Pelo fato da estrutura de Keggin ser a mais estável (essa característica será discutida no item 2.2.3) e disponível, os catalisadores HPAs dessa série são os mais utilizados. A estrutura de Keggin tem esse nome por ter sido elucidada por J.F. Keggin em 1933. Ela consiste em doze octaedros do tipo MO_6 ao redor de um tetraedro central do tipo XO_4 (Figura 2.3) [14].

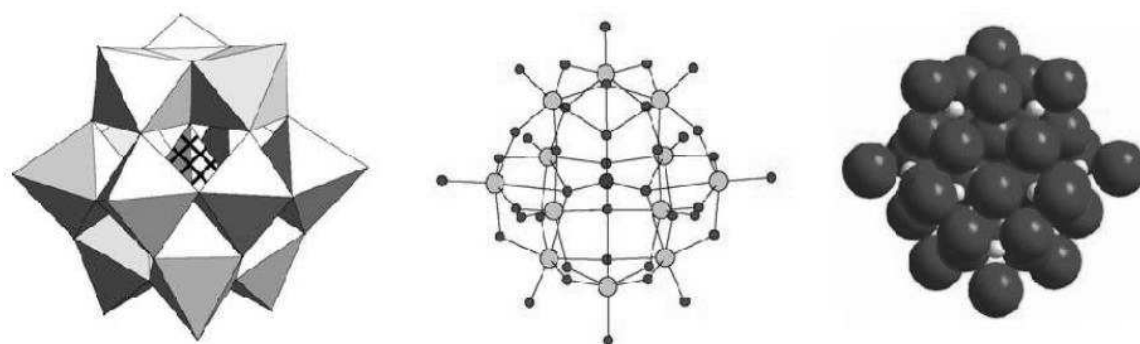


Figura 2.3. Estrutura do ânion Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{x-8}$: representação poliédrica (esquerda), bola e vareta (meio) e preenchimento de espaço (direita) [14].

2.2.1.2 Estrutura secundária

Os PAs no estado sólido são cristais iônicos, algumas vezes amorfos. Sua estrutura secundária é constituída pelo poliânion (estrutura primária), cátions intersticiais (H^+ , Na^+ , Cs^+ ,

etc.), água de hidratação, e, em alguns casos, moléculas orgânicas (Figura 2.4-b). Tanto a água quanto os cátions influenciam no polimorfismo dessa subunidade [10, 12-15]. Por exemplo, a quantidade de água presente ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) traz alterações na estrutura cristalina secundária: $n = 29$ (cúbico), $n = 21$ (ortorrômbico), $n = 14$ (triclínico), $n = 6$ (cúbico). Essas moléculas de hidratação são facilmente removidas por um aquecimento brando, e quanto menor o valor de n maior a acidez do material. Por este ser um processo reversível, essa é uma das possibilidades de modular a força ácida do material.

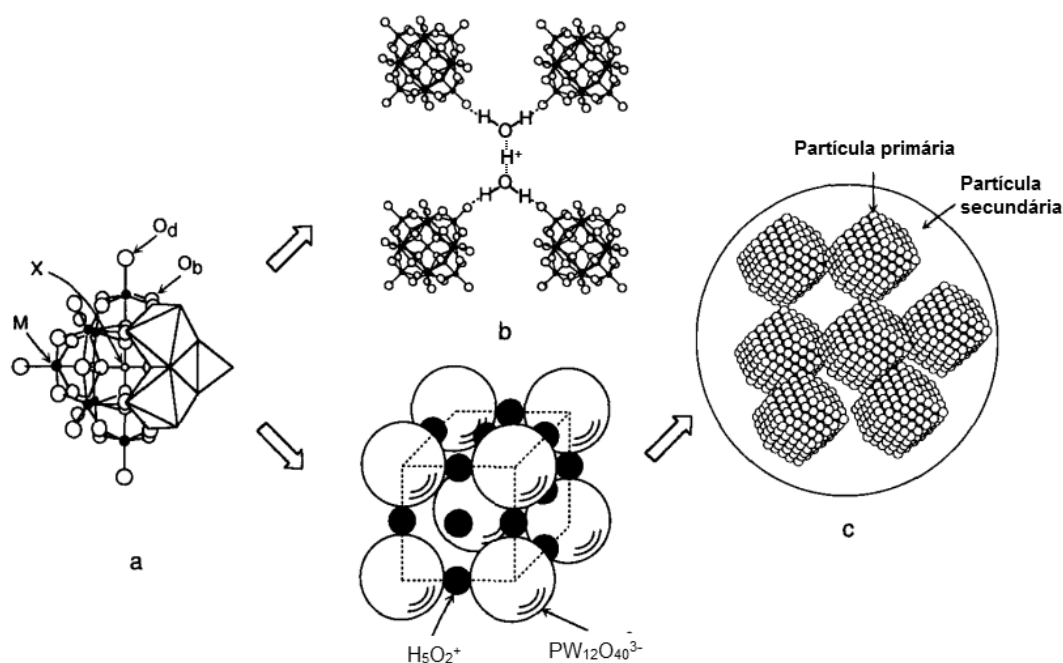


Figura 2.4. (a) Estrutura primária (Estrutura de Keggin, $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$); (b) estrutura secundária ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); (c) estrutura terciária [11].

Devido à elevada mobilidade dos prótons na estrutura do HPA, nenhuma representação é completamente adequada para ilustrar sua presença na estrutura secundária. Entretanto, é aceito que existem dois tipos de prótons, os hidratados que possuem maior mobilidade, justificada pelas bandas difusas em $2900\text{-}3600$ e $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ referente ao

$v(H^+(H_2O)_2)$ e $\delta(H^+(H_2O)_2)$, respectivamente; e os não hidratados que tem essa mobilidade reduzida [16-17].

2.2.1.3 Estrutura terciária

A estrutura terciária desempenha um papel importante para o entendimento da catálise heterogênea por HPAs. Os tamanhos das partículas, estrutura do poro, distribuição de prótons na partícula, etc., são os elementos dessa subunidade (Figura 2.4-c, página 21).

Os sais PAs (XPA, onde X é o cátion) são originados quando os prótons do heteropoliácido são substituídos por íons, tais como Na^+ , Cs^+ , K^+ . Estes íons afetam significativamente a estrutura secundária e, conseqüentemente, a terciária dos compostos heteropoli [11, 18-20]. Os sais com cátions pequenos (Tipo I – Tabela 2.2, página 23), por exemplo Li^+ ou Na^+ , possuem um comportamento semelhante ao do ácido. Eles são altamente solúveis em água e outros solventes orgânicos polares e, geralmente, têm uma área de superfície baixa. Em contraste, os sais com cátions grandes K^+ , Cs^+ , NH_4^+ (Tipo II – Tabela 2.2), são insolúveis em água devido à baixa energia de solvatação dos cátions grandes, são estáveis termicamente e geralmente têm uma área superficial elevada por causa das distorções que eles provocam na estrutura cristalina dos PAs [20-24]. A Figura 2.5 (página 23) mostra a relação da área superficial como uma função do grau de substituição de Na^+ (Tipo I) ou Cs^+ (Tipo II) em $H_3PW_{12}O_{40}$. Essa área diminui quando a quantidade de Na^+ aumenta. Por outro lado, ela aumenta significativamente quando o teor de Cs^+ , x em $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, varia de x = 2 ($1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) para x = 3 ($156\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), embora diminua ligeiramente de x = 0 ($6\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) para x = 2. A área superficial cresce mais de $130\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, quando o teor de Cs^+ excede 2,5 [9,23]. Mais detalhes sobre a morfologia dos PAs podem ser vistos na seção 5.2 na página 67.

Com propósito de sistematização, quando o próton ou os cátions do Tipo I fizerem parte da estrutura do PAs esse será chamado de PA-T1. Porém, quando os íons forem do Tipo II será atribuído o código PA-T2 para os compostos heteropoli (Tabela 2.2).

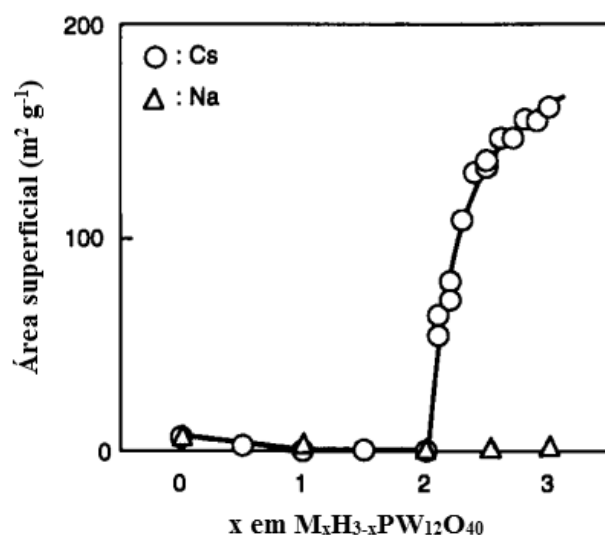


Figura 2.5. Área superficial do sólido em função da quantidade de Na^+ (Tipo I) ou Cs^+ (Tipo II) que substituíram o próton em $H_3PW_{12}O_{40}$ [11].

Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas dos sais dos HPAs

Código	Cátion	Raio iônico, Å	Solubilidade ^(a)	Área superficial, m²g ⁻¹
PA-T1	Li ⁺	0,68	S	< 10
	Na ⁺	0,97	S	< 10
	Ag ⁺	1,26	S	< 10
	Mg ²⁺	0,66	S	< 10
	Ca ²⁺	0,99	S	< 10
	Cu ²⁺	0,72	S	< 10
	Zn ²⁺	0,74	S	< 10
	Fe ³⁺	0,64	S	< 10
PA-T2	K ⁺	1,33	N	> 100
	Rb ⁺	1,47	N	> 100
	Cs ⁺	1,67	N	> 100
	NH ₄ ⁺	1,43	N	> 100

^(a) solubilidade em solventes polares: S = solúvel; N = não solúvel.

2.2.2 Heterogeneidade dos compostos heteropoli

Existem dois diferentes modos de catálise ácida por HPA sólido: (i) pseudo-líquido (Tipo I) e (ii) de superfície (Tipo II) (Figura 2.6) [11-13].

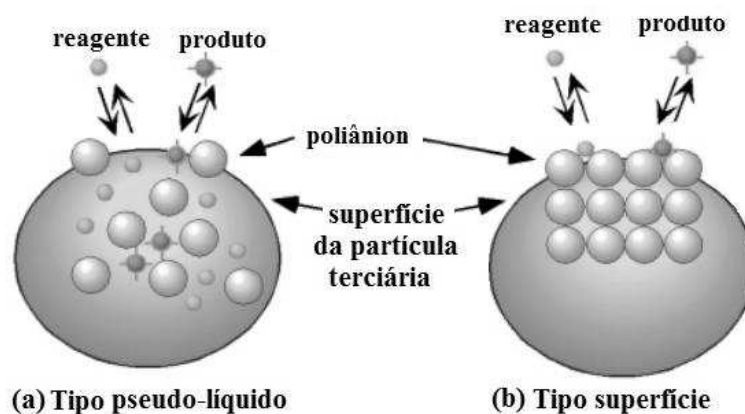


Figura 2.6. Os dois modos de catálise ácida para compostos HPAs sólidos [12].

Essa classificação reflete a importância da flexibilidade presente na estrutura dos PAs sólidos. Ao contrário do esqueleto rígido presente nas zeólitas, o PA é bastante móvel e possui comportamento semelhante a soluções (pseudo-líquido) (Figura 2.6-a). Não só a água, mas também uma variedade de substratos orgânicos polares (álcool, por exemplo), podem entrar e sair do poliânion (estrutura primária). Tal flexibilidade estrutural é importante quando se utiliza HPA como um catalisador heterogêneo, pois todos os sítios ácidos estão disponíveis para reagirem [20]. O HPA sólido e os sais solúveis do Tipo I possuem esse comportamento pseudo-líquido (PA-T1 – ver Tabela 2.2 na página 23) e a atividade desses catalisadores está relacionada com a quantidade e força dos sítios ácidos presentes no material, como mostra a Figura 2.7 (página 25).

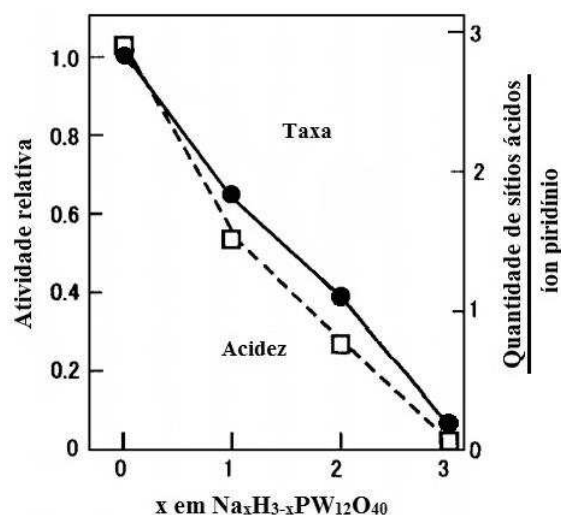


Figura 2.7. Efeito da neutralização na atividade relativa do catalisador e no número de sítios ácido: (●) desidratação do 2-propanol, e (□) acidez medida por piridina adsorvida [12].

A catálise do tipo superfície (Figura 2.6-b, página 24) é o modo mais comum encontrado em catalisadores sólidos ácidos e acontece, como o nome sugere, na superfície do catalisador. Diferentemente dos catalisadores do Tipo I, a atividade do material do Tipo II é proporcional a sua área superficial, ou seja, a reatividade do CsPW, por exemplo, é máxima quando o teor de Cs está em torno de 2,5 (Figura 2.8, Figura 2.5 da página 23 e PA-T2 na Tabela 2.2 da página 23) [11,14,25].

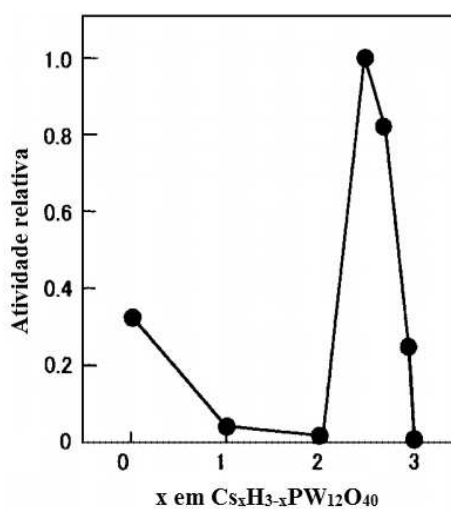


Figura 2.8. Atividade relativa do sal ácido $\text{Cs}_x\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ em função de x na alquilação do 1,3,5-trimetilbenzeno com cicloexeno [12].

Os catalisadores PA-T1 são solúveis em água e em solventes orgânicos polares, tais como álcoois, éteres, cetonas e ácidos carboxílicos de baixa massa molar. Nesse caso, a estrutura secundária dos HPAs é quebrada e ocorre a solvatação da subunidade primária. Todavia, eles são pouco solúveis em solventes orgânicos com polaridade menor e insolúveis em hidrocarbonetos. Isso oferece a oportunidade de realizar reações em fase líquida com fácil recuperação do catalisador [10]. Entretanto, pelo fato da área superficial do PA-T1 ser reduzida e o catalisador não ter permeabilidade a moléculas apolares, partes dos sítios ácidos no interior da estrutura cristalina estariam indisponíveis para os substratos interagirem, fazendo com que o material fosse subutilizado. O ganho em área superficial pode ser obtido suportando esses materiais em matrizes que possuam elevada área superficial, por exemplo, SiO_2 ou TiO_2 (ver seção 5.2 na página 67).

O ganho tecnológico com a utilização dos catalisadores PA-T2 está na possibilidade de utilizar solventes polares ou apolares e ainda assim trabalhar em sistema heterogêneo. Isso, pois, além desses materiais serem insolúveis em água, possuem elevada área superficial (ver seção 5.2, página 67).

2.2.3 Estabilidade dos compostos heteropoli

2.2.3.1 Estabilidade dos heteropoliácidos em solução

Quando os heteropoliácidos estão em solução, várias espécies estão em equilíbrio dependendo do pH do meio. A Figura 2.9 (página 27) mostra a faixa de pH obtida quando heteropoliácidos estão em meio aquoso. Esses são estáveis apenas nos valores de pH menores do que a linha correspondente a cada composto [11,26].

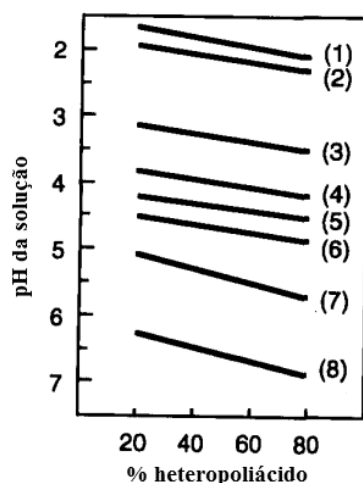


Figura 2.9. Estabilidade dos heteropoliácidos [11]: (1) $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, (2) $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, (3) $\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, (4) $\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, (5) $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, (6) $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, (7) $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, (8) $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$.

Por exemplo, a forma ativa $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ é decomposta a $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ em solução aquosa de pH 2:



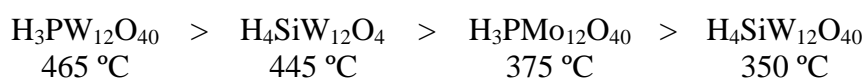
Em pH 8 ocorre uma nova decomposição do íon $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ formando $\text{PW}_9\text{O}_{34}^{9-}$ [27]. Quando comparada em solução aquosa, a estabilidade dos polioxometalatos é maior em meio orgânico [28].

2.2.3.2 Estabilidade térmica

Alguns heteropoliácidos são bastante estáveis termicamente o que permite o emprego de temperaturas moderadamente altas nas reações (350-450 °C). Entretanto, para a queima do coque normalmente formado na superfície do catalisador durante uma reação de craqueamento, onde é necessária uma temperatura entre 500-550 °C, o HPA não é estável [12]. A decomposição térmica dos compostos heteropoli em uma mistura de óxidos é um processo complexo [29]. O catalisador perde sua atividade logo nos primeiros estágios da

decomposição. Por exemplo, catalisadores heteropoliácidos sólidos baseados em tungstênio ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPW) deixam de ser ativos possivelmente devido à perda de prótons no início da decomposição térmica da estrutura de Keggin.

Geralmente, compostos heteropoli do tipo Keggin são os mais estáveis em comparação com os demais tipos de polioxometalatos. A temperatura de decomposição para os PAs de Keggin mais comuns decresce na seguinte ordem [14]:



Sais heteropoli são normalmente mais estáveis termicamente que seus correlatos ácidos. Por exemplo, o sal de cério $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ é mais estável que $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; não se observa decomposição desse sal até 500 °C [30].

2.3. Referências

- [1] M. A. Miranda. H. Garcia. Rearrangements, The Chemistry of Acid Derivatives; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons: New York, (1992); Vol. 2, pp 1271.
- [2] J. H. Clark, D. J. Macquarrie. Chemmical Communications, (1998) p. 853.
- [3] R. A. Sheldon. Chemistry & Industry, 1 (1997) p. 12.
- [4] T. Inoue, M. Yamaguchi, K. Ishimitsu. Patent WO 9313060, 1993.
- [5] E.L.Moreno, K. Rajagopal. Quimica Nova, 32 (2009) p. 538.
- [6] J.C.Scaiano. Catalysis Science & Technology, 4 (2014) p. 3044.
- [7] A. Monnier, et al. Science, 261 (1993) p. 1299.
- [8] J. M. Thomas, Angewandte Chemie International Edition, 38 (2002) p. 3588.

- [9] M. N. Timofeeva, *Applied Catalysis A: General*, 256 (2003), p. 19.
- [10] I. V. Kozhevnikov, *Chemical Reviews*, 98 (1998), p. 171.
- [11] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Advances in Catalysis*, 41 (1996) p. 113.
- [12] M. Misono, *Chemical Communication* (Cambridge, U. K.) (2001) p. 1141.
- [13] N. Mizuno, M. Misono, *Chemical Reviews*, 98 (1998) p. 199.
- [14] I.V. Kozhevnikov, Catalysts for Fine Chemicals. Vol 2. Catalysis by Polyoxometalates, Wiley, Chichester, 2002.
- [15] I.V. Kozhevnikov, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 262 (2007) p. 86.
- [16] Y. Toyoshi, T. Nakato and T. Okuhara, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 71 (1998) p. 2817.
- [17] A. Malecka, J. Pozniczek, A. Micek-Ilnicka and A. Bielanski, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 138 (1999) p. 67.
- [18] M. Misono, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 30 (1988) p. 339.
- [19] M. Misono, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 29 (1987) p. 269.
- [20] J.B. Moffat, *Journal of Molecular Catalysis*, 52 (1989) p. 169.
- [21] D.B. Taylor, J.B. Mcmonagle, J.B. Moffat, *Journal of Colloid and Interface Science* (1985) p. 278.
- [22] M.T. Pope, A. Muller, *Angewandte Chemie International Edition*, 30 (1991) p. 34.
- [23] S.J. Gregg, R. Stock, *Transactions of the Faraday Society*, 53 (1957) p. 1355.
- [24] S. Tatematsu, T. Hibi, T. Okuhara, M. Misono, *Chemistry Letters*, (1984) p. 865.
- [25] N.Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J.C. Vedrine, *Catalysis Letters*, 34 (1995) p. 223.
- [26] P. Souchay, *Ions Mineraux Condenses*, Masson, Paris, 1969.
- [27] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Berlin, 1983.
- [28] I.V. Kozhevnikov, et. al. *Nauk SSSR. Ser. Khim.* (1980) 2213.
- [29] J.B. Moffat, Metal-Oxygen Clusters. The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates, Kluwer, New York, 2001.
- [30] K. Na, T. Okuhara, M. Misono, *J. Chem. Soc.*, 91 (1995) 367.

3. OXIDAÇÃO SELETIVA DE ÁLCOOIS NATURAIS UTILIZANDO NANOCATALISADORES DE OURO

3.1. Introdução

A oxidação seletiva de álcoois é uma das reações mais difíceis na química orgânica sintética, especialmente em moléculas com mais de um grupo funcional. Os produtos carbonílicos resultantes são amplamente utilizados no preparo de medicamentos, agrotóxicos, fragrâncias e muitos outros produtos químicos [1]. Entretanto, os processos convencionais ainda exigem quantidades estequiométricas de metais oxidantes caros e/ou tóxicos, por exemplo, reagentes de cromo(VI), permanganato, dióxido de manganês e periodato, produzindo, conseqüentemente, grandes quantidades de rejeitos [2].

Por razões ecológicas e econômicas, atenção especial é dada aos processos que utilizam catalisadores que promovam a oxidação de álcoois por meio de oxigênio molecular como oxidante final. Diversos catalisadores homogêneos e heterogêneos, tais como rutênio, paládio e cobalto, promovem a oxidação aeróbia de álcoois [3-5]. A tendência é o desenvolvimento de nanocatalisadores, como por exemplo, contendo paládio e ouro [6-8]. Este último será discutido com mais detalhes na seção 3.3 (página 32).

3.2. Mecanismo de Oxidação Seletiva de Álcoois Catalisada por Metais

Oxigênio no seu estado fundamental é tripleto ($^3\Sigma_g^-$) contendo dois elétrons desemparelhados ocupando dois orbitais π de mesma energia. A reação direta entre 3O_2 e

moléculas orgânicas, as quais são singletes, formando produtos singletes é um processo lento, pois desrespeita a regra de conservação do spin [9]. Felizmente, isso impede a combustão espontânea da matéria viva, um processo termodinamicamente muito favorável. Dessa forma, na oxidação seletiva de álcoois, uma etapa chave é a ativação do oxigênio molecular. Portanto, a procura de catalisadores adequados para diminuir de forma eficaz a temperatura de ativação do O_2 é crucial para se alcançar uma elevada seletividade para produtos parcialmente oxidados.

Com relação à oxidação aeróbia de álcoois um mecanismo aceito envolve a β -eliminação de hidrogênio no alcóxido de metal, como etapa chave do processo, formação do hidreto metálico e do produto (Figura 3.1). Nesse caso, uma molécula de O_2 oxida duas moléculas de álcool. A reação muitas vezes necessita de uma base como co-catalisador. Exemplos de metais que desencadeiam a reação por meio dessa via são Pd, Ru, Rh e Au [10-11].

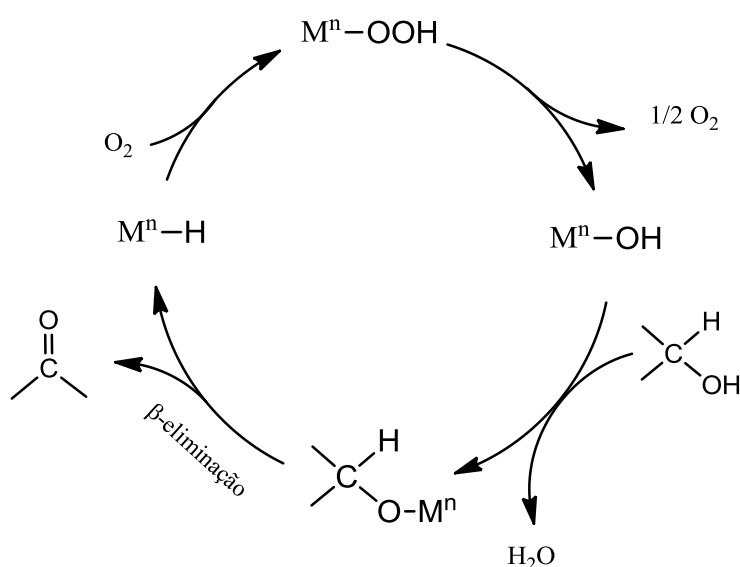


Figura 3.1. Mecanismo proposto para oxidação aeróbia de álcoois catalisada por metais [11].

3.3. Ouro como Catalisador

Por muito tempo acreditava-se que o ouro não poderia ser utilizado como catalisador, pois a propriedade catalítica era associada diretamente com a capacidade de quimissorção, sendo um valor baixo para esse elemento, o que não acontece com os metais do grupo da platina. A regra de Tanaka-Tamaru [12] mostra que entalpias iniciais de quimissorção de oxigênio estão linearmente relacionadas com as entalpias de formação dos óxidos. Ou seja, a quimissorção será favorecida na superfície do metal M quanto mais negativa for a entalpia de formação do óxido MO. A estabilidade do ouro, relacionada nesse caso à instabilidade do seu óxido Au_2O_3 ($\Delta H_f = +19,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), mostra sua incapacidade de adsorver quimicamente o oxigênio no estado agregado [12].

Na medida em que se diminui o tamanho de uma partícula de ouro, uma série de características muda: (i) o número de partículas na superfície aumenta, acarretando em maior superfície de contato; (ii) por estes vibrarem mais livremente, a temperatura de fusão diminui e a mobilidade dos átomos de superfície aumenta; (iii) com o fato de que a sobreposição de orbitais atômicos diminui na medida em que o número médio de ligações entre os átomos se tornam menores, a estrutura de banda enfraquece, e os átomos de superfície começam a se comportar mais individualmente [12]. Assim, a catálise com ouro é um exemplo destas propriedades que são observadas apenas em nanopartículas e podem desaparecer completamente se esse ouro disperso na superfície do material formar aglomerados em escala micrométrica. Recentemente, a descoberta de que materiais de ouro podem ser preparados em forma cataliticamente ativa tem estimulado grande interesse da comunidade de pesquisadores da ciência dos materiais, da química computacional e da área da catálise, como indicado na Figura 3.2 (página 33).

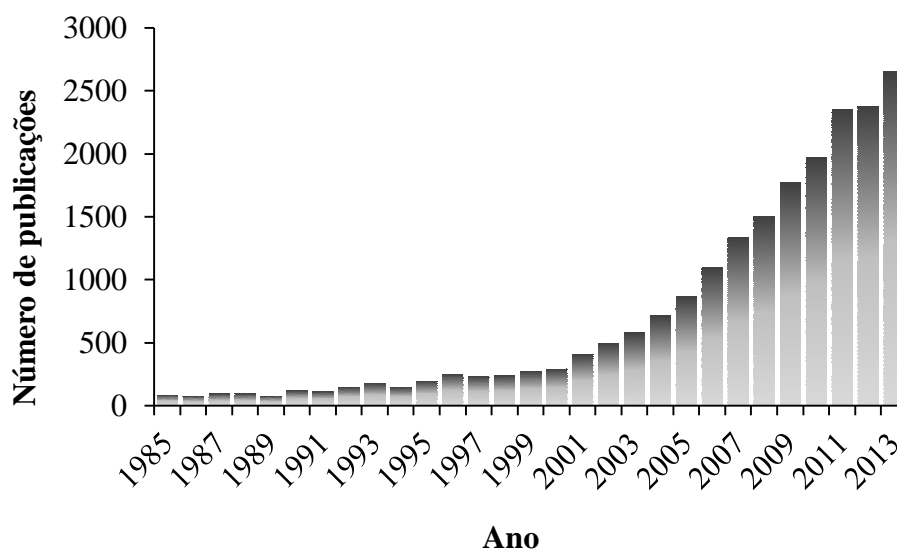


Figura 3.2. Número de trabalhos publicados empregando ouro como catalisador.

Levantamento realizado em Novembro de 2014 por meio do sistema Scifinder utilizando as palavras-chave “gold” e “catalyst”.

O papel principal do suporte é evitar a coalescência e aglomeração das nanopartículas de ouro. Esta é uma questão importante, pois a atividade catalítica das nanopartículas de ouro diminui consideravelmente quando o tamanho da partícula cresce além dos 10 nm [7]. Características do suporte, tais como, área superficial, presença de grupos hidroxila na superfície, tamanho dos grãos, descontinuidades na superfície, dentre outras, influenciam na capacidade de adsorção dessa matriz. Por isso, nas reações catalisadas por nanopartículas de ouro o suporte tem finalidade que vai além da simples função de carreadoras, podendo contribuir de forma sinérgica para o bom rendimento da reação [13].

Platina e paládio, suportados, são catalisadores conhecidos na oxidação de polióis, tais como a oxidação da glicose em ácido glucônico e a oxidação do glicerol ao ácido glicérico [14]. No entanto, esses catalisadores apresentam desvantagens ao exibirem baixa seletividade com substratos complexos. Nanopartículas de ouro oxidam preferencialmente grupos hidroxilas, enquanto que os catalisadores de paládio oxidam tanto R-OH quanto outros grupos

funcionais, além de promoverem a isomerização de duplas ligações carbono-carbono [15]. Vale ressaltar que essas reações podem ser realizadas na ausência de solvente ou utilizando, normalmente, tolueno, metanol e água.

Mesmo que as nanopartículas de ouro suportadas em óxidos metálicos catalisem eficientemente a oxidação aeróbia de álcoois, em muitos casos, a utilização de base é necessária para a produção de carboxilatos e ésteres a partir de álcool [16-19]. Dessa forma, na obtenção de ácidos carboxílicos por esse meio, a neutralização dos carboxilatos é necessária e, conseqüentemente, uma larga quantidade de sais inorgânicos é produzida como rejeito. Assim, a oxidação aeróbia de álcoois produzindo ácidos carboxílicos em meio livre de base é desejada.

O mecanismo amplamente aceito para oxidação aeróbia de álcoois utilizando catalisadores de ouro envolve, primeiramente, a inserção da molécula de O_2 e de álcool na superfície do catalisador (Figura 3.3, página 35) [20-22]. A seguir ocorre a desprotonação do álcool para formar alcóxido metálico. Essa etapa é catalisada por grupos básicos presentes na superfície do suporte ou quando adicionados como co-catalisadores. O β -H do álcool é eliminado por meio de uma β -eliminação catalisada pelo ouro. Assim sendo, o hidreto formado é deslocado para a superfície do ouro. Esta última transformação é a etapa lenta de todo o ciclo catalítico. Finalmente, ocorre a oxidação dos grupos Au-H por O_2 produzindo H_2O . O hidrogênio desprendido do grupo hidroxila é consumido na formação da água.

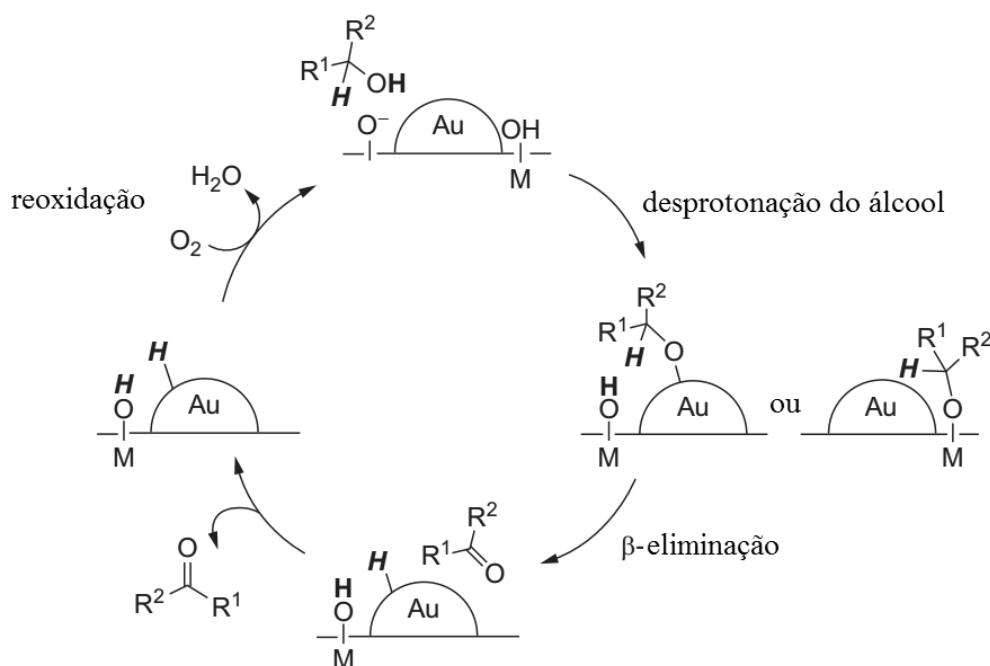


Figura 3.3. Proposta de mecanismo para a oxidação aeróbia de álcoois catalisada por ouro (adaptado de [20]).

Nesse caso, além do suporte estabilizar as nanopartículas de ouro, ele também tem um desempenho catalítico substituindo a necessidade de se adicionar base ao meio reacional. Outro exemplo da contribuição do suporte é que ele pode influenciar diferentes etapas do ciclo catalítico. Hensen et. al. demonstraram, por meio de modelagem computacional, que na oxidação aeróbia de etanol em acetaldeído a energia da etapa em que ocorre a formação da água é $+37 \text{ kJ mol}^{-1}$ utilizando o catalisador $\text{Au/MgCuCr}_2\text{O}_4$ e $+136 \text{ kJ mol}^{-1}$ com $\text{Au/MgCr}_2\text{O}_4$. Esta diferença de energia substancial sugere que a regeneração do centro ativo do catalisador por meio da formação e dessorção de água é facilitada pela presença de Cu [23].

3.4. Referências

- [1] R. A. Sheldon; I. W. C. E. Arends; A. Dijkman, *Catalysis Today*, 57 (**2000**) p. 157.
- [2] R. A. Sheldon; I. W. C. E. Arends; U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*. Alemanha. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**.
- [3] V.V. Costa; et. al., *Journal of Catalysis*, 282 (**2011**) p. 209.
- [4] G. Brink, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon; *Science*, 287 (**2000**) p. 1636.
- [5] M.J. Schultz; M.S. Sigman, *Tetrahedron*, 62 (**2006**) p. 8227.
- [6] L. Prati, M. Rossi, *Journal of Catalysis*, 176 (**1998**) p. 552.
- [7] G.J. Hutchings, *Chemical Communications*, (**2008**) p. 1148.
- [8] Jan-E. Bäckvall, *Chemistry – a European Journal*, 18 (**2012**) p. 12202.
- [9] B.Hallliwell, J.M.C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, Oxford, **1999**.
- [10] A. Corma, H. Garcia. *Chemical Society Reviews*, 37 (**2008**) p. 2096.
- [11] K. Yamaguchi, J.W. Kim, J. He, N. Mizuno, *Journal of Catalysis*, 268 (**2009**) p. 343.
- [12] K. Tanaka, K. Tamaru. *Journal of Catalysis*, 2 (**1963**) p. 366.
- [13] G. Bond, *Catalysis Today*, 72 (**2002**) p. 5;
- [14] K.Chung, et. al., *Journal of the American Chemical Society*, 135 (**2013**) p. 7593.
- [15] S. Biella, L. Prati, M. Rossi. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 197 (**2003**) p. 207.
- [16] S. Biella, G.L. Castiglioni, C. Fumagalli, L. Prati, M. Rossi, *Catalysis Today*, 72 (**2002**) p. 43.
- [17] A.Villa, N.Janjic, P. Spontoni, D.Wang, D.S. Su, L.Prati. *Applied Catalysis A: General*, 364 (**2009**) p. 221.
- [18] H. Miyamura, R. Matsubara, Y. Miyazaki, S. Kobayashi, *Angewandte Chemie*, 46 (**2007**) p. 4151.
- [19] S. Kanaoka, et. al., *Journal of the American Chemical Society*, 129 (**2007**) p. 12060.
- [20] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, , M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruda. *Heterogeneous Catalysis by Gold*. In: *Advances in Catalysis*, vol. 55, **2012**.

-
- [21] A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *Chemistry – a European Journal*, 14 (2008) p. 212.
- [22] M.Conte, H.Miyamura, S. Kobayashi, V.J. Chechik, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) p. 7189.
- [23] W. Song, P. Liu, E.J.M. Hensen, *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) p. 2997.

