Acetilação de 1,4-cineol e 1,8-cineol catalisada por Cs2,5H0,5PW12O40 em solventes verdes

Núbia L. Lataliza-Carvalho1\*, Rafaela F. Cotta1, Rafael A. Martins1, Kelly A. da Silva Rocha2, Elena F. Kozhevnikova3, Ivan V. Kozhevnikov3 e Elena V. Gusevskaya1.

1Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

2Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil.

3Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK.

\* Autor para correspondência: nubialataliza@hotmail.com

Resumo | Abstract

RESUMO | Os óleos essenciais de eucalipto são fonte barata, abundante e de baixo custo de monoterpenos cíclicos, tais como 1,4-cineol e 1,8-cineol, os quais podem ser utilizados na obtenção de compostos terpênicos de maior valor agregado. Neste trabalho, foi investigada a acetilação desses substratos utilizando anidrido acético como agente acetilante e o sal de heteropoliácido Cs2,5H0,5PW12O40 (CsPW) como catalisador heterogêneo. Os testes catalíticos conduzidos em diferentes solventes verdes demonstraram que é possível a obtenção de misturas de isômeros do acetato de terpenila em bons rendimentos. O uso de solventes cetônicos e temperaturas mais baixas, permite inibir a formação de produtos secundários, como isômeros de limoneno e diacetatos de terpenila. Foi demostrado que a acetilação dos cineois oferece uma via promissora para valorização destes terpenos, sendo que o uso de solventes verdes e CsPW como catalisador heterogêneo torna o processo mais sustentável.

*Palavras-chave: cineol, acetilação, heteropoliácidos, acetatos de terpenila, solventes verdes.*

ABSTRACT | Eucalyptus essential oils are a cost-effective and abundant source of cyclic monoterpenes such as 1,4-cineol and 1,8-cineol, which can be converted into value-added terpene compounds. In this study, we investigated the acetylation of these substrates using acetic anhydride as the acetylating agent and Cs2,5H0,5PW12O40 (CsPW), a heteropolyacid salt, as the catalyst. The runs performed in various green solvents showed that a mixture of isomeric terpenyl acetates could be obtained in good yields in these reactions. The use of ketonic solvents and lowing the reaction temperature could help to inhibit the formation of undesirable byproducts such as isomers of limonene and terpenyl diacetates. It has been demonstrated that the acetylation of cineols offers a promising pathway for adding value to these terpenes using green solvents and CsPW as the heterogeneous catalyst which makes the process more sustainable.

*Keywords: cineole, acetylation, heteropolyacids, terpinyl acetates, green solvents.*

## **Introdução**

Os terpenos constituem uma importante classe de produtos naturais que, além de serem uma matéria-prima abundante e renovável, possuem uma variabilidade estrutural que possibilita que esses compostos sejam amplamente utilizados na obtenção de intermediários ou de produtos que apresentam um elevado valor comercial, principalmente na indústria de aromas e fragrâncias (1,2).

O 1,4-cineol e o 1,8-cineol são compostos monoterpenos cíclicos encontrados em diferentes óleos essenciais, principalmente nos óleos de eucalipto. Esses compostos apresentam um odor característico, com fragrância fresca e canforada, que permite a sua aplicação como aromatizante em alimentos, fragrâncias e cosméticos. Por serem um dos poucos terpenos obtidos exclusivamente por isolamento de óleos essenciais, em particular dos óleos de eucalipto, o 1,4-cineol e o 1,8-cineol também se apresentam como uma matéria-prima barata e abundante, que pode ser utilizada como reagente de partida para obtenção de outros compostos terpênicos (3,4).

A valorização econômica e a ampliação do escopo de utilização dos compostos terpênicos é muitas vezes realizada a partir de modificações químicas em suas estruturas, com o objetivo de se obter compostos com estruturas químicas que permitam sua utilização em diferentes segmentos da indústria química. Dentre as rotas sintéticas a partir de processos catalíticos que envolvem os mais diversos tipos de reações químicas, podemos citar a acetilação, que possibilita a obtenção de diferentes acetatos terpênicos. Os produtos obtidos nesses processos podem apresentar maior valor agregado ou podem ser interessantes para diversas aplicações, principalmente na indústria de aromas e fragrâncias (1,5,6).

