

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DO GLICEROL COM COMPOSTOS
CARBONÍLICOS. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
CRISTAIS LÍQUIDOS.**

JACQUELINE KAUTZ

TESE DE DOUTORADO

Porto Alegre, 15 de maio de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DO GLICEROL COM COMPOSTOS
CARBONÍLICOS. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
CRISTAIS LÍQUIDOS.**

JACQUELINE KAUTZ

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr Aloir Antonio Merlo

Orientador

Porto Alegre, 15 de maio de 2015.

A presente tese foi realizada inteiramente pela autora, no período entre março/2011 e maio/2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Aloir Antonio Merlo. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Sônia Marli Bohrz

Nachtigall

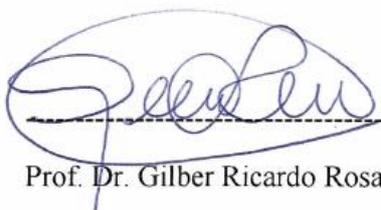
UFRGS



Prof. Dr. Vera Lucia Eifler

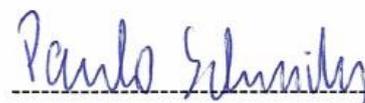
Lima

UFRGS



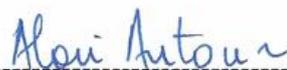
Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa

FURG



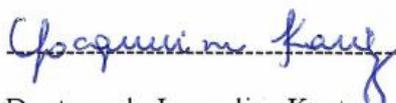
Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider

UFRGS



Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo

UFRGS



Doutoranda Jacqueline Kautz

Dedico esta tese aos meus pais,
Mauricio e Terezinha Kautz,
com todo meu amor, gratidão e admiração.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar o meu agradecimento a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Aloir Antonio Merlo, os maiores e mais sinceros agradecimentos, pela dedicada orientação, conhecimento transmitido, incentivo e paciência.

Aos professores da UFRGS pela contribuição deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro e aos órgãos financiadores que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao meu marido João, pelo companheirismo e por ser responsável pelo meu sorriso ao final de cada dia.

Aos meus irmãos, por todos os momentos de descontração, amizade e amor incondicional.

Aos colegas do LASOMI, por toda amizade, momentos de discussão, debates e colaboração ao longo deste trabalho.

Aos amigos do LAMOCA, por todos estes anos de convivência, amizade e companheirismo.

As minhas amigas da FURG e de Erechim, que me acompanham ao longo destes anos. De perto, ou de longe, pelas palavras de conforto, motivação e acima de tudo, a amizade.

Aos funcionários e técnicos da UFRGS por toda a dedicação e trabalho realizado.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1- GLICEROL	6
2.2- TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DO GLICEROL.....	9
2.2.1- Reação de eterificação.....	9
2.2.2- Reação de esterificação.....	11
2.2.3- Reação de acetalização e cetalização.....	13
2.2.3.1- Catalisadores empregados na formação de acetais e cetais.....	17
2.3- REAÇÕES SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL E POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS.....	20
2.4- NOVOS MATERIAIS BASEADOS EM GLICEROL FUNCIONALIZADO.....	22
2.4.1- Síntese de polímeros.....	22
2.4.2- Preparação de cristais líquidos.....	24
2.4.3- Preparação de células solares.....	25
3- OBJETIVOS	28
3.1- OBJETIVO GERAL.....	28
3.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1- REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DO GLICEROL COM COMPOSTOS CARBONÍLICOS.....	29
4.1.1- Reação de acetalização e cetalização com aldeídos e cetonas aromáticas.....	29
4.1.1.1- Reação de acetalização com aldeídos aromáticos	31
4.1.1.2- Reação de cetalização com cetonas aromáticas.....	58
4.1.2- Reação de acetalização e cetalização com aldeídos e cetonas alifáticas.....	60
4.1.2.1- Reação de acetalização com aldeídos alifáticos.....	61
4.1.2.2- Reação de cetalização com cetonas alifáticas.....	67

4.2- SÍNTESE DE DERIVADOS DO SOLKETAL.....	76
4.2.1- Reação de esterificação.....	76
4.2.2- Reação de transformação do solketal em derivados via alquilação.....	80
4.2.3- Reação de alquilação com brometo de alila ou de citronela.....	82
4.2.4- Reação de abertura do anel do dioxolano por hidrólise ácida.....	90
4.2.5- Reação de alquilação com brometo de alila ou de benzila.....	96
4.3- SÍNTESE DE MATERIAIS FUNCIONAIS.....	103
5- CONCLUSÃO.....	110
6- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	111
6.1- MATERIAIS.....	111
6.2- PREPARAÇÃO DO CATALISADOR PARA A REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO....	111
6.3- REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO.....	111
6.4- REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO.....	112
6.5- REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	113
6.6- REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO DO SOLKETAL.....	114
6.7- REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ANEL DIOXOLANO.....	114
6.8- REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO DO DIOL.....	114
6.9- SÍNTESE DE MONÔMEROS LÍQUIDO-CRISTALINO A PARTIR DOS COMPOSTOS POLIFUNCIONAIS.....	115
6.10- MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE PUREZA.....	115
6.11- ANÁLISES DE RMN DE ¹ H, RMN DE ¹³ C, CG/EM E INFRAVERMELHO.....	116
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Estrutura geral da reação de transesterificação.....	1
Esquema 2: Estrutura geral da reação de acetalização.....	3
Esquema 3: Estrutura geral da reação de cetalização.....	4
Esquema 4: Formação da acroleína.....	8
Esquema 5: Síntese de Williamson (S _N 2).....	10
Esquema 6: Eliminação Bimolecular (E2).....	10
Esquema 7: Produção de 1-alkil-mono-éter.....	11
Esquema 8: Formação da monoacetina, diacetina e triacetina.....	12
Esquema 9: Mecanismo da reação de cetalização com propanona.....	14
Esquema 10: Mecanismo da reação de acetalização com formaldeído.....	15
Esquema 11: Reação de acetalização com aldeído aromático e formação de acetais de 5 e de 6 átomos.	30
Esquema 12: Estrutura geral da reação da reação de cetalização, reagindo glicerol (1) com diferentes cetonas alifáticas (6a-d), na presença do catalisador sílica sulfatada (3f).....	67
Esquema 13: Fragmentação do anel de 5 átomos.....	73
Esquema 14: Mecanismo geral de formação do cetal da propanona (6d) via catálise ácida....	74
Esquema 15: Estrutura geral da reação da reação de esterificação.....	77
Esquema 16: Síntese de precursores (13a) e (13b) de materiais funcionais.....	81
Esquema 17: Rota sintética proposta para a funcionalização do solketal em três etapas: alquilação com brometo de alila (12a), hidrólise do anel dioxolano formação do cetal da propanona (6d) via catálise ácida.....	82

Esquema 18: Reação proposta para a reação de alquilação do Solketal (11) com brometo de alila (12a) ou brometo de citronela (12b).....	83
Esquema 19: Reação proposta para a hidrólise dos produtos da alquilação do solketal (11) com brometo de alila (12a) ou brometo de citronela (12b), com ácido acético glacial.....	91
Esquema 20: Reação proposta para a terceira etapa da rota sintética: alquilação dos dióis (14a) e (14b) com brometo de alila (12a), brometo de benzila (12c) ou brometo de citronela (12c).....	97
Esquema 21: Esquema de síntese do monômero alílico líquido-cristalino 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi)propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (17)..	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do glicerol.....	6
Figura 2: Mercado do glicerol (participação e usos industriais).....	8
Figura 3: Equilíbrios conformacionais dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> para o anel de 6 átomos.....	16
Figura 4: Região de micro-ondas no espectro eletromagnético.....	20
Figura 5: Representação esquemática do arranjo molecular durante as transições de fase entre as fases cristal, cristal líquido e líquido.....	25
Figura 6: Representação de uma célula fotovoltaica, apresentando o movimento dos elétrons de junção.....	26
Figura 7: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização reagindo glicerol (1) com benzaldeído (2a) na presença do catalisador ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico (3b) e aquecimento por irradiação de micro-ondas (CDCl_3 , 300 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano <i>cis</i> (5,95) e <i>trans</i> (5,81) e 1,3-dioxano <i>cis</i> (5,54) e <i>trans</i> (5,39).....	35
Figura 8: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização reagindo glicerol (1) com benzaldeído (2a) na presença do catalisador carvão ativo (3c) e aquecimento convencional (CDCl_3 , 300 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano <i>cis</i> (5,94) e <i>trans</i> (5,80) e 1,3-dioxano <i>cis</i> (5,53) e <i>trans</i> (5,39).....	38
Figura 9 (a) : Cromatograma e espectro de massas representativo da reação de acetalização reagindo glicerol (1) com benzaldeído (2a) na presença do catalisador ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico (3b) e aquecimento por irradiação de micro-ondas.....	41
Figura 9 (b) : Principais fragmentações encontradas para a reação de acetalização reagindo glicerol (1) com benzaldeído (2a) na presença do catalisador ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico (3b) e aquecimento por irradiação de micro-ondas.....	42
Figura 10: (a) Estrutura e (b) imagem das zeólitas.....	43

Figura 11: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização do glicerol (1) reagindo benzaldeído (2a) na presença do catalisador zeólita 0,4 nm (3e) e aquecimento por irradiação de micro-ondas (CDCl_3 , 400 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano <i>cis</i> (5,95) e <i>trans</i> (5,81) e 1,3-dioxano <i>cis</i> (5,53) e <i>trans</i> (5,40).....	47
Figura 12: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização do glicerol (1) reagindo com benzaldeído (2a), na presença do catalisador sílica sulfatada (3f) e aquecimento por irradiação de micro-ondas, (CDCl_3 , 400 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano <i>cis</i> (5,95) e <i>trans</i> (5,81) e 1,3-dioxano <i>cis</i> (5,53) e <i>trans</i> (5,40).....	52
Figura 13: Espectro na região do infravermelho para o produto formado na reação de acetalização na presença do catalisador suportado sílica sulfatada (3f).....	53
Figura 14: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização, reagindo glicerol (1) com benzaldeído (2a), na presença do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (3h) e aquecimento por irradiação de micro-ondas, (CDCl_3 , 400 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano <i>cis</i> (5,97) e <i>trans</i> (5,83) e 1,3-dioxano <i>cis</i> (5,58) e <i>trans</i> (5,42).....	56
Figura 15: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização, reagindo glicerol (1), com octanal (2d), na presença do catalisador sílica sulfatada (3f), com aquecimento convencional, (CDCl_3 , 400 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano <i>trans</i> (5,01) e <i>cis</i> (4,90) e 1,3-dioxano <i>cis</i> (4,55) e <i>trans</i> (4,40).....	63
Figura 16 (a): Cromatograma e espectros de massas representativo dos produtos da reação de acetalização, reagindo octanal (2d), na presença do catalisador sílica sulfatada (3f) com aquecimento convencional.....	66
Figura 16 (b): Principais fragmentações encontradas para a reação de acetalização reagindo glicerol (1) com octanal (2d), na presença do catalisador sílica sulfatada (3f) com aquecimento convencional.....	66
Figura 17: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização, reagindo glicerol (1) com 3-pentanona (6a) na presença do catalisador sílica	

sulfatada (3f) e aquecimento convencional, (CDCl ₃ , 300 MHz). (b) Estrutura química do isômero 1,3- dioxolano <i>cis</i> e <i>trans</i>	69
Figura 18: Expansão do espectro de RMN de ¹³ C representativo dos produtos da reação de cetalização, reagindo glicerol (1) 3-pentanona (6a), na presença do catalisador sílica sulfatada (3f) e aquecimento convencional, (CDCl ₃ , 300 MHz).....	70
Figura 19 (a): Cromatograma e espectro de massas representativo da reação de cetalização reagindo glicerol (1) com 3-pentanona (6a) na presença do catalisador sílica sulfatada (3f) e aquecimento convencional.....	71
Figura 19 (b): Principais fragmentações encontradas para a reação de cetalização reagindo glicerol (1) com 3-pentanona (6a) na presença do catalisador sílica sulfatada (3f) e aquecimento convencional.....	72
Figura 20: Descrição do modo de complexação do hemiacetal com sílica ácida – SiO ₂ -SO ₃ H com a formação do produto cinético a partir da forma W e do produto termodinâmico da forma Foice, e estado de transição de seis átomos na catálise ácida homogênea.....	75
Figura 21: Expansão do espectro de RMN de ¹ H representativo do produto formado na reação de esterificação, reagindo DL-1,2-Isopropilideno glicerol (11), com 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (10c) na presença do ácido carboxílicos 4- <i>n</i> -heptiloxibenzóico (8a) com aquecimento convencional, (CDCl ₃ , 300 MHz).....	78
Figura 22: Expansão do espectro de RMN de ¹³ C representativo do produto formado na reação de esterificação, reagindo DL-1,2-Isopropilideno glicerol (11), com 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (10c) na presença do ácido carboxílicos 4- <i>n</i> -heptiloxibenzóico (8a) com aquecimento convencional, (CDCl ₃ , 400 MHz).....	79
Figura 23: Expansão do espectro de RMN de ¹ H representativo do produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (13a), formado na reação de alquilação do solketal (11) com brometo de alila (12a), (CDCl ₃ , 300 MHz).....	84
Figura 24: Expansão do espectro de RMN de ¹³ C representativo do produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (13a), formado na reação de alquilação do solketal (11) com brometo de alila (12a), (CDCl ₃ , 300 MHz).....	85

Figura 25 (a): Espectro de massas da fração eluída em 7,7 minutos do produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (13a).....	86
Figura 25 (b): Principais fragmentações da reação de alquilação com brometo de alila (12a), formando o produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (13a).....	86
Figura 26: Espectro na região do infravermelho para o produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (13a), formado na reação alquilação com brometo de alila (12a).....	87
Figura 27: Expansão do espectro de RMN de ¹ H representativo do produto 2,2-dimetil -4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi) metil)-1,3-dioxolano (13b), formado na reação de alquilação do solketal (11) com brometo de citronela (12b), (CDCl ₃ , 300 MHz).....	88
Figura 28: Expansão do espectro de RMN de ¹³ C representativo do produto 2,2-dimetil -4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi) metil)-1,3-dioxolano (13b), formado na reação de alquilação com brometo de citronela (12b), (CDCl ₃ , 300 MHz).....	89
Figura 29: Espectro na região do infravermelho para o produto 2,2-dimetil-4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)metil)-1,3-dioxolano (13b), formado na reação alquilação com brometo de citronela (12b).....	90
Figura 30: Expansão do espectro de RMN de ¹ H representativo do produto 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (14a), (CDCl ₃ , 300 MHz).....	92
Figura 31: Expansão do espectro de RMN de ¹³ C representativo do produto 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (14a), (CDCl ₃ , 300 MHz).....	93
Figura 32: Espectro na região do infravermelho para o produto do produto 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (14a), formado na reação de hidrólise a partir do brometo de alila (12a)....	94
Figura 33: Expansão do espectro de RMN de ¹ H representativo do produto 3- (((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxi) propano-1,2-diol (14b), (CDCl ₃ , 400 MHz).....	94
Figura 34: Expansão do espectro de RMN de ¹³ C representativo do produto 3- (((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxi) propano-1,2-diol (14b), (CDCl ₃ , 300 MHz).....	95
Figura 35: Espectro na região do infravermelho para o produto 3- (((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxi) propano-1,2-diol (14b), formado na reação de hidrólise a partir do brometo de citronela (13b).....	96

Figura 36: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (15a), (CDCl_3 , 400 MHz).....	97
Figura 37: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (15a), (CDCl_3 , 400 MHz).....	98
Figura 38: Espectro na região do infravermelho para o produto 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (15a), formado na reação alquilação com brometo de alila (12a).....	99
Figura 39: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2- propanol (15c), (CDCl_3 , 400 MHz).....	99
Figura 40: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2- propanol (15c), (CDCl_3 , 400 MHz).....	100
Figura 41: Espectro na região do infravermelho para o produto 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2- propanol (15c), formado na reação de alquilação com brometo de benzila (12c).....	101
Figura 42: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (15b), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a), (CDCl_3 , 300 MHz).....	101
Figura 43: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (15b), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a), (CDCl_3 , 300 MHz).....	102
Figura 44: Espectro na região do infravermelho para o produto 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (15b), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a).....	103
Figura 45: Termograma do monômero alílico (17) a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. T_{onset} foi a temperatura considerada na transição cristal \rightarrow SmC.....	106
Figura 46: Sequência de fotografias da fase cristalina a $65\text{ }^\circ\text{C}$ (a) e da mesofase SmC a $75\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $82\text{ }^\circ\text{C}$ (c) e $90\text{ }^\circ\text{C}$ (d).....	107
Figura 47: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi) propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (17), (CDCl_3 , 300 MHz).....	108

Figura 48: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi)propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (17), (CDCl_3 , 300 MHz).....109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do glicerol puro.....	7
Tabela 2: Reação do benzaldeído (2a), com ácido sulfúrico (3a), ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico (3b) e carvão ativo (3c), sob aquecimento convencional e aquecimento por irradiação de micro-ondas.....	32
Tabela 3: Proporção de anéis formados com diferentes tipos de aquecimento e tempos reacionais na presença do catalisador ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico (3b).....	34
Tabela 4: Proporção de anéis formados para o catalisador carvão ativo (3c), reagindo com benzaldeído (2a), variando o tipo de aquecimento, o tempo reacional e a quantidade em massa do catalisador.....	37
Tabela 5: Conversões da reação de acetalização do glicerol com benzaldeído (2a), 4-metil-benzaldeído (2b) e 4-bromo-benzaldeído (2c) na presença das zeólitas 0,3 nm (3d) e 0,4 nm (3e), variando o tempo reacional, com aquecimento por irradiação de micro-ondas.....	44
Tabela 6: Proporção de anéis formados para a reação de acetalização do glicerol com benzaldeído (2a), 4-metil-benzaldeído (2b) e 4-bromo-benzaldeído (2c) na presença das zeólitas 0,3 nm (3d) e 0,4 nm (3e), variando o tempo reacional.....	46
Tabela 7: Comparação das conversões da reação de acetalização, reagindo glicerol (1) com benzaldeído (2a), 4-metil-benzaldeído (2b) ou 4-bromo-benzaldeído (2c) na presença dos catalisadores ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico (3b) e carvão ativo (3c).....	48
Tabela 8: Proporção de anéis formados na reação de acetalização, reagindo glicerol (1) com benzaldeído (2a), 4-metil-benzaldeído (2b) ou 4-bromo-benzaldeído (2c), na presença dos catalisadores ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico (3b) e carvão ativo (3c).....	49
Tabela 9: Conversões obtidas na reação de acetalização, reagindo glicerol (1) com benzaldeído (2a), 4-metil-benzaldeído (2b) e 4-bromo-benzaldeído (2c), na presença do catalisador sílica sulfatada (3f).....	50
Tabela 10: Proporção de anéis formados e conversões para a reação de acetalização, reagindo glicerol (1) com benzaldeído (2a), 4-metil-benzaldeído (2b) ou 4-bromo-benzaldeído (2c), na	

presença dos catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{-2}$ (3h), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^{-2}$ (3i) e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-$ (3j), com aquecimento convencional.....	54
Tabela 11: Proporção de anéis formados para a reação de acetalização, reagindo glicerol (1) com benzaldeído (2a), 4-metil- benzaldeído (2b) ou 4-bromo-benzaldeído (2c), na presença dos catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{-2}$ (3h), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^{-2}$ (3i) e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-$ (3j), com aquecimento por irradiação de micro-ondas.....	55
Tabela 12: Condensação catalítica do glicerol com formaldeído e acetona sobre Amberlyst-36.....	58
Tabela 13: Conversões totais e parciais dos anéis formados na reação de acetalização, reagindo glicerol (1) com octanal (2d), na presença dos catalisadores ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico (3b), sílica sulfatada (3f), alumina sulfatada (3h), com diferentes tempos reacionais.....	62
Tabela 14: Rendimentos obtidos na reação de cetalização, reagindo glicerol (1) com 3-pentanona (6a), 2-heptanona (6b), 5-nonanona (6c) e a 2-propanona (6d) na presença do catalisador sílica sulfatada (3f).....	68
Tabela 15: Rendimentos obtidos na reação de esterificação, reagindo DL-1,2-Isopropilideno glicerol (11), (2-metil-2-propil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (10a), 2-metil-2-pentil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (10b) ou 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (10c) na presença dos ácidos carboxílicos 4- <i>n</i> -heptiloxibenzóico (8a) e 4- <i>n</i> -octiloxibenzóico (8b).....	77

RESUMO

Este trabalho buscou desenvolver e estudar as transformações químicas do glicerol através das reações de condensação com compostos carbonílicos, e a posterior modificação desses produtos para a obtenção de materiais funcionais.

Para isto, nesta pesquisa primeiramente estudou-se as reações de acetalização e cetalização, com glicerol, aldeídos e cetonas aromáticas, empregando o aquecimento convencional e aquecimento por irradiação de micro-ondas. Utilizaram-se também para esta rota sintética, catalisadores homogêneos, como por exemplo, ácido sulfúrico e ácido *p*-tolueno sulfônico, assim como catalisadores heterogêneos, como, por exemplo, carvão ativo, zeólitas com diferentes tamanhos de poros, alumina sulfatada e sílica sulfatada.

Desta forma, observa-se que independente do tipo de aquecimento ou catalisador para as reações que empregavam aldeídos, formou-se uma mistura com quatro produtos isoméricos, um anel de 5 átomos *cis* e *trans* (1,3-dioxolano) e um anel de 6 átomos *cis* e *trans* (1,3-dioxano). Quando o catalisador empregado era homogêneo, tem-se que o anel de 6 átomos era majoritário nestas reações e quando o catalisador empregado era heterogêneo, tem-se que o anel de 5 átomos era majoritário. Em todos os experimentos realizados a proporção dos isômeros formados foi de aproximadamente 60: 40.

Os testes catalíticos realizados para cetonas aromáticas não apresentaram resultados em virtude da baixa reatividade das cetonas nas reações estudadas.

Os experimentos catalíticos de ciclização também foram realizados com aldeídos e cetonas alifáticas, onde o aquecimento utilizado foi somente o convencional na presença dos catalisadores heterogêneos sílica sulfatada e alumina sulfatada, além do catalisador homogêneo ácido *p*-tolueno sulfônico. No final destes experimentos ao serem empregados aldeídos alifáticos obteve-se uma maior seletividade dos aneis de 5 átomos quando o catalisador heterogêneo era empregado e de 6 átomos quando o catalisador homogêneo era empregado. Também verificou-se quando se empregava as cetonas alifáticas, obtia-se uma seletividade superior a 95 % para o anel de 5 átomos.

A segunda parte deste trabalho foi voltada para as reações de derivatização do solketal, que é o produto obtido da condensação do glicerol com a propanona disponível comercialmente, visando modificações nas hidroxilas primárias do Solketal, através de reações de alquilação e hidrólise, deixando a hidroxila secundária disponível para ser funcionalizada posteriormente.

Desta forma foram realizadas reações de transformação do solketal em compostos com novas funcionalidades. Através da reação de alquilação obtiveram-se compostos apresentando o grupo alila, citronelila e benzila. Esses intermediários são importantes na preparação de materiais funcionais, tais como cristais líquidos poliméricos.

A parte final deste trabalho foi voltada para a síntese de compostos funcionais com propriedades líquido-cristalinas. Foi sintetizado um monômero final a partir do solketal através de reações de transformação desse intermediário. O composto final na forma de monômero apresentou propriedades líquido-cristalinas com mesofase esméctica C, e uma faixa de temperatura de 23 °C.

Os resultados das diferentes reações do glicerol estudadas neste trabalho são promissores, com aplicação direta em materiais funcionais líquido-cristalinos, quirais e géis. Assim sendo, com este estudo demonstrou-se que as reações pesquisadas podem ser utilizadas como novas metodologias sintéticas para o aproveitamento do glicerol excedente.

ABSTRACT

This work aimed to develop and study the chemical transformations of glycerol through condensation reaction with carbonyl compounds, and its subsequent use in the field of functional materials.

To order to achieve this, the first study in this research is the reaction of acetalization and ketalization, glycerol, aromatic aldehydes and ketones, using conventional heating and heating by microwave irradiation. For this synthetic route it was also used, homogeneous catalysts such as sulfuric acid and *p*-toluene sulfonic acid, as well as heterogeneous catalysts, for example, activated carbon, zeolites with different pore sizes, sulfated alumina and silica sulphated.

This way, it can be observed that independent of the type of heat or catalyzer used for reactions employing aldehydes formed a mixture of four isomeric products a ring of 5 atoms cis and trans (1,3-dioxolane) and a ring 6 atoms cis and trans (1,3-dioxane). When the catalyzer employed was homogeneous, the ring of 6 atoms is in the majority of these reactions and when the heterogeneous catalyst was employed the ring has 5 atoms in majority. In all experiments the ratio of isomers formed was approximately 60:40.

The catalytic tests for aromatic ketones showed no results due to the low reactivity of ketones in the studied reactions.

The catalytic cyclization experiments were also conducted with aliphatic aldehydes and ketones, where only conventional heating was used in the presence of heterogeneous catalysts sulfated and sulfated silica alumina. At the end of these experiments the application of aliphatic aldehydes gave higher selectivity to the 5 atoms of the rings when the heterogeneous catalyst was employed and 6 atoms when the homogeneous catalyst was employed. Also it has been found that when employing aliphatic ketones, it was obtained a higher selectivity at 95% for 5 ring atoms.

The second part of this work has been directed to derivatizing reactions solketal, which is the product obtained by condensation of glycerol with propanone commercially available, seeking changes in the primary hydroxyls Solketal through alkylation and hydrolysis reactions, leaving the secondary hydroxyl available to be subsequently functionalized. Thus solketal transformation reactions were performed on compounds with new features. By alkylation reaction there were obtained Compounds showing the allyl group, citronelila and benzyl. These are important intermediates in the preparation of functional materials such as polymeric liquid crystals.

The final part of this study was aimed to synthesize functional compounds with liquid crystalline properties. A final monomer was synthesized from solketal using those intermediary transformation reactions. The final compound as a monomer liquid crystalline properties presented with a smectic C mesophase, and a 23 ° C temperature range.

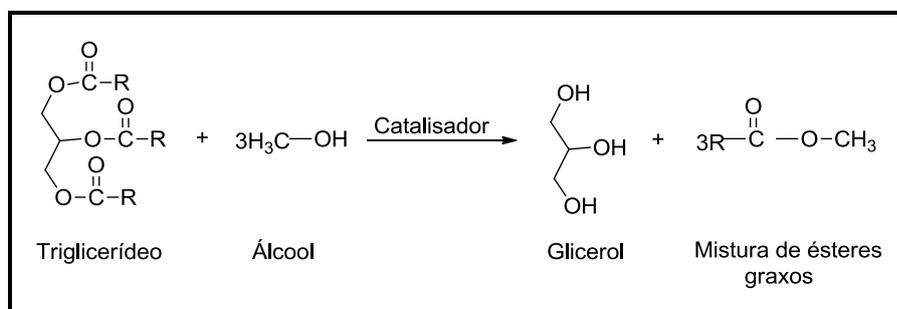
The results of the different glycerol reactions studied in this work are promising, with direct application in liquid-crystalline functional materials, chiral and gels. Thus, this study demonstrated that the investigated reactions can be used as new synthetic methods for the use of excess glycerol.

1-INTRODUÇÃO

Em meio a uma crise de energia sem precedentes no Brasil e em busca de fontes alternativas para evitar o aumento de problemas ambientais, a procura por fontes alternativas de energia tem se intensificado, bem como os investimentos em pesquisas orientadas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a substituição gradual dos combustíveis fósseis. Com isso, a situação conduziu a procura de combustíveis alternativos sustentáveis e ambientalmente convenientes, com o intuito de diminuir a poluição atmosférica.

Neste cenário de busca por novas fontes alternativas de energia, os investimentos em pesquisas orientadas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a substituição gradual dos combustíveis fósseis estão se tornando primordiais.¹ Desta forma o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável², obtido através da reação de transesterificação.³

A transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos. Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol, representado pelo Esquema 1.⁴



Esquema 1: Estrutura geral da reação de transesterificação.

