



Epoxidação do geraniol catalisada por heteropolissais de cério $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{MO}_{39}$ dopados com metais trivalentes ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ e In^{3+})

Pedro H S Andrade (PQ)^{1*}, Márcio J da Silva (PQ)¹, Ricardo Natalino (PQ)¹, David C Oliveira (G)¹, Luiza D Miranda (G)¹, Camila G Vieira (PQ)², Kelly A S Rocha (PQ)², Patrícia A Robles (PQ)³

1 Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, CEP: 36570-900, Brasil; andradephs6@gmail.com

2 Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, CEP: 35400-000, Brasil

3 Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, CEP: 31270-901, Brasil

RESUMO

Neste trabalho foi sintetizada uma série de sais hetepolioxometalatos de cério derivados do ácido fosmolíbídico dopados com metais trivalentes, cuja fórmula geral é $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{MO}_{39}$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ e In^{3+}). A atividade catalítica destes sais foi avaliada frente a reação de epoxidação do geraniol utilizando peróxido de hidrogênio. O catalisador contendo alumínio foi o mais ativo e seletivo para os produtos de epoxidação. Foram avaliados os principais parâmetros de reação, tais como a concentração de catalisador, temperatura e proporção molar substrato: oxidante. Também foram avaliados a recuperação e o reciclo do catalisador $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{AlO}_{39}$, no qual apresentou altas taxas de recuperação bem como a possibilidade de sucessivas reutilizações.

Palavras-chave: Sais fosfomolibdato de cério dopados com metais trivalentes, catálise heterogênea, álcoois terpênicos, epoxidação.

Introdução

Os álcoois terpênicos são compostos derivados da biomassa com grande interesse comercial. São matéria prima abundante sendo usados na síntese de moléculas com atividades biológicas (1) e produtos de maior valor agregado, necessários à indústria de química fina (1, 2). Particularmente, a epoxidação de álcoois terpênicos é uma importante via para a obtenção de produtos com vasta aplicação na produção de fragrâncias, resinas, fármacos, entre outras (2). Todavia, é desejável que seus processos de síntese empreguem oxidantes preferencialmente não poluentes e catalisadores reutilizáveis.

Neste sentido, os polioxometalatos (POMs) do tipo Keggin (HPAs), tem se destacado como catalisadores em várias transformações redox ou ácidas. Devido à sua composição, HPAs apresentam alta acidez de Brønsted e Lewis, sendo ácidos mais fortes que os ácidos minerais (3). Apesar de solúveis em solventes polares, podem ser facilmente modificados e convertidos em catalisadores heterogêneos (4).

Os POMs são catalisadores versáteis devido à fácil modificação de sua estrutura química que pode ser feita sem degradar o ânion de Keggin. Assim, obtém-se compostos com diferentes propriedades químicas como solubilidade, especificidade, propriedades redox e estabilidade química frente a meios reacionais com condições drásticas (5). Recentemente, o nosso grupo de catálise tem-se dedicado a avaliar diferentes catalisadores sais de heteropolíácidos (lacunares, dopados com metais, substituídos com metais) em diferentes reações de oxidação de olefinas, álcoois e aldeídos (3-6).

Nestete trabalho foi sintetizado uma série de sais polioxometalatos de cério dopados com metais trivalentes e suas atividades catalíticas foram avaliadas frente à reação de epoxidação do geraniol.

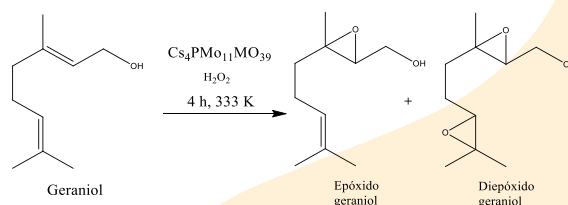
Experimental

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram sintetizados de acordo com procedimentos descritos na literatura (6).

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro tritubulado, acoplado a um condensador de refluxo sob uma chapa de aquecimento com agitação. Ao longo de cada reação, 4 alíquotas foram coletadas nos tempos de reação iguais a 1, 2, 3 e 4 horas. As alíquotas foram analisadas em cromatógrafo a gás, equipado com um detector de ionização por chama (GC-FID). Os produtos foram identificados por comparação com padrões de cromatografia autênticos e por espectrometria de massas (GC-MS).

Resultados e Discussão

Inicialmente, os sais de cério foram avaliados frente à reação de epoxidação do geraniol (esquema 1) com peróxido de hidrogênio. As condições de reação foram de acordo com a literatura. Previamente, nosso avaliou a atividade catalítica de heteropolissais de potássio não dopados e dopados em reações de epoxidação de terpenos, porém, com cátions divalentes (6, 7).



Esquema 1. Produtos esperadps na epoxidação do geraniol



Neste trabalho, todas as reações ocorreram via catálise heterogênea, devido à insolubilidade dos compostos polioxometalatos de cério na maioria dos solventes (Figura 1). Embora tenha sido utilizados um excesso de oxidante, na ausência de catalisador a reação atingiu uma baixa conversão.

