



Influência do nucleófilo na funcionalização do (+)-sabineno catalisada por heteropoliácido

Yasmim M. Valadares (G)¹, Kelly A. da Silva Rocha (PQ)^{1*}, Camila G. Vieira (PQ)^{1*}

¹Laboratório de Catálise, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, 35.400-000, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. kellyrocha@ufop.edu.br e *camilagrossi@ufop.edu.br

RESUMO

(+)-Sabineno é um monoterpene bicíclico encontrado em óleos essenciais de pimenta preta e plantas aromáticas da Amazônia, cuja transformação química ainda é pouco estudada. Neste trabalho, investigou-se sua acetoxilação catalisada por heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$, na presença do solvente verde cirenoTM. Avaliou-se a influência do nucleófilo sobre a conversão e seletividade dessa reação. O ácido acético apresentou o melhor desempenho, com 100% de conversão em 3 horas e seletividade combinada de 80% para três produtos acetoxilados e 4-terpineol. O uso de anidrido acético e da mistura de ácido acético com água resultou em menor seletividade e maior formação de isômeros e subprodutos. Os dados demonstram que a escolha do nucleófilo afeta diretamente o perfil da reação não sendo um parâmetro reacional trivial. A elucidação estrutural completa dos produtos obtidos ainda está em andamento.

Palavras-chave: acetoxilação, (+)-sabineno, cirenoTM, catálise ácida, heteropoliácidos.

Introdução

A catálise ácida é uma ferramenta fundamental na síntese de compostos de interesse industrial, permitindo a modificação seletiva de moléculas sob condições brandas e mais seguras. Entre os catalisadores mais versáteis e eficientes estão os heteropoliácidos (HPAs) do tipo Keggin, conhecidos por sua elevada acidez, estabilidade térmica, facilidade de recuperação e versatilidade de aplicação em distintas reações catalisadas por ácidos^[1,2]. Paralelamente, o uso de solventes verdes tem ganhado destaque no desenvolvimento mais sustentável dos processos químicos, por reduzir os impactos ambientais e promover maior segurança nos processos^[3]. Neste contexto, o cirenoTM, um solvente derivado da biomassa, destaca-se por sua baixa toxicidade, biodegradabilidade e eficiência como meio reacional alternativo a solventes tóxicos convencionais^[3].

Dando continuidade aos estudos prévios do grupo de Catálise da UFOP, via melhoramento de processos catalíticos de compostos renováveis para obtenção de moléculas de maior interesse econômico, em particular do (+)-sabineno, um monoterpene bicíclico encontrado em óleos essenciais da pimenta preta e plantas aromáticas da Amazônia, e ainda pouco explorado em transformações químicas^[4-7]. Assim, o presente trabalho avaliou a influência do nucleófilo acetoxilante na funcionalização do (+)-sabineno, utilizando o heteropoliácido comercial de Keggin, $H_3PW_{12}O_{40}$, na presença do solvente cirenoTM.

Experimental

Testes Catalíticos

As reações foram realizadas em um balão volumétrico de 10 mL, no qual adicionou-se o (+)-sabineno (0,10 mol L⁻¹, substrato), 1-metoxioctano (0,05 mol L⁻¹, padrão interno), $H_3PW_{12}O_{40}$, (6,9 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, catalisador), agente acetoxilante apropriado (1,7-3,4 mol L⁻¹, nucleófilo) e cirenoTM (solvente). A solução final (volume total igual a 5 mL) foi termostatizada a 15°C, e mantida sob agitação constante.

Isolamento e caracterização dos produtos

Em intervalos específicos de tempo, fez-se alíquotagem, diluição (solução reacional:solvente = 1:3) e análise via cromatografia gasosa (CG), com equipamento SHIMADZU, modelo QP-2010. A confirmação de alguns produtos foi realizada via análise por CG utilizando a coinjeção da solução reacional com amostras padrões.

Resultados e Discussão

O presente estudo é a continuidade da pesquisa apresentada no Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (ERSBQ-MG, 2024) ^[6,7], sobre a acetoxilação do (+)-sabineno catalisada por heteropoliácido. A partir dos resultados prévios, visou-se avaliar a influência do nucleófilo na acetoxilação do (+)-sabineno, na presença de $H_3PW_{12}O_{40}$, em cirenoTM, a 15°C.

A **Figura 1**, apresenta o esquema da reação de acetoxilação do (+)-sabineno. A caracterização dos produtos P2 e P3 encontra-se ainda em andamento.

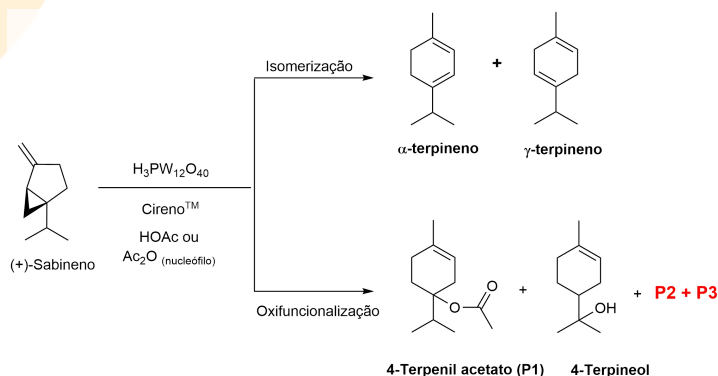


Figura 1. Acetoxilação do (+)-sabineno catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ em cirenoTM, a 15°C.