O biodiesel destaca-se como uma alternativa viável frente ao diesel de petróleo. Este biocombustível, provenientes de matérias primas renováveis, prepondera em relação aos combustíveis fósseis por ser biodegradável, seguro quando transportado, pouco poluente (baixas emissões de enxofre) e por gerar oportunidade econômica para pequenos e médios produtores rurais.⁵ Estudos indicam que o biodiesel apresenta grandes vantagens ambientais, pois na sua queima pode emitir em média 48 % menos monóxido de carbono; 47 % menos material particulado (que penetra nos pulmões); e 67 % menos hidrocarbonetos. Como esses

percentuais variam de acordo com a quantidade de biodiesel puro (B100) adicionado ao diesel de petróleo, essas reduções ocorrem de modo proporcional.⁶

Existe uma grande compatibilidade entre o biodiesel e o diesel de petróleo, fato este que caracteriza o biodiesel como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores. Desta forma a introdução do biodiesel como uma fonte alternativa ao óleo diesel, representa um novo nicho econômico aos pequenos e médios produtores rurais brasileiros, além de elevar o país a uma condição de destaque internacional.⁷

Atualmente, no Brasil, o percentual mínimo obrigatório do biodiesel ao diesel é de 7 %.⁸ No entanto, em virtude deste desenvolvimento da produção de biodiesel, aumentou-se conseqüentemente o acúmulo de glicerol, subproduto da reação de transesterificação. Estudos indicam que a cada 90 m³ de biodiesel produzidos, são gerados 10 m³ de glicerol aproximadamente.⁹

Devido a grande quantidade de glicerol produzido no Brasil, cerca de 30 mil toneladas por ano, têm-se que o mercado não está conseguindo utilizar toda esta produção, portanto novas aplicações são necessárias, evitando desta forma a sua incineração. A produção de glicerol em excesso, tem provocado a queda drástica no seu preço¹⁰, tornando-o competitivo para utilização nas mais diversas indústrias.¹¹ Assim, a busca por alternativas para o aproveitamento do glicerol enquadra-se no contexto de tecnologias limpas e proporciona a agregação de valor a este triol, permitindo o desenvolvimento sustentável do setor de biocombustíveis e a viabilidade econômica das plantas processadoras de biodiesel.¹² Sendo assim, diferentes alternativas vêm sendo estudadas visando agregar valor ao produto.

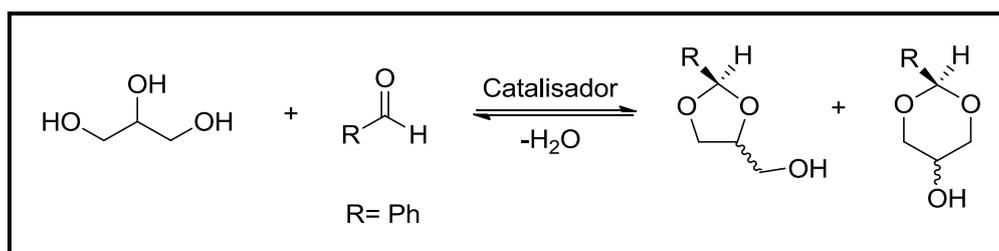
Existem diversas aplicações para o glicerol, especialmente na indústria química, sendo utilizado como insumo para a síntese de resinas, ésteres e plásticos, responsável pelo consumo de 18 % do glicerol disponível; na indústria farmacêutica, como componente de cápsulas, medicamentos, cremes e pomadas, responsável por 7 % do glicerol disponível; em cosméticos, como emoliente e umectante em cremes para a pele, desodorantes e maquiagens em geral, em aplicações que correspondem 40 % de seu consumo; na indústria alimentícia, onde cerca de 24 % do glicerol é utilizado na composição de umectantes, e para conservar bebidas e alimentos, tais como refrigerantes, bolos e ração animal seca; e também cerca de 11 % do glicerol é utilizado no processamento de tabaco, além da composição dos filtros de cigarro.¹³

O glicerol é um triol que possui três grupos hidroxila e pode ser transformado em outras funções orgânicas.¹⁴ Para que novos grupos sejam inseridos na sua estrutura, algumas modificações químicas devem ocorrer através de reações como a acetalização¹⁵, cetalização¹⁶, esterificação¹⁷ e terificação¹⁸ entre outras, para que se tenha outras aplicações na área de materiais orgânicos.

A acetalização ou a cetalização, são reações que ocorrem quando álcoois reagem com aldeídos ou cetonas gerando os acetais ou cetais. Sendo assim, a reação do glicerol com aldeídos, fornece dois acetais, um anel de 5 átomos e outro anel de 6 átomos. Já as reações com cetonas, formam quase que exclusivamente o anel de 5 átomos.¹⁹ Esta co-formação de anéis de 5 e 6 átomos, pode ser explicado pela reatividade semelhante das hidroxilas primárias, que originam o anel de 6 átomos e a secundária que resulta no anel de 5 átomos e consistem numa adição nucleofílica do oxigênio do glicerol ao átomo de carbono da carbonila do aldeído ou cetona utilizados como reagentes.²⁰

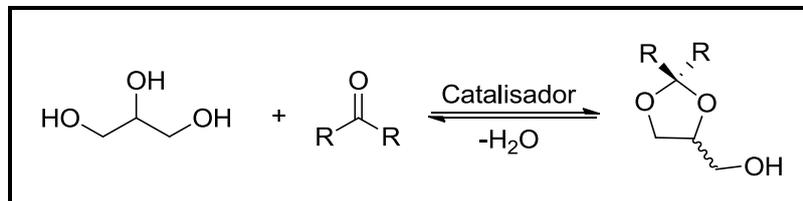
Estas reações são muito empregadas na síntese orgânica com o propósito de proteção do grupo carbonila em aldeídos e cetonas. Além disso, é uma rota alternativa para a proteção do glicerol, onde pode ocorrer a proteção de dois grupos hidroxilas. Além disso, estas reações também são consideradas de equilíbrio, o qual é deslocado no sentido dos produtos (acetais cíclicos), através da remoção da água formada durante a reação, pela formação da mistura azeotrópica com tolueno.²¹

Existem, dois tipos de aquecimento que podem ser realizados para a reação de acetalização: o aquecimento convencional²² e o aquecimento por irradiação de micro-ondas.²³ Independente do método de aquecimento, no caso dos aldeídos, obtém-se a formação do 1,3-dioxan-5-ol (*cis* e *trans*) e 1,3-dioxolan-4-metanol (*cis* e *trans*)²⁴, Esquema 2. Diversos são os catalisadores utilizados para as reações de acetalização, com destaque aos ácidos minerais, como ácido sulfúrico, ácidos orgânicos, como o ácido *p*-tolueno sulfônico e os catalisadores sólidos ácidos, como os aluminossilicatos, resinas e zeólitas.²⁵



Esquema 2: Estrutura geral da reação de acetalização.

Também podem ser realizadas reações de cetalização, empregando-se glicerol e cetonas, onde predomina a formação do anel 4-hidroximetil, 1-3-dioxolano (*cis* e *trans*)²⁶, conforme o Esquema 3.



Esquema 3: Estrutura geral da reação de cetalização.

Verificando as possibilidades de materiais formados através da funcionalização do glicerol, constata-se que outras reações químicas também podem ocorrer, com a finalidade de aumentar a gama de novos materiais para o uso em aplicações, tais como cristais líquidos, polímeros ou ainda células solares.

Estas reações ocorrem visando à funcionalização do glicerol, ou mesmo do cetal de interesse, com derivatizações através de alquilação, eterificação de Williamson ou ainda da reação de hidrólise.

Assim, nesta etapa do trabalho, tem como propósito a modificação das três hidroxilas presentes na molécula do Solketal, deixando a hidroxila secundária livre ao final da rota sintética, que pode reagir com outras moléculas, como por exemplo, um monômero, gerando um novo material funcionalizado.

A alquilação ou eterificação de Williamson do cetal ocorre na presença de brometos alílicos ou benzílicos, levando a formação do composto, onde a hidroxila primária do cetal é modificada. Em seguida, pode ocorrer a abertura do anel dioxolano em meio ácido, formando um diol. E posteriormente, através de outra reação de alquilação, com brometo de benzila, brometo de alila ou brometo de citronela, pode ocorrer a reação com as duas hidroxilas primárias, protegendo-as e deixando desta forma a hidroxila secundária desprotegida. Esta pode assim reagir com outras moléculas, permitindo novas funcionalizações.

Para a funcionalização da hidroxila secundária do produto resultante da reação de alquilação, uma nova reação é proposta, reagindo essa hidroxila livre com um monômero de interesse, de modo a permitir a formação de um cristal líquido polimérico.

Os monômeros são repetições de certas unidades ou segmentos, formando os polímeros, que são moléculas de cadeias longas. Os cristais líquidos poliméricos

correspondem a uma subclasse pertencente aos cristais líquidos e são formados com unidades básicas que contém um mesógeno.²⁷

Quando o grupo mesogênico é inserido na cadeia principal, o material é definido como cristal líquido polimérico de cadeia principal; quando o grupo mesogênico é inserido de maneira lateral a cadeia principal, o material é definido como cristal líquido polimérico de cadeia lateral.

A obtenção de compostos que agreguem as características mecânicas dos polímeros e a anisotropia dos cristais líquidos é importante do ponto de vista tecnológico e científico, pois possibilitam a formação de novos materiais funcionais.²⁸

Desta forma, a partir das transformações químicas que o glicerol pode sofrer, o presente projeto foi realizado em algumas etapas, visando às modificações químicas do mesmo, diminuindo desta forma a atual problemática da sua produção excessiva, além da sua inserção em diversas áreas, como por exemplo, na síntese de cristais líquidos.

2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será realizado uma revisão da literatura buscando apresentar o conhecimento que justifica cada mudança estrutural proposta para a molécula de glicerol, de modo que a molécula resultante venha a atender à maioria dos requisitos pressupostos teoricamente, podendo desta forma ser aproveitada na síntese de novos materiais.

2.1- GLICEROL

Quimicamente o glicerol é um tri-álcool composto por três carbonos, Figura 1. É um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímica. O nome glicerol deriva da palavra grega *glykys*, que significa doce.²⁹

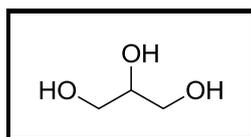


Figura 1: Estrutura química do glicerol.

O termo glicerol aplica-se somente ao componente puro 1,2,3-propanotriol. Já o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, contendo pelo menos 95 % de glicerol. O glicerol foi primeiramente descoberto em 1779 por Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva.¹³ Subsequente a este período, em 1846, o químico italiano Ascanio Sobrero produziu pela primeira vez a nitroglicerina e em 1867, Alfred Nobel absorveu-a em diatomita, tornando seguro o seu manuseio como dinamite. Estas descobertas provocaram o aumento na demanda da glicerina, e desde 1948, aproximadamente, o glicerol é produzido sinteticamente a partir de matérias-primas petroquímicas.³⁰

A molécula de glicerol apresenta três hidroxilas, o que determina a sua solubilidade, sendo que o composto é completamente solúvel em água, álcoois, ligeiramente solúvel em éter e dioxana, mas insolúvel em hidrocarbonetos. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades químicas do glicerol puro. Verifica-se também que o mesmo é um bom solvente para muitas substâncias como o iodo, bromo e fenol, devido à presença do grupo hidroxila. O glicerol é um composto químico estável em condições normais de armazenamento e manuseio, mas

pode tornar-se explosivo quando em contato com agentes oxidantes fortes, como o clorato de potássio.³¹

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do glicerol puro.³²

Fórmula química	C ₃ H ₈ O ₃
Massa molecular	92,09 g/mol ⁻¹
Densidade	1,261 g/cm ⁻¹
Viscosidade	1,5 Pa s
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Calorias	4,32 Kcal g ⁻¹
Ponto de fulgor	160 °C
Tensão superficial	64,00 nM m ⁻¹
Coefficiente de temperatura	-0,0598 nM (mK) ⁻¹

Segundo Callam e colaboradores, devido à presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol e a flexibilidade da molécula formando ligações de hidrogênio tanto intramolecular como intermoleculares, através do estudo teórico realizado, usando métodos de teoria de densidade funcional (DFT), verificou-se a existência de 126 possíveis conformeros para o glicerol. Os métodos usados neste estudo indicam que as contribuições entálpicas e entrópicas para a energia livre de Gibbs são importantes para uma determinação precisa das preferências conformacionais e energéticas do glicerol.³³

Existem diversas vias que podem ser empregadas na síntese do glicerol, das quais destacam-se as reações de saponificação, hidrólise ou ainda o glicerol pode ser obtido como um subproduto através da reação de transesterificação. Outro método possível para a produção do glicerol ocorre pela via fermentativa por diversos micro-organismos como leveduras, bactérias, alguns protozoários e algas.³⁴

Além destas vias, o glicerol também pode ser produzido sinteticamente a partir do propeno, que representava 25 % da capacidade produtiva dos Estados Unidos e 12,5 % da capacidade mundial em 2009. No entanto, muitas unidades estão sendo desativadas em função da grande quantidade de glicerol ofertada no mercado oriundo da produção de biodiesel e da indústria de sabão.^{19, 21,30}

O glicerol tem um grande mercado e os principais usos são na indústria farmacêutica, no mercado de uso pessoal (cosmético) e alimentício, onde a glicerina tem uma maior pureza,

Figura 2. Destaca-se também fabricação de poliésteres e polióis, porém esses mercados não absorvem toda a glicerina produzida, havendo assim um excesso da mesma.

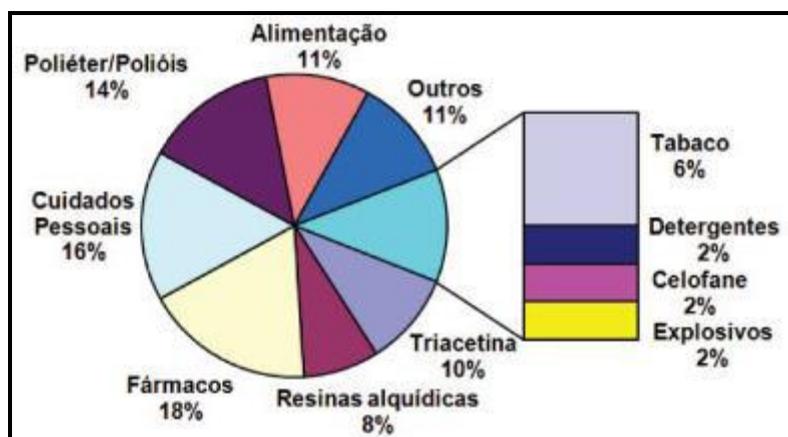
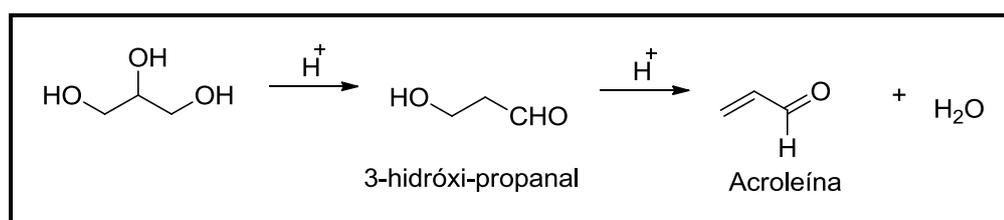


Figura 2: Mercado do glicerol (participação e usos industriais).³⁰

Devido ao grande acúmulo do glicerol produzido na síntese de biodiesel, como um subproduto deste processo quase sempre renegado, alternativas são necessárias para que o mesmo seja empregado, sem que a incineração seja necessária.³⁵

Para o aproveitamento do glicerol, o processo de purificação deve ser o mais barato possível, já que o glicerol oriundo do biodiesel apresenta uma elevada taxa de impurezas (aproximadamente 30 %). O glicerol usado na indústria de cosméticos e alimentos deve apresentar alta pureza. O processo de purificação do glicerol mais utilizado é a destilação à pressão reduzida. Este método de purificação permite um material com mais de 99 % de pureza. Entretanto, fazer o processo de destilação duas vezes (glicerina bidestilada), demanda um alto custo de energia, uma vez que o glicerol possui uma alta viscosidade e um elevado ponto de ebulição.

Outro problema bastante conhecido na destilação de glicerol é a geração de acroleína (aldeído insaturado), Esquema 4, que ocorre devido à degradação térmica do mesmo, podendo polimerizar-se durante o processo.³⁶



Esquema 4: Formação da acroleína.

Assim, novos desafios surgem a fim de se encontrar o aproveitamento adequado para o glicerol, tornando-o competitivo no mercado. Por exemplo, Slomkoswski e colaboradores estudaram a conversão de glicerol em ácido láctico, utilizando a catálise enzimática ou micro-organismos específicos. O ácido láctico pode sofrer polimerização formando um poliéster, de alta biodegradabilidade, conhecido por “plástico verde”.³⁷

Chaminand e colaboradores pesquisaram sobre a hidrogenólise do glicerol. Um dos produtos, conhecido como propilenoglicol, tem aplicação como agente anticongelante. Já o segundo é utilizado na produção de fibras sintéticas de poliéster. A hidrogenólise de uma solução aquosa de glicerol na presença dos catalisadores Cu, Pd, Ru, suportados em Al₂O₃, produz o 1,2 e 1,3 propanodiol com boa seletividade.³⁸

Os produtos convencionais derivados do glicerol são obtidos a partir de modificações estruturais muito simples. O desenvolvimento de técnicas mais sofisticadas que permitam a produção de novos compostos ainda encontra como principal barreira o elevado custo do glicerol. A queda no preço dessa matéria-prima permitirá o desenvolvimento de polímeros, éteres e outros inúmeros produtos. Compostos multifuncionais podem ser obtidos a partir de uma grande variedade de modificações estruturais na molécula de glicerol.³⁹ Desta forma, produtos de grande importância na indústria química vêm sendo gerados e produzidos, a fim de dar valor à produção excessiva do glicerol produzido.

2.2- TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DO GLICEROL

O excedente de glicerol existente, motivado pelo crescimento da produção do biodiesel, tem provocado o surgimento de inúmeras pesquisas voltadas para a descoberta e desenvolvimento de alternativas técnicas e econômicas para este coproduto, como por exemplo, as derivatizações através da reação de eterificação, esterificação, acetalização, cetalização, entre outras. Assim, surgem novas aplicações na área de materiais orgânicos, partindo do glicerol.

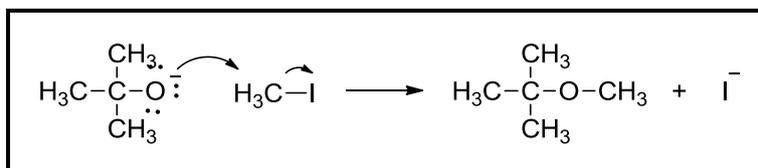
2.2.1- REAÇÃO DE ETERIFICAÇÃO

A molécula de glicerol pode ser derivatizada através da reação de eterificação, onde o produto formado apresenta menor polaridade e viscosidade, quando comparado ao glicerol puro, desta forma, outras aplicações podem vir a ocorrer, como o emprego do glicerol na síntese de aditivos para combustíveis.

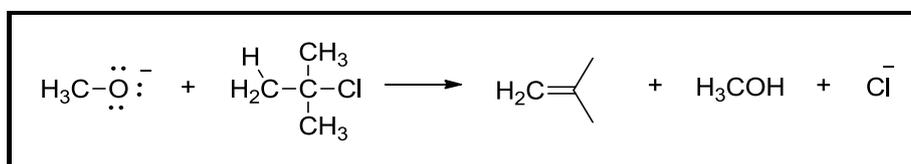
Existem vários métodos conhecidos na literatura para a obtenção de éteres da glicerina, dentre eles, pode-se citar a síntese de Williamson, a eterificação com alcenos ou ainda a eterificação com álcoois.

A síntese de Williamson é um método bastante utilizado, especialmente em escala industrial na obtenção de éteres alquilarfícos. Já em menor escala, por exemplo, em laboratório, esta síntese é utilizada para preparar éteres assimétricos ou simétricos. ⁴⁰

O mecanismo na síntese de Williamson envolve o deslocamento de um íon haleto por um íon alcóxido, normalmente via Substituição Nucleofílica Bimolecular (S_N2), Esquema 5. Os haletos de alquila primários funcionam melhor, já que pode haver a competição com a reação de Eliminação Bimolecular (E2), especialmente em substratos mais impedidos, Esquema 6. Desta forma, os éteres assimétricos podem ser sintetizados através da reação de um íon alcóxido mais impedido e um haleto menos impedido. ⁴¹



Esquema 5: Síntese de Williamson (S_N2)



Esquema 6: Eliminação Bimolecular (E2)

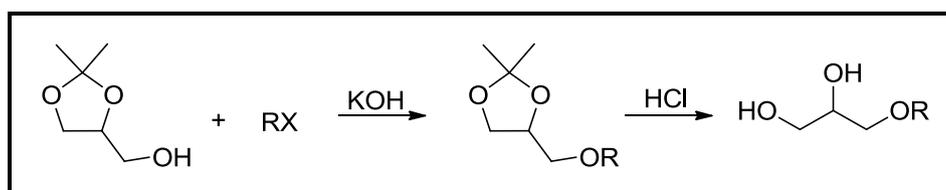
Mota e colaboradores estudaram a síntese de Williamson através da metilação do glicerol com cloreto e sulfato de metila, otimizando a preparação do 1,2,3 trimetóxi propano. Este procedimento consistiu na reação do glicerol com a solução alcalina para remover os prótons ácidos ligados nas hidroxilas e na sequencia adicionar o alcóxido formado ao cloreto ou sulfato de metila. Este estudo foi realizado utilizando glicerina bruta, originária da síntese de biodiesel e sem prévio tratamento de purificação, levando ao final da reação excelentes resultados, em apenas 20 minutos de reação. As propriedades da glicerina bruta, tal como a alcalinidade, é um fator bastante positivo, já que a mesma pode ser isolada através da destilação por pressão reduzida e os sais gerados, podem ser utilizados como fertilizantes. ¹⁹

A eterificação do glicerol com alcenos, catalisada por ácidos é o principal método para obtenção de mono-, di- e tri- alquil éteres do glicerol, sendo que os mesmos apresentam aplicações como aditivos oxigenados para combustíveis.⁴²

Melero e colaboradores² pesquisaram a eterificação do glicerol com isobutileno na presença de catalisadores ácidos, apresentando os principais produtos mono-terc-butilglicerina (MTBG), di-terc-butilglicerina (DTBG) e tri-terc-butilglicerina (TTBG). Estas reações ocorreram em 60 °C e a 90 °C, em reator de autoclave por 4 horas.

A produção de éteres do glicerol também pode ocorrer na presença de álcoois primários ou secundários. Arreondo e colaboradores⁴³ pesquisaram a reação de eterificação reagindo o glicerol com o 2-propanol na presença da resina de troca iônica Amberlyst-35 a 150 °C por 6 horas. Ao final deste estudo verificou-se a formação de 43 % do éter mono-isopropil glicerina, 14 % do éter di- isopropil glicerina e 43 % do glicerol não reagido.

Queste e colaboradores pesquisaram a síntese de 1-mono-éteres de glicerol, partindo do DL-1,2-Isopropilideno glicerol (*Solketal*), hidróxido de potássio e diferentes bromoalcanos, Esquema 7. Estes monoéteres possuem características de solventes assim como de surfactantes, podendo ser utilizados em substituição ao etilenoglicol e propilenoglicol. Entretanto, sua síntese só se processa com o consumo de grupos químicos protetores e quantidades estequiométricas de brometo de alquila são formadas como coprodutos.⁴⁴



Esquema 7: Produção de 1-alkil-mono-éter.

2.2.2- REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A molécula de glicerol também pode ser derivatizada através da reação de esterificação, a fim de produzir compostos menos viscosos. Ésteres do glicerol são usados para a obtenção de poligliceróis, que por sua vez são usados na síntese de resinas e poliésteres.⁴⁵

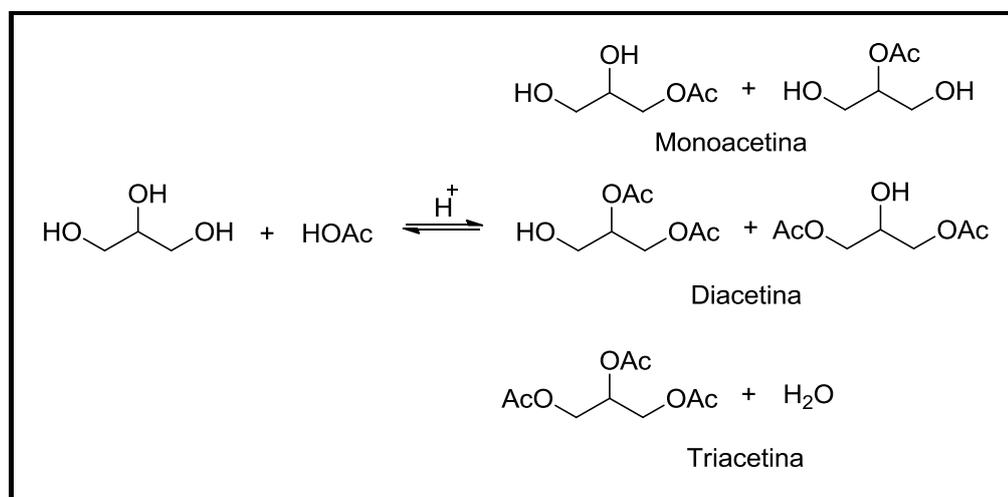
A esterificação ou acetilação do glicerol com ácido acético forma mono-, di- e triacetinas. Bremus e colaboradores foram os precursores da síntese da triacetina

continuamente em três etapas, onde na primeira o glicerol é convertido parcialmente com ácido acético. Na segunda etapa é adicionado anidrido acético para alcançar conversão aproximadamente completa. Na etapa final a triacetina é separada e purificada por destilação. A triacetina pode ser usada, por exemplo, como auxiliar têxtil.⁴⁶

Já Melero e colaboradores utilizaram um grande excesso de ácido acético para deslocar o equilíbrio para o aumento da conversão do glicerol nos ésteres e a seletividade através dos derivados di- e triacetilados. As condições reacionais ótimas foram encontradas a 125 °C e razão molar ácido acético/glicerol de 9:1. Sob estas condições, conversões do glicerol acima de 90 % e seletividade combinada através de di- e tri-acetil-glicerol de 85 % foram alcançadas depois de 4 horas de reação sobre ácido sulfônico modificado.⁴⁷

A esterificação direta do glicerol com ácidos carboxílicos pode ocorrer na presença dos catalisadores ácidos heterogêneos, como por exemplo, na esterificação do glicerol com ácido oleico, na presença da resina Amberlyst-31, que atua como um catalisador, levando a uma conversão superior a 50 % e seletividade de 90 % ao monoacilglicerol. Outro catalisador, a zeólita Beta, também foi pesquisada, na presença do ácido láurico, onde os resultados obtidos foram inferiores em termos de conversão e seletividade para o monoacilglicerol.¹⁹

Ferreira e colaboradores pesquisaram a esterificação do glicerol com ácido acético, utilizando ácido dodecamolibdofosfórico (PMo) impregnado na zeólita-USY. Os produtos da acetilação do glicerol foram monoacetina, diacetina e triacetina. Após 3 horas de reação a conversão do glicerol foi de 68 %, com seletividade de 59 % para diacetinas.⁴⁸ O esquema 8, apresenta reação geral da formação da monoacetina, diacetina e triacetina, partindo do ácido acético, segundo Mota e colaboradores.¹⁹



Esquema 8: Formação da monoacetina, diacetina e triacetina.

2.2.3- REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO E CETALIZAÇÃO

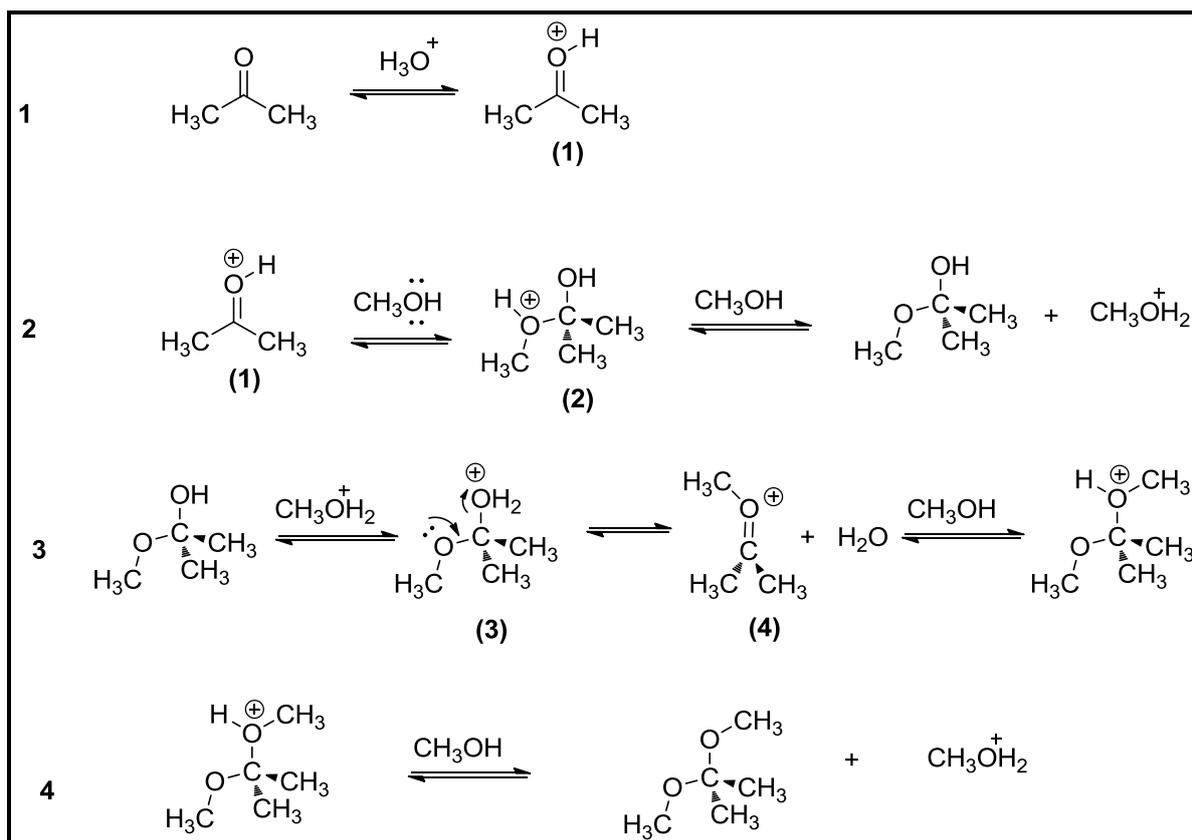
De acordo com a IUPAC, os acetais são considerados a classe principal e os cetais sendo uma subclasse. Assim, fica subentendido que os acetais são os produtos da condensação de aldeídos e cetonas. No entanto, a IUPAC aceita a denominação ou a divisão em duas partes distintas: acetais e cetais.