A maioria dos processos catalíticos de valorização de compostos naturais faz uso de catalisadores homogêneos, que embora ofereçam altos rendimentos, apresentam diversas desvantagens, principalmente em relação a impactos ambientais relacionados com a geração de grandes quantidades de resíduos. Dessa forma, a substituição dos catalisadores convencionais por materiais que atuam em sistemas heterogêneos na valorização de substratos terpênicos é um importante aspecto a ser avaliado, pois possibilitam processos com menor geração de resíduos, além da fácil separação e reutilização do catalisador *(6)*.

Entre os diversos catalisadores ácidos disponíveis atualmente, os heteropoliácidos (HPA’s) tem sido muito utilizado devido a sua elevada da acidez e boa estabilidade térmica. Os HPA’s da série de Keggin vem substituindo os catalisadores ácidos convencionais, uma vez que são materiais não tóxicos e pouco corrosivos. Enquanto os HPA’s são insolúveis em solventes de baixa polaridade, alguns de seus sais, como o sal de césio Cs2,5H0,5PW12O40 (CsPW), são insolúveis em solventes polares. Estes sais, além de apresentar alta acidez, tem também apresenta uma elevada área superficial e, portanto, vem sendo aplicados como catalisadores heterogêneos em diferentes tipos de reações químicas envolvendo substratos terpênicos (2,7,8).

Outro aspecto de extrema relevância na valorização dos compostos terpênicos empregando-se a catálise por ácidos é a escolha do solvente. Além de influenciarem no desempenho da reação química, os solventes também podem trazer impactos ambientais, principalmente em relação à geração de resíduos e toxicidade. Assim, no desenvolvimento de processos catalíticos, busca-se a aplicação de solventes verdes, em substituição aos solventes convencionais, com o intuito de auxiliar no desempenho da reação e reduzir os impactos causados na natureza e saúde humana (9,10). Dentre os solventes classificados como verdes estão o anisol, o carbonato de propileno, o carbonato de dietila, o carbonato de dimetila, metiletilcetona e a metilisobutilcetona, que podem ser utilizados em diferentes processos químicos (11).

Assim, o objetivo deste trabalho foi a valorização de substratos cineólicos (1,4-cineol e 1,8-cineol), a partir de reações de acetilação catalisadas pelo sal de heteropoliácido Cs2.5H0.5PW12O40 (CsPW), utilizando solventes verdes, a fim de se obter produtos de maior valor agregado que possam ser utilizados na indústria de Química Fina.

## **Experimental**

***Síntese e Caracterização do Catalisador***

O catalisador Cs2,5H0,5PW12O40 (CsPW) foi preparado de acordo com o procedimento descrito anteriormente (12), a partir da adição gota a gota de uma solução aquosa de carbonato de césio (0.47 mol.L-1) a uma solução aquosa de HPW (0.75 mol.L-1), mantida sob agitação constante em temperatura ambiente. O precipitado obtido foi mantido sob agitação constante, em temperatura ambiente, durante 48 horas e após, uma secagem foi realizada em um rotaevaporador a 45 °C/3 KPa, seguida da secagem em estufa a 150 °C/0,1 KPa por 1,5 h. O catalisador obtido apresentou área superficial equivalente a 111 m2.g-1, com volume e diâmetro médio do poro iguais a 0.07 cm3.g-1 e 24Å, respectivamente.

***Testes Catalíticos***

Os testes catalíticos foram realizados em reatores de vidro de 10 mL, imersos em banho de silicone e alocados sobre uma chapa de aquecimento com agitador magnético. Em um experimento típico, a mistura reacional contendo undecano (0,30 mmol, padrão interno), 1,8-cineol ou 1,4-cineol (0,45 mmol), anidrido acético (3-12 mmol), CsPW (5-20 mg) e o solvente de reação (volume total = 3,0 mL), à 25-80 ºC, foi mantida sob agitação e temperatura constantes por tempo determinado. O progresso das reações foi monitorado via Cromatografia a Gás (CG, Shimadzu 17A, coluna capilar Carbowax 20M, detector por ionização em chama) por meio da retirada de alíquotas no decorrer das reações e a conversão do substrato e seletividade dos produtos foram calculadas em relação aos substratos.

