

## **ESTUDOS INICIAIS PARA A SÍNTESE DE ORGANOILTIODIOXOLANAS UTILIZANDO $Al_2O_3/KF$ e PEG-400 COMO SOLVENTE**

**DUARTE, José Eduardo Garcia<sup>1</sup>; BORGES, Elton de Lima<sup>2</sup>; JACOB, Raquel G.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel, Curso de Química Bacharelado; <sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel, Curso de Mestrado em Química; <sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel- Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos- CCFQA. raquelgjacob@yahoo.com.br

### **1. INTRODUÇÃO**

Uma das alternativas mais prementes para minimizar este problema das emissões de dióxido de carbono são os biocombustíveis. Por terem origem vegetal, eles contribuem para o ciclo de carbono na atmosfera e por isto são considerados renováveis, já que o  $CO_2$  emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, causando um impacto muito menor, pois no balanço total diminuem as emissões de  $CO_2$  (Mota et al., 2009).

Recentemente, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável está previsto até 2013 um aumento deste percentual para 5% (B5), mas o governo, já manifestou a possibilidade de antecipação destas metas. Se, por um lado, estas ações colocam nosso país na vanguarda do uso de combustíveis alternativos no planeta, elas também reforçam a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para os co-produtos de produção do biodiesel, como a glicerina. Para cada  $90 m^3$  de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente,  $10 m^3$  de glicerina. Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 250 mil toneladas a cada ano, a partir de 2013, com a introdução do B5. Estes valores são muito superiores ao consumo e produção nacional atuais, estimados em cerca de 30 mil toneladas anuais (Anuário da Indústria Química Brasileira, 2005).

Com o aumento da oferta de glicerina no mercado, visto que a mesma é um co-produto da produção do biodiesel, é urgente e necessário o desenvolvimento de novas tecnologias alternativas que viabilizem o aproveitamento da mesma. Assim, a glicerina vem atraindo interesse da comunidade científica por ser uma matéria-prima versátil, renovável e de baixo custo, podendo gerar produtos de significativa importância para a indústria (Ávila Filho et al., 2006).

Os cetais são substâncias obtidas da reação de alcoóis com aldeídos ou cetonas, sob ação de catalisadores ácidos. Os cetais derivados do glicerol têm aplicações diversas, destacando-se o uso como aditivo para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina. Estes produtos são uma forma protegida do glicerol, onde uma das hidroxilas terminais e a central estão protegidas. Os 1-alkil-glicerol monoéteres têm potencial de aplicação como solvossurfactantes, que apresentam propriedades para dissolução de compostos orgânicos e inorgânicos, com usos diversos, em desengraxantes, perfumes, tintas e outras formulações. (Mota et al., 2009).

Os 1-alkil-3-alkilselenopropan-2-ol foram sintetizados a partir de abertura de epóxidos, os autores relatam que estes compostos estão sendo amplamente estudados como agentes cardiovasculares. Pois eles são antioxidantes que podem proteger as células e as regiões extracelulares de ataques por radicais livres os quais estão envolvidos na lesão citotóxica de tecidos (WANG et al., 1999). Assim podemos

comparar este tipo de estrutura com as dos cetais substituídos na hidroxila remanescentes por compostos organoenxofre, e também realizar teste biológicos específicos para atestar alguma possível atividade biológica.

Mais recentemente, o nosso grupo descreveu vários trabalhos utilizando glicerina e PEG-400 como solventes recicláveis. Como exemplos destas metodologias limpas foram descritos os estudos da reação de adição 1,4 de tióis ao citral, na presença de KF/alumina e glicerina como solvente reciclável a temperatura ambiente, onde foram obtidas várias substâncias inéditas a partir de tióis alifáticos e aromáticos (LENARDÃO et al., 2007 e LENARDÃO et al., 2009).

Neste contexto, o projeto tem como objetivo desenvolver uma metodologia sintética alternativa para a obtenção de compostos com um grupo organoenxofre na hidroxila livre do cetal, utilizando polietilenoglicol (PEG-400) como solvente e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ . Além disto, realizar um estudo comparativo na presença de microondas ou aquecimento convencional.

