Efeito de Diferentes Catalisadores de Sais de Fe(II) e Fe(III) na Acetalização do *β*-Citronelal

Aldino Neto Venancio1, Marcio Jose da Silva1\*, Luciana Alves Parreira2, Kamille Azevedo Costa2, Gustavo de Souza Rodrigues2, Alice Jadjischi Bernardino2, Armanda Aparecida Júlio3, Luciano Menini3

1 Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil.

2 Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, Brasil.

*3 Laboratório de Fitoquímica e Catálise, Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Alegre, Brasil.*

\*E-mail: silvamj2003@ufv.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Os terpenos são compostos naturais encontrados nos óleos essenciais e tem sido usados na indústria como ingredientes de cosméticos, perfumes, fitossanitários e na síntese de fármacos. Embora sejam matéria prima abundante e de baixo preço, podem ser transformados em produtos de maior valor agregado por meio de transformações químicas. Particularmente, monoterpenos são olefinas que podem ser encontradas parcialmente oxidadas na forma de álcoois e aldeídos. As reações de acetalização podem ter aldeídos terpênicos como substratos, entretanto, os catalisadores tipicamente utilizados em tais reações são ácidos inorgânicos, os quais são normalmente corrosivos, de difícil manipulação e separação dos produtos no meio reacional. Além disso, devido a existências das duplas ligações tais catalisadores podem promover reações indesejáveis. Portanto, usar catalisadores alternativos como metais de transição nestas rações pode ser uma opção atrativa. Neste trabalho, o objetivo foi avaliar a eficiência de diferentes sais de Fe(II) e Fe(III) na acetalização do *β*-citronelal com álcoois. As reações mostraram que dentre os vários sais testados, o nitrato de Fe(III) forneceu exclusivamente o acetal do *β*-citronelal com conversões acima de 90 %. Além disso, o sulfato de Fe(III), embora tenha atingido menor desempenho, tem o benefício de ser insolúvel em reação, podendo ser potencialmente recuperado.

*Palavras-chave: Aldeídos, terpenos, metais de transição e catálise homogênea.*

ABSTRACT – Terpenes are natural compounds found in essential oils and have been used in industry as ingredients in cosmetics, perfumes, phytosanitary products, and in the synthesis of drugs. Although they are abundant and low-priced raw material, they can be transformed into higher value-added products through chemical transformations. Particularly, monoterpenes are olefins that can be found partially oxidized as alcohols and aldehydes. Acetalization reactions may have terpene aldehydes as substrates, however, the catalysts typically used in such reactions are inorganic acids, which are usually corrosive, difficult to manipulate and separate from products in the reaction medium. In addition, due to the existence of double bonds, such catalysts can promote undesirable reactions of substrate. Therefore, using alternative catalysts such as transition metal salts in these processes may be an attractive option. In this work, the objective was to evaluate the efficiency of different Fe(II) and Fe(III) salts in the acetalization of β-citronellal with alcohols. The reactions showed that among the various salts tested, Fe(III) nitrate provided exclusively the β-citronellal acetal with conversions greater than 90%. In addition, Fe(III) sulfate, although having lower performance, has the benefit of being insoluble in the reaction, potentially being recovered.

*Keywords: Aldehydes, terpenes, transition metals and homogeneous catalysis.*

## Introdução

Os terpenos são um grupo de moléculas encontradas nos óleos essenciais, sendo muito utilizados na indústria química como aromatizantes e componentes de cosméticos e fármacos. Existe uma grande diversidade de terpenos, e uma boa parte destas moléculas não possuem propriedades atrativas, sendo que uma das opções para contornar esse problema tem sido o uso de processos catalíticos para mudança na sua estrutura a fim de agregar novas funcionalidades (1,2).

Alguns terpenos pertencem aos grupos de aldeídos e álcoois. Dentre as reações que podem ser usadas para transformação destes substratos em materiais mais interessantes destacam-se as de acetalização. Geralmente essas reações são usadas para proteção de grupos carbonilas na síntese orgânica o que torna essas reações muito visadas. Já os acetais obtidos são produtos úteis para as indústrias de cosméticos e fragrâncias (3,4).