A molécula de glicerol pode ser derivatizada através da reação de acetalização, quando a glicerol reage com um aldeído formando quatro produtos isoméricos, com anel de 5 átomos *cis* e *trans* e outro com anel de 6 átomos *cis* e *trans*, ou ainda através da cetalização, quando o glicerol reage com uma cetona, formando exclusivamente dois produtos isoméricos com anel de 5 átomos *cis* e *trans*.

Não existem estudos sistemáticos na literatura sobre este comportamento. Uma possibilidade é que na reação com cetonas, como a propanona, a desidratação do hemiacetal ocorre com a formação de um carbocátion secundário, que é atacado pela hidroxila central, formando somente o cetal com anel de 5 átomos. A ciclização para a formação de anéis de 5 átomos é cineticamente favorecida em relação a formação de anéis de 6 átomos.

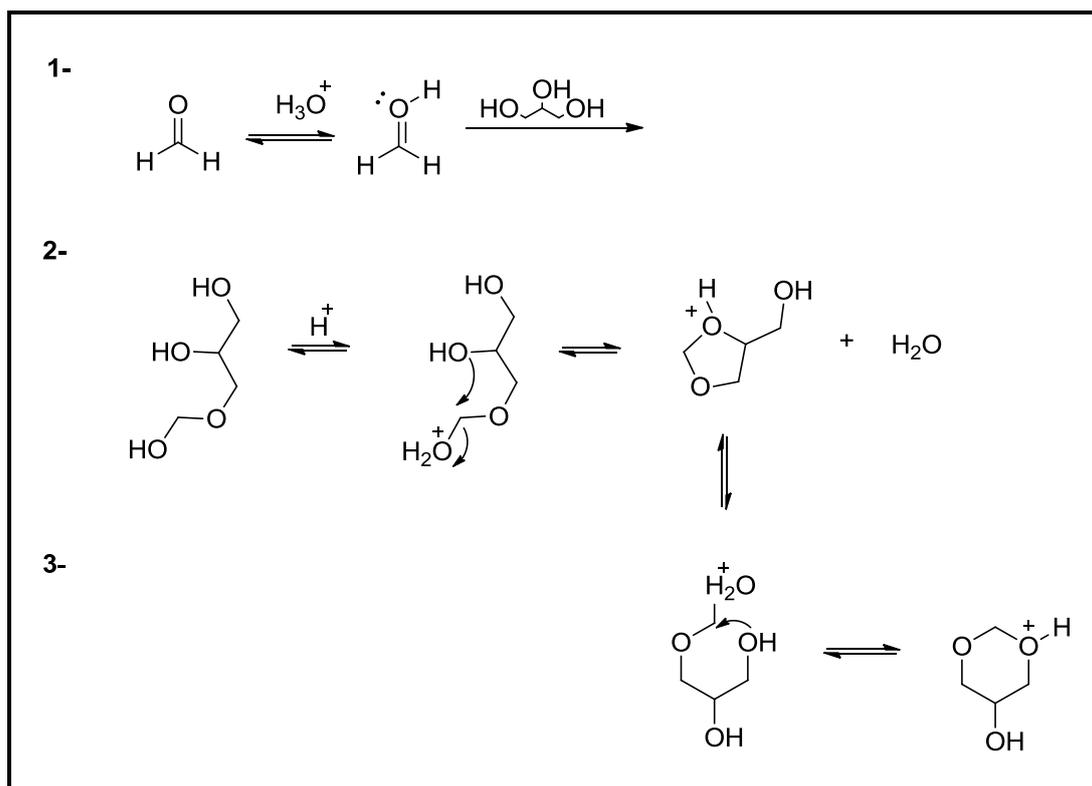
O mecanismo da reação de cetalização da propanona com o glicerol é indicado conforme o esquema 9.¹⁹ Neste, ambas as hidroxilas possuem a capacidade de realizarem um ataque nucleofílico ao carbono carbonílico do aldeído ou cetona, porém quando a secundária interage há a formação do anel de 5 átomos, e de 6 átomos quando o ataque ocorre somente perante as hidroxilas primárias.⁴⁹

O mecanismo da reação de cetalização com metanol em meio ácido, ocorre através de algumas etapas. Na primeira etapa, o ácido dissociado reage com a cetona, formando a cetona protonada ou o oxônio (1), ocorrendo desta forma, um pré-equilíbrio rápido e reversível, ativando a carbonila. Na segunda etapa ocorre a adição nucleofílica do metanol ao grupo carbonila, levando a formação do oxônio (2), que interagindo com o metanol, forma o hemiacetal. Na terceira etapa o hemiacetal é protonado novamente no grupo OH, com o propósito de eliminar uma molécula de água, desidratando-se (troca iônica (3)). Assim, uma segunda molécula de metanol reage com o oxônio (4) para a formação do cetal protonado. Na quarta etapa, este cetal, finalmente transfere prótons para o metanol, reiniciando a reação catalítica.



Esquema 9: Mecanismo da reação de cetalização com propanona.

Em relação as reações de acetalização reagindo aldeído com glicerol, tem-se que a mesma é reversível e o mecanismo ocorre em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a formação do hemiacetal, seguida pela remoção da molécula de água. A formação do acetal é fortemente afetada por fatores eletrônicos e estéricos, no entanto, geralmente é aceito que a etapa determinante da velocidade da reação é a formação do cátion a partir do hemiacetal protonado. Para compensar a baixa velocidade de formação do hemiacetal, o meio reacional deve ser suficientemente ácido para promover a protonação efetiva do hemiacetal formado e suficientemente polar para permitir a estabilização do intermediário catiônico, Esquema 10.⁵⁰



Esquema 10: Mecanismo da reação de acetalização com formaldeído.

A formação do acetal ocorre pela adição nucleofílica do álcool ao grupo carbonila, onde ao final do processo tem-se os quatro compostos cíclicos com anéis de 5 e 6 átomos com estereoquímica *cis* e *trans* são obtidos.⁵¹

A reação de acetalização do glicerol pode ser uma importante rota de destinação do glicerol excedente. Uma potencial utilização dos acetais é como aditivos ao biodiesel, melhorando as propriedades, tais como o ponto de névoa, que é a temperatura em que algumas moléculas começam a agregar-se formando cristais.

Já a reação de cetalização do glicerol com cetona, como por exemplo, a propanona, produz um único produto, conhecido como *solketal*, tem como aplicabilidade o uso em mistura com a gasolina, diminuindo a formação de goma e aumentando octanagem deste combustível.¹⁹

Os compostos acetais normalmente são utilizados na química orgânica sintética como grupos protetores de carbonilas de aldeídos e cetona, evitando que estes sofram ataques em posições indesejadas.⁵²

Segundo a pesquisa de Showler e colaboradores⁵³, tem-se que o acetal com anel de 6 átomos, possui dois grupos substituintes, uma fenila na posição 2 e uma hidroxila na 5, e pode ser encontrado em duas diferentes conformações para cada isômero. Semelhantemente a um

ciclohexano, neste anel dioxano os substituintes podem estar nas posições axiais ou equatoriais, logo os dois isômeros *cis* e *trans* desmembram-se em quatro possibilidades de conformações. Os equilíbrios conformacionais *cis* e *trans* estão representados na Figura 3.

Os acetais com anel de 6 átomos, possuem grande interesse no seu âmbito estrutural e conformacional devido a presença dos pares de elétrons dos oxigênios do dioxano, os quais proporcionam densidades de carga negativa passíveis de realizarem ligações de hidrogênio intramoleculares. Este estudo indicou a existência das ligações de hidrogênio intramoleculares O-H...H entre o hidrogênio da hidroxila e os oxigênios do dioxano apenas quando este grupo está na posição axial.

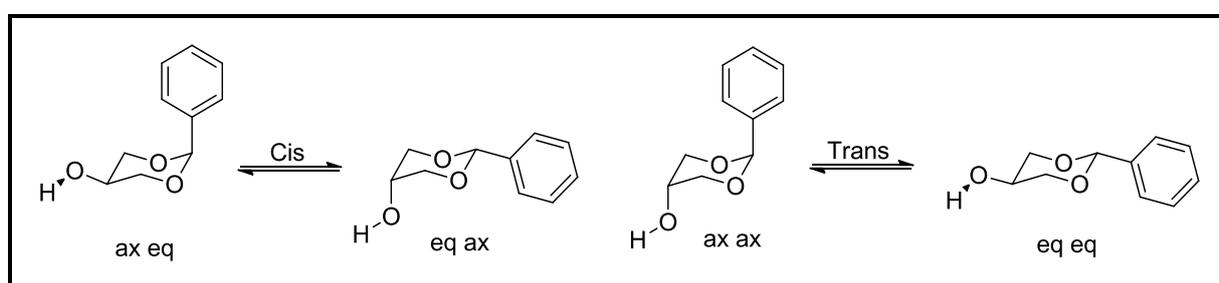


Figura 3: Equilíbrios conformacionais dos isômeros *cis* e *trans* para o anel de 6 átomos.

Ainda em relação aos estudos de Showler e colaboradores, tem-se que o grupo fenila por ser volumoso é estabilizado na equatorial, posição na qual há um menor impedimento estérico, logo as conformações mais estáveis referem-se à posição axial da hidroxila e equatorial do anel aromático. Contudo nesta e em outras pesquisas não há referência da existência das ligações de hidrogênio intramoleculares C-H...O entre o hidrogênio *orto* do grupo fenila com os oxigênio do dioxano, a qual é potencialmente presente.⁵²

Hillion e colaboradores⁵⁴ patentearam um processo para produção de bicompostíveis pela transformação de triglicerídeos em mono-ésteres de ácidos graxos e éteres ou acetais do glicerol. Também pesquisaram a reação de acetalização do glicerol com aldeído ou cetona na presença de catalisadores sólidos ácidos, sem tratamento prévio do glicerol oriundo da reação de transesterificação para a produção de biodiesel, sendo que este derivado do glicerol pode ser incorporado no biodiesel ou na gasolina.

García e colaboradores pesquisaram novos produtos oxigenados sintetizados a partir do glicerol bruto como aditivo em misturas de diesel e biodiesel. Os resultados mostraram que o acetal 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol não só melhora a viscosidade do biodiesel como também satisfaz os requisitos estabelecidos para o diesel e o biodiesel pelas normas

americanas e européias (EN 14214 e ASTM D6751, respectivamente). O estudo comparativo entre este acetal e o conhecido aditivo triacetina demonstrou que este novo composto pode competir com outros aditivos do biodiesel.⁵⁵

Meskens e colaboradores pesquisaram a acetalização do aldeído láurico com glicol, catalisada por ácido *p*-tolueno sulfônico e na presença de benzeno como solvente. O rendimento foi de 86 % após 2 horas de reação. O catalisador foi solubilizado em benzeno e adicionado gota a gota ao meio reacional. A água gerada durante a reação foi removida por destilação azeotrópica.⁵⁶

Silva e colaboradores, em suas pesquisas, concluíram que através de reação do glicerol com butanal, pentanal, hexanal, octanal e decanal, pode-se formar acetais de glicerol, utilizando como catalisador a resina ácida Amberlyst-15. Porém a conversão diminui conforme a cadeia do aldeído aumenta. De acordo com os estudos foi atingida uma conversão de 85 % na reação com o butanal, 81 % com o pentanal, 77 % para a acetalização com hexanal, 53 % com octanal e 17 % para a reação com decanal.⁹

2.2.3.1- CATALISADORES EMPREGADOS NA FORMAÇÃO DE ACETAIS E CETAIS

Para que uma reação tenha bons resultados em termos de conversão e seletividade, é necessário que se tenha a presença do catalisador adequado. Desta forma, tem-se que para as reações de acetalização ou cetalização os catalisadores são peças-chaves, tanto na questão de rendimento, quanto na questão de resíduos gerados.

Os catalisadores homogêneos, tais como ácido clorídrico e o ácido sulfúrico são altamente corrosivos e de difícil armazenamento. Além disso, são tóxicos e perigosos para o manuseio e transporte. Quando reações que utilizam estes tipos de catalisadores chegam ao seu fim, torna-se necessário uma etapa de neutralização dos mesmos. Sendo assim, têm-se desenvolvido catalisadores ácidos heterogêneos que são mais seguros, regeneráveis e reutilizáveis, e que não têm a necessidade de uma etapa de neutralização. Desta forma, baseado em pesquisas na literatura, verifica-se que uma série de catalisadores ácidos heterogêneos já foram pesquisados, sendo que os mais utilizados na síntese de acetais e cetais são as zeólitas, resinas ácidas, argilas, óxidos metálicos sulfatados e sílica.^{57, 58}

Mahajani e colaboradores⁵⁹ pesquisaram a reação de acetalização do formaldeído na presença de *n*-butanol e a reação do acetaldeído na presença do 2-etil-hexanol, utilizando como catalisador diferentes resinas de troca iônica (Amberlyst-IR-120 e Amberlyst-15). Desta

forma, foram avaliados diferentes parâmetros como o efeito da temperatura reacional e razão molar aldeído/álcool. Ao final desse estudo, analisando os dados, concluiu-se que aumentando a temperatura e a razão molar, aumentou conseqüentemente a conversão do aldeído. Entretanto, os melhores resultados não ultrapassaram 70 % de conversão.

Tong-Shuang e colaboradores utilizaram a argila K-10 para catalisar as reações com aldeídos e cetonas reagindo com glicol etilênico. As reações foram realizadas na presença de tolueno ou benzeno como solvente. Ao final da reação, observou-se a formação de acetais e cetais com alto rendimento, na maioria das vezes, acima de 90 %.⁶⁰

Chiu-Hsun e colaboradores em suas pesquisas utilizaram diferentes óxidos metálicos sulfatados, para demonstrar a alta eficiência, tanto nas reações de aldeídos (heptanal, benzaldeído e fenilacetaldeído) na presença de tri-metil ortoformato para a produção de dimetil acetais, quanto na reação inversa de hidrólise dos acetais. Os rendimentos obtidos foram em sua maioria superiores a 90 %.⁶¹

Shimizu e colaboradores fizeram um estudo comparativo da atividade catalítica da sílica mesoporosa funcionalizada com grupo propil sulfônico (FSM-16), com zeólitas (HY e HZSM-5), argila K-10, sílica-alumina, e a resina sulfônica Amberlyst-15, frente a reações de acetalização de compostos carbonilados. O catalisador SO₃H-FSM mostrou uma maior estabilidade e apresentou rendimentos mais elevados (superiores a 90 %). Este resultado pode ser explicado pelo maior número de sítios de Brønsted deste catalisador.⁶²

Desta forma, para que ocorra a síntese das reações de acetalização ou cetalização, verificou-se que os catalisadores ácidos são os únicos a promover a reação, tanto para a proteção quanto para a desproteção de carbonilas.

Também verificou-se através de dados da literatura, que outros catalisadores também tem se mostrado eficientes na síntese de acetais e cetais, dentre estes, pode-se destacar os suportes catalíticos com por exemplo, óxidos de alumina e sílica impregnados. Sabendo-se que o desempenho dos catalisadores heterogêneos depende fundamentalmente das suas propriedades físico-químicas, os processos catalíticos realizados a altas temperaturas que envolvem catalisadores metálicos, têm um grande desafio, que é desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos, mas que apresentem também uma alta estabilidade térmica. Para se obter uma alta estabilidade térmica em combinação com uma alta área específica, muitos sistemas catalíticos consistem na deposição de um metal ativo sobre uma matriz, o suporte.⁶³

A escolha do suporte tem por objetivo melhorar as propriedades mecânicas, geométricas e químicas do catalisador, já que o mesmo promove a dispersão do componente

ativo, além de aumentar o número de átomos metálicos superficiais, além de também estabilizar os cristalitos metálicos formados.⁶²

Suportes à base do óxido de alumínio, silício, zircônio, titânio, cério e nióbio entre outros, são frequentemente utilizados como suportes de metais com fins catalíticos, já que os mesmos apresentam características importantes que devem ser levadas em consideração nos diversos processos catalíticos, tais como: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica.⁶⁴

A alumina é um suporte bastante utilizado na catálise por ter uma área superficial elevada, e desta forma permite obter uma maior dispersão da fase ativa, porém, tende a perder sua área superficial quando submetida a severas condições operacionais.⁶⁵ Além da alta área específica, as aluminas possuem características proeminentes como alta porosidade, boa resistência mecânica e elevada estabilidade térmica, formando assim uma barreira de difusão que impede que as partículas migrem e se aglomerem formando partículas maiores e com menor atividade.⁶⁶

Os sítios ativos da alumina são classificados em relação às hidroxilas (sítio de Bronsted), ao alumínio coordenativamente insaturado (sítios ácido Lewis) e também aos íons de oxigênio (sítio básico de Lewis).⁶⁷

Suportes à base de silício também foram pesquisados, já que o silício é um dos mais abundantes elementos existentes conhecidos e na natureza o silício nunca é encontrado isolado, mas combinado com oxigênio. Os minerais cuja composição química contém unicamente silício como cátion, SiO_2 , denominam-se genericamente por sílica.⁶⁸

Um dos principais fatores determinantes da reatividade da superfície da sílica é a distribuição dos grupos silanóis que não se apresenta da forma regular, gerando uma irregularidade na densidade eletrônica, levando a um comportamento ácido, conhecido como ácido de Bronsted. Os sítios ácidos assim formados são responsáveis pelo controle de reatividade que ocorre na superfície da sílica.

A utilização de sílica como suporte para imobilizar grupos organofuncionais apresenta algumas vantagens quando comparada com os suportes orgânicos, como por exemplo, a sílica pode ser modificada por uma variedade de agentes sililantes. Outra vantagem é que os grupos organofuncionais ancorados na sílica reagem mais rapidamente do que quando ancorados em suportes orgânicos.⁶⁹

2.3- REAÇÕES SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL E POR IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

Existem duas formas de aquecimento conhecidas para que ocorra a síntese dos acetais, o aquecimento convencional e o aquecimento por irradiação de micro-ondas.

A maior parte das reações químicas ocorre com o emprego do aquecimento convencional. Deutsch e colaboradores²¹ estudaram a reação de acetalização, através da condensação do glicerol por Amberlyst-36, Zeólita-H-Beta e Argila K-10 (montmorilonita), utilizando diversos solventes. Após 2 horas de reação, verificaram-se rendimentos dos acetais entre 80 e 94 %, dependendo do solvente ou do catalisador empregado.

Já as reações com aquecimento por irradiação de micro-ondas, são menos utilizadas, mas ainda assim bastante conhecidas na síntese de diversas moléculas, como os acetais, já que a habilidade de micro-ondas em transferir energia diretamente para os materiais constitui-se na sua principal vantagem.⁷⁰

Silva e colaboradores investigaram a influência das micro-ondas na conversão da glicerina em éteres de glicerol usando o álcool benzílico e constataram que a variação da potência das micro-ondas foi a variável que apresentou o efeito mais significante dentre todas as variáveis estudadas.⁷¹

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, que possuem uma variação de frequência entre 300 e 300.000 MHz, o que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, Figura 4. A região de micro-ondas situa-se entre a de infravermelho e a de ondas de rádio, no espectro eletromagnético.⁷²

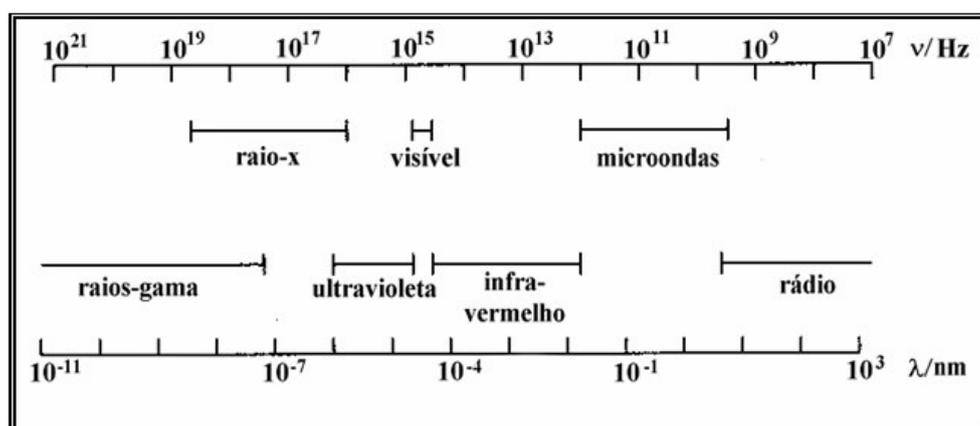


Figura 4: Região de micro-ondas no espectro eletromagnético.⁷³

As energias de micro-ondas não são capazes de provocar rupturas em ligações químicas moleculares. Portanto, é evidente que fenômenos de ativação molecular provavelmente não ocorrerão via irradiação por micro-ondas, como em processos fotoquímicos, mas são capazes de interagir com moléculas polares ou íons que oscilam sob o efeito do campo elétrico ou magnético.⁷⁴

Nas reações químicas, a inserção do aquecimento por micro-ondas é considerada uma rota rápida e eficiente para realizar as transformações químicas, tornando-se um método não convencional amplamente aceito para a síntese orgânica, pois comparando o aquecimento por micro-ondas com o aquecimento convencional, o segundo apresenta-se mais lento e ineficiente ao transferir energia para uma mistura reacional.⁷⁵

O uso de reatores de micro-ondas em laboratórios de síntese orgânica ainda não é rotineiro, em função do alto custo dos equipamentos, embora a sua vantagem como acelerador de reações químicas já seja bem conhecida e documentada. Pode-se perceber claramente que esta tecnologia tem uma grande aplicação em processos onde o fator tempo é crítico. Por exemplo, na síntese de rádio fármacos, onde o tempo de meia-vida do produto é um fator limitante para o seu uso, se a sua síntese fosse realizada em um tempo acelerado o seu tempo de uso seria prolongado. Embora alguns fenômenos com esta técnica ainda não tenham sido totalmente explicados, aparentemente, a eficiência no aquecimento de meios reacionais (comparado com os métodos tradicionais) e a grande rapidez desse aquecimento são as principais causas da aceleração observada nas reações.⁷⁶

Segundo Corrêa e colaboradores, uma das principais diferenças entre uma reação efetuada em aquecimento convencional e em micro-ondas consiste na forma em que os reagentes são aquecidos. Em um sistema convencional, a energia proveniente de uma fonte externa de calor atravessa as paredes do frasco atingindo, em seguida, o solvente e os reagentes. Este método de transferência de energia, além de ser lento, pode não ser muito eficiente, pois depende da condutividade térmica dos materiais empregados. Dessa forma, enquanto não houver tempo suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio, a temperatura do meio reacional será menor que a temperatura nas paredes do frasco e este fato pode resultar em um controle ineficiente de temperatura.⁷⁷

Por outro lado, o aquecimento por micro-ondas é um processo diferente, pois as micro-ondas incidem diretamente sobre os reagentes e os solventes, resultando em um rápido aumento de temperatura. Como o processo não é dependente da condutividade térmica do frasco reacional, o resultado é um superaquecimento instantâneo de qualquer substância capaz de interagir com as micro-ondas.⁷⁶

As reações químicas efetuadas sob irradiação de micro-ondas, quando comparadaa às efetuadas sob aquecimento convencional, ocorrem em velocidades maiores, em geral, 10-100 vezes mais rápidas. Entretanto, ainda não existe um consenso em relação ao efeito que as micro-ondas exercem sobre as reações. Atualmente, a maioria dos pesquisadores concorda que, em grande parte dos casos, o motivo do aumento observado na velocidade das reações é um efeito puramente térmico/cinético, consequência das elevadas temperaturas que podem ser atingidas rapidamente quando materiais polares são irradiados em micro-ondas.⁷⁶

Desta forma, tem-se que o uso de micro-ondas, como fonte alternativa de aquecimento, representa um avanço significativo, pois, como ocorre na maioria dos casos, as reações são efetuadas em tempos reacionais muito menores e, portanto, a economia energética envolvida se torna uma das suas principais vantagens.

2.4- NOVOS MATERIAIS BASEADOS EM GLICEROL FUNCIONALIZADO

A partir das transformações químicas do glicerol, inúmeros materiais com novas aplicações estão sendo estudadas. Estas novas aplicações tendem a reduzir a atual problemática do excesso de glicerol no mercado.

