Efeito da troca de molibdênios por nióbios na atividade dos catalisadores H3+nPMo12-nNbnO40 (n = 0, 1, 2 ou 3) em reações de acetalização do *β*-citronelal

Aldino Neto Venancio1, Márcio José da Silva1\*, Luciana Alves Parreira2, Gustavo de Souza Rodrigues2, Armanda Aparecida Júlio3, Cláudio Júnior Andrade Ribeiro4, John Alexander Vergara Torres1, Luciano Menini*3*

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

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

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

*4Departamento de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais, São João Evangelista, Brasil.*

\*E-mail: silvamj2003@ufv.br

Resumo/Abstract

RESUMO – As reações de acetalização são usadas para proteção de grupos carbonilas em síntese orgânica, além de produzir acetais que são componentes de fragrâncias e cosméticos. Normalmente, reações de acetalização são catalisadas por ácidos minerais corrosivos, os quais requerem etapas de neutralização ao final dos processos, são difíceis de serem separados do produto e não são reutilizáveis. Nessa perspectiva, heteropoliácidos de Keggin (HPAs), os quais são clusters de metais e oxigênios surgem como uma opção, porque têm uma elevada acidez de Brønsted. Além disso, em alguns casos eles podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos, principalmente quando convertidos em sais metálicos insolúveis onde cátions de raio maior que 1,3 Angstrons substituem os prótons. Um outro importante aspecto é que a acidez dos HPAs pode ser aumentada modificando-se sua composição. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi sintetizar o ácido fosfomolíbdico substituído por nióbios (H3+nPMo12-nNbnO40, n = 0, 1, 2 e 3) e estudar suas propriedades catalíticas na acetalização do β-citronelal com alquil álcoois. Os catalisadores foram sintetizados e então caracterizados por análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) e difração de raios-X (DRX). A força ácida foi avaliada por titulação potenciométrica com n-butilamina. Os efeitos das principais varáveis de reação foram avaliados. Dentre os ácidos obtidos, o H4PMo11NbO40 foi o catalisador mais ativo e seletivo, fornecendo o acetal do *β*-citronelal como único produto de reações com altas conversões.

*Palavras-chave: Polioxometalatos, terpenos, catálise homogênea e nióbio.*

ABSTRACT – Acetalization reactions are used to protect carbonyl groups in organic synthesis, in addition to producing acetals that are components of fragrances and cosmetics. Usually, acetalization reactions are catalyzed by corrosive mineral acids, which require neutralization steps at the end of the processes, are difficult to separate from the product and are not reusable. In this perspective, Keggin heteropolyacids (HPAs), which are clusters of metals and oxygens, appear as an option because they have a high strength of Brønsted. In addition, in some cases they can be used as heterogeneous catalysts, mainly when converted into insoluble metal salts, where cations with a radius greater than 1.3 Angstroms replaced the protons. The acidity of HPAs may be increased by modifying their composition. In this sense, the objective of this work was to synthesize niobium-doped phosphomolybdic acids (H3+nPMo12-nNbnO40, n = 0, 1, 2, and 3) and to study its catalytic properties in the acetalization of β-citronellal with alkyl alcohols. The catalysts were synthesized and characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and powder X-ray diffraction (XRD). The effects of the main reaction variables were evaluated. Among the acids obtained, H4PMo11NbO40 was the most active and selective catalyst, providing the *β*-citronellal acetal as the only reaction product with high conversions.

*Keywords: Polyoxometalates, terpenes, homogeneous catalysis and niobium.*

## Introdução

As reações convencionais de acetalização de aldeídos são catalisadas por ácido de Brønsted, geralmente HCl ou H2SO4. Essas reações são importantes, uma vez que são usadas para proteção de grupos carbonilas em sínteses orgânicas. Além disso, os acetais obtidos podem ser usados como componentes de fragrâncias e cosméticos. Entretanto, tais catalisadores convencionais são líquidos e sua utilização resulta em grande geração de efluentes e resíduos de neutralização nas etapas de purificação dos produtos. Em especial, quando os aldeídos terpênicos são os substratos a serem acetalizados, produtos indesejáveis de adição nucleofílica podem também ser formados, o que dificulta o controle da seletividade (1-2).

