

XVIII

CIC

XI ENPOS
I MOSTRA CIENTÍFICAEvoluir sem extinguir:
por uma ciência do devir

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE MAMONA: OBTENÇÃO DE CALCOGENOÉSTERES E ÁLCOOL RICINOLÉICO EM MEIO LIVRE DE SOLVENTE, UTILIZANDO SUPORTES SÓLIDOS E MICROONDAS

LARA, Renata Gonçalves¹; PERIN, Gelson²; JACOB, Raquel Guimarães³; LENARDÃO, Eder João⁴; RODRIGUES, Dielson Canez⁵

1- Departamento de Química Orgânica, UFPel, renata_drinx@hotmail.com; 2- Departamento de Química Orgânica, UFPel, gelson_perin@ufpel.edu.br; 3- Departamento de Química Analítica e Inorgânica, UFPel, raquel.jacob@ufpel.edu.br; 4- Departamento de Química Analítica e Inorgânica, UFPel, lenardao@ufpel.edu.br; 5- Departamento de Química Orgânica, UFPel, dielsoncr@hotmail.com.

Introdução

O óleo de rícino é obtido da semente de uma planta pertencente à família *Euphorbiaceae* que tem o nome científico *Ricinus communis*, mais conhecida como mamona. O ácido ricinoléico (Figura 1) é o principal constituinte do óleo de mamona (89%) e apresenta algumas propriedades químicas peculiares, tornando-o atraente matéria-prima para preparação de vários compostos de interesse para a química fina, de acordo com Conceição.¹

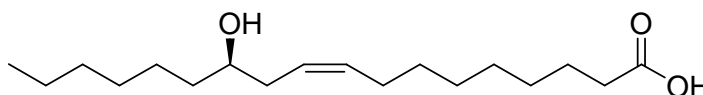


Figura 1. Estrutura do ácido ricinoléico (ácido (R,Z)-12-hidroxiocetadec-9-enóico).

Os grupos funcionais presentes no ácido ricinoléico o tornam apropriado para muitas reações químicas, entre elas a esterificação com tióis, levando à formação de tioésteres. Estes compostos têm sido atrativos dos químicos orgânicos, desde que os processos de acilação enzimáticas que ocorrem na natureza foram descobertos, como no caso da coenzima A (CoA). Eles apresentam várias aplicações sintéticas como, por exemplo, reações de redução, onde a transformação dos ácidos carboxílicos nos respectivos aldeídos tem sido muito pesquisada, uma vez que existe uma grande dificuldade de fazer esta transformação de maneira eficiente. Além disto, eles podem ser utilizados para a obtenção de ésteres e lactonas e na formação de novas ligações carbono-carbono (Vázquez²).

Os tioésteres podem ser facilmente reduzidos para aldeídos utilizando Pd/C 10% e (C₂H₅)₃SiH como agente doador de hidreto e acetona (Fukuyama³) ou THF (Ho⁴) como solvente. Outra metodologia descrita na literatura para a obtenção de aldeídos a partir de tioésteres envolve o uso de DIBAL-H como agente redutor e diclorometano como solvente a -78 °C (Fukuyama⁵). Além disto, os tioésteres podem ser utilizados na síntese de cetonas. Desta forma, diversas metodologias foram descritas envolvendo reagentes de Grignard (Mukaiyama⁶), organolítio (Nahm

⁷) e organocobre (Posner ⁸) catalisadas por metais de transição. Baseado nesta reatividade, nós utilizamos os tioésteres obtidos a partir do ácido ricinoléico para sintetizar cetonas e o aldeído contendo a estrutura básica do ácido ricinoléico.

Metodologia

Para a síntese do (*R,Z*)-12-hidroxiocetadec-9-enal **1** foi adicionado o tioéster (1 mmol) em um balão de duas bocas, munido de agitação magnética e atmosfera inerte de N₂. A seguir adicionou-se acetona destilada (5 mL), Pd/C 5% (0,04g) e trietilsilano (3 mmol; 0,348g) em 5 mL de acetona (Esquema 1). A reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente e foi acompanhada por CCD, após 6h o meio reacional foi diluído com acetato de etila e filtrado sob Celite. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando como eluente uma mistura de 99:1 de hexano/acetato de etila.