## **2. METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)**

### **2.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA**

#### **2.1.1. Síntese do cetal derivado da glicerina.**

Visando a obtenção do cetal, inicialmente coletou-se uma alíquota de 15 mL (aprox. 17,82g) da glicerina comercial e transferiu-se para um balão de duas bocas (500 mL) munido de um condensador de refluxo. Após adicionou-se 400 mL de acetona e 1,78 g de Iodo. A seguir a reação foi mantida sob agitação magnética sob refluxo por 3 horas. Após o tempo reacional, destilou-se a acetona, e após a destilação, transferiu-se o resíduo para um balão de 50 mL, e destilou-se sob pressão reduzida o cetal formado, usando uma coluna de vigreux, condensador, balão coletor, agitador magnético com aquecimento, banho de óleo e bomba de alto vácuo. Por fim, deixou-se somente sob pressão reduzida à temperatura ambiente para possível saída de solvente remanescente e em seguida foi aquecido até 100 °C onde ocorreu a destilação do produto na forma de um líquido amarelado.

#### **2.1.2. Adição do grupo Tosila na hidroxila remanescente do cetal.**

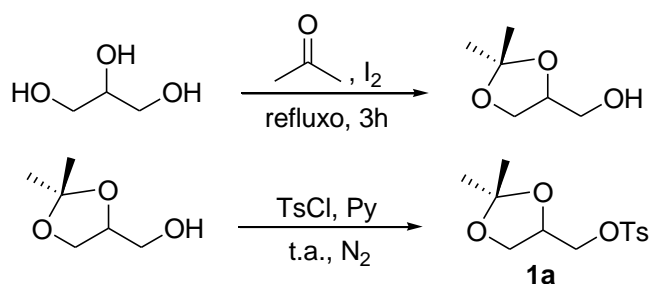
Partindo do cetal da glicerina, transformou-se a hidroxila remanescente em um bom grupo de saída, assim em um balão de 25 mL e duas bocas, adicionou-se o cetal, logo em seguida adicionou-se a piridina e deixou-se homogeneizar por alguns minutos. Após a homogeneização adicionou-se o cloreto de tosila. Deixou-se a reação sob agitação magnética, atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e temperatura ambiente.

#### **2.1.3. Síntese do composto 3a, utilizando $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$ (50%) e PEG-400 como solvente.**

Em um vial adicionou-se 0,6 mmol de tiofenol (0,055g), juntamente com 2 mL de solvente PEG-400 (Polietilenoglicol), deixou-se sob atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ). Em seguida adicionou-se 0,5 mmol de **1a** (0,1430g) e por fim 0,120g de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$  (50%). A reação ficou sob agitação magnética e na temperatura de 80 °C com tempo reacional de 4 horas. Rendimento: 80%.

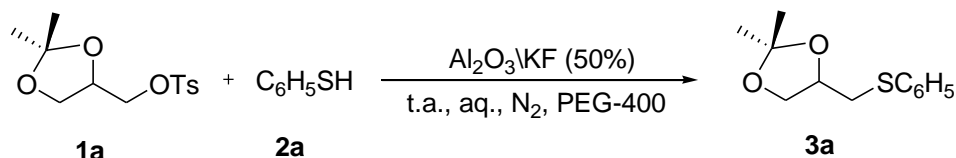
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi realizada a reação em duas etapas para a obtenção do composto **1a** (Esquema 1).



**Esquema 1**

Logo após, estudos foram realizados para determinar a melhor condição para esta reação, partindo do composto **1a** com tiofenol **2a**, sob atmosfera inerte ( $N_2$ ) e PEG-400 como solvente (**Esquema 2**). Foi possível observar que à temperatura ambiente, mesmo deixando-se por um período de 4 horas não foi observado formação de uma grande quantidade do produto **3a**, porém com um acréscimo na temperatura houve uma melhora no rendimento (Tabela 1, Linhas 1 e 2).



**Esquema 2**

Tabela 1. Estudo da reação da síntese do composto **3a**.

