



ACETOXILAÇÃO DO (+)-SABINENO CATALISADA POR $H_3PW_{12}O_{40}$

Yasmim M. Valadares¹, Rafael E. S. Oliveira¹, Camila G. Vieira¹, Kelly A. S. Rocha^{1*}

¹ Laboratório de Catálise, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil, 35400-000.

*e-mail: kellyrocha@ufop.edu.br

Os heteropoliácidos (HPAs) são complexos protônicos ácidos bastante aplicados como catalisadores em diversas reações. Um exemplo de heteropoliácido é o $H_3PW_{12}O_{40}$ utilizado no presente trabalho, sendo ele o mais forte da série de Keggin. Devido sua força ácida, o $H_3PW_{12}O_{40}$ pode ser utilizado em diversos processos de modificação estrutural de moléculas orgânicas^[1], tal como o de acetoxilação do (+)-sabineno. O (+)-sabineno é um monoterpene bicíclico, podendo ser encontrado na pimenta preta, na noz moscada e também em folhas do grupo *Duguetia furfuracea*^[2], sendo aplicado na obtenção de diversos óleos essenciais artificiais. Portanto, o objetivo do trabalho é obter produtos de maior valor agregado e aplicação comercial a partir da acetoxilação do (+)-sabineno, matéria-prima biorenovável amplamente disponível no Brasil. Em um teste catalítico típico, adicionou-se ao balão volumétrico (+)-sabineno (0,10 mol L⁻¹, substrato), 1-metoxioctano (0,10 mol L⁻¹, padrão interno), $H_3PW_{12}O_{40}$ (0-6,9 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, catalisador), ácido acético (HOAc, 1,7-3,4 mol L⁻¹, nucleófilo) e cirenoTM (solvente). A solução final (volume total igual a 5 mL) foi termostatizada a 15-25°C, e mantida sob agitação constante. Em intervalos específicos de tempo, fez-se alíquotagem, diluição e análise via cromatografia gasosa (CG), com equipamento SHIMADZU, modelo QP-2010. A confirmação de alguns produtos foi realizada via coinjeção da solução reacional com amostras padrões. Foi realizado o branco da reação, a 15°C e 25°C, a fim de mostrar que a reação não ocorre sem a presença do catalisador, ambas com conversões de 19% a 5 horas e 24% a 3 horas, respectivamente. Na presença do catalisador (6,9 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) e de HOAc (3,4 mol L⁻¹) a 15°C, obteve-se 100% de conversão do substrato em 3 horas, com formação de 4-terpineol e três produtos acetatos, com seletividade conjunta de aproximadamente 80%, além da obtenção de isômeros (α -terpineno e γ -terpineno). Sob as mesmas condições dos experimentos anteriores, reduziu-se pela metade a quantidade de ácido acético (1,7 mol L⁻¹), a fim de melhorar o rendimento para a reação. Contudo, a reação foi mais lenta, com diminuição da seletividade total dos produtos funcionalizados para 41% em 3h (conversão de 98%). O (+)-sabineno foi obtido comercialmente como uma mistura constituída de 80% de (+)-sabineno e 20% β -pineno. Assim, foi realizado um teste catalítico com β -pineno e confirmando que os produtos obtidos nos experimentos anteriores são exclusivamente vindos da acetoxilação do (+)-sabineno. Portanto, foi possível acetoxilar o (+)-sabineno, uma molécula de arranjo químico peculiar e desafiante para ser modificada estruturalmente via catálise por ácido, com rendimento combinado para os produtos funcionalizados de aproximadamente 80%. A elucidação completa das estruturas químicas dos acetatos terpênicos obtidos encontra-se ainda em andamento.

Agradecimentos: CNPq, FAPEMIG, CAPES, PROPPI-UFOP, DEQUI, LabCat-DEQUI-UFOP, LABMASSAS-DEQUI-UFOP.

Referências:

[1] Gusevskaya E.V., ChemCatChem, v. 6, 2014, p. 1506.

[2] Vieira C.G., Angnes R.A., Braga A.A.C., Gusevskaya E. V., Rossi L.M., Molecular Catalysis, v. 517, 2022.