

SÍNTESE E HIDROFORMILAÇÃO DE NOVOS POLIÓIS PELA FUNCIONALIZAÇÃO DE EPÓXIDOS COM O GLICEROL

Henrique Machado de Souza (IC), Ricardo Gomes Da Rosa (PQ).

Laboratório de Catálise por Metais de Transição, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre-RS
ricardo.gomes@ufrgs.br

INTRODUÇÃO

O glicerol é o subproduto mais importante da transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel, pois representa em torno de 10% em massa de triglicerídeo transesterificado. Nesse sentido, nossa proposta é utilizá-lo como nucleófilo em reações com o óxido de limoneno, sendo a água presente no glicerol o promotor para gerar um novo éter tri-hidroxilado. A posterior hidroformilação desse éter, produzirá um novo aldeído.

MATERIAIS E MÉTODOS

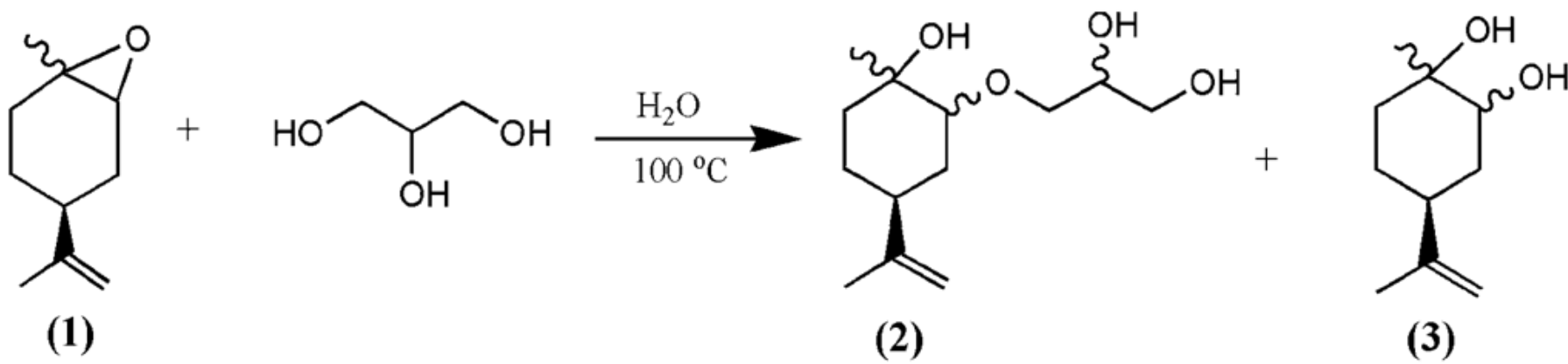


Figura 1 - Produtos obtidos da glicerólise do óxido de limoneno.