***Caracterização dos Produtos***

Os produtos obtidos nas reações foram separados por meio de cromatografia em coluna, utilizando solventes orgânicos como eluentes. A identificação e caracterização foi realizada por meio das técnicas de Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM, Shimadzu QP 2010-PLUS, modo impacto eletrônico, 70 eV) e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN, Bruker 400 MHz, TMS, CDCl3), pelos experimentos de 1H, 13C, DEPT, COSY, HMQC, HMBC e NOESY.

*Dados espectroscópicos dos produtos*

- Acetato de 1-terpenila (**3a**): EM (70 eV, EI): m/z (%) 93 (100), 121 (95), 136 (50), 91 (35), 79 (29). 1H RMN (400 MHz, CDCl3, 25°C, TMS): δ=0,98 (d, 3J =6,8 Hz, 6H; C9H3 e C10H3), 1,47 (s, 3H; C7H3), 1,94 (s, 3H; OCOCH3), 1,65-1,75 (m, 1H; C5HH e C6HH), 1,90-2,10 (m, 1H; C5HH), 2,20-2,30 (m, 1H; C6HH), 2,05-2,20 (m, 1H; C8H), 2,20-2,40 (m, 2H; C2HH). 13C RMN (100 MHz, CDCl3, 25°C, TMS): δ= 21,55 (C10), 21,65 (C9), 22,69 (OCOCH3), 23,82 (C5), 24,03 (C7), 33,05 (C6), 34,84 (C8), 37,43 (C2), 80,74 (C1), 115,51 (C3), 142,75 (C4), 170,20 (OCOCH3).

- Acetato de β -terpenila (**3b**): EM (70 eV, EI): m/z (%) 93 (100), 68 (70), 67 (53), 79 (46), 94 (46).

1H RMN (400 MHz, CDCl3, 25°C, TMS): δ = 4,67 (s, 2H; C9HH), 1,46 (s, 3H; C7H3), 1,64 (s, 3H, C10H3), 1,70-1,80 (m, 1H, C4H), 1,96 (s, 3H; OCOCH3). 13C RMN (100 MHz, CDCl3, 25°C, TMS): δ= 21,14 (C10), 23,32 (C7), 21,30 (OCOCH3), 26,99 (C3 e C5), 36,66 (C2 e C6), 44,46 (C4), 80,80 (C1), 108,57 (C9), 150,38 (C8), 170,20 (OCOCH3).

- Acetato de 4-terpenila (**3c**): EM (70 eV, EI): m/z (%) 93 (100), 121 (55), 136 (36), 91 (33), 77 (23). 1H RMN (400 MHz, CDCl3, 25°C, TMS): δ = 0,86 (d, 3J=8,2 Hz, 6H; C9H3 e C10H3), 1,63 (s, 3H; C7H3), 1,98 (s, 3H; OCOCH3), 2,10-2,30 (m, 2H; C3HH), 2,00 (m, 2H; C5HH e C6HH), 2,65-2,70 (m, 1H; C8H), 5,22 (m, 2H; C2HH). 13C RMN (100 MHz, CDCl3, 25°C, TMS): δ = 17,22 (C9), 17,82 (C10), 22,52 (OCOCH3), 27,99 (C5), 20,21(C7), 27,59 (C6), 32,46 (C8), 117,82 (C2), 133,86 (C1), 30,08 (C3), 86,28 (C4), 170,20 (OCOCH3).

- Acetato de γ-terpenila (**3d**): EM (70 eV, EI): m/z (%) 43 (100), 93 (95), 121 (90). 1H RMN (400 MHz, CDCl3, 25°C, TMS): δ = 1,59 (s, 6H; C9H3 e C10H3), 1,43 (s, 3H; C7H3), 1,96 (s, 3H; OCOCH3), 2,30-2,40 (m, 2H; C3HH e C5HH). 13C RMN (100 MHz, CDCl3, 25°C, TMS): δ = 23,43 (C9 e C10), 21,3 (OCOCH3), 25,41 (C3 e C5), 25,25 (C7), 37,55 (C2 e C6), 121,66 (C8), 129,75 (C4), 170,20 (OCOCH3).