PARTE II: OBJETIVOS

OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver novos métodos com potencial tecnológico para a obtenção de substâncias com propriedades organolépticas interessantes a partir de moléculas bio-renováveis disponíveis em abundância no Brasil. A abordagem constitui na aplicação de sólidos ácidos e de materiais nanoparticulados de ouro como catalisadores nas transformações de terpenos e seus derivados. 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 tese foram: desenvolver e aplicar catalisadores ácidos no estado sólido e fazer a caracterização desses por meio de métodos físico-químicos. Os materiais obtidos foi o heteropoliácido da série de Keggin ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) suportados em diferentes sólidos, tais como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 e Nb_2O_3 ; o sal heteropoliácido de cério ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$); os óxidos de nióbio(V), cromo(III), zinco(II) e o óxido misto Zn-Cr com diferentes proporções Zn/Cr. O desempenho desses sólidos foi verificado na obtenção do nopol, um produto de interesse da indústria de química fina, a partir da condensação de Prins do β -pineno (matéria-prima de origem vegetal) com o formaldeído.

Também se espera desenvolver um sistema no qual os heteropoliácidos $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW) suportado em sílica (PW/SiO_2) e o sal $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (CsPW) serão utilizados como catalisadores recicláveis para a isomerização do óxido de limoneno em fase líquida. O principal objetivo dessa parte do trabalho foi melhorar a seletividade para a diidrocarvona por meio da aplicação desses catalisadores e da otimização das condições de reação, tais como a escolha apropriada do solvente, temperatura e concentração dos substratos.

Foram estudadas as reações de cicloadição de monoterpenos, tais como limoneno, α -pineno e β -pineno, com o crotonaldeído catalisadas por PW suportado e/ou CsPW com objetivo de produzir compostos poli(hetero) cíclicos com propriedades fragrantes por meio de processos catalíticos heterogêneos.

Na parte final do trabalho, nanopartículas de ouro suportadas em óxido de magnésio (Au/MgO) foram utilizadas como catalisadores na oxidação aeróbia de álcoois modelos e alguns álcoois monoterpênicos em fase líquida e na esterificação oxidativa do álcool benzílico. Os nanomateriais de ouro foram sintetizados e caracterizados pelo grupo do Professor Andrey Simakov da Universidad Nacional Autónoma do México.

PARTE III: EXPERIMENTAL

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes

Os substratos utilizados neste trabalho, tais como (+)-óxido de limoneno (mistura de isômeros cis/trans), β -pineno, álcool benzílico, álcool perfílico, 1-fenil-1-propanol, isoborneol, carveol, nerol, isopulegol, mentol e citrônol são compostos de origem comercial (Aldrich e Fluka) e foram utilizados sem tratamento prévio.

Os componentes dos 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.

4.2. Síntese dos catalisadores ácidos

Diferentes sólidos ácidos foram preparados para serem utilizados como catalisadores nesse trabalho. Os métodos gerais de síntese desses materiais foram descritos para a obtenção de 5 g de cada catalisador e são baseados na literatura [1-7]. Uma lista completa dos catalisadores sintetizados juntamente com as técnicas de caracterização é apresentada na Tabela 4.1 (página 43).

Tabela 4.1 Catalisadores ácidos obtidos e as técnicas de caracterização empregadas

Catalisador	Calcinação ^a (°C)	S _{BET} ^b	Raio-X ^c	IV ^d	Calorimetria ^e
H ₃ P ₁₂ W ₄₀ (HPW)	-	X		X	X
Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	150	X		X	X
30% HPW/SiO ₂	150	X			
20% HPW/SiO ₂	150	X			
10% HPW/SiO ₂	150	X			
5% HPW/SiO ₂	150	X			
20% HPW/TiO ₂	150	X			
20% HPW/ZrO ₂	300	X			
20% HPW/Nb ₂ O ₅	300	X			
Nb ₂ O ₅	110	X			X
Nb ₂ O ₅	200	X		X	X
Nb ₂ O ₅	300	X		X	X
Nb ₂ O ₅	400	X			
Nb ₂ O ₅	500	X		X	
Cr ₂ O ₃	300	X	X	X	
Zn-Cr(1:6)	300	X	X	X	
Zn-Cr(1:1)	300	X	X	X	
Zn-Cr(10:1)	300	X	X	X	
Zn-Cr(20:1)	300	X	X	X	
Zn-Cr(30:1)	300	X	X	X	
ZnO	300	X	X	X	

^aNos catalisadores suportados a temperatura de calcinação se refere ao suporte.

^bÁrea superficial (seção 4.4.1 na página 49).

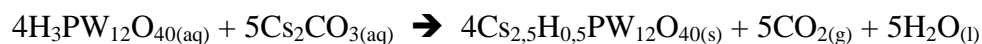
^cDifração de raios-X (seção 4.4.2 na página 52).

^dEspectroscopia de IV com transformada de Fourier (seção 4.4.3 na página 53).

^eMicrocalorimetria (seção 4.4.4 na página 54).

4.2.1. Obtenção do sal Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀

Esse sal ácido insolúvel pode ser preparado pela adição da quantidade estequiométrica de carbonato de cério (Cs₂CO₃) e H₃PW₁₂O₄₀ em solução aquosa [4]. O sal de cério precipita quantitativamente, com produção de CO₂ e pode ser isolado por evaporação:



A técnica para obtenção desse catalisador foi adaptada do trabalho de Izumi e colaboradores [8], no qual quantidade estequiométrica de solução aquosa de carbonato de cério ($0,47 \text{ mol L}^{-1}$) é gotejada em uma solução aquosa de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($0,75 \text{ mol L}^{-1}$) com agitação mecânica na temperatura de 40°C . Essas condições são mantidas por mais 2 horas. Então, o precipitado branco obtido é agitado por mais 24 horas na temperatura ambiente. A água é removida com auxílio de um rotaevaporador a 45°C sob vácuo (25 Torr) e finalmente o material é secado em um forno a $150^\circ\text{C}/0,5 \text{ torr}$ por 1,5 h. Desta mesma forma, outros catalisadores de cério tungsteniofosfato com diferentes razões Cs/P podem ser preparados.

4.2.2. Heteropoliácidos suportados

Catalisadores contendo HPW foram suportados em diferentes matrizes. Para o suporte SiO_2 preparou-se quatro materiais na proporção 5, 10, 20 e 30% em massa de HPW. Ao utilizar os óxidos TiO_2 , ZrO_2 e Nb_2O_5 ¹ a quantidade de HPW foi de 20% m/m (Tabela 4.1, página 43). Esses sólidos foram preparados mediante agitação, durante 24 horas na temperatura ambiente, de uma suspensão contendo o suporte em solução aquosa e a fração de heteropoliácido necessária para a quantidade total de material que se deseja [9]. O pH dessa solução variou de 1 a 2 dependendo da quantidade de heteropoliácido. Vale ressaltar aqui a importância de controlar o pH do sistema para evitar a decomposição do catalisador (vide seção 2.2.3 na página 26). Então evaporou-se a solução por meio de um rotaevaporador em temperatura abaixo de 60°C . O catalisador foi granulado com auxílio de um almofariz e calcinado a $150^\circ\text{C}/0,5 \text{ Torr}$ em ar por 1,5 h e armazenado em um dessecador.

¹ Os suportes SiO_2 (Aerosil-300) e TiO_2 (P-25) são de origem comercial. A síntese dos óxidos ZrO_2 e Nb_2O_5 são descritas nas seções 4.2.3 e 4.2.4, respectivamente.

4.2.3. Síntese do óxido de Zr(IV)

ZrO₂ foi preparado pela adição, gota a gota, de solução aquosa de NH₃ (30% m/m, $d = 0,9 \text{ g/cm}^3$) em uma solução aquosa de ZrOCl₂.8H₂O (0,23 mol L⁻¹) na temperatura ambiente com agitação constante até que se atingisse pH 10. Manteve-se a agitação mecânica do hidrogel formado por mais 24 h e, após esse período, o sistema foi filtrado. O precipitado branco foi lavado com água destilada até que todo íon cloreto fosse removido. Testou-se a presença desse íon no filtrado adicionando-se uma pequena quantidade de solução 0,01 mol L⁻¹ de AgNO₃. Finalmente, secou-se o precipitado em um forno a 110 °C por 24 h e em seguida o sólido foi calcinado a 300 °C em N₂ por 3 h [7].

4.2.4. Síntese do óxido de Nb(V)

Uma quantidade de NbCl₅² em pó foi dissolvida em etanol e a solução formada foi adicionada lentamente a uma solução aquosa 0,3 mol L⁻¹ de NH₃ para se obter o precipitado branco Nb₂O₅.nH₂O. O hidrogel formado foi agitado por 24 h e filtrado. O precipitado branco foi lavado diversas vezes com água destilada até que todo íon cloreto fosse removido. Testou-se a presença desse íon no filtrado adicionando-se uma pequena quantidade de solução 0,01 mol L⁻¹ de AgNO₃. Finalmente, o precipitado foi seco em um forno a 110 °C por 24 h e calcinado em N₂ por 3 h. Foram preparadas cinco amostras desse catalisador variando apenas a temperatura de calcinação, sendo 110, 200, 300, 400 e 500 °C [7].

² O NbCl₅ comercialmente obtido, por ser muito higroscópico, deve ser utilizado totalmente depois de aberto o frasco.

4.2.5. Síntese dos óxidos mistos Zn-Cr

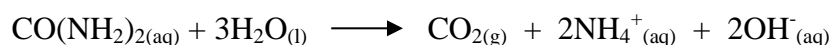
CrO_2 , ZnO e a série de óxidos mistos Zn-Cr com diferentes proporções atômicas entre Zn/Cr foram preparados via coprecipitação dos hidróxidos de Zn(II) e Cr (III) modificando a técnica descrita por Kozhevnikov [3,10-11]. Para isso, uma solução aquosa de amônia (10% em massa) foi adicionada, gota a gota, a uma solução aquosa de nitratos de Zn(II) e Cr(III) ($[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Cr}^{3+}] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$), a 70 °C e sob agitação mecânica constante até que o pH 7 fosse atingido. O precipitado foi filtrado, lavado com água destilada até que o mesmo ficasse livre de amônio, secado a 110 °C em ar por 24 h e finalmente calcinado a 300 °C por 5 h em fluxo de nitrogênio. Os óxidos foram moídos por meio de um almofariz e o pó obtido foi peneirado obtendo-se assim um particulado com granulometria entre 45-180 μm . Dessa forma prepararam-se catalisadores com as seguintes proporções entre Zn/Cr: 1:6, 1:1, 10:1, 20:1, 30:1.

O catalisador Zn-Cr(1:6) (20% m/m) suportado em sílica foi obtido por coprecipitação dos nitratos de Zn(II), Cr (III) e uma pasta formada por Aerosil-300 (Degussa, $S_{\text{BET}} = 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), a mesma utilizada para a síntese do catalisador heteropoliácido suportado, e água. Essa solução foi secada primeiramente em um rotaevaporador e em seguida em um forno a 110 °C por 24 h. O sólido obtido foi calcinado a 400 °C por 2 h em ar para a decomposição dos nitratos em óxidos.

4.3. Síntese dos catalisadores de ouro

Os catalisadores de ouro foram sintetizados pelo grupo do Professor Andrey Simakov da Universidad Nacional Autónoma de México. A seguir, será apresentado um resumo do processo de obtenção dos catalisadores de ouro.

O método deposição-precipitação (DP) foi utilizado para o preparo dos catalisadores de ouro utilizados nesse trabalho por ser uma técnica eficiente quando se empregam suportes de óxidos metálicos com caráter básico, tais como $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , Al_2O_3 e CeO_2 [12]. Esses catalisadores foram preparados adicionando-se uma solução aquosa de ureia ($0,42 \text{ mol L}^{-1}$) a uma solução aquosa (400 mL) de HAuCl_4 ($1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) [13]. Nesse caso, a ureia é o agente precipitante. A concentração de ouro na solução corresponde ao valor teórico de 3% m/m de Au considerando uma decomposição-precipitação completa (rendimento DP = 100%). O contato de HAuCl_4 com a luz deve ser minimizado para evitar a decomposição desse precursor de ouro. Então adiciona-se 4,0 g do óxido metálico a ser utilizado como suporte (MgO , por exemplo) a esta solução. Agita-se o sistema vigorosamente a 80°C por 4 h. O pH da mistura aumenta gradualmente a partir de 2 por causa da decomposição da ureia com o aquecimento:



O pH deve ser ajustado para 8 com auxílio de solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH . O ouro nesse meio precipita na forma de $\text{Au}(\text{OH})_3$. Esse precipitado é lavado e filtrado com uma solução aquosa de NH_3 (25 mol L^{-1}).

O precipitado de $\text{Au}(\text{III})$ formado é tido como “catalisador recém preparado”. Esse ainda necessita ser ativado por calcinação. Com esse tratamento térmico ($300\text{-}400^\circ\text{C}$) em atmosfera de hidrogênio ou oxigênio as partículas de ouro são decompostas em ouro metálico,

produzindo-se assim o nanomaterial ativo. A temperatura de calcinação não deve exceder 400 °C, pois a partir desta as nanopartículas de ouro crescem rapidamente [14]. O esquema do preparo das nanopartículas de ouro é apresentado na Figura 4.1.

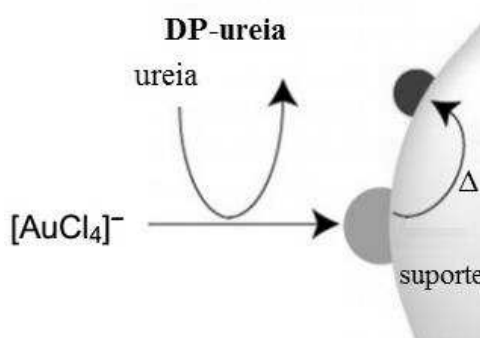


Figura 4.1. Método de preparo das nanopartículas de ouro via decomposição-precipitação (DP). Adaptado de [12].

Foi observado um aumento considerável do tamanho médio das partículas de ouro durante um curto período (por exemplo de 1,8 a 3 nm durante 10 dias) nas amostras armazenadas em ar depois de calcinadas. Quando essas foram armazenadas em um dessecador sob vácuo evitando o contato delas com luz, o tamanho médio de partícula também aumentou, só que de forma menos expressiva (por exemplo, 1,7-2,1 nm após 10 meses de armazenamento). Para evitar este efeito, estoca-se os catalisadores recém preparados e a calcinação é realizada somente quando for utilizar o material.

4.4. Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

Nessa seção serão abordadas apenas as técnicas de caracterização utilizadas para os catalisadores sólidos ácidos, pois os catalisadores de ouro, como dito, foram preparados por outro grupo de pesquisa.

4.4.1. Determinação da área superficial e do tamanho dos poros

Medidas de adsorção tem uma ampla gama de aplicações. A mais importante é a determinação da área superficial e do tamanho dos poros em sólidos. Na catálise heterogênea, a atividade dos catalisadores é frequentemente comparada com base na área superficial que esses possuem, usualmente expressa por m^2/g . A área superficial total de um sólido poroso é muito maior do que a área da superfície externa, resultado da contribuição das paredes dos poros. Tipicamente, os catalisadores heterogêneos tem área de superfície total entre 1 e $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que a sua área de superfície externa está no intervalo de $0,01\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$ [16-17]. De acordo com a IUPAC a distribuição dos poros pode ser classificada da seguinte maneira: microporos ($<2 \text{ nm}$), mesoporos ($2\text{-}50 \text{ nm}$) e macroporos ($>50 \text{ nm}$). A base dessa classificação é que cada faixa de tamanho apresenta um efeito de adsorção diferente [18].

Ao interpretar os resultados de porosidade, é muito importante indicar o método utilizado na determinação dos dados, pois várias técnicas de medida podem fornecer resultados diferentes para uma mesma amostra. O método de adsorção de gases é geralmente aplicado a mesoporos e, para esse caso, a equação Brunauer-Emmett-Teller (BET) desenvolvida em 1938 é a mais usada para esse propósito [19] (Equação 4.1, página 50).

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (4.1)$$

Nessa equação, V_m é o volume de gás necessário para formar uma monocamada no adsorvente, V é o volume do adsorvido na pressão P , P_o é a pressão saturada de vapor na temperatura de análise (77 K) e C é uma constante, que é uma media da mudança de calor de adsorção entre a primeira e segunda camada adsorvida. A Equação 4.1 é válida quando P/P_o está no intervalo entre 0,05 a 0,35 [20]. Ao plotar $P/V (P_o - P)$ vs P/P_o tem-se uma reta com inclinação $(C-1)/V_m C$ e com intercepto $1/V_m C$. Consequentemente, o valor de V_m pode ser calculado, que é então convertido para a área superficial (S) (Eq. 4.2):

$$S = V_m \times \frac{N_a}{V_a} \times A \quad (4.2)$$

onde A é a área da molécula de nitrogênio ($0,162 \text{ nm}^2$), N_a é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e V_a é o volume molar do N_2 ($22,4 \text{ L/mol}$ em condições padrões). A área superficial específica é calculada dividindo a área obtida pela massa de catalisador usado na medida.

As características a seguir podem ser obtidas por meio da isoterma de adsorção do nitrogênio:

- **Volume total de poros:** esse volume inclui poros com diâmetros menores que 100 nm. O volume dos poros em um material pode variar dentro de uma faixa abrangente.

- **Volume do microporo:** esse volume inclui poros com diâmetro menor que 2,0 nm. A área superficial e o volume dos microporos podem ser obtidos, por exemplo, utilizando cálculo t-plot ou o método Dubinin-Astakhov [21].
- **Distribuição do tamanho do poro:** isotermas de adsorção de nitrogênio podem ser obtidas a pressões baixas como 10^{-7} torr. Isso permite o cálculo de microporos de tamanhos entre 0,4 e 2 nm, por exemplo, utilizando o método Horvath-Kamazoe [22]. Além disso, a distribuição de tamanho de mesoporos acima de 50 nm pode ser obtida utilizando a equação de Kelvin [21].
- **Área superficial:** o processo mais amplamente utilizado para a determinação da área superficial de um material poroso é via método Brunauer-Emmett-Teller (BET) desenvolvido em 1940 [23].

Para a determinação da área superficial e do tamanho dos poros, os experimentos foram conduzidos no aparelho de adsorção Micromeritics ASAP 2000 (Figura 4.2, página 52). Normalmente, 0,10-0,15 g do sólido era colocado no tubo da amostra e degaseificado a 250 °C por 4-6 h até atingir um vácuo de 10^{-3} torr. Após esse procedimento, a amostra era resfriada até a temperatura ambiente e, então, o tubo era imerso em nitrogênio líquido. Finalmente, uma série de 55 doses sucessivas de nitrogênio era feita a fim de obter a isoterma de adsorção. No final da análise, media-se a massa da amostra para o cálculo da área superficial e do volume dos poros.

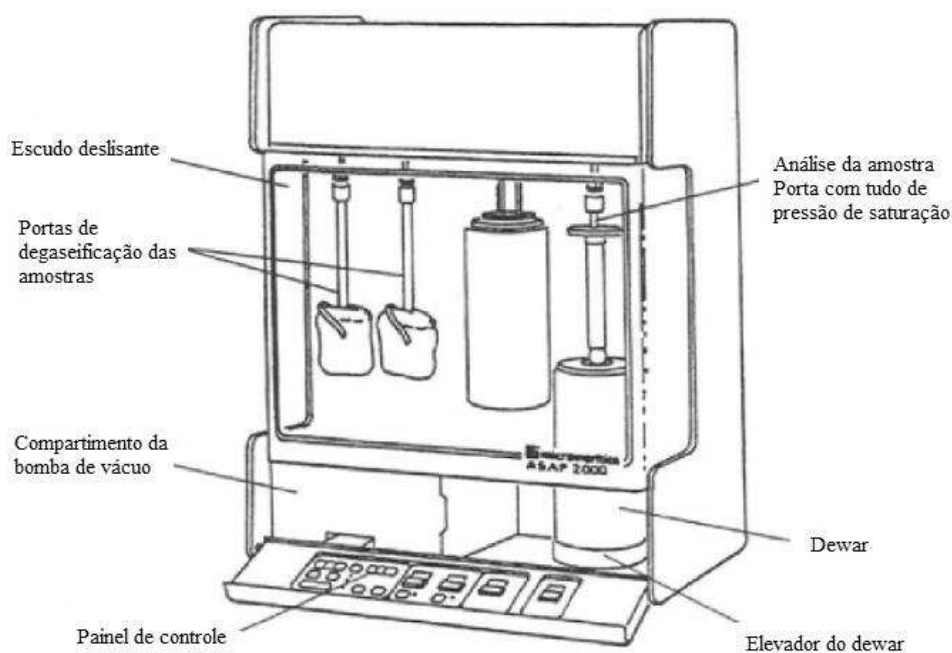


Figura 4.2. Aparelho Micromeritics ASAP 2000.

4.4.2. Difração de Raios-X

Raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda na ordem de 10^{-10} m (1 Å). Eles são adequados para o estudo do arranjo estrutural dos átomos em um sólido, pois seu comprimento de onda é comparado com o tamanho dos átomos [24], podendo até atravessar em profundidade os materiais.

Quando os feixes de raios-X colidem com os elétrons da amostra, alguns fótons do feixe incidente são refletidos com o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência, como mostra a Figura 4.3 (página 53). As direções nas quais os raios-X são espalhados dependem de vários fatores, expressos na Lei de Bragg (Equação 4.3, página 53)

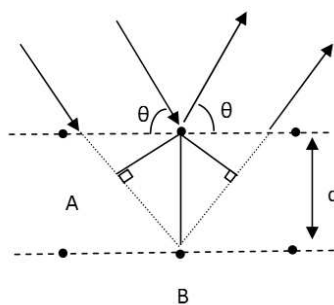


Figura 4.3. Representação esquemática da Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.3)$$

onde **n** é a ordem da reflexão (um valor inteiro), **λ** o comprimento de onda incidente do raio-X, **d** é o espaçamento da estrutura plana e **θ** é o ângulo de difração.

Os Difratoograma de raios-X (DRX) dos catalisadores foram obtidos no difratômetro PANalytical Xpert com tubo de Cu ($K_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$). Tipicamente, a amostra em pó era colocada em um recipiente e exposta ao raio-X na temperatura ambiente. O padrão difratométrico foi obtido de dados coletados na faixa de 2θ entre 20 e 80°, e atribuído usando o banco de dados JCPDS.

4.4.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, sigla em inglês) uma luz, muitas vezes a partir de uma fonte de laser cobrindo toda a gama de frequências no infravermelho, é incidida através da amostra. Um segundo feixe, que percorre um percurso mais longo, combina-se com o primeiro feixe produzindo um padrão de interferência complexo [22,25-26]. Então, um microcomputador acoplado ao aparelho executa a transformada de Fourier em uma série de padrões de interferência para convertê-los em uma figura de absorção em função do número de onda.

Nesse trabalho, empregou-se a técnica de refletância difusa, comumente chamada de DRIFT (sigla em inglês), para a aquisição dos dados de FTIR dos catalisadores HPW e CsPW com objetivo de obter as bandas características do heteropoliânion (seção 5.4). Paralelamente, mas com o objetivo de apenas determinar a natureza dos sítios ácidos - Brønsted e Lewis (seção 5.5.2), fez-se a análise FTIR com piridina adsorvida nos catalisadores Nb₂O₅ (calcinado em diferentes temperaturas) e Zn-Cr (na razão atômica Zn:Cr de 1:6). A técnica DRIFT mede a radiação que é refletida pela amostra em todas as direções [22]. Amostras altamente absorventes na região IV produzem picos totalmente absorventes no espectro porque pouca energia é liberada a partir da amostra. Dessa forma, o material com essas propriedades pode ser misturado com uma matriz de dispersão difusa, como KBr, diminuindo a absorção e aumentando o rendimento.

As amostras com os catalisadores foram preparados primeiramente secando-as em linha de vácuo a 150 °C/0,01 kPa por 1 h. Então, 5 mg do catalisador foi misturado com 45 mg de KBr e a mistura (10% m/m) foi macerada com auxílio de um almofariz. As medidas foram feitas utilizando um espectrômetro Nicolet Model Nexus FTIR-Raman na temperatura ambiente sob fluxo de nitrogênio. O espectro foi obtido na região entre 4000 e 400 cm⁻¹ depois de 256 varreduras. Para a determinação da natureza dos sítios ácidos as amostras pré-tratadas foram expostas a vapor de piridina por 1 h e novamente foram colocadas em linha de vácuo a 150 °C/0,01 kPa por 1 h para a remoção do excesso de piridina. Nesse caso, a análise também foi realizada utilizando o mesmo espectrômetro.

4.4.4. Microcalorimetria

O microcalorímetro SETARAM C80 com sistema de aquecimento tipo Calvet (Figura 4.4, página 55) foi utilizado para medir o calor de adsorção de amônia (um gás de caráter

básico) nos catalisadores ácidos. A configuração do aparelho inclui dois vasos idênticos, um para a amostra e o outro como referência, que são colocados no bloco de calorimetria que funciona como um dissipador de calor. A temperatura dos blocos é controlada de forma precisa ($\pm 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$) ao longo de um intervalo desde a temperatura ambiente até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando um programador/controlador de temperatura. Dois detectores idênticos e independentes de fluxo de calor, que consistem em termopares, conectam os recipientes termicamente ao bloco. Isso é feito de modo que a temperatura do vaso seja sempre tão próxima quanto possível ao bloco, que as perturbações térmicas nesse estejam minimizadas e apenas o sinal devido à troca de calor com a atmosfera seja gerado (resolução do calorímetro $0,12\text{ }\mu\text{W}$). O detector de fluxo de calor emite um sinal, E , que é proporcional ao calor por unidade de tempo transferido (Equação 4.4). Esse sinal é então processado por um computador programado para integrar essa informação (isto é, calcular a quantidade de calor emitida ou absorvida) e analisar o sinal ao longo do tempo (isto é, determinar a cinética do equilíbrio).

$$Q_{exp} = K \int_{exp} E dt \quad (4.4)$$

onde K é uma constante do instrumento. Mais detalhes sobre a teoria e operação desse aparelho podem ser encontrados em [27].

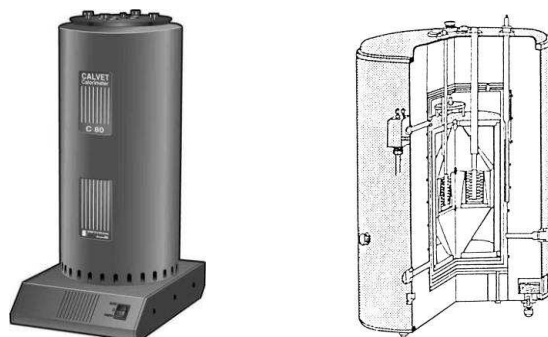


Figura 4.4. Microcalorímetro SETARAM C80 utilizado no estudo da força ácida dos catalisadores. A direita tem-se a vista em corte do aparelho.

A amostra de catalisador ($\approx 0,5$ g) foi previamente desgaseificada na temperatura de 150°C em fluxo de nitrogênio por 1,5 h. A temperatura da análise foi de $148,7$ - $149,2^\circ\text{C}$ para evitar fisissorção. A adsorção foi efetuada por introdução sucessiva de doses conhecidas do adsorbato (loop de $500\ \mu\text{L}$) nas amostras, tendo um gás inerte de arraste, com objetivo de saturar os sítios ativos progressivamente. A taxa de fluxo tanto do gás inerte como do adsorbato foi $20\ \text{mL/min}$ em todos os experimentos. Ambos os gases utilizados na análise (inerte e adsorbato, 99,99 % de pureza, nitrogênio e amônia respectivamente) passaram previamente por peneiras moleculares. Oito porções idênticas de gás foram repetidamente introduzidas na célula do calorímetro, número considerado suficiente para a obtenção do calor de adsorção da amônia sob a superfície do catalisador ácido (ver seção 5.5.1). Inicialmente, as moléculas de amônia serão adsorvidas nos sítios mais ácidos do catalisador seguidos pelos mais fracos, o que ocasionará em um decréscimo no calor de adsorção com as sucessivas injeções de amônia (calor diferencial de adsorção). Nesse caso a curva obtida na análise microcalorimétrica do calor de adsorção da NH_3 sobre a superfície do catalisador terá a característica apresentada na Figura 4.5.

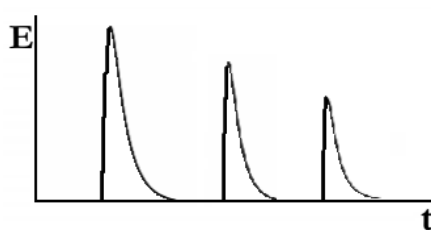
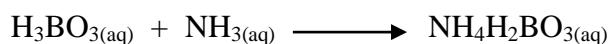


Figura 4.5. Formato da curva obtida no calor diferencial de adsorção.

A medida da quantidade de amônia adsorvida é feita a partir da titulação do montante desse gás não adsorvido. Para isso, a amônia que não é adsorvida no catalisador entra em uma solução tampão de NH_4Cl /ácido bórico saturado com $\text{pH} = 5,00$. Assim, para se conhecer essa quantidade de matéria de amônia faz-se a correção do pH dessa solução por titulação

(interrupção manual) com ácido sulfâmico ($0,0100 \text{ mol L}^{-1}$), ver equação da reação abaixo. A calibração da quantidade de amônia contida em $500 \mu\text{L}$ foi realizada fazendo com que esse gás passasse do loop diretamente para essa solução tampão, chegando-se ao valor de $0,0210 \text{ mmol}$.



O valor da entalpia de adsorção (ΔH_a^*) de amônia no catalisador com superfície livre é encontrado traçando a curva Q_{diff} vs n_a utilizando os valores do calor de adsorção dividido pela quantidade de matéria do adsorbato vs quantidade total de NH_3 adsorvida; então é feita uma extrapolação desses pontos para se encontrar o calor diferencial inicial ΔH_a^* de amônia adsorvida, ou seja, encontra-se assim o calor de adsorção dos sítios mais ácidos da superfície do catalisador (ver seção 4.5.1) [28].

Outra forma de se medir o calor de adsorção, não executada nesse trabalho, é introduzir o adsorbato de forma contínua por um determinado tempo. Dessa forma, tanto os sítios ácidos mais fortes como os mais fracos serão preenchidos com a molécula do gás. Assim, conhecendo o número de moléculas do adsorbato introduzida, o calor médio de adsorção pode ser calculado. Esse valor é geralmente menor do que o calor diferencial de adsorção. Nesse caso, a curva obtida na análise microcalorimétrica terá a característica apresentada na Figura 4.6.

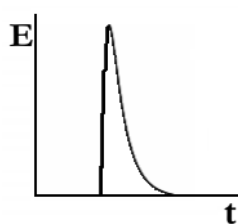


Figura 4.6. Formato da curva obtida no calor médio de adsorção.

4.5. Testes Catalíticos: Aplicação dos Catalisadores na Transformação de Compostos Terpênicos

4.5.1. Reações em fase líquida

No Capítulo 6, a condensação de Prins foi realizada adicionando ao reator β -pineno (5 mmol), paraformaldeído (10-30 mmol HCHO), acetonitrila (5-10 mL) e catalisador (0,1-0,5 g). O sistema foi colocado em um banho de óleo aquecido a 80 °C. A reação foi monitorada por amostragem periódica de alíquotas que eram diluídas (100x) em solução de dodecano (0,01 mol L⁻¹) em acetonitrila. Para estudo cinético, o acompanhamento da reação durante 10 h foi suficiente.

A obtenção do nopol (Capítulo 6, página 93), a isomerização do óxido de limoneno (Capítulo 7, página 103) e a reação de cicloadição de aldeídos com olefinas (Capítulo 8, página 116) foram conduzidas em reatores de vidro com agitação magnética sob pressão ambiente. Quando necessário, utilizou-se um condensador de refluxo que foi acoplado ao reator. Já a oxidação de álcoois monoterpênicos (Capítulo 9, página 125) foi realizada sob pressão supra-atmosférica (10 atm), utilizando-se um reator tipo autoclave de aço inox, de 10 mL, equipado com válvula amostradora, válvula de purga, manômetro analógico e agitação magnética.

As soluções contendo quantidades adequadas de solvente (que variam para cada reação), substrato, padrão interno ou externo (dodecano) e catalisador foram termostatizadas para o controle da temperatura e mantidas sob agitação constante por um tempo determinado. As reações foram monitoradas por amostragem periódica de alíquotas analisadas por cromatografia a gás. Todas as reações foram realizadas no mínimo em duplicata.

Em uma reação típica para a isomerização do óxido de limoneno (Capítulo 7, página 103), uma mistura (volume total de 10,0 mL) de óxido de limoneno (1,5-3,0 mmol), dodecano (1,0 mmol, como padrão interno do CG) e o catalisador (PW (3,5-17,5 μ mol), 20%PW/SiO₂ (5 mg, 0,35 μ mol do PW), ou CsPW (5 mg, 1,5 μ mol)) em um solvente específico foi agitada intensamente sob ar a uma temperatura específica (25-140 °C).

Na cicloadição de aldeídos com olefinas (Capítulo 8, página 116) as reações foram realizadas com uma mistura (volume total de 3,0 mL) de substrato (1,0 mmol), crotonaldeído (1,5-4,5 mmol), dodecano ou undecano (0,5 mmol, padrão interno para cromatografia a gás) e o catalisador (HPW/SiO₂ (10-75 mg, 0,7-3,25 μ mol de HPW), ou CsPW (10-30 mg, 3,0-9,0 μ mol)) em 1,2-dicloroetano foi agitada intensamente sob ar a uma temperatura especificada (25-70 °C).

Para a oxidação de álcoois terpênicos (Capítulo 9, página 125) uma mistura do substrato (0,4-1,2 mmol), solvente (metanol) (2 mL), e o catalisador (10-40 mg; Au: 0,01-0,75 mol%) foi transferida para o reator de aço inox. Esse reator foi pressurizado com oxigênio até uma pressão de 10 atm e colocado em um banho de óleo; então, o sistema foi agitado mecanicamente a 80-130 °C.

4.5.2. Acompanhamento das reações

Todas as reações continham padrão interno ou externo e foram monitoradas para quantificação dos produtos por cromatografia a gás (CG) pela amostragem periódica realizada após a interrupção da agitação magnética e, para sistemas heterogêneos, posterior à decantação do catalisador sólido. 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 desses parâmetros se encontra na seção 4.5.2.1).

Os produtos foram identificados utilizando cromatógrafo a gás por intermédio da confirmação do tempo de retenção, utilizando injeções simultâneas com amostras autênticas e/ou análise por Espectrometria de Massas. Antes de se isolar os produtos principais, o sistema reacional foi filtrado para a retirada de catalisador e demais reagentes sólidos, e o solvente foi evaporado com auxílio de um rotaevaporador. Ao se obter os produtos na forma de óleo, os mesmos foram separados por cromatografia em coluna preparativa empacotada com sílica gel (Aprolab[®], 60G, 70-230 Mesh), utilizando como eluentes hexano, 1,2-dicloroetano e acetato de etila em proporções variadas. Posteriormente, estes produtos foram caracterizados por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) e ressonância magnética nuclear (RMN).

Foram feitos testes de lixiviação dos componentes ativos nas reações em que se utilizou catalisador sólido. Para esses testes, o material era removido da mistura por centrifugação na temperatura reacional, evitando assim a possível readsorção dos componentes ativos na temperatura ambiente. Então, ao sobrenadante era adicionado uma nova porção do substrato e a agitação era reiniciada. A ausência de conversão dos reagentes nesse teste indicava a ausência de centros ativos do catalisador lixiviado no sobrenadante.

A reutilização dos catalisadores foi conduzida após a separação desses do meio reacional via centrifugação ou filtração.

4.5.2.1. Cálculos de Conversão, Seletividade e Rendimento

O procedimento para cálculos cromatográficos abaixo descritos foi adaptado dos procedimentos padrões segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT - NBR 14903 de 2008).

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

A razão entre as inclinações das curvas de calibração de um padrão e a substância em questão fornece o fator de resposta desta substância em relação ao padrão. 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

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

4.5.3. Instrumentação

- **Cromatógrafo a Gás**

Cromatógrafo 1: Shimadzu 17A, coluna capilar Carbowax e detector de ionização de chama (FID).

Cromatógrafo 2: Instrumento Varian Star 3400 CX com coluna capilar ZB-1701 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm e um detector de ionização de chama

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 H₂.

- **Cromatógrafo a Gás Acoplado ao Espectrômetro 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 CDCl₃, as estruturas das substâncias analisadas foram confirmadas analisando os espectros de ¹H (400 MHz), ¹³C (400 MHz), e dados dos experimentos DEPT, COSY, HMQC, HMBC e NOESY.

4.6. Referências

- [1] M.T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- [2] I.V. Kozhevnikov, Catalysts for Fine Chemicals. Vol. 2. Catalysis by Polyoxometalates, Wiley, Chichester, **2002**.
- [3] E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Journal of Catalysis, 238 (**2006**) p. 286.
- [4] P. Souchay, Polyanions et Polycations; Gauthier-Villars: Paris, **1963**.
- [5] P. Souchay, Ions Mineraux Condenses, Masson, Paris, **1969**.
- [6] G.M. Maksimov, Russian Chemical Reviews, 64 (**1995**) p. 445.
- [7] A. M. Alsakne, P. V. Wiper, Y. Z. Khimyak, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Journal of Catalysis. 276 (**2010**) p. 181.
- [8] Y. Izumi, M. Ono, M. Kitagawa, M. Yoshida, K. Urabe, Microporous Materials 5 (**1995**) p. 255.
- [9] I.V. Kozhevnikov, K.R. Kloetstra, A. Sinnema, H. Zandbergen, H. van Bekkum, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 114 (**1996**) p. 287.
- [10] F. Al-Wadaani, E. F. Kozhevnikova and I. V. Kozhevnikov, Journal of Catalysis, 257 (**2008**) p. 199.
- [11] F. Al-Wadaani, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Applied Catalysis A: General, 363 (**2009**) p. 153.
- [12] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, , M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruda. Heterogeneous Catalysis by Gold. In: Advances in Catalysis, vol. 55, **2012**.
- [13] R. Zanella, S.Giorgio, C.R. Henry, C.Louis, The Journal of Physical Chemistry B, 106 (**2002**) p. 7634
- [14] T.Akita, P.Lu, S.Ichikawa, K.Tanaka, M.Haruta, Surface & Interface Analysis, 31 (**2001**), p. 73.
- [15] S. Fuentes, N.E. Bogdanchikova, G. Diaz, M. Peraaza, G.C. Sandoval, Catalysis Letters, 47 (**1997**) p. 27.
- [16] G.C. Bond, Heterogeneous Catalysis, 2nd ed., **1987**.
- [17] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Catalysis Today 41 (**1998**) p. 207.