Alternativamente, alguns catalisadores têm sido utilizados, tais como sais ou óxidos de metais de transição, porém, por serem menos ativos que os ácidos de Brønsted, tais catalisadores requerem maiores temperaturas, o que também pode ser inadequado para alguns substratos (3-4). Dentro dessa perspectiva, os heteropoliácidos de Keggin (HPAs) surgem como opção atrativa, por serem compostos sólidos altamente ácidos. Além disso, tais catalisadores podem ser usados em fase heterogênea na forma suportada, ou como sais insolúveis quando seus prótons são substituídos por cátions com raio iônico maior que 1,3 Angstrom (5-7).

A atividade catalítica dos HPAs pode ser aumentada modificando-se sua composição. Nesse trabalho, o objetivo foi sintetizar o ácido fosfomolíbdico (H3+nPMo12-nNbnO40) substituindo os átomos de Mo (átomos “adenda”) por Nb (n = 0, 1, 2 e 3) e avaliar a influência desta substituição na sua atividade catalítica em reações de acetalização do *β*-citronelal com alquil álcoois.

## Experimental

*Reagentes*

Os reagentes usados foram adquiridos (HCl e H2SO4) foram obtidos da Neon. O H3PMo12O40, *β*-citronelal, pentóxido de nióbio, trióxido de mobilibênio, ácido fosfórico, e metanol foram adquiridos da Sigma Aldrich (pureza 99 %).

*Preparação dos catalisadores*

Os ácidos H3+nPMo12-nNbnO40 (n = 1,2,3) foram sintetizados conforme a quantidade determinada de Nb na estrutura seguindo o procedimento descrito na literatura (8-10). Para preparar H4PMo11NbO40 preparou-se uma solução contendo uma mistura estequiométrica de MoO3 (54,01 mmol), Nb2O5 (2,47 mmol) e H3PO4 85% p/p, (0,240 mL) em água destilada (100 mL), a qual foi agitada magneticamente por 6 h a 75-80 °C. Em seguida, a solução foi levada à temperatura ambiente e os molibdatos e niobatos insolúveis foram removidos por filtração a vácuo (quando e se formados). A solução foi seca a 85 °C por 12 h, resultando em um sólido verde escuro (H4PMo11Nb1O40). O H5PMo10Nb2O40 e o H6PMo9Nb3O40 foram sintetizados seguindo o mesmo procedimento anterior, modificando-se somente a estequiometria.

*Análises de Caracterização dos catalisadores*

Os espectros dos HPAs foram obtidos no infravermelho (IR-TF/ATR) em um espectrômetro Varian 660-IR na faixa de 400-até 4000 cm-1. Os padrões de DRX dos catalisadores foram obtidos em um difratômetro de raios-X modelo D8-Discover Bruker, com radiação Cu-kα filtrada com Ni (λ = 1,5418 Å), trabalhando a 40 kV e 40 mA, com um tempo de contagem de 1,0 s, no ângulo de difração (2θ) variando de 5 a 85 graus.

A força ácida dos HPAs foi determinada por titulação potenciométrica. A variação do potencial do eletrodo foi medida com um potenciômetro (Bel, modelo W3B, eletrodo de vidro). Tipicamente, 50 mg do HPA foram dissolvidos em CH3CN e então titulados com a solução de *n*-butilamina em tolueno (0,05 mol L-1) (11)*.*

*Testes catalíticos*

As reações foram conduzidas em reator de vidro tritubulado 25 mL com volume de 5 mL. Tipicamente, 1 mmol de *β*-citronelal foi dissolvido em metanol, e foram magneticamente agitados (rotação de 850 rpm). O monitoramento foi feito retirando-se alíquotas periodicamente e as analisando em um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chamas (Shimadzu, modelo GC-2010 Plus com uma coluna capilar RTx-5). A conversão foi calculada segundo a equação 1.