- Acetato de α-terpenila (**3e**): EM (70 eV, EI): m/z (%) 93 (100), 121 (97), 136 (44), 67 (40), 79 (35), 91 (28).1H RMN (400 MHz, CDCl3, 25°C, TMS): δ = 1,34 (m, 1H; C5HH), 1,39 (d, 3J=6,2 Hz, 6H; C9H3 e C10H3), 1,59 (m, 1H; C5HH), 1,65 (s, 3H; C7H3), 1,89 (m, 1H; C6HH), 1,94 (m, 1H; C3HH), 1,99 (m, 1H; C6HH), 2,04 (m, 1H; C4H), 2,19 (m, 1H; C3HH), 2,19 (s, 3H; OCOCH3), 5,35 (m, 1H; C2H). 13C RMN (100 MHz, CDCl3, 25°C, TMS): δ = 24,40 (C9 e C10), 21,30 (OCOCH3), 26,50 (C3), 23,50 (C5), 22,00 (C7), 120,1 (C2), 30,90 (C6), 84,70 (C8), 43,20 (C4), 170,20 (OCOCH3).

## **Resultados e Discussão**

Resultados representativos obtidos no estudo das reações de acetilação do 1,4-cineol (**1a**) e do 1,8-cineol (**1b**) utilizando anidrido acético (**2**) como agente acetilante, CsPW como catalisador e metilisobutilcetona como solvente estão apresentados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Como produtos principais foram obtidos isômeros do acetato de terpenila com diferentes posições da hidroxila e da ligação dupla C-C: o acetato de 1-terpenila (**3a**), o acetato de β-terpenila (**3b**), o acetato de 4-terpenila (**3c**), o acetato de γ-terpenila (**3d**) e o acetato de α-terpenila (**3e**) (Figura 1). Foi observada ainda a formação de terpenos *p*-menténicos (isômeros do limoneno, IL) e diacetatos de terpenila (DA).

**Figura 1.** 1,4-cineol (1a), 1,8-cineol (1a), anidrido acético (2), acetato de 1-terpenila (3a), acetato de β-terpenila (3b), acetato de 4-terpenila (3c), acetato de γ-terpenila (3d) e o acetato de α-terpenila (3e).

Os acetatos de terpenila (tanto como compostos individuais quanto como mistura) são de grande interesse para indústria, devido a sua estabilidade e seu aroma doce, com notas florais e herbais. Na perfumaria, eles são frequentemente utilizados como aroma de lavanda e bergamota, na produção de produtos de higiene, limpeza e em cosméticos. Esses ésteres monoterpênicos também podem ser utilizados na indústria alimentícia, como agente flavorizante de alimentos e bebidas (4,13).

**Tabela 1.** Acetilação do 1,4-cineol (1a) utilizando anidrido acético (2), CsPW e metilisobutilcetona como solventea

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Exp.** | **2 (mmol)** | **CsPW****(mg)** | **T** **(°C)** | **Tempo****(h)** | **Conversão****(%)** | **Seletividade (%)** |
| **ILb** | **3a** | **3b** | **3c** | **3d** | **3e** | **DAc** |
| 1 | 6,0 | 5 | 25 | 1 | 19 | 13 | 35 | 0 | 39 | 9 | 0 | 4 |
| 10 | 55 | 13 | 32 | 4 | 31 | 12 | 0 | 7 |
| 2 | 6,0 | 10 | 25 | 1 | 26 | 4 | 32 | 4 | 39 | 11 | 0 | 11 |
| 10 | 81 | 7 | 33 | 5 | 28 | 12 | 1 | 13 |
| 3 | 6,0 | 20 | 25 | 1 | 64 | 15 | 33 | 5 | 26 | 11 | 0 | 11 |
| 10 | 92 | 24 | 35 | 7 | 10 | 10 | 2 | 11 |
| 4 | 6,0 | 10 | 40 | 1 | 37 | 15 | 35 | 5 | 30 | 10 | 0 | 5 |
| 10 | 73 | 16 | 37 | 5 | 22 | 10 | 1 | 9 |
| 5 | 6,0 | 10 | 80 | 1 | 29 | 11 | 41 | 7 | 30 | 7 | 0 | 4 |
| 10 | 60 | 19 | 40 | 6 | 18 | 8 | 1 | 7 |
| 6 | 3,0 | 10 | 25 | 1 | 25 | 15 | 35 | 0 | 35 | 12 | 0 | 4 |
| 10 | 59 | 20 | 36 | 5 | 20 | 12 | 2 | 5 |
| 7 | 12,0 | 10 | 25 | 1 | 37 | 10 | 33 | 5 | 31 | 10 | 0 | 12 |
| 10 | 85 | 14 | 32 | 7 | 22 | 9 | 1 | 15 |