- [18] IUPAC Technical Reports and Recommendations, In: Pure and Applied Chemistry, 46 (1976) p. 71.
- [19] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) p. 309.
- [20] G. Attard, C. Barnes, Surfaces, Oxford University Press, 1998.
- [21] J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, 1997.
- [22] J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas, Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, Pearson Education Ltd., 2000.
- [23] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 62 (1940) p. 1723
- [24] P. Atkins, J. Paula, Atkins' Physical Chemistry, 7th ed., Oxford, 2002.
- [25] L.M. Harwood, C.J. Moody, J.M. Percy, Experimental Organic Chemistry: Standard and Microscale, Blackwell Science, 2001.
- [26] G. Schwedt, The Essential Guide to Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1997.
- [27] A.Auroux, *Les techniques physique d'étude des catalyseurs*, Editions Technip., 1988, p. 823.
- [28] V.Solinas, I.Ferino, Catalysis Today, 41 (1998) p. 179.

PARTE IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1. Introdução

As propriedades de superfície de um sólido devem ser convenientemente investigadas por meio de diferentes técnicas de análise para o entendimento das etapas que acontecem durante um processo catalítico: adsorção, reação e dessorção.

Na catálise heterogênea entender como os sítios ativos estão disponíveis na superfície do catalisador ajuda na interpretação da atividade do mesmo. Assim, um dos modos de se certificar de que o método de síntese de um sólido é adequado é por meio da análise dos dados morfológicos do material, tais como a área superficial, o tamanho e o volume de seus poros. Por meio do estudo do calor de adsorção de moléculas apropriadamente escolhidas sobre o sólido, pode-se compreender a força dos sítios ácidos do material. Entretanto, essa técnica não discrimina a natureza desses sítios, fazendo-se necessário um aprofundamento da caracterização com o estudo de infravermelho com alguma substância básica adsorvida, como exemplo piridina, na superfície dos catalisadores.

5.2. Área superficial e porosidade

A técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K tem sido amplamente utilizada para determinar a área superficial e porosidade de catalisadores. O procedimento geral para a aquisição dessas propriedades está descrito na seção 4.4.1 (página 49). O gráfico do volume de N₂ adsorvido contra a sua pressão relativa fornece a isoterma de adsorção de nitrogênio

que dependerá da textura do sólido. A IUPAC reconhece seis tipos de isotermas. As isotermas do tipo I-V foram classificadas por Brunauer, Denning, Denning e Teller (BDDT) [1-2]. O tipo VI foi incluído posteriormente com o advento dos sólidos monocristalinos bem definidos [2]. As isotermas mais comuns na caracterização de catalisadores são as do tipo II, IV, I e VI (Figura 5.1), e estão associadas a sólidos com macroporos, mesoporos, microporos e ultramicroporos uniformes, respectivamente.

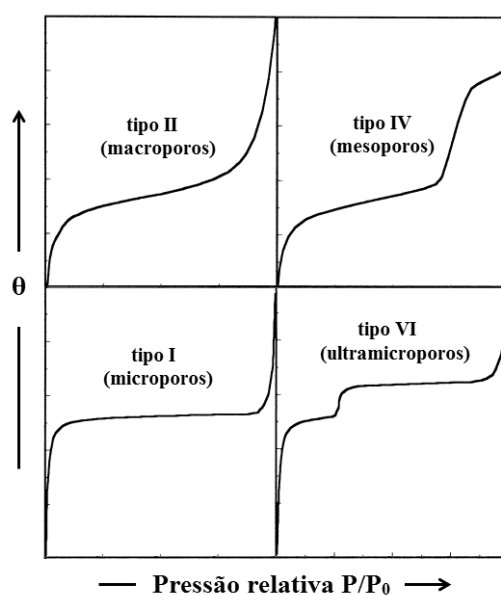


Figura 5.1. A classificação BDDT dos diferentes tipos de isotérmicas de adsorção mais comuns exibido por superfícies de catalisadores [1].

No começo da análise, quando as pressões relativas ainda são baixas, prevalece a formação de uma monocamada de moléculas do adsorbato: a espessura da camada de adsorbato cresce progressivamente, formando multicamadas, até que a pressão de condensação seja alcançada, ocorrendo assim uma grande variação do volume adsorvido. Essa pressão de condensação é mais elevada quanto maiores são os mesoporos. Quando se alcança a saturação, a dessorção do adsorbato ocorre no processo oposto ao de adsorção. Entretanto, nos materiais com mesoporos, por exemplo, ocorre evaporação quando a pressão é menor que

a condensação capilar, formando-se então histerese. A Figura 5.2 mostra a classificação dada pela IUPAC dos tipos de histereses encontrados [1].

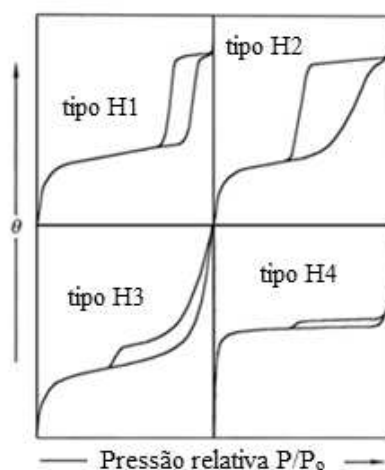


Figura 5.2. Os tipos mais comuns de histereses das isothermas adsorção de nitrogênio [1].

As isothermas de histerese do tipo H1 e H2 ocorrem quando os poros do material consistem em canais cilíndricos ou esferoidais de tamanho e forma uniformes (tipo H1) ou não uniformes (tipo H2). As histereses do tipo H3 e H4 são normalmente encontradas em sólidos com poros em forma de fendas de tamanho e forma uniformes (tipo H4) ou não uniformes (tipo H3). A maioria dos catalisadores mesoporosos apresenta histerese tipo H1 e H2 [1].

Os dados sobre a caracterização morfológica (área superficial, diâmetro e volume do poro) dos catalisadores HPW, do sal de cério CsPW e dos demais óxidos, com relação às suas condições de síntese e temperatura de calcinação, são mostrados na Tabela 5.1 (página 70).

Tabela 5.1. Características da superfície por adsorção de nitrogênio dos catalisadores sintetizados

Catalisador ^a	Calcinação ^b (°C)	S _{BET} ^c (m ² /g)	Tamanho do poro ^d (Å)	Volume do poro (cm ³ /g)
HPW	-	8	74	0,015
Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	150	109	25	0,07
30% HPW/SiO ₂	150	175	182	0,80
20% HPW/SiO ₂	150	213	151	0,81
10% HPW/SiO ₂	150	237	173	1,02
5% HPW/SiO ₂	150	236	146	0,86
20% HPW/TiO ₂	150	49	141	0,17
20% HPW/ZrO ₂	300	79	33	0,06
20% HPW/Nb ₂ O ₅	300	115	30	0,09
Nb ₂ O ₅	110	243	41	0,25
Nb ₂ O ₅	200	238	45	0,27
Nb ₂ O ₅	300	226	47	0,27
Nb ₂ O ₅	400	172	38	0,16
Nb ₂ O ₅	500	90	82	0,18
Cr ₂ O ₃	300	243	42	0,26
Zn-Cr(1:6)	300	230	55	0,32
Zn-Cr(1:1)	300	136	32	0,11
Zn-Cr(10:1)	300	43	90	0,10
Zn-Cr(20:1)	300	13	87	0,03
Zn-Cr(30:1)	300	10	86	0,02
ZnO	300	12	98	0,03
20% Zn-Cr(1:6)/SiO ₂	300	209	164	0,86

^aCatalisador pré-tratado a 150°C/0,5 Torr por 1,5 h; porcentagem de HPW calculada a partir da quantidade de reagentes utilizado durante a síntese dos catalisadores.

^bNos catalisadores suportados a temperatura de calcinação se refere ao suporte.

^cÁrea superficial medida após a amostra ser degaseificada a 250°C.

^dA partir da adsorção BET.

Os resultados para os catalisadores HPW, HPW/suportado e CsPW estão de acordo com a literatura [3-5]. Os HPWs possuem baixa área superficial, usualmente 1-10 m²/g e baixa porosidade [3, 6-7]. Como foi dito na seção 2.2.1.3 (página 22), a adição de cátions monovalentes do Tipo II (Cs⁺, por exemplo), substituindo os prótons do HPW, resulta na formação de um sólido com maior área superficial devido à distorção provocada na estrutura secundária do PW, chegando a 156 m²/g quando o Cs excede 2 (Figura 2.5, página 23) [8].

Além da área superficial elevada, a isoterma apresentada pelo material CsPW é do tipo IV (Figura 5.3-a), o que é característica de uma estrutura mesoporosa com histerese do tipo H2. A Figura 5.3-b mostra a distribuição do tamanho dos mesoporos para esse catalisador obtido a partir do método BJH (Barret- Joyner-Halenda) com um pico em torno de 25 Å [9]. Essas características estão de acordo com a literatura [1,7, 10-11].

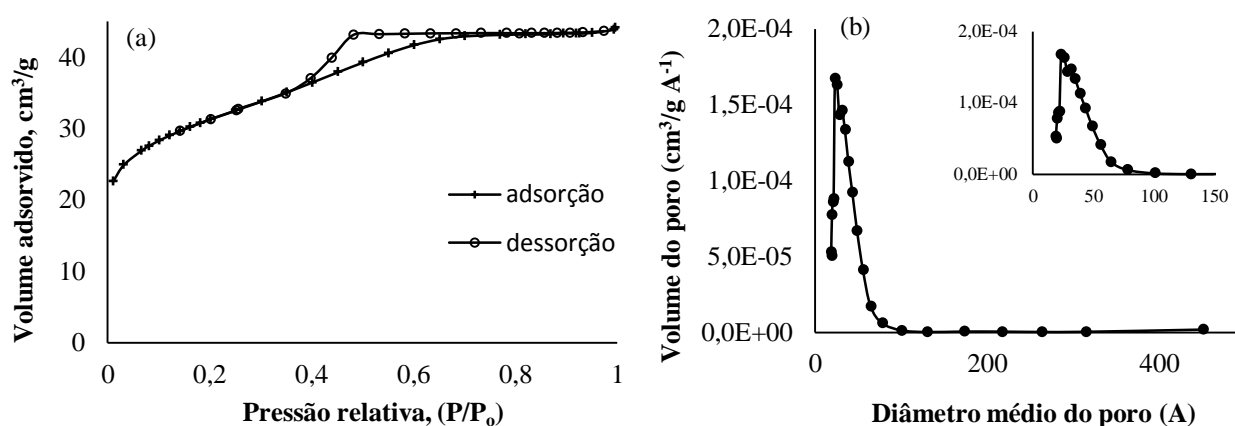


Figura 5.3. Isoterma de adsorção de N₂ (a) e distribuição do volume do poro em função do diâmetro do poro para CsPW (b).

Sílica amorfa é frequentemente utilizada como suporte para catalisadores, porque sua elevada área superficial e volume dos poros permite que os sítios ácidos estejam altamente dispersos. Ao suportar heteropoliácidos em Aerosil 300 o composto obtido possui área superficial de até 236 m²/g para 5%HPW/SiO₂. Como pode ser observado na Tabela 5.1 (página 70), a área superficial total por grama de catalisador (HPW + suporte) diminui com a carga de HPW (5-30% HPW em sílica), devido à maior quantidade de HPW utilizado.

A Figura 5.4-a mostra que a isoterma do catalisador 20%HPW/SiO₂ é do tipo IV, mas com histerese do tipo H3. Mesoporos de 151 Å foram encontrados na distribuição do tamanho de poros desse catalisador (Figura 5.4-b, página 72). O material Nb₂O₅ calcinado a 110 °C (Nb-110) possui mesoporos de 41 Å, apresentando isoterma do tipo IV, e histerese do tipo

H2, indicando a presença de poros de tamanho e forma não uniformes (Figura 5.5-ab). Entretanto, com o aumento da temperatura de calcinação, aumenta-se o tamanho do poro do Nb₂O₅, fazendo com que esse sólido passe de 41 Å (Nb-110) para 82 Å (Nb₂O₅ calcinado a 500 °C – Nb-500) (Tabela 5.1, página 70, Figura 5.6-ab). Para esses sólidos estudados, pode-se observar que a variação do volume adsorvido de N₂ foi maior na região próxima à pressão de condensação na mesma ordem de crescimento do tamanho dos poros: CsPW < Nb-110 < Nb-500 < 20%HPW/SiO₂.

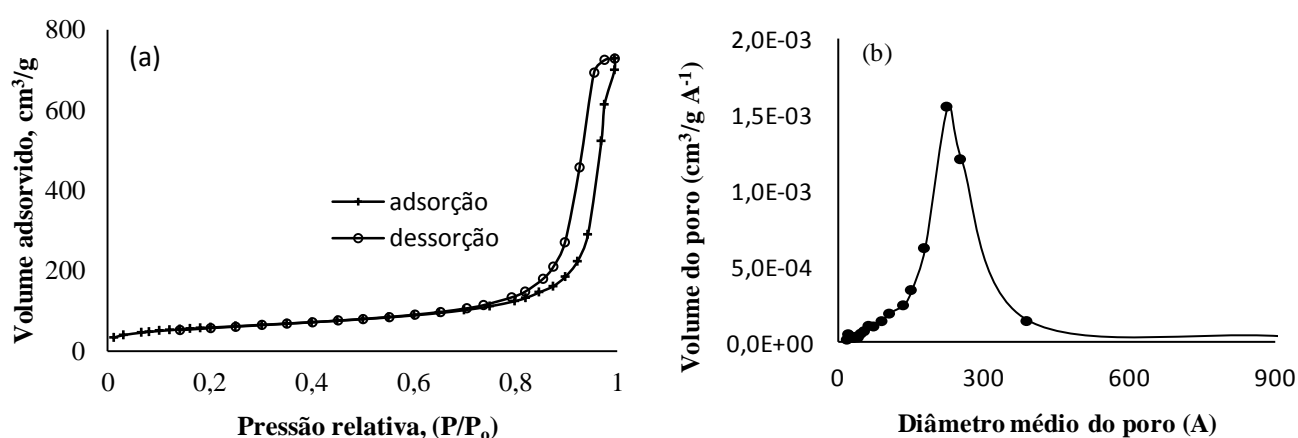


Figura 5.4. Isotherma de adsorção de N₂ (a) e distribuição do volume do poro em função do diâmetro do poro para 20%HPW/SiO₂ (b).

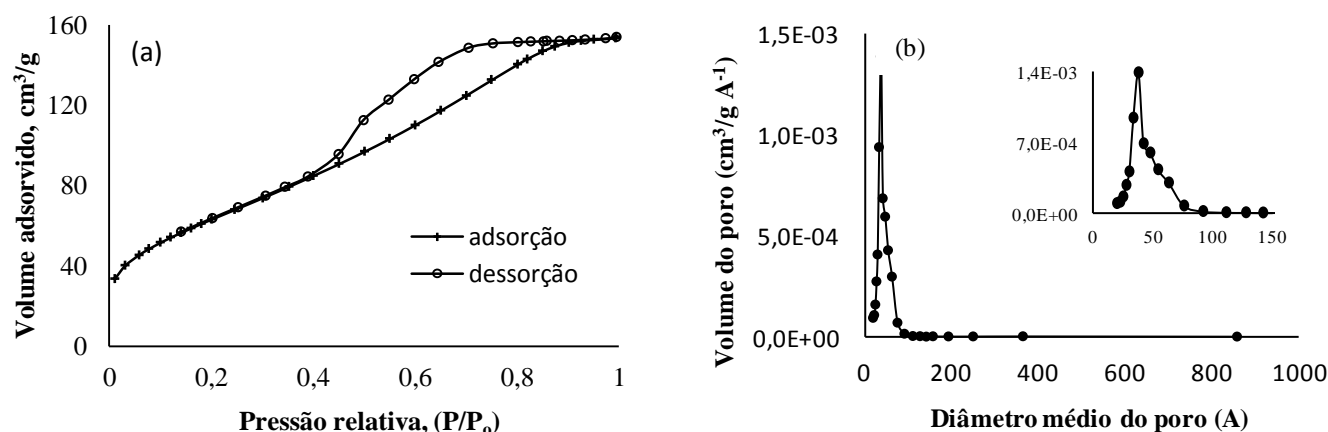


Figura 5.5. Isotherma de adsorção de N₂ (a) e distribuição do volume do poro em função do diâmetro do poro para Nb-110.

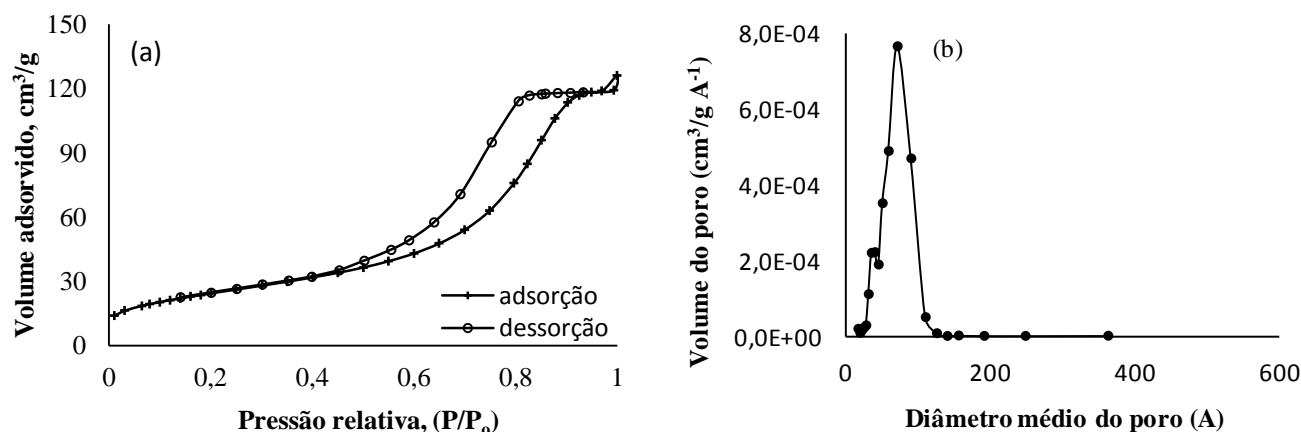


Figura 5.6. Isotherma de adsorção de N₂ (a) e distribuição do volume do poro em função do diâmetro do poro para Nb-500 (b).

5.3. Estudo da estrutura cristalina dos óxidos mistos Zn-Cr

A Figura 5.7 mostra os padrões de difração de raios-X (DRX) para os óxidos mistos com diferentes proporções entre Zn/Cr. Esses dados foram obtidos seguindo os procedimentos descritos na seção 4.4.2 (página 52).

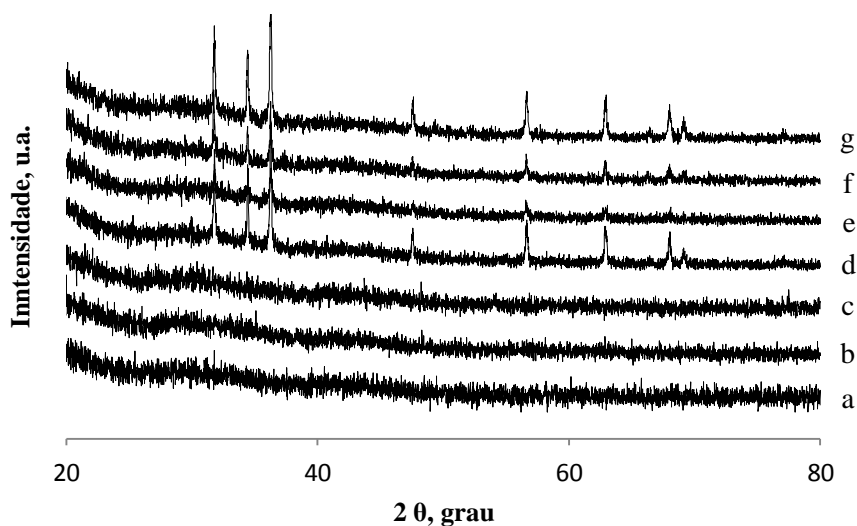


Figura 5.7. Difratoograma de Raio-X dos catalisadores calcinados a 300 °C em N₂ por 5 h: (a) Cr₂O₃, (b) Zn-Cr (1:6), (c) Zn-Cr(1:1), (d) Zn-Cr(10:1), (e) Zn-Cr(20:1), (f) Zn-Cr(30:1), (g) ZnO.

Sabe-se que os óxidos mistos Zn-Cr podem ser amorfos ou cristalinos dependendo da temperatura de calcinação e da proporção atômica entre esses óxidos [12-15]. Os materiais ricos em Zn são cristalinos, possuindo a estrutura wurtzita do ZnO. Esses óxidos calcinados em temperatura $>350\text{ }^{\circ}\text{C}$, além da fase wurtzita, também possuem espinélio Cr_2O_3 e ZnCr_2O_4 , sendo que a quantidade relativa de cada depende da proporção entre Zn/Cr. A partir da análise de DRX (Figura 5.7, página 73), o sólido Zn-Cr(1:6) calcinado a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ era amorfo, mas após o tratamento a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ele exibiu o padrão da fase Cr_2O_3 e um pouco do espinélio ZnCr_2O_4 presente (Figura 5.8).

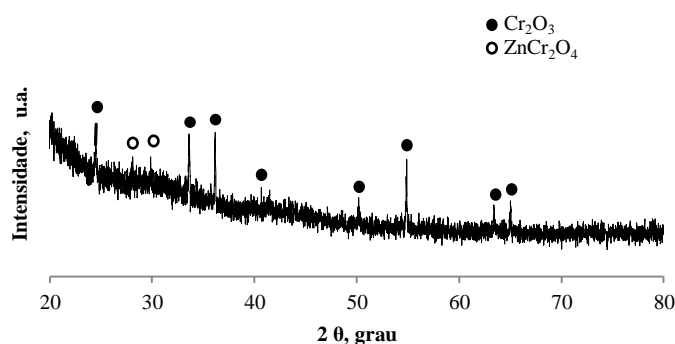


Figura 5.8. DRX da amostra Zn-Cr(1:6) calcinado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ em N_2 por 5 h.

5.4. Espectroscopia de infravermelho

Os procedimentos gerais para a aquisição dos espectros de FTIR estão descritos na seção 4.4.3 (página 53). A espectroscopia no infravermelho é uma técnica amplamente empregada na caracterização dos PAs em consequência das bandas características dessa estrutura sendo encontradas na região entre $1200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ [6, 16-21]. O espectro IV do catalisador HPW realizado na temperatura ambiente (número de onda abaixo de $1200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) com essas bandas características é apresentado na Figura 5.9.

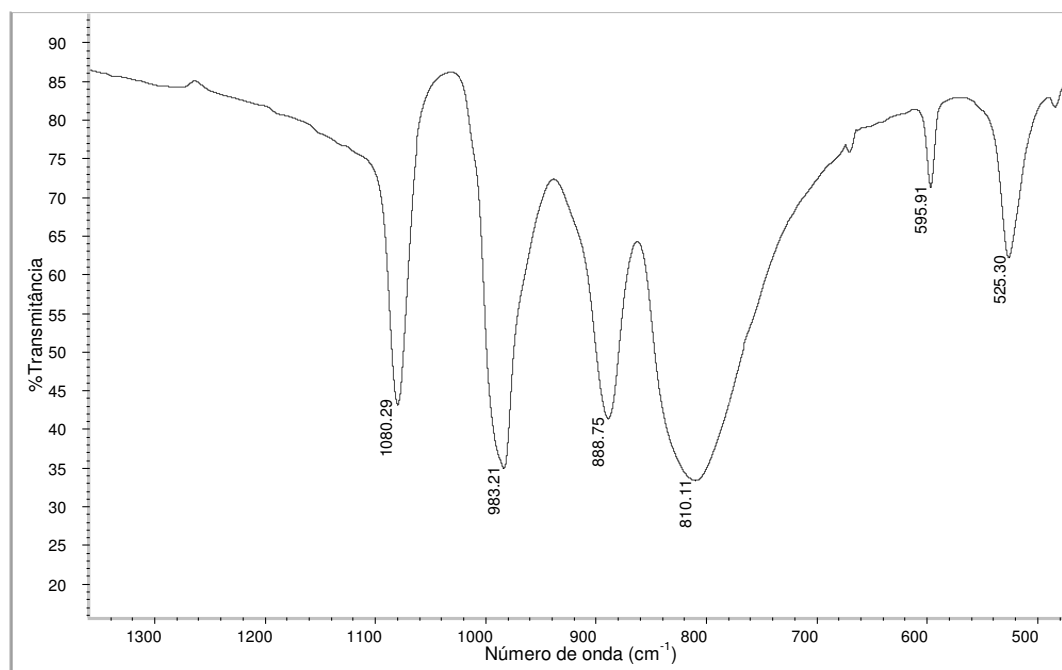


Figura 5.9. Espectro de IV do catalisador HPW.

O espectro da amostra HPW apresenta bandas em 1080, 983, 889, 810, 596 e 525 cm^{-1} , coincidindo com o encontrado na literatura [6, 16-21]. Choi e colaboradores [17] atribuíram essas bandas características como 1080 cm^{-1} (estiramento P-O no centro do tetraedro), 983 cm^{-1} (W=O terminal), 889 e 810 cm^{-1} (W-O-W) associando com as vibrações assimétricas no poliânion Keggin.

Semelhantemente, foi feita a análise de IV do catalisador CsPW (Figura 5.10, página 76) e pode-se observar as mesmas bandas referentes à estrutura de Keggin encontradas no espectro da amostra HPW (1080, 985, 890, 806, 596 e 524 cm^{-1}). Isso mostra que a estrutura primária dos heteropoliácido do tipo Keggin não foi afetada com a adição do íon céσιο.

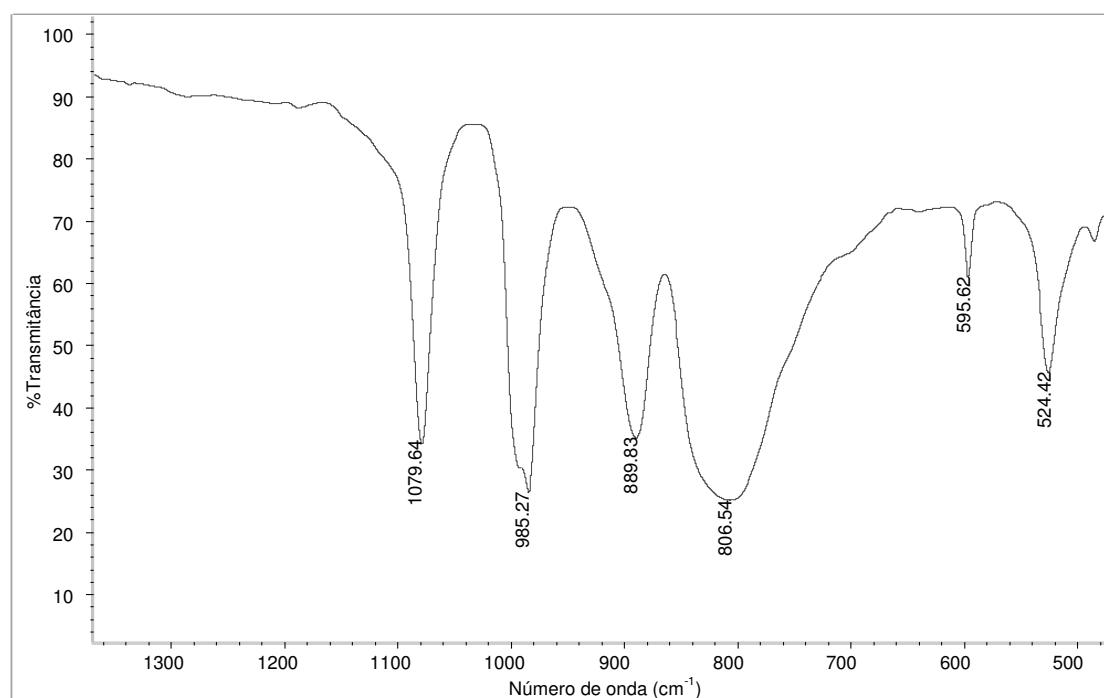


Figura 5.10. Espectro de IV na 1200-500 cm^{-1} do catalisador CsPW.

5.5. Estudo da acidez dos catalisadores.

Um estudo do número, tipo e força dos sítios ácidos dos catalisadores permite um melhor entendimento do comportamento desses materiais. É importante conhecer essas propriedades porque a conversão e a seletividade em uma reação catalisada por sólidos ácidos tem relação direta com essas propriedades.

Nessa seção, pretende-se caracterizar a acidez do sal de cério CsPW e do óxido de nióbio calcinado em diferentes temperaturas (110, 200 e 300 °C) usando várias técnicas: calorimetria de adsorção de NH_3 em sistema gás-sólido para determinar a força dos sítios ácidos e a análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, sigla em inglês) para determinar a natureza desses sítios (Brønsted e Lewis) por adsorção de piridina. Os

procedimentos experimentais dessas análises estão descritos na seção 4.4.4 (página 54) e 4.4.3 (página 53), respectivamente.

5.5.1. Estudo calorimétrico

A determinação do calor transferido das amostras quando se conhece a quantidade de moléculas que são adsorvidas na superfície de um sólido é o meio mais adequado e preciso para a determinação do número e força dos sítios ácidos/básicos dos catalisadores [22]. Recentes estudos calorimétricos para a determinação das propriedades ácido-bases de superfícies tem utilizado amônia, piridina, n-butilamina, trietilamina, ou outras moléculas básicas para caracterizar superfícies ácidas. Em alguns experimentos, moléculas ácidas como CO_2 , SO_2 ou hexafluoro-propanol tem sido usadas para a caracterização de superfícies básicas de alguns sólidos [23]. No presente estudo, medidas microcalorimétricas do calor diferencial de adsorção de moléculas básicas gasosas (amônia) foram realizadas no microcalorímetro Setaram C80 (seção 4.4.4, página 54) para investigar as características dos sítios ácidos do catalisador $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, do seu respectivo sal de cério (CsPW) e dos óxidos de nióbio calcinados em diferentes temperaturas (110, 200 e 300 °C). É importante frisar que essa técnica não discrimina sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Na Figura 5.11 (página 78) pode-se observar a curva obtida na análise microcalorimétrica do calor de adsorção da NH_3 sobre a superfície do catalisador Nb-110. Inicialmente os sítios ácidos do catalisador estão completamente livres. Assim, quase toda molécula de amônia introduzida na primeira injeção é adsorvida no catalisador, preferencialmente nos sítios mais ácidos, o que gera um sinal maior no termograma de adsorção isotérmica (pico número 1). Uma vez que esses sítios são saturados, as moléculas adsorvidas nas injeções consecutivas ocorrem nos sítios menos ácidos, e assim

sucessivamente. Logo, no termograma, os picos possuem área decrescente chegando a ser zero quando o catalisador fica completamente saturado (situação não apresentada nessa tese).

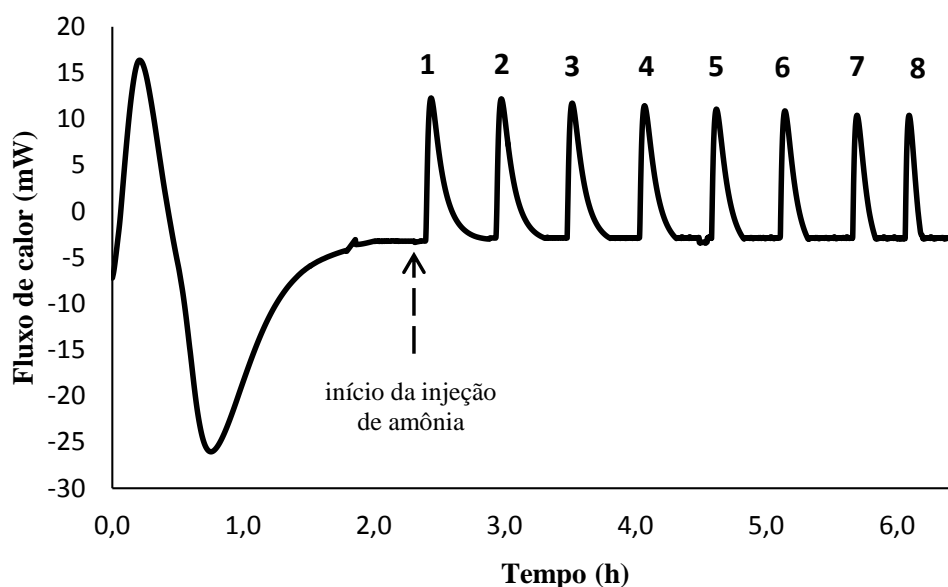


Figura 5.11. Calor liberado com a adsorção de NH_3 no catalisador Nb-110.

A Figura 5.12 (página 79) mostra os calores de adsorção diferencial por mol de amônia adsorvido na superfície dos catalisadores HPW, CsPW e Nb-110 em função da quantidade total amônia adsorvida. Pode-se observar que as retas obtidas possuem inclinação praticamente nula, indicando que esses catalisadores possuírem sítios ácidos homogêneos em toda sua superfície. Por extrapolação dessa reta de tendência tem-se o valor do calor de adsorção inicial de cada uma dessas amostras (Tabela 5.2, página 79).

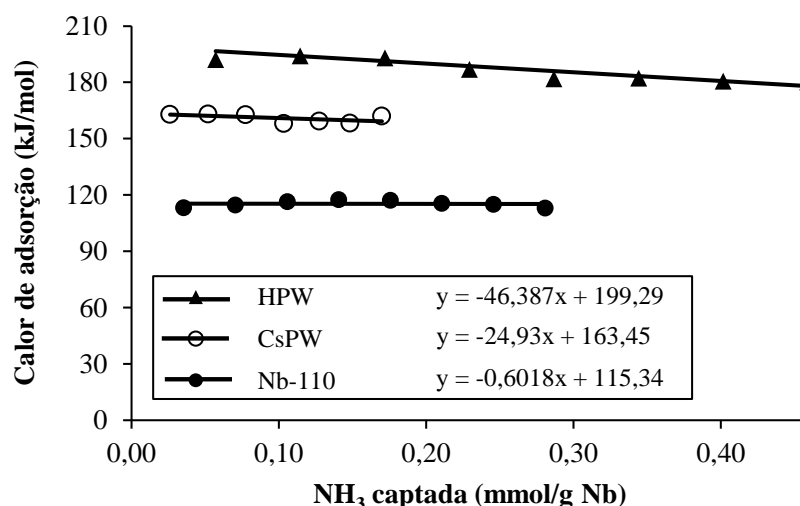


Figura 5.12. Calor diferencial de adsorção por mol de amônia adsorvido na superfície dos catalisadores HPW, CsPW e Nb-110 em ciclo de 150 °C.

Tabela 5.2. Entalpia inicial de adsorção de amônia nos catalisadores HPW, CsPW e Nb₂O₅ calcinado em diferentes temperaturas

Catalisador ^a	ΔH [kJ mol ⁻¹] ^b
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (150)	-199
Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ (150)	-163
Nb ₂ O ₅ (300 °C)	-129
Nb ₂ O ₅ (200 °C)	-123
Nb ₂ O ₅ (110 °C)	-115

^aPré-tratamento dos catalisadores: Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ e H₃PW₁₂O₄₀ 150 °C a vácuo por 1,5 h. Nb₂O₅ a 110-300 °C em ar por 3 h. ^bEntalpia inicial de adsorção de NH₃ (catalisador com sítios ácidos livres).

Os valores de ΔH dos materiais Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ e HPW estão em excelente acordo com os reportados por Okuhara [5]. O calor diferencial de adsorção de NH₃ cresce com o aumento da temperatura de calcinação na qual os catalisadores de nióbio foram submetidos. É característico do Nb₂O₃ possuir moléculas de água em sua estrutura [24]. Mas nesse caso, com o aumento da temperatura de calcinação o óxido de nióbio sofreu desidratação. Essas moléculas de água, inicialmente ligadas nos sítios ácidos de Brønsted e Lewis impediam uma

forte adsorção das moléculas de amônia, entretanto, com a perda de água, esses sítios permanecem livres resultando em um maior calor de adsorção. O tratamento com temperaturas brandas (110 – 300°C) no qual o Nb₂O₅ foi submetido não foi suficiente para a formação de sítios ácidos de Lewis em detrimento dos sítios Brønsted. Esse fato será comprovado na próxima seção.

5.5.2. FTIR com piridina adsorvida

Para a distinção da natureza dos sítios ácidos dos catalisadores (Brønsted e Lewis) utilizou-se a espectroscopia de IV para a detecção de piridina adsorvida. Esse procedimento é um dos mais utilizados na caracterização de superfícies de sólidos ácidos [14-27]. Segundo estudos feitos por Parry [27] o íon piridínio (N⁺-H) leva a banda de estiramento em 1540 cm⁻¹ indicando a presença de sítios Brønsted. Por outro lado, piridina coordenadamente ligada ao sítio ácido possui banda de vibração em 1450 cm⁻¹ o que caracteriza a presença de sítios ácidos de Lewis.

É conhecido que ambos catalisadores HPA e CsPW tratados em temperaturas abaixo de 300 °C possuem fortes sítios ácidos de Brønsted não possuindo sítios ácidos de Lewis [27]. A partir dos dados dos espectros de DRIFT de adsorção de piridina (Figura 5.13 e Figura 5.14, página 81), observa-se que todos os óxidos possuem sítios ácidos de Lewis, fato confirmado pela forte banda em 1450 cm⁻¹, o que está de acordo com a literatura [28]. Nb₂O₅ (Figura 5.13, página 81) e Cr₂O₃ (Figura 5.14, página 81) também possuem sítios ácidos de Brønsted capazes de protonar a piridina.