% conversão = (A0-Ai)/ A0 x 100 (equação 1),

onde (A0) é área inicial do pico de CG do substrato e (Ai) é a área do pico de CG do substrato medida nas alíquotas (Ai). A seletividade foi calculada segundo a equação 2.

% seletividade = Ap / (A0 - Ai) x 100 (equação 2),

onde Ap é a área do pico do produto corrigida pelo fator de resposta em relação ao substrato e (A0-Ai) corresponde a área do pico de CG do substrato convertido.

*Identificação do produto da reação*

O acetal do *β*-citronelal foi separado por cromatografia em coluna de sílica gel 60 com gradiente de polaridade usando hexano e diclorometano. O produto identificado por análises no infravermelho na faixa espectral de 400 a 4000 cm-1 em um equipamento Varian 660-IR, análises de espectrometria de massas (CG-EM Shimadzu, QP2010-PLUS) operando no método de impacto eletrônico a 70 eV equipado com uma coluna RTx5MS, e análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de 13C e 1H, em um espectrômetro Bruker, modelo DRX-400 Avance, usando tetrametilsilano (TMS) como padrão e clorofórmio deuterado (CDCl3) (Sigma Aldrich) como solvente.

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos catalisadores*

As típicas bandas de absorção molecular atribuídas as ligações existentes nos HPAs são observadas na região de 600 a 1400 cm-1 do espectro de infravermelho. Ao analisar a Figura 1, observa-se que estas bandas foram conservadas nos espectros dos catalisadores substituídos com nióbio.

Para facilitar a comparação, linhas tracejadas foram centradas nas típicas bandas de absorção molecular atribuídas as ligações existentes no H3PMo12O40. Além disso, alterações como ombros vistos em algumas bandas de absorção notadas nos espectros dos ácidos modificados com nióbio foram destacadas com círculos na Figura 1.

A banda atribuída a vibração da ligação fósforo-oxigênio (vas P-Oa) foi observada em 1064 cm-1, enquanto as bandas referentes a vibração das ligações entre Mo e os tipos diferentes de oxigênio foram observadas nos seguintes números de onda: ligação do Mo com oxigênio terminal em 962 cm-1 (vas Mo-Od); bandas de vibração das ligações Mo e oxigênios em vértices (vas Mo-Ob-Mo) em 871 cm-1, ou oxigênios em bordas compartilhadas pelas tríades MoO3 em 780 cm-1 (vas Mo-Oc-Mo). Essas quatro bandas estão de acordo com aquelas descritas para o H3PMo12O40 (12-13).



**Figura 1.** Espectros no infravermelho do ácido fosfomolíbdico e seus derivados substituídos com nióbio.

Comparando-se o espectro no infravermelho do H3PMo12O40 com seus derivados dopados com nióbio, percebe-se que a estrutura primária (heteropoliânion) foi mantida praticamente intacta, uma vez que só pequenos ombros ou deslocamentos foram observados nas bandas de absorção típicas do ânion de Keggin.

Enquanto o infravermelho fornece informações sobre a estrutura primária dos HPAs de Keggin, a difração de Raios-X permite comparar como estrutura secundária, constituída pelo arranjo dos ânions em torno dos cátions (H3O+, H2O5+) foi impactada por modificações feitas nos HPAs.

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios-X dos HPAs substituídos com nióbio, do ácido fosfomolíbdico e do precursor Nb2O5.

Pode-se observar que a inserção de nióbio na estrutura do heteropoliânion não afetou significativamente a cristalinidade dos ácidos de nióbio quando comparado ao H3PMo12O40. A maioria dos picos de difração foram observados com os mesmos valores em 2θ descritos pela literatura para a estrutura de Keggin (14).



**Figura 2.** Padrões de difração de raios-X em pó do H3PMo12O40, seus derivados substituídos com nióbio e do Nb2O5.

Entretanto, alguns novos picos ou deslocamentos foram também observados. Isto pode ser atribuído aos diferentes níveis de hidratação destes ácidos, como demonstraram análises térmicas (omitidas por simplificação). A quantidade diferente de moléculas de água impacta a estrutura secundária destes ácidos, levando à estas modificações.

