

Avaliação de lipases de diferentes procedências e 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, citrônolol, uréia peróxi-hidrogênio (UPH)

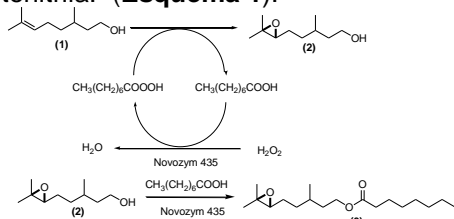
Introdução

Um método “verde” para a epoxidação de alcenos, p. ex. terpenos, com base no peridrólise de ácidos carboxílicos e ésteres é a utilização de lipases (3.1.1.3.triacilglicerol hidrolases) na presença de um agente oxidante.^{1,2}

O agente oxidante mais utilizado é peróxido de hidrogênio, entretanto o complexo de H₂O₂ com uréia (UPH) vêm apresentado excelentes resultados. A UPH, é uma forma seca de peróxido de hidrogênio, que possui um potencial de liberar peróxido de hidrogênio de maneira controlada além de evitar a presença de água no meio reacional minimizando as reações indesejáveis dos produtos oxidados.³

Resultados e Discussão

Neste trabalho, inicialmente foi avaliada a influência da quantidade de UPH na epoxidação quimio-enzimática do citrônolol (**1**), utilizando 2 mmol de (**1**), 2 mmol de ac. octanóico, 20 mg de lipase de *Candida antarctica* (CAL-B, 10.000 PLU/g), em 10 mL de acetonitrila. (**Esquema 1**).



Esquema 1. Epoxidação quimio-enzimática do citrônolol.

Após 24 h foram retiradas alíquotas e a formação do epóxi-citrônolol (**2**) foi quantificada por RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃). Além do pico referente ao epóxido, observou-se também um tripleto centrado em 4,13 ppm que foi atribuído aos hidrogênios metilênicos do éster do epóxi-citrônolol (**3**). A influência da quantidade de UPH na formação dos produtos está apresentados na **Tabela 1**.

Com a variação de UPH, houve a formação de (**2**) e (**3**). Pode-se observar que com o aumento de UPH, houve um aumento na conversão de (**2**) e diminuição de (**3**), e a partir 5 mmol de UPH as conversões mantiveram-se praticamente constantes. A seguir, lipases de diversas procedências foram utilizadas na epoxidação de (**1**).

Tabela 1. Influência da quantidade de UPH na epoxidação quimio-enzimática do citrônolol.

UPH (mmol)	epóxido(%)	epóxi-éster(%)
0,50	34	77
1,25	39	34
2,50	37	29
5,00	70	30
7,50	76	24
10,0	74	26

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

Utilizou-se 5 mmol de UPH para avaliar a influência de lipases, tais como as de *Burkholderia cepacia* (PS-C “Amano” I, 1.638 U/g; PS“Amano” SD, 30.000 U/g; PS “Amano”, 30.000 U/g; PS “Amano” IM, 500u/g; PS-C “Amano” II, 1000U/g); *Rhizopus oryzae* (F-AP15, 150 u/mg); *Candida rugosa* (AY “Amano” 30, 30.000 u/g); *Pseudomonas fluorescens* (AK, 26.600 U/g); *Aspergillus niger* (A “Amano” 12, 120.000 u/g); *Rhizomucor miehei* (Lipozyme RM IM, 5-6 BAUN/g); de *Mucor miehei* (Lipozyme IM, 5-6 BAUN/g), além da CAL-B (**Esquema 1**).

Ao utilizar as lipases M “Amano” 10, PS “Amano” IM, Lipozyme IM, “Amano” 12, não houve formação dos produtos (**2**) e (**3**). Com as lipases PS-C “Amano” I, F-AP15, e AY “Amano” 30, a conversão foi <5% em (**3**), e com as lipases PS“Amano” SD, PS “Amano”, AK, PS-C “Amano” II, e Lipozyme RM IM, observou-se a formação dos dois produtos (**2** e **3**) com conversões <10%.

Conclusões

A formação dos produtos (**2**) e (**3**), derivados do citrônolol, foi dependente tanto da quantidade de UPH, bem como da procedências das lipases. As maiores conversões foram obtidas com 5 mmol de UPH na presença de CAL-B como catalisador.

Agradecimentos

UFSC, CNPq, CAPES, INCT-Catálise, Novozymes e Amano

1-F. Björkling, S. E. Godtfredsen e O. Kirk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1301-1303.

2 -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.

3-Ankudey, E. G., Olivo, H. F., Peebles, T. L. *Green Chem.*, **2006**, 8, 923-926.