Para a síntese das cetonas a partir de tioésteres, colocou-se em um balão de duas bocas, munido de agitação magnética e atmosfera inerte de N₂, THF anidro (15 mL) e CuI (2,98 mmol; 0,567g) e resfriou-se a reação a -78°C. O reagente de Grignard, previamente preparado, foi adicionado lentamente. Quando a adição foi finalizada, a reação foi aquecida a 0 °C e agitada por 2h. Então foi adicionado o tioéster (1 mmol) em THF anidro (3 mL) e mantido sob agitação por mais 5h. A reação foi finalizada com a adição de solução saturada de NH₄Cl (2x20 mL) e diluída com acetato de etila (30 mL). Após a fase orgânica foi lavada diversas vezes com solução saturada de NH₄Cl, solução de Na₂CO₃ 10% e solução saturada de NaCl e então seca com MgSO₄, filtrada e evaporado o solvente. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, usando como eluente uma mistura de 99:1 de hexano/acetato de etila.

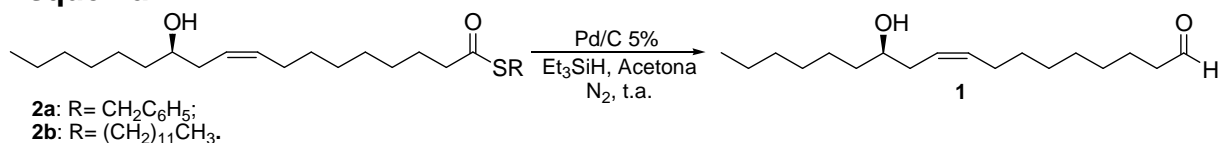
A preparação do reagente de Grignard foi realizada em um balão de duas bocas, munido de agitação magnética e atmosfera de N₂, foi adicionado o Mg⁰ (8 mmol; 0,216g) um cristal de iodo em THF anidro (1 mL). A seguir foi adicionado o haleto de organoíla (6 mmol) lentamente até completa formação do reagente de Grignard.

Resultados e Discussão

As primeiras reações feitas para sintetizar o aldeído **1** foram realizadas através da adição do (*R,Z*)-fenil-12-hidroxiocetadec-9-enetiolato (1 mmol; 0,390g), acetona seca (5 mL) e Pd/C 5% (0,04g) em um balão de duas bocas, sob agitação magnética e atmosfera de N₂, então adicionou-se trietilsilano (3 mmol; 0,348g) em 5 mL acetona (Esquema 1). Porém não foi observada por CCD a formação do aldeído desejado após 6h. Então foram feitos outros testes utilizando os tioésteres (*R,Z*)-benzil-12-hidroxiocetadec-9-enetiolato **2a** e (*R,Z*)-dodecil-12-hidroxiocetadec-9-enetiolato **2b** e a partir de ambos observou-se a formação do aldeído desejado, com rendimentos de 86 e 85%, respectivamente. O produto foi identificado por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C (RMN de ¹H e ¹³C), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV) e Espectrometria de Massas (EM).

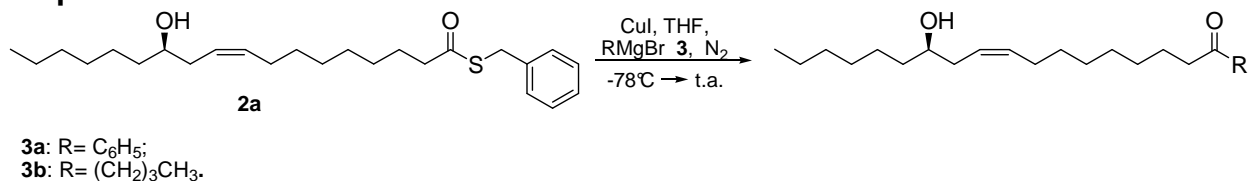
Através destas reações constatou-se que sob estas condições onde é usado o trietilsilano como agente redutor, e que posteriormente forma o subproduto da reação com a ligação do enxofre com silício (Et₃SiSR), é preciso um carbono sp³ ligado diretamente ao enxofre, pois com o teste feito com o fenil ligado diretamente ao enxofre não houve a formação do aldeído.