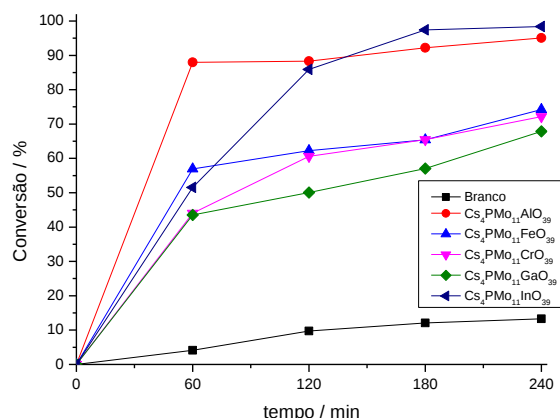


Figura 1. Curvas de conversão da reação de epoxidação do geraniol utilizando catalisadores heteropolissais de cério derivados do ácido fosfomolibdico dopados com metais trivalentes.

Condições reacionais: Geraniol (1 mmol), H_2O_2 (2 mmol), Catalisador (1 mol%), padrão interno (tolueno, 100 μ L), Acetonitrila (9,7 mL), tempo (4 h), temperatura (333 K).

Pode-se observar que as maiores conversões foram atingidas nas reações catalisadas por fosfomolibdatos de cério dopados com In^{3+} ou Al^{3+} . As seletividades para os produtos epóxido e diepóxido também foram superiores para os catalisadores contendo alumínio ou índio (Tabela 1).

Tabela 1. Seletividade dos produtos epóxidos e diepóxidos das reações catalisadas por sais POMs sintetizados.

Catalisador	Seletividade epóxido/ %	Seletividade diepóxido/%
$Cs_4PMo_{11}AlO_{39}$	51	24
$Cs_4PMo_{11}FeO_{39}$	31	6
$Cs_4PMo_{11}CrO_{39}$	5	0
$Cs_4PMo_{11}GaO_{39}$	15	4
$Cs_4PMo_{11}InO_{39}$	36	7

A ordem de reatividade para sais de cério como catalisadores tem sido comumente atribuída a fatores como força e quantidade de seus sítios ácidos, a área superficial e porosidade. A Tabela 2 mostra algumas destas propriedades. Segundo a literatura, polioxometalatos que apresentam potencial de eletrodo inicial superior a 100 mV possuem sítios ácidos muito fortes; entre 0 e 100 mV, é dito que seus sítios ácidos são fortes; menor que 0 mV, são considerados sítios fracos (9).

Tabela 2. Valores dos potenciais elétricos iniciais e áreas superficiais de todos os heteropolissais.

Catalisador	Potencial elétrico inicial/mV	Área superficial/ $m^2 \cdot g^{-1}$
$Cs_4PMo_{11}AlO_{39}$	80,6	8,0
$Cs_4PMo_{11}FeO_{39}$	111,9	4,0
$Cs_4PMo_{11}CrO_{39}$	42,6	17
$Cs_4PMo_{11}GaO_{39}$	-13,6	4,5
$Cs_4PMo_{11}InO_{39}$	105,6	8

As maiores reatividades dos catalisadores contendo In^{3+} e Al^{3+} se deram às forças de seus sítios ácidos. Embora fosse esperado que o heteropolissal de ferro apresentasse maior conversão, sua baixa área superficial demonstrou influência significativa na sua atividade. Corroborando com este resultado, o catalisador $Cs_4PMo_{11}CrO_{39}$ apresentou uma área superficial muito superior aos demais, porém seus sítios ácido não são igualmente fortes. Já o catalisador $Cs_4PMo_{11}GaO_{39}$, apresentou baixa acidez e área superficial e, portanto, a menor atividade catalítica entre os sais estudados.

Conclusões

Os sais de cério derivados do ácido fosfomolibdico dopados com metais trivalentes se mostraram uma alternativa promissora na reação de epoxidação do geraniol. Além dessas reações terem ocorrido via catálise heterogênea, ela utiliza peróxido de hidrogênio, que é um oxidante ambientalmente benigno por gerar água como subproduto. Os sais contendo Al^{3+} e In^{3+} apresentaram maiores conversões. Às suas maiores atividades catalíticas, foram atribuídas às maiores forças ácidas de seus sítios e às suas maiores áreas superficiais.

Agradecimentos

Esse estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Os autores também são gratos ao CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

Referências

- G. D. S. e Silva, J. N. de Jesus Marques, E. P. M. Linhares, C. M. Bonora, É. T. Costa, M. F. Saraiva, *Chemico-biological interactions*, **2022**, 362, 109994.
- V. Kozhevnikov, *Chem. Ver.*, **1998**, 98, 171-198
- C. B. Vilanculo, M. J. da Silva, *Mol. Catal.*, **2021**, 512, 111780.
- M. J. da Silva, C. A. J. Ribeiro, A. A. Rodrigues, T. A. Silva, *Catal. Lett.*, **2024**, 154, 3251-3263.
- M. J. da Silva, C. J. Ribeiro, C. B. Vilanculo, *Catal. Lett.*, **2023**, 153, 2045-2056
- M. J. Da Silva, P. H. S. Andrade, V. F. C. Sampaio, *Catal. Lett.*, **2021**, 151:2094-2106
- M. J. da Silva, C. A. J. Ribeiro, *Processes* **2024**, 12, 854.
- L. R. Pizzio, M. N. Blanco, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, 103, 40-47.