2.4.1- SÍNTESE DE POLÍMEROS

O aproveitamento do glicerol também pode ocorrer através da síntese de polímeros, tais como o poli (tereftalato de etileno), mais conhecido como PET. Este polímero termoplástico (tipo de plástico cujas propriedades mudam quando aquecido ou resfriado) apresenta uma estrutura parcialmente alifática e aromática, semicristalino e membro comercialmente mais importante da família dos poliésteres. Deste modo, o mesmo apresenta inúmeras aplicações tais como na fabricação de fibras têxteis e filmes, garrafas entre outras. Além disso, inúmeras vantagens são apresentadas pelo PET, quando comparado aos demais termoplásticos, como por exemplo, excelente estabilidade térmica, facilidade de processamento, alta resistência química e baixo custo de produção.^{78, 79, 80, 81, 82, 83}

No entanto, o uso do PET e de outros poliésteres similares, como o poli (butileno adipato) (PBA) e o poli (butileno succinato) (PBS), torna-se limitado pela baixa resistência do fundido em algumas aplicações que exigem boas propriedades de alongação, como na moldagem a sopro e na produção de tubos e formas extrusadas. Desta forma, um melhor

controle do comportamento reológico da resina fundida pode permitir uma mais diversificada aplicação tecnológica desses materiais.^{77,78, 79, 80, 81, 82}

A modificação da arquitetura macromolecular é uma forma eficiente de promover mudanças nas propriedades finais dos materiais e aumentar o número de possíveis aplicações. Essas modificações podem ser feitas através do uso de comonômeros multifuncionais que levam à formação de polímeros ramificados, como é o caso do glicerol, um monômero bifuncional. Essas ramificações podem promover mudanças nas características reológicas, como o comportamento cristalino e das demais propriedades de processamento. As cadeias de polímeros lineares possuem maior mobilidade, quando comparadas com as cadeias de polímeros que apresentam ramificações longas.^{77,78, 79, 80, 81, 82}

O PET ramificado, modificado através do uso de comonômeros multifuncionais, pode ser útil tanto para a fabricação direta de produtos moldados a sopro e extrusados quanto no uso como aditivo para o PET linear virgem ou reciclado, já que se espera que o PET ramificado possua resistência do fundido e viscosidade extensional superiores às do PET linear. Contudo, o uso de comonômeros multifuncionais é limitado pela possível formação de estruturas reticuladas insolúveis e infusíveis, mesmo quando em concentrações não muito altas. Em vista disso e com base na literatura, verifica-se que o glicerol pode ser utilizado como agente modificador do PET.^{77,78, 79, 80, 81, 82}

O glicerol pode ser empregado em pequenas quantidades, em média abaixo de 1,5 %, atuando como agente ramificante ou reticulante. A inserção do glicerol no meio reacional promove o surgimento de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações são responsáveis por mudanças importantes nas propriedades finais do PET.^{77,78, 79, 80, 81, 82}

Com a inserção de glicerol em concentrações inferiores a 1 % na formulação usada para produção do PET, já é possível observar que a viscosidade do meio reacional aumenta mais rapidamente do que ocorre em uma reação típica de produção de PET puro. Esse aumento rápido é atribuído ao surgimento de ramificações longas na cadeia polimérica. É esperado que o PET ramificado tenha maior resistência do fundido, quando comparado com o seu análogo linear. O aumento do teor de ramificações, também aumenta o número de grupos terminais por cadeia, o que pode levar a um aumento da velocidade da reação e diminuir consideravelmente o tempo de síntese.^{77,78, 79, 80, 81, 82}

Yin e colaboradores em suas pesquisas observaram que o uso de pequenas concentrações de glicerol, entre 0,1 e 0,2 %, provoca aumento da temperatura de cristalização do PET, indicando maior facilidade de cristalização. Em concentrações um pouco maiores (0,5 e 1,0 %) o valor da temperatura de cristalização diminuiu, mostrando que o processo de

cristalização começa a ficar mais difícil. As temperaturas de fusão das resinas diminuíram com o aumento da concentração de glicerol. O alargamento dos picos sugere uma maior heterogeneidade na forma dos cristais, cristais menores e menos perfeitos que os do PET linear, devido à menor mobilidade das cadeias, oriunda do aumento das ramificações ou reticulações. As análises de raios-X mostraram que não ocorrem mudanças significativas na forma dos cristais. Estes pesquisadores também observaram que as baixas concentrações de glicerol utilizadas já foram suficientes para promover melhorias satisfatórias nas propriedades mecânicas da resina.⁸⁰

2.4.2- PREPARAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS

O glicerol também apresenta aplicações na síntese de cristais líquidos. Os cristais líquidos são sólidos cristalinos que apresentam ordenamento tridimensional de seus átomos ou moléculas, exibindo desta forma, uma ordem de longo alcance translacional, orientacional e rotacional. Além disso, os mesmos constituem uma rede cristalina, na qual os átomos ou moléculas estão arranjados rigidamente em torno de uma posição fixa e estão próximos uns dos outros.⁸⁴

Estes sólidos são anisotrópicos, ou seja, as suas propriedades variam conforme a direção na qual são analisadas. Já nos líquidos, as moléculas constituintes estão distribuídas aleatoriamente em um volume qualquer, ou seja, elas não exibem ordem posicional de longo alcance, orientacional e rotacional em nenhuma direção do espaço, sendo desta forma, considerados isotrópicos, e as suas propriedades não dependem da direção de análise. Em relação a sua caracterização, os cristais líquidos, apresentarem um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem posicional e orientacional de longo alcance dos sólidos cristalinos e a desordem posicional de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases, sendo grau de desordem aumenta com o aumento da temperatura, Figura 5.⁸⁵

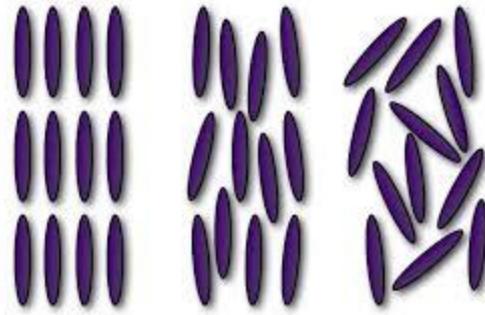


Figura 5: Representação esquemática do arranjo molecular durante as transições de fase entre as fases cristal, cristal líquido e líquido.

Fonte: ctuspinchudoenglish.tumblr.com/ Acessado em 19/01/2015.

Desta forma, com o intuito de inserir a molécula de glicerol na síntese de cristais líquidos, Chang e colaboradores pesquisaram a síntese de cristais líquidos a partir da monoleína (molécula que apresenta uma cadeia de hidrocarboneto ligada a um glicerol), onde verificaram que a mesma forma inúmeros tipos de fases de cristal líquido em consequência da hidratação em meio aquoso. A formação da fase líquido-cristalina a partir da monoleína ocorre pela hidratação dos domínios polares da monoleína por um solvente hidrofílico, como por exemplo, a água, através das ligações de hidrogênio, enquanto as caudas se agregam com base em interações Van der Waals.^{86,87,88}

2.4.3- PREPARAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

Outra aplicação possível para o aproveitamento do glicerol é na síntese de materiais para células solares. Uma célula solar é um dispositivo que tem seu funcionamento fundamentado no efeito fotovoltaico que consiste, essencialmente, na conversão de energia solar em energia elétrica.⁸⁹

As células solares, ou fotovoltaicas, consistem basicamente de duas camadas de material semicondutor, um tipo p e outro tipo n. A Figura 6, apresenta esquematicamente, o que ocorre numa célula fotovoltaica. Quando fótons atingem a camada absorvedora de uma célula, pares elétron-buraco são gerados e separados pelo campo elétrico embutido, ou seja, elétrons são arrastados para o lado n e buracos são arrastados para o lado p. Assim, surge uma diferença de potencial nos terminais da célula, a qual variará proporcionalmente conforme a intensidade da luz incidente.⁹⁰

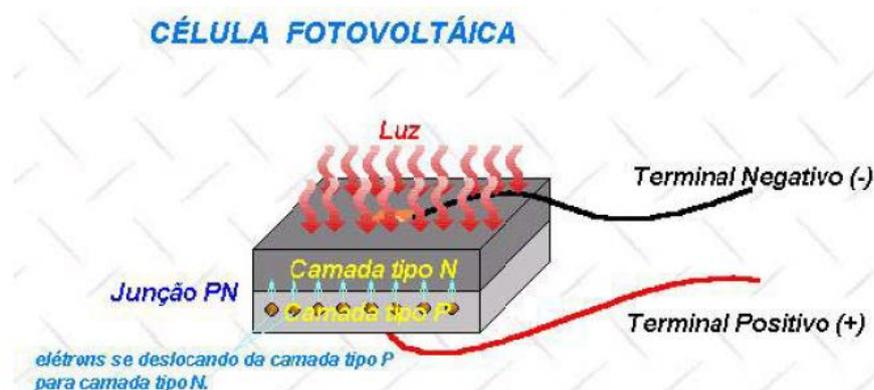


Figura 6: Representação de uma célula fotovoltaica, apresentando o movimento dos elétrons de junção.

Os fótons absorvidos devem ter energia ($h\nu$) igual ou maior que a energia de banda proibida do semiconductor utilizado como camada absorvedora. Entretanto, a radiação solar não absorvida pelas camadas atmosféricas da Terra é, em grande parte, luz visível. Assim, o que interessa para o funcionamento das células fotovoltaicas são os fótons com comprimento de onda do visível até ao infravermelho próximo, o que corresponde a comprimentos de onda de cerca de 390 a 1100 nm ou, em termos de energia, 1,1 a 3,1 eV. Dessa forma, materiais semicondutores que apresentam energia de banda proibida dentro dessa faixa, como Si, GaAs, CdTe, CuInSe₂, entre outros, são os possíveis candidatos para serem utilizados como camada ativa nestes dispositivos.⁸⁹

As células solares mais tradicionais são sintetizadas a base de silício. No entanto, Gratzel e colaboradores pesquisaram uma célula solar a base de camadas de TiO₂, nanocristalinas sensibilizadas por corantes. Esta descoberta atraiu a comunidade científica devido à alta eficiência, baixo custo e também por ser um processo limpo ambientalmente. Apesar de esta descoberta ter sido considerada bastante interessante, verificou-se que a utilização de eletrólitos líquidos, produz vazamentos ou ainda causa a evaporação dos mesmos. Desta forma, muitos pesquisadores aprofundaram suas pesquisas na busca de eletrólitos sólidos ou na forma de géis, com o objetivo de aplicação nas células de Gratzel.⁸⁸

Deste modo, Mota e colaboradores pesquisaram e caracterizaram eletrólitos sólidos poliméricos a base de gelatina plastificada com glicerol, para que a mesma seja aplicada em células solares. O glicerol utilizado na síntese de eletrólitos sólidos poliméricos tinha o objetivo de promover a plastificação, aumentando a estabilidade e a resistência dos filmes.

Desta forma, o glicerol foi utilizado devido as suas três hidroxilas presentes na

molécula, fato que proporciona uma boa afinidade com o eletrólito sólido polimérico, devido às ligações de hidrogênio formadas com os grupos funcionais presentes nos polímeros.⁹¹

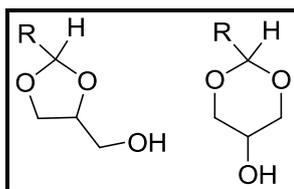
3- OBJETIVOS

3.1- OBJETIVO GERAL

Propor uma nova aplicação para o glicerol gerado na produção de biodiesel, associada à redução do problema ambiental, gerando desta forma materiais funcionalizados, como por exemplo, cristais líquidos poliméricos.

3.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar o glicerol como insumo para preparar intermediários;
- Formação dos quatro produtos isoméricos *cis* e *trans* 1,3- dioxolano e *cis* e *trans* 1,3- dioxano;



- Desenvolver uma rota sintética para a reação de condensação, em escala de laboratório, utilizando catalisadores ácidos e aquecimento por irradiação de micro-ondas na reação de acetalização e cetalização e comparar com reações que ocorrem com aquecimento convencional;
- Avaliar o efeito de catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos na síntese de derivados do glicerol;
- Desenvolver uma rota sintética visando a síntese de cristais líquidos poliméricos.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DO GLICEROL COM COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese, caracterização e avaliação de uma série de acetais e cetais, além da formação da mistura de quatro produtos isoméricos constituída por dois compostos contendo o anel de 5 átomos 1,3-dioxolano e outros dois contendo o anel de 6 átomos 1,3-dioxano, através da reação de acetalização e cetalização. Também será discutido uma rota sintética necessária para funcionalizar a molécula de glicerol e do composto comercial DL-1,2-Isopropilideno glicerol (*Solketal*), gerando desta forma compostos de interesse, como por exemplo, os cristais líquidos poliméricos.

4.1.1- REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO E CETALIZAÇÃO COM ALDEÍDOS E CETONAS AROMÁTICAS

As reações do glicerol com aldeído geram dois acetais: um anel com 5 átomos e um anel com 6 átomos. Desta forma, ocorre a formação do produto de acetalização das hidroxilas vicinais, juntamente com o produto de acetalização das hidroxilas primárias, sendo que cada um dos produtos apresenta configuração *cis* e *trans*.

Na primeira etapa deste trabalho foram estudados vários parâmetros que poderiam influenciar na formação do acetal ou cetal, como por exemplo, o tempo de reação, natureza do e concentração do catalisador e o aldeído de interesse. Com base em dados da literatura, optou-se por variar o catalisador, assim como o aldeído ou a cetona aromática. Além disso, estas reações foram testadas com aquecimento convencional e com aquecimento por irradiação de micro-ondas.

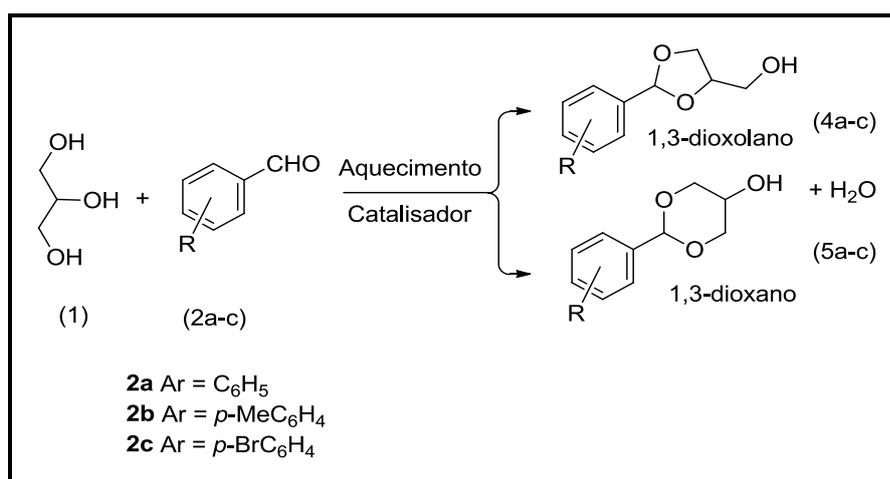
As reações de acetalização e cetalização empregando aldeídos e cetonas aromáticas foram pesquisadas de forma a se obter as melhores condições de síntese dos acetais e cetais de interesse.

A metodologia para a síntese do acetal foi desenvolvido utilizando glicerol P.A. (**1**) e os aldeídos aromáticos benzaldeído (**2a**), 4-metil-benzaldeído (**2b**) e 4-bromo-benzaldeído (**2c**). Os catalisadores utilizados foram o ácido sulfúrico (**3a**), ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), carvão ativo (**3c**), zeólita 0,3nm (**3d**), zeólita 0,4nm (**3e**), sílica sulfatada (**3f**), alumina

sulfatada (**3h**), alumina nitrada (**3i**) e alumina clorada (**3j**). Estas reações foram testadas com aquecimento convencional e com aquecimento por irradiação de micro-ondas, variando as condições reacionais, como temperatura, tempo e massa do catalisador.

Já a metodologia para a síntese do cetál foi desenvolvida utilizando glicerol P.A. (**1**) e as cetonas aromáticas 4-hidroxiacetofenona (**6e**), benzofenona (**6f**), acetofenona (**6g**) e 2-bromoacetofenona (**6h**), na presença dos catalisadores ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), sílica sulfatada (**3f**) e a alumina sulfatada (**3g**). Estas reações foram testadas somente com aquecimento convencional e com tempo reacional de 8 horas.

Independente da natureza do método reacional ou do aldeído utilizado, a reação de acetalização com aldeído ocorreu através da formação dos respectivos acetais de 5 e 6 átomos. O Esquema 11 representa a reação de acetalização reagindo glicerol (**1**) com aldeído aromático (**2a-c**), na presença de catalisador. As condições reacionais foram variadas de acordo com o tipo de aquecimento empregado.



Esquema 11: Reação de acetalização com aldeído aromático e formação de acetais de 5 e de 6 átomos.

Para a reação de acetalização, empregando aldeído aromático, via aquecimento convencional, as condições reacionais utilizadas foram temperatura de 130 °C, tempo reacional de 4 horas e 6 horas, quantidade em massa do catalisador de 1: 1000. O solvente tolueno foi empregado na reação, visando à formação da mistura azeotrópica tolueno-água, para a remoção de água durante a destilação favorecendo o deslocamento do equilíbrio para a formação do produto. Adaptou-se ao balão um dispositivo Dean-Stark e um condensador de refluxo.

Já as reações que ocorreram com aquecimento por irradiação de micro-ondas, foram testadas apenas para as reações que empregavam aldeídos aromáticos. O equipamento utilizado foi o micro-ondas DISCOVER CEM e as condições reacionais foram temperatura de 168 °C, tempo reacional de 1, 4, 8 e 16 minutos, dependendo do catalisador empregado, quantidade em massa do catalisador de 1: 10, 1: 100 e 1: 1000, potência de 250 w e sistema aberto.

Independente do aquecimento empregado, verificou-se através da análise por RMN de ¹H, a formação dos correspondentes isômeros *cis* e *trans* para o anel de 5 átomos (**4**) (1,3-dioxolano) e de *cis* e *trans* para o anel de 6 átomos (**5**) (1,3-dioxano).

As reações também foram acompanhadas por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa (CG/EM) para a identificação dos principais picos encontrados. A análise cromatográfica indicou a presença de três picos referentes aos anéis aromáticos de 5 átomos *cis*, 6 átomos *cis* e *trans* e de 5 átomos *trans*.

4.1.1.1- REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO COM ALDEÍDOS AROMÁTICOS

Para esta etapa da pesquisa, inicialmente empregou-se glicerol (**1**) e benzaldeído (**2a**), reagindo com os seguintes catalisadores: ácido sulfúrico (**3a**), ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) e carvão ativo (**3c**). Estas reações tinham por objetivo a majoritariedade de um dos anéis formados em relação ao outro, ou seja, uma maior seletividade de um dos anéis. Outro objetivo da reação de acetalização era a proteção de duas hidroxilas do glicerol, a fim de que apenas a hidroxila secundária ficasse desprotegida. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Reação do benzaldeído (**2a**), com ácido sulfúrico (**3a**), ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) e carvão ativo (**3c**), sob aquecimento convencional e aquecimento por irradiação de micro-ondas.

Catalisador	Tempo	Temp. (C°)	Conv.AC ^a	Conv. MO ^b	Conv. MO ^a
H₂SO₄	1min	168	-	NP	NP
	4min	168	-	NP	NP
	8min	168	-	DG	DG
	16mi	168	-	DG	DG
	4h	100	87	-	-
	6h	100	87	-	-
<i>p</i> TSA	1min	168	-	82	84
	4min	168	-	81	84
	8min	168	-	82	72
	16mi	168	-	84	81
	4h	100	87	-	-
	6h	100	87	-	-
C.A.	1min	168	-	83	84
	4min	168	-	83	82
	8min	168	-	77	84
	16mi	168	-	87	83
	4h	100	84	-	-
	6h	100	85	-	-

(AC) Aquecimento Convencional, (MO) Aquecimento por irradiação de Micro-ondas.

(*p*TSA) Ácido *p*-tolueno sulfônico, (H₂SO₄) Ácido sulfúrico, (C.A.) Carvão Ativo, (NP) Não formou produto, (DG) Degradação do material de partida.

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10⁻² e 10⁻³)

M.O Discover CEM: 168 °C, Potência 250 W e Sistema aberto. Tempo Reacional: 1, 4, 8 e 16 min.

A.C: 100 °C. Tempo Reacional: 4h e 6h.

Observando a Tabela 2, verificou-se que apenas a conversão pode ser calculada, pois observando o RMN de ¹H, os mesmos apresentam um singleto em 10 ppm, referente ao aldeído, ou seja, estas reações não foram completas, pois o aldeído continuava presente nas reações, deixando impreciso o resultado final em relação ao rendimento.

De acordo com o trabalho de Hong e colaboradores⁹², para que o resultado em relação ao rendimento fosse considerado exato, um padrão interno de butanol, juntamente com o solvente propanol e a amostra de interesse, poderiam ter sido injetados no CG/EM, para se obter a exatidão da área relativa ao aldeído que não é consumido na reação de acetalização. No entanto este procedimento não foi realizado, pois o equipamento que realizaria esta análise estava em manutenção.

Em relação aos cálculos de conversão, o mesmo pode ser calculado com o auxílio do espectro de RMN de ^1H , onde somam-se as áreas referentes aos quatro principais sinais relacionados aos anéis de 5 e de 6 átomos e o valor da área do aldeído. Essa área corresponde ao valor da integral de 1 (um). A soma total corresponde a 100 %. Considera-se que a conversão é igual ou maior a 95 % quando no espectro de RMN de ^{13}C e de ^1H , não aparece o sinal referente ao aldeído.

Analisando a Tabela 2, observou-se que as reações que ocorreram na presença do ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), apresentaram bons resultados, pois o glicerol ajuda a dissociar o SO_3H mais facilmente, aumentando desta forma a taxa de ativação da reação.

Também observou-se excelentes conversões, para ambos os tipos de aquecimentos, independente da massa do catalisador empregada, sendo que o mesmo apresenta nas reações que ocorrem com aquecimento por irradiação de micro-ondas, os menores tempos reacionais. O catalisador ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) utilizado nas mesmas, é considerado um ácido orgânico mais fraco (pK_a -1), quando comparado com o ácido sulfúrico (**3a**) (pK_a -3), com isso observou-se elevadas conversões, além disso, verifica-se que não ocorre a degradação do material de partida.

As reações catalisadas por ácido *p*-tolueno sulfônico apresentam em geral, boa atividade catalítica, no entanto, sua eficiência pode ser afetada pela presença de água no meio reacional.

Também verificou-se que o aumento da quantidade em massa do catalisador não levou a um aumento da conversão do aldeído. No entanto, quando se empregou a quantidade em massa do catalisador de 1: 10, observou-se por RMN de ^1H , que não houve conversão e nem a formação dos anéis de 5 e de 6 átomos por aquecimento convencional.

Com isso, observando a proporção de cada anel encontrado, referente aos espectros de RMN de ^1H , verificou-se a predominância do anel de 6 átomos (**5**) independente do aquecimento empregado, para o catalisador ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), Tabela 3.

Tabela 3: Proporção de anéis formados com diferentes tipos de aquecimento e tempos reacionais na presença do catalisador ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**).

	Tempo	AC ^a	MO ^b	MO ^a
Anel 6	1 min	-	56	66
	4 min	-	55	64
	8 min	-	54	62
	16 min	-	53	59
	4h	71	-	-
	6h	69	-	-
Anel 5	1 min	-	44	34
	4 min	-	45	36
	8 min	-	46	38
	16 min	-	47	41
	4h	29	-	-
	6h	31	-	-

(AC) Aquecimento Convencional, (MO) Aquecimento por irradiação de Micro-ondas.

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10⁻² e 10⁻³)

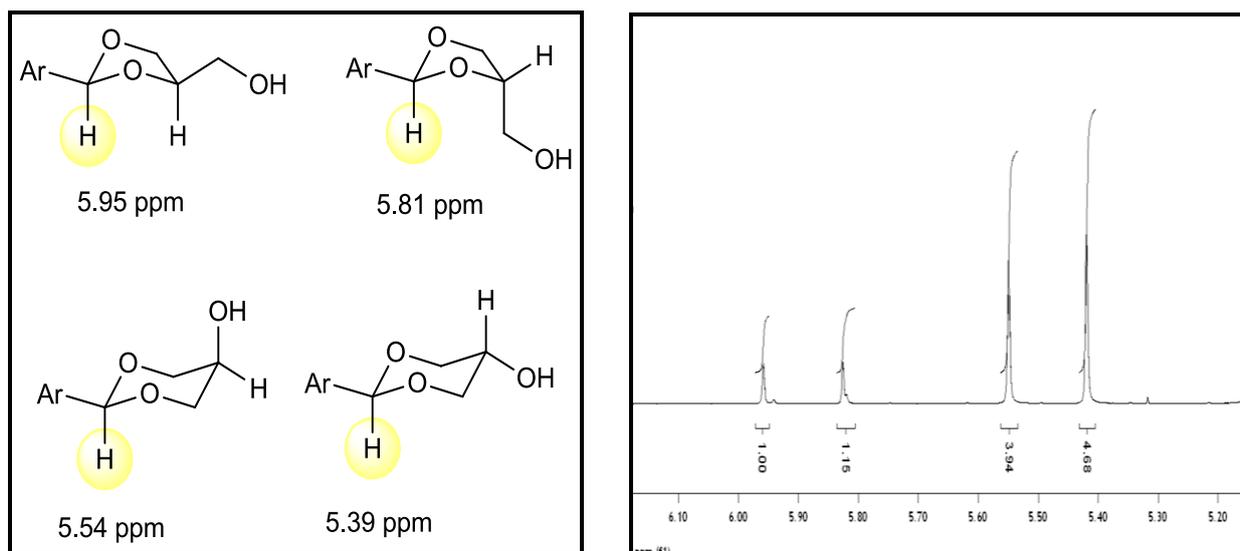
M.O Discover CEM: 168 °C, Potência 250 W e Sistema aberto. Tempo Reacional: 1,4,8 e 16 min.

A.C: 100 °C. Tempo Reacional: 4h e 6h.

Para caracterizar os produtos formados, assim como a confirmação das respectivas estruturas, foram realizadas as análises empregando ressonância magnética nuclear (RMN de ¹H), além da cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa (CG/EM).

Pela análise do RMN de ¹H, tem-se que a composição da mistura dos isômeros foi determinada pela integração dos sinais de hidrogênio H - C₂ dos anéis 1,3-dioxolanos e 1,3-dioxanos, na região compreendida de 5,0 e 6,0 ppm do espectro. Quatro sinais na forma de singletos são observados em 5,95; 5,81; 5,54 e 5,39 ppm relacionados com o hidrogênio ligado ao átomo de carbono C₂, do anel heterocíclico, respectivamente. Os sinais em uma frequência maior estão relacionados com o anel heterociclo de 5 átomos e o anel de 6 átomos aparecem em uma frequência menor no espectro.

A integração destes sinais mostrou que os acetais com anéis de 6 e de 5 átomos foram formados na proporção 65: 35 respectivamente. Desta forma, pode-se verificar claramente a predominância do anel de 6 átomos 1,3-dioxano *cis* e *trans*, quando o catalisador empregado era o ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), Figura 7. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Deusch e colaboradores.²¹ Também observa-se que existe uma dificuldade de identificar os anéis de 5 e de 6 átomos, devido a quiralidade existente, implicando desta forma na não-equivalência dos hidrogênios geminais.



(a)

(b)

Figura 7: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização reagindo glicerol (**1**) com benzaldeído (**2a**) na presença do catalisador ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) e aquecimento por irradiação de micro-ondas (CDCl_3 , 300 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano *cis* (5,95) e *trans* (5,81) e 1,3-dioxano *cis* (5,54) e *trans* (5,39).

Em relação às reações que ocorrem com aquecimento por irradiação de micro-ondas e o catalisador ácido sulfúrico (**3a**), o tempo reacional máximo empregado foi de apenas 4 minutos, pois para tempos reacionais maiores, observou-se a degradação completa do material através do processo de carbonização. Observou-se também que a quantidade de massa máxima empregada foi de 1: 1000, já que quantidades de massa superiores podem vir a desidratar o material de partida, gerando acroleína e evitando que ocorra a proteção do acetal desejado.

O catalisador ácido sulfúrico (**3a**) pode vir a formar acroleína (aldeído insaturado) através de sua desidratação, o que gera a diminuição das conversões encontradas nas reações estudadas.

Verificou-se também que para as reações que ocorriam através do aquecimento por irradiação de micro-ondas, que devido a água formada e o meio ácido das mesmas, ocorria a abertura dos anéis de 5 e de 6 átomos, liberando desta forma, glicerol e aldeído de volta ao meio reacional, com isso os valores de conversões se tornavam bastante limitados. O mesmo

não ocorria para as mesmas reações quando empregado o aquecimento convencional, pois o Dean –Starck utilizado, amenizava a problemática apresentada.

Desta forma, ao final do estudo empregando o catalisador ácido sulfúrico (**3a**) concluiu-se que para as reações que ocorriam através do aquecimento por irradiação de micro-ondas, a decomposição das mesmas, devido a forte interação com as micro-ondas, tendo sua ação catalítica diminuída.

Também estudou-se as reações que ocorriam na presença do catalisador carvão ativo (**3c**). O carvão ativo é um material poroso e de origem natural, importante devido às suas propriedades adsorptivas. Sua característica física mais significativa é a enorme área superficial interna, desenvolvida durante o processo de produção. Este produto carbonáceo possui uma estrutura porosa que proporciona uma área superficial interna de, comumente, 600 a 1.200 m²/g. A área é produzida por oxidação e o material carbonáceo desenvolve uma rede porosa que irá reter a substância a ser adsorvida.

O carvão ativo consiste em uma estrutura de grafites microcristalinos, e sua disposição é randômica, sendo que os espaços entre os cristais originam os poros. O mesmo apresenta uma estrutura apolar, com uma pequena parte polar, ou seja, é hidrofóbico.

Para as reações que ocorreram na presença do catalisador carvão ativo (**3c**), observou-se conversões semelhantes quando comparada com as reações que ocorrem com ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), para ambos tipos de aquecimentos. No entanto, as reações realizadas com 1:10 de catalisador não ocorreram, devido a grande quantidade em massa do catalisador, não havendo assim a miscibilidade dos reagentes, Tabela 4.

Tabela 4: Proporção de anéis formados para o catalisador carvão ativo (**3c**), reagindo com benzaldeído (**2a**), variando o tipo de aquecimento, o tempo reacional e a quantidade em massa do catalisador.