Além disso, comparando-se os difratogramas dos HPAs de nióbio com o precursor percebe-se que não houve segregação deste após a síntese, uma vez que os sinais de difração característicos do Nb2O5 estão ausentes.

O potencial de inicial do eletrodo (Ei) medido na titulação potenciométrica indica a força ácida máxima dos sítios ácidos. Valores de Ei > 100 mV são atribuídos a existência de sítios ácidos muito fortes; 0 < Ei < 100 mV são atribuídos a sítios fortes; Ei entre -100 e 0 mV indicam que a força dos sítios ácidos é fraca, e abaixo de -100 mV, muito fraca (11,15).



**Figura 3.** Curvas de titulação potenciométrica com *n*-butilamina do ácido fosfomolíbdico e seus derivados substituídos com nióbio.

O número de sítios ácidos presentes no catalisador pode ser determinado pele primeira derivada curva de titulação, onde a região do plateau determina o volume de *n*-butilamina consumido por grama de amostra.

Com base nas curvas da Figura 3, nota-se que a variação de acidez dos HPAs substituídos por nióbio não foi significativa e todos apresentaram força ácida muito forte. A tendência na força ácida dos catalisadores obtidos segue a ordem: H6PMo9Nb3O40 (627 mV) < H5PMo10Nb2O40 (630 mV) < H4PMo11NbO40 (634 mV) < H3PMo12O40 (662 mV).

*Testes Catalíticos*

A atividade catalítica do H4PMo12O40 e de seus derivados substituídos com nióbio foi avaliada em reações de acetalização do β-citronelal com metanol em condições já descrita na literatura para outros tipos de catalisadores HPAs (6). As curvas cinéticas obtidas estão mostradas na Figura 4.



**Figura 4**. Efeito da substituição do nióbio na conversão do *β*-citronelal em CH3OH.a

aCondição da reação: β-Citronelal (1 mmol), catalisador H3+nPMo12-nNbnO40, n = 1,2 e 3 (0,025 mol%), volume da reação (5 mL), temperatura (25 °C).

Em geral, todas as reações levarão a formação majoritária (>85%) do acetal do *β*-citronelal (Esquema 1).



**Esquema 1.** Esquema da reação de acetalização do **-citronelal, à temperatura ambiente, catalisada por heteropoliácidos.

Exceto a reação catalisada pelo H6PMo9Nb3O40, as conversões máximas atingidas nas reações com os outros HPAs foram bem próximas quando testados na mesma concentração. Com base na Figura 4, as conversões atingidas nas reações obedece a ordem H4PMo11Nb1O40 > H3PMo12O40 > H5PMo10Nb2O40 > H6PMo9Nb3O40, todavia, nenhuma significante diferença foi observada. Entretanto, noutras condições testadas (omitidas por simplificação) o H4PMo11NbO40 foi mais ativo e seletivo. Além disso, ele contém o menor teor de Nb e sua síntese é mais direta.

Quanto a seletividade (Figura 5), não houve diferença significativa, pois todos forneceram majoritariamente o acetal do *β*-citronelal. Os produtos secundários nomeados como “outros” são principalmente oligômeros, quantificados pelos balanços de massa das reações.

## 

## **Figura 5**. Efeito da substituição do nióbio na conversão e seletividade da reação do *β*-citronelal em CH3OH.a

aCondição da reação: β-Citronelal (1 mmol), catalisador H3+nPMo12-nNbnO40, n = 0, 1, 2 e 3 (0,025 mol%), volume da reação (5 mL), temperatura (25 °C).