As reações de acetalização clássicas são catalisadas por ácidos de Brønsted líquidos, más esses ácidos são corrosivos, além de nem sempre seletivos. Além disso, nestes processos há problemas de separação do produto do meio reacional, além de condições energéticas desfavoráveis tais como a necessidade de altas temperaturas, e a impossibilidade de reuso (5,6).

Portanto, buscar catalisadores alternativos para reações de acetalização, especialmente de aldeídos terpênicos, pode contribuir para valorização destas matérias primas renováveis que são úteis para indústrias de química fina. Sais de Fe(III) já demonstraram ser ativos em reações de acetalização do glicerol, e também na esterificação de aldeídos, demostrando serem eles versáteis catalisadores (7-9). Dentro dessa perspectiva, este trabalho teve como objetivo avaliar a atividade de diferentes sais de Fe(II) e Fe(III) na acetalização do *β*-citronelal com álcoois.

## Experimental

*Reagentes*

Os reagentes usados, FeCl3∙6H2O, Fe(NO3)3∙9H2O, Fe2(SO4)3∙5H2O foram adquiridos comercialmente da marcas Neon. O FeCl2∙4H2O, FeSO4∙7H2O e (NH4)2Fe(SO4)2∙6H2O foram obtidos da marca analítica. O *β*-citronelal e o Fe(acac)3 foram adquiridos da Sigma Aldrich. O metanol foi adquirido também da Neon.

*Testes catalíticos*

Os testes catalíticos foram realizados em um balão de 25 mL. Foi adicionado ao balão 1 mmol do substrato *β*-citronelal e completado volume com metanol (5 mL). As reações foram aquecidas e magneticamente agitadas (850 rpm). Antes da adição do catalisador, com auxílio de uma micropipeta foi retirado alíquota zero para o controle do processo, após adição do catalisador foram retiradas alíquotas periodicamente e injetadas em um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chamas (CG-DIC) da marca Shimadzu, modelo GC-2010 Plus equipado com um detector FID e uma coluna parcialmente polar, RTx-5MS.

*Identificação do produto da reação*

O acetal do *β*-citronelal foi separado por cromatografia em coluna de sílica gel 60 usando para a eluição um gradiente com hexano e diclorometano. Após seco, o produto foi submetido a análise no infravermelho na faixa espectral de 400 a 4000 cm-1 em um equipamento Varian 660-IR. Para as análises de cromatografia a gás com detector de massas, foi usado um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo QP2010-PLUS, operando no método de impacto eletrônico a 70 eV equipado com uma coluna RTx5MS. O produto também foi submetido a análise de ressonância (RMN) de 13C e 1H em um espectrômetro da marca Bruker, modelo DRX-400 Avance, onde foi usado como padrão o tetrametilsilano (TMS) e clorofórmio deuterado (CDCl3) (Sigma Aldrich) como solvente.

## Resultados e Discussão

*Testes Catalíticos*

O cloreto de ferro já foi utilizado como catalisador na acetalização do glicerol com acetona (7), o que inspirou seu uso na transformação do *β*-citronelal, nosso substrato modelo. O Esquema 1 representa a transformação catalítica do**-citronelal no seu respectivo acetal.



**Esquema 1.** Reação de acetalização do β-citronelal.

A fim de dar continuidade ao estudo da acetalização do *β*-citronelal, foram conduzidos testes com sais de Fe(II) e Fe(III) (Tabela 1).

**Tabela 1.** Acetalização do β-citronelal catalisada por sais de Fe(II) e Fe(III).a

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Exp.** | **Catalisador** | **Conv.**  **(%)** | **Seletividadeb** | |
| **acetal** | **Outrosc** |
| 1 | FeCl3 | 98 | 89 | 11 |
| 2 | Fe2(SO4)3 | 78 | 89 | 11 |
| 3 | Fe(NO3)3 | 98 | 95 | 5 |
| 4 | Fe(acac)3 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | FeCl2 | 88 | 89 | 11 |
| 6 | FeSO4 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | (NH4)2Fe(SO4)2 | 0 | 0 | 0 |

a Condição da reação *β*-Citronelal (1 mmol), metanol (5 mL), tempo (120 minutos), temperatura (298 K), concentração dos sais em mol % de Fe(II) ou Fe(III) (5 mol %).