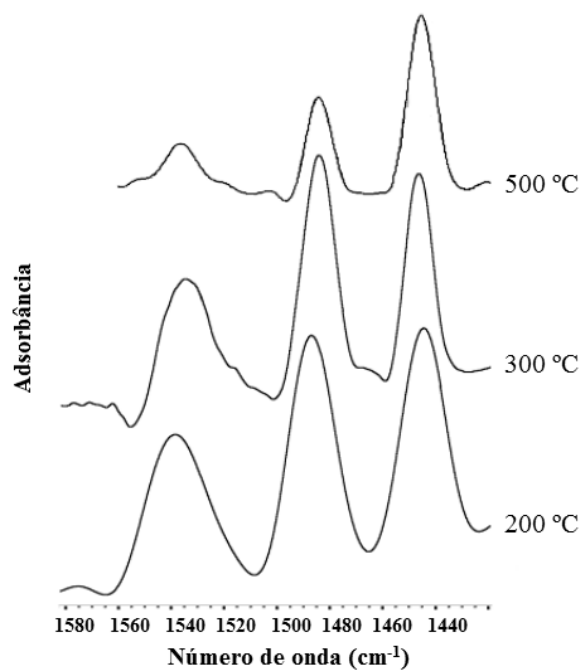


Figura 5.13. Espectro FTIR –piridina dos catalisadores de Nb₂O₅ calcinados em diferentes temperaturas em N₂ por 5 h.

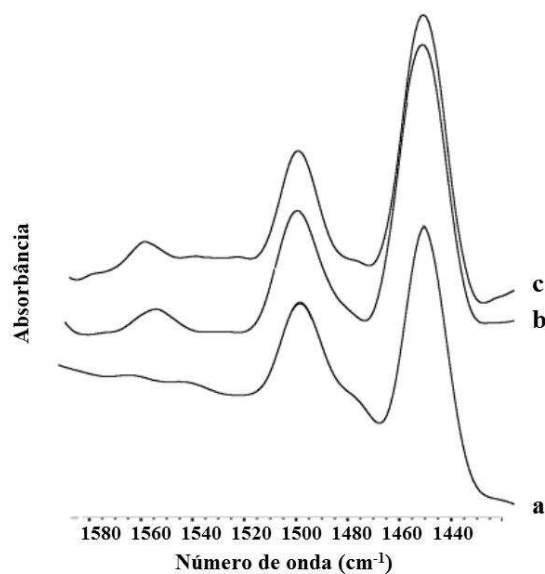


Figura 5.14. Espectro FTIR –piridina dos catalisadores calcinados a 300 °C em N₂ por 5 h.
a) ZnO, b) Zn-Cr (1:6) e c) Cr₂O₃.

A Tabela 5.3 (página 82) mostra o número relativo de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, B/L, dos catalisadores. O óxido Zn-Cr (1:6) possui ambos os sítios de Brønsted e

Lewis com um $B/L = 0,1$. Em contraste com os demais óxidos, $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ é predominantemente ácido de Brønsted com número relativo de prótons menor quanto maior a temperatura de calcinação no qual esse catalisador foi submetido, devido à perda de água de hidratação, essa que confere acidez Brønsted ao material [29] ($B/L = 1,36$ catalisador calcinado a 200 °C e 0,69 após calcinação a 500 °C).

Tabela 5.3. A acidez Brønsted vs Lewis obtida por DRIFTS com piridina adsorvida

Catalisador	$B/L^a)$
Nb-200	1,36
Nb-300	1,32
Nb-500	0,69
Cr_2O_3	0,12
Zn-Cr(1:6)	0,10
ZnO	-

^{a)}A proporção da área dos picos DRIFTS em 1540 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} .

5.6. Caracterização dos catalisadores de ouro

Os catalisadores de ouro foram sintetizados e caracterizados pelo grupo do Professor Andrey Simakov da Universidad Nacional Autónoma de México. Nesta seção serão apresentados os resultados da caracterização do catalisador de ouro suportado em óxido de magnésio (Au/MgO).

O espectro UV-Vis do catalisador Au/MgO não calcinado (“catalisador recém preparado” - precipitado de Au(III) não ativo) está representado na Figura 5.15 (página 83). Ele é caracterizado com a banda de absorção em 350 nm (mostrado com uma seta) que pode ser atribuída às espécies de hidróxido de ouro [30]. É bem conhecido que a presença de NPs

de ouro metálicas podem ser facilmente detectada com a banda característica em 520 nm, chamada de “ressonância de plasmon” [31]. A ausência dessa banda no espectro mostrado na Figura 5.15 é uma forte evidência de que não há NPs de ouro metálico na amostra do catalisador sólido Au/MgO recém preparado.

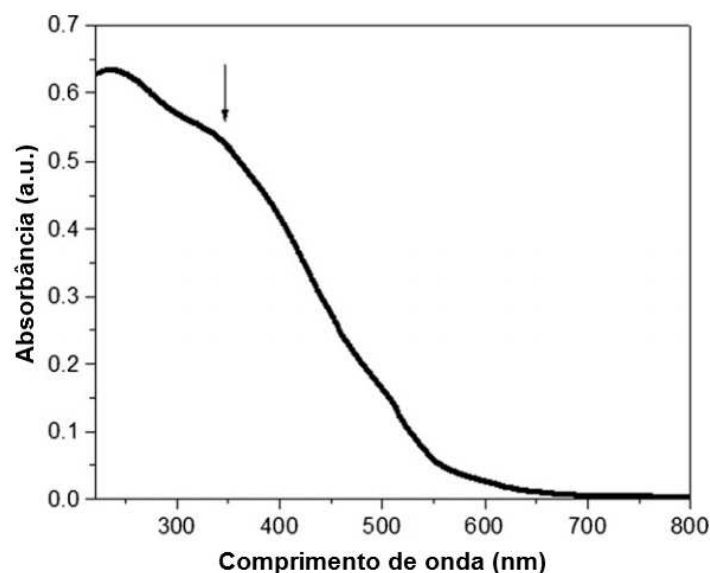


Figura 5.15. Espectro UV-Vis da amostra do catalisador sólido Au/MgO recém preparado.

Entretanto, NPs de ouro metálico de forma hexagonal, com um diâmetro relativamente pequeno (como indicado na seta branca na Figura 5.16, página 84), foram observadas em micrografias de transmissão eletrônica (TEM) do material recém preparado. Essas partículas podem ter sido formadas durante a decomposição do ouro precursor na câmara de vácuo do microscópio eletrônico [32]. A distribuição de tamanho da amostra de NPs de ouro fresca é mostrada na Figura 5.16 (página 84). O valor estimado de 2,3 nm parece refletir o tamanho médio dos aglomerados precursores de ouro formados na superfície da amostra durante os procedimentos de preparação. Como nos aglomerados do precursor existem não somente cátions de ouro, mas também espécies aniônicas, eles devem ser maiores do que as partículas resultantes de ouro metálico. Assim, sugere-se que o tamanho das NPs de ouro formadas na

superfície do catalisador Au/MgO preparado durante as medidas no TEM é determinado pelo tamanho dos aglomerados precursores.

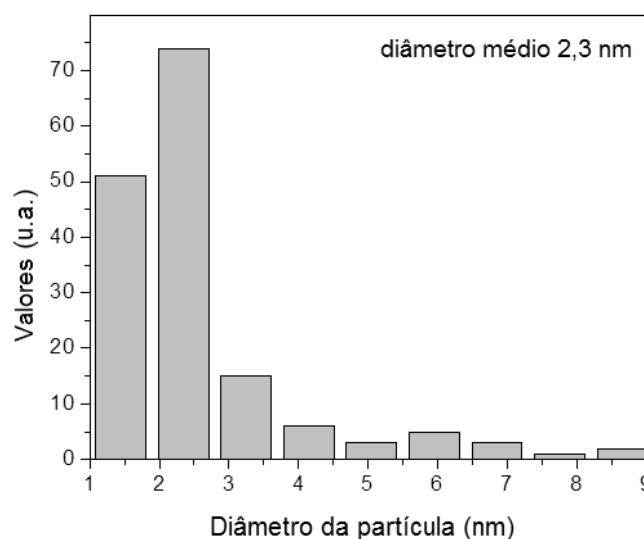


Figura 5.16. TEM para a amostra Au/MgO recém preparado: a micrografia TEM (esquerda), o histograma da distribuição de tamanho das NPs de ouro (direita).

Resultados de Redução à Temperatura Programada (RTP) e da espectroscopia de absorção na região do violeta-visível acoplada à espectrometria de massas (UV-Vis-MS) da amostra Au/MgO fresca são apresentados na Figura 5.17 (página 85). Dentro da gama de temperaturas estudadas (até 350 °C), uma pequena absorção de hidrogênio, bem como a dessorção de H₂O, CO₂ e NH₃ foram observados. A utilização da espectroscopia in-situ UV-Vis permitiu o acompanhamento do processo de formação das NPs de ouro no decurso da RTP. A intensidade do pico plasmon aumentou significativamente com o aumento da temperatura indicando o aumento das quantidades de NPs de ouro. As mudanças na intensidade relativa de plasmon, dessorção da água e absorção de hidrogênio durante a RTP são mostradas na Figura 5.17. O perfil das alterações de intensidade plasmon sugere que existem três passos distintos no processo de formação do ouro nanoparticulado: o primeiro

passo em 50-180 °C de forma lenta, o segundo passo em 180-225 °C mais rápido, e o terceiro passo, também lento, em 225- 350 °C

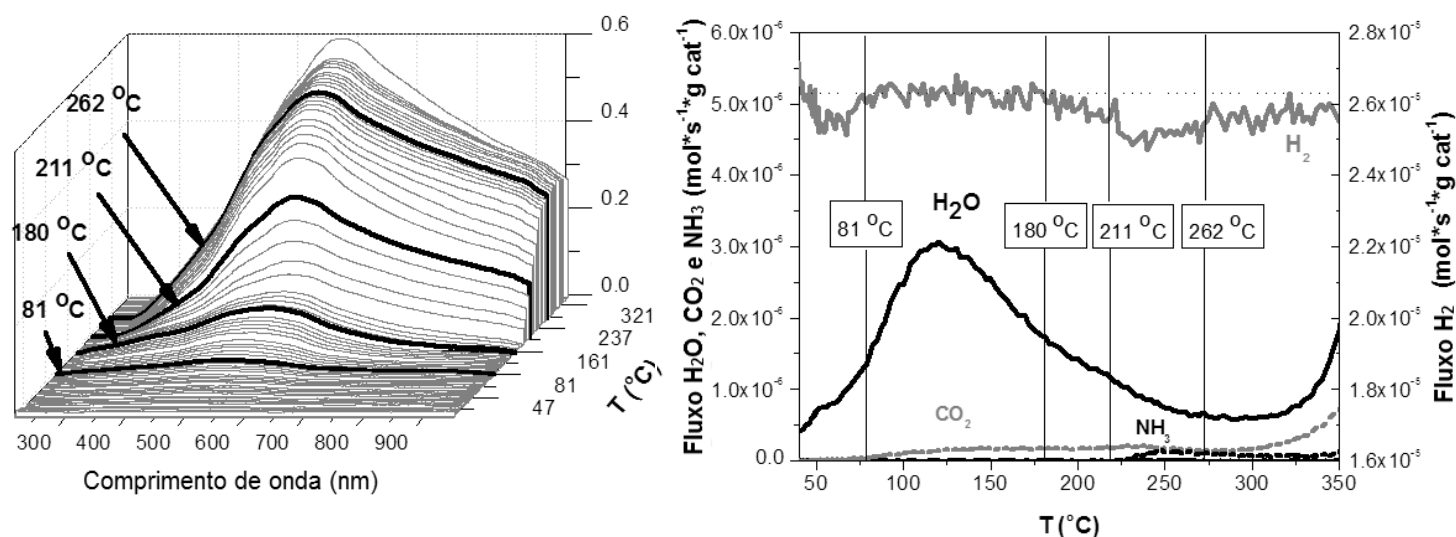


Figura 5.17. Análise In situ UV-Vis-MS da amostra Au/MgO recém preparada em RTP (na esquerda); espectro UV-Vis; na direita: perfil RTP).

Durante o tratamento térmico, o primeiro passo se processa com a intensa saída da água, embora sem nenhum consumo de hidrogênio. Portanto, a formação das NPs de ouro é determinada apenas pela decomposição térmica do precursor de ouro ($\text{Au(OH)}_3 \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au}$). Nessa etapa a formação de ouro nanoparticulado é acompanhada com um deslocamento significativo da ressonância de plasmon (Figura 5.18, página 86) indicando alterações no tamanho de partícula. O pico sofre deslocamento batocrômico. Isso pode ser explicado ao se sugerir que as NPs de ouro crescentes são revestidas com uma camada de compostos com um elevado valor de constante dielétrica. Essa explicação é baseada nas estimativas teóricas apresentadas na literatura [33]. Portanto, pode ser sugerido que as NPs de ouro são formadas nesta região de temperatura principalmente no

interior das partículas primárias de hidróxido de ouro, as quais foram suportadas em superfície de MgO durante a preparação da amostra.

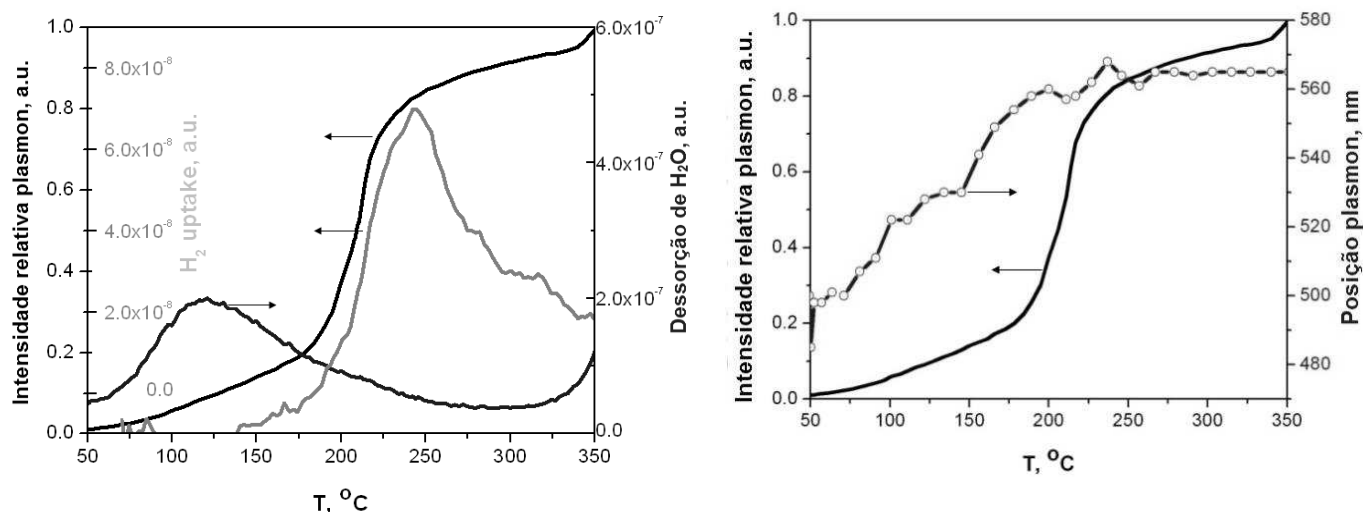


Figura 5.18. Análise RTP da amostra Au/MgO recém preparada. Absorção de hidrogênio, dessorção da água e intensidade plasmon relativa vs temperatura (na esquerda). Intensidade relativa plasmon e posição plasmon vs temperatura (na direita).

O segundo passo do processo, isto é, a rápida formação de NPs de ouro dentro do intervalo de temperatura de 180-225 °C é acompanhado pelo consumo de hidrogênio (Figura 5.18). No entanto, a absorção de hidrogênio corresponde a apenas 0,05% do valor necessário para a redução completa do precursor de ouro. Portanto, a formação de NPs de ouro nessa etapa ocorre principalmente devido à decomposição térmica do ouro desidratado que está depositado. Da mesma forma que na fase anterior, as alterações significativas na posição plasmon foram observadas sugerindo que a formação das partículas de ouro ocorreu com a aglomeração das mesmas. O desvio da posição plasmon indica que as NPs de ouro formadas nesta etapa ainda estão cobertas por uma camada de Au(OH)₃.

No decurso da terceira etapa, a formação da NPs de ouro está sendo concluída. A baixa taxa desta etapa é devida à decomposição da parte residual do precursor de ouro. A redução com hidrogênio na superfície externa das partículas de ouro depositadas, a 225 °C, provoca a dessorção da amônia. O declive indica que nesse ponto o filme $\text{Au}(\text{OH})_3$, que cobre as nanopartículas de ouro, é completamente reduzido a Au provocando dessorção da amônia por causa da sua baixa afinidade com o ouro metálico se comparado ao hidróxido de ouro. O aumento da temperatura a 350 °C não afeta a posição do plasmon indicando a estabilidade das NPs de ouro frente à sinterização sob estas condições.

Imagens de TEM da amostra Au/MgO reduzida são apresentados na Figura 5.19. As NPs de ouro formadas sob redução da amostra descrita acima são caracterizadas com uma forma quase esférica. A comparação das imagens TEM dos materiais recém preparados e reduzidos de Au/MgO mostram que o tratamento da amostra a uma temperatura elevada (até 350 °C) resultou na aglomeração das partículas. O diâmetro médio encontrado foi de 3,4 nm (Figura 5.19).

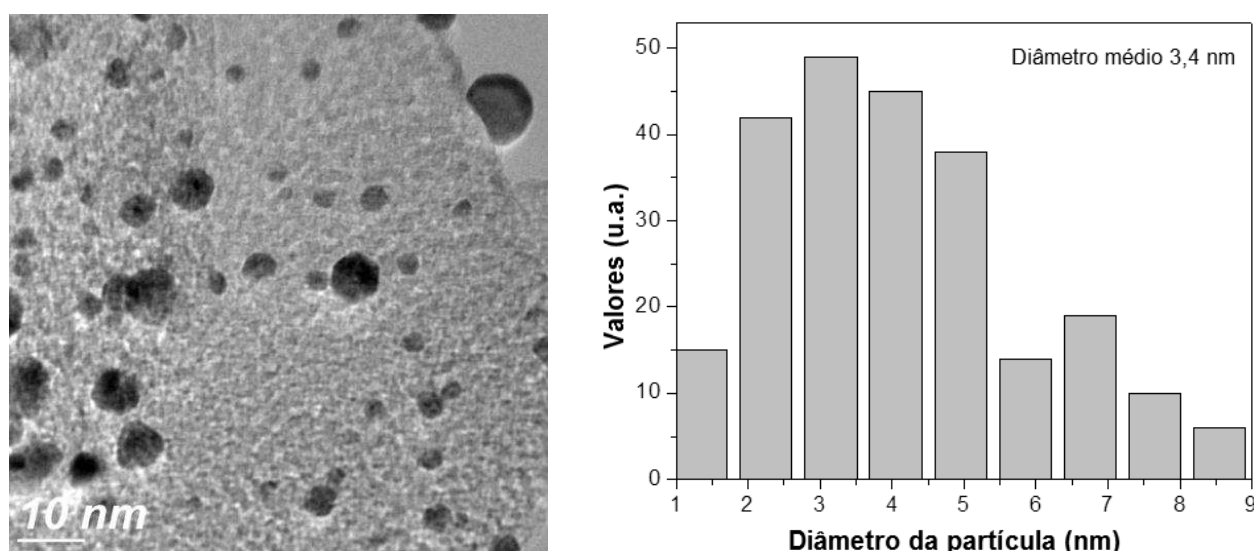


Figura 5.19. Dados TEM para a mostra reduzida Au/MgO: a micrografia TEM (esquerda), o histograma da distribuição de tamanho das NPs de ouro (direita).

A evolução do estado químico e de coordenação das espécies de ouro na preparação do catalisador foi verificada por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS). Os espectros de absorção de raios-X próximos (XANES) normalizados para as amostras frescas preparadas e reduzidas de Au/MgO, e das referências folha de ouro e Au₂O₃ são mostrados na Figura 5.20. O espectro de XANES da amostra fresca de Au/MgO (Figura 5.20-a) é semelhante ao da referência Au₂O₃ (Figura 5.20-d), com apenas pequenas diferenças observadas. A alta amplitude na linha tracejada indica claramente a presença da fase oxidada [34], assim, a parte principal das espécies de ouro em ambas as amostras frescas preparadas Au/MgO e Au₂O₃ apresentam cátions Au³⁺ circundados por oxigênio. O espectro de XANES da amostra reduzida (Figura 5.20-b) é similar ao da referência folha de ouro (Figura 5.20-c). A amplitude da linha tracejada é baixa em ambos os materiais. Assim, o ouro apresenta principalmente em sua fase reduzida (Au metálico).

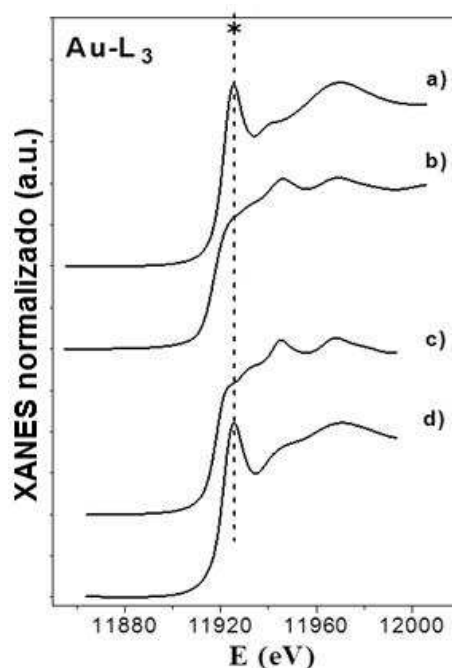


Figura 5.20. O espectro XANES (Au-L₃) das amostras estudadas: a) Au/MgO recém preparado; b) Au/MgO reduzido; c) a referência folha de ouro; d) a referência Au₂O₃. Au-L₃, ver* - linha tracejada.

As curvas de distribuição radial de átomos (RDFs) descrevendo o arranjo local do Au para as amostras são mostradas na Figura 5.21. O RDF para a referência folha de ouro (Figura 5.21-c) é típica da estrutura cúbica de face centrada (cfc), com o pico principal correspondendo à distância Au-Au ($R_{\text{Au-Au}} = 2.87 \text{ \AA}$, número de coordenação = 12) [35].

Figura 5.21. Curva de distribuição radial dos átomos (RDF) descrevendo o arranjo local de Au para as amostras estudadas: a) Au/MgO recém preparado; b) Au/MgO reduzido; c) a referência folha de ouro.

O pico principal no RDF para a amostra Au/MgO fresca, localizado em 1,2-2,2 \AA , pode ser atribuído a distância Au-O de 2,0 \AA (Figura 5.21-a) [36-37]. Os cátions Au^{3+} presentes na amostra estão rodeados por aproximadamente oito oxigênios, formando uma estrutura próxima a octaédrica. A estrutura Au-hidróxido é diferente do aglomerado Au_2O_3 onde os cátions Au^{3+} são rodeados por quatro átomos de oxigênio [36]. Nenhuma espécie de

ouro metálico foi detectada na amostra Au/MgO fresca no limite de detecção da análise. O resultado obtido está de acordo com as informações do UV-Vis para essa amostra.

A forma do RDF para a amostra Au/MgO reduzida (Figura 5.21-b) é similar à da referência folha de ouro com estrutura cfc, no entanto, a amplitude do primeiro pico Au-Au localizado a 1,7-3,5 Å é ligeiramente mais baixa. A diminuição do número de coordenação em comparação com a folha de ouro pode ser explicada pela distorção da estrutura cfc do metal e pela formação das partículas de tamanho nano [38]. Nenhuma espécie Au^{3+} foi detectada na amostra Au/MgO reduzida no limite de detecção da análise.

Os resultados obtidos em XAS (XANES/EXAFS) para a amostra Au/MgO reduzida estão de acordo com os dados de XPS e TEM. O tamanho da partícula de Au pode ser estimado a partir da correlação anteriormente relatada entre o número de coordenação e do tamanho da partícula, levando em consideração que os grãos tem forma esférica [39]. Os valores obtidos se correlacionam bem com os dados da TEM (Figura 5.19, página 87) o que implica que a amostra Au/MgO reduzida não contém quantidade significativa de partículas de ouro com tamanho menor que 1 nm, tamanho no qual não se pode observar por meio das técnicas TEM. Em outras palavras, o histograma apresentado na Figura 5.19 (página 87) representa bem a distribuição do tamanho das partículas de ouro presentes na superfície da amostra Au/MgO reduzida.

5.7. Referências

- [1] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (**1998**) p. 207.
- [2] G. Attard, C. Barnes, *Surfaces*, Oxford University Press Inc., New York, **1998**.

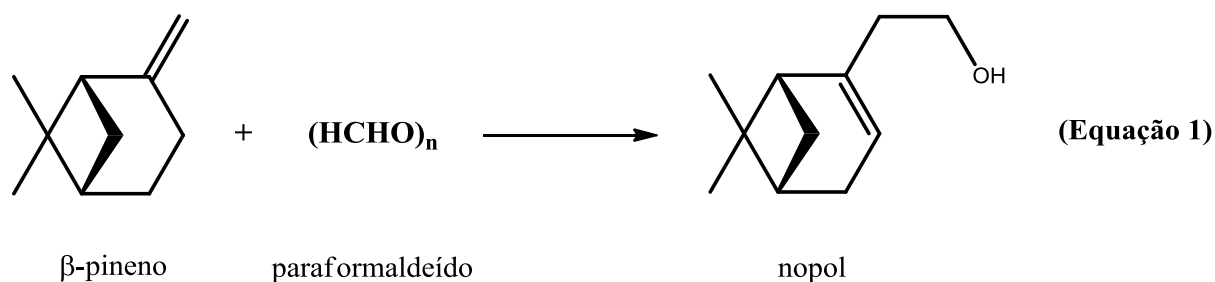
- [3] I.V. Kozhevnikov, Catalysts for Fine Chemicals. Vol 2. Catalysis by Polyoxometalates, Wiley, Chichester, **2002**.
- [4] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Advances in Catalysis, 41 (**1996**) p. 113.
- [5] T. Okuhara, Chemical Reviews, 102 (**2002**) p. 3641.
- [6] J.B. Moffat, Metal – Oxygen Clusters: The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates, Klumer Academic/ Plenum Publishers, New York, **2001**.
- [7] N. Mizuno, M. Misono, Chemical Reviews, 98 (**1998**) p. 199.
- [8] T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, K. Inumaru, M. Misono, Acid-Base Catalysis, Tokyo-Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [9] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, Journal of the American Chemical Society, 73 (**1951**) p. 373.
- [10] T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, K. Inumaru, M. Misono, Chemistry of Materials, 12 (**2000**) p. 2230.
- [11] T. Nakato, Y. Toyoshi, M. Kimura, T. Okuhara, Catalysis Today, 52 (**1999**) p. 23.
- [12] E. F. Kozhevnikova and I. V. Kozhevnikov, Journal of Catalysis, 238 (**2006**) p. 286.
- [13] F. Al-Wadaani, E. F. Kozhevnikova and I. V. Kozhevnikov, Journal of Catalysis, 257 (**2008**) p. 199.
- [14] F. Al-Wadaani, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Applied Catalysis A: General, 363 (**2009**) p. 153.
- [15] M.C.J. Bradford, M.V. Konduru, D.X. Fuentes, Fuel Processing Technology, 83 (**2003**) p. 11.
- [16] N. Essayem, R. Frety, G. Coudurier, J.C.Vedrine, Journal Of The Chemical Society, Faraday Transactions, 93 (**1997**) p. 3243.
- [17] S. Choi, Y. Wang, Z. Nie, J. Liu, C.H.F. Peden, Catalysis Today, 55 (**2000**) p. 117.
- [18] T. Nakato, M. Kimura, S. Nakata, T. Okuhara, Langmuir 14 (**1998**) p. 319.
- [19] Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials. Edited by B. Imelic, J.C. Vedrine, Plenum Press, New York, **1994**.
- [20] C. Trollet, G. Coudurier, J.C. Vedrine, Topics in Catalysis, 15 (**2001**) p. 73.
- [21] M.T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.

- [22] J. Kijenski and A. Baiker, *Catalysis Today*, 5 (**1989**) p. 1.
- [23] Solinas V.; Ferino I. *Catalysis Today*, 41 (**1998**) p. 179.
- [24] T. Murayama, J. Chen, J. Hirata, K. Matsumoto, W. Ueda, *Catalysis Science & Technology*, 4 (**2014**) p. 4250.
- [25] B.M. Devassy, F. Lefebvre, S.B. Halligudi, *Journal of Catalysis*, 231 (**2005**) p. 1.
- [26] B.H. Davis, R.A. Keogh, S. Alerasool, D.J. Zalewski, D.E. Day, P.K. Doolin, *Journal of Catalysis*, 183 (**1999**) p. 45.
- [27] E.P. Parry, *Journal of Catalysis*, 2 (**1963**) p. 371.
- [28] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*, Kodansha, Tokyo, **1989**.
- [29] P. Batamack, R. Vicent, J. Fraissard, *Catalysis Letters*, 36 (**1996**) p. 81.
- [30] E. Smolentseva, A. Simakov, S. Beloshapkin, M. Estrada, E. Vargas, V. Sobolev, R. Kenzhin, S. Fuentes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 117 (**2012**) p. 115.
- [31] D.L. Feldheim, C.A. Foss, *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization and Applications*, Basel Marsel Dekker Inc., New York, **2002**.
- [32] A. Corma, H. Garcia. *Chemical Society Reviews*, 37 (**2008**) p. 2096.
- [33] I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gurin, A. Pestryakov, M. Avalos, M. Farias, *Chemical Physics*, 338 (**2007**) p. 23.
- [34] H. Yoshida, S. Nonoyama, Y. Yazawa, T. Hattori, *Physica Scripta*, 115 (**2005**) p. 813.
- [35] ICSD Database Code 64701 -Au0
- [36] ICSD Database Code 8014 -Au₂O₃
- [37] ICSD Database Code 64701 -AuAlO₂
- [38] R.E. Benfield, *Journal Of The Chemical Society, Faraday Transactions*, 88 (**1992**) p. 1107.
- [39] A.I. Frenkel, C.W. Hills, R.G. Nuzzo, *The Journal of Physical Chemistry*, 105 (**2001**) p. 12689.

6. SÍNTESE DO NOPOL A PARTIR DA CONDENSAÇÃO DE PRINS CATALISADA POR SÓLIDOS ÁCIDOS

6.1. Introdução

Nopol é um álcool primário bicíclico opticamente ativo utilizado na indústria agroquímica para a produção de pesticidas e também como fragrância de sabões, detergentes e outros produtos domésticos, devido ao seu odor balsâmico [1]. Esse composto geralmente é produzido por condensação de Prins entre β -pineno e paraformaldeído (Equação 1) por meio do uso de catalisadores ácidos em meio homogêneo [2]. Vários catalisadores sólidos, tais como materiais mesoporosos compreendendo Sn, Zn, Zr e Fe, zeólitas, sulfato de zircônio, cianetos metálicos de Fe-Zn, ZnCl_2 suportado em montmorilonita e $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, também tem sido aplicados na obtenção do Nopol [3-8], além de certos óxidos metálicos [9-14].



Nesse capítulo, será relatado que os óxidos metálicos, tais como Nb_2O_5 , Cr_2O_3 e especialmente a série de óxidos mistos Zn (II)-Cr (III) se mostraram catalisadores altamente eficientes e recicláveis na condensação de Prins (Equação 1).

6.2. Resultados e discussão

Todas as informações sobre as técnicas utilizadas para acompanhamento da reação e identificação dos produtos podem ser encontradas na seção 4.5 (página 58).

Primeiramente, testou-se uma variedade de óxidos metálicos sob as condições típicas de síntese nopol, ou seja, temperatura de 80 °C, 2% em massa de catalisador em relação à mistura reacional e proporção em quantidade de matéria de paraformaldeído/ β -pineno de 2:1, utilizando acetonitrila como solvente. Os resultados representativos são apresentados na Tabela 6.1 (página 95), juntamente com as características morfológicas dos catalisadores já apresentadas na Tabela 5.1 (página 70), tais como área superficial, volume de poro e tamanho de poro. A reação não ocorre na ausência de catalisador. ZrO_2 e SiO_2 , mostraram apenas uma atividade catalítica moderada (conversão $\leq 15\%$, resultados não mostrados na Tabela 6.1). Também não houve conversão do β -pineno quando se utilizou formaldeído devido a, provavelmente, esse ser comercialmente vendido como uma solução aquosa 35% m/m. Nesse caso a água interfere no rendimento da reação. Como alternativa, utilizou-se o paraformaldeído.

Tabela 6.1: Síntese do Nopol catalisada por óxidos metálicos^[a]

Exp.	Catalisador ^[b]	S _{BET} ^[c] (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Tamanho do poro (Å)	Conversão ^[d] (%)	Seletividade ^[e] (%)
1	Nb ₂ O ₅ (110 °C)	243	0,25	41	50	95
2	Nb ₂ O ₅ (200 °C)	238	0,27	45	49	96
3	Nb ₂ O ₅ (300 °C)	226	0,27	47	36	95
4	Nb ₂ O ₅ (400 °C)	172	0,16	38	33	95
5	Nb ₂ O ₅ (500 °C)	90	0,18	82	31	94
6	Cr ₂ O ₃	243	0,26	42	40	100
7	Zn-Cr(1:6)	230	0,32	55	42	100
8	Zn-Cr(1:1)	136	0,11	32	8	100
9	Zn-Cr(10:1)	43	0,10	90	3	100
10	ZnO	12	0,03	98	0	0
11	Nb ₂ O ₅ (110 °C) ^[f]	243	0,25	41	100	88
12	Cr ₂ O ₃ ^[f]	243	0,26	42	92	100
13	Zn-Cr(1:6) ^[f]	230	0,32	55	97	100
14	20%Zn-Cr(1:6)/SiO ₂ ^[f,g]	209	0,86	164	94	100

^[a]Condições da reação: 0,1 g catalisador, 10 mmol de paraformaldeído, 5,0 mmol β-pineno, 5,0 mL acetonitrila (solvente), 80 °C, tempo de reação 6 h.

^[b]Calcinado a 300 °C sob N₂ por 5 h (Nb₂O₅ calcinado a 110-500 °C sob ar por 3 h) e granulado em tamanhos de 45-180 μm.

^[c]Área superficial medida após a amostra ser degaseificada a 250°C.

^[d]Conversão do β-pineno.

^[e]Seletividade do nopol.

^[f]0,50 g catalisador, 30 mmol paraformaldeído, 5,0 mmol β-pineno, 5,0 mL acetonitrila, tempo de reação 10 h.

^[g]Catalisador calcinado a 300 °C sob ar por 5 h.

Nb₂O₅ se mostrou ativo na reação (Equação 1, página 93), com 94-96% de seletividade para o Nopol (Tabela 6.1, exp. 1-5). Os subprodutos foram identificados como isômeros do β-pineno (pinocarveol e pinocarvona) e do nopol (mirtenal e mirtenol). A atividade do Nb₂O₅ diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, de uma conversão de 50% a 110 °C para 31% a 500 °C. Isto pode ser explicado pela perda de prótons após a calcinação do catalisador, importantes para a atividade do catalisador. Cr₂O₃ foi ligeiramente menos ativo, mas exibiu seletividade para o nopol de 100% (Tabela 6.1, exp. 6). Curiosamente, a atividade do catalisador foi discretamente maior com a adição de Zn (II) em relação ao óxido de Cr (III) para uma razão atômica Zn/Cr de 1:6.

A síntese de nopol foi otimizada aumentando-se a razão em quantidade de matéria paraformaldeído/ β -pineno para 6:1 (Figura 6.1) e a quantidade de catalisador para 8% em massa em relação à mistura total da reação, bem como pelo aumento do tempo de reação de 6 a 10 h (Tabela 6.1, exp. 11-13). Para o óxido misto Zn-Cr (1:6), isto resultou no excelente rendimento de 97% de nopol (97% de conversão de β -pineno a 100% de seletividade para nopol). Deve notar-se que o Cr_2O_3 puro forneceu um rendimento de 92% sob as mesmas condições (Tabela 6.1).

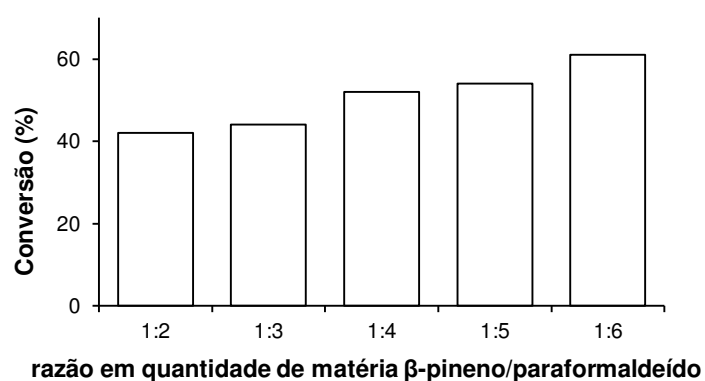


Figura 6.1. Efeito da razão molar β -pineno/paraformaldeído sobre a síntese do Nopol (80 °C, 0,1 g Zn-Cr (1:6), 5,0 mmol β -pineno, 5,0 mL acetonitrila, tempo de reação 6 h).

O óxido misto Zn-Cr (1:6) suportado em sílica (Aerosil 300, $S_{\text{BET}} = 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) promoveu uma melhora no sistema catalítico (Tabela 6.1, exp. 14, página 95). Com a utilização do material 20% Zn-Cr (1:6)/ SiO_2 , 20% em massa de Zn-Cr, o rendimento obtido (94% para o nopol) foi quase que semelhante ao óxido puro Zn-Cr, sendo que a massa de catalisador em ambas reações foi a mesma (500 mg). O próprio suporte de sílica foi praticamente inativo nesta reação.