Tabela 1: Efeito do nucleófilo na acetoxilação do (+)-sabineno catalisada por $H_3PW_{12}O_{40}$ em cirenoTM.

Exp.	Nucleófilo	Quant. Nucleófilo (mmol)	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade (%)			
					Σ P1, P2 e P3	4-Terpineol	Isômeros	Outros*
1	HOAc	17	10	38	66	10	24	0
			120	99	62	17	21	0
			180	100	66	14	20	0
2	HOAc	8,5	15	34	48	8	20	24
			180	98	41	4	19	36
			180	89	26	5	15	24
3	Ac ₂ O	8,5	30	35	32	5	17	46
			180	40	25	39	36	0
			180	55	25	39	36	0

Condições de reação: (+)-sabineno (0,10 mol L⁻¹), 1-metoxioctano (0,05 mol L⁻¹), $H_3PW_{12}O_{40}$ (6,9 x 10⁻⁵ mol L⁻¹), cirenoTM, 15°C, volume total 5 mL. * Produtos de alto peso molecular (oligômeros) não detectados pela análise via CG.

O experimento 1 da **Tabela 1** corresponde à melhor condição reacional encontrada para a acetoxilação do (+)-sabineno e apresentada previamente^[6,7], e foi inserido aqui como referência para comparação com os novos resultados. Foi possível observar que na presença do agente acetoxilante ácido acético (HOAc), $H_3PW_{12}O_{40}$ e a 15°C (Exp.1), obteve-se 100% de conversão do substrato em 180 min, com formação de 4-terpineol e três produtos acetatos (produtos de interesse), com seletividade conjunta de 80%, além da obtenção de isômeros (α -terpineno e γ -terpineno). A diminuição pela metade da quantidade de HOAc deixou a reação ligeiramente mais lenta (Exp.1 10 min vs. Exp. 2 15 min) e piorou a seletividade para os produtos de interesse (Exp. 2 180 min).

No experimento 3 foi avaliado o efeito de outro agente acetoxilante comumente usado: anidrido acético (Ac₂O). Observou-se que, a reação ficou mais lenta na presença do Ac₂O (Exp.1 10 min vs. Exp.4 30 min), possivelmente devido à necessidade de protonação seguida da quebra da molécula de Ac₂O em seus íons acetatos, para prosseguir posteriormente com a acetoxilação do (+)-sabineno.

Observou-se também uma diminuição na seletividade para os produtos de interesse de 80% para 26% (Exp. 1, 180 min vs. Exp. 3, 180 min).

Para a acetoxilação de alguns substratos terpênicos, a adição de água juntamente com HOAc, à solução reacional, melhora a seletividade para os produtos acetoxilados, ao suprimir a reação de oligomerização^[8]. Assim, o experimento 4 foi conduzido na presença da mistura de HOAc e água deionizada (1:1). Observou-se, contudo, que a adição de água não favoreceu a acetoxilação do (+)-sabineno. A reação ficou bastante lenta (Exp. 1 10 min vs. Exp. 4 120 min), favorecendo a formação de produtos de alto peso molecular (outros na **Tabela 1**).

Conclusões

As variações no tipo e na proporção do nucleófilo revelaram impactos significativos na conversão do (+)-sabineno e na seletividade dos produtos funcionalizados formados. Destacando, portanto, que a otimização dos parâmetros reacionais ocorre de maneira não trivial, em particular, para o (+)-sabineno, uma molécula de arranjo químico peculiar e desafiante para ser modificada estruturalmente via catálise por ácido. Sob condições reacionais otimizadas, foi possível obter rendimento combinado para os três produtos acetatos e 4-terpineol de 80% em 3h, na presença de $H_3PW_{12}O_{40}$ e HOAc, em cirenoTM a 15°C.

Agradecimentos

LABMASSAS/DEQUI/UFOP, LMCM/Escola de Farmácia/UFOP, PROPPI/UFOP, PPGQuim-UFOP, FAPEMIG.

Referências

- I.V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Catalysis by Polyoxometalates*; I. V., Kozhevnikov, Ed.; Wiley: Liverpool, **2002**.
- E.V. Gusevskaya, *ChemCatChem* 6 (2014) 1506–1515.
- J.B. Azeredo, R.F. Oliveira, C.G. Silva, F.A. Sousa, A.L. Braga, *Rev. Virt. Quím.* 15 (2023) 5.
- D.C. Santos, *et al.*, *Catal. Today* 444 (2025) 115018.
- C.G. Vieira, *et al.*, *Mol. Catal.* 517 (2022) 112033.
- Y.M. Valadares, *et al.*, Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - Minas Gerais (ERSBQ-MG), Diamantina, MG, 2024.
- R.E.S. de Oliveira, *et al.*, Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - Minas Gerais (ERSBQ-MG), Diamantina, MG, 2024.
- P.A. Robles-Dutenhefner, *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 175 (2001) 33–42.