Os sais de Fe(III) avaliados na acetalização do β -citronelal com metanol foram FeCl3, Fe2(SO4)3, Fe(NO3)3 e Fe(acac)3. As reações envolvendo sais de Fe(II) foram FeSO4, (NH4)2Fe(SO4)2 e FeCl2 (Tabela 1). Dentre estas, somente aquela catalisada pelo FeCl2 resultou no acetal.

As conversões atingidas nas reações catalisadas por Fe(NO3)3 ou FeCl3 foram similares (98 %), sendo a reação catalisada pelo Fe2(SO4)3 menos eficiente (78 %) (Tabela 1). Por outro lado, o Fe(acac)3 foi um catalisador inativo frente a acetalização do **-citronelal. Este fato pode ser atribuído ao fato de que oligante acetilacetonatoé bidentado, consequentemente, sendo mais forte que os demais e impedindo a coordenação eficiente da água, diminuindo a concentração de H3O+ gerado pela hidrólise do Fe3+. Assim, os íons Fe(III) deste sal não ficam livres em solução para promover a reação.

Os outros inativos foram o sulfato de ferro(II) e sulfato de ferro(II) amoniacal, o que também pode ser atribuído a baixa solubilidade do ferro(II) ligado aos ligantes SO42-, o que leva a maior taxa de pH do meio ocasionada por esses catalisadores. Outro aspecto é a menor acidez de Lewis desses sais, o que pode estar associado a sua não atividade.

Uma das explicações para o desempenho superior do FeCl2 quando comparado aos sais divalentes Fe(SO4)2 e (NH3)2Fe(SO4)2 pode ser o fato de que ele é muito mais solúvel, consequentemente, os íons Fe(II) em solução podem promover a reação com sua acidez de Lewis.

Os resultados apresentados na Tabela 1 evidenciam também que que o número de oxidação do cátion metálico tem papel importante nesta reação. Embora totalmente solúveis, o sal FeCl3 foi um catalisador mais ativo que FeCl2, devido a sua maior acidez de Lewis provocada pela sua maior carga positiva.

Na Figura 1 estão apresentadas as curvas cinéticas das reações nas quais os catalisadores foram ativos na conversão do citronelal em acetal.

Pode-se observar, na Figura 1, que a reação com maior taxa de conversão é a reação catalisada por nitrato de ferro(III), seguida pelo cloreto de ferro(III). Entre os sais de ferro (III), o sulfato apresentou a menor taxa de conversão. É interessante ressaltar que de todos os sais testados, o sulfato é o menos solúvel em metanol, podendo essa característica contribuir para o baixo desempenho desse catalisador. Com esse resultado é possível observar que apesar de menor taxa de conversão a reação é viável (80 % de conversão na temperatura ambiente), além da insolubilidade do Fe2(SO4)3 o pode abrir uma possibilidade de recupera esse catalisador do meio reacional.



**Figura 1**. Efeito dos sais de Fe(II) e Fe(III) na conversão da reação do *β*-citronelal com metanol.a

a Condição da reação: β-Citronelal (1 mmol), catalisador Fe(II) e Fe(III) (5,0 mol%), volume da reação (5 mL), temperatura (25°C).

Todos os sais foram usados nas suas formas hidratadas. Consequentemente, mesmo no início da reação, já é possível que os cátions, principalmente os de Fe(III), possam sofrer hidrólise (Esquema 2).



**Esquema 2.** Reação de Hidrólise do FeCl3.

Esta tendência aumenta à medida que a reação de acetalização prossegue, uma vez que a água é um co-produto da reação de acetalização (Esquema 1).