Na Figura 6.2 (página 97) pode-se observar a cinética da reação (Equação 1, página 93) na presença do catalisador suportado 20% Zn-Cr(1:6)/ SiO_2 e dos óxidos Nb_2O_5 , Cr_2O_3 e Zn-Cr(1:6). A reação praticamente se completou em 2 h, seguido por um aumento

relativamente lento na conversão. Nb_2O_5 (110 °C) foi o mais ativo entre estes catalisadores dando 100% de conversão do β -pineno em 4 h. No entanto, foi menos seletivo, se comparado com os óxidos Cr_2O_3 e Zn-Cr. Em termos de rendimento, Zn-Cr (1:6) foi o melhor (97%), seguido por 20% Zn-Cr(1:6)/ SiO_2 (94%), Cr_2O_3 (92%) e Nb_2O_5 (88%) em 10 h de reação. O par Zn-Cr é o melhor catalisador heterogêneo relatado até agora [3-8]. Além disso, ele tem a vantagem de ser um material barato e fácil de preparar.

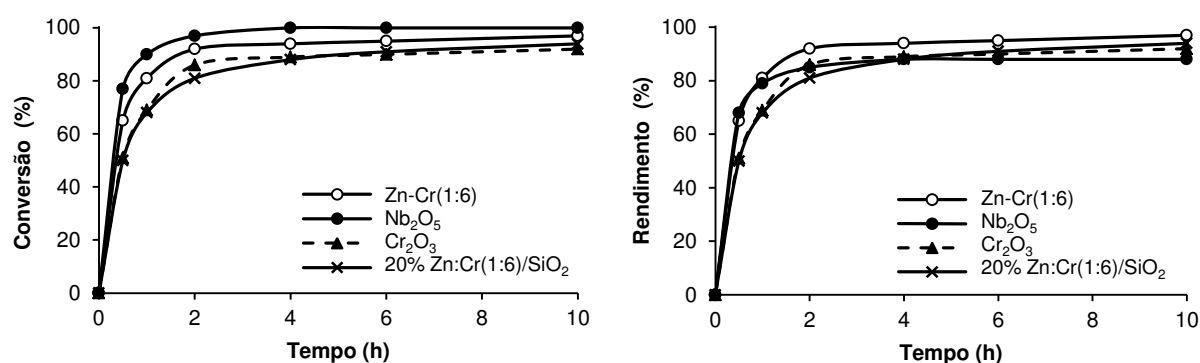


Figura 6.2. Conversão do β -pineno (esquerda) e rendimento do Nopol (direita) vs. tempo (80 °C, 0,50 g catalisador, 5,0 mmol β -pineno, 30 mmol paraformaldeído, 5,0 mL acetonitrila). Pré-tratamento do catalisador: Cr_2O_3 e Zn-Cr (1:6) foram calcinados a 300 °C em N_2 por 5 h, 20% Zn-Cr(1:6)/ SiO_2 a 400 °C/ N_2 /5 h e Nb_2O_5 a 110 °C/ar/3 h.

Após o término da reação, os catalisadores eram facilmente recuperados por filtração e reutilizados. O desempenho do processo de reciclagem dependia do tratamento a que esses catalisadores eram submetidos. Mesmo um tratamento simples dado ao óxido Zn-Cr(1:6), sendo esse lavado com etanol (≈ 40 °C) seguido por secagem em um forno a 110 °C durante 4 h, resultou em uma reciclagem eficiente com queda na conversão de 93-61% mantendo 100% seletividade para o nopol em quatro reações sucessivas (Figura 6.3 – esquerda, página 98). A lavagem do catalisador com acetonitrila, seguido de tratamento térmico a 300 °C sob N_2 durante 5 h acarretou em uma melhor atividade após a reciclagem do catalisador, tendo esse uma menor perda do rendimento para nopol de 93 a 75% em quatro reações (Figura 6.3 -

direita). Estes dados mostram que uma melhora no desempenho da reciclagem pode ser possível.

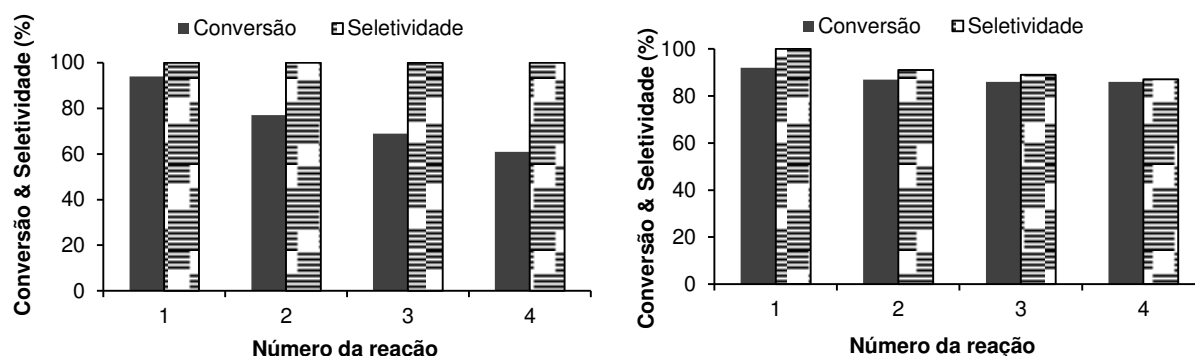


Figura 6.3. Reutilização do catalisador Zn-Cr (1:6) na síntese do Nopol (80 °C, 0,50 g catalisador, 5,0 mmol β -pineno, 30 mmol paraformaldeído, 5,0 mL acetonitrila, tempo de reação 4 h): (esquerda) lavado com etanol morno e secado em forno a 110 °C por 4 h e (direita) lavado com acetonitrila seguido por tratamento térmico a 300 °C sob N₂ por 5 h.

Um mecanismo plausível para a síntese nopol por meio da condensação de Prins (Equação 1, página 93) está representado na Figura 6.4 (página 99) [15]. Inicialmente ocorre a decomposição do polímero paraformaldeído no monômero formaldeído, devido à temperatura elevada do sistema (80 °C), e esse é protonado. Então ocorre o ataque nucleofílico da dupla ligação do β -pineno a esse aldeído protonado, formando o carbocátion intermediário β -hidroxi. Na ausência de um nucleófilo concorrente, o que é o caso desse sistema, este é submetido a eliminação do próton para produzir Nopol. Com excesso de aldeído em um sistema homogêneo o carbocátion β -hidroxilo poderia sofrer ataque de outra molécula de aldeído para formar 1,3-dioxano [15]. Esse produto não foi observado no sistema, mesmo com o excesso de seis vezes de paraformaldeído em relação ao β -pineno. Isto indica que a formação do 1,3-dioxano na superfície dos catalisadores sólidos ácidos não é viável, provavelmente devido a impedimento estérico.

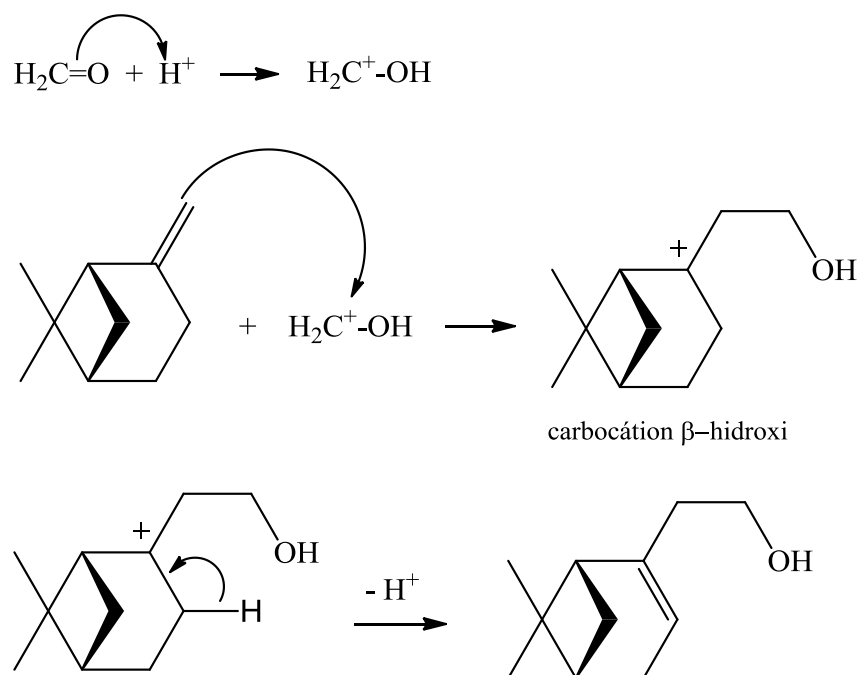


Figura 6.4. Proposta de mecanismo para a síntese do nopol pela condensação Prins do β -pineno e formaldeído.

A reação envolve tanto protonação quanto desprotonação, portanto, está sujeita às catálise ácida e à básica. Isto pode ser conseguido de forma eficaz pela escolha correta de certos óxidos metálicos que possuam tanto sítios ácidos (Brønsted e de Lewis) quanto sítios básicos, assim, capazes de atuar como catalisadores ácido-base bifuncionais [16]. O óxido misto Zn-Cr parece possuir a razão entre a natureza dos sítios ácidos Brønsted/Lewis requeridas (Tabela 5.3 da página 82 e Figura 5.14 da página 81). É concebível que a alta atividade catalítica do óxido de Zn-Cr na síntese do nopol está relacionada com uma combinação apropriada de sua acidez e basicidade Brønsted/Lewis. Sugere-se que o caráter forte dos sítios ácidos de Lewis presentes no óxido Zn-Cr age como centros de adsorção para os reagentes, enquanto que o caráter fraco dos sítios ácidos e básicos de Brønsted vizinhos atuam na protonação do aldeído e na desprotonação o carbocation β -hidroxilo, respectivamente (Figura 6.4), influenciando na seletividade da condensação de Prins

(Equação 1, página 93). A este respeito, a melhora do desempenho do catalisador quando há a adição de Zn(II) em Cr_2O_3 pode ser atribuída ao aumento da basicidade do material, o que facilita a eliminação do próton do carbocátion β -hidroxilo. O ZnO por si é praticamente inativo na reação devido à falta de acidez Bronsted (Figura 5.14 da página 81). Em contraste, Nb_2O_5 (110 °C) possui predominantemente acidez Brønsted que parece ser muito forte (Tabela 5.3 da página 82). Isto melhora a atividade catalítica do sistema em termos de conversão, mas ao mesmo tempo pode causar reações paralelas (por exemplo, a isomerização e oligomerização do β -pineno e nopol), o que compromete a seletividade para o produto principal (Tabela 6.1). Da mesma forma, o uso de zeólitas com forte acidez Bronsted para a síntese de nopol resultou na formação de produtos de isomerização [17].

O tratamento térmico brando dado ao óxido de nióbio (faixa entre 110-300°C) aumentou o caráter ácido do mesmo na medida em que uma maior temperatura de calcinação era empregada (Tabela 5.2, página 79). Entretanto, como foi dito, a atividade do catalisador diminuiu nessa reação, pois um forte caráter ácido não é favorável para o rendimento do sistema.

6.3. Conclusão

Nesse capítulo demonstrou-se que os óxidos metálicos, tais como Nb_2O_5 , Cr_2O_3 e especialmente o óxido misto Zn-Cr (1:6), são catalisadores heterogêneos altamente ativos e recicláveis na condensação de Prins que proporcionam uma via limpa e com elevado rendimento para a síntese do nopol pela condensação do β -pineno com paraformaldeído. O balanço de massa, definido como (rendimento nopol) / (conversão β -pineno), foi de $1,00 \pm 0,04$, ou seja, completo dentro de 96%. Uma combinação adequada de propriedades ácido-

base do óxido de Zn-Cr é responsável pela sua eficiência catalítica. Os resultados obtidos mostram que os óxidos metálicos são catalisadores promissores e ambientalmente benignos para a condensação Prins de matéria-prima bio-renovável.

6.4. Referências

- [1] K. Bauer, D. Garbe and H. Surburg, Common Fragrance and Flavour Materials. Preparation, Properties and Uses, VCH Verlagsgesellschaft, **1990**.
- [2] J. P. Brain, Journal of the American Chemical Society, 68 (**1946**) p. 638.
- [3] U. R. Pillai and E. Shale-Demessie, Chemical Communications, 7, (**2004**) p. 826.
- [4] E. Alarcon and C. M. de Correa, Chemical Communications, (**2002**), p. 2654.
- [5] M. V. Patil, M. K. Yadav and R. V. Jasra, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 273 (**2007**) p. 39.
- [6] S. V. Jadhav, K. M. Jinka and H. C. Bajaj, Applied Catalysis A: General, 390 (**2010**) p. 158.
- [7] S. V. Jadhav, K. M. Jinka and H. C. Bajaj, Catalysis Today, 198 (**2012**) p. 98.
- [8] V. S. Marakatti, G. V. Shanbhag and A. B. Halgeri, RSC Advances., 3 (**2013**) p. 10795.
- [9] K. A. da Silva Rocha, J. L. Hoehne and E. V. Gusevskaya, Chemistry - A European Journal, 14 (**2008**) p. 6166.
- [10] K. A. da Silva Rocha, P. A. Robles-Dutenhefner, I. V. Kozhevnikov and E. V. Gusevskaya, Applied Catalysis A: General, 352 (**2009**) p. 188.
- [11] K. A. da Silva Rocha, N. V. S. Rodrigues, I. V. Kozhevnikov and E. V. Gusevskaya, Applied Catalysis A: General, 374 (**2010**) p. 87.
- [12] A. L. P. de Meireles, K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov and E. V. Gusevskaya, Applied Catalysis A: General, 409 (**2011**) p. 82.
- [13] V. V. Costa, K. A. da Silva Rocha, L. F. de Sousa, P. A. Robles-Dutenhefner and E. V. Gusevskaya, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 345 (**2011**) p. 69.

- [14] V. V. Costa, K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. F. Kozhevnikova and E. V. Gusevskaya, *Catalysis Science & Technology*, 3 (**2013**) p. 244.
- [15] J.J. Li, *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*, Springer, 4th ed, **2009**.
- [16] K. Tanabe, in *Catalysis by Acids and Bases*, ed. B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit and J. C. Vedrine, Elsevier, Amsterdam, **1985**, p. 1.
- [17] J. Wang, S. Jaenicke, G. K. Chuah, W. Hua, and Z. Gao, *Catalysis Communications*, 12 (**2011**) p. 1131.

7. ISOMERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE LIMONENO CATALISADA POR HETEROPOLIÁCIDOS

7.1. Introdução

O óxido de limoneno, obtido por meio da epoxidação do limoneno ou extraído de óleos essenciais de caráter cítrico, pode ser convertido via catálise ácida em vários produtos sintéticos valiosos que podem ser utilizados como ingredientes ou intermediários na indústria de fragrância, como o diidrocarvona, exocarveol e carveol, Figura 7.1 [1].

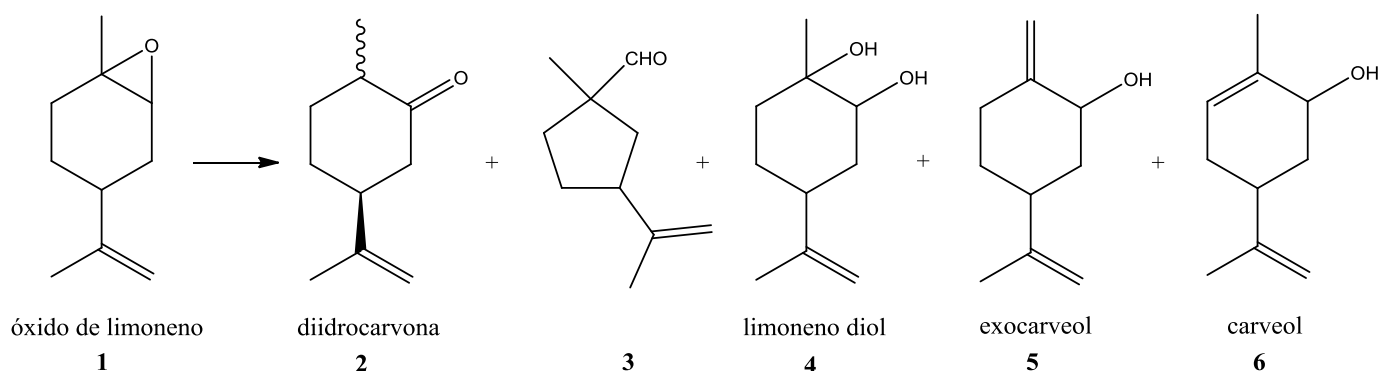


Figura 7.1. Alguns produtos obtidos a partir do óxido de limoneno via catálise ácida.

O anel de três membros altamente tensionado do óxido de limoneno é extremamente suscetível a ataque nucleofílico tendo como consequência a abertura desse anel. Ou seja, reações com esse substrato apresentam, geralmente, baixa seletividade, uma vez que elas fornecem uma mistura de produtos sendo eles álcoois, dióis, aldeídos, cetonas, etc. Também é possível a ocorrência de reações paralelas como a polimerização desse óxido, o que prejudica o desempenho do catalisador devido à deposição dessas moléculas sobre a superfície do mesmo, ocasionando sua desativação.

Por essa razão, é um desafio obter seletivamente um produto específico do óxido de limoneno.

Nanopartículas de ouro suportadas em TiO_2 são catalisadores eficientes para a isomerização seletiva do óxido de limoneno a exocarveol [2]. Por outro lado, existem apenas poucos relatos que descrevem a isomerização seletiva do óxido de limoneno em compostos carbonílicos, como carvenona e diidrocarvona [1, 3-5]. Diidrocarvona foi sintetizada a partir do óxido de limoneno com rendimento de 50-70% empregando ZnBr_2 como catalisador heterogêneo em solução de benzeno ou utilizando os sólidos LiClO_4 [3], eterato- BF_3 [3], ou alumina [6] em tolueno. Em todos esses sistemas a quantidade de catalisador utilizada era próxima da estequiométrica.

Nesse capítulo será abordada a isomerização do óxido de limoneno, uma reação que tem atraído pouca atenção se comparada com a altamente estudada isomerização do óxido de α -pineno. Para isso, foi explorado a aplicação inédita dos heteropoliácidos suportados em sílica, além do respectivo sal de cério (CsPW) como catalisadores heterogêneos em fase líquida nessa reação utilizando uma variedade de solventes.

7.2. Resultados e discussão

Todas as informações sobre as técnicas utilizadas para acompanhamento da reação e identificação dos produtos podem ser encontradas na seção 4.5 (página 58).

Os resultados da isomerização do óxido de limoneno (**1**) na presença do catalisador PW são apresentados na Tabela 7.1 (página 106). Em todos os solventes estudados, o óxido de limoneno foi estável na ausência de catalisador ou na presença de

SiO₂. Nessas reações, em que se manteve as condições do Experimento 1 (que não estão representadas na Tabela 7.1, página 106), observou-se apenas baixas conversões em 6 horas. Os produtos detectados foram: diidrocarvona (**2**), 1-metil-3-isopropenil-ciclopentil-1-carboxaldeído (**3**), limoneno 1,2-diol (**4**), exocarveol (**5**) e carveol (**6**) (Figura 7.1, página 103). Os dados espectroscópicos desses produtos podem ser encontrados na seção dos Anexos. O esforço foi direcionado a fim de aumentar a seletividade desses produtos, principalmente o **2**, por meio da escolha do catalisador e do solvente, sempre procurando manter o processo nas rigorosas condições de heterogeneidade, ou seja, na ausência de lixiviação dos componentes ativos do catalisador. Como PW é insolúvel em cicloexano, diclorometano e 1,2-dicloroetano, foi utilizado o material PW/SiO₂ como catalisador com esses solventes.

Tabela 7.1. Isomerização do óxido de limoneno catalisada por heteropoliácidos ^[a]

Exp	Solvente	Catalisador (mg)	PW (μmol)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade dos Produtos (%)					TON ^[b]	TOF ^[b] (min^{-1})
							2	3	4	5	6		
1 ^[c]	cicloexano	20%PW/SiO ₂ (5)	0,35	25	10	90	42	7	19	tr.	tr.	4156	385
					60	97	47	5	14	tr.	tr.		
2 ^[c]	diclorometano	20%PW/SiO ₂ (5)	0,35	25	10	100	44	12	15	tr.	tr.	4285	428
3 ^[c]	dicloroetano	20%PW/SiO ₂ (5)	0,35	25	10	100	48	23	17	tr.	tr.	4285	428
4 ^[d]	diclorometano	20%PW/SiO ₂ (5)	0,35	25	90	96	58	22	9	tr.	tr.	8228	91
5	1,4-dioxano	PW (10)	3,5	25	10	62	65	5	14	1	2	428	7
					60	100	65	8	12	4	7		
6	PhNO ₂	PW (10)	3,5	25	15	100	36	12	22	2	7	428	28
7	DMA	PW (10)	3,5	25	480	<5	tr.						
8	DMA	PW (10)	3,5	100	240	36	62	tr.	tr.	19	15	154	0,6
9	DMA	PW (10)	3,5	130	240	70	63	tr.	tr.	16	15	300	1,3
10	DMA	PW (10)	3,5	140	240	85	56	4	4	18	10	400	0,8
					480	93	56	4	5	18	12		
11	DMA	PW (50)	17,5	100	60	93	50	4	9	18	10	80	1,3
12	DMA	PW (50)	17,5	140	60	96	53	4	5	20	15	82	1,5

^[a] Substrato 1,5 mmol, volume total 10 mL. Conversão e seletividade foram determinadas por CG; tr. – quantidade traço; DMA – dimetilacetamida.

^[b] TON (turnover number) razão da quantidade de matéria do substrato convertido pela quantidade de matéria do catalisador PW. TOF – razão da taxa inicial da conversão de substrato pela quantidade de matéria do catalisador (turnover frequency).

^[c] Após os experimentos 1, 2 e 3, o catalisador foi removido, a solução foi recarregada com substrato novo (1,5 mmol) e a reação foi reiniciada. Nessa segunda etapa não se observou conversão do substrato. Mais detalhes sobre o teste de lixiviação ver seção 4.5.2 (página 59).

^[d] Substrato 3,0 mmol.

Na presença de apenas 0,1% m/m de 20%PW/SiO₂ (em relação à toda mistura reacional) e cicloexano como solvente, 90% de conversão do óxido de limoneno (**1**) foi observada em 10 minutos a 25 °C, chegando a 97% em 1 hora (Tabela 7.1, exp. 1, página 106). Diidrocarvona (**2**) foi detectada como produto principal com 47% de seletividade na mistura dos isômeros cis e trans em proporções semelhantes. Junto com diidrocarvona, o diol **4** e o produto com anel de cinco membros **3** foram formados em quantidades pequenas. Um elevado número de rotações (turnover number – TON) e frequência de rotações (turnover frequency – TOF) por mol da quantidade total de PW foram calculados nesse experimento (TON = 4156 e TOF inicial = 385). Entretanto, o rendimento total para os produtos de isomerização **2** e **3** em cicloexano foi baixo (aproximadamente 50%). A formação do diol **4** (14%) foi devido ao ataque nucleofílico da água ao anel epóxido. Essa água provavelmente estava presente nos poros do catalisador ou no substrato.

Além disso, verificou-se que a natureza do solvente exerce um efeito notável na isomerização do óxido de limoneno catalisada por ácidos. Em solventes mais polares, como 1,2-dicloroetano e diclorometano, melhores seletividades foram obtidas quando comparado com o cicloexano. Para os experimentos 2 e 3 (Tabela 7.1, página 106) obteve-se os produtos de isomerização **2** e **3** com rendimentos somados de 56% e 71%, respectivamente, juntamente com diol **4** próximo de 16% para ambas reações. Essas reações foram rápidas a 25 °C detectando-se uma conversão completa nas primeiras amostras por volta de 10 minutos e TOF médio de cerca de 430 min⁻¹. Em uma concentração mais elevada de substrato, a seletividade do diol **4** diminuiu pouco, com um rendimento total para **2** e **3** igual a 80% (Tabela 7.1, exp. 4).

A possibilidade de lixiviação do HPA presente no catalisador PW/SiO₂ e a possível contribuição da catálise homogênea no sistema nas reações com cicloexano, 1,2-dicloroetano e diclorometano foi verificada. Após os experimentos 1, 2 e 3 (Tabela 7.1, página 106), o

catalisador foi separado por centrifugação nas condições reacionais, e o sobrenadante foi recarregado com uma quantidade do substrato e deixado a reagir. Não houve conversão do substrato nesses testes após a remoção do catalisador, mostrando a ausência de qualquer participação da catálise homogênea, ou seja, não houve lixiviação do HPA nesses sistemas de reação.

Para examinar o efeito do solvente na isomerização do óxido de limoneno, testou-se uma série de solventes apróticos (Tabela 7.1, exp. 5-11). Entretanto, pelo fato do PW ser solúvel nesses solventes, nessa parte do projeto, trabalhou-se com sistemas homogêneos. Esses solventes incluem 1,4-dioxano, nitrobenzeno e dimetilacetamida (DMA), que diferenciam entre si na polaridade e na basicidade (Tabela 7.2). Nessa tabela, a polaridade é representada pela constante dielétrica e a basicidade pelos valores de pK_a dos ácidos conjugados correspondentes [7].

Tabela 7.2. Constantes dielétricas (ϵ) dos solventes e os valores de pK_a dos ácidos conjugados correspondentes (valores em 25 °C)

Solvente	ϵ	Ácido conjugado	pK_a aproximado (em relação à água) ^[7]
C ₄ H ₉ NO (DMA)	37,8	DMA·H ⁺	-0,5
C ₆ H ₅ NO ₂ (PhNO ₂)	34,8	PhNO ₂ H ⁺	-11
C ₂ H ₄ Cl ₂ (1,2-dicloroetano)	10,4	-	-
CH ₂ Cl ₂ (diclorometano)	8,9	-	-
C ₄ H ₈ O ₂ (1,4-dioxano)	2,2	C ₄ H ₈ O ₂ H ⁺	-3,5
C ₆ H ₁₂ (cicloexano)	2,0	-	-

Em 1,4-dioxano, um solvente básico pouco polar, obteve-se diidrocarvona com 65% de rendimento juntamente com pequenas quantidades de **3**, **5** e **6** a 25 °C (Tabela 7.1, exp. 5). Pode-se observar que a reação foi mais lenta em solventes básicos, como por exemplo, o

dioxano, foi menor se comparada com cicloexano, 1,2-dicloroetano e diclorometano, independentemente da polaridade do solvente (Tabela 7.1, página 106, comparar exp. 1, 2 e 3 com exp. 5, este com 10 vezes mais PW). Por outro lado, nitrobenzeno, com elevada polaridade, mas pouco básico, a reação foi mais rápida que em 1,4-dioxano, embora menos seletiva para a diidrocarvona (**2**) (Tabela 7.1, exp. 6 vs exp. 5).

O efeito do solvente na seletividade da reação foi mais perceptível em DMA, uma substância muito polar e básica (Tabela 7.1, exp. 7-12). Nesse solvente o aldeído **3** e o diol **4** foram detectados apenas em quantidades pequenas. Já os álcoois alílicos **5** e **6** foram formados com seletividade conjunta de 28 a 35% e a diidrocarvona (**2**) com 50-63%. Em apenas 1 hora de reação um rendimento total de 84% para **2**, **5** e **6** foi obtido em condições otimizadas em DMA (Tabela 7.1, exp. 12).

Na temperatura ambiente (25 °C) e na presença de PW, o óxido de limoneno ficou inerte em DMA (Tabela 7.1, exp. 7). Mas a 100 °C foi observada uma conversão desse substrato mais rápida formando os produtos **2**, **5** e **6** com seletividade de 96% (Tabela 7.1, exp. 8). A reação, entretanto, se estagnou em aproximadamente 35% de conversão (60 minutos) (Figura 7.2, página 110). Em altas temperaturas (140 °C), a reação foi até quase a total conversão formando diidrocarvona com 56% de seletividade e os álcoois alílicos **5** e **6** com seletividade total de 30% (Tabela 7.1, exp. 10). Esse comportamento não pode ser explicado com base no equilíbrio, pois, com a adição de quantidade maior de catalisador, observou-se uma maior conversão, como ilustrado nos experimentos 8 e 11 (Tabela 7.1). Foi feito um pré-tratamento do DMA com a resina Amberlist-15, de caráter ácido, com intuito de analisar a possibilidade de haver impurezas do solvente que poderiam vir a influenciar nos resultados dessas reações. Mas não houve diferença na atividade do catalisador após esse tratamento. Portanto, uma explicação provável é que o catalisador foi parcialmente desativado pela interação com o solvente. A 140 °C, pequenas quantidades de HPW foram suficientes

para converter praticamente todo o substrato em 8 horas com um TON de 400 (Tabela 7.1, exp. 10, página 106). Assim, a desativação do catalisador é provavelmente reversível uma vez que esse material pode ser reativado com aumento da temperatura. Um efeito similar foi observado anteriormente na isomerização do óxido de α -pineno em DMA [8]. A este respeito, a elevada temperatura de ebulição do DMA (166 °C) é uma vantagem importante para estas reações.

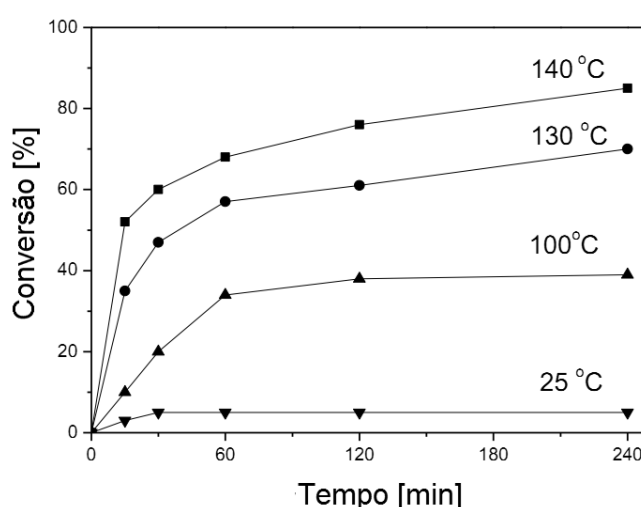


Figura 7.2. Isomerização do óxido de limoneno ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$) catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ ($0,35 \text{ mmol L}^{-1}$) em DMA a diferentes temperaturas.

A Figura 7.3 (página 111) mostra um esquema para a transformação catalisada por ácidos do óxido de limoneno **1** nos produtos **2-6**. A abertura do anel epóxido em **1** é induzida pela protonação do átomo de oxigênio formando o carbocátion **A**. Esse último pode ser submetido a várias transformações. A formação da diidrocarvona **2** ocorre via transferência de hidreto C2-C1 seguido pela abstração do próton do carbocátion **B**. Ataque de água em **A** resulta na formação do limoneno diol **4**. Desprotonação de **A** em C7 ou C6 acarreta na formação do exocarveol **5** ou carveol **6**, respectivamente. A desprotonação é facilitada com a

utilização de solventes básicos, como DMA, em que os produtos **5** e **6** foram formados em quantidades apreciáveis. Finalmente, **A** pode se rearranjar formando o carbocátion **C** via transferência do par de elétrons da ligação sigma entre os carbonos C2-C3 para o C3. Então, C3 perde um próton formando o aldeído **3** com anel de cinco carbonos.

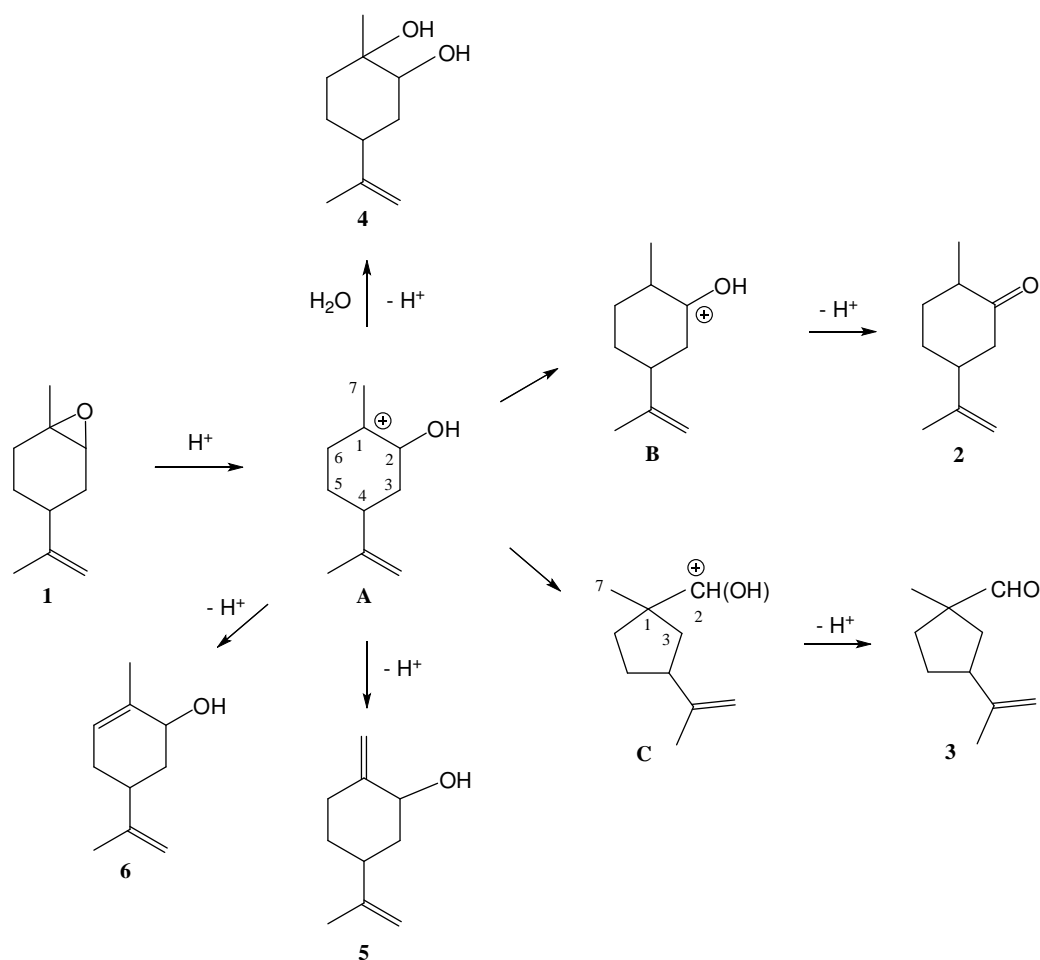


Figura 7.3. Esquema da transformação catalisada por ácido do óxido de limoneno (**1**).

Assim, a aplicação do catalisador PW para a isomerização do óxido de limoneno permite a obtenção de diidrocarvona com um rendimento de 50-60%, juntamente com apenas um ou dois produtos minoritários: aldeído **3** ou carveol e exocarveol, que também são valiosas fragrâncias. As melhores seletividades foram obtidas em condições homogêneas utilizando solventes oxigenados ($PhNO_2$, 1,4-dioxano e DMA) que dissolvem PW. A

utilização do catalisador sólido PW/SiO₂ nesses solventes não foi possível por causa da lixiviação desse material.

Além disso, testou-se o sal CsPW como catalisador na isomerização do óxido de limoneno. A insolubilidade do CsPW, em comparação com o PW, permitiu o desenvolvimento de um sistema heterogêneo para a síntese da diidrocarvona utilizando solventes apropriados. Resultados representativos para reações a 25 °C são dados na Tabela 7.3 (página 113). A reação em cicloexano foi muito rápida na presença de pequenas quantidades de CsPW (0,1 mol%); atingiu 90% de conversão em 10 minutos. Diidrocarvona foi obtida com rendimento maior (60%) do que o sistema utilizando PW (Tabela 7.1, exp. 1 vs. Tabela 7.3, exp. 1). A vantagem do CsPW sobre PW em termos de seletividade foi ainda maior em outros solventes. A reação em diclorometano, 1,2-dicloroetano e nitrobenzeno forneceu diidrocarvona e aldeído **3** em rendimentos próximo de 70% e 20%, respectivamente (Tabela 7.3, exp. 2, 3, 4 e 7). Esses resultados correspondem a TONs de 1000-2000 por mol da quantidade total de CsPW. Considerando que grande parte dos sítios ativos ácidos provavelmente estão localizados dentro da estrutura sólida, a eficiência real dos sítios ativos de superfície podem ser ainda maior.

Embora a diidrocarvona tenha sido o produto principal em todos os solventes testados, o maior rendimento desse produto (82%) foi obtido em 1,4-dioxano (Tabela 7.3, exp. 5 e 6). Este é, provavelmente, o melhor resultado já registrado para essa reação. CsPW é um catalisador altamente eficiente operando em condições ambientes. É realmente heterogêneo, tal como confirmado pelo teste de lixiviação já descrito anteriormente, podendo ser separado do sistema reacional por centrifugação e posteriormente reutilizado.

Tabela 7.3. Isomerização do óxido de limoneno catalisado por $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPW) ^[a]

Exp	Solvente	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade dos produtos (%)					TON ^[b]	TOF ^[b] (min ⁻¹)
				2	3	4	5	6		
1 ^[c]	cicloexano	10	90	50	12	25	5	3		
		60	98	63	15	10	4	2	980	16,3
2 ^[c]	diclorometano	240	100	69	20	8	tr.	tr.	1000	4,2
3 ^[b]	dicloroetano	240	100	68	16	10	tr.	tr.	1000	4,2
4 ^[d]	diclorometano	360	96	72	20	6	tr.	tr.	1920	5,3
5 ^[c]	1,4-dioxano	10	90	81	6	4	1	1		
		60	100	82	7	4	2	2	1000	16,7
6 ^[d]	1,4-dioxano	10	91	80	9	5	3	3		
		60	98	80	6	6	2	3	1960	32,7
7 ^[c]	PhNO ₂	15	98	71	17	6	tr.	tr.	980	65,3

^[a] Substrato 1,5 mmol, catalisador 5 mg (1,5 μmol); volume total 10 mL, 25 °C. Conversão e seletividade foram determinadas por CG; tr. – quantidade traço; DMA – dimetilacetamida.

^[b] TON (turnover number) razão da quantidade de matéria do substrato convertido pela quantidade de matéria do catalisador PW. TOF – razão da taxa inicial da conversão de substrato pela quantidade de matéria do catalisador (turnover frequency).