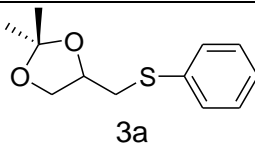
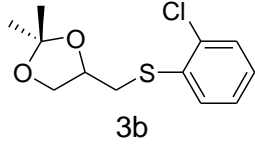
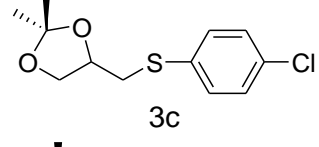
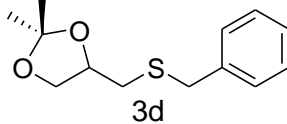
| # | <b>1a</b> | Tiol | $Al_2O_3/KF(50\%)$ | Temp. | Tempo | Rend. <sup>a</sup> |
|---|-----------|------|--------------------|-------|-------|--------------------|
| 1 | 0,5       | 0,5  | 0,04 g             | t.a.  | 4h    | 30%                |
| 2 | 0,5       | 0,5  | 0,04 g             | 50 °C | 24h   | 46%                |
| 3 | 0,6       | 0,5  | 0,04 g             | 50 °C | 4h    | 30%                |
| 4 | 0,5       | 0,6  | 0,08 g             | 60 °C | 4h    | 54%                |
| 5 | 0,5       | 0,6  | 0,12 g             | 60 °C | 4h    | 73 %               |
| 6 | 0,5       | 0,6  | 0,12 g             | 80 °C | 4h    | 80 %               |

<sup>a</sup> Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica (Hexano/AcEt) e analisados por RMN  $^1H$

Foram variadas então, a temperatura, quantidade de  $Al_2O_3/KF$ , e um leve excesso de tiofenol foi adicionado (Linhas 3-6), sendo observado que a melhor condição reacional foi quando se utilizou 0,5 mmol do **1a**, 0,6 mmol do tiol, 0,12 g de  $Al_2O_3/KF(50\%)$  e PEG-400 como solvente (2 mL), na temperatura de 80 °C, obtendo um rendimento de 80%. O produto foi confirmado por CG/MS e RMN  $^1H$ .

Após determinar as melhores condições reacionais, iniciou-se a variação dos tióis utilizados, onde foi possível observar que os tempos reacionais foram curtos, com rendimentos variando de moderados a bons (Tabela 2, Linhas 1-4).

Tabela 2. Reação da síntese das organoiltiodioxolanas usando  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}(50\%)$  e PEG-400.

| # | R                                   | Produto  | Tempo | Rend. <sup>a</sup> |
|---|-------------------------------------|--|-------|--------------------|
| 1 | $\text{C}_6\text{H}_5$              | <br>3a  | 4h    | 80%                |
| 2 | <i>o</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_5$ | <br>3b  | 5h    | 76%                |
| 3 | <i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_5$ | <br>3c | 5h    | 82%                |
| 4 | $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   | <br>3d  | 5h    | 50%                |

<sup>a</sup> Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica (Hexano/AcEt) e analisados por RMN  $^1\text{H}$ .

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados preliminares mostram que esta metodologia para síntese de organoiltiodioxolanas é bastante viável, sendo de fácil execução, em tempos reacionais curtos e com rendimentos bons. Além destes resultados preliminares, o método será estendido ao uso de outros tióis, além dos utilizados. Será realizada também a reação sob irradiação de micro-ondas e a tentativa de reciclar o meio reacional. Os produtos serão caracterizados por Espectrometria de Massas e Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

#### 5. REFERÊNCIAS

- ANUÁRIO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA, 2005, São Paulo.
- ÁVILA FILHO, S.; MACHADO, A. S.; SANTOS, E. P. Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Co-Produtos/Purificacao4.pdf>>. Acesso em: 10 Jul. 2012;
- LENARDÃO, E. J.; FERREIRA, P. C.; JACOB, R. G.; PERIN, G.; LEITE, F. P. L. Solvent-free conjugated addition of thiols to citral using KF/Alumina: preparation of 3-thioorganylcitronellals, potencial antimicrobial agents; **Tetrahedron Lett.** 48, 6763, 2007.
- LENARDÃO, E. J.; TRECHA, D. O.; FERREIRA, P. C.; JACOB, R. G.; PERIN, G. Green Michael addition of thiols to electron deficient alkenes using KF/alumina and recyclable solvent or solvent-free conditions. **J. Braz. Chem. Soc.** 20, 93, 2009.
- MOTA, C. J. A.; SILVA C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, 32, 639-648, 2009.
- WANG, J.; WU, X.; HU, Y.; ZHAO, K.; LIU, Z. Synthesis of substituted glycerol selenide ethers under microwave irradiation. **J. Chem. Research,(S)**, 12, 688, 1999.