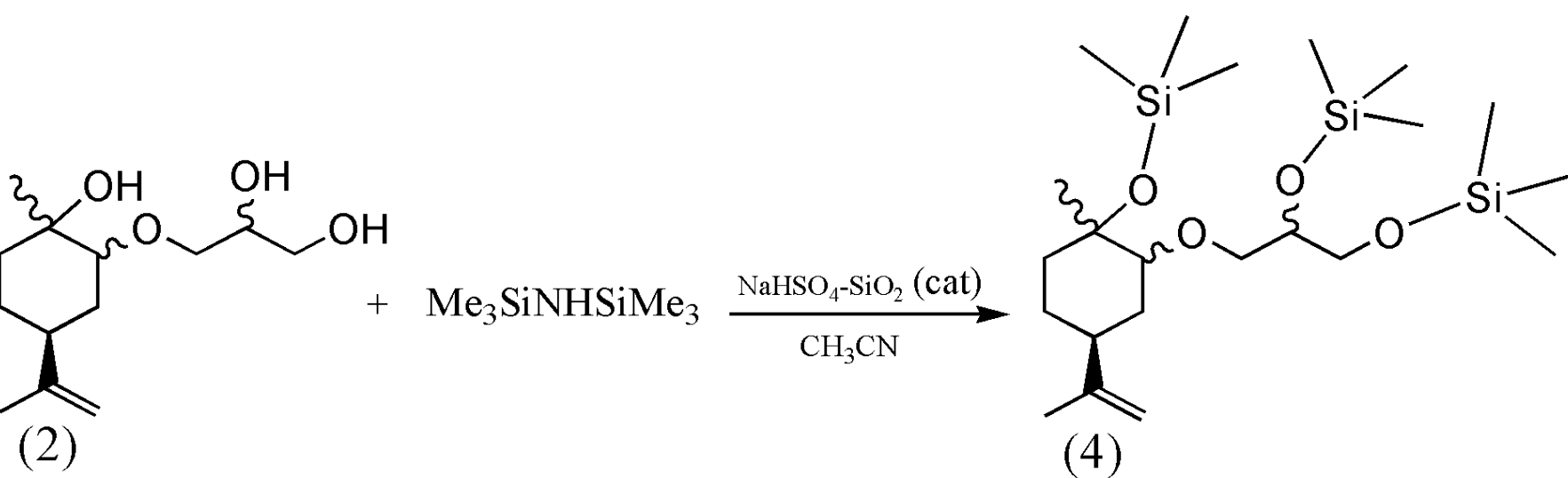


Figura 2 - Produto obtido pela silanização do triol.

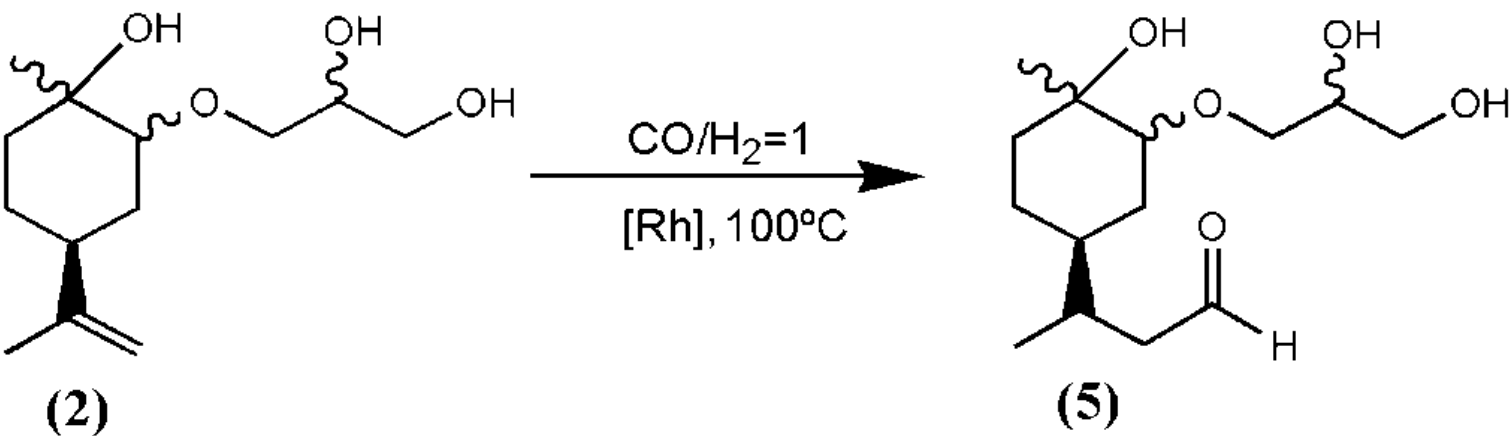


Figura 3 - Produto obtido na hidroformilação do triol.