a: Condições reacionais: undecano (padrão interno) = 0,30 mmol; 1,4-cineol = 0,45 mmol; volume reacional = 3,00 mL. Conversões e seletividades por CG. b: IL = isômeros do limoneno. c: DA = diacetatos do terpenila.

Os dados da Tabela 1 mostram que a acetilação do 1,4-cineol tem como produtos principais o acetato de 1-terpenila (**3a**) e o acetato de 4-terpenila (**3c**). Ao considerar a influência da quantidade de catalisador nas reações (Tabela 1, exp. 1-3), observou-se que o uso de 5 mg (1,50 µmol) de CsPW torna o processo lento resultando numa baixa conversão do substrato (55% em 10 horas). Por outro lado, o emprego de quantidade maior de CsPW, 20 mg (6,0 µmol), promove uma maior conversão do substrato (92% em 10 horas), no entanto, há um aumento na formação de isômeros do limoneno, prejudicando a seletividade para os produtos de interesse. Sendo assim, verificou-se que o uso de 10 mg (3,00 µmol) possibilitou associar uma conversão equivalente a 81% do substrato e uma baixa formação de isômeros de limoneno.

A variação da temperatura (Tabela 1, exp. 2, 4 e 5) não resultou em melhoria significativa do processo. O aumento de temperatura não contribuiu para favorecer a conversão do substrato e ainda resultou em um aumento na quantidade de isômeros do limoneno. Observou-se, contudo, que a temperatura afeta a distribuição dos principais acetatos formados. Temperaturas maiores favorecem a formação do isômero **3a** e em temperaturas menores, **3a** e **3b** são formados com seletividades próxima. Por fim, a utilização de diferentes quantidades de anidrido acético nas reações mostrou que com baixas quantidades de agente acetilante (Tabela 1, exp. 6) a reação de acetilação do substrato fica mais lenta e favorecem a sua isomerização. Por outro lado, o uso de maiores quantidades de anidrido acético (Tabela 1, exp. 7) favorece a conversão do substrato (85% em 10 horas), sem alterar significativamente a seletividade para os produtos de interesse.

**Tabela 2.** Acetilação do 1,8-cineol (1a) utilizando anidrido acético (2), CsPW e metilisobutilcetona como solventea

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Exp.** | **2****(mmol)** | **CsPW** **(mg)** | **T****(°C)** | **Tempo** **(h)** | **Conversão** **(%)** | **Seletividade (%)** |
| **ILb** | **3a** | **3b** | **3c** | **3d** | **3e** | **DAc** |
| 1 | 6,00 | 5 | 25 | 1 | 11 | 6 | 12 | 12 | 0 | 38 | 25 | 6 |
| 10 | 33 | 4 | 15 | 15 | 0 | 29 | 27 | 10 |
| 2 | 6,00 | 10 | 25 | 1 | 21 | 4 | 16 | 12 | 0 | 32 | 28 | 8 |
| 10 | 69 | 4 | 15 | 15 | 0 | 29 | 25 | 11 |
| 3 | 6,00 | 20 | 25 | 1 | 45 | 15 | 18 | 15 | 0 | 25 | 25 | 2 |
| 10 | 89 | 18 | 16 | 18 | 0 | 23 | 20 | 4 |
| 4 | 6,00 | 10 | 40 | 1 | 38 | 5 | 16 | 16 | 0 | 28 | 28 | 7 |
| 10 | 68 | 8 | 16 | 17 | 0 | 26 | 25 | 7 |
| 5 | 6,00 | 10 | 80 | 1 | 55 | 18 | 18 | 18 | 0 | 21 | 23 | 4 |
| 10 | 77 | 31 | 15 | 21 | 0 | 14 | 15 | 77 |
| 6 | 3,00 | 10 | 25 | 1 | 20 | 8 | 12 | 12 | 0 | 36 | 28 | 4 |
| 10 | 47 | 12 | 12 | 14 | 0 | 34 | 24 | 4 |
| 7 | 12,00 | 10 | 25 | 1 | 25 | 5 | 19 | 14 | 0 | 29 | 29 | 5 |
| 10 | 76 | 5 | 18 | 18 | 0 | 22 | 24 | 11 |

