

Programa
BIC/UCS

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE TERPENOIDES POR CATÁLISE ÁCIDA E PRESSÃO

Guilherme Ballardin, Sidnei Moura e Silva (Orientador),
Sidinéia Danetti (Co-orientador(a))



Objetivos

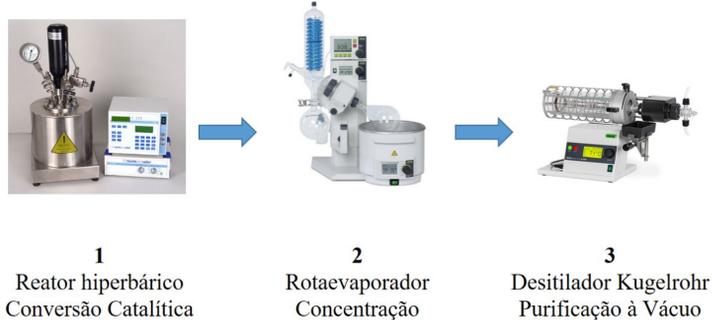
- Obter do composto isopulegol (IPG) a partir do terpenoide *R,S*-citronelal com catalisadores metálicos ácidos de Lewis em reator hiperbárico para a obtenção dos isômeros epóxi-trans-(*E*)- α -bisaboleno.
- Identificar e quantificar os compostos obtidos por Cromatografia a Gás com Espectrometria de Massas (GC-MS).
- Selecionar o catalisador ácido de Lewis mais efetivo para rendimento e especificidade e definir os parâmetros reacionais ideais.

Metodologias

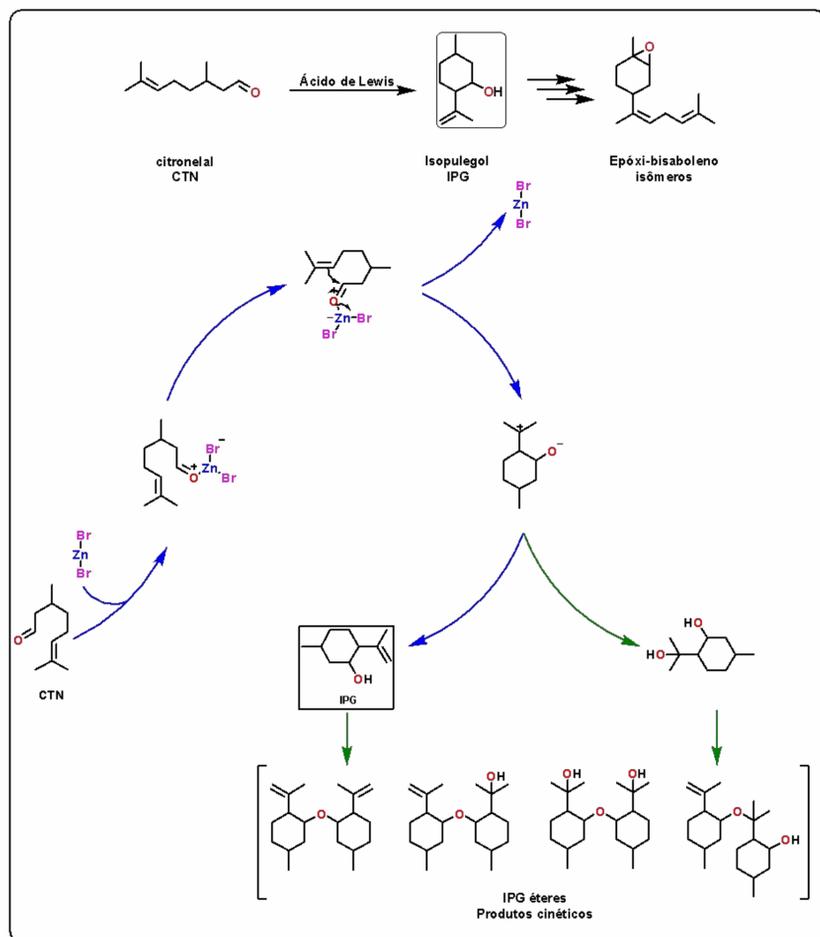
As reações de catálise e a purificação das amostras foram realizados de acordo com o Esquema 1, utilizando como precursor *R,S*-citronelal e os diferentes ácidos de Lewis $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, FeCl_3 , ZnBr_2 , FeBr_3 , NiCl_2 , Cr_2O_3 , CdCl_2 , Al_2O_3 , CuCl , ZnCl_2 , CoCl_2 , PdCl_2 , AlCl_3 , CuCl_2 , MnCl_2 , NiBr_2 e SiO_2 .

- Reação: citronelal (1,0 mL); diclorometano (50 mL); Catalisador (10 mol %).

Esquema 1: Sequencia de procedimentos para síntese e purificação do IPG



Esquema 2: Reação de conversão catalítica com o ciclo catalítico explicado



Resultados e Discussão

Para os resultados na figura 1, expressa o efeito de conversão acima de 95 %, para os catalisadores $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, FeCl_3 , ZnBr_2 , FeBr_3 , NiCl_2 , Cr_2O_3 , porém baixa seletividade e rendimento. Para os ensaios da figura 2 denota-se que os ácidos de Lewis FeBr_3 e ZnBr_2 apresentaram seletividade de 77 e 82 %, e rendimento de 75 e 46 %.

Figura 2: Gráfico para os resultados das conversões catalíticas de citronelal em IPG para reações à 100°C

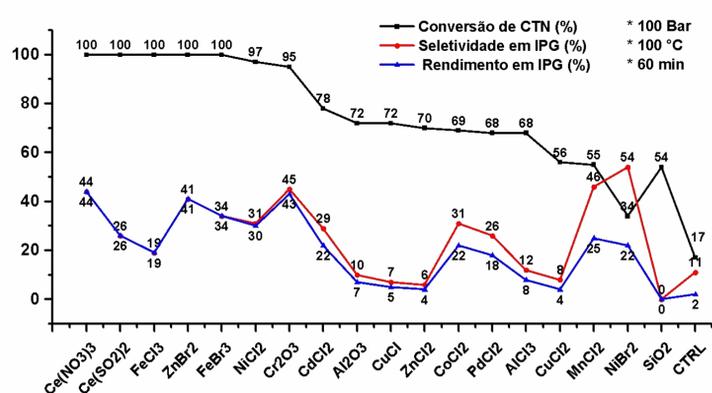
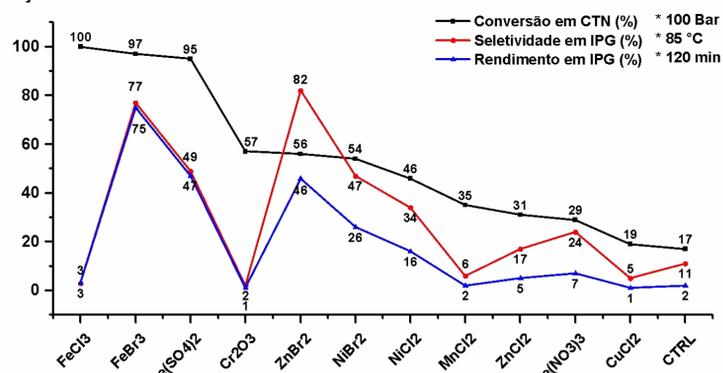


Figura 2: Gráfico para os resultados das conversões catalíticas de citronelal em IPG para reações à 85°C



Conclusões

- Avaliação da atividade dos ácidos de Lewis em reator hiperbárico para o precursor monoterpeneo oxigenado (*R,S*)-citronelal mostrou-se que a reatividade do aldeído abrangeu o intervalo de conversão de 20 à 100% tanto para reações realizadas à 100 °C como para 85 °C.
- A conversão do citronelal em isopulegol nas condições catalíticas drásticas impostas ao sistema tendem a ocorrer com mais velocidade na presença de ácidos de Lewis mais duros.
- A seletividade em isopulegol tende a diminuir com o aumento da temperatura.
- O aumento da temperatura é seguido pelo aumento de reações laterais que convertem o isopulegol em produtos de eliminação, como éteres de isopulegol, sendo atribuído como a principal explicação para a redução da seletividade da reação.

Referências Bibliográficas

- MOREIRA, M. A. B.; ZARBIN, P. H. G.; CORACINI, M. D. A. Feromônios associados aos coleópteros-praga de produtos armazenados. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 472–477, 2005.
- MORI, K. Synthesis of optically active pheromones. *Tetrahedron*, v. 45, n. 11, p. 3233–3298, 1989.
- MORI, K. Organic Synthesis in Pheromone Science. *Molecules*, v. 10, p. 1023–1047, 2005.
- ZARBIN, P. H. G.* E RODRIGUES, M. A. C. . Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 722–731, 2009.
- ZARBIN, P. H. G.; RODRIGUES, M. A. C. M.; LIMA, E. R. Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 722–731, 2009.