^[c] Após os experimentos 1, 2, 5 e 7, o catalisador foi removido, a solução foi recarregada com substrato novo (1,5 mmol) e a reação foi reiniciada. Nessa segunda etapa não se observou conversão do substrato.

^[d] Substrato 3,0 mmol.

A natureza dos solventes apróticos utilizados foi capaz de afetar significativamente a reação tanto em termos de velocidade quanto de seletividade. O efeito do solvente foi similar em ambos catalisadores testados. A utilização dos solventes apolares ou com baixa polaridade, como cicloexano, diclorometano e 1,2-dicloroetano, e polares, como nitrobenzeno, mostrou altas taxas de reação com ambos catalisadores PW e CsPW. Em contraste, a basicidade do solvente influenciou profundamente a velocidade e a seletividade na isomerização do óxido de limoneno. Os solventes mais básicos DMA e 1,4-dioxano tendem a diminuir a velocidade da reação diminuindo a força ácida dos catalisadores. Ao mesmo tempo, esses solventes se mostraram muito seletivos para diidrocarvona. Isso pode ser explicado assumindo que em solventes básicos (“lentos”) a reação ocorre sob o controle cinético, enquanto que nos não-básicos (“rápidos”) a reação é controlada pelo equilíbrio.

Portanto, a escolha apropriada do solvente a ser utilizado na reação pode ser feita com base no(s) produto(s) que se deseja(m) obter.

7.3. Conclusão

HPW suportado em sílica e o correspondente sal ácido CsPW são materiais eficientes, ambientalmente corretos e versáteis quando utilizados como catalisadores na isomerização em fase líquida do óxido de limoneno. A reação pode acontecer em condições ambientes com pequenas quantidades de catalisador, formando diidrocarvona como produto principal. Elevados rendimentos dessa fragrância valiosa foram obtidos por intermédio da escolha apropriada do solvente, cuja polaridade e basicidade tem influência na velocidade e na seletividade da reação. Esse método catalítico simples representa uma rota economicamente atrativa para produção de compostos de grande interesse industrial a partir de substratos renováveis facilmente encontrados em óleos essenciais.

7.4. Referências

- [1] R. L. Settine, G. L. Parks, G. L. K. Hunter, *The Journal of Organic Chemistry*, 29 (1964) p. 616.
- [2] C. Raptis, H. Garcia, M. Stratakis, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (2009) p. 3133.
- [3] K. Arata, S. Akutagatva, K. Tanabe, *Journal of Catalysis*, 41 (1976) p. 173.

-
- [4] Y. Fujiwara, M. Nomura, K. Igawa (Toyo Soda Mfg. Company), JP Patent 62114926, 1987.
- [5] T. Kurata, T. Koshiyama, H. Kawashima, *Yukagaku* 34 (**1985**) p. 1032.
- [6] K. Arata, K. Tanabe, *Catalysis Letters*, 5 (**1976**) p. 321.
- [7] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures*, Wiley, NY, 4th edn, **1992**, p. 250.
- [8] V. V. Costa, K. A. da Silva Rocha, L. F. de Sousa, P. A. Robles-Dutenhefner, E. V. Gusevskaya, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345 (**2011**) p. 69.

8. HETEROPOLIÁCIDOS NA CICLOADIÇÃO DE ALDEÍDOS COM OLEFINAS

8.1. Introdução

Nesse capítulo será discutido a utilização de 20%HPW/SiO₂ e CsPW em reações de cicloadição desses três monoterpenos com crotonaldeído (Figura 8.1).

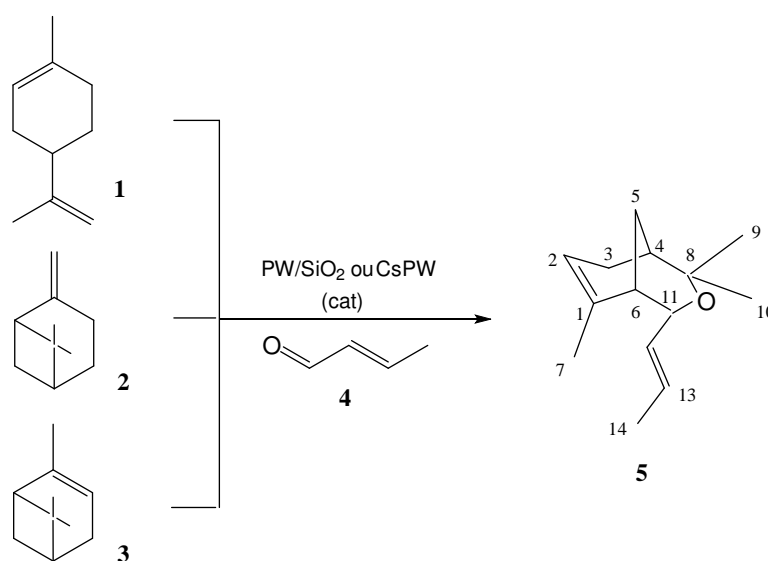


Figura 8.1. Reação do limoneno (1), β-pineno (2) e α-pineno (3) com crotonaldeído (4) catalisada por ácido.

O produto **5** possui um forte odor doce amadeirado. Pode ser útil na formulação de fragrâncias sintéticas. Compostos contendo o fragmento biciclo[3,3,1]noneno normalmente possuem um odor âmbar amadeirado e são utilizados em várias aplicações de fragrâncias, como por exemplo, na perfumaria fina e funcional [1]. Além disso, os éteres biocíclicos tendo unidades oxabicyclo[3,3,1]noneno tem atraído interesse como moldes que fornecem seletivamente o receptor α e β de estrógeno [2].

Anteriormente, a formação de **5** foi obtida com baixo rendimento por intermédio da reação entre o crotonaldeído com mirceno, limoneno, β -pineno ou sabineno na presença de uma grande quantidade de catalisadores ácidos (até 10 vezes em excesso de massa em relação ao monoterpreno) [3-5]. Não houve até agora tentativa de se utilizar o catalisador HPA suportado nessas reações.

8.2. Resultado e discussão

Os resultados representativos para a reação do limoneno (**1**) com o crotonaldeído (**4**) na presença do catalisador HPW e CsPW em 1,2-dicloroetano são mostrados na Tabela 8.1 (página 118) e na Tabela 8.2 (página 120). Apenas um produto majoritário (**5**) foi identificado e sua seletividade é fortemente dependente das condições de reação e do catalisador utilizado (Figura 8.1, página 116). Os dados espectroscópicos desse produto podem ser encontrados na seção dos Anexos. Esse produto pode ser visto como o resultado da cicloadição de crotonaldeído com limoneno, com duas ligações químicas formadas: uma entre o átomo de carbono da carbonila do aldeído e o átomo de carbono endocíclico do limoneno e a outra entre o átomo de oxigênio do aldeído e o átomo de carbono secundário do grupo isopropil do limoneno. Outros produtos minoritários formados foram terpinoleno, γ -terpineno e oligômeros (não identificados na CG).

Os esforços foram direcionados para se alcançar uma elevada seletividade para o éter **5** em conversões elevadas de limoneno por meio da escolha do catalisador e das condições da reação por meio de um sistema heterogêneo na ausência de lixiviação de HPA do suporte. Na presença de apenas 1,6% m/m de 20%HPW/SiO₂ (em relação à mistura reacional total), uma

conversão de 90% de limoneno foi observada em 10 h a 35 °C (Tabela 8.1, exp. 1). O éter **5** foi formado como produto principal com aproximadamente 80% de seletividade. A diferença no balanço de massa (determinado utilizando-se undecano como padrão interno) foi devido principalmente à isomerização e oligomerização do limoneno. Com uma maior quantidade de catalisador, a reação foi menos seletiva para **5** devido à maior isomerização do limoneno em terpenos para-mentênicos, tais como α -terpineno, γ -terpineno e terpinoleno (Tabela 8.1, exp. 2).

Tabela 8.1. Cicloadição do crotonaldeído (**4**) com limoneno (**1**) catalisado por 20%HPW/SiO₂^a

Exp.	4 (mmol)	HPW/SiO ₂ (mg)	HPW (μ mol)	T (°C)	Tempo (h)	Conversão de 1 (%)	Seletividade para 5 (%)	TON ^b	TOF ^c (h ⁻¹)
1	1,5	50	3,50	35	10	90	78	257	128
2	1,5	75	5,25	35	5	92	45	175	137
3	3,0	10	0,70	50	5	68	92		774
					10	76	93	965	
4 ^d	3,0	15	1,05	50	10	92	84	876	762
5	3,0	30	2,10	50	5	94	86	447	n.d.e
6	1,5	30	2,10	50	5	92	70	438	n.d.e
7	3,0	10	0,70	60	5	90	90		1571
					10	91	87	1242	
8	3,0	15	1,05	60	2	90	76	857	1429
9	4,5	15	1,05	60	5	87	84	828	1523

^a 1,0 mmol limoneno, 1,2-dicloroetano como solvente, 3,0 mL volume total. Conversão e seletividade foram determinadas por CG.

^b TON (turnover number) - razão da quantidade de matéria do substrato convertido pela quantidade de matéria do catalisador PW.

^c TOF (turnover frequency) inicial - razão da taxa inicial da conversão de substrato pela quantidade de matéria do catalisador (turnover frequency).

^d Após o exp. 4, o catalisador foi removido, limoneno adicionado (1,0 mmol) e a reação reiniciada; nenhuma conversão foi observada.

^e Não determinado.

Várias transformações concorrentes do limoneno podem ocorrer nas condições de reação, e o equilíbrio entre essas vias é delicado. Para melhorar a interação do limoneno com

o crotonaldeído, aumentou-se em 3 vezes a quantidade de aldeído em relação à quantidade de terpeno, resultando em 93% de seletividade para **5** (Tabela 8.1, exp. 3, página 118). Um elevado turnover number e turnover frequency por mol de HPW foram alcançados neste experimento (TON = 965 e TOF inicial = 774 h⁻¹). Entretanto, o rendimento foi de apenas 70% pelo fato da reação se tornar bastante lenta após 70% de conversão. Ao se otimizar as condições de reação, tais como quantidade de catalisador, temperatura da reação e concentração de aldeído, foi possível melhorar o rendimento do produto desejado a 80% (Tabela 8.1, exp. 4, 5 e 7). Deve-se ressaltar que o crotonaldeído que não reagiu pode ser utilizado em outro experimento.

Em seguida, testou-se CsPW como catalisador para a reação de limoneno com crotonaldeído (Tabela 8.2, página 120). Com CsPW, éter **5** foi formado com excelente seletividade mesmo em altas conversões de limoneno. Em condições otimizadas, **5** pode ser obtido em cerca de 90% de rendimento (Tabela 8.2, exp. 3 e 7). É importante afirmar que tanto os materiais CsPW quanto HPW/SiO₂ operaram em condições verdadeiramente heterogêneas, sem lixiviação de HPA. Embora ambos, CsPW e HPW, sejam insolúveis em 1,2-dicloroetano, a possibilidade de lixiviação foi checada em experimentos nos quais após a reação, o catalisador era separado por centrifugação, e o filtrado recarregado com limoneno puro (Tabela 8.1, exp. 4, página 118 e Tabela 8.2, exp. 3, página 120). Nenhuma outra reação foi observada após a remoção do catalisador, o que implica a ausência de lixiviação de HPA nesses experimentos.

Tabela 8.2. Cicloadição do crotonaldeído (**4**) com limoneno (**1**) catalisado por CsPW ^a

Exp.	CsPW (mg)	CsPW (μmol)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Conversão de 1 (%)	Seletividade para 5 (%)	TON ^b	TOF ^c (h^{-1})
1	10	3,0	50	52	90	173	67
2	15	4,5	50	73	93	161	62
3 ^d	30	9,0	50	92	94	102	67
4	10	3,0	60	64	90	213	120
5	10	3,0	70	83	86	280	175
6	15	4,5	60	85	85	188	120
7e	30	9,0	70	95	90	106	200

^a 1,0 mmol limoneno, 3,0 mmol crotonaldeído, 1,2-dicloroetano como solvente, 3,0 mL volume total, 10 h tempo de reação. Conversão e seletividade foram determinados por CG.

^b TON (turnover number) - razão da quantidade de matéria do substrato convertido pela quantidade de matéria do catalisador PW.

^c TOF (turnover frequency) inicial - razão da taxa inicial da conversão de substrato pela quantidade de matéria do catalisador (turnover frequency).

^d Após o exp. 3, o catalisador foi removido, limoneno adicionado (1,0 mmol) e a reação reiniciada; nenhuma conversão foi observada.

^e 4,5 mmol crotonaldeído, 7 h tempo de reação.

Os resultados para as reações de α - e β -pineno com crotonaldeído na presença do catalisador HPW e CsPW são apresentados na Tabela 8.3 (página 121). Novamente, o éter bicíclico **5** foi o produto principal, juntamente com monoterpenos isoméricos, tais como limoneno, α -terpineno, γ -terpineno e terpinoleno. Ambos α - e β -pineno são rapidamente consumidos em condições ambientes, com seletividade para **5** com um ligeiro aumento durante a reação. Esse aumento da seletividade é devido à conversão dos isômeros pinenos a **5**. HPW/SiO₂ apresentou uma maior seletividade se comparado com o CsPW. Com HPW/SiO₂, quase 90% de rendimento de **5** foi obtida à temperatura ambiente (Tabela 8.3, exp. 1 e 2).

Tabela 8.3. Cicloadição do crotonaldeído (4) com β -pineno (2) e α -pineno (3) catalisado por 20%HPW/SiO₂ e CsPW^a

Exp.	Substrato	Catalisador (mg)	HPW ou CsPW (μ mol)	Tempo (h)	Conversão de 2 ou 3 (%)	Seletividade para 5 (%)	TON ^b
1	β -pineno	HPW/SiO ₂ (25)	1,8	1	100	83	
				7	100	87	555
2	α -pineno	HPW/SiO ₂ (25)	1,8	1	96	82	
				3	100	90	555
3	β -pineno	CsPW (30)	9,0	1	100	70	
				3	100	80	110
4	α -pineno	CsPW (30)	9,0	1	86	86	
				3	94	85	104

^a 1,0 mmol terpeno, 4,5 mmol crotonaldeído, 1,2-dicloroetano como solvente, 3.0 mL volume total, 25 °C. Conversão e seletividade foram determinadas por CG.

^b TON (turnover number) - razão da quantidade de matéria do substrato convertido pela quantidade de matéria do catalisador PW.

As reações do limoneno, α -pineno e β -pineno com crotonaldeído catalisada por ácidos podem ser representadas via um mecanismo que envolve carbocátion, como representado na Figura 8.2(página 120). O éter **5** é o produto para estes substratos, pois eles passam por um mesmo intermediário **B**. Em princípio a reação do crotonaldeído com o limoneno pode ser representada com um ataque nucleofílico do aldeído na molécula protonada na ligação dupla exocíclica do limoneno, formando o intermediário **B** [6].

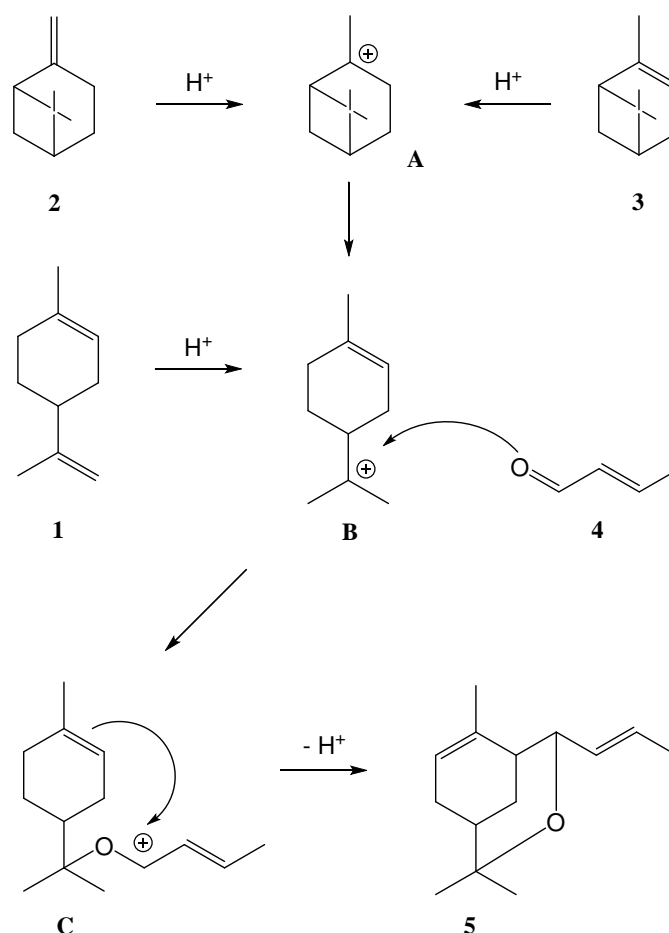


Figura 8.2. Representação esquemática da reação catalisada por ácido do limoneno (**1**), β -pineno (**2**) e α -pineno (**3**) com crotonaldeído (**4**).

A protonação do α -pineno e do β -pineno gera o carbocátion **A**, que se isomeriza no carbocátion α -terpenil (**B**) [7]. Depois, este intermediário comum para limoneno, α -pineno e β -pineno sofre um ataque nucleofílico do crotonaldeído formando o carbocátion **C**. O ataque nucleofílico intramolecular da ligação dupla endocíclica no átomo de carbono trivalente permite a formação de uma nova ligação C-C dando o produto bicíclico **5**. Alternativamente, o carbocátion **B** pode perder próton antes de interagir com o aldeído, formando terpinoleno e o γ -terpineno (não mostrado na Figura 2), ou seja, produzindo uma mistura de isômeros dos monoterpenos de partida. Além disso, ambos os carbocátions **A** e **B** podem reagir com outra molécula de alqueno presente no meio formando um carbocátion C_{20} , possibilitando a oligomerização dos monoterpenos. A melhoria significativa na seletividade de **5** obtida por

intermédio do aumento da concentração de aldeído nos três diferentes monoterpenos utilizados nesse trabalho pode ser explicada pela eficiente captura do intermediário **B** pelo crotonaldeído nucleofílico, impedindo a isomerização e a oligomerização do monoterpeno.

8.3. Conclusão

HPW suportado em sílica e o sal CsPW são catalisadores sólidos ácidos eficientes, versáteis e ambientalmente corretos para a cicloadição de crotonaldeído e monoterpenos em fase líquida. A reação fornece o produto **5** como sendo o principal com elevados rendimentos para todos os monoterpenos estudados, ou seja, limoneno, α -pineno e β -pineno. Ela ocorre em condições suaves, com quantidades baixas de catalisador, sem lixiviação de HPA para a fase líquida e representa uma rota sintética atraente para produtos policíclicos fragrantes potencialmente valiosos.

8.4. Referências

- [1] T. Granier, A. Hanhart, J. A. Bajgrowicz (Givaudan SA), EP 1706366B1, 2008.
- [2] L. G. Hamann, J. H. Meyer, D. A. Ruppar, K. B. Marschke, F. J. Lopez, E. A. Allegretto D. S. Karanewsky, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15 (2005) p. 1463.
- [3] N. F. Salakhutdinov, K.P., Volcho, I.V., Il'ina, D.V. Korchagina, L.E. Tatarova, V.A. Barkhash, *Tetrahedron*, 54 (1998) p. 15619.

- [4] I. V. Il'ina, D. V. Korchagina, K. P. Volcho, N. F. Salakhutdinov, and G. A. Tolstikov, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 46 (**2010**) p. 1002.
- [5] I. V. Il'ina, K. P. Volcho, and N. F. Salakhutdinov, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 44 (**2008**) p. 1.
- [6] N. F. Salakhutdinov, V.A. Barkhash, *Russian Chemical Reviews*, 66 (**1997**) p. 343.
- [7] P.A. Robles-Dutenhefner, K.A. da Silva, M.R.H. Siddiqui, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 175 (**2001**) p. 33.

9. OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS MONOTERPÊNICOS CATALISADA POR NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM ÓXIDO DE MAGNÉSIO

9.1. Introdução

Alguns produtos da oxidação seletiva de álcoois, tais como os metil ésteres, tem utilização comercial ao serem empregados como solventes e agentes aromatizantes. A síntese desses compostos consiste normalmente em procedimentos de duas etapas separadas que inclui a oxidação dos álcoois aos ácidos carboxílicos correspondentes e futura esterificação desses últimos. Poucos catalisadores capazes de promover a direta transformação dos álcoois em metil ésteres utilizando oxigênio molecular como oxidante final foram reportados [1-7]. Em trabalhos anteriores, encontrou-se que nanopartículas (NPs) de ouro suportadas em sílica hexagonal mesoporosa se mostraram eficientes no processo one-pot de esterificação oxidativa do álcool benzílico [7]. Entretanto, o sistema só é ativo na presença de base (carbonato de potássio), da mesma forma que a maioria dos sistemas catalíticos de ouro relatados para essa esterificação oxidativa citada anteriormente. Um dos poucos exemplos encontrados que realiza essa esterificação oxidativa sem a utilização de base como co-catalisador envolve a utilização de NPs de ouro suportadas em uma estrutura nanocristalina de β -Ga₂O₃ [5]. Nesse caso, foi sugerido que Au/ β -Ga₂O₃ age como catalisador bifuncional devido ao aumento da acidez de Lewis na superfície do suporte.

No presente trabalho, foi preparado o material contendo NPs de ouro suportadas em óxido de magnésio sendo que a propriedade desse material foi testada na oxidação aeróbia de vários álcoois.

9.2. Resultados e discussão

Em todos os experimentos as NPs de ouro foram utilizadas como catalisador sem qualquer tipo de co-catalisador ou aditivos. A oxidação aeróbia do álcool benzílico (**1a**) utilizando Au/MgO como catalisador resultou em dois produtos principais: benzaldeído (**1b**) e benzoato de metila (**1c**) (Figura 9.1).

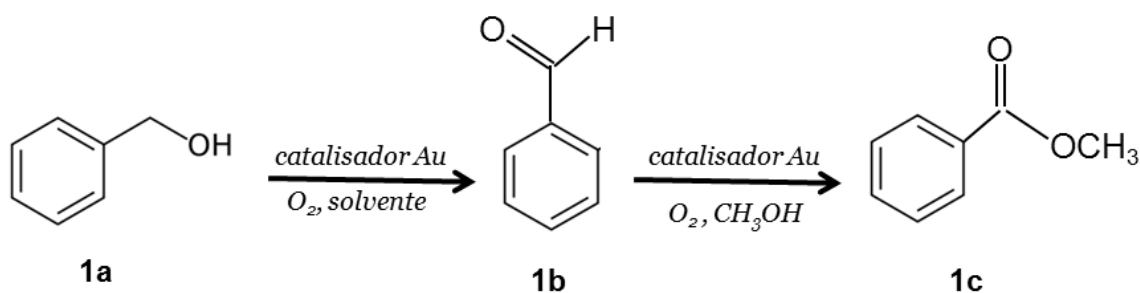


Figura 9.1. Oxidação do álcool benzílico (**1a**) em benzaldeído (**1b**) e benzoato de metila (**1c**).

Os resultados estão detalhados na Tabela 9.1 (página 127). Nela pode-se observar uma elevada atividade do catalisador Au/MgO na esterificação oxidativa do álcool benzílico. Entretanto, sem a presença do catalisador ou utilizando-se apenas o suporte MgO a conversão desse substrato foi desprezível (esses resultados não são mostrados na referida tabela).

A seletividade combinada para os produtos **1b** e **1c** foi de 90-100% em todos os experimentos, com apenas, em alguns casos, pequenas quantidades de ácido benzoico e benzoato de benzila. Benzoato de metila e benzoato de benzila são formalmente os produtos da esterificação do ácido benzoico em metanol e álcool benzílico, respectivamente. As quantidades dos produtos **1b** e **1c** dependem do tempo de reação, com o éster sendo o produto predominante no final da reação.

Tabela 9.1. Oxidação do álcool benzílico (**1a**) catalisada por Au/MgO em solução de metanol^a

Exp	Substrato (mmol)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade dos produtos		TON ^b
					aldeído 1b	éster 1c	
1	0,4	100	3	100	8	92	7.084
			6	100	2	98	
2	1,2	110	6	98	31	64	19.415
			10	100	12	83	
3	1,2	120	1	64	57	42	21.595
			8	100	2	98	
4	2,5	110	1	38	67	27	32.494
			10	96	33	58	
5	2,5	100	1	16	58	28	23.843
			9	75	44	48	
6 ^c	2,5	100	1	40	45	46	38.751
			6	95	3	87	

^a Condições: catalisador 2,6% m/m Au/MgO (10 mg, ca. 0,6% m/m); metanol (2 mL); 10 atm (O₂). Conversão e seletividade foram determinadas por CG; n.d. – não determinado.

^b Turnover number (TON) (Número de Rotações) é calculado como a razão entre as quantidade de **1b** e **1c** formadas e a quantidade de Au na superfície, considerando que **1c** é formado de **1a** e **1b** e ambas as etapas são catalisadas por Au: $TON = [n(\mathbf{1b}) + 2n(\mathbf{1c})]/n(\text{Au})$, em que n representa a quantidade do composto em mols. A quantidade de Au na superfície corresponde a 8,5 % da massa total (cálculo se baseando que as partículas possuem diâmetro médio de 3,4 nm).

^c K₂CO₃ – 0,4 mmol.

As reações ocorrem com pequenas quantidades de catalisador (0,6% m/m), logo, o número de rotação (TON – turnover number) chega a valores elevados (acima de 30.000, por exemplo) refletindo a estabilidade do material. O catalisador não se lixivia na mistura de reação e pode ser separado do sistema por simples filtração ou centrifugação. Essa característica mostra a vantagem tecnológica do processo.

A oxidação do álcool benzílico na presença de Au/MgO ocorre rapidamente a 100 °C resultando em uma conversão completa em 3 horas dando exclusivamente o éster metílico **1c** (92%) juntamente com o aldeído **1b** (8%, Tabela 9.1, exp. 1). Ao manter a

mistura sobre agitação por até 6 horas ocorre a completa conversão do aldeído **1b** no éster **1c**, chegando esse último produto a um rendimento praticamente quantitativo.

Para aumentar a eficiência do catalisador em termos de TON, a quantidade de substrato foi dobrada (Tabela 9.1, exp. 2 e 3, página 127). Nessas experiências, uma conversão quase que completa do substrato foi observada em 6 horas, entretanto, o benzaldeído **1b** representa 30% dos produtos em um dos casos. Aqui também, ao longo da reação, a maioria do aldeído foi convertida no éster metílico em um processo de duas etapas (Figura 9.1, página 126) envolvendo a oxidação do álcool a aldeído e posterior oxidação a éster.

Os resultados dos experimentos 2 e 3 (Tabela 9.1) mostram um TON próximo a 20.000 em relação à quantidade de ouro na superfície, isto é, a fração dos átomos de ouro que estão localizados sobre a superfície das partículas de ouro e estão, portanto, acessíveis para o substrato. O valor de Au na superfície (8,5% m/m) pode ser calculado com base no diâmetro médio das partículas (3,4 nm) determinado por Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM), levando em consideração que o material não contém quantidades apreciáveis de grãos menores do que 1 nm, informação obtida por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS).

O desempenho do material Au/MgO na esterificação oxidativa do álcool benzílico é compatível com o catalisador de ouro suportado em sílica mesoporosa modificada (Au/HMS) relatado na literatura [7]. Entretanto, no sistema Au/HMS é necessário a presença de base como co-catalisador (carbonato de potássio), pois na ausência de base a conversão do álcool não foi observada. A importante vantagem do catalisador Au/MgO é a possibilidade de não se adicionar base ao meio reacional. No experimento 4, que foi realizado nas mesmas condições usadas em trabalhos anteriores [7], entretanto, sem base,

a reação teve um TOF inicial igual a 155 min^{-1} e TON próximo de 32.000. Esse resultado comparado com a maioria da bibliografia [2,4-6] permite que se coloque o material Au/MgO como sendo o mais eficiente para a metoxilação oxidativa do álcool benzílico.

Embora a reação aconteça satisfatoriamente tendo Au/MgO como catalisador, a adição de K_2CO_3 (0,16 equiv.) aumenta a velocidade de ambas etapas da reação: a oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e sua posterior oxidação a éster (exp. 5 e 6, Tabela 9.1; Figura 9.2, Figura 9.3).

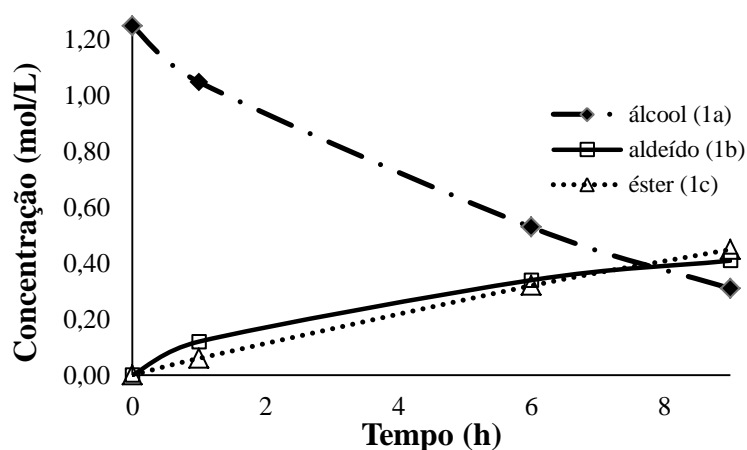


Figura 9.2. Variação das concentrações das espécies envolvidas na reação utilizando o catalisador Au/MgO sem base (exp. 5).

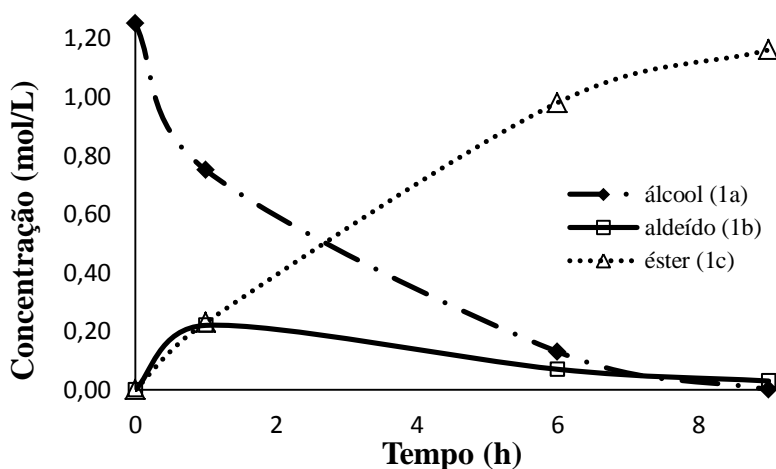


Figura 9.3. Variação das concentrações das espécies envolvidas na reação utilizando o catalisador Au/MgO e base (exp. 6).

É necessário destacar o fato de que a presença do material Au/MgO permite também que o álcool benzílico possa ser oxidado por oxigênio molecular sem a utilização de solventes (Tabela 9.2, exp. 1 e 2, página 131). Entretanto, uma elevada seletividade para o benzaldeído só acontece em baixas conversões do substrato. A diferença no balanço de massa desse sistema é que se deve levar em consideração a formação de oligômeros que não são detectados por CG.

O mecanismo proposto para a esterificação oxidativa de álcoois primários tem na primeira etapa a oxidação do álcool em aldeído seguido da reação de condensação entre o aldeído e o álcool formando um hemiacetal [3-5]. Em seguida ocorre a desidrogenação dando éster. A pequena quantidade de ácido benzoico detectada na reação pode ser resultado da interação do aldeído formado com traços de água presente no sistema ao invés de metanol.

A atividade do material Au/MgO foi testada também na oxidação aeróbia de uma gama de álcoois monoterpênicos primários e secundários, incluindo álcoois cíclicos estereamente impedidos. Em todos os experimentos, esse material foi aplicado como único catalisador e na ausência de base e co-catalisadores. Cetonas e aldeídos correspondentes foram detectados como produtos principais dessa reação (Figura 9.4, página 132). Todos os resultados são mostrados na Tabela 9.2 (página 131).

Tabela 9.2. Oxidação de álcoois catalisada por Au/MgO^a

Exp.	Substrato (mmol)	Solvente	Catalisador (mg)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Produto	Seletividade (%)	TON ^b
1 ^c	Álcool Benzílico (1a)	-	20	100	4	15	1b	100	12.262
2 ^c	Álcool Benzílico (1a)	-	20	120	4	44	1b	65	35.970
3 ^c	1-Fenilpropanol (2a)	-	10	120	8	30	2b	95	20.436
4	1-Fenilpropanol (2a)	metanol	10	130	2	97	2b	100	3.543
5 ^d	1-Fenilpropanol (2a)	metanol	10	110	2	73	2b	100	9.809
					8	90	2b	100	
6 ^d	1-Fenilpropanol (2a)	tolueno	10	110	2	40	2b	100	3.778
7	Nerol (3a)	metanol	10	80	8	50	3b	90	1.812
8	Nerol (3a)	tolueno	10	80	8	25	3b	85	900
9 ^d	Álcool perílico (4a)	metanol	20	110	7	90	4b	97	4.905
10 ^d	Isoborneol (5a)	metanol	40	110	10	98	5b	100	2.725
11	Carveol (6a)	metanol	20	120	8	86	6b	100	1.567
12	Carveol (6a)	tolueno	20	120	8	76	6b	100	1.362
13	Mentol (7a)	metanol	10	130	8	12	7b	100	408
14	Isopulegol (8a)	metanol	20	120	8	34	8b	80	613
15	Citronelol (9a)	metanol	20	120	8	20	9b	46	340

^a Condições: substrato (0,4 mmol), solvente (2 mL), 10 atm (O₂), catalisador 2.6 %m/m de Au. Conversão e seletividade foram determinadas por CG.

^b TON – quantidade de matéria do substrato convertido/quantidade de matéria de Au. TON foi calculado com relação a quantidade de Au na superfície que corresponde a 8,47 % da massa total (cálculo se leva em consideração que as partículas possuem diâmetro médio de 3,4 nm).

^c Substrato – 2 mL (18 mmol de 1a ou 15 mmol de 2a).

^d Substrato – 1,2 mmol.

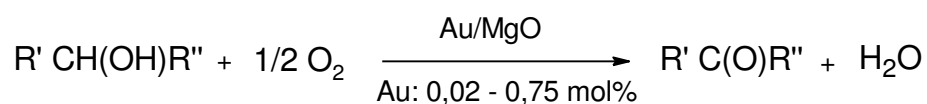


Figura 9.4. Oxidação de álcoois naturais aos aldeídos e cetonas correspondentes.

Um álcool benzílico secundário, 1-fenilpropanol (**2a**), pode ser oxidado por meio do Au/MgO dando a cetona correspondente **2b** (Figura 9.5) em um sistema sem solvente (Tabela 9.2, exp. 3) tão bem como em soluções de metanol e tolueno (Tabela 9.2, comparar com exp. 5 e 6). Esse comportamento foi posteriormente confirmado com estudo utilizando outros álcoois.

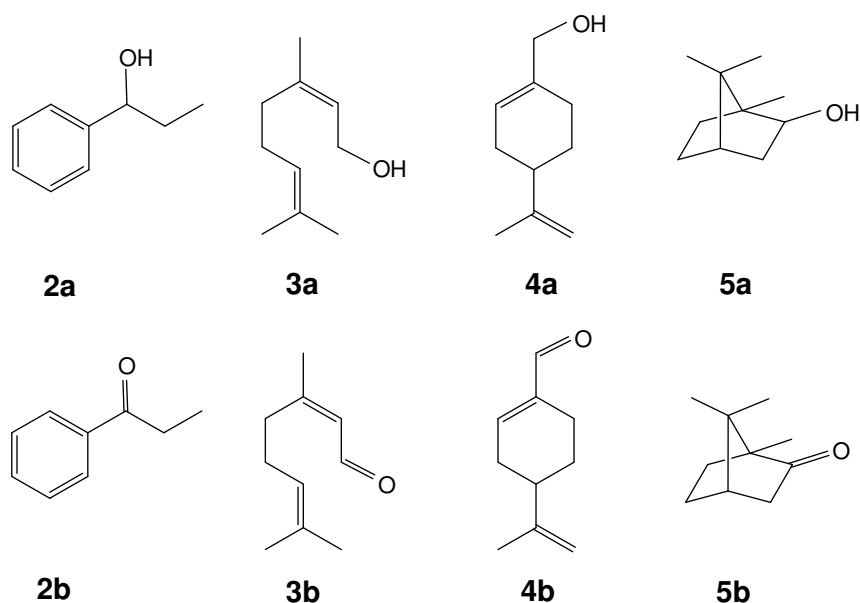


Figura 9.5. Substratos alcoólicos **2a-5a** e os produtos correspondentes **2b-5b**.

O sistema oxidante utilizando Au/MgO e oxigênio molecular foi estendido para classe dos álcoois terpênicos naturais a fim de estudar o efeito da reatividade com relação à estrutura do substrato e para sintetizar importantes compostos carbonílicos terpenóides para as indústrias de fragrância e farmacêutica. As condições de reação sofreram variações para cada

álcool com intuito de se obter melhores rendimentos aos aldeídos e cetonas correspondentes. Os resultados desses experimentos são apresentados na Tabela 9.2 (página 131).

Nerol (**3a**), um álcool primário monoterpênico alílico disponível em muitos óleos essenciais, foi oxidado utilizando o catalisador Au/MgO fornecendo o produto principal (Z)-citral (**3b**), um importante composto aromático com forte odor de limão (Tabela 9.2, exp. 7 e 8, Figura 9.5, página 132). Citral foi obtido com 90% de seletividade para 50% de conversão do nerol. A reação foi lenta utilizando tolueno como solvente, situação também observada com o 1-fenilpropanol (Tabela 9.2, comparar exp. 6 com 8).

A oxidação de outro álcool primário monoterpênico alílico, álcool perílico (**4a**), ocorreu com uma excelente seletividade para o aldeído perílico (**4b**) em rendimento quase quantitativo (Figura 9.5, Tabela 9.2, exp. 9). Aldeído perílico, um produto muito mais caro se comparado com o álcool de partida **4a**, é usado como aditivo alimentar, aromatizante e na perfumaria para adicionar um tom picante.