a: Condições reacionais: undecano (padrão interno) = 0,30 mmol; 1,8-cineol = 0,45 mmol; volume reacional = 3,00 mL. Conversões e seletividades por CG. b: IL = isômeros do limoneno. c: DA = diacetatos do terpenila.

Os resultados dos estudos do efeito das variações das condições de reação para o substrato 1,8-cineol foram semelhantes ao 1,4-cineol, conforme apresentado na Tabela 2. No entanto, formou-se como produtos principais o acetato de γ-terpenila (**3d**) e o acetato de α-terpenila (**3e**).

Novamente observou-se que a quantidade de catalisador CsPW mais apropriada para a realização do processo corresponde a 10 mg (3,00 µmol) (Tabela 2, exp. 1-3), uma vez que menores quantidades de CsPW (5 mg | 1,50 µmol) resultou em uma conversão mais lenta e mais baixa do substrato (33% em 10 horas de reação. Por outro lado, apesar do amuamento na massa de CsPW (20 mg | 6,00 µmol) favorecer a conversão do substrato (89% em 10 horas de reação), é verificado um aumento da formação de isômeros do limoneno (IL), produtos não desejados.

Ao considerar a influência da temperatura (Tabela 2, exp 2, 4 e 5), os resultados revelam que, a 40 °C, não ocorre alteração significativa na conversão do substrato, e a 80ºC há um sutil aumento na conversão. No entanto, as seletividades para os produtos de interesse (**3d** e **3e**) diminuem consideravelmente em temperaturas mais altas, devido a uma maior formação de isômeros do limoneno (IL). Por fim, a variação da quantidade de anidrido acético nas reações (Tabela 2, exp. 2, 6 e 7) mostrou que menores quantidades de agente acetilante, além de tornar a reação mais lenta, favorece a isomerização do substrato, e que o aumento da quantidade de anidrido acético, favorece a conversão do 1,8-cineol, sem alterar a seletividade 3d e 3e, produtos de interesse.