	Tempo	AC ^a	MO ^b	MO ^a
Anel 6	1 min	-	48	25
	4 min	-	40	30
	8 min	-	49	20
	16 min	-	49	45
	4h	27	-	-
	6h	31	-	-
Anel 5	1 min	-	52	75
	4 min	-	60	70
	8 min	-	51	80
	16 min	-	51	55
	4h	73	-	-
	6h	69	-	-

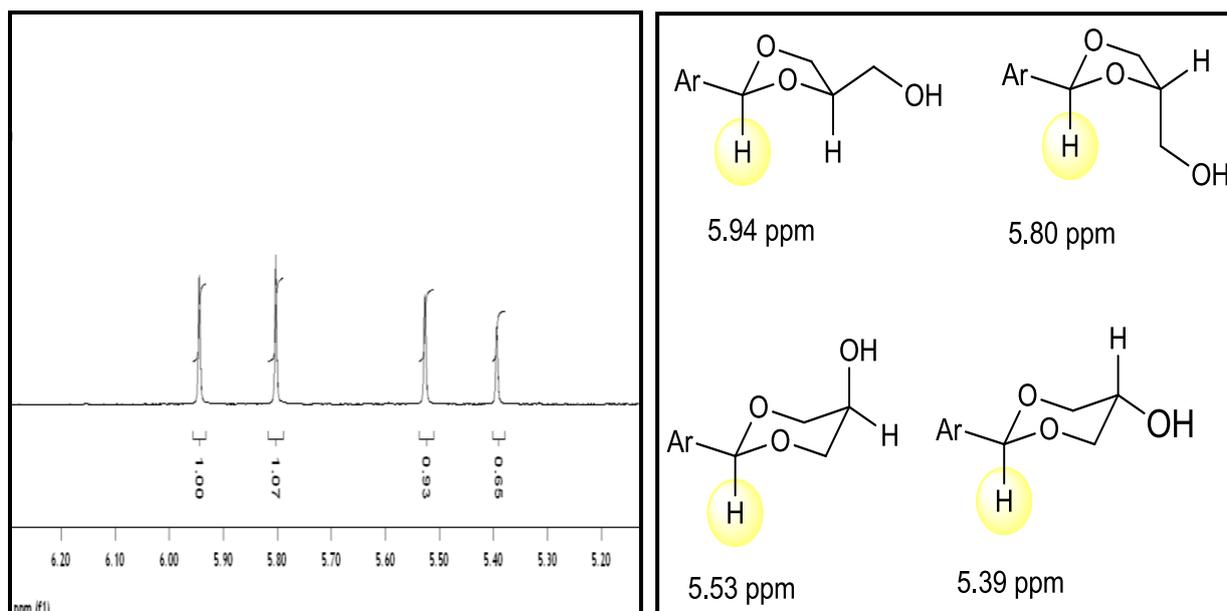
(AC) Aquecimento Convencional, (MO) Aquecimento por irradiação de Micro-ondas.

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10⁻² e 10⁻³)

M.O Discover CEM: 168 °C, Potência 250 W e Sistema aberto. Tempo Reacional: 1,4,8 e 16 min.

A.C: 100 °C. Tempo Reacional: 4h e 6h.

Pela análise do RMN de ¹H, tem-se que a composição da mistura dos isômeros foi determinada pela integração dos sinais de hidrogênio H - C₂ dos anéis 1,3-dioxolanos e 1,3-dioxanos, na região compreendida de 5,0 e 6,0 ppm do espectro. Quatro sinais na forma de singletos são observados em 5,94; 5,80; 5,53 e 5,39 ppm relacionados com o hidrogênio ligado ao átomo de carbono C₂, do anel heterocíclico, respectivamente. Os sinais em uma frequência maior estão relacionados com o anel heterociclo de 5 átomos e o anel de 6 átomos aparecem em uma frequência menor no espectro. A integração destes sinais mostrou que os acetais com anéis de 6 e de 5 átomos foram formados na proporção 45: 55 respectivamente. Desta forma, pode-se verificar claramente a predominância do anel de 5 átomos 1,3-dioxano *cis* e *trans*, tanto por aquecimento convencional, quanto por irradiação de micro-ondas, Figura 8.



(a)

(b)

Figura 8: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização reagindo glicerol (**1**) com benzaldeído (**2a**) na presença do catalisador carvão ativo (**3c**) e aquecimento convencional (CDCl_3 , 300 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano *cis* (5,94) e *trans* (5,80) e 1,3-dioxano *cis* (5,53) e *trans* (5,39).

Para confirmar a caracterização dos acetais, independente do catalisador empregado, os mesmos foram submetidos à análise de CG/EM, já que acetais são uma classe específica de éteres, seus espectros de massa são caracterizados por um íon molecular extremamente fraco e instável, por picos intensos $\text{M} - \text{R}$ e $\text{M} - \text{OR}$ e por um pico pouco intenso $\text{M} - \text{H}$. As sequências que permitem a formação destes fragmentos são facilitadas pela presença dos átomos de oxigênio. A eliminação do grupo maior é preferencial. Assim os fragmentos inicialmente formados que contêm oxigênio podem se decompor com rearranjo de hidrogênio e eliminar olefinas.⁹³

A análise do CG/EM, foi realizada através da injeção de uma alíquota do meio reacional. O cromatograma e as principais fragmentações estão apresentados na Figura 9 (a) e (b), de acordo o trabalho de Wang e colaboradores.⁹⁴

Desta forma, o cromatograma apresentou três principais picos. O espectro de massa da substância eluída em 17,4 min, 17,8 min e 18,8 min, apresentaram fragmentos em m/z 179, 149, 106, 105, 91 e 77 com uma intensidade muito alta, além de outros fragmentos menos intensos. Assim, o fragmento $\text{M}-1$ em m/z 179 refere-se à remoção de um hidrogênio da

molécula de acetal, o fragmento com m/z 105 refere-se à remoção de um hidrogênio da molécula do benzaldeído, o fragmento com m/z 91, corresponde ao íon tropílio $[(C_7H_7)^+]$ e o fragmento com m/z 77, é considerado o pico base, corresponde ao íon $[(C_6H_5)^+]$ característico da estabilização de anéis aromáticos. Estes resultados estão de acordo com Wang e colaboradores.⁹³

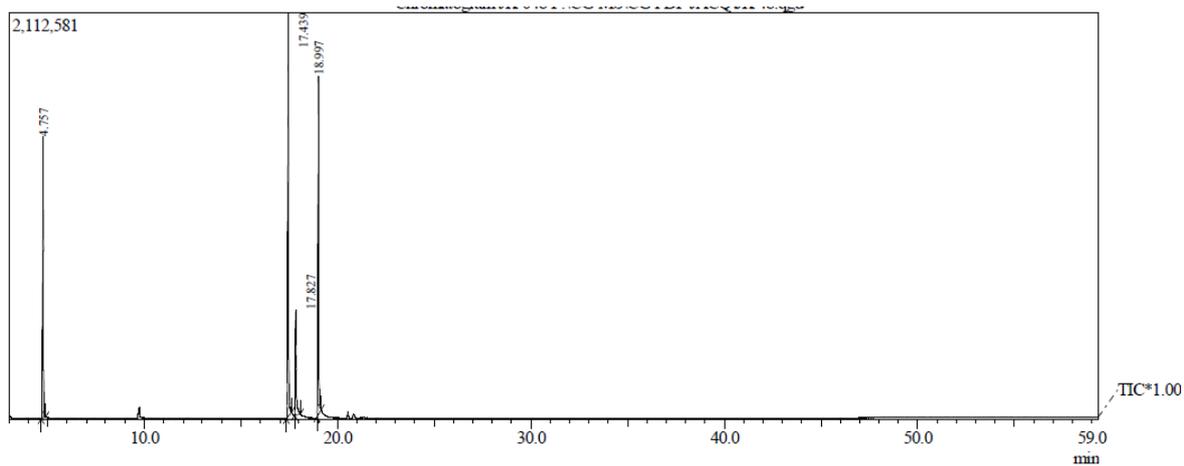
O tempo de retenção em 17,4 min, é referente ao anel de 5 átomos *cis*; o tempo de retenção em 17,8 min é referente ao anel de 6 átomos *cis* e *trans* e o tempo de retenção em 18,8 min é referente ao anel de 5 átomos *trans*, no entanto, este último apresenta fragmentações com massas superiores a massa do composto que é de 180 g/mol. Estes picos correspondem a fragmentações em m/z 201 e 216. Desta forma, tem-se que esta reação foi catalisada por ácido *p*-tolueno sulfônico cuja massa é 172 g/mol, e as fragmentações com m/z 201 e 216 correspondem ao $M + N_2$ e ao $M + CO_2$ respectivamente, que são considerados contaminantes da amostra.

Além disso, também observou-se pelo cromatograma, que o tempo de retenção em 4,8 min, referente ao aldeído. Também verificou-se neste cromatograma, que independente do aldeído empregado (benzaldeído, 4- metil-benzaldeído ou 4-bromo-benzaldeído), o mesmo segue o mesmo padrão de fragmentações.

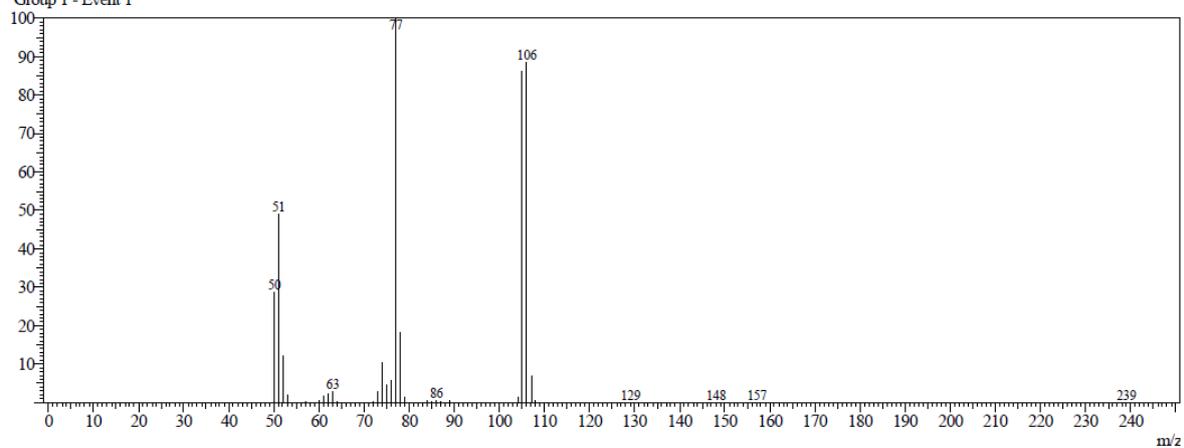
Observou-se ao final da análise de CG/EM, que pode ocorrer a isomerização dos produtos, ou seja, um isômero pode ser convertido em outro, devido as condições de análise empregadas com temperatura superior a 250 °C.

Já de acordo com o trabalho de Deutsch e colaboradores²¹, o espectro de massa apresenta três fragmentações na razão (35: 51: 14), sendo que o anel de 6 átomos 1,3-dioxano *cis* e *trans* é termicamente favorecido, sendo predominante. Neste quais os principais picos encontrados, foram os fragmentos em m/z 179, 149 e 106.

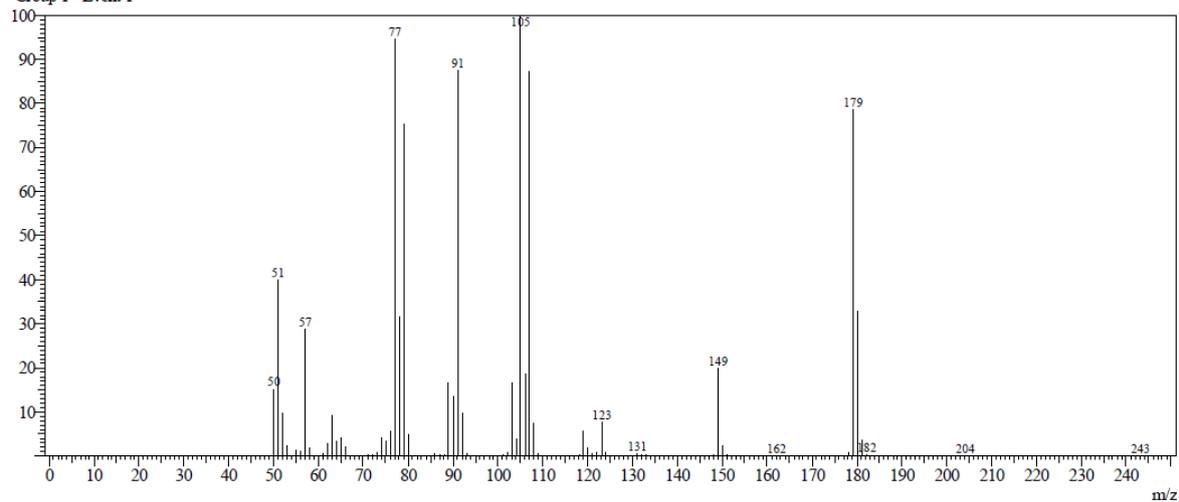
Desta forma, verifica-se que o espectro de massas apresenta três produtos, com três picos principais, o anel de 5 átomos *cis*, o anel de 5 átomos *trans* e o anel de 6 átomos *cis* e *trans*, sendo que este último não pode ser separado por CG/EM.



R Time: 4.8 (Scan#: 211)
 MassPeaks: 65
 Group 1 - Event 1



R Time: 17.4 (Scan#: 1733)
 MassPeaks: 104
 Group 1 - Event 1



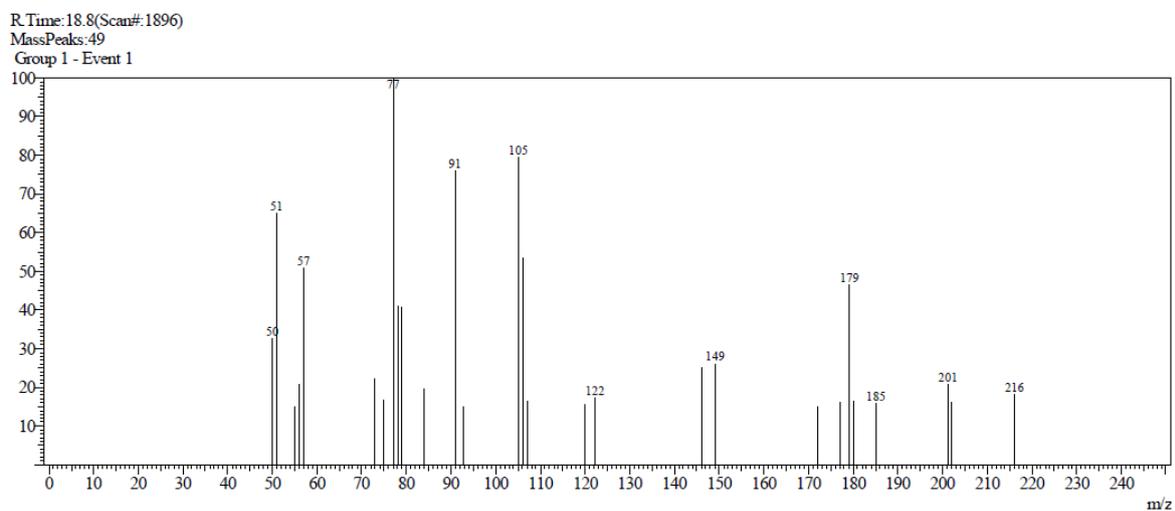
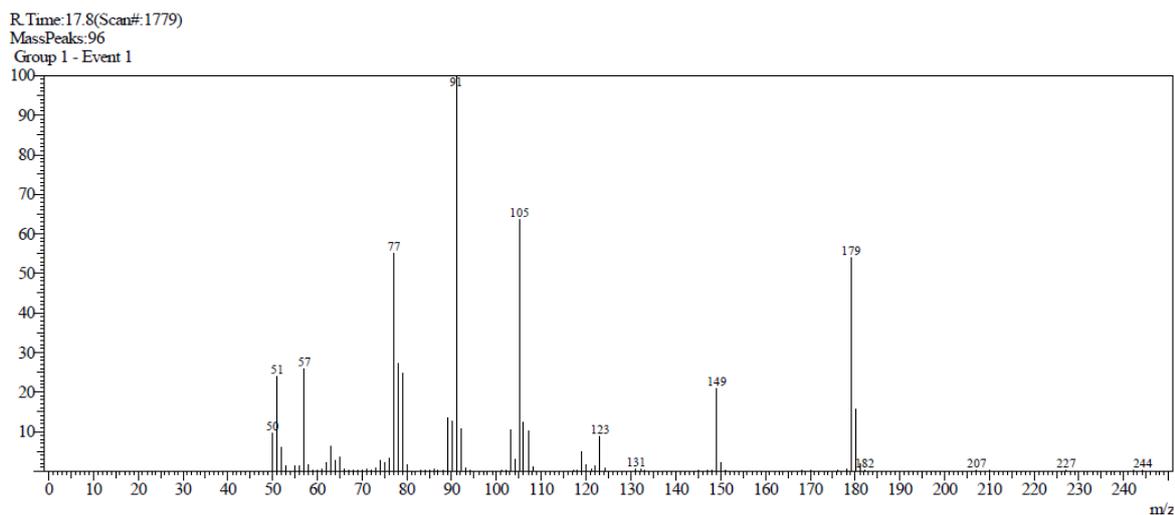


Figura 9 (a): Cromatograma e espectro de massas representativo da reação de acetalização reagindo glicerol (**1**) com benzaldeído (**2a**) na presença do catalisador ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) e aquecimento por irradiação de micro-ondas.

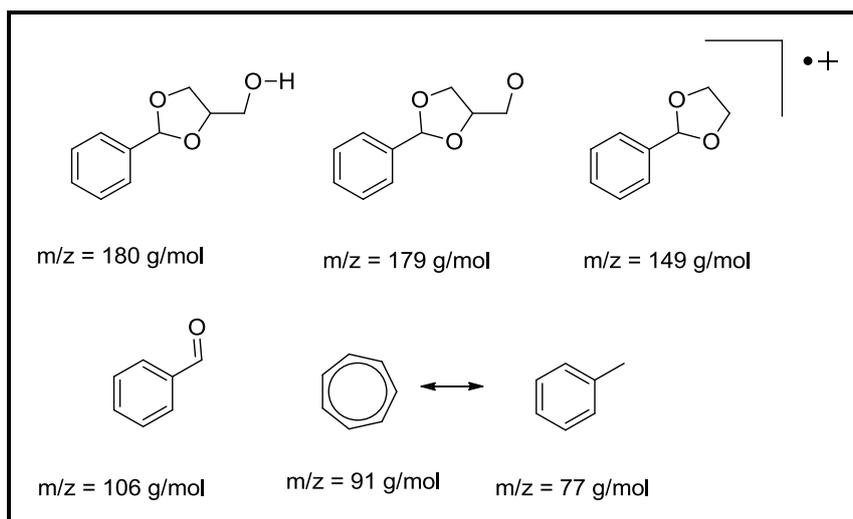


Figura 9 (b): Principais fragmentações encontradas para a reação de acetalização reagindo glicerol (**1**) com benzaldeído (**2a**) na presença do catalisador ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) e aquecimento por irradiação de micro-ondas.

Para concluir esta etapa de reação de acetalização reagindo benzaldeído (**2a**) na presença dos catalisadores ácido sulfúrico (**3a**), ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) e carvão ativo (**3c**), verificou-se que a atividade catalítica do ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) foi maior em relação aos catalisadores ácido sulfúrico (**3a**) e ao carvão ativo (**3c**). No entanto, a eficiência catalítica de todos os catalisadores empregados possivelmente foi afetada devido a presença de água no meio reacional, capaz de hidrolisá-lo.

Em relação às reações que ocorreram com aquecimento por irradiação de micro-ondas, independente do catalisador, tem-se que em sistemas homogêneos, as espécies estão uniformemente distribuídas. Em alguns casos, supõe-se que a velocidade de reação tende a aumentar, à medida que as radiações são absorvidas, resultando em uma maior possibilidade de choques entre as moléculas por unidade de tempo. Conseqüentemente aumenta a probabilidade de colisões efetivas, devido à redução da energia de ativação necessária.⁹⁵

Também se verificou nas reações expostas que o objetivo de majoritariedade de um anel em relação ao outro não foi atingida significativamente. Assim, as reações de acetalização continuaram a ser pesquisadas, variando o catalisador de interesse.

Assim, novos catalisadores foram testados nas reações de acetalização, na tentativa de se obter uma boa seletividade, ou seja, visando à predominância de um dos anéis formados.

Mota e colaboradores estudaram a reação de acetalização reagindo glicerol com formaldeído na presença da zeólita H-Beta como catalisador, já que a mesma apresenta alta razão Si/Al o que a torna bastante hidrofóbica, favorecendo desta forma, a produção de

acetais. Conversões superiores a 90 % foram encontradas neste estudo, mesmo sem o uso de solvente, pois devido ao ambiente hidrofóbico, a água não difunde facilmente para o interior dos poros, preservando a força dos sítios ácidos.¹⁹

Desta forma, foi realizado um estudo utilizando como catalisador as zeólitas, variando o tamanho do poro. Zeólitas são estruturas constituídas por alumino silicatos hidratados e cristalinos, baseados no entrelaçamento tridimensional de tetraedros, ligados um ao outro através do compartilhamento dos átomos de oxigênio. Esta estrutura possui inúmeros canais vazios interconectados, ocupados por cátions e moléculas de água, Figura 10. O que faz a zeólita ser considerada um bom catalisador é a forte acidez de Bronsted resultante das ligações dos grupos hidroxilas nas unidades de Si-(OH)-Al, além da uniformidade no tamanho dos poros que os cristais que a constituem possuem.⁹⁶ Desta forma se espera que a zeólita com menor tamanho de poro (0,3 nm), apresente melhores resultados em relação à conversão.

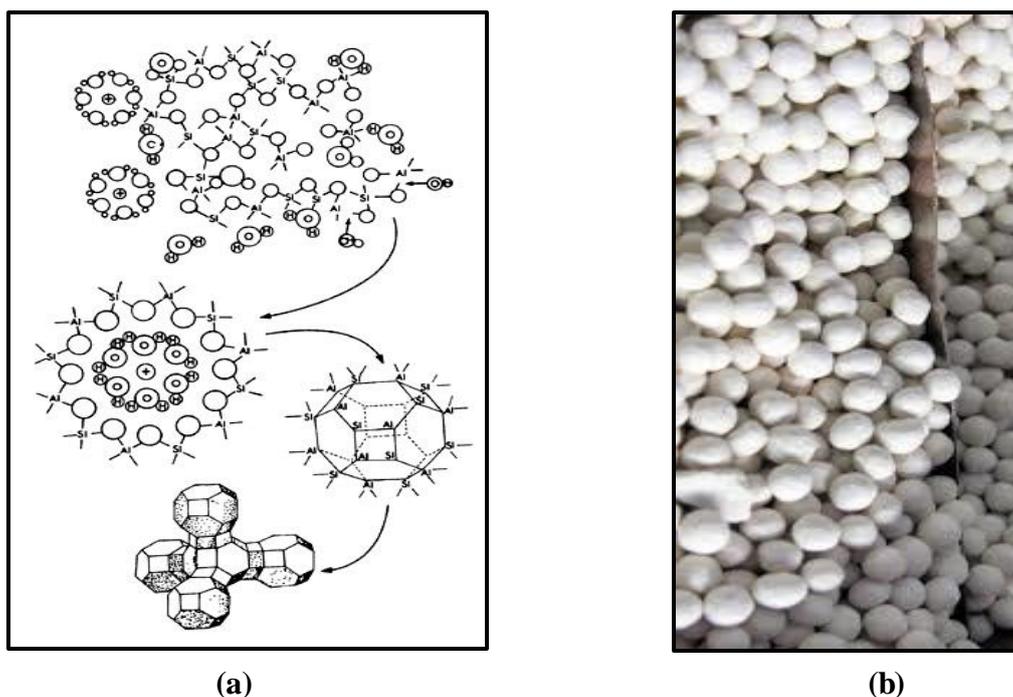


Figura 10: (a) Estrutura e (b) imagem das zeólitas.

Fonte: <https://imperiodelaciencia.wordpress.com/2012/09/23/tamices-de-zeolita/>. Acessado em 01/04/2015.

Foram utilizados neste estudo zeólitas com dois diferentes tamanhos de poros 0,3 nm (3d) e 0,4 nm (3e), empregando, glicerol (1), aquecimento por irradiação de micro-ondas e utilizando o benzaldeído (2a), 4-metil-benzaldeído (2b) e 4-bromo-benzaldeído (2c). Foram

realizadas reações com a quantidade em massa do catalisador de 1: 10, 1: 100 e 1: 1000, Tabela 5. No entanto as reações realizadas com 1: 10 e 1: 100 de catalisador apresentaram resultados inferiores a 15 % de conversão.

Optou-se neste grupo de reações variar o aldeído aromático de interesse, visando a predominância de um anel em relação ao outro. Desta forma, empregou-se o 4-metil-benzaldeído (**2b**), que é um doador de elétrons e o 4-bromo-benzaldeído (**2c**) que é um retirador de elétrons, além do benzaldeído (**2a**).

A partir dos resultados obtidos após a variação na concentração do catalisador, decidiu-se manter a concentração do catalisador em 1: 1000, pois essa condição foi considerada ideal em termos de conversão. Além disso, apenas reações com aquecimento por irradiação de micro-ondas foram realizadas, devido à sua eficiência.

Tabela 5: Conversões da reação de acetalização do glicerol com benzaldeído (**2a**), 4-metil-benzaldeído (**2b**) e 4-bromo-benzaldeído (**2c**) na presença das zeólitas 0,3 nm (**3d**) e 0,4 nm (**3e**), variando o tempo reacional, com aquecimento por irradiação de micro-ondas.

Catalisador	Tempo (min)	2a ^a	2b ^a	2c ^a
		Conv (%)	Conv (%)	Conv (%)
Zeólita 0,3	1	76	NP	NP
	8	70	55	61
	16	78	54	93
Zeólita 0,4	1	42	22	7
	8	86	31	65
	16	85	10	57

(2a) benzaldeído, (2b) 4-metil- benzaldeído, (2c) 4-bromo-benzaldeído e (NP) Não formou produto.

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10⁻³)

M.O Discover CEM: 168 °C, Potência 250 W e Sistema aberto. Tempo Reacional: 1, 8 e 16 min.

Para este grupo de reações, verificou-se também que apenas a conversão pode ser calculada, pois observando o RMN de ¹H, os mesmos apresentam um singlete em 10 ppm, referente ao aldeído, ou seja, estas reações não foram completas, pois o aldeído continuava presente nas reações, deixando impreciso o resultado final em relação ao rendimento.

Em relação aos cálculos de conversão, o mesmo também pode ser realizado com o auxílio do espectro de RMN de ¹H, e estão de acordo com os cálculos explícitos para a reação de acetalização com benzaldeído (**2a**), referentes à Tabela 2. Considerando que a conversão é igual ou maior a 95 % quando no espectro de RMN de ¹H, não aparece o sinal referente ao aldeído.

As reações do glicerol com benzaldeído (**2a**) catalisada por zeólitas apresentaram conversões melhores do que as reações similares com 4-metil-benzaldeído (**2b**) e ao 4-bromo-benzaldeído (**2c**). Esses resultados foram observados com ambas as zeólitas, independente do tamanho de poros.

Assim, verificou-se que as zeólitas com poros de 0,3 nm resultou em maiores conversões nos produtos das reações com 4-metil-benzaldeído (**2b**) e 4-bromo-benzaldeído (**2c**), o que pode estar relacionado com uma tendência menor de difusão da água no interior dos poros, preservando a força dos sítios ácidos.

As zeólitas 0,3 nm (**3d**) e 0,4 nm (**3e**), em geral, apresentam-se como bons catalisadores, devido a sua hidrofobicidade e a alta razão Si/Al. Isto faz com que a água do meio reacional não difunda facilmente para o interior dos poros, preservando a força dos sítios ácidos. A água formada na reação também é expulsa mais facilmente do interior das cavidades, deslocando o equilíbrio da reação.²⁴

Verifica-se que as reações químicas ocorrem dentro dos poros das zeólitas, no entanto, os mesmos não permitem a entrada de solventes polares, pois a mesma é hidrofóbica. Desta forma, o glicerol não consegue adentrar o poro da zeólita, se adsorvendo na superfície e consequentemente os resultados em relação as conversões não são satisfatórias.

Em relação a proporção dos anéis formados, Tabela 6, observa-se que independente do tamanho do poro da zeólita, ou do aldeído de interesse, ocorre a predominância do anel de 5 átomos, já que a zeólita é considerada um catalisador heterogêneo. Também verifica-se que em relação a predominância de um dos anéis formados, não existe efeito do grupo substituinte, ocorrendo o efeito espacial.

Tabela 6: Proporção de anéis formados para a reação de acetalização do glicerol com benzaldeído (**2a**), 4-metil-benzaldeído (**2b**) e 4-bromo-benzaldeído (**2c**) na presença das zeólitas 0,3 nm (**3d**) e 0,4 nm (**3e**), variando o tempo reacional.