O pH também pode ser associado às propriedades catalíticas dos sais estudados. Na prática, a reação de acetalização pode ser catalisada pelos íons H+ gerados em solução, os quais podem protonar a carbonila do *β*-citronelal, favorecendo seu ataque nucleofílico pelo metanol, facilitando sua conversão em acetal. Similarmente aos íons H+, os cátions Fe(II) e especialmente Fe(IIII), podem também catalisar a reação, polarizando a carbonila e favorecendo também seu ataque nucleofílico pelo metanol.

A fim de avaliar a influência do pH na conversão das reações do *β*-citronelal com metanol na presença de diferentes catalisadores, foi avaliado como a presença em solução de 5 mol % de cada sal de Fe(II) e Fe(III) afeta o pH do meio reacional (Tabela 2).

**Tabela 2.** Variação do pH com adição de diferentes sais de Fe(II) e Fe(III).

|  |  |
| --- | --- |
| **Sais de Fe(II) e Fe(III)[a]** | **pH** |
| Sem catalisador | 7,70 |
| Fe(NO3)3 | 0,71 |
| FeCl2 | 1,70 |
| FeCl3 | 1,77 |
| Fe2(SO4)3 | 2,10 |
| Fe(SO4)2 | 4,10 |
| (NH4)2Fe(SO4)2 | 5,30 |
| Fe(acac)3 | 5,71 |

[a] 5 mol% de ferro(II) ou ferro(III).

Correlacionado as conversões atingidas na Tabela 1, com os pH atingidos na Tabela 2, percebe-se que os sais mais ativos cujas reações atingiram as maiores conversões foram aqueles que produziram o maior abaixamento no valor de pH. Outros trabalhos na literatura com sais de Sn(II) na acetalização do furfural também mostraram dependência do pH causada pelos diferentes sais usados, com a baixa do pH aumentava a conversão (4).

O FeCl3 e o FeCl2 tiveram comportamentos distintos. A reação catalisada por FeCl3 apresentou maior velocidade. Porém, em termos de pH os valores atingidos por estes sais foram ligeiramente próximos (1,77 para FeCl3 e 1,70 para FeCl2). Uma possível explicação para a atividade superior do FeCl3 pode ser superior por ter mais íons Cl- no meio reacional, sendo que o excesso de íons cloretos poderia ajudar estabilizar intermediários protonados ao longo da reação. A maior quantidade de agua de hidratação do FeCl3 (6H2O) frente ao FeCl2 (4H2O) pode também explicar a maior atividade do Fe(III).

O efeito da concentração de FeCl3 foi também investigado. Os valores de pH variaram com a concentração de catalisador como é mostrado na Figura 2. Um aumento na concentração de FeCl3, levou a um maior decréscimo do pH, indicando que a concentração de íons H3O+ estava aumentando, consequentemente, uma maior conversão foi atingida.



**Figura 2.** Influência na conversão com variação de concentração de catalisador e influencia no pH.a

a Condição da reação: *β*-Citronelal (1 mmol), catalisador FeCl3 (variável), volume da reação (5 mL), temperatura (25°C), tempo (60 min).

Na Figura 3, estão mostradas conversão e seletividade para os mais eficientes catalisadores. O catalisador mais ativo com maior taxa de conversão foi o Fe(NO3)3, além de fornecer um dos menores pH ao meio, e com isso fornecendo mais H+, esse catalisador na literatura em reações de acetalização do glicerol foi atribuído sua eficiência também a capacidade de polarizar o grupo carbonila que pode sofrer um ataque do álcool (10).

## 

**Figura 3**. Efeito do sal de Fe(II) e Fe(III) na conversão e seletividade da reação do *β*-citronelal.a

a Condição da reação: β-Citronelal (1 mmol), catalisador (5,0 mol%), volume da reação (5 mL), temperatura (25°C), tempo (120 min).

Na Figura 3 estão dispostos os resultados da conversão e seletividade conforme o tipo de catalisador usado na acetalização do **-citronelal, pode-se observar o efeito na seletividade com todos sais ativos testados, a seletividade do acetal do *β*-citronelal foi superior a 90%, já o nitrato de ferro(III), obteve seletividade acima de 95% para o acetal do **-citronelal. De maneira geral, a variação do sal de Fe(II) e Fe(III) tem pouca influência na seletividade da reação.