Após a avaliação da influência dos parâmetros apresentados e definição da melhor condição da reação para obtenção dos acetatos de terpenila a partir de 1,4 e 1,8-cineol em soluções de metilisobutilcetona, foi realizado um estudo de possibilidade de emprego de outros solventes verdes neste processo. Como já mencionado, o papel do solvente é importante em processos envolvendo a catálise por ácidos, sendo assim, além da metilisobutilcetona, foram avaliados a metiletilcetona, o carbonato de dimetila, o carbonato de dietila e o carbonato de propileno, conforme apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Acetilação do 1,4-cineol (1a) e 1,8-cineol (1b) em diferentes solventes verdes.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Exp.** | **Substrato** | **Tempo (h)** | **Conversão (%)** | **Seletividade (%)** |
| **ILb** | **3a** | **3b** | **3c** | **3d** | **3e** | **DAc** |
| **Metilisobutilcetona** |
| 1 | 1a | 1 | 37 | 10 | 33 | 5 | 31 | 10 | 0 | 12 |
| 10 | 85 | 14 | 32 | 7 | 22 | 9 | 1 | 15 |
| 2 | 1b | 1 | 25 | 5 | 19 | 14 | 0 | 29 | 29 | 5 |
| 10 | 76 | 5 | 18 | 18 | 0 | 22 | 24 | 11 |
| **Metiletilcetona** |
| 3 | 1a | 1 | 31 | 6 | 29 | 6 | 37 | 11 | 0 | 11 |
| 10 | 55 | 6 | 29 | 4 | 38 | 12 | 0 | 11 |
| 4 | 1b | 1 | 48 | 2 | 17 | 15 | 0 | 33 | 23 | 10 |
| 10 | 76 | 4 | 16 | 15 | 0 | 31 | 24 | 10 |
| **Carbonato de dimetila** |
| 5 | 1a | 1 | 76 | 5 | 31 | 5 | 19 | 7 | 1 | 32 |
| 10 | 86 | 7 | 30 | 7 | 15 | 7 | 2 | 33 |
| 6 | 1b | 1 | 81 | 3 | 18 | 16 | 0 | 11 | 22 | 31 |
| 10 | 84 | 9 | 17 | 14 | 0 | 10 | 19 | 33 |
| **Carbonato de dietila** |
| 7 | 1a | 1 | 47 | 4 | 30 | 4 | 22 | 7 | 0 | 33 |
| 10 | 77 | 7 | 30 | 6 | 16 | 6 | 2 | 35 |
| 8 | 1b | 1 | 68 | 1 | 17 | 14 | 0 | 11 | 23 | 33 |
| 10 | 81 | 2 | 18 | 15 | 0 | 10 | 21 | 34 |
| **Carbonato de propileno** |
| 9 | 1a | 1 | 85 | 9 | 33 | 4 | 18 | 11 | 2 | 23 |
| 10 | 95 | 21 | 32 | 8 | 3 | 11 | 3 | 23 |
| 10 | 1b | 1 | 89 | 7 | 18 | 10 | 0 | 25 | 22 | 17 |
| 10 | 90 | 8 | 19 | 9 | 0 | 24 | 21 | 18 |

a: Condições reacionais: undecano (padrão interno) = 0,30 mmol; substrato = 0,45 mmol; anidrido acético = 12,0 mmol; CsPW = 10 mg; temperatura = 25°C; volume reacional = 3,00 mL. Conversões e seletividades por CG. b: IL = isômeros do limoneno. c: DA = diacetatos do terpenila.

O emprego de solventes cetônicos distintos, metilisobutilcetona e metiletilcetona (Tabela 3, exp. 1-4), promoveu diferentes efeitos com relação à conversão do substrato máxima alcançada. Para o 1,4-cineol, foi observado uma redução significativa na conversão do substrato associado ao uso da metiletilcetona, diferentemente do observado para o 1,8-cineol. A natureza do solvente cetônico também influenciou a distribuição dos produtos formados. Para o 1,4-cineol, os produtos majoritários **3a** e **3c** permaneceram os mesmos para ambos os solventes cetônicos (Tabela 3, exp. 1 e 3), mas houve um aumento em 15% na seletividade para o isômero **3c**. Já para o 1,8-cineol, os produtos majoritários, **3d** e **3e**, se mantiveram em ambos os solventes cetônicos (Tabela 3, exp. 2 e 4), sendo observado um aumento de 10% de rendimento para o produto **3d** na reação realizada em metiletilcetona.

A utilização do carbonato de dimetila e do carbonato de dietila (Tabela 3, exp. 5-8) como solventes também promoveu diferenças nos resultados da acetilação dos substratos cineólicos. Foi observado que em solução de carbonato de dietila a reação ficou mais lenta para ambos os cineóis avaliados, quando comparado com o uso dos solventes cetônicos. No entanto, a distribuição de produtos não foi alterada de modo significativo, quando comparado a performance do CsPW nestes dois solventes.

Por fim, a utilização do carbonato de propileno como solvente (Tabela 3, exp. 9 e 10) possibilitou atingir significativas diferenças em relação à conversão dos substratos avaliados. A conversão do 1,4-cineol, assim como 1,8-cineol, foi maior quando comparada com os demais solventes avaliados. No entanto, o uso deste solvente encontrou-se associado a um considerável aumento na formação de diacetatos nas reações com ambos os substratos, além de uma redução na produção do composto **3c** a partir do 1,4-cineol, quando comparado aos experimentos realizados em solventes cetônicos.

## **Conclusões**

Neste trabalho foi estudada a possibilidade da valorização de 1,4-cineol e 1,8-cineol, a partir de reações de sua acetilação catalisadas pelo sal de heteropoliácido Cs2,5H0,5PW12O40 (CsPW), utilizando solventes verdes. Foram obtidas misturas contendo diferentes proporções isoméricas do acetato de terpenila, um éster monoterpeno de grande interesse para a indústria de fragrâncias. A estrutura dos produtos obtidos correspondeu a estrutura química dos substratos. A partir do 1,4-cineol, os produtos majoritários foram acetato de 1-terpenila (**3a**) e acetato de 4-terpenila (**3c**). A acetilação do 1,8-cineol resultou de forma majoritária no acetato de γ-terpenila (**3d**) e no acetato de α-terpenila (**3e**).

A avaliação da influência de diferentes fatores (quantidade de catalisador, temperatura, quantidade de agente acetilante e natureza do solvente) permitiu a otimização das condições de reação para a obtenção de mistura contendo diferentes proporções dos produtos de interesse. A aplicação e avaliação dos diferentes solventes verdes (metilisobutilcetona, metiletilcetona, carbonato de dimetila, carbonato de dietila e o carbonato de propileno) revelou que os solventes influenciam diretamente nos resultados da reação, principalmente na seletividade dos produtos majoritários. Foi verificado que o emprego de solventes cetônicos favorece a seletividade do processo para produtos de interesse devido à redução na formação de diacetatos de terpenila e de isômeros do limoneno provenientes da desidratação dos substratos também catalisada por CsPW.

Assim, a acetilação do 1,4-cineol e 1,8-cineol se mostrou uma interessante rota para valorização desses substratos, uma vez que possibilita a transformação de uma matéria-prima barata e abundante em produtos de maior valor agregado. Além disso, a aplicação dos diferentes solventes permite alterar a seletividade da reação e obter as misturas contendo os produtos (acetatos de terpenila) em diferentes proporções; as quais, consequentemente, terão diferentes aromas. Além disso, a utilização do CsPW como catalisador heterogêneo, não tóxico e pouco corrosivo, torna o processo desenvolvido mais interessante do ponto de vista ambiental.

## **Agradecimentos**

CNPq, CAPES, FAPEMIG, UFMG, PROPPI/UFOP.

## **Referências**

1. Monteiro, J. L. F.; Veloso, C. O. *Topics in Catalysis* **2004**, *27*(1), 169–180.

2. Gusevskaya, E. V. *ChemCatChem* **2014**, *6*(6), 1506–1515.

3. Leão Lana, E. J.; da Silva Rocha, K. A.; Kozhevnikov, I. V.; Gusevskaya, E. V. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *259*(1), 99–102.

4. Surburg, H. and Panten, J. *Common Fragrance and Flavor Materials*; John Wiley & Sons, Ltd, 2006; pp 177–238.

5. Swift, K. A. D. *Topics in Catalysis* **2004**, *27*(1), 143–155.

6. Malkar, R. S.; Yadav, G. D. *Current Catalysis* *9*(1), 32–58.

7. Kozhevnikov, I. V. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *262*(1), 86–92.

8. Hanif, M. A.; Nisar, S.; Rashid, U. *Catalysis Reviews* **2017**, *59*(2), 165–188.

9. Byrne, F. P.; Jin, S.; Paggiola, G.; Petchey, T. H. M.; Clark, J. H.; Farmer, T. J.; et al. *Sustainable Chemical Processes* **2016**, *4*(1), 7.

10. Capello, C.; Fischer, U.; Hungerbühler, K. *Green Chemistry* **2007**, *9*(9), 927–934.

11. Alder, C. M.; Hayler, J. D.; Henderson, R. K.; Redman, A. M.; Shukla, L.; Shuster, L. E.; et al. *Green Chemistry* **2016**, *18*(13), 3879–3890.

12. Izumi, Y.; Ono, M.; Kitagawa, M.; Yoshida, M.; Urabe, K. *Microporous Materials* **1995**, *5*(4), 255–262.

13. Vaičiulytė, V.; Ložienė, K.; Švedienė, J.; Raudonienė, V.; Paškevičius, A. *Molecules* **2021**, *26*(4), 1065.