Assim, o catalisador H4PMo11Nb1O40 foi selecionado para avaliar o efeito das demais variáveis de reação por conter o menor teor de nióbio. O efeito da concentração está mostrado na Figura 6. Pode-se perceber que, um aumento na concentração do catalisador resultou em uma maior velocidade inicial assim como numa maior conversão. Isto pode ser atribuído tanto a maior presença de sítios ácidos de Brønsted (H+) quanto de sítios ácidos de Lewis (Nb5+) (16). A presença destes sítios de Lewis, os quais são capazes de aceitar elétrons mais facilmente, promovem a ativação da carbonila do *β*-citronelal favorecendo assim a acetalização.

Quanto cátions Mo6+ são trocados por Nb5+ há uma deficiência de carga positiva, a qual é suprida com um maior número de H+. Portanto, variar a concentração em mol % de catalisador, implica em variar tanto H+ quanto Nb5+ (Figura 6).



**Figura 6.** Efeito da concentração de H4PMo11NbO40 na conversão da reação do β-citronelal.a

aCondição da reação: β-Citronelal (1 mmol), catalisador H4PMo11NbO40 (variável), volume da reação (5 mL), temperatura (25 °C).

Para se avaliar a verdadeira contribuição dos sítios de Lewis Nb5+, realizaram-se reações com a mesma concentração de H+ (Figura 7). Nestas reações, a concentrações de íons H+ foram mantidas em 0,50 mol %, ajustando-se a concentração do catalisador.



**Figura 7.** Efeito da carga de prótons na conversão do *β*-citronelal em CH3OH.a

aCondição da reação: *β*-citronelal (2 mmol), catalisador carga de H+ 0,5 mol%. Nb1 (H4PMo11NbO40), Nb2 (H5PMo10Nb2O40), Nb3 (H6PMo9Nb3O40), HPA (H3PMo12O40), volume da reação (5 mL), temperatura (25 °C).

Na Figura 3 percebe-se que dentre todos os ácidos de molibdênio, o H3PMo12O40 é o mais forte (Ei foi ≈ 5 % maior), enquanto os HPAs contendo nióbio tiveram força praticamente similar entre si, embora o H4PMo11NbO40 tenha sido mais forte (15). Em termos de conversão, H3PMo12O40 e H4PMo11NbO40 foram praticamente iguais, sendo o H2SO4 também similar. Porém, a velocidade da reação catalisada pelo H4PMo11NbO40 foi notavelmente maior que as atingidas pelos dois ácidos. Isto evidencia que ambos sítios ácidos de Lewis (Nb5+) de Brønsted (H+) desempenham um papel vital nestas reações de acetalização.



**Figura 8.** Efeito da carga de próton na conversão e seletividade da reação do *β*-citronelal em CH3OH.a

aCondição da reação: β-Citronelal (2 mmol), catalisador com carga de H+ 0,5 mol%. Nb1 (H4PMo11NbO40), Nb2 (H5PMo10Nb2O40), Nb3 (H6PMo9Nb3O40), HPA (H3PMo12O40), volume da reação (5 mL), temperatura (25 °C).

A superioridade dos HPAs em relação aos ácidos minerais pode ser atribuída ao maior tamanho do ânion presente nos HPAs, o que os torna mais macios e eficientes em estabilizar o intermediário protonado ou polarizado que sofrerá o ataque nucleofílico do álcool (17). A performance inferior do HCl pode ser atribuída ao fato do HCl usado ser uma solução aquosa (36,5 % m/m), o que desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes, como pode ser visto no esquema 1.

*Identificação do Produto*

O espectro obtido no infravermelho mostrou as seguintes bandas para o acetal do *β*-citronelal: IV (filme líquido-νmáx/cm-1) 2920, 1456, 1378, 1252, 1055. Nenhuma banda de aldeído foi observada.

As análises de EM mostraram os seguintes [fragmentos] com suas respectivas (intensidades) para o 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). A fragmentação está de acordo com estrutura proposta.

Na Tabela 1 esta as atribuições do RMN de 13C e 1H para o acetal do *β*-citronelal.