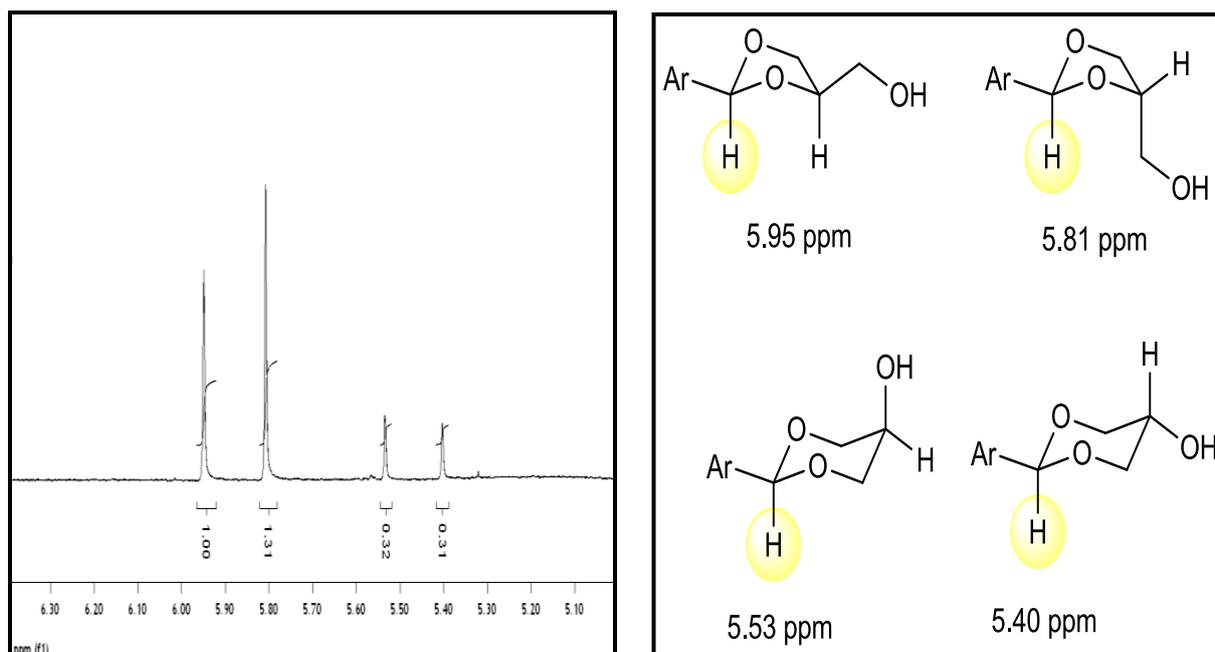
Catalisador	Tempo (min)	2a ^a	2b ^a	2c ^a	
Zeólita 0,3	Anel 5	1	60	NP	NP
		8	56	78	73
		16	56	63	70
	Anel 6	1	39	NP	NP
		8	43	21	26
		16	43	36	29
Zeólita 0,4	Anel 5	1	52	NP	NP
		8	69	63	NP
		16	52	62	56
	Anel 6	1	47	NP	NP
		8	30	35	NP
		16	47	37	43

(2a) benzaldeído, (2b) 4-metil- benzaldeído, (2c) 4-bromo-benzaldeído e (NP) Não formou produto.

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10⁻³)

M.O Discover CEM: 168 °C, Potência 250 W e Sistema aberto. Tempo Reacional: 1, 8 e 16 min.

Pela análise do RMN de ¹H, Figura 11, tem-se que a composição da mistura dos isômeros foi determinada pela integração dos sinais de hidrogênio H - C₂ dos anéis 1,3-dioxolanos e 1,3-dioxanos, na região compreendida de 5,0 e 6,0 ppm do espectro. Quatro sinais na forma de singletos são observados em 5,95; 5,81; 5,53 e 5,40 ppm relacionados com o hidrogênio ligado ao átomo de carbono C₂, do anel heterocíclico, respectivamente. Os sinais em uma frequência maior estão relacionados com o anel heterociclo de 5 átomos e o anel de 6 átomos aparecem em uma frequência menor no espectro. A integração destes sinais mostrou que os acetais com anéis de 6 e de 5 átomos foram formados na proporção 35: 65 respectivamente. Desta forma, pode-se verificar que o anel de 5 átomos é majoritário, independente do tamanho do poro da zeólita, no entanto o mesmo não apresentou uma diferença significativa em relação ao anel de 6 átomos, por isso, testes continuaram sendo realizados, com o objetivo de se alcançar o catalisador ideal para que um dos anéis se sobressaia significativamente em relação ao outro anel formado.



(a)

(b)

Figura 11: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização do glicerol (**1**) reagindo benzaldeído (**2a**) na presença do catalisador zeólita 0,4 nm (**3e**) e aquecimento por irradiação de micro-ondas (CDCl_3 , 400 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano *cis* (5,95) e *trans* (5,81) e 1,3-dioxano *cis* (5,53) e *trans* (5,40).

Como o objetivo de predominância de um dos anéis formados ainda não havia sido atingido foi realizado um novo estudo utilizando aquecimento por irradiação de micro-ondas, com os mesmos aldeídos aromáticos anteriores, benzaldeído (**2a**), 4-metil- benzaldeído (**2b**) e 4-bromo-benzaldeído (**2c**) e novamente os catalisadores ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) e carvão ativo (**3c**), com a quantidade em massa do catalisador de 1: 100. As condições utilizadas como tempo, temperatura e potência do equipamento de micro-ondas, foram às mesmas empregadas nas reações anteriores. A Tabela 7 apresenta os resultados das reações realizadas.

Tabela 7: Comparação das conversões da reação de acetalização, reagindo glicerol (**1**) com benzaldeído (**2a**), 4-metil-benzaldeído (**2b**) ou 4-bromo-benzaldeído (**2c**) na presença dos catalisadores ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) e carvão ativo (**3c**).

Catalisador	Tempo (min)	2a (%)	2b (%)	2c (%)
<i>p</i> TSA	1	84	73	76
	8	72	76	75
	16	81	72	78
C.A.	1	84	NP	NP
	8	84	NP	NP
	16	83	NP	NP

(*p*TSA) Ácido *p*-tolueno sulfônico, (C.A.) Carvão ativo, (2a) benzaldeído, (2b) 4- metil- benzaldeído, (2c) 4-bromo-benzaldeído e (NP) Não formou produto.

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10⁻²)

M.O Discover CEM: 168 °C, Potência 250 W e Sistema aberto. Tempo Reacional: 1 ,8 e 16 min.

Observou-se neste estudo que as reações que empregam carvão ativo como catalisador, não apresentaram conversões para o 4-metil-benzaldeído (**2b**) ou 4-bromo-benzaldeído (**2c**), devido à imiscibilidade dos reagentes.

Além disso, observando todas as reações realizadas, verificou-se que o emprego dos catalisadores ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) ou carvão ativo (**3c**), não levaram a uma diferença significativa em relação à proporção dos anéis de 5 e de 6 átomos, Tabela 8. A proporção geralmente encontrada foi de 65: 35, predominando os anéis de 5 átomos para o carvão ativo e de 6 átomos para o ácido *p*-tolueno sulfônico. Em nenhuma reação obteve-se uma conversão superior a 80 % favorecendo a formação de um dos anéis.

Tabela 8: Proporção de anéis formados na reação de acetalização, reagindo glicerol (**1**) com benzaldeído (**2a**), 4-metil- benzaldeído (**2b**) ou 4-bromo-benzaldeído (**2c**), na presença dos catalisadores ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) e carvão ativo (**3c**).

Catalisador	Tempo (min)	2a ^a	2b ^a	2c ^a	
<i>p</i> TSA	Anel 5	1	35	40	38
		8	34	41	42
		16	42	48	40
	Anel 6	1	65	59	61
		8	66	58	57
		16	58	51	59
C.A.	Anel 5	1	75	-	-
		8	80	-	-
		16	55	-	-
	Anel 6	1	25	-	-
		8	20	-	-
		16	45	-	-

(*p*TSA) Ácido *p*-tolueno sulfônico, (C.A.) Carvão ativo, (2a) benzaldeído, (2b) 4-metil- benzaldeído, (2c) 4-bromo-benzaldeído

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10⁻²)

M.O Discover CEM: 168 °C, Potência 250 W e Sistema aberto. Tempo Reacional: 1,8 e 16 min.

Observando os resultados obtidos, constatou-se que mesmo variando os aldeídos ou os catalisadores, não houve a predominância de um dos anéis. Além disso, observou-se que o anel do benzeno com os substituintes doadores ou retiradores de elétrons, afetam diretamente a seletividade. Em relação ao catalisador carvão ativo (**3c**), observou-se uma boa seletividade para o anel de 5 átomos. Já no caso do 4-metil-benzaldeído (**2b**) e do 4-bromo-benzaldeído (**2c**), não houve seletividade.

Já para o catalisador ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), observou-se a predominância do anel de 6 átomos, sendo que o 4-metil-benzaldeído (**2b**) apresentou uma melhor seletividade, quando comparado ao benzaldeído (**2a**) ou ao 4-bromo-benzaldeído (**2c**), devido ao seu substituinte doador de elétrons. Com isso, o estudo seguiu, variando novamente o catalisador.

Como o objetivo de predominância de um dos anéis formados ainda não havia sido atingido foi realizado um novo estudo utilizando somente aquecimento por irradiação de micro-ondas, com os mesmos aldeídos aromáticos anteriores, benzaldeído (**2a**), 4-metil-benzaldeído (**2b**) e 4-bromo-benzaldeído (**2c**), utilizando sílica sulfatada (**3f**) como

catalisador, com a quantidade em massa de 1: 10, 1: 100 e 1: 1000. No entanto as reações realizadas com 1: 10 e 1: 100 de catalisador apresentaram resultados inferiores a 15 % para conversão. A partir dos resultados obtidos após a variação na concentração do catalisador, decidiu-se manter a quantidade em massa do catalisador em 1: 1000, pois esta condição foi considerada melhor em termos de conversão.

As condições utilizadas como tempo, temperatura e potência do equipamento de micro-ondas, foram às mesmas empregadas nas reações anteriores. A Tabela 9 apresenta os resultados das reações realizadas.

Tabela 9: Conversões obtidas na reação de acetalização, reagindo glicerol (**1**) com benzaldeído (**2a**), 4-metil-benzaldeído (**2b**) e 4-bromo-benzaldeído (**2c**), na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**).

Catalisador	Tempo (min)	2a	2b	2c
		Conv (%)	Conv (%)	Conv (%)
SiO ₂ -SO ₃ H	1	69	59	53
	8	70	66	54
	16	71	62	59

(SiO₂-SO₃H): Sílica Sulfatada; (2a) benzaldeído, (2b) 4-metil- benzaldeído, (2c) 4-bromo-benzaldeído.

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10⁻³)

M.O Discover CEM: 168 °C, Potência 250 W e Sistema aberto. Tempo Reacional: 1 ,8 e 16 min.

Para este grupo de reações, os cálculos relacionados ao rendimento, também foram somente teóricos, pois observou-se pelo espectro de RMN de ¹H, a presença do sinal referente ao aldeído em 10 ppm, sendo assim, a reação não foi totalmente consumida, ou seja, o aldeído continuava presente, deixando impreciso o resultado final em relação ao rendimento.

Em relação aos cálculos de conversão, o mesmo também pode ser realizado com o auxílio do espectro de RMN de ¹H, e estão de acordo com os cálculos explícitos para a reação de acetalização com benzaldeído (**2a**), referentes à Tabela 2. Considerando que a conversão é igual ou maior a 95 % quando no espectro de RMN de ¹H, não aparece o sinal referente ao aldeído.

Assim, observando a tabela e considerando apenas os resultados referentes aos resultados de conversão, verificou-se que as reações que ocorreram na presença de benzaldeído (**2a**), apresentaram as melhores conversões, quando comparadas com o 4-metil-benzaldeído (**2b**) e ao 4-bromo-benzaldeído (**2c**).

Em relação ao catalisador, verifica-se que quando os mesmos são heterogêneos, dependem fundamentalmente das suas propriedades físico-químicas. Desta forma, como o catalisador utilizado neste grupo de reações era suportado, tem-se que a escolha deste suporte deve melhorar as propriedades mecânicas, geométricas e químicas do catalisador. O suporte não só promove a dispersão do componente ativo, aumentando o número de átomos metálicos superficiais, como também estabiliza os cristalitos metálicos formados. Por isso, a correta escolha do suporte e seu modo de preparação são de fundamental importância para um bom desempenho do catalisador.⁶²

Reações sobre o suporte com conseqüente geração de produtos ou subprodutos geralmente afetam o comportamento do sistema. Além de influenciar na seletividade dos produtos obtidos, estas reações podem acelerar ou retardar a desativação do catalisador. Suportes a base do óxido de silício, entre outros, são frequentemente usados como suportes de metais com fins catalíticos. Os mesmos possuem características importantes que devem ser levadas em consideração nos diversos processos catalíticos, tais como: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica.⁶³

Assim, pela análise do RMN de ¹H, Figura 12, observa-se o deslocamento químico entre 5,40 ppm e 6,00 ppm, com a formação dos quatro sinais característicos, sendo que o sinal em 5,40 ppm e 5,53 ppm, referem-se aos isômeros com anéis de 6 átomos *cis* e *trans*. Já os sinais em 5,81 ppm e 5,95 ppm, referem-se aos isômeros com anéis de 5 átomos *cis* e *trans*. A integração destes sinais mostrou que os acetais com anéis de 6 e de 5 átomos foram formados na proporção 45: 55 respectivamente. Desta forma, pode-se verificar que o anel de 5 átomos é majoritário, no entanto o mesmo não apresentou uma diferença significativa em relação ao anel de 6 átomos, por isso, os testes continuaram sendo realizados, com o objetivo de se alcançar o catalisador ideal para que um dos anéis se sobressaia significativamente em relação ao outro anel formado.

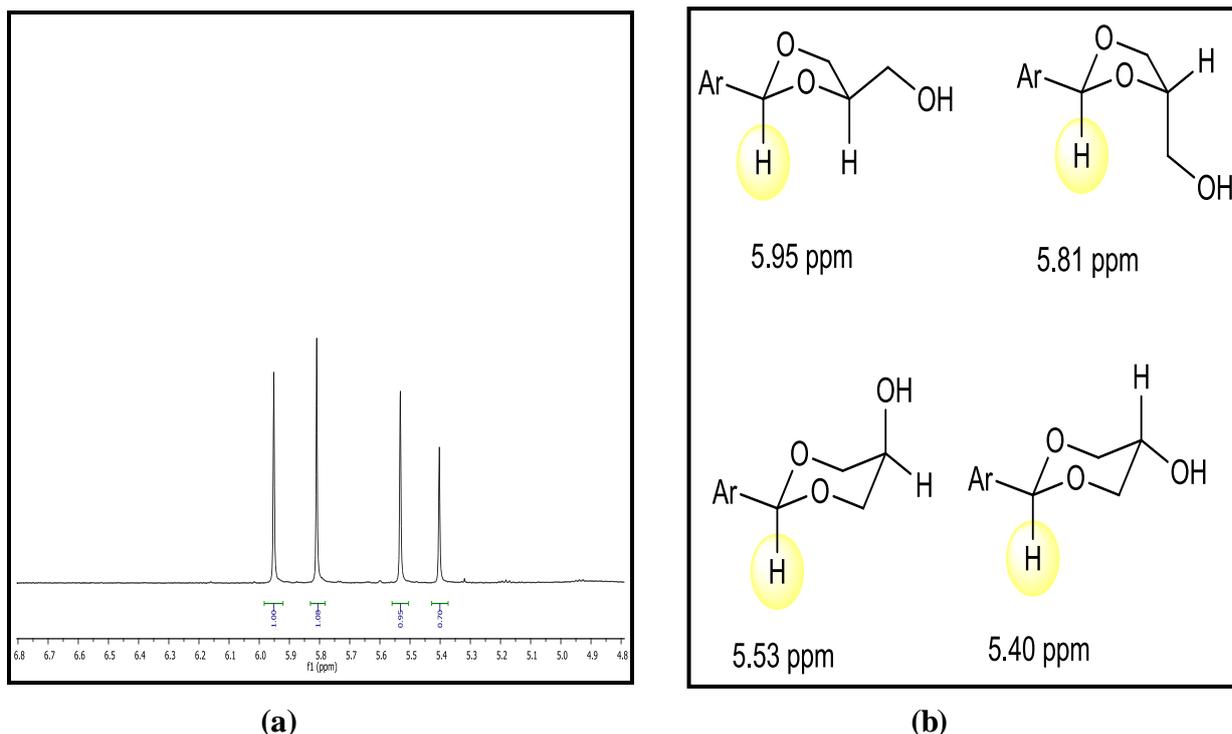


Figura 12: (a) Expansão do espectro de RMN de ¹H representativo dos produtos da reação de acetalização do glicerol (**1**) reagindo com benzaldeído (**2a**), na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**) e aquecimento por irradiação de micro-ondas, (CDCl₃, 400 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano *cis* (5,95) e *trans* (5,81) e 1,3-dioxano *cis* (5,53) e *trans* (5,40).

Para caracterizar o catalisador sílica sulfatada (**3f**) utilizado nestas reações o mesmo foi submetido à análise da superfície específica pelo método de BET (Brunauer, Emmett and Teller) e distribuição da grandeza dos poros pelo método de BJH (Barret, Joyner and Halenda).⁹⁷ A análise da sílica ácida (SiO₂-SO₃H) pelo método BET e BJH forneceu uma área superficial de 284 ± 10 m²g⁻¹ e volume de poros de 0.44 ± 0.01 cm³g⁻¹. A área superficial e o volume dos poros da sílica não modificada (SiO₂) foram de 486 ± 10 m²g⁻¹ e 0.91 ± 0.01 cm³g⁻¹.

Desta forma, observou-se que o tamanho do poro obtido para o catalisador sílica sulfatada (**3f**) é menor quando comparada à forma neutra SiO₂, com isso, este é considerado mais hidrofóbico, favorecendo a produção de acetais. Assim, para o catalisador sílica sulfatada (**3f**), verifica-se que a água não difunde tão facilmente para o interior dos poros, preservando a força dos sítios ácidos e apresentam melhores conversões devido o poro apresentar menor tamanho.

Outra forma de caracterizar o catalisador sílica sulfatada (**3f**), foi submetê-lo a análise de Infravermelho, onde observou-se a principal banda em 3500 cm^{-1} , referente a deformação axial do OH do SiOH e é confirmado pela presença da banda em 820 cm^{-1} . Outra banda importante ocorre em 1100 cm^{-1} , correspondendo à deformação axial da ligação Si-O, Figura 13.

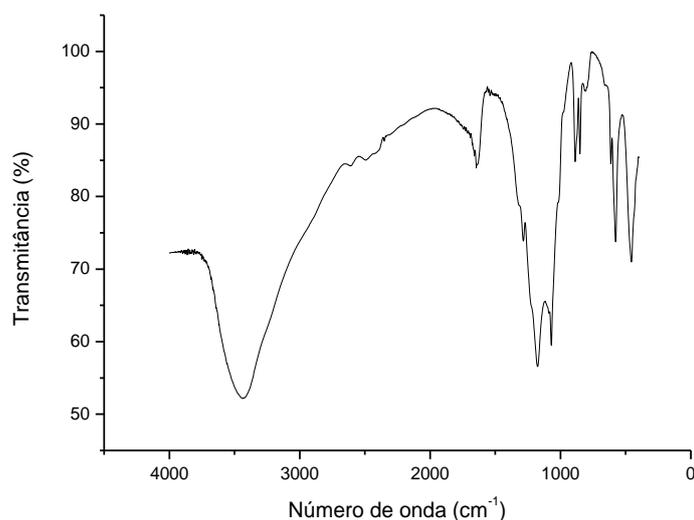


Figura 13: Espectro na região do infravermelho para o produto formado na reação de acetalização na presença do catalisador suportado sílica sulfatada (**3f**).

Observando os resultados obtidos para as reações que ocorreram na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**), constatou-se que mesmo variando os aldeídos não houve a predominância de um dos anéis majoritariamente, apresentando desta forma moderada seletividade.

Além disso, observou-se que o a anel do benzeno com os substituintes doadores ou retiradores de elétrons, afetam diretamente a seletividade. Em relação ao catalisador observou-se uma melhor seletividade para o anel de 5 átomos, independente do aldeído aromático empregado. Com isso, o estudo prosseguiu, variando novamente o catalisador, visando a majoritariedade de um dos anéis.

Neste novo estudo o catalisador ácido empregado foi o óxido de alumínio Al_2O_3 (**3g**), impregnadas com H_2SO_4 (**3h**), HNO_3 (**3i**) e HCl (**3j**), pois a mesma apresenta poros, que evitam a entrada de água e conseqüentemente aumentariam a conversão, podendo vir a predominar um dos anéis.²³

O Al_2O_3 (**3g**) é um interessante material pertencente ao grupo dos materiais cerâmicos por suas inúmeras aplicações e por possuir variadas propriedades físicas decorrentes das diferentes estruturas que a alumina pode possuir em função do material precursor e da temperatura de calcinação. Além disso, o Al_2O_3 apresenta acidez de Bronsted (sítios fracos doadores de H^+), alta área superficial, dando boa dispersão do material impregnado.

Desta forma foram realizadas reações com aquecimento convencional e com aquecimento por irradiação de micro-ondas, reagindo glicerol (**1**), com aldeídos aromáticos, o benzaldeído (**2a**), 4-metil-benzaldeído (**2b**), 4-bromo-benzaldeído (**2c**) e quantidade em massa do catalisador em 1: 100.

Para o aquecimento convencional, reagiu-se glicerol (**1**), com os aldeídos aromáticos, tolueno e os catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (**3h**), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^{2-}$ (**3i**) e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-$ (**3j**) sob refluxo. As reações ocorreram a 130 °C e tempo reacional de 2 horas e de 6 horas, Tabela 10. Para remover a água remanescente, utilizou-se Dean-Stark.

Reações com irradiação de micro-ondas também foram realizadas, reagindo glicerol (**1**), com os mesmos aldeídos aromáticos e os mesmos catalisadores, a 168 °C, com tempo reacional de 16 minutos em um sistema aberto, Tabela 11. Ao final da reação, verificou-se por RMN de ^1H , a formação de acetais com 5 e 6 átomos, formando os isômeros *cis* e *trans*.

Tabela 10: Proporção de anéis formados e conversões para a reação de acetalização, reagindo glicerol (**1**) com benzaldeído (**2a**), 4-metil- benzaldeído (**2b**) ou 4-bromo-benzaldeído (**2c**), na presença dos catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (**3h**), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^{2-}$ (**3i**) e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-$ (**3j**), com aquecimento convencional.

Catalisador	Proporção	2a		2b		2c	
		2h	6h	2h	6h	2h	6h
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$	Anel 5 (%)	66	70	57	69	59	71
	Anel 6 (%)	34	30	43	31	41	29
	Conv (%)	100	100	100	84	78	67
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^{2-}$	Anel 5 (%)	73	69	70	69	68	68
	Anel 6 (%)	27	31	30	31	32	32
	Conv (%)	100	100	56	77	22	77
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-$	Anel 5 (%)	71	70	69	67	66	64
	Anel 6 (%)	29	30	31	33	34	36
	Conv (%)	85	93	30	53	11	22,49

(2a) benzaldeído, (2b) 4-metil- benzaldeído, (2c) 4-bromo-benzaldeído.

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10^{-2})

A.C: 130 °C. Tempo Reacional: 2h e 6h.

Tabela 11: Proporção de anéis formados para a reação de acetalização, reagindo glicerol (**1**) com benzaldeído (**2a**), 4-metil- benzaldeído (**2b**) ou 4-bromo-benzaldeído (**2c**), na presença dos catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (**3h**), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NO}_3^{2-}$ (**3i**) e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-$ (**3j**), com aquecimento por irradiação de micro-ondas.

Catalisador	Proporção	2a	2b	2c
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Anel 5 (%)	67	65	75
	Anel 6 (%)	33	35	25
	Conv (%)	88	69	12
$\text{NO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Anel 5 (%)	70	60	81
	Anel 6 (%)	30	40	19
	Conv (%)	89	69	16
$\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$	Anel 5 (%)	70	65	81
	Anel 6 (%)	30	35	19
	Conv (%)	88	76	10

(2a) benzaldeído, (2b) 4-metil- benzaldeído, (2c) 4-bromo-benzaldeído

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10^{-2})

M.O Discover CEM: 168 °C, Potência 250 W e Sistema aberto. Tempo Reacional: 16 min.

Observou-se neste estudo diferentes conversões obtidas, quando se varia o tipo de aquecimento, bem como o tipo de catalisador. Verificando-se o benzaldeído (**2a**), observou-se que sua reatividade depende do caráter positivo do átomo de carbono do grupo carbonila. Além disso, aldeídos aromáticos aumentam a densidade eletrônica do carbono da carbonila fazendo o mesmo ser menos susceptível ao ataque nucleofílico pelo glicerol. Também observou-se que independente do catalisador, do aquecimento ou do aldeído aromático empregado, houve a predominância do anel de 5 átomos majoritariamente.

Analisando a expansão dos espectros de RMN de ^1H , verificou-se a formação de quatro produtos isoméricos *cis* e *trans* obtidos a partir da reação de acetalização com benzaldeído (**2a**), 4-metil- benzaldeído (**2b**) ou 4-bromo-benzaldeído (**2c**), onde observou-se o deslocamento químico entre 5,40 ppm e 6,00 ppm, com a formação dos quatro sinais característicos, sendo que o sinal em 5,42 ppm e 5,55 ppm, referem-se aos isômeros com anéis de 6 átomos *cis* e *trans*. Já os sinais em 5,83 ppm e 5,97 ppm, referem-se aos isômeros com anéis de 5 átomos *cis* e *trans*. A integração destes sinais mostrou que os acetais com anéis de 6 e de 5 átomos foram formados na proporção 35: 65 respectivamente. Desta forma, pode-se verificar que o anel de 5 átomos é majoritário, conforme observado na Figura 14.

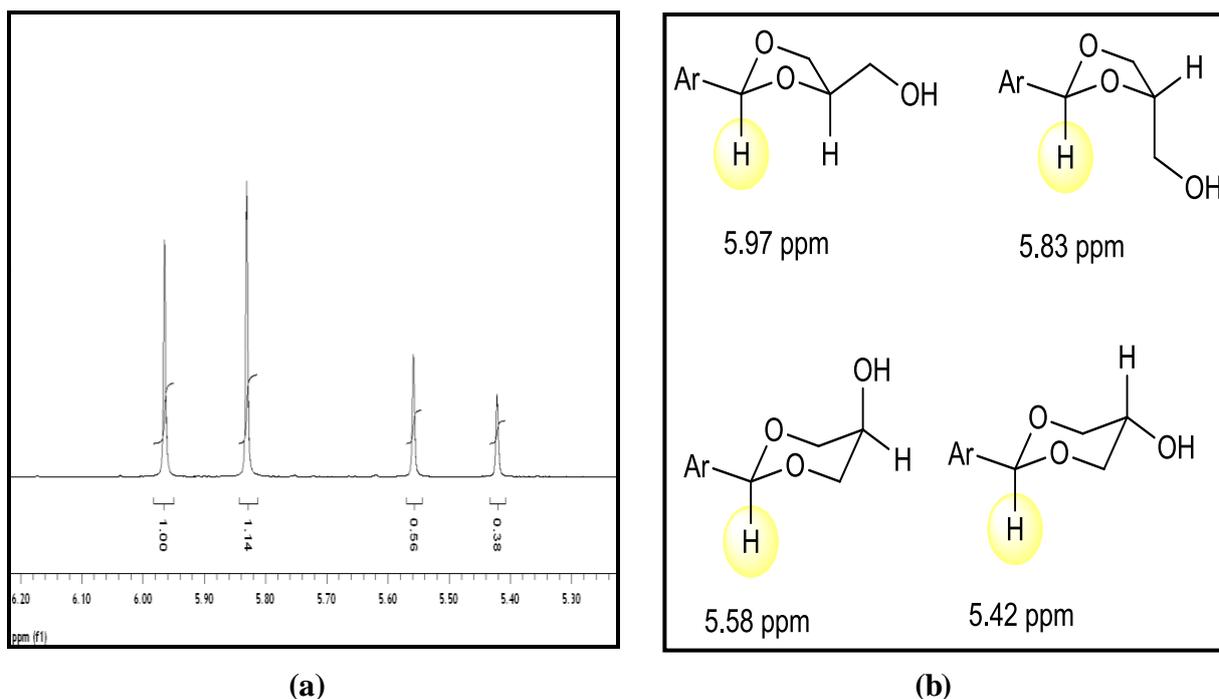


Figura 14: (a) Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo dos produtos da reação de acetalização, reagindo glicerol (**1**) com benzaldeído (**2a**), na presença do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (**3h**) e aquecimento por irradiação de micro-ondas, (CDCl_3 , 400 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano *cis* (5,97) e *trans* (5,83) e 1,3-dioxano *cis* (5,58) e *trans* (5,42).

Para confirmar a caracterização dos acetais, os mesmos foram submetidos à análise de CG/EM, através da injeção de uma alíquota do meio reacional. O cromatograma e os espectros de massas seguem o mesmo padrão de fragmentação da Figura 9 (a) e (b).

Desta forma, o cromatograma apresentou dois principais tempos de retenção. O espectro de massa da substância eluída em 17,6 min e 18,0 min, apresentaram fragmentos em m/z 179, 149, 105, 91 e 77, com uma intensidade muito alta, além de outros fragmentos menos intensos. Assim, o fragmento M-1 em m/z 179 refere-se à remoção de um hidrogênio da molécula de acetal, o fragmento com m/z 149 refere-se à remoção de $\text{CH}_2\text{-OH}$, e corresponde ao íon $[(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)^+]$, o fragmento com m/z 105 refere-se à remoção de um hidrogênio da molécula do benzaldeído, o fragmento com m/z 91, corresponde ao íon tropílio $[(\text{C}_7\text{H}_7)^+]$ e o fragmento com m/z 77, é considerado o pico base, corresponde ao íon $[(\text{C}_6\text{H}_5)^+]$, característico da estabilização de anéis aromáticos.