*Identificação do Produto*

As principais bandas do espectro de IV do acetal do *β*-citronelal:

IV (filme líquido-νmáx/cm-1) 2920, 1456, 1378, 1252, 1055;

Os deslocamento (ppm) de RMN de 13C e 1H para o acetal do *β*-citronelal:

RMN de 1H (600 MHz, CDCl3) δ 5,08 (t, *J*3 = 7,4 Hz, 1H), 4,46 (t, *J*3 = 5,5 Hz, 1H), 3,30 (s, 6H), 2,07 – 1,91 (m, 2H), 1,67 (s, 3H), 1,60 (s, 3H), 1,43 – 1,29 (m, 2H), 1,26 (t, *J*3 = 6.9 Hz,1H), 1,23 – 1,09 (m, 2H), 0,91 (d, *J*3 = 6,4 Hz, 3H).

RMN de 13C (150 MHz, CDCl3) δ 131,36, 124,82, 103,30, 52,85, 52,27, 39,57, 37,48, 28,89, 25,83, 25,50, 19,83, 17,75.

Dados da fragmentação encontradas no espectro de massas do acetal do *β*-citronelal:

EM (IE-70 ev) *m/z* (intensidade) (%) 167 (6) [M+-OCH3], 139 [M+-(OCH3)2] (18), 125 [M+-CH-(OCH3)2] (5), 121 (100), 112 (12), 103 (80), 95 (62), 81 (84), 75 (88), 43 (10), 69 (54), 47 (73), 41 (58).

## Conclusões

Os resultados mostraram que na acetalização do *β*-citronelal sais de ferro(III) como cloreto e nitrato são excelentes catalisadores. Por outro lado, sais de ferro(II) são menos eficientes devido a menor acidez de Lewis. A solubilidade também desempenha um papel crucial. O efeito catalítico dos cátions pode ser atribuído tanto a sua atuação na polarização da carbonila quanto na geração de íons H+ os quais também podem promover a reação. Os catalisadores usados nesse trabalho são baratos e mostraram ser seletivos para obtenção do acetal do *β*-citronelal, eles são promissores, e estudos futuros com outros aldeídos devem ser conduzidos a fim de entender a reatividade destes diferentes sais frente a substratos distintos.

## Agradecimentos

Agradecimentos a *EMBRAPA*, *FUNAPE*, *Consórcio Pesquisa Café*, *CNPQ*, *CAPES*, *FAPES*, *FAPEMIG* pelo apoio e financiamento da pesquisa.

## Referências

1. W. Schwab; C. Fuchs; F. C. Huang, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol*, **2013**, 115, 3-8.
2. G. Rubulotta; E. A. Quadrelli, In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2019**. 215-229.
3. M. C. De Freitas; C. G. Vieira; E. N. Dos Santos; E. V. Gusevskaya, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 1884-1890.
4. M. J. Da Silva; M. G. Teixeira; R. Natalino, *New J. Chem*. **2019**, 43, 8606-8612.
5. M. J. Da Silva; N. P. G. Lopes; C. G. O. Bruziquesi, *React. Kinet. Mech. Catal*. **2021**, 133, 913-931.
6. X. Han; K. Ouyang; C. Xiong; X. Tang; Q. Chen; K. Wang; S. B. Liu, *Appl. Catal. A-Gen*. **2017**, 543, 115-124.
7. S. Zaher; L. Christ; M. Abd El Rahim; A. Kanj; I. Karamé, *Mol. Catal*. **2017**, 438, 204-213.
8. X. F. Wu; C. Darcel, *Eur. J. Org. Chem*. **2009**, 2009, 1144-1147.
9. H. Eshghi; M. Rahimizadeh; S. Saberi, *Catal. Commun*. **2008**, 9, 2460-2466.
10. M. J. Da Silva; A. A. Rodrigues; P. F. Pinheiro, *Fuel*. **2020**, 276, 118164.