**Tabela 1.** Atribuições de 13C e 1H para o acetal do *β*-citronelal.a

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **N.º** | **13C δ (ppm)** | **1H δ (ppm)** |
| 1 | 17,75 | 1.60 (s, 3H) |
| 2 | 131,36 | - |
| 3 | 25,50 | 1,67 (s, 3H) |
| 4 | 124,82 | 5,08 (t, *J* 3 = 7,4 Hz, 1H) |
| 5 | 25,83 | 2,07 – 1,91 (m, 2H) |
| 6 | 37,48 | 1,23 – 1,09 (m, 2H) |
| 7 | 28,89 | 1,26 (t, *J* 3 = 6,9 Hz, 1H) |
| 8 | 39,57 | 1,43 – 1,29 (m, 2H) |
| 9 | 19,83 | 0,91 (d, *J* 3 = 6.4 Hz, 3H) |
| 10 | 103,30 | 4,46 (t, *J* 3 = 5,5 Hz, 1H) |
| 11 | 52,27 | 3,30 (s, 6H) |
| 12 | 52,85 | 3,30 (s, 6H) |

a Atribuições segue a numeração do esquema 1.

## Conclusões

A síntese dos HPAs substituídos com nióbio é uma rota eficiente para obtenção de novos catalisadores para reação de acetalização. Quando aplicados na reação de acetalização do *β*-citronelal os catalisadores foram seletivos para o acetal do *β*-citronelal. Como catalisador mais ativo na mesma taxa de prótons foi o H4PMo11NbO40, outros estudos futuros com esse catalisador devem ser conduzidos para determinação das condições reacionais ótimas e a extensão do escopo desta reação a outros aldeídos e álcoois.

## Agradecimentos

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

## Referências

1. M. J. Da Silva; M. G. Teixeira, *Mol. Catal*. **2018**, 461, 40- 47.
2. J. L. Dong; L. S. H. Yu; J. W. Xie, *ACS omega*. **2018**, 3, 4985.
3. S. K. De; R. A. Gibbs, *Tetrahedron Lett*. **2004**, 45, 8141.
4. S. Velusamy; T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett*. **2004**, 45, 4917.
5. Teixeira, M. G.; Pereira, S. D. P. S.; Fernandes, S. A.; da Silva, M. J*. Ind. Crops Prod*. **2020**, 154, 112680.
6. M. J. Da Silva; L. C. De Andrade Leles; R. Natalino; S. O. Ferreira; N. C. Coronel, *Catal. letters*. **2018**, 148, 1202-1214.
7. M. J. Da Silva; P. H. Da Silva Andrade; V. F. C. Sampaio, *Catal. letters*. **2021**, 151, 2094-2106.
8. P. Villabrille; G. Romanelli; P. Vázquez; C. Cáceres, *Appl. Catal. A*. **2004**, 270, 101-111.
9. M. B. C. Migliorero; V. Palermo; G. P. Romanelli; P. G. Vazquez, *Catal. Today*. **2021**, 372, 89-97.
10. J. Arichi; M. Eternot; B. Louis, *Catal. Today*. **2008**, 138, 117-122.
11. L. R. PIzzio; M. N. Blanco, *Micropor. Mesopor. Mat*. **2007**, 103, 40-47.
12. S. Li; J. Zheng; W. Yang; Y. Zhao, *Chem. Lett*. **2007**, 36, 758-759.
13. A. Djaouida; M. Sadia; H. Smaïn, *J. Chem*. **2019**, 2019, 1-11.
14. J. Javidi; M. Esmaeilpour; Z. Rahiminezhad; F. N. Dodeji, *J. Clust. Sci*. **2014**, 25, 1511-1524.
15. C. B. Vilanculo; L. C. De Andrade Leles; M. J. Da Silva, *Waste Biomass. Valori*. **2020**, 11, 1895-1904.
16. F. C. Riemke; C. L. Ücker; N. L. Carreño; S. Da Silva Cava; M. P. Teixeira; H. V. Fajardo; C. W. Raubach. *Mater. Chem. Phys*. **2022**, 278, 125591.
17. M. J. Da Silva; M. G. Teixeira; R. Natalino. *New J. Chem*. **2019**, 43, 8606-8612.