O tempo de retenção em 17,6 min, é referente ao anel de 5 átomos *cis* e *trans*; o tempo de retenção em 18,0 min é referente ao anel de 6 átomos *cis* e *trans*. Além disso, também observou-se pelo cromatograma, que o tempo de retenção em 4,5 min, é referente ao

benzaldeído. Assim, verifica-se que o anel de 5 átomos 1,3-dioxolano *cis* e *trans* é formado majoritariamente.

Ainda para caracterizar o catalisador alumina neutra (Al_2O_3) e sulfatada ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$), utilizado nestas reações o mesmo foi também submetido à análise da superfície específica, determinada pelo método de BET e a distribuição da grandeza dos poros foi obtida usando o método de BJH. ⁹⁸

Para a alumina neutra (Al_2O_3) a área superficial obtida foi de $1,13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e o volume de poros de $0,000820 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$. Para a alumina sulfatada ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$) a área superficial obtida foi de $0,6447 \pm 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e o volume de poros de $0,0005824 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$.

Desta forma, observou-se que o tamanho do poro obtido para o catalisador alumina sulfatada ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$) é menor quando comprada a forma neutra (Al_2O_3), com isso, este é considerado mais hidrofóbico, favorecendo a produção de acetais. Assim, para o catalisador alumina sulfatada ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$), verifica-se que a água não difunde tão facilmente para o interior dos poros, preservando a força dos sítios ácidos e apresentam melhores conversões devido o poro apresentar menor tamanho.

Tendo que o objetivo do estudo empregando Al_2O_3 impregnado era aumentar significativamente a proporção relativa dos sinais de um dos anéis formados, ao final, verificou-se que mesmo aumentando um pouco, um anel em relação ao outro, não houve diferença significativa entre os mesmos, verificando desta forma que na reação de acetalização, não há um composto formado majoritariamente entre os anéis de 5 e de 6 átomos.

Alguns autores pesquisaram a condensação do glicerol com benzaldeído, formaldeído, acetona e seus dimetil acetais utilizando alguns sólidos ácidos (Amberlyst-36, Nafion-H NR-50, Montmorilonita K-10 e H-BEA) como catalisadores heterogêneos para a conversão do glicerol nos produtos 1,3-dioxan-5-ol, de particular interesse como precursores para derivados do 1,3-propanodiol, e 1,3-dioxolan-4 metanol.²¹

Desta forma, verificou-se neste grupo de reações que o Amberlyst-36 foi o melhor catalisador para a condensação catalítica do glicerol com benzaldeído, formaldeído e acetona, produzindo acetais cíclicos com bons rendimentos. As reações do glicerol com benzaldeído e formaldeído com este catalisador produziram misturas de 1,3-dioxan-5-ol (acetal cíclico de seis átomos) e 1,3-dioxolan-4-metanol (acetal cíclico de cinco átomos). Temperaturas reacionais brandas favoreceram o aumento da quantidade do acetal de 6 átomos. Altas razões foram alcançadas para esse tipo de composto na reação de formaldeído com glicerol. Já a

condensação do glicerol com acetona produziu quase exclusivamente o acetal cíclico de 5 átomos.²¹

Alguns esforços têm sido feitos para mudar e controlar esta razão variando parâmetros como temperatura, razão glicerol/aldeído ou propanona e troca do solvente. Um exemplo é a reação do glicerol com propanona em diclorometano a 40 °C levando a razão de anéis de cinco e seis átomos de 99: 1 Tabela 12.⁹⁹

Tabela 12: Condensação catalítica do glicerol com formaldeído e acetona sobre Amberlyst-36.

Composto	Tempo reacional	Rendimento	Razão dos picos
Carbonílico	(h)	(%)	(6: 5)
Formaldeído	2	58	65: 35
	4	62	68: 32
	6	77	76: 24
	14	74	78: 22
Acetona	8	88	<1: 99

Desta forma, como o objetivo de predominância de um dos anéis formados não foi atingido plenamente, obtendo-se uma seletividade em torno de 60: 40, novas reações foram pesquisadas com base no estudo dos pesquisadores mostrados na Tabela 12, substituindo os aldeídos aromáticos por cetonas aromáticas, a fim de se alcançar a predominância de um dos anéis.

4.1.1.2- REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO COM CETONAS AROMÁTICAS

Um dos modelos experimentais de transformação do glicerol foi o estudo de sua cetalização com aquecimento convencional. Estas reações foram testadas variando-se a cetona, como por exemplo, 4-hidroxiacetofenona (**6e**), benzofenona (**6f**), acetofenona (**6g**) e 2-bromoacetofenona (**6h**), na presença dos catalisadores ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), sílica sulfatada (**3f**) e a alumina sulfatada (**3g**). O tempo reacional foi de 8 horas.

Chiu-Hsun e colaboradores⁶⁰, estudaram a reação de acetalização e cetalização utilizando óxidos metálicos sulfatados, ZrO₂, TiO₂, Fe₂O₃, SnO₂, Al₂O₃, HfO₂, e SiO₂, e compararam a eficiência da formação de acetais e cetais cíclicos.

Neste estudo, primeiramente os pesquisadores enfatizaram que os óxidos metálicos sulfatados exercem um efeito estérico na formação de acetais cíclicos, especialmente os menos volumosos, além disso, estes mesmos pesquisadores concluíram que a reação é influenciada pelo equilíbrio químico.

Desta forma, para a reação onde empregou-se aldeídos aromáticos e os catalisadores ZrO_2/SO_4^{2-} e TiO_2/SO_4^{2-} obteve-se um rendimento de 42 % em 30 minutos. A mesma pesquisa foi realizada, utilizando os mesmos catalisadores, no entanto utilizou-se cetonas aromáticas e obteve-se um resultado semelhante, no entanto o tempo reacional foi de 120 minutos.

Assim, concluiu-se neste estudo que na otimização do rendimento para os produtos que formam os acetais cíclicos com aldeídos aromáticos, que os mesmos são menos restritos pelo equilíbrio, quando comparado a cetonas aromáticas, sendo que os aldeídos aromáticos alcançam um rendimento muito superior, sem, por exemplo, recorrer à destilação do azeótropo.

Visto isso, tem-se que as cetonas aromáticas apresentam um impedimento estérico e que este mesmo tem um grande efeito sobre a formação do cetel cíclico, especialmente quando se utiliza os catalisadores sólidos ácidos. Como por exemplo, em reações onde se emprega como catalisador a argila ácida montmorilonita, e um aldeído aromático, tem-se que o rendimento encontrado é superior a 70 %. No entanto, quando este mesmo catalisador é empregado, para as reações que utilizam cetonas aromáticas, tem-se que o rendimento é inferior a 30 %. Desta forma, as reações que ocorrem na presença das cetonas aromáticas são consideradas mais impedidas. Algumas cetonas aromáticas apresentam um maior impedimento estérico que outras, como por exemplo, as cetonas que apresentam um grupo metílico no carbono α , a reatividade é reduzida.

Tendo isso, conclui-se que os aldeídos aromáticos menos volumosos, apresentam geralmente uma reatividade mais elevada quando comparado a cetonas aromáticas.

Ao final do estudo, independente da cetona aromática ou do catalisador empregado, pelas análises de RMN de 1H , verificou-se que a reação não ocorreu, ou seja, não estavam presentes no espectro os sinais característicos que definem que a reação tenha ocorrido. Além disso, também verificou-se rendimentos inferiores a 30%, baixa seletividade e pouca ou nenhuma reatividade.

Com o objetivo de se alcançar a predominância de um anel em relação ao outro ainda não havia sido atingido, uma nova pesquisa foi realizada, substituindo os aldeídos e as cetonas aromáticas por aldeídos e cetonas alifáticas.

4.1.2- REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO E CETALIZAÇÃO COM ALDEÍDOS E CETONAS ALIFÁTICAS

A reação entre o glicerol e um aldeído ou cetona alifática também é uma reação de equilíbrio. Estas reações geram um acetal com um anel de 5 átomos e um anel de 6 átomos, quando os aldeídos alifáticos são empregados e um cetal com um anel com 5 átomos quando as cetonas alifáticas são empregados.

Na primeira etapa deste trabalho empregando aldeídos e cetonas alifáticas, foram estudados alguns parâmetros que poderiam influenciar na formação do acetal ou cetal. Com base em dados da literatura e também nas reações de acetalização com aldeídos aromáticos, optou-se variar o catalisador de interesse, assim como o aldeído ou cetona alifática empregada. Além disso, estas reações foram testadas somente com aquecimento convencional. Assim, as reações de acetalização e cetalização empregando aldeídos e cetonas alifáticas foram pesquisadas de forma a se obter as melhores condições de síntese dos acetais e cetais de interesse.

A metodologia para a síntese do acetal foi desenvolvido utilizando glicerol P.A. (**1**) e os aldeídos alifáticos octanal (**2d**), nonanal (**2e**) ou decanal (**2f**), na presença dos catalisadores ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), sílica sulfatada (**3f**) ou alumina sulfatada (**3h**). Estas reações foram testadas com aquecimento convencional, variando as condições reacionais, como o tempo.

Já a metodologia para a síntese do cetal foi desenvolvida utilizando glicerol P.A. (**1**) e as cetonas alifáticas 3-pentanona (**6a**), 2-heptanona (**6b**), 5-nonanona (**6c**) e a propanona (**6d**) na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**). Estas reações foram testadas com aquecimento convencional.

Independente da natureza do método reacional ou do aldeído ou cetona utilizado nesta síntese, a reação de acetalização com aldeído ocorreu através da formação dos respectivos acetais de 5 e 6 átomos e a reação de cetalização ocorreu através da formação dos cetais de 5 átomos.

Para a reação de acetalização ou cetalização, o solvente tolueno foi empregado na reação, visando à formação da mistura azeotrópica tolueno-água, para a remoção de água durante a destilação favorecendo o deslocamento do equilíbrio para a formação do produto. Adaptou-se ao balão um dispositivo Dean-Stark e um condensador de refluxo.

Ao final do estudo empregando aldeídos e cetonas alifáticas, verificou-se que com o emprego dos aldeídos alifáticos, ocorre a formação dos quatro produtos isoméricos com anel de 5 e de 6 átomos *cis* e *trans*, onde a majoritariedade de um anel em relação ao outro, tornou-se mais significativa, quando comparado as reações de acetalização com aldeídos aromáticos.

4.1.2.1- REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO COM ALDEÍDOS ALIFÁTICOS

Para as reações de acetalização empregando aldeídos alifáticos o glicerol (**1**), reagiu com os aldeídos octanal (**2d**), nonanal (**2e**) ou decanal (**2f**), na presença dos catalisadores ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), sílica sulfatada (**3f**) ou alumina sulfatada (**3h**), com a quantidade em massa do catalisador de 1: 100, aquecimento convencional, temperatura de 130 °C e tempo reacional de 2 horas e 6 horas, Tabela 13. Estas reações tinham por objetivo a majoritariedade de um dos anéis em relação ao outro, ou seja, uma maior seletividade de um dos anéis. Inicialmente o estudo ocorreu na presença do aldeído alifático octanal (**2d**).

Em relação à proporção dos anéis obtidos, verifica-se claramente que independente do tempo reacional, o anel de 5 átomos é predominante quando se utiliza catalisadores heterogêneos, como a sílica sulfatada (**3f**) ou a alumina sulfatada (**3h**), e de 6 átomos quando se utiliza catalisadores homogêneos como o ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**).

Para à conversão total referente ao catalisador alumina sulfatada (**3h**) em 2 horas, verificou-se que a conversão foi inferior a 95 %, ou seja, houve a confirmação que esta reação não foi completa e que ainda havia material de partida presente. Já as reações que ocorreram na presença dos catalisadores ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**) e sílica sulfatada (**3f**), independente do tempo reacional, observou-se que a conversão total encontrada foi superior a 95 %, ou seja, estes resultados confirmam que a reação foi completa, não restando material de partida.

Desta forma, tem-se para as reações com octanal que a conversão foi superior a 95% em quase todos os sistemas, ou seja, a reação foi praticamente completa. Também verificou-se que a proporção dos anéis formados variou de 60 a 91 %. O melhor resultado obtido foi empregando a alumina sulfatada (**3f**) como catalisador, 6h de reação, aquecimento convencional e razão catalisador/glicerol 1: 100.

Tabela 13: Conversões totais e parciais dos anéis formados na reação de acetalização, reagindo glicerol (**1**) com octanal (**2d**), na presença dos catalisadores ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), sílica sulfatada (**3f**), alumina sulfatada (**3h**), com diferentes tempos reacionais.

Catalisador	Tempo (h)	Conv Total (%)	Conv anel de 5 (%)	Conv anel de 6 (%)
Sílica sulfatada (3f)	2	> 95	65	35
	6	>95	72	28
Alumina Sulfatada (3h)	2	73	76	24
	6	> 95	91	9
Ác <i>p</i> -tolueno sulfônico (3b)	2	>95	40	60
	6	>95	40	60

(2d) octanal,

Relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10⁻²)

A.C: 130 °C. Tempo Reacional: 2h e 6h.

Também realizou-se neste trabalho as reações de acetalização empregando o aldeído alifático nonanal (**2e**) e decanal (**2f**), onde observou-se que os resultados em relação a conversão total e parcial ou ainda em relação a predominância dos anéis formados, seguiu a mesma padronização das reações que empregavam o aldeído alifático octanal (**2d**).

Analisando a expansão dos espectros de RMN de ¹H, independente do catalisador ou do aldeído alifático, verificou-se a formação de quatro produtos isoméricos obtidos a partir da reação de acetalização. Na figura 15, onde tem-se o octanal (**2d**), na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**), observou-se o deslocamento químico entre 4,40 ppm e 5,10 ppm, com a formação dos quatro sinais característicos, sendo que o sinal em 4,40 ppm e 4,55 ppm, referem-se aos isômeros com anéis de 6 átomos *trans* e *cis*. Já os sinais em 4,90 ppm e 5,01 ppm, referem-se aos isômeros com anéis de 5 átomos *trans* e *cis*.

A atribuição dos sinais de ressonância para os hidrogênios de aldeídos alifáticos é bastante complexa devido ao acoplamento entre os núcleos vizinhos, considerando que a amostra é composta por uma mistura de isômeros *cis* e *trans*. Apesar da complexidade dos sinais de RMN de ¹H é possível distinguir os anéis de 1,3-dioxolano e 1,3- dioxano nos produtos formados, sendo que os mesmos apresentam um conjunto de sinais do átomo de

hidrogênio ligado ao átomo de carbono C₂ do anel 1,3-dioxolano e 1,3- dioxano na forma de tripleto.

A integração destes sinais mostrou que os acetais com anéis de 6 e de 5 átomos foram formados na proporção 40: 60 respectivamente. Desta forma, pode-se verificar que o anel de 5 átomos é predominante quando se utiliza catalisadores heterogêneos, como por exemplo, sílica sulfatada (**3f**), empregado nesta análise.

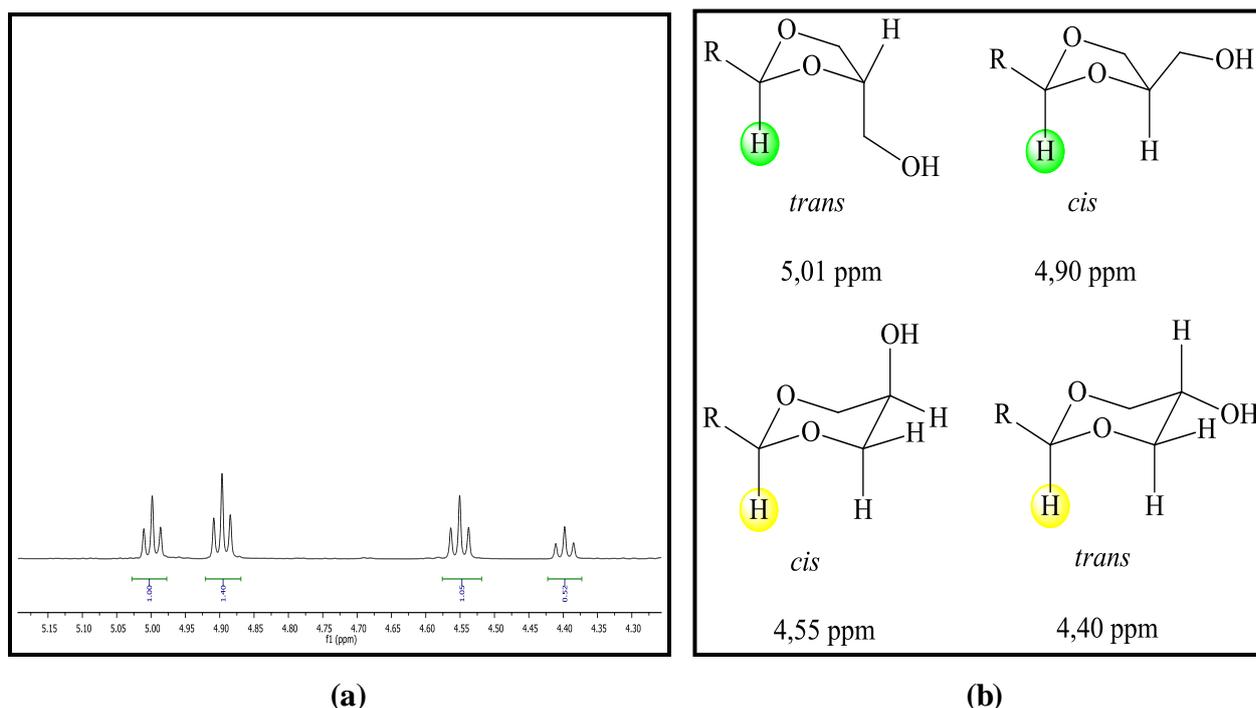


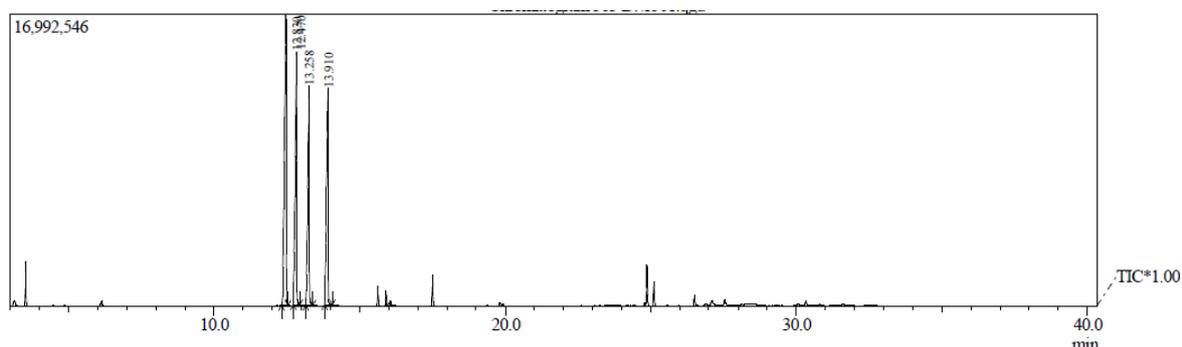
Figura 15: (a) Expansão do espectro de RMN de ¹H representativo dos produtos da reação de acetalização, reagindo glicerol (**1**), com octanal (**2d**), na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**), com aquecimento convencional, (CDCl₃, 400 MHz). (b) Estruturas químicas dos isômeros formados 1,3- dioxolano *trans* (5,01) e *cis* (4,90) e 1,3-dioxano *cis* (4,55) e *trans* (4,40).

Para confirmar a caracterização dos acetais, os mesmos foram submetidos à análise de CG/EM, através da injeção de uma alíquota do meio reacional. O cromatograma e as principais fragmentações estão apresentados na Figura 16 (a) e (b).

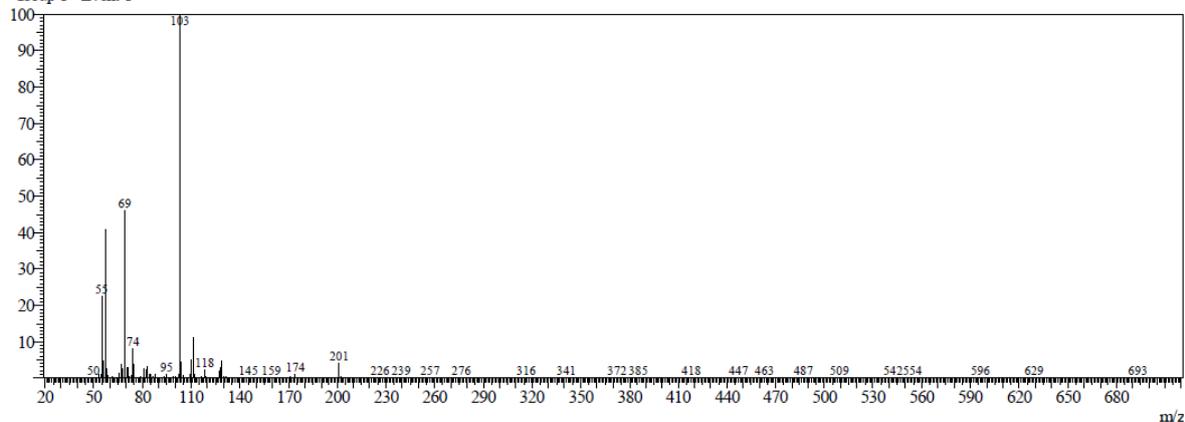
Desta forma, o cromatograma apresentou quatro principais tempos de retenção. O espectro de massa da substância eluída em 12,5 min, 12,8 min, 13,3 min e 13,9 min, apresentaram principais fragmentos em m/z 103, 69 e 57 com uma intensidade muito alta, além de outros fragmentos menos intensos. Assim, o fragmento com m/z 103 refere-se à

remoção da cadeia alifática e corresponde ao íon $[(C_4H_7O_3)^+]$, o fragmento com m/z 69 refere-se ao íon $[(C_4H_5O)^+]$ e o fragmento com m/z 57 refere-se ao íon $[(C_3H_6O)^+]$.

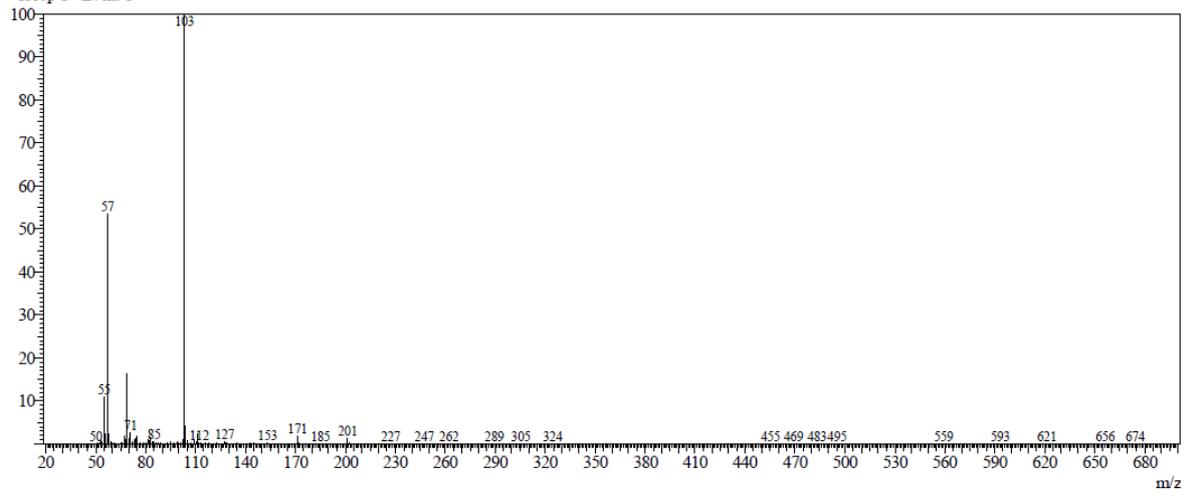
O tempo de retenção em 12,5 min, é referente ao anel de 5 átomos *cis*; 12,8 min referente ao anel de 6 átomos *cis* e *trans*, 13,3 min referente ao anel de 6 átomos *cis* e *trans* e 13,9 min referente ao anel de 5 átomos *trans*. Assim, verifica-se que o anel de 5 átomos *cis* e *trans* é formado majoritariamente. Independente do aldeído alifático empregado (octanal, nonanal ou decanal), tem-se o mesmo padrão de fragmentação, de acordo o trabalho de Wang e colaboradores.⁹³



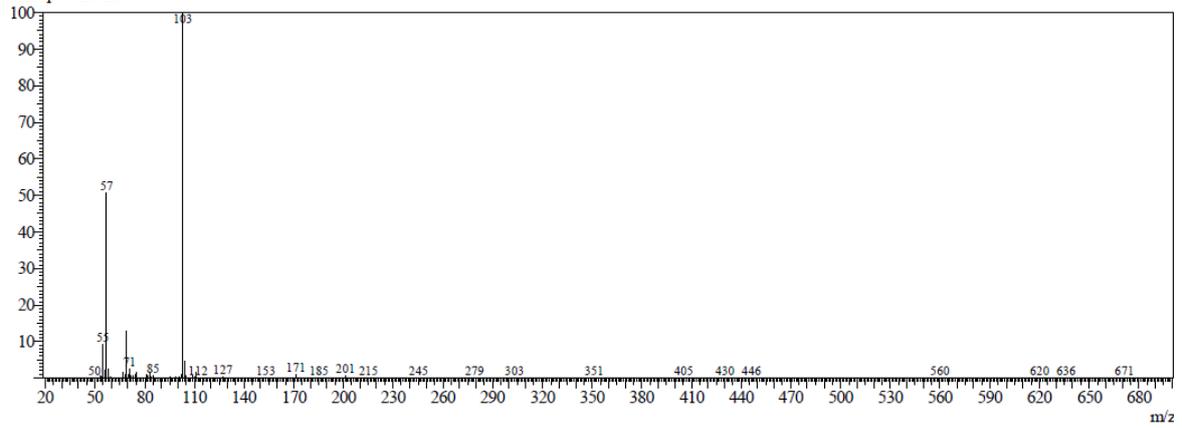
R. Time: 12.5(Scan#:1137)
MassPeaks:163
Group 1 - Event 1



R Time: 12.8(Scan#: 1181)
MassPeaks: 142
Group 1 - Event 1



R Time: 13.3(Scan#: 1231)
MassPeaks: 140
Group 1 - Event 1



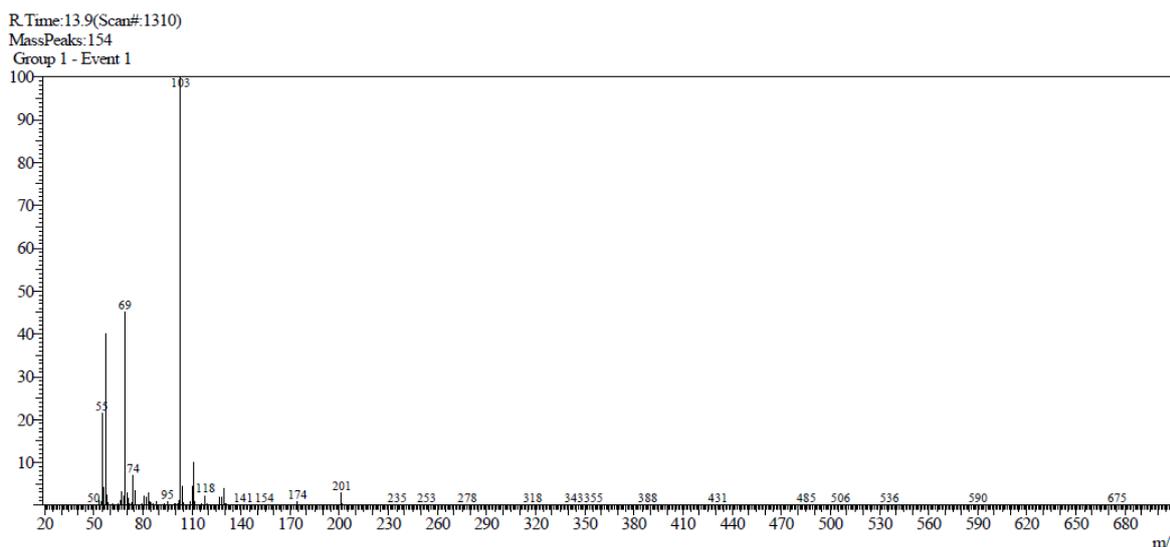


Figura 16 (a): Cromatograma e espectros de massas representativo dos produtos da reação de acetalização, reagindo octanal (**2d**), na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**) com aquecimento convencional.