A oxidação do isoborneol (**5a**), um álcool com impedimento estéreo, sobre o material Au/MgO formou cânfora (**5b**) (Figura 9.5) quase que quantitativamente, um composto utilizado como analgésico, estimulante respiratório e agente antimicrobiano (Tabela 9.2, exp. 10).

O catalisador Au/MgO também é muito eficiente na oxidação da mistura cis/trans do carveol (**6a**) resultando em carvona (**6b**) com 100% de seletividade (Figura 9.6, página 134, Tabela 9.2, exp. 11 e 12). À semelhança do que foi observado em outros substratos, a reação é mais rápida em solução de metanol do que em tolueno. Assim, podemos concluir que metanol é um solvente melhor do que tolueno na oxidação de álcoois utilizando como catalisador Au/MgO. Carveol **6a** e álcool perílico **4a** são ambos álcoois alílicos com esqueleto para-mentênico; entretanto, carveol é um álcool secundário. Uma taxa de reação semelhante desse

substrato em comparação com álcool perílico foi conseguida com temperatura mais elevada e maior quantidade de catalisador, provavelmente, devido ao impedimento estérico ao grupo hidroxila.

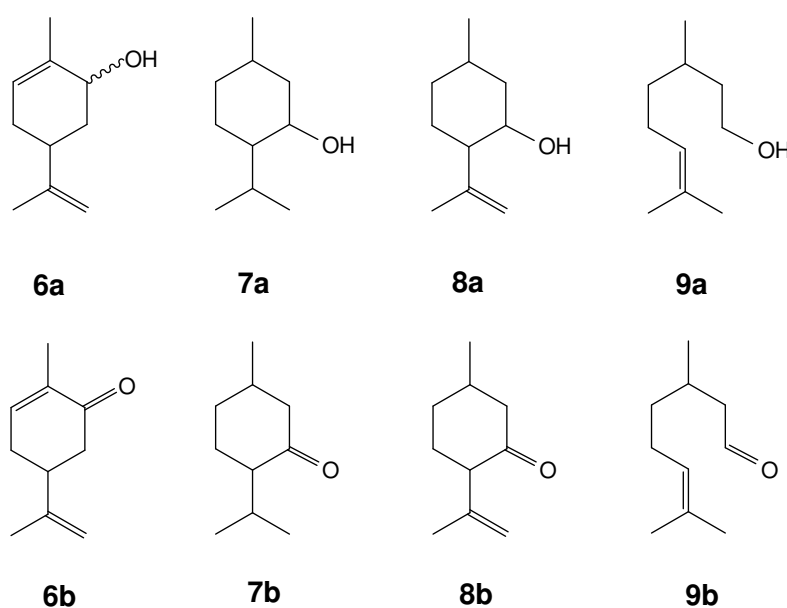


Figura 9.6. Substratos alcoólicos **6a-9a** e os produtos correspondentes **6b-9b**.

Os resultados obtidos para os substratos **3a**, **4a** e **6a** sugere que o catalisador Au/MgO promove transformações seletivas dos álcoois α,β -insaturados nos correspondentes aldeídos ou cetonas α,β -insaturadas sem a transferência intramolecular de hidrogênio ou isomerização.

Álcoois monoterpênicos não ativados, como mentol (**7a**), isopulegol (**8a**) e citronelol (**9a**) (Figura 9.6) são muito menos reativos para oxidação sob condições similares que os seus homólogos ativados, carveol e nerol. Embora as reações com **7a** e **8a** foram seletivas para as cetonas correspondentes (mentona **7b** e isopulegona **8b**), baixas conversões foram obtidas em condições relativamente drásticas (120-130 °C, 8 h, Tabela 9.2, exp. 13-15, página 131).

9.3. Conclusão

As NPs de ouro suportadas em óxido de magnésio (Au/MgO) se mostraram um eficiente catalisador heterogêneo na oxidação em fase líquida de uma grande variedade de álcoois utilizando oxigênio molecular como oxidante final, além da ausência de qualquer co-catalisador ou aditivo. Esse catalisador também se mostrou bastante eficiente, seletivo e estável na esterificação oxidativa one-pot do álcool benzílico à benzoato de metila sem a presença de base. A oxidação de vários álcoois monoterpênicos de origem natural na presença de Au/MgO resultou em terpenóides carbonílicos, muito útil nas indústrias de fragrância e farmacêutica, em bons a excelentes rendimentos.

9.4. Referências

- [1] S.K. Klitgaard, A.T. DeLa Riva, S. Helveg, R.M. Werchmeister, C.H. Christensen, *Catalysis Letters*, 126 (2008) p. 213.
- [2] T. Hayashi, T. Inagaki, N. Itayama, H. Baba, *Catalysis Today*, 117 (2006) p. 210.
- [3] I.S. Nielsen, E. Taarning, K. Egeblad, R. Madsen, C.H. Christensen, *Catalysis Letters*, 116 (2007) p. 35.
- [4] E. Taarning, A. T. Madsen, J.M. Marchetti, K. Egeblad, C.H. Christensen, *Green Chemistry*, 10 (2008) p. 408.
- [5] F.Z. Su, J. Ni, H. Sun, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Chemistry - A European Journal*, 14 (2008) p. 7131.
- [6] H. Miyamura, T. Yasukawa, S. Kobayashi, *Green Chemistry*, 12 (2010) p. 776.
- [7] L.A. Parreira, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, T.A. Zepeda, I. Tuzovskaya, M.H. Farías, E.V. Gusevskaya, *Applied Catalysis A: General*, 397 (2011) p. 145.

CONCLUSÃO GERAL

CONCLUSÃO GERAL

Nessa tese demonstrou-se que os óxidos metálicos Nb_2O_5 , Cr_2O_3 e o óxido misto Zn-Cr (1:6), são catalisadores heterogêneos altamente ativos e recicláveis na condensação de Prins que proporcionam uma via limpa e com elevado rendimento para a síntese do Nopol pela condensação do β -pineno com paraformaldeído. Uma combinação adequada de propriedades ácido-base do óxido de Zn-Cr foi responsável pela sua eficiência catalítica. Os resultados obtidos mostram que os óxidos metálicos são catalisadores promissores para a condensação Prins de matéria-prima bio-renovável.

O heteropoliácido ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) suportado em sílica e o correspondente sal ácido CsPW são materiais eficientes, ambientalmente corretos e versáteis quando utilizados como catalisadores na isomerização em fase líquida do óxido de limoneno. A reação pode acontecer em condições ambientes com pequenas quantidades de catalisador, formando diidrocarvona como produto principal. Elevados rendimentos dessa fragrância com elevado valor de mercado foram obtidos por meio da escolha apropriada do solvente, cuja polaridade e basicidade tiveram influência na velocidade e na seletividade da reação. Esse método catalítico simples representa uma rota economicamente atrativa para produção de compostos de grande interesse industrial a partir de substratos renováveis facilmente encontrados em óleos essenciais.

O HPW suportado em sílica e o CsPW também tiveram desempenhos satisfatórios na cicloadição de crotonaldeído e monoterpenos em fase líquida. A reação fornece o produto de cicloadição oxabicyclo[3,3,1]noneno como sendo o produto principal com elevados rendimentos para todos os monoterpenos estudados, ou seja, limoneno, α -pineno e β -pineno. Ela ocorre em condições suaves, com quantidades baixas de catalisador, sem lixiviação de

HPA para a fase líquida e representa uma rota sintética atraente para produtos policíclicos fragrantes potencialmente valiosos.

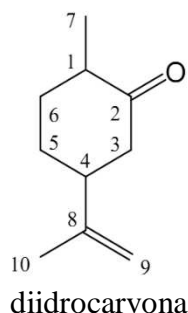
Na última parte do trabalho foi observado que as NPs de ouro suportadas em óxido de magnésio (Au/MgO) possuem características catalíticas interessantes na oxidação em fase líquida de uma grande variedade de álcoois utilizando oxigênio molecular como oxidante final, além da ausência de qualquer co-catalisador ou aditivo. Esse catalisador sólido também se mostrou bastante eficiente, seletivo e estável na esterificação oxidativa one-pot do álcool benzílico à benzoato de metila sem a presença de base. A oxidação de vários álcoois monoterpênicos de origem natural na presença de Au/MgO resultou em terpenóides carbonílicos, muito útil nas indústrias de fragrância e farmacêutica, em bons a excelentes rendimentos.

ANEXOS

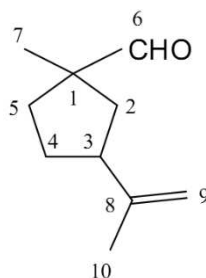
ANEXO I: DADOS ESPECTROSCÓPICOS DE ALGUNS PRODUTOS OBTIDOS

Temperatura de análise 25 °C.

Dados das análises de CG_MS e RMN para o p-menta-8-en-2-ona (trans ou cis) (**2b**) (diidrocarvona): MS (m/z/rel.int.): 152/30 [M^+]; 137/20 [$M^+ - CH_3$]; 110/20; 109/30; 95/95; 82/50; 81/35; 69/40; 68/55; 67/100; 55/32. 1H RMN, δ_H : 1,09 (d, 3H, $^3J=7.2$ Hz, C^7H_3); 1,55–1,65 (m, 1H, C^6HH); 1,80–1,90 (m, 3H, C^5H_2 , C^6HH); 1,74 (s, 3H, $C^{10}H_3$); 2,35–2,45 (m, 1H, C^3HH); 2,50–2,55 (m, 1H, C^3HH); 2,55–2,65 (m, 1H, C^4H); 4,69 (br. s, 1H, C^9HH); 4,83 (br. s, 1H, C^9HH). ^{13}C RMN, δ_C : 15,61 (C^7), 21,61 (C^{10}), 26,38 (C^5), 30,65 (C^6), 43,94 (C^4), 44,16 (C^3), 44,65 (C^1), 111,57 (C^9), 146,89 (C^8), 212,03 (C^2).

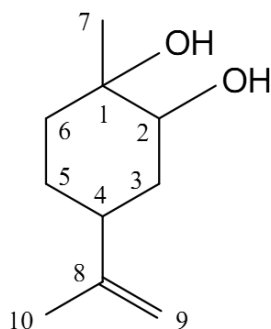


Dados das análises de CG_MS e RMN para o 1-metil-3-isopropenil-ciclopentil-1-carboxaldeído (**3**): MS (m/z/rel.int.): 152/15 [M^+]; 137/75 [$M^+ - CH_3$]; 123/32; 119/16; 109/38; 95/29; 93/40; 91/19; 82/45; 81/100; 79/40; 71/35; 69/24; 67/75; 55/60; 53/27. 1H RMN, δ_H : 1,11 (s, 3H, C^7H_3); 1,15–1,25 (m, 1H, C^2HH); 1,20–1,25 (m, 1H, C^4HH); 1,30–1,40 (m, 1H, C^5HH); 1,65 (s, 3H, $C^{10}H_3$); 1,70–1,80 (m, 1H, C^4HH); 1,90–2,00 (m, 1H, C^5HH); 2,10–2,20 (m, 1H, C^2HH); 2,30–2,40 (m, 1H, C^3H); 4,63 (br. s, 1H, C^9HH); 4,64 (br. s, 1H, C^9HH), 9,43 (s, 1H, C^6H). ^{13}C RMN, δ_C : 20,17 (C^7), 21,11 (C^{10}), 29,50 (C^4), 32,19 (C^5), 38,70 (C^2), 45,95 (C^3), 52,24 (C^1), 107,81 (C^9), 146,32 (C^8), 203,51 (C^6).



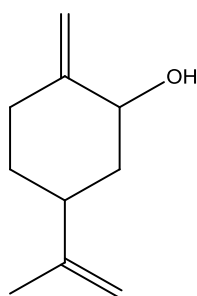
1-metil-3-isopropenil-ciclopentil-1-carboxaldeído

Dados das análises de CG_MS e RMN para o p-menta-8-en-1,2-diol (cis) (**4**) (limoneno 1,2-diol, cis): MS (m/z/rel.int.): 170/1 [M^+]; 152/22 [$M^+ - H_2O$], 137/28 [$M^+ - H_2O - CH_3$]; 109/36; 108/50; 93/33; 82/32; 71/100; 73/39; 72/56; 58/28; 55/27. 1H RMN, δ_H : 1,27 (s, 3H, C^7H_3); 1,45–1,60 (m, 3H, C^5H_2 , C^6HH); 1,60–1,70 (m, 1H, C^3HH); 1,70–1,80 (m, 1H, C^6HH); 1,74 (s, 3H, $C^{10}H_3$); 1,85–1,90 (m, 1H, C^3HH); 2,20–2,30 (m, 1H; C^4H); 3,69 (br. s, 1H, C^2H); 4,70 (br. s, 2H, C^9H_2). ^{13}C RMN, δ_C : 21,05 (C^{10}), 26,10 (C^5), 26,39 (C^7), 34,01 (C^6), 34,46 (C^3), 37,43 (C^4), 71,42 (C^1), 73,76 (C^2), 108,96 (C^9), 149,21 (C^8).



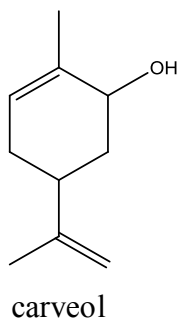
limoneno 1,2-diol

Dados da análise de CG_MS para o p-menta-1(7),8-dien-2-ol (**5**) (exo-carveol): MS (m/z/rel.int.): 152/5 [M^+]; 134/25 [$M^+ - H_2O$], 119/55, 109/100, 105/25, 95/46, 93/50, 91/58, 84/30, 83/35, 81/40, 79/55, 77/25, 69/65, 67/70, 55/75.

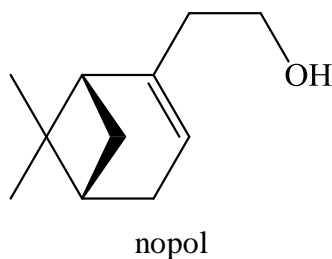


exocarveol

Dados espectroscópicos para o carveol (**6**): MS (m/z /rel.int.): 152/6 [M^+], 109/100, 95/30, 91/32, 84/59, 83/30, 69/28, 67/40, 55/30. Para RMN consultar [1].



Dados espectroscópicos para o nopol: MS (70 eV, EI): m/z 206 (M^+ , 0.5%), 136 (50%), 121 (18%), 93 (100%), 92 (40%), 91 (20%), 77 (15%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ_{H} : 1,20–1,30 (1H, m, C^5HH), 1,23 (s, 3H) e 1,32 (s, 3H) (C^{10}H_3 e C^9H_3), 1,47 (1H, br.s, C^4H), 1,66 (3H, d, $^3J=6,8$ Hz, C^{14}H_3), 1,69 (3H, s, C^7H_3), 1,94 (1H, br.s, C^6H), 2,05 (1H, br.d, $^2J=18,8$ Hz, C^3HH), 2,18 (1H, br.d, $^2J=12,4$ Hz, C^5HH), 2,34 (1H, br.d, $^2J=18,8$ Hz, C^3HH), 4,22 (1H, br.d, $^3J=6,6$ Hz, C^{11}H), 5,42 (1H, dd, $^3J=6,6$ Hz, $^3J=15,6$ Hz, C^{12}H), 5,51 (1H, br.s, C^2H), 5,60–5,70 (1H, m, C^{13}H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ_{C} : 17,57 (C^{14}), 23,63 (C^9), 24,94 (C^{10}), 27,23 (C^5), 27,48 (C^3), 28,53 (C^7), 34,01 (C^4), 40,10 (C^6), 74,42 (C^{11}), 74,91 (C^8), 123,36 (C^2), 125,16 (C^{13}), 132,50 (C^{12}), 133,37 (C^1).



Referência

[1] K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov and E. V. Gusevskaya, *Applied Catalysis A: General*, 294 (2005) p. 106.

ANEXO II: PUBLICAÇÕES

Os resultados apresentados nessa tese foram publicados nos seguintes artigos científicos e congressos:

Artigos aceitos para publicação:

[1] SMOLENTSEVA, E., **COSTA, VINÍCIUS V.**, Cotta, Rafaela F., SIMAKOVA, O., BELOSHAPKIN, S., GUSEVSKAIA, E. V., SIMAKOV, A. Aerobic oxidative esterification of benzyl alcohol and acetaldehyde over gold supported on nanostructured ceria-alumina mixed oxides. *ChemCatChem.*, **2015**.

Artigos completos publicados em periódicos:

[1] Estrada, Miguel; **Costa, Vinícius V.**; Beloshapkin, Sergey; Fuentes, Sergio; Stoyanov, Evgenii; Gusevskaya, Elena V.; Simakov, Andrey. Aerobic oxidation of benzyl alcohol in methanol solutions over Au nanoparticles: Mg(OH)₂ vs MgO as the support. *Applied Catalysis. A*, 473 (**2014**) 96.

[2] **Costa, Vinícius V.**; Bayahia, Hossein; Kozhevnikova, Elena F.; Gusevskaya, Elena V.; Kozhevnikov, Ivan V. Highly Active and Recyclable Metal Oxide Catalysts for the Prins Condensation of Biorenewable Feedstocks. *ChemCatChem.*, 6 (**2014**) 2134.

[3] **Costa, Vinícius V.**; da Silva Rocha, Kelly A.; Mesquita, Rafaela A.; Kozhevnikova, Elena F.; Kozhevnikov, Ivan V.; Gusevskaya, Elena V. Heteropoly Acid Catalysts for the Synthesis of Fragrance Compounds from Biorenewables: Cycloaddition of Crotonaldehyde to Limonene, α -Pinene, and β -Pinene. *ChemCatChem.*, 5 (**2013**) 3022.

[4] **Costa, Vinícius V.**, da Silva Rocha, Kelly A.; Kozhevnikov, Ivan V.; Gusevskaya, Elena V.; Kozhevnikova, Elena F. Heteropoly acid catalysts for the synthesis of fragrance compounds from biorenewables: isomerization of limonene oxide. *CATAL SCI TECHNOL.*, 3 (**2013**) 244.

[5] **Costa, Vinícius V.**; Estrada, Miguel; Demidova, Yulia; Prosvirin, Igor; Kriventsov, Vladimir; Cotta, Rafaela F.; Fuentes, Sergio; Simakov, Andrey; Gusevskaya, Elena V. Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions. *Journal of Catalysis*. 292 (**2012**) 148.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

[1] Costa, Vinícius V.; Nunes, Luiza S.; da Silva Rocha, Kelly A.; Kozhevnikov, Ivan V.; Gusevskaya, Elena V.; Kozhevnikova, Elena F. Heteropoliácido para síntese de compostos fragrantes a partir da biomassa: cicloadição de crotonaldeído a limoneno, alfa-pineno e beta-pineno, **17º Congresso Brasileiro de Catálise, 2013, Gramado.**

[2] **Costa, Vinícius V.**; Estrada, Miguel; Cotta, Rafaela F.; Fuentes, Sergio; Simakov, Andrey; Gusevskaya, Elena V. Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of renewable alcohols under base free conditions In: 15th International Congress on Catalysis, **15th International Congress on Catalysis, 2012, Munique.**

[3] Costa, Vinícius V.; da Silva Rocha, Kelly A.; de Sousa, Líniker F.; Robles-Dutenhefner, Patricia A.; Gusevskaia, E. V. Isomerization of a-pinene oxide over cerium and tin catalysts, **15th International Congress on Catalysis, 2012, Munique.**

[4] Costa, Vinícius V.; da Silva Rocha, Kelly A.; de Sousa, Líniker F.; Robles-Dutenhefner, Patricia A.; Gusevskaia, E. V.; da Silva, Anderson Gabriel Marques, Isomerização do óxido de a-pineno por catalisadores de cério e estanho: síntese seletiva do trans-carveol e trans-sobrerol, **16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.**

[5] Costa, Vinícius V.; da Silva Rocha, Kelly A.; Gusevskaia, E. V.; Isomerização do óxido de limoneno catalisada pelo heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$: síntese de importantes compostos para a indústria de química fina, **16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.**

Trabalhos publicados em anais de eventos

[1] Costa, Vinícius V.; Mesquita, Rafaela A., KozhevnikovI. V.Kozhevnikov, Esterificação do linalol catalisada por heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$: obtenção de produtos de química fina, **35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia.**

CrossMark
click for updatesCite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 43217

Heteropoly acid catalysts for the synthesis of fragrance compounds from bio-renewables: acetylation of nopol and terpenic alcohols†

Vinicius V. Costa,^a Kelly A. da Silva Rocha,^b Luiz C. A. Oliveira,^a Elena F. Kozhevnikova,^c Ivan V. Kozhevnikov^c and Elena V. Gusevskaya^{*a}

The cesium salt of tungstophosphoric heteropoly acid, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, is an active and environmentally friendly heterogeneous catalyst for the liquid-phase acetylation of nopol and several biomass-derived terpenic alcohols (*i.e.*, α -terpineol, nerol, geraniol, linalool, menthol, isoborneol, perillyl alcohol, carveol, isopulegol, carvacrol and nerolidol) with acetic anhydride. The resulting flavor and fragrance acetic esters, which are widely used in perfumery, household and food products, are obtained in good to excellent yields. The reactions occur at room temperature with low catalyst loadings without substantial catalyst leaching and can be performed with stoichiometric amounts of an acetylating agent in solvent free systems.

Received 25th January 2016

Accepted 23rd April 2016

DOI: 10.1039/c6ra02266a

www.rsc.org/advances

Introduction

Terpenic esters are widely used as ingredients and raw materials in the flavor and fragrance industries.^{1–4} Although many of these compounds are natural products found in essential oils of various plants, their high commercial demand often is not satisfied by natural sources. For this reason, various commercial terpenic esters are produced synthetically from more abundant natural precursors, *e.g.*, terpenic alcohols.⁴ Terpenic alcohols themselves have many direct industrial applications as fragrance and flavor ingredients; however, their esters often possess olfactory or other characteristics that are more important for practical purposes. For example, linalool and geraniol are among the most important components in flavor and fragrance industries. These monoterpenic alcohols are commonly used in non-food applications, whereas linalyl acetate and geranyl acetate are particularly appreciated as food additives due to low toxicity, high stability and special flavors.^{5,6}

Terpenic acetates can be produced by acid-catalyzed esterification of alcohols with acetic acid, alkyl acetates or acetic anhydride.⁴ A number of acidic catalysts, such as CoCl_2 ,⁷ zeolites,⁸ trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate,⁹ $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ (ref. 10) and NbCl_5 (ref. 11) have been reported for the acetylation of terpenic alcohols. A valuable alternative for these

reactions could be heteropoly acids (HPAs), which are well known as environmentally attractive acid catalysts for the synthesis of special chemicals.^{12–15} Due to their strong acidity, the HPAs of the Keggin series are usually more active than conventional acid catalysts, such as mineral acids and zeolites, and therefore can be used in low concentrations thus avoiding waste problems.

It is important for the development of heterogeneous processes in polar media, where HPAs are readily soluble, that HPAs can be substituted by their insoluble acidic salts. In particular, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ possessing strong Brønsted acidity, large surface area and high water tolerance has been widely used as a solid acid catalyst in various heterogeneous processes, including those in aqueous and other polar media.^{16–21} The use of water-soluble cobalt, aluminum or ammonium salts of HPAs as catalysts has been previously reported for the acetylation of monoterpenic alcohols such as menthol^{22–25} and geraniol.²⁶

Nopol acetate is also a fragrant and flavor compound with a fresh-fruity-woody odor widely used in cosmetics, shampoos, soaps, household and food products such as bakery, soft and alcoholic drinks, ice creams and candies. Nopol acetate is produced by the acetylation of nopol, which is synthesized by Prins condensation of paraformaldehyde with β -pinene, one of the most widespread terpenic hydrocarbons available from turpentine oils.^{4,27,28}

Within our program aimed at adding value to natural ingredients of essential oils, we report now the application of tungstophosphoric heteropoly acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) and its acidic Cs salt $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (CsPW) for the acetylation of nopol and a series of terpenic alcohols, *i.e.*, geraniol, nerol, perillyl alcohol, carveol, isopulegol, menthol, isoborneol,

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil. E-mail: elena@ufmg.br; Fax: +55 31 34095700

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brazil

^cDepartment of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6ra02266a

carvacrol, α -terpineol, linalool, and nerolidol. The acetates obtained in these reactions have many applications in cosmetics, perfumes and pharmaceutical formulations and also as food additives. To our knowledge, no attempt to use CsPW as the catalyst for the esterification of terpenic alcohols has been made so far.

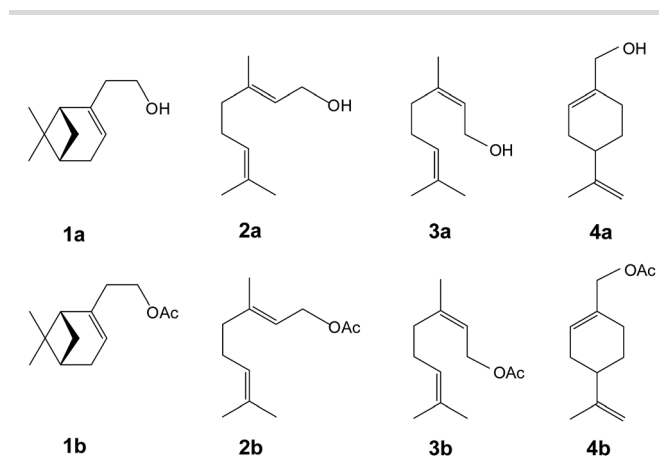
Results and discussion

The results on the acetylation of nopol (**1a**, Scheme 1) with acetic acid and acetic anhydride catalyzed by CsPW and HPW in various solvents are presented in Table 1. All the reactions were performed at room temperature under air. With CsPW in dichloroethane solution at an acetic acid/nopol molar ratio of 3 : 1, a 50% conversion of nopol was observed in 1 h with the formation of several unidentified products, but no trace of

nopol acetate (Table 1, run 1). The use of acetic anhydride as the acetylating agent was more efficient: the desired nopol acetate was obtained in 52% selectivity at a complete nopol conversion (Table 1, run 2). In addition, acetic anhydride can enhance the reaction by removing the by-product water: $\text{Ac}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HOAc}$. Attempts to improve the reaction selectivity by decreasing the CsPW catalyst amount gave no better results (Table 1, run 3). On the other hand, increasing the concentration of acetic anhydride allowed the efficient transformation of nopol to nopol acetate with 90% selectivity at a nearly complete nopol conversion (Table 1, run 4 *vs.* run 3). In a blank reaction without catalyst added, the conversion of nopol was negligible under similar conditions (Table 1, run 5).

Further study was directed to substitute dichloroethane for greener solvents. In the absence of acid catalysts, nopol was stable in acetic acid solutions, whereas both solid CsPW and dissolved HPW promoted a relatively fast nopol conversion (Table 1, runs 6–9). However, these reactions were unselective towards the desired nopol acetate. On the other hand, in neat acetic anhydride containing only 0.2 mol% of dissolved HPW or 0.6 mol% of solid CsPW, nopol was converted into nopol acetate in a virtually quantitative yield, with both reactions being complete within 15 min at room temperature (Table 1, runs 10 and 11). In the absence of the catalyst, only 9% of nopol was consumed in 1 h, and the selectivity to nopol acetate was only 25% (Table 1, run 12 *vs.* runs 10 and 11).

Although CsPW is insoluble in acetic acid and acetic anhydride, the possible contribution of homogeneous catalysis has been checked by special experiments: after run 11, the CsPW catalyst was removed by centrifugation, the solution was recharged with fresh substrate (0.75 mmol) and the reaction was allowed to proceed further. The results obtained were compatible with those of the blank reaction: 9% conversion of nopol in 1 h with 24% selectivity to nopol acetate (Table 1, run



Scheme 1 Structures of alcoholic substrates **1a**–**4a** and corresponding products **1b**–**4b**.

Table 1 Acetylation of nopol (**1a**) catalyzed by CsPW and HPW^a

Run	Solvent	Catalyst (μmol)	HOAc (mmol)	Ac_2O (mmol)	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity for 1b (%)	TON ^b
1	Dichloroethane	CsPW (9.0)	2.25	None	1.0	50	<1	42
2	Dichloroethane	CsPW (9.0)	None	2.25	1.0	100	52	83
3	Dichloroethane	CsPW (4.5)	None	2.25	1.0	100	51	170
4	Dichloroethane	CsPW (4.5)	None	6.00	1.5	95	90	160
5	Dichloroethane	None	None	2.25	1.5	2	—	—
6	Acetic acid	None	Solvent	None	4.0	5	—	—
7	Acetic acid	CsPW (3.0)	Solvent	None	4.0	72	8	180
8	Acetic acid	CsPW (9.0)	Solvent	None	4.0	100	6	83
9	Acetic acid	HPW (1.5)	Solvent	None	1.0	86	—	430
10	Acetic anhydride	HPW (1.5)	None	Solvent	0.25	100	100	500
11	Acetic anhydride	CsPW (4.5)	None	Solvent	0.25	100	100	170
12	Acetic anhydride	None	None	Solvent	1.0	9	25	—
13 ^c	Acetic anhydride	Supernatant	None	Solvent	1.0	9	27	—
14	Acetic acid	CsPW (4.5)	Solvent	4.00	1.5	95	60	160
15	Acetic acid	CsPW (4.5)	Solvent	6.00	1.5	100	100	170
16 ^d	Acetic acid	CsPW (4.5)	Solvent	6.00	4.0	90	94	700

^a Conditions: nopol (0.15 M; 0.75 mmol), solvent (5 mL), room temperature; conversion and selectivity were determined by GC. ^b TON in moles of nopol converted per mole of CsPW or HPW. ^c After run 11, the catalyst was removed, the solution was recharged with fresh substrate (0.75 mmol) and the reaction was allowed to proceed further. ^d Nopol-3.5 mmol (0.7 M).

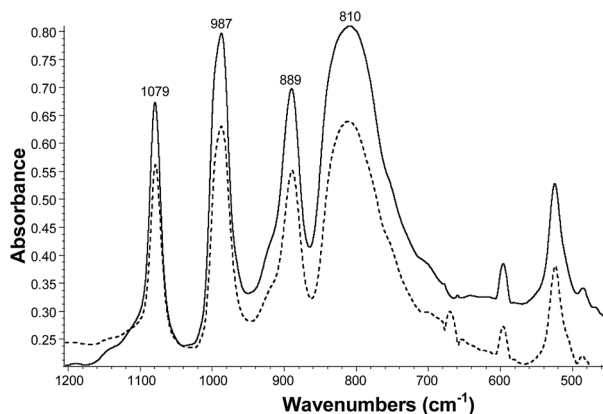


Fig. 1 FTIR spectra of the CsPW catalyst: fresh (solid line) and spent (dash).

13 vs. run 12). Moreover, the UV spectrum of the supernatant (Fig. S1†) obtained by the centrifugation of CsPW from the CsPW/Ac₂O mixture similar to that used in run 11 exhibited a weak absorption band near 285 nm characteristic of the Keggin-type PW₁₂O₄₀³⁻ ions,¹⁷ which corresponded to less than 2% leaching of CsPW. The results show that the reaction occurs essentially by heterogeneous catalysis, and homogeneous catalysis does not play significant role in our system. The characterization of fresh *versus* spent catalysts did not reveal any significant change in the catalyst texture, nor did it show any structural alteration of CsPW, as expected for such mild reaction conditions. Both fresh and spent CsPW catalyst samples exhibited the well-known FTIR spectrum with strong bands of stretching vibrations at 1079 (P–O), 987 (terminal W=O group), 889 and 810 cm^{−1} (edge- and corner-sharing W–O–W groups) characteristic of the Keggin structure²⁹ (Fig. 1).

The process can also be performed in solutions of acetic acid, which is cheaper than acetic anhydride; however, the presence of acetic anhydride in over-stoichiometric amounts with respect to nopol was required to ensure high selectivity for nopyl acetate (Table 1, runs 14–16). Thus, in run 16 with 1.7

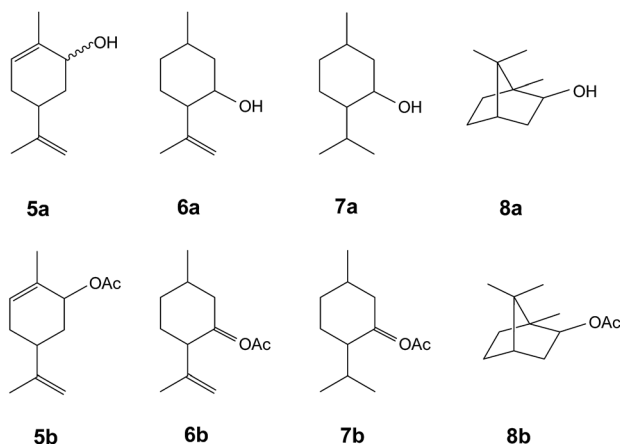
equivalent of acetic anhydride, the reaction reached 90% conversion in 4 h to give nopyl acetate in 94% selectivity. These results correspond to a turnover number (TON) of 700 per mol of the total amount of CsPW. Considering that a part of acid sites may be located in the bulk of the CsPW phase and hence not accessible to the substrate the real efficiency of the surface active sites could be even higher. The density of surface proton sites in CsPW can be estimated from the cross-sectional area of the PW₁₂O₄₀³⁻ anion (144 Å²) and the surface area of CsPW (111 m² g^{−1}, Experimental section).³⁰ This gives a proton site density of 6.5×10^{-5} mol (H⁺) per g (CsPW) or 0.21 mol (H⁺) per mol (CsPW) and a TON value of 3300 per surface proton site of CsPW.

In further studies, we applied this procedure for the acetylation of natural terpenic alcohols aiming to obtain terpenic acetates, valuable ingredients in the flavor and fragrance industry. The structures of substrates and the corresponding acetates are presented in Schemes 1–3. The reactions were performed at room temperature in acetic anhydride with 0.2–0.6 mol% of solid CsPW as the catalyst. With most alcohols, the reaction conditions were varied to achieve better yields of esters. The results are presented in Table 2.

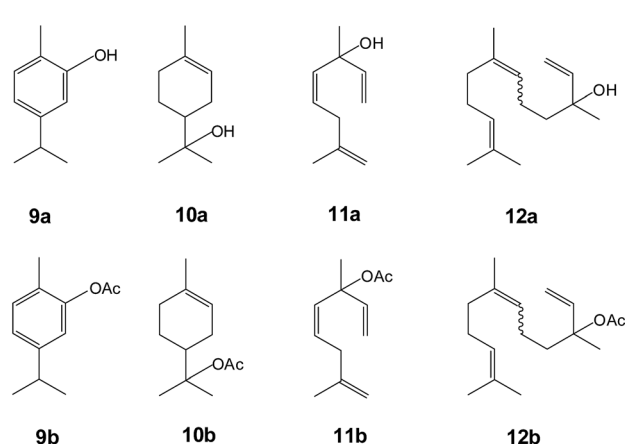
Geraniol (2a) and nerol (3a), monoterpenic primary allylic alcohols available from many essential oils such as geranium, neroli and rose oils, were rapidly and almost quantitatively transformed into the corresponding acetates (Table 2, runs 1 and 2). Geranyl acetate (2b) and neryl acetate (3b) are important aroma compounds with sweet fruity-flowery odors widely used in perfumery, cosmetics and food industry.^{4,6}

The acetylation of another monoterpenic primary allylic alcohol, perillyl alcohol (4a), also occurred smoothly to give perillyl acetate (4b) in excellent yields. Perillyl acetate is a fragrant compound with a spicy herbal odor suggestive of spearmint used in perfume and flavor compositions, *e.g.*, in spice and condiment flavor blends³¹ (Table 2, runs 3 and 4).

Monoterpenic secondary alcohols carveol (5a), isopulegol (6a) and menthol (7a), all natural compounds having a *p*-menthane skeleton, can be found in various essential oils like peppermint and cornmint oils.^{3,4} Isopulegol and menthol are



Scheme 2 Structures of alcoholic substrates 5a–8a and corresponding products 5b–8b.



Scheme 3 Structures of alcoholic substrates 9a–12a and corresponding products 9b–12b.

Table 2 Acetylation of terpenic alcohols with Ac₂O catalyzed by CsPW^a

Run	Substrate	Substrate (mmol)	Time (h)	Conversion (%)	Product	Selectivity (%)	TON ^b
1	Geraniol (2a)	0.75	0.5	91	2b	100	
			1.0	100		100	170
2	Nerol (3a)	0.75	0.5	100	3b	98	170
3	Perillyl alcohol (4a)	0.75	0.25	100	4b	100	170
4	Perillyl alcohol (4a)	2.25	0.5	100	4b	100	500
5	Carveol (5a)	2.25	0.5	90	5b	100	
			1.0	100		100	500
6	Isopulegol (6a)	2.25	0.5	35	6b	100	
			4.0	100		100	500
7	Menthol (7a)	2.25	0.5	100	7b	100	500
8	Isoborneol (8a)	2.25	0.5	100	8b	100	500
9	Carvacrol (9a)	2.25	0.5	100	9b	100	500
10	α -Terpineol (10a)	0.75	0.5	100	10b	90	170
11 ^c	Linalool (11a)	0.75	0.5	60	11b	56	
			5.0	90		57	295
12	Nerolidol (12a)	2.25	0.5	24	12b	60	300
			4.0	60		65	

^a Conditions: CsPW (4.5 μ mol), acetic anhydride (5 mL), room temperature; conversion and selectivity were determined by GC. ^b TON in moles of nopol converted per mole of CsPW. ^c CsPW-2.3 μ mol, among the products were detected **10b** (10%) and **2b** (4%).

produced industrially on a large scale from myrcene or thymol.⁴ The acetylation of these alcohols with acetic anhydride in the presence of only 0.2 mol% of CsPW resulted in the corresponding acetates in practically quantitative yields (Table 2, runs 5–7). Acetates **5b**, **6b** and **7b** are also fragrant compounds with many applications in household perfumery and essential oil compositions; menthyl acetate, in particular, is used in peppermint flavours.⁴

Isobornyl acetate (**8b**) was obtained in a virtually quantitative yield from isoborneol (**8a**), also a secondary monoterpene alcohol (Table 2, run 8). Most of the reactions presented in Table 2 show high TONs (up to 500) illustrating high stability of the CsPW catalyst. Isobornyl acetate has a pleasant, pine-needle odor and is largely used for perfuming soaps, bath products and air fresheners.⁴ It is noteworthy that no trace of borneol acetate, the *endo*-isomer of **8b**, was observed, which indicates high reaction stereoselectivity.