Esquema 1:



Para sintetizar cetonas a partir de tioésteres, inicialmente foi realizada uma reação em um balão de duas bocas, sob agitação magnética e N₂, onde adicionou-se o THF anidro, CuI e a seguir resfriou-se a -78 °C. Após, adicionou-se o reagente de Grignard derivado do bromobenzeno foi adicionado lentamente, ao terminar a adição aqueceu-se a reação a 0 °C e agitou-se por 2 h. Após foi adicionado o (*R,Z*)-benzil-12-hidroxiocetadec-9-enotiolato **2a** (1 mmol; 0,405g) diluído em THF (3 mL) e a reação foi agitada por mais 5h. A reação foi extraída com solução saturada de NH₄Cl e acetato de etila, e foi lavada diversas vezes com solução saturada de NH₄Cl, Na₂CO₃ 10% e saturada de NaCl. A fase orgânica foi seca com MgSO₄, filtrada e concentrada. O produto **3a** foi obtido com 50% de rendimento. Esta mesma reação foi testada usando outros reagentes de Grignard, como o derivado do bromobutano e neste caso o produto **3b** foi obtido com 48% rendimento (Esquema 2).

Esquema 2:



Conclusões

Foi possível sintetizar o aldeído e cetonas, com a estrutura básica do ácido ricinoléico, a partir de tioésteres provenientes do óleo de mamona, que é uma matéria-prima de fonte renovável. O aldeído e as cetonas obtidos foram caracterizados por RMN de ¹³C e ¹H, EM e IV. Atualmente, estão sendo feitos alguns testes biológicos com esses produtos, como bactericidas e anticancerígenos, em colaboração com o Instituto de Biologia da UFPel, visando a sua aplicabilidade.

Agradecimentos

Agradeço à CNPq, FAPERGS e CAPES.

Referências Bibliográficas

1. CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. *Energy & Fuels*, João Pessoa, v. 19, n. 5, p. 2185-2188, 2005.
2. VÁZQUEZ, J.; ALBERICIO, F. Synthesis of Fmoc-protected amino ketones bearing tert-butyl based side-chain protecting groups. *Tetrahedron Letters*, Barcelona, v. 43, n. 42, p. 7499-7502, 2002.

3. FUKUYAMA, T.; LIN, S.; LI, L. Facile Reduction of Ethyl Thiol Esters to Aldehydes. *Journal of the American Chemical Society*, Houston, v. 112, n. 19, p. 7050-7051, 1990.
4. HO, P. T.; NGU, K. An Effective Synthesis of N-(9-fluorenylmethyloxycarbonyl) α -Amino Aldehydes from S-benzyl Thioesters. *Journal Organic Chemistry*, Belmont, v. 58, n. 8, p. 2313-2316, 1993.
5. FUKUYAMA, T.; TOKUYAMA, H. Palladium-Mediated Synthesis of Aldehydes and Ketones from Thiol Esters. *Aldrichimica Acta*, Tokyo, v. 37, n. 3, p. 87-96, 2004.
6. MUKAIYAMA, T.; ARAKI, M.; TAKEI, H. Reaction of S-(pyridyl) Thioates with Grignard Reagents: A Convenient Method for the Preparation of Ketones. *Journal of the American Chemical Society*, Tokyo, v. 95, n. 14, p. 4763-4765, 1973.
7. NAHM, S.; WEINREB, S. M. N-methoxy-N-methylamides as Effective Acylating Agents. *Tetrahedron Letters*, Pennsylvania, v. 22, n. 39, p. 3815-3818, 1981.
8. POSNER, G. H. *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, New York, Ed.: Wiley, 1980.