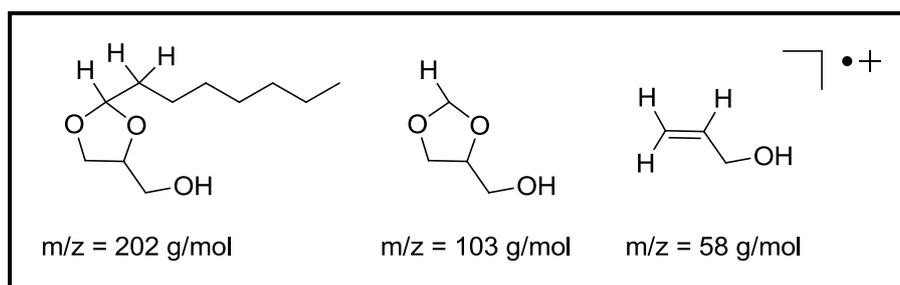


Figura 16 (b): Principais fragmentações encontradas para a reação de acetalização reagindo glicerol (**1**) com octanal (**2d**), na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**) com aquecimento convencional.

Ao final do estudo referente aos aldeídos alifáticos, concluiu-se através dos espectros de RMN de ^1H , que todo o aldeído havia sido consumido na reação, ou seja, a reação havia se completado, exceto as reações que ocorriam na presença do catalisador alumina sulfatada (**3h**) em 2 horas.

No entanto, verificou-se que o objetivo ainda não havia sido alcançado em relação a uma majoritariedade significativa. Desta forma, optou-se por substituir os aldeídos alifáticos por cetonas alifáticas, a fim de alcançar a seletividade significativa de um dos anéis em relação ao outro.

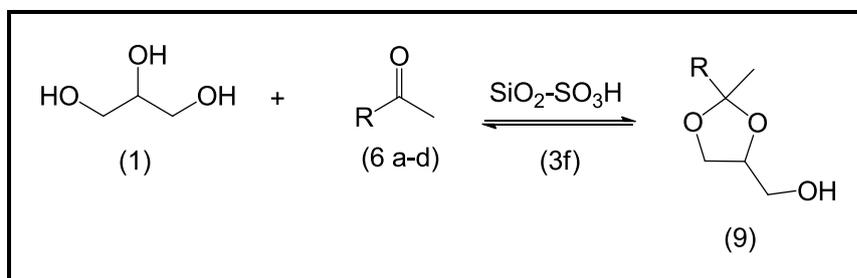
4.1.2.2- REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO COM CETONAS ALIFÁTICAS

A reação entre o glicerol e uma cetona, também é uma reação de equilíbrio, o qual é deslocado para o sentido dos produtos através da remoção de água formada durante a reação, pela formação da mistura azeotrópica com o tolueno. As reações do glicerol com cetona forma apenas um cetal: um anel com 5 átomos *cis* e *trans*.

Na primeira etapa desta pesquisa foram estudados alguns parâmetros que poderiam influenciar na formação do cetal, como por exemplo, a cetona empregada. Com base nos dados obtidos nas reações de acetalização, optou-se em utilizar o catalisador sílica sulfatada (**3f**) para as reações que ocorriam na presença das cetonas alifáticas. Além disso, estas reações foram testadas somente com aquecimento convencional.

Para as reações que ocorreram na presença de cetonas alifáticas, reagiu-se glicerol (**1**) com as cetonas 3-pentanona (**6a**), 2-heptanona (**6b**), 5-nonanona (**6c**) e a propanona (**6d**) na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**).

Independente da natureza do método reacional ou da cetona alifática utilizada, houve a formação do produto majoritário *cis* e *trans* para o anel de 5 átomos¹⁰⁰, Esquema 12.



Esquema 12: Estrutura geral da reação da reação de cetalização, reagindo glicerol (**1**) com diferentes cetonas alifáticas (**6a-d**), na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**).

Para a reação de cetalização, independente da cetona utilizada, via aquecimento convencional, as condições reacionais empregadas foram temperatura de 130 °C, tempo reacional de 8 horas, quantidade em massa do catalisador 1: 100, aquecimento e agitação. O solvente tolueno foi empregado na reação, favorecendo o deslocamento do equilíbrio para a formação do produto. Adaptou-se ao balão um dispositivo Dean-Stark e um condensador de refluxo.

Desta forma, verificou-se através da análise por RMN de ¹H, a formação dos correspondentes isômeros *cis* e *trans* para o anel de 5 átomos (**4**) (1,3-dioxolano).

Para esta etapa da pesquisa, inicialmente empregou-se glicerol (**1**), reagindo com 3-pentanona (**6a**), 2-heptanona (**6b**), 5-nonanona (**6c**) e a propanona (**6d**) na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**), 1: 100 e tempo reacional de 8 horas. Estas reações tinham por objetivo a majoritariedade de um dos anéis em relação ao outro, ou seja, uma maior seletividade de um dos anéis. Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Rendimentos obtidos na reação de cetalização, reagindo glicerol (**1**) com 3-pentanona (**6a**), 2-heptanona (**6b**), 5-nonanona (**6c**) e a 2-propanona (**6d**) na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**).

Cetona Alifática	Rendimento (%)
3-pentanona (6a)	61
2-heptanona (6b)	59
5- nonanona (6c)	56
2-propanona (6d)	63

Catalisador- sílica sulfatada (**3f**)
 Relação em massa- glicerol: cetona: catalisador (1: 1,1: 10⁻²)
 A.C: 130 °C. Tempo Reacional: 8h.

Observando a tabela, em relação aos rendimentos encontrados para a reação de cetalização reagindo 3-pentanona (**6a**), 2-heptanona (**6b**), 5-nonanona (**6c**) e propanona (**6d**), verifica-se que para todas as reações, o rendimento pode ser calculado, pois pelo espectro de RMN de ¹H, não havia material de partida, desta forma, a reação foi completa e o cálculo de rendimento foi preciso.

Também observou-se que independente da cetona empregada, os rendimentos obtidos foram bastante semelhantes. No entanto, verifica-se que existe um decréscimo do rendimento encontrado para cetonas alifáticas de cadeias longas. Desta forma, o resultado em relação ao rendimento encontrado para a propanona (**6d**) é superior ao rendimento obtido para a 5-nonanona (**6c**). Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Pawar e colaboradores.²³

Além disso, analisando os espectros RMN de ¹H dos cetais, Figura 17, independente da cetona, os mesmos apresentam dois sinais de ressonância centrados em 4,20 e 3,50 ppm da mistura dos isômeros de 1,3-dioxolano e 1,3-dioxano, respectivamente. Esses dois sinais

pertencem ao átomo de hidrogênio H₄ do anel 1,3-dioxolano e do H₅ do anel 1,3-dioxano ⁹⁷. A integração dos sinais que aparecem em 4,20 ppm e 3,50 ppm fornecem a concentração dos cetais de cinco e seis átomos, respectivamente. Nos experimentos realizados neste trabalho, não foi observado nos espectros de RMN de ¹H o sinal (multiplete) em 3,50 ppm do isômero 1,3-dioxano. Dessa forma, a ausência do sinal em 3,50 ppm permite concluir que a proporção do anel de 5 átomos para o anel de 6 átomos na mistura pode ser da ordem > 95 % em favor do isômero de 5 átomos.

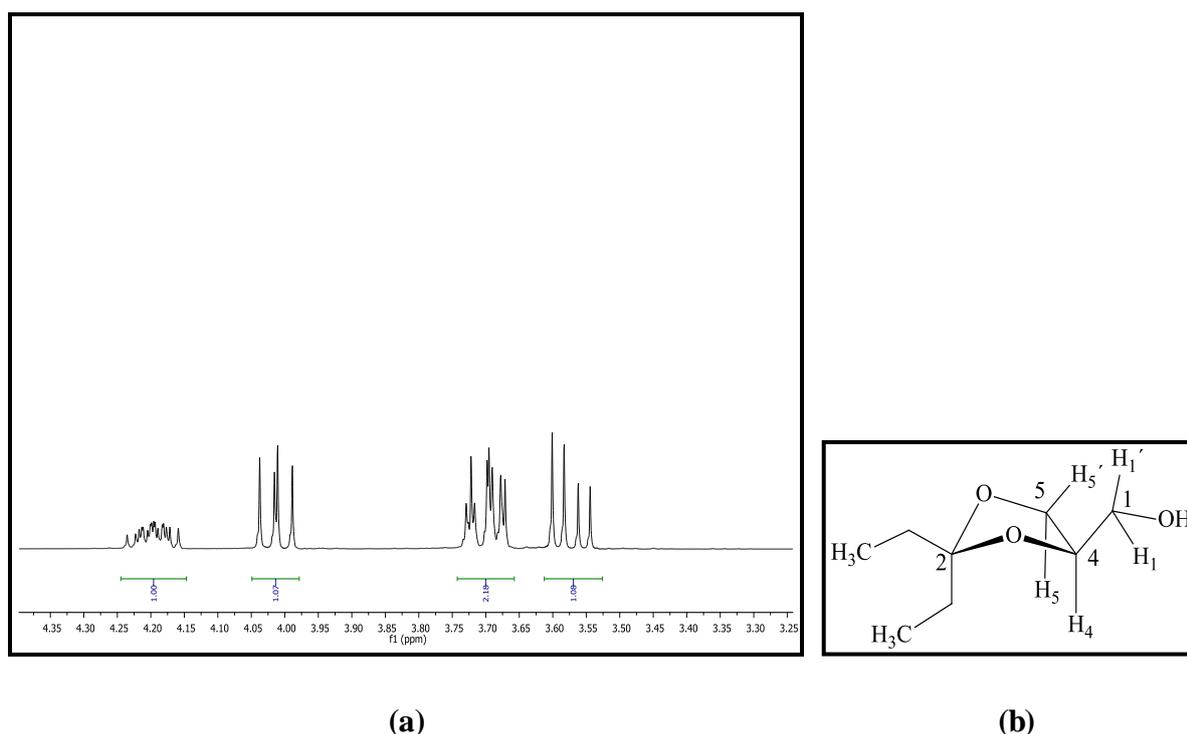


Figura 17: (a) Expansão do espectro de RMN de ¹H representativo dos produtos da reação de cetalização, reagindo glicerol (**1**) com 3-pentanona (**6a**) na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**) e aquecimento convencional, (CDCl₃, 300 MHz). (b) Estrutura química do isômero 1,3-dioxolano *cis* e *trans*.

Estas reações também foram submetidas à análise RMN de ¹³C, Figura 18, onde verificou-se que os mesmos apresentam o sinal do átomo de carbono C₄ para o 1,3-dioxolano próximo a 76 ppm, enquanto que o átomo de carbono C₅ para o anel 1,3-dioxano em 64 ppm. A ausência do multiplete em 3,50 ppm no espectro de RMN de ¹H e 64 ppm no espectro de RMN de ¹³C confirmam que a reação de ciclização de cetalização foi completamente regioseletiva em favor do anel de 5 átomos, o isômero 1,3-dioxolano.

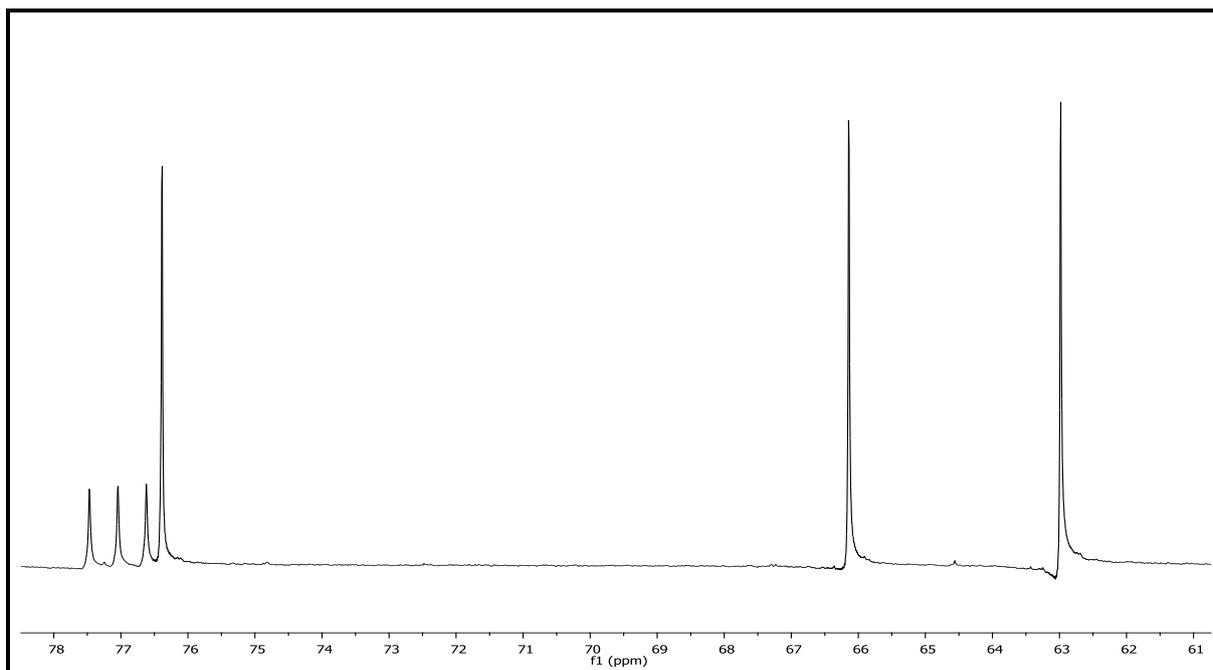
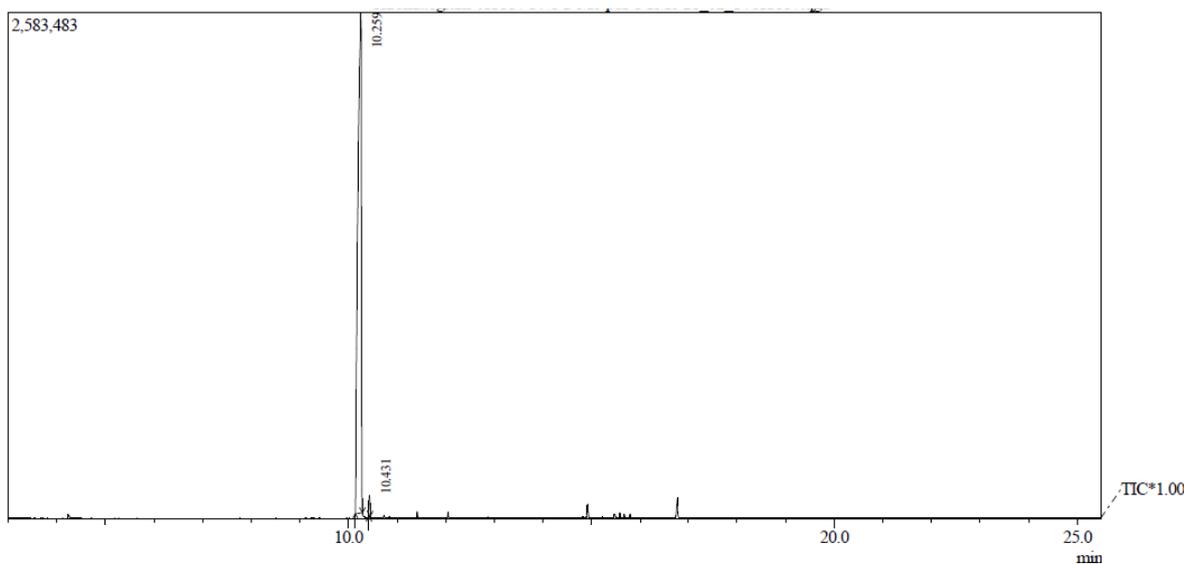


Figura 18: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo dos produtos da reação de cetalização, reagindo glicerol (**1**) 3-pentanona (**6a**), na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**) e aquecimento convencional, (CDCl_3 , 300 MHz).

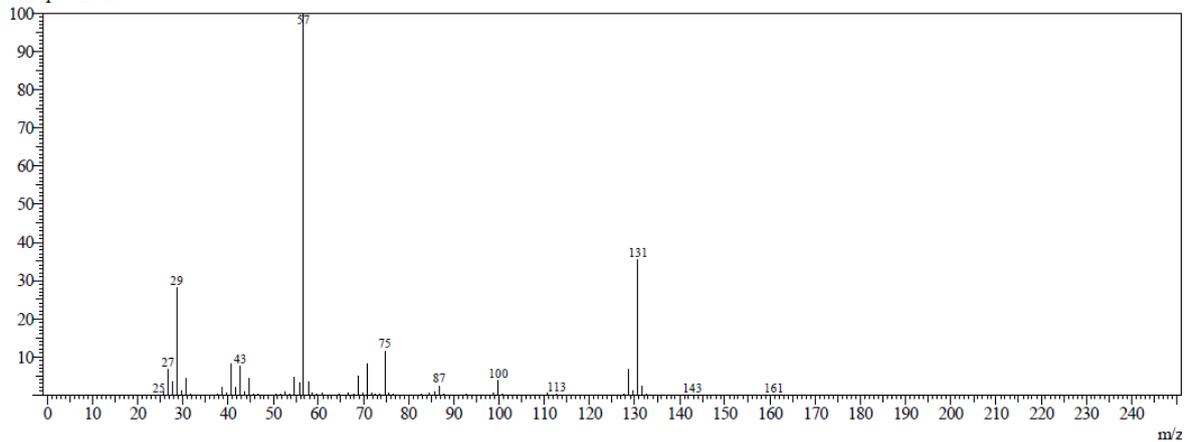
Em relação à conversão das reações, a mesma pode ser calculada por RMN de ^1H , onde verifica-se a proporção dos anéis obtidos. Desta forma, concluiu-se que o anel de 5 átomos foi formado majoritariamente.

Em relação à conversão total, verificou-se que independente da cetona utilizada, a conversão foi superior a 95 %, ou seja, houve a confirmação que esta reação foi completa e que não havia material de partida presente.

Estas reações, independente da cetona empregada, também foram submetidas à análise de CG/EM. O cromatograma e os espectros de massas estão apresentados na Figura 19 (a) e (b), onde observou-se que ocorreu a formação de 90 % para o anel de 5 átomos, referente ao tempo de retenção de 10,3 min e de 10 % para o anel de 6 átomos, referente ao tempo de retenção de 10,4 min. Desta forma, tem-se que as condições reacionais empregadas para a análise de CG/EM, temperatura de 250°C , induzem a isomerização da amostra de interesse. Também, observou-se neste cromatograma, que os principais picos encontrados, foram os fragmentos em m/z 131, 87, 57, 45 e 29. Independente da cetona alifática empregada (3-pentanona (**6a**), 2-heptanona (**6b**), 5-nonanona (**6c**) e a propanona (**6d**), tem-se o mesmo padrão de fragmentação.



R. Time: 10.3(Scan#:871)
 MassPeaks: 88
 Group 1 - Event 1



R. Time: 10.4(Scan#:893)
 MassPeaks: 40
 Group 1 - Event 1

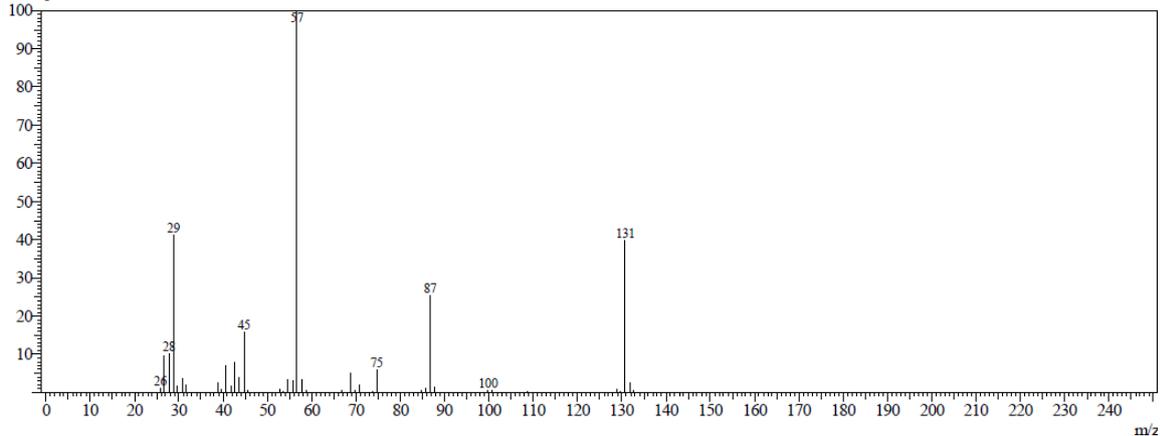


Figura 19 (a): Cromatograma e espectro de massas representativo da reação de cetalização reagindo glicerol (**1**) com 3-pentanona (**6a**) na presença do catalisador sílica sulfatada (**3f**) e aquecimento convencional.

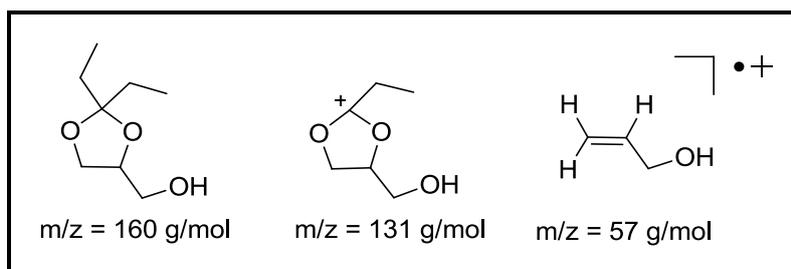
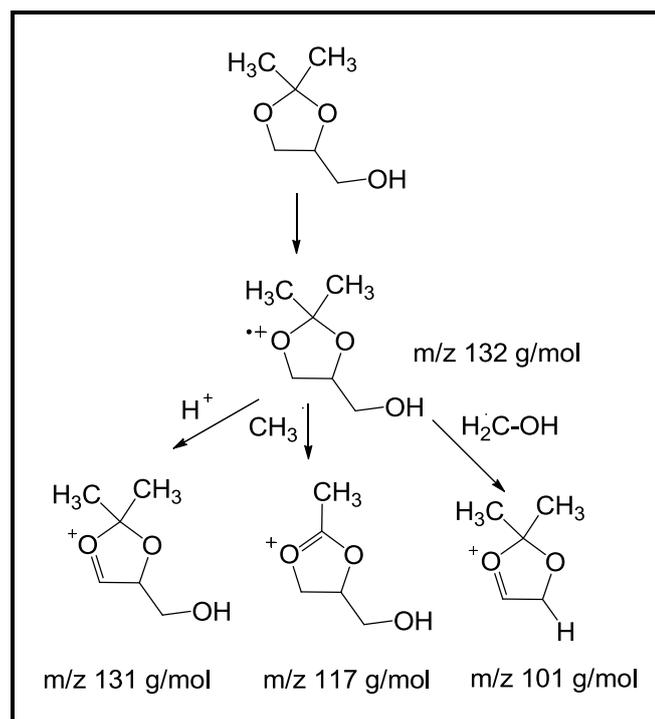


Figura 19 (b): Principais fragmentações encontradas para a reação de cetalização reagindo glicerol **(1)** com 3-pentanona **(6a)** na presença do catalisador sílica sulfatada **(3f)** e aquecimento convencional.

Verificando todas as análises realizadas independente da cetona empregada, observou-se por RMN de ^1H uma predominância maior do que 95 % para os anéis de 5 átomos. Já por CG/EM observou-se que correu a formação de 90 % para o anel de 5 átomos e de 10 % para os anéis de 6 átomos. Desta forma, o objetivo da predominância de um dos anéis em relação ao outro foi atingido.

Além disso, todos os resultados obtidos em relação ao CG/EM, estão de acordo com o trabalho de Wang e colaboradores⁹³, onde tem-se que na cetalização apenas os anéis de 5 átomos são formados, ou seja, houve a formação de cetal com seletividade superior a 95 %.

Segundo McCloskey e colaboradores¹⁰¹, Esquema 13, a fragmentação do anel de 5 átomos justifica a geração dos fragmentos em m/z 101, 117 e 131. Um dos oxigênios da dioxolana é ionizado e as ligações dos carbonos adjacentes são quebradas. Os fragmentos correspondem a estruturas estáveis, sendo que a estabilidade é conseguida pela presença de átomos de oxigênio nas posições 1 e 3. Quando há uma fragmentação m/z 43, tem origem no anel da dioxolana, que se forma quando se utiliza cetonas na reação de cetalização.



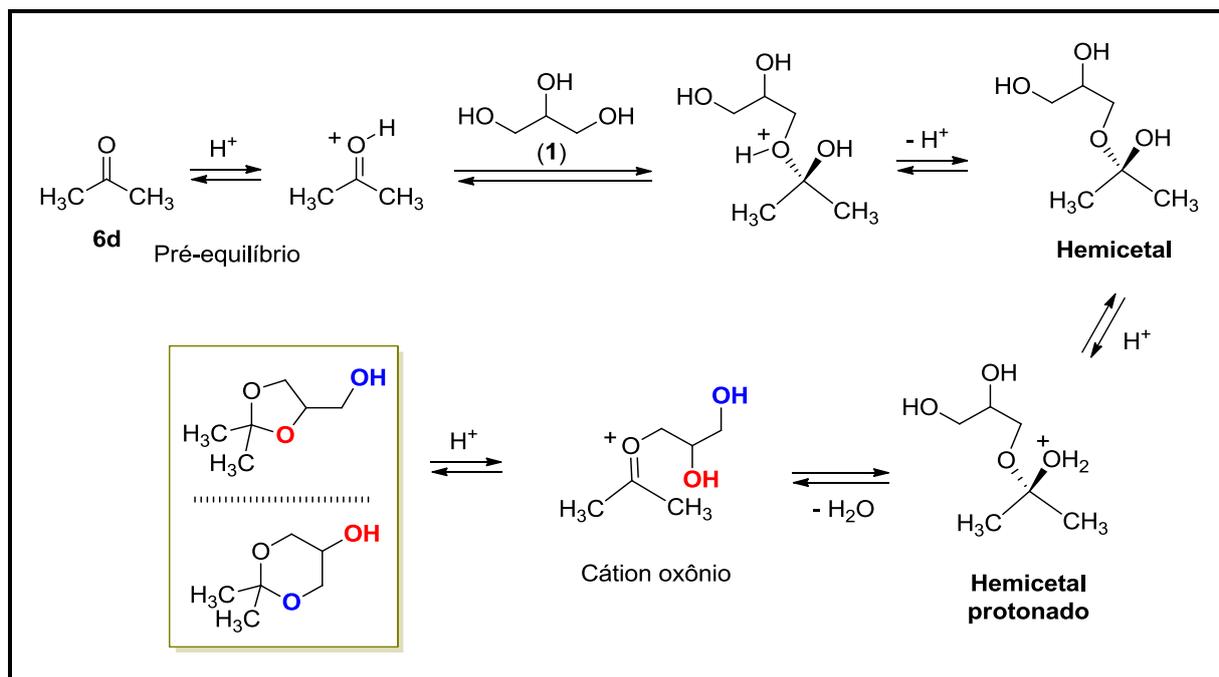
Esquema 13: Fragmentação do anel de 5 átomos.

Este grupo de reações atingiu o objetivo de majoritariedade de um anel em relação ao outro, pois houve somente a formação do anel de 5 átomos, além disso, observou-se também que as duas hidroxilas do glicerol foram modificadas, assim, a rota sintética foi avançada para que a terceira hidroxila fosse funcionalizada através da reação de esterificação.

Os resultados da seletividade nas reações de ciclização obtidos neste trabalho estão de acordo com a tendência geral de predominância dos acetais ou cetais cíclicos de 5 átomos sobre os de 6 átomos na presença de catalisador heterogêneo. Com catalisadores homogêneos predomina o isômero mais estável de 6 átomos. Assim, com catalisadores homogêneos o produto favorecido é o termodinâmico, enquanto que com catalisadores heterogêneos a predominância é do produto cinético.²¹

A reação de formação dos acetais e cetais é uma reação reversível a qual acontece em duas etapas chaves. A etapa inicial é a formação do hemiacetal seguido da remoção de água. A etapa lenta é a formação do carbocátion a partir do hemiacetal protonado. Entretanto, a protonação do hemiacetal é também uma etapa importante que influencia na velocidade global do mecanismo. O meio fortemente ácido aumenta a eficiência da reação também em razão do aumento da velocidade de protonação do hemiacetal. Fatores de natureza estérica e eletrônica são importante e influenciam na reatividade dessas reações.¹⁰² O Esquema 14

descreve o mecanismo da reação de condensação da propanona (**6d**) com o glicerol (**1**) sob catálise ácida.



Esquema 14: Mecanismo geral de formação do cetal da propanona (**6d**) via catálise ácida.

O pré-equilíbrio inicial ativa a reação da propanona (**6d**) com o glicerol (**1**) pelo