Our procedure was also successfully applied to tertiary terpenic alcohols. Carvacrol (**9a**) and α -terpineol (**10a**), natural monoterpene alcohols with a *p*-menthane skeleton, rapidly reacted with acetic anhydride in the presence of CsPW to give

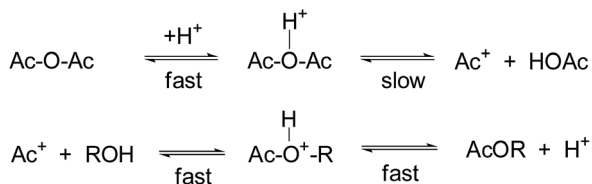
the corresponding acetates with excellent selectivities (Table 2, runs 9 and 10). α -Terpenyl acetate **10b** is largely used in perfumery for lavender and bergamot compositions due to its fresh specific odor, stability and low price.⁴

The esterification of tertiary allylic alcohols, linalool (**11a**) and nerolidol (**12a**), was more difficult due to their isomerization under the reaction conditions (Table 2, runs 11 and 12). Linalool is found in the essential oils of several plants, such as Brazilian rosewood and Chinese Ho leaf oils, and also produced industrially from α -pinene. Linalool is a key building block for the synthesis of various vitamins and fragrances, in particular, linalyl acetate, which is extensively used in food applications, differently from linalool itself.⁵ Nerolidol is also available from essential oils of various plants and flowers, which may contain up to 50–90% of this sesquiterpenoid with a delicate sweet floral and woody odor. The use of nerolidol can be significantly extended by its esterification. The reactions of linalool and nerolidol with acetic anhydride in the presence of CsPW presented in Table 2 (runs 11 and 12) gave acetates **11b** and **12b** with nearly 60% selectivities; however, the reaction conditions have not been fully optimized yet. Several isomeric acetates,

Table 3 Acetylation of terpenic alcohols with Ac₂O catalyzed by CsPW^a

Run	Substrate	Substrate (mmol)	Ac ₂ O (mmol)	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity for ester (%)
1	Nopol (1a)	10	10	1.0	100	100 (1b)
2	Geraniol (2a)	10	10	1.5	100	96 (2b)
3	Carvacrol (9a)	10	10	1.0	100	100 (9b)
4	α -Terpineol (10a)	10	10	1.5	98	90 (10b)
5	Menthol (7a)	10	50	1.0	100	100 (7b)
6	Isoborneol (8a)	10	50	1.5	100	100 (8b)

^a Catalyst: CsPW (10 μ mol), room temperature; conversion and selectivity were determined by GC.



Scheme 4 Mechanistic scheme of the acetylation of alcohols with acetic anhydride.

such as α -terpenyl acetate **10b** and geranyl acetate **2b** in the case of linalool, were also detected in significant amounts.

The acetylation of alcohols can also be performed under solvent-free conditions using near-stoichiometric amounts of acetic anhydride and only 0.1 mol% of CsPW catalyst with excellent yields of desired acetates. Representative examples are shown in Table 3. The reactions of nopol, geraniol, carvacrol and α -terpineol proceeded selectively with 1 equivalent of acetic anhydride and were complete at room temperature in 1–1.5 h (runs 1–4). In the case of menthol and isoborneol, larger amounts of acetic anhydride (5 equivalents) were required to dissolve the alcohols, which are solid under ambient conditions, to give menthyl and isobornyl acetate in excellent yields (runs 5 and 6).

The mechanism of acid-catalyzed alcohol acetylation with acetic anhydride can be represented by Scheme 4.³² It involves protonation of acetic anhydride followed by formation of the acetyl cation, which attacks an alcohol molecule to give the ester after proton elimination. Acetic acid present in the system may also act as an acetylating agent, but appears to be much less efficient than the acetic anhydride (Table 1).

Conclusion

Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀, easily prepared from the commercial tungstophosphoric heteropoly acid, is a highly active and environmentally friendly heterogeneous catalyst for the liquid-phase acetylation of nopol and several renewable biomass-based terpenic alcohols with acetic anhydride. In most cases, the acetylations are not complicated by oligomerization and isomerization, as often happens with terpenic compounds under acidic conditions. These reactions occur at room temperature with low catalyst loadings and can be performed solvent-free with stoichiometric amounts of acetic anhydride providing excellent yields of flavor and fragrance acetic acid esters, which have many applications in cosmetic, perfume, pharmaceutical, household and food products.

Experimental section

All chemicals were purchased from commercial sources and used as received, unless otherwise stated. α -Terpineol, nerol, geraniol, linalool, menthol, isoborneol, perillyl alcohol, carveol, isopulegol, carvacrol and nerolidol from Aldrich were used as the substrates. H₃PW₁₂O₄₀·20H₂O hydrate was from Aldrich; the amount of crystallization water was determined by thermogravimetric analysis (TGA).

³¹P MAS NMR spectra of H₃PW₁₂O₄₀ and Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ were collected at room temperature and 4 kHz spinning rate on a Bruker Avance DSX 400 NMR spectrometer using 85% H₃PO₄ as an external reference. Both compounds exhibited a single line at *ca.* −15 ppm characteristic of Keggin structure.²⁹ Powder X-ray diffraction (XRD) was performed on a Rigaku Geigerflex-3034 diffractometer with CuK α radiation. The textural characteristics were determined from nitrogen physisorption measured on a Micromeritics ASAP 2010 instrument at 77 K. Fourier transform infrared (FTIR) spectra of catalysts were recorded on a Nicolet Nexus FTIR spectrometer with a resolution of 4 cm^{−1} using powdered catalyst mixtures with KBr. TGA was carried out on a Perkin Elmer TGA 7 instrument. Tungsten and phosphorus content was measured by inductively coupled plasma (ICP atomic emission spectroscopy) on a Spectro Ciros CCD spectrometer. The characterization data for HPW and CsPW are presented in ESI (Fig. S2–S5†). These are in agreement with the literature data,¹² thus confirming the identity of the HPW and CsPW catalyst samples used. UV spectra were recorded on a UV-VIS spectrophotometer Shimadzu UV-2600.

The acidic heteropoly salt CsPW was prepared according to the method described previously³³ by adding dropwise the required amount of the aqueous solution of cesium carbonate (0.47 M) to the aqueous solution of HPW (0.75 M) with stirring at room temperature. The precipitate obtained was aged in an aqueous mixture for 48 h at room temperature and dried in a rotary evaporator at 45 °C/3 kPa and after that in an oven at 150 °C/0.1 kPa for 1.5 h. CsPW had a surface area of 111 m² g^{−1}, pore volume of 0.07 cm³ g^{−1}, and pore diameter of 24 Å. The acid strength of CsPW was characterized calorimetrically using ammonia and pyridine adsorption; its proton sites were found somewhat weaker than those in the bulk HPW but stronger than in zeolites.²⁹

The reactions were carried out in a 10 mL glass reactor equipped with a magnetic stirrer and a condenser. In a typical run, a mixture (3.0–5.0 mL) of the substrate (0.75–10.0 mmol), dodecane or undecane (0.5–1.0 mmol GC internal standards) and the catalyst (HPW (5 mg, 1.5 μ mol) or CsPW (10–30 mg, 3.0–10.0 μ mol)), acetic anhydride or acetic acid and a solvent (if any) was intensely stirred under air at room temperature. The reactions were followed by gas chromatography (GC) using a Shimadzu 17 instrument fitted with a Carbowax 20 M capillary column and a flame ionization detector. After an appropriate reaction time, the stirring was stopped and after quick catalyst settling down aliquots were taken and analyzed by GC. The mass balance and the product selectivity and yield were determined using dodecane or undecane as internal standards. Any difference in the mass balance was attributed to the formation of oligomers, which were unobservable by GC. The products were identified by GC-MS by comparison with authentic compounds. Mass spectra were obtained on a Shimadzu QP2010-PLUS instrument operating at 70 eV.

In order to control catalyst leaching and the possibility of a homogeneous reaction, the CsPW catalyst was removed from the reaction mixture by centrifugation then a fresh portion of substrate was added to the supernatant and the reaction was allowed to proceed.

Acknowledgements

Financial support and scholarships from CNPq, CAPES, FAPESP, MIG, and INCT-Catálise (Brazil) are acknowledged.

References

- 1 W. E. Erman, *Chemistry of Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1985.
- 2 C. Sell in *The Chemistry of Fragrances: from Perfumer to Consumer*, ed. C. Sell, RSC Publishing, Dorset, UK, 2nd edn, 2006, vol. 2, pp. 52–88.
- 3 E. Breitmaier, *Terpenes. Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- 4 H. Surburg and J. Panten, *Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, Properties and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- 5 Á. Martín, V. Silva, L. Pérez, J. García-Serna and M. J. Cocero, *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30**, 726–731.
- 6 J. Xiong, Y. Huang, H. Zhang and L. Hou, *Food Sci. Technol. Res.*, 2014, **20**, 207–216.
- 7 J. Iqbal and R. R. Srivastava, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 2001–2007.
- 8 R. Ballini, G. Bosica, S. Carloni, L. Ciaralli, R. Maggi and G. Sartori, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 6049–6052.
- 9 P. A. Procopiou, S. P. D. Baugh, S. S. Flack and G. G. A. Inglis, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 2342–2347.
- 10 R. Dalpozzo, A. De Nino, L. Maiuolo, A. Procopio, M. Nardi, G. Bartoli and R. Romeo, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 5621–5624.
- 11 J. S. Yadav, A. V. Narsaiah, B. V. S. Reddy, A. K. Basak and K. Nagaiah, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, **230**, 107–111.
- 12 I. V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley, Chichester, 2002, vol. 2.
- 13 T. Okuhara, N. Mizuno and M. Misono, *Appl. Catal., A*, 2001, **222**, 63–77.
- 14 E. V. Gusevskaya, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 1506–1515.
- 15 G. Sartori and R. Maggi, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 1077–1104.
- 16 T. Okuhara, M. Kimura, T. Kawai, Z. Xu and T. Nakato, *Catal. Today*, 1998, **45**, 73–77.
- 17 T. Okuhara, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3641–3666.
- 18 J. Zhang, X. Liu, M. N. Hedhili, Y. Zhu and Y. Han, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1294–1298.
- 19 V. V. Costa, K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. F. Kozhevnikova and E. V. Gusevskaya, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 244–250.
- 20 V. V. Costa, K. A. da Silva Rocha, R. A. Mesquita, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov and E. V. Gusevskaya, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 1884–1890.
- 21 A. L. P. de Meireles, M. dos Santos Costa, K. A. da Silva Rocha, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov and E. V. Gusevskaya, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 2706–2711.
- 22 M. H. Habibi, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani and B. Yadollahi, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 8333–8337.
- 23 M. H. Habibi, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani and B. Yadollahi, *Monatsh. Chem.*, 2002, **133**, 323–327.
- 24 H. Firouzabadi, N. Iranpoor, F. Nowrouzi and K. Amani, *Chem. Commun.*, 2003, 764–765.
- 25 V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, B. Yadollahi and L. Alipanah, *Monatsh. Chem.*, 2004, **135**, 1257–1263.
- 26 J. R. Satam and R. V. Jayaram, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 2365–2370.
- 27 P. Gallezot, *Green Chem.*, 2007, **9**, 95–302.
- 28 M. Opanasenko, A. Dhakshinamoorthy, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, H. Garcia and J. Cejka, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 865–871.
- 29 A. M. Alsalme, P. V. Wiper, Y. Z. Khimyak, E. F. Kozhevnikova and I. V. Kozhevnikov, *J. Catal.*, 2010, **276**, 181–189.
- 30 W. Alharbi, E. F. Kozhevnikova and I. V. Kozhevnikov, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 7186–7193.
- 31 M. Štekrová, I. Paterová-Dudková, E. Vyskočilová-Leitmannová and L. Červený, *Res. Chem. Intermed.*, 2012, **38**, 2075–2084.
- 32 C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Bell, London, 2nd edn, 1969.
- 33 Y. Izumi, M. Ono, M. Kitagawa, M. Yoshida and K. Urabe, *Microporous Mater.*, 1995, **5**, 255–262.

WILEY-VCH



**Chemistry
Europe**

European Chemical
Societies Publishing

Take Advantage and Publish Open Access



By publishing your paper open access, you'll be making it immediately freely available to anyone everywhere in the world.

That's maximum access and visibility worldwide with the same rigor of peer review you would expect from any high-quality journal.

Submit your paper today.



www.chemistry-europe.org

Heteropoly Acid Catalysts for the Synthesis of Fragrance Compounds from Biorenewables: Cycloaddition of Crotonaldehyde to Limonene, α -Pinene, and β -Pinene

Vinícius V. Costa,^[a] Kelly A. da Silva Rocha,^[b] Rafaela A. Mesquita,^[a] Elena F. Kozhevnikova,^[c] Ivan V. Kozhevnikov,^[c] and Elena V. Gusevskaya^{*[a]}

The interaction of widespread monoterpenes limonene, α -pinene, and β -pinene with crotonaldehyde using silica-supported tungstophosphoric heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$ and its acidic cesium salt $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ as solid acid catalysts in dichloroethane solutions results in cycloaddition, which gives the same fragrant oxabicyclo[3.3.1]nonene product in a high

yield. The product is likely to be formed through an α -terpenyl carbenium ion intermediate, which is generated from monoterpene protonation and undergoes nucleophilic attack by crotonaldehyde. Both $H_3PW_{12}O_{40}$ and $Cs_{0.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ are efficient and truly heterogeneous cycloaddition catalysts.

Introduction

Terpenes are an important biomass-based renewable feedstock for flavor and fragrance industries.^[1,2] Various terpenic fragrance compounds are commercially produced through acid-catalyzed transformations of more abundant terpenoids. In these processes, mineral acids are often used as homogeneous catalysts that cause serious technological and environmental problems. The development of solid acid catalysts for the reactions involving terpenic compounds is an important goal for the valorization of original essential oils.

Limonene, α -pinene, and β -pinene are among the most widespread monoterpene hydrocarbons. Limonene is available as a byproduct of the orange juice industry, whereas α - and β -pinene are constituents of turpentine oils obtained from coniferous trees. For several years, we have been interested in various catalytic transformations of these natural compounds, such as oxidation, hydroformylation, alkoxycarbonylation, and a wide range of acid-catalyzed reactions.

Heteropoly acids (HPAs) of the Keggin series, for example, $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW), have been widely recognized as effective acid catalysts for the green synthesis of fine and specialty chemicals.^[3,4] Their strong Brønsted acidity usually renders HPAs higher activity compared to conventional acid catalysts,

such as mineral acids, zeolites, and ion-exchange resins. HPAs are less corrosive than mineral acids and do not promote undesirable side reactions. HPAs are insoluble in nonpolar solvents and can be used in such media as truly heterogeneous catalysts. In contrast, in polar media, in which HPAs are highly soluble, their insoluble acidic salts with large monovalent cations can be an attractive option for heterogeneous catalysis.^[5–7] The cesium salt $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (CsPW), which has strong Brønsted acid sites and a large surface area ($100\text{--}150\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), has been used in many liquid-phase organic reactions as an efficient solid acid catalyst.^[8–12]

We have previously used HPA catalysts for various liquid-phase reactions of terpenic compounds, such as isomerization,^[12–16] hydration, and esterification.^[17–20] Acid-catalyzed reactions between terpenic alkenes and aldehydes also represent an interesting route to obtain valuable oxygen-containing products, for example, O-heterocyclic compounds.^[21–23] With the aim of adding value to natural ingredients of renewable essential oils, we now investigate the application of silica-supported HPW and CsPW for the cycloaddition reactions of monoterpenes with crotonaldehyde. To our knowledge, no attempt to use HPA catalysts for these reactions has been made so far.

Results and Discussion

Reaction of crotonaldehyde with limonene

Representative results for the reaction of limonene (**1**) with crotonaldehyde (**4**) in the presence of HPW and CsPW catalysts in dichloroethane are summarized in Tables 1 and 2. Only one product was found, and its selectivity strongly depended on the reaction conditions and the catalyst used. The product was separated by using column chromatography and identified as bicyclic ether **5** (Scheme 1). It could be due to the result of cycloaddition of crotonaldehyde to limonene, with two new

[a] V. V. Costa, R. A. Mesquita, Prof. E. V. Gusevskaya
Departamento de Química
Universidade Federal de Minas Gerais
31270-901, Belo Horizonte, MG (Brazil)
Fax: (+55) 31-34095700
E-mail: elena@ufmg.br

[b] Dr. K. A. da Silva Rocha
Departamento de Química
Universidade Federal de Ouro Preto
35400-000, Ouro Preto, MG (Brazil)

[c] Dr. E. F. Kozhevnikova, Prof. I. V. Kozhevnikov
Department of Chemistry
University of Liverpool
Liverpool L69 7ZD (UK)

Table 1. Cycloaddition of crotonaldehyde (**4**) to limonene (**1**) catalyzed by 20%HPW/SiO₂.^[a]

Run	4	HPW/ SiO ₂ [mmol]	HPW [mg]	T [°C]	t [h]	Conversion of 1 [%]	Selectivity toward 5 [%]	TON ^[b]	TOF ^[c] [h ⁻¹]
1		1.5	50	35	10	90	78	257	128
2		1.5	75	5.25	35	5	92	45	137
3		3.0	10	0.70	50	5	68	92	774
					10	76	93	965	
4 ^[d]		3.0	15	1.05	50	10	92	84	762
5		3.0	30	2.10	50	5	94	86	n.d.
6		1.5	30	2.10	50	5	92	70	n.d.
7		3.0	10	0.70	60	5	90	90	1571
					10	91	87	1242	
8		3.0	15	1.05	60	2	90	76	857
9		4.5	15	1.05	60	5	87	828	1523

[a] 1.0 mmol of limonene, 1,2-dichloroethane as a solvent, 3.0 mL of total volume. Conversion and selectivity were determined from GC analysis. HPW = H₃PW₁₂O₄₀; [b] TON (turnover number) in moles of limonene converted per mole of HPW in the catalyst; [c] Initial turnover frequency (TOF); [d] After run 4, the catalyst was removed, fresh limonene (1.0 mmol) added, and the reaction allowed to proceed; no further conversion observed thereupon.

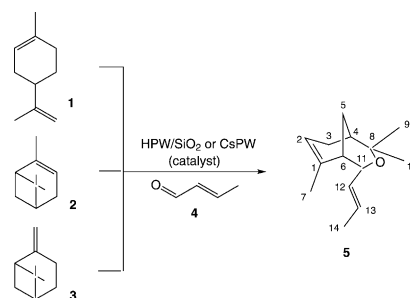
Table 2. Cycloaddition of crotonaldehyde to limonene (**1**) catalyzed by CsPW.^[a]

Run	CsPW [mg]	CsPW [μmol]	T [°C]	Conversion of 1 [%]	Selectivity toward 5 [%]	TON ^[b]	TOF ^[c] [h ⁻¹]
1	10	3.0	50	52	90	173	67
2	15	4.5	50	73	93	161	62
3 ^[d]	30	9.0	50	92	94	102	67
4	10	3.0	60	64	90	213	120
5	10	3.0	70	83	86	280	175
6	15	4.5	60	85	85	188	120
7 ^[e]	30	9.0	70	95	90	106	200

[a] 1.0 mmol of limonene, 3.0 mmol of crotonaldehyde, 1,2-dichloroethane as a solvent, 3.0 mL of total volume, 10 h of reaction time. Conversion and selectivity were determined from GC analysis; [b] TON (turnover number) in moles of limonene converted per mole of CsPW; [c] Initial turnover frequency (TOF); [d] After run 3, the catalyst was removed, fresh limonene (1.0 mmol) added, and the reaction allowed to proceed; no further conversion was observed thereupon; [e] 4.5 mmol of crotonaldehyde, 7 h of reaction time.

chemical bonds formed: one between the carbonyl carbon atom of the aldehyde and the endocyclic carbon atom of limonene and the other between the oxygen atom of the aldehyde and the secondary carbon atom of the limonene isopropyl group. The formation of **5** in a low yield upon interaction of crotonaldehyde with myrcene, limonene, β-pinene, and sabinene in the presence of large amounts of acidic clays (up to 10-fold weight excess of monoterpene) has previously been reported.^[22,24,25]

Product **5** is fragrant with sweet woody odor. It may be useful for synthetic fragrance formulations. Compounds containing a bicyclo[3.3.1]nonene moiety usually have amber woody odor and are used in various fragrance applications, for



Scheme 1. Acid-catalyzed reaction of limonene (**1**), α-pinene (**2**), and β-pinene (**3**) with crotonaldehyde (**4**).

example, in fine and functional perfumery.^[26] In addition, bicyclic ethers possessing oxabicyclo[3.3.1]nonene units have attracted interest as templates providing the selectivity toward estrogen receptor α and β agonists.^[23]

Our efforts were directed to achieve high selectivity toward ether **5** at high limonene conversions through the choice of the catalyst and reaction conditions and to perform the process under truly heterogeneous conditions in the absence of leaching of HPA from the catalyst. In the presence of only 1.6 wt % of 20%HPW/SiO₂ (relative to the whole reaction mixture), a 90% conversion of limonene was observed in 10 h at 35 °C (Table 1, run 1). Ether **5** was formed as the main product with a selectivity of approximately 80%. The difference in mass balance (determined by using undecane as an internal standard) was mainly due to limonene isomerization and probably oligomerization. With larger catalyst amounts, the reaction was less selective for **5** because of the significant isomerization of limonene into other *para*-mentenic terpenes, such as α-terpinene, γ-terpinene, and terpinolene (Table 1, run 2).

Several competing transformations of limonene can occur under the reaction conditions, and the balance between these pathways is delicate. To enhance the interaction of limonene with crotonaldehyde, we applied 3-fold molar excess of aldehyde, which gave 93% selectivity toward **5** (Table 1, run 3). High turnover number and turnover frequency per mole of HPW were achieved in this run (965 and 774 h⁻¹, respectively). However, the yield of **5** based on limonene was only 70% as the reaction became extremely slow after approximately 70% conversion. Further optimization of catalyst amount, reaction temperature, and aldehyde concentration enabled us to improve the yield of the desired product to approximately 80% (Table 1, runs 4, 5, and 7). Notably, unreacted crotonaldehyde can be recycled after the reaction.

Next, we tested CsPW as the catalyst for the reaction of limonene with crotonaldehyde (Table 2). With CsPW, ether **5** was formed in an excellent selectivity of up to 94% even at high limonene conversions. Under optimized conditions, **5** could be obtained in approximately 90% GC yield based on limonene (Table 2, runs 3 and 7). Both CsPW and HPW/SiO₂ materials operated truly heterogeneously in this reaction without HPA leaching. Although both CsPW and HPW are insoluble in dichloroethane, the possibility of leaching and any contribution of homogeneous reactions were verified in special experi-

ments. After the reaction, the catalyst was separated through centrifugation and the filtrate was recharged with fresh limonene and enabled to react (Table 1, run 4, and Table 2, run 3). No further reaction was observed after the catalyst removal, which indicates the lack of significant HPA leaching in these reaction systems.

Reactions of crotonaldehyde with α -pinene and β -pinene

The results for the reactions of α - and β -pinene with crotonaldehyde in the presence of HPW and CsPW catalysts in dichloroethane solutions are summarized in Table 3. Bicyclic ether **5** was again the main product, along with isomeric monoterpenes, such as limonene, α -terpinene, γ -terpinene, and ter-

tion of its exocyclic double bond. Next, **B** undergoes a nucleophilic attack by crotonaldehyde to give the carbenium ion **C**. The intramolecular nucleophilic attack of the endocyclic double bond on the trivalent carbon atom leads to the formation of a new C–C bond to give the bicyclic product **5**. Alternatively, the carbenium ion **B** can lose proton, before interacting with aldehyde, to give terpinolene and then α -terpinene and γ -terpinene (not shown in Scheme 2), that is, to yield a mixture of isomers of the starting monoterpenes. In addition, both carbenium ions **A** and **B** can react with another alkene molecule present to give C_{20} carbenium ions, which leads to monoterpene oligomerization. A significant improvement in the selectivity toward **5** with an increase in the aldehyde concentration for all three substrates can be due to the efficient trapping of intermediate **B** by the nucleophilic crotonaldehyde, which prevents monoterpene isomerization and oligomerization.

Conclusions

Silica-supported tungstophosphoric heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$ and its acidic cesium salt $Cs_{0.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ are efficient, versatile, and environmentally benign solid acid catalysts for the cycloaddition of crotonaldehyde to monoterpene alkenes in the liquid phase. The reaction gives the same oxabicyclo[3.3.1]nonene cycloaddition product **5** in high yields for all the monoterpenes studied, that is, limonene, α -pinene, and β -pinene. It occurs under mild conditions at low catalyst loadings without heteropoly acid leaching into the liquid phase and represents an attractive

Table 3. Cycloaddition of crotonaldehyde to α -pinene (2) and β -pinene (3) catalyzed by 20%HPW/SiO ₂ and CsPW. ^[a]							
Run	Substrate	Catalyst [mg]	HPW or CsPW [μ mol]	T [h]	Conversion of 2 or 3 [%]	Selectivity toward 5 [%]	TON ^[b]
1	β -pinene	HPW/SiO ₂ (25)	1.8	1	100	83	555
2	α -pinene	HPW/SiO ₂ (25)	1.8	7	100	87	
				3	100	90	555
3	β -pinene	CsPW (30)	9.0	1	100	70	110
				3	100	80	
4	α -pinene	CsPW (30)	9.0	1	86	86	104
				3	94	85	

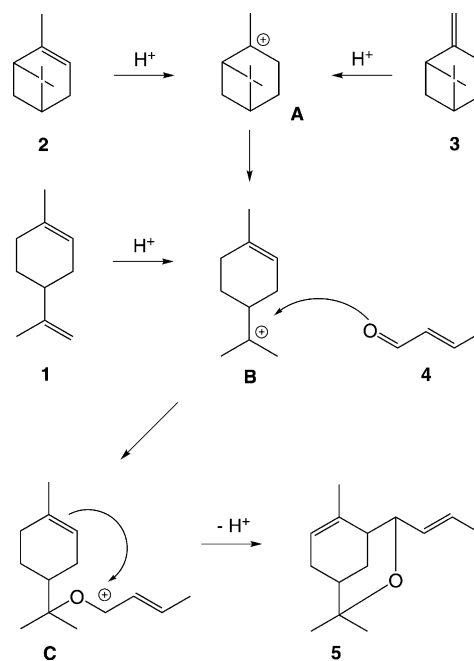
[a] 1.0 mmol of terpene, 4.5 mmol of crotonaldehyde, 1,2-dichloroethane as a solvent, 3.0 mL of total volume, 25 °C. Conversion and selectivity were determined from GC analysis; [b] TON (turnover number) in moles of terpene converted per mole of PW Keggin unit in the catalyst.

pinolene. Both α -pinene and β -pinene were consumed quickly under ambient conditions, with the selectivity toward **5** increasing slightly with the reaction time. The increase in selectivity was due to the conversion of pinene isomers to **5**. HPW/SiO₂ showed a higher selectivity than CsPW. With HPW/SiO₂, approximately 90% yield of **5** was obtained at room temperature (Table 3, runs 1 and 2).

Reaction mechanism

The acid-catalyzed reactions of limonene, α -pinene, and β -pinene with crotonaldehyde can be represented within the framework of a carbenium ion mechanism depicted in Scheme 2. In principle, the reaction of crotonaldehyde with limonene can be rationalized either as a nucleophilic attack of aldehyde on the limonene molecule protonated at the exocyclic double bond or as a nucleophilic attack of the endocyclic double bond of limonene on the protonated aldehyde.^[21] Given that all three monoterpenes yield the same final product, we propose that the first pathway is more likely, as shown in Scheme 2.

The protonation of α -pinene and β -pinene gives carbenium ion **A**, which isomerizes to the α -terpenyl carbenium ion (**B**).^[17] **B** can also form directly from limonene through the protona-



Scheme 2. Schematic representation of acid-catalyzed reactions of limonene (**1**), α -pinene (**2**), and β -pinene (**3**) with crotonaldehyde (**4**).

synthetic route to potentially valuable fragrant polycyclic products.

Experimental Section

Chemicals

All chemicals were purchased from commercial sources and used as received unless otherwise stated. *R*-(+)-Limonene (**1**), (–)- α -pinene (**2**), and (–)- β -pinene (**3**) from Aldrich were used as substrates. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and crotonaldehyde (**4**) were from Aldrich and Aerosil 300 silica from Degussa.

Characterization techniques

The ^{31}P MAS NMR spectra were recorded at RT and 4 kHz spinning rate on a Bruker Avance DSX-400 NMR spectrometer using 85% H_3PO_4 as a reference. Powder XRD of the catalysts was performed on a Rigaku Geigerflex 3034 diffractometer with CuK_α radiation. The textural characteristics were determined from N_2 physisorption measured on a Micromeritics ASAP 2010 instrument at 77 K. The W and P content in HPA catalysts was determined from inductively coupled plasma analysis performed on a SPECTRO CIROS CCD spectrometer.

Catalyst preparation and characterization

The HPW/SiO₂ catalyst (20 wt%) was prepared by impregnating Aerosil 300 ($S_{\text{BET}} = 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) with an aqueous HPW solution followed by calcination at 130 °C/0.2–0.3 Torr (39.99 Pa) for 1.5 h, as described elsewhere.^[27] The HPW content determined from inductively coupled plasma analysis was 20 wt%. The specific surface area determined by using the BET method was $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The average pore diameter and the single-point total pore volume were 144 Å and $0.53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively. The ^{31}P MAS NMR spectrum of the catalyst demonstrated only a single peak at approximately –15 ppm characteristic of HPW, which confirmed the integrity of the Keggin structure.^[28] From XRD, the catalyst included finely dispersed HPW on the silica surface, with a small amount of HPW crystalline phase also present.

The acidic heteropoly salt CsPW was prepared according to the literature method^[29] by adding dropwise the required amount of the aqueous solution of Cs_2CO_3 (0.47 M) to the aqueous solution of HPW (0.75 M) at RT under stirring. The precipitate obtained was aged in an aqueous mixture for 48 h at RT and dried in a rotary evaporator at 45 °C/3 kPa and then in an oven at 150 °C/0.1 kPa for 1.5 h. CsPW thus prepared had a surface area of $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pore volume $0.07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and pore diameter 24 Å. The acid strength of CsPW and silica-supported HPW was characterized calorimetrically by using ammonia and pyridine adsorption, as discussed previously.^[30,31]

Catalytic reactions

The reactions were performed in a 10 mL glass reactor equipped with a magnetic stirrer and a condenser. In a typical run, a mixture (total volume of 3.0 mL) of the substrate (1.0 mmol), crotonaldehyde (1.5–4.5 mmol), dodecane or undecane (0.5 mmol, GC internal standard), and the catalyst [HPW/SiO₂ (10–75 mg, 0.7–3.25 μmol of HPW) or CsPW (10–30 mg, 3.0–9.0 μmol)] in dichloroethane was stirred vigorously under air at a specified temperature (25–70 °C). Owing to the use of the condenser, the solvent evaporation was

negligible. The reactions were followed by GC performed with a Shimadzu 17A instrument fitted with a Carbowax 20M capillary column and a flame ionization detector. At indicated reaction times, stirring was stopped and, after the catalyst settled down, aliquots were taken and analyzed by using GC. The mass balance, product selectivity, and yield were determined with dodecane or undecane as an internal standard. Any difference in mass balance was attributed to the formation of oligomers, which were unobservable by using GC. Turnover frequencies were measured at low conversions (up to 20–40%) upon taking aliquots at short reaction times for GC analysis.

To control catalyst leaching and a homogeneous reaction, the catalyst was removed through centrifugation of the reaction mixture at the RT to avoid readsorption of active components onto silica and then the supernatant was added with a fresh portion of substrate, if necessary, and allowed to react. The absence of further reaction in such experiments indicated the absence of HPW leaching.

The oxabicyclo[3.3.1]nonene product **5** was separated by using column chromatography (silica gel 60) with mixtures of hexane and CH_2Cl_2 as eluents and identified by using GC–MS, ^1H NMR, and ^{13}C NMR analysis. The ^1H and ^{13}C NMR signals were assigned by using bidimensional techniques. The NMR spectra were recorded in CDCl_3 with a Bruker 400 MHz spectrometer using TMS as an internal standard. Mass spectra were obtained on a Shimadzu QP2010-PLUS instrument operating at 70 eV.

Compound **5**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.20\text{--}1.30$ (m, 1H; C^5HH), 1.23 (s, 3H; C^{10}H_3 or C^9H_3), 1.32 (s, 3H; C^{10}H_3 or C^9H_3), 1.47 (brs, 1H; C^4H), 1.66 (d, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H; C^{14}H_3), 1.69 (s, 3H; C^7H_3), 1.94 (brs, 1H; C^6H), 2.05 (brd, $^2J = 18.8 \text{ Hz}$, 1H; C^3HH), 2.18 (brd, $^2J = 12.4 \text{ Hz}$, 1H; C^5HH), 2.34 (brd, $^2J = 18.8 \text{ Hz}$, 1H; C^3HH), 4.22 (brd, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 1H; C^{11}H), 5.42 (dd, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, $^3J = 15.6 \text{ Hz}$, 1H; C^{12}H), 5.51 (brs, 1H; C^2H), 5.60–5.70 ppm (m, 1H; C^{13}H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 17.57$ (C^{14}), 23.63 (C^9), 24.94 (C^{10}), 27.23 (C^5), 27.48 (C^3), 28.53 (C^7), 34.01 (C^4), 40.10 (C^6), 74.42 (C^{11}), 74.91 (C^8), 123.36 (C^2), 125.16 (C^{13}), 132.50 (C^{12}), 133.37 ppm (C^1); MS (70 eV, EI): m/z (%): 206 (0.5) [M^+], 136 (50), 121 (18), 93 (100), 92 (40), 91 (20), 77 (15). Compound **5** has been described elsewhere.^[22]

Acknowledgements

Financial support and scholarships from CNPq, CAPES, FAPEMIG, and INCT-Catálise (Brazil) are acknowledged.

Keywords: aldehydes • cycloaddition • heterogeneous catalysis • heteropoly acid • monoterpenes

- [1] W. E. Erman, *Chemistry of Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [2] C. Sell in *The Chemistry of Fragrances: from Perfumer to Consumer*, Vol. 2, 2nd ed. (Ed.: C. Sell), RSC Publishing, Dorset, UK, 2006, pp. 52–88.
- [3] I. V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemicals, Catalysis by Polyoxometalates*, Vol. 2, Wiley, Chichester, 2002.
- [4] a) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Appl. Catal. A* 2001, 222, 63–77.
- [5] a) I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A* 2003, 256, 3–18; b) K. Tirumala, V. Rao, B. Haribabu, P. S. S. Prasad, N. Lingaiah, *ChemCatChem* 2012, 4, 1173–1178.
- [6] J. B. Moffat, *Metal-Oxygen Clusters. The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2001.

- [7] H. Niiyama, Y. Saito, S. Yoshida, E. Echigoya, *Nippon Kagaku Kaishi* **1982**, 4, 569–573.
- [8] J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.* **1989**, 52, 169–191.
- [9] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996**, 41, 113–252.
- [10] M. Misono, T. Okuhara, *Chemtech.* **1993**, 23, 23–29.
- [11] a) T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, M. Misono, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 90, 419–428; b) J. Zhang, X. Liu, M. N. Hedhili, Y. Zhu, Yu. Han, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1294–1298.
- [12] V. V. Costa, K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. F. Kozhevnikova, E. V. Gusevskaya, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 244–250.
- [13] K. A. da Silva Rocha, P. A. Robles-Dutenhefner, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* **2009**, 352, 188–192.
- [14] K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* **2005**, 294, 106–110.
- [15] K. A. da Silva Rocha, J. L. Hoehne, E. V. Gusevskaya, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6166–6172.
- [16] 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* **2007**, 317, 171–174.
- [17] P. A. Robles-Dutenhefner, K. A. da Silva, M. R. H. Siddiqui, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2001**, 175, 33–42.
- [18] K. A. da Silva, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2003**, 192, 129–134.
- [19] K. A. da Silva Rocha, N. V. S. Rodrigues, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* **2010**, 374, 87–94.
- [20] A. L. P. de Meireles, K. A. da Silva Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* **2011**, 409–410, 82–86.
- [21] N. F. Salakhutdinov, V. A. Barkhash, *Russ. Chem. Rev.* **1997**, 66, 343–362.
- [22] N. F. Salakhutdinov, K. P. Volcho, I. V. Il'ina, D. V. Korchagina, L. E. Tatarova, V. A. Barkhash, *Tetrahedron* **1998**, 54, 15619–15642.
- [23] L. G. Hamann, J. H. Meyer, D. A. Ruppert, K. B. Marschke, F. J. Lopez, E. A. Allegretto, D. S. Karanewsky, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 15, 1463–1466.
- [24] I. V. Il'ina, D. V. Korchagina, K. P. Volcho, N. F. Salakhutdinov, G. A. Tolstikov, *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, 46, 1002–1005.
- [25] I. V. Il'ina, K. P. Volcho, N. F. Salakhutdinov, *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, 44, 1–23.
- [26] T. Granier, A. Hanhart, J. A. Bajgrowicz (Givaudan SA), EP 1706366B1, **2008**.
- [27] I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, A. J. A. van der Weerd, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1997**, 120, 63–70.
- [28] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171–198.
- [29] Y. Izumi, M. Ono, M. Kitagawa, M. Yoshida, K. Urabe, *Microporous Mater.* **1995**, 5, 255–262.
- [30] E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *J. Catal.* **2004**, 224, 164–169.
- [31] A. M. Alsalme, P. V. Wiper, Y. Z. Khimyak, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *J. Catal.* **2010**, 276, 181–189.

Received: March 19, 2013

Published online on June 14, 2013