A glicerólise do óxido de limoneno é realizada empregando quantidades equimoleculares de glicerol comercial e óxido de limoneno (-) mistura 46% *cis* / 54% *trans*. A reação ocorre a 100°C sob agitação constante por 22 horas. Após o término da reação, foi possível observar a formação de 2 produtos: (2) triol, obtido a partir da reação entre o óxido de limoneno e o glicerol e (3) diol, proveniente da reação com a água presente no glicerol (~15%). Estes produtos foram separados por cromatografia em coluna de sílica utilizando acetato de etila como eluente. O produto (2) foi silanizado para servir de substrato para a hidroformilação, a reação é realizada a temperatura ambiente utilizando hexametildissilazano (HMDS) na presença de hidrogenossulfato de sódio (NaHSO₄-SiO₂) suportado em sílica. A hidroformilação do triol, do triol silanizado e do diol foi realizada a 100°C utilizando HRhCO(PPh₃)₃ como catalisador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A glicerólise ocorre com 85% de diasterosseletividade por consumir o isômero *trans* do óxido de limoneno mais rapidamente. Comparando os espectros de ¹³C RMN simulados com o obtido experimentalmente (Figura 4) concluímos que o produto (2) é derivado do ataque seletivo das hidroxilas terminais do glicerol ao anel oxirânico, pois no espectro obtido experimentalmente não aparece nenhum pico em aproximadamente 84 ppm (presente na simulação realizada com o ataque da hidroxila central do glicerol). A silanização do triol foi realizada de forma muito eficiente pelo sistema HDMS / NaHSO₄-SiO₂ mesmo a temperatura ambiente, obtendo-se 93% de rendimento em apenas 1h30min.

Pelos dados presentes na Tabela 1 verifica-se que na temperatura de 100°C e sem excesso de fosfina obteve-se excelentes resultados, tanto em conversão como na seletividade em aldeído (exp. 4). Nessa condição, foi possível reduzir o tempo reacional para apenas 2h (exp. 5 e 6). O estudo da temperatura mostrou que outros produtos são gerados por reações mais rápidas e paralelas à hidroformilação.

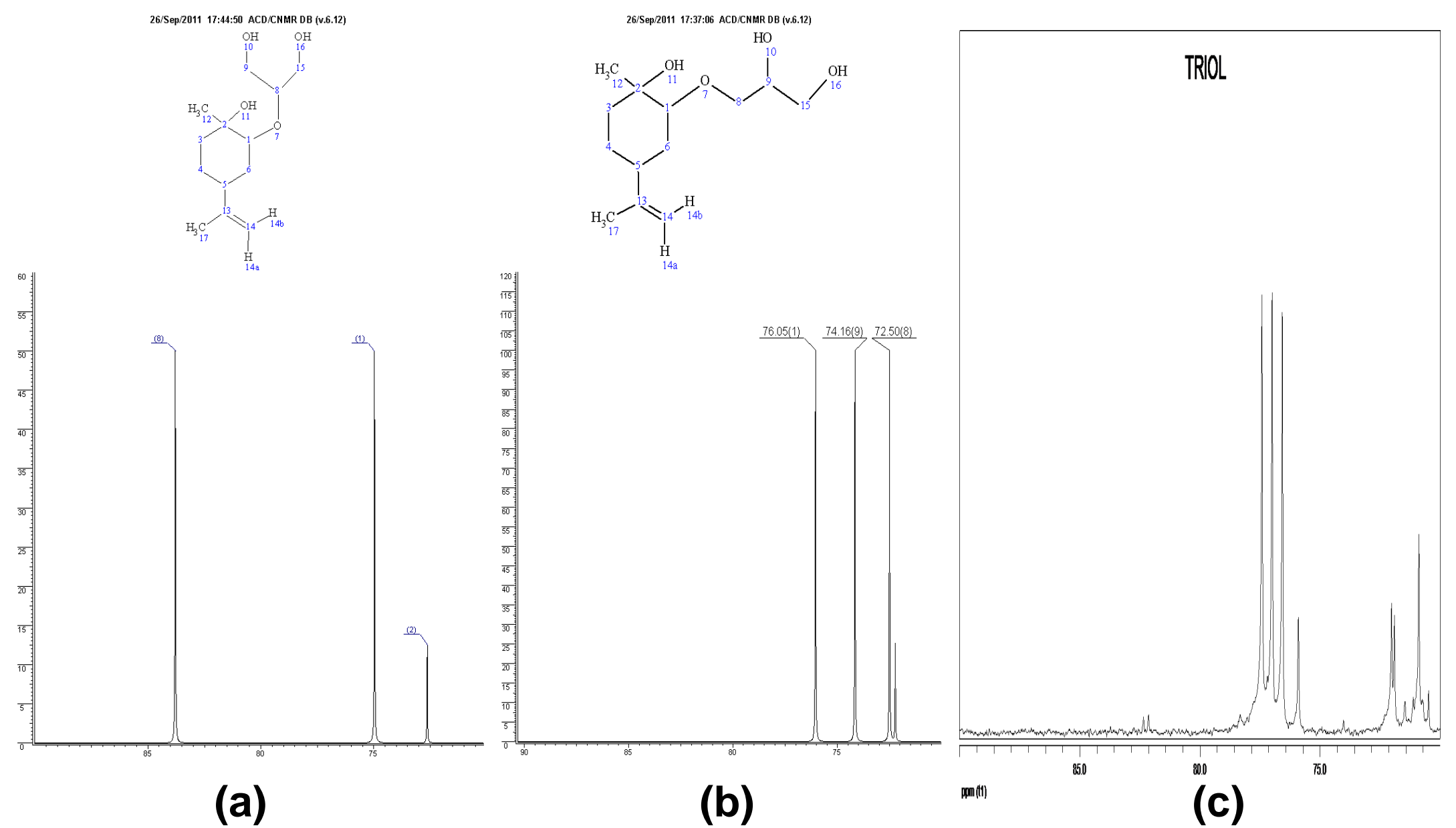


Figura 4 - Espectros de ¹³C RMN: (a) simulado do ataque da hidroxila central, (b) simulado do ataque da hidroxila terminal e (c) obtido experimentalmente.

Tabela 1 - Hidroformilação do triol, do triol silanizado e do diol

Exp. #	Subst.	PPh ₃ /Rh	t(h)	T(°C)	Conv %	Sel%	
						Aldeído	Outros ^a
1	triol-sil	10	5	50	57	68	32
2	triol	10	5	50	25	n.d.	>99
3	triol	3	5	50	67	44	56
4	triol	3	5	100	95	73	27
5	triol	3	2	100	96	81	19
6	diol	3	2	100	98	92	8

*HRhCO(PPh₃)₃ 7,1 μmol, 10mL (THF), 40 bar, CO/H₂ (1:1), substrato/Rh=250
^aisômeros de posição da dupla e produtos hidrogenados

CONCLUSÃO

Neste trabalho mostramos que é possível realizar a alcoólise do óxido de limoneno promovida pela água e que a reação ocorre seletivamente entre a hidroxila terminal do glicerol e o anel oxirânico e mais rapidamente com o isômero *trans* do óxido de limoneno. Foi realizada a silanização do triol através de um método simples e altamente eficiente para a proteção de alcoóis. Dois novos aldeídos foram preparados em apenas 2 horas de reação.

REFERÊNCIAS

- Shaterian, H. R.; Doostmohammadi, R.; Ghashang, M.; Rahmani, M.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2002**, 183, 3127-3135
- Steiner, D.; Ivison, L.; Goralski, C. T.; Appell, R. B.; Gojkovic, J. R.; Singaram, B. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2002**, 13, 2359.
- Chrismann, W.; Camara, J. N.; Marcellini, K.; Singaram, B.; Garalski, C.T.; Hascha, D. L.; Rudolf, P. R.; Nicholson, L. W.; Boroduchuk, K.K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5805.

AGRADECIMENTOS

PROPESQ-UFRGS, CNPq, INCT-Catálise