

Influência do doador acila na epoxidação quimio-enzimática do citrônolol

Jaqueline Maria Ramos da Silva (PG)* e Maria da Graça Nascimento(PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina - 88040-900 Florianópolis – SC. Tel./Fax: +55-48-37219968; *e-mail: jaquelinemrs@yahoo.com.br

Palavras Chave: epoxidação quimio-enzimática, doador acila, citrônolol

Introdução

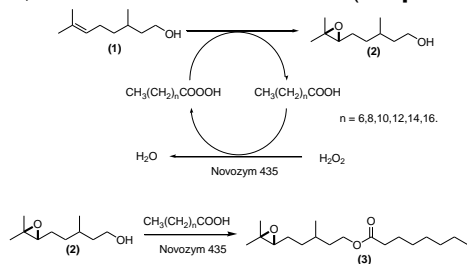
As lipases (3.1.1.3.triacilglicerol hidrolases), além de catalisar a hidrólise de esteres também possuem a habilidade de efetuar reações de peridrólise, utilizando ácidos graxos e peróxido de hidrogênio em condições brandas de temperatura e pH.¹

Os peróxi-ácidos formados possuem diferentes potenciais de oxidação, e a mais comum é a de ligações C=C e C=N, levando a formação de epóxidos e oxaziridinas com alta seletividade.^{1,2}

As aplicações das reações de epoxidação são várias, sendo que muitos epóxidos oriundos de terpenos, são constituintes de hormônios juvenis de insetos, feromônios e de fragrâncias naturais.³

Resultados e Discussão

Neste trabalho, ácidos carboxílicos com cadeia alquílicas de diferentes tamanhos (C6-C16) foram usados como doadores acilas na epoxidação quimio-enzimática do citrônolol (**1**), utilizando 20mg de lipase de *Candida antarctica* B (10.000 PLU/g), 5 mmol uréia peróxido de hidrogênio (UPH) como oxidante, em 10 mL de acetonitrila. (**Esquema 1**)



Esquema 1. Epoxidação quimio-enzimática do citrônolol.

A reação foi mantida sob agitação orbital à 25°C. Após 24 h, foram retiradas alíquotas e a formação do epóxi-citrônolol (**2**) foi quantificada por RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃). Outro dado relevante observado nos espectros de RMN ¹H, é a presença de um tripleto centrado em 4,13 ppm que foi atribuído aos hidrogênios metilênicos do éster do epóxi-citrônolol (**3**). As conversões em (**2**) e (**3**) em função do doador acila estão apresentados na **Tabela 1**.

Com exceção de C8, com o aumento na cadeia alquílica do ácido carboxílico houve um aumento na conversão (%) ao correspondente epóxido.

Tabela 1. Influência do doador acila na epoxidação quimio-enzimática do citrônolol.

doador acila	epóxido (%)	epoxi-éster (%)
Ácido caprílico (C6)	48	52
Ácido caprílico(C8)	70	30
Ácido cáprico(C10)	51	49
Ácido laurico(C12)	55	45
Ácido mirístico(C14)	56	44
Ácido palmítico(C16)	59	41

Condições de reação: citrônolol (2 mmol), UPH (5 mmol), doador acila (2 mmol), CALB (20mg), acetonitrila (10mL), 150 rpm, 24 h, t. a. (-25°C).

A seguir foi avaliada a influência da quantidade do ácido caprílico na formação de (**2**) e (**3**). **Tabela 2**

Tabela 2. Influência da quantidade de ac.caprílico na epoxidação quimio-enzimática do citrônolol.

ac. caprílico (mmol)	epóxido (%)	epoxi-éster (%)
0,10	8	8
0,25	17	7
0,50	71	28
1,00	73	26
2,00	70	30

Condições de reação: citrônolol (2 mmol), UPH (5 mmol), CALB (20mg), acetonitrila (10mL), 150 rpm, 24 h, t. a. (-25°C).

Quando utilizou-se de 0,1-1,0 mmol de ácido caprílico, o reagente (**1**) não foi totalmente consumido. Com 2 mmol o consumo de (**1**) foi de 100%, sendo observado a formação 70% de (**2**) e 30% de (**3**).

Conclusões

A formação de (**2**) e (**3**) foi dependente do tamanho da cadeia alquílica do doador acila. As maiores conversões foram obtidas ao utilizar o ácido caprílico (2mmol), sendo que o reagente foi totalmente consumido após 24 h de reação.

Agradecimentos

UFSC, CNPq, CAPES, INCT-Catálise e Novozymes

1- Silva W. S. D., Lapis A.A.M., Suarez, P. A. Z., Neto, B. A. D. *J.Mol. Catal. B: Enzym.*, **2011**, 68, 98-103

2- Bitencourt, T. B., Nascimento M. G., *J.Phys.Org. Chem.* **2010**, 23 995-999.

3-Watanabe, Y.; Laschat, S.; Budde, M.; Affolter, O.; Shimada, Y.; Urlacher, V. B.; *Tetrahedron*, **2007**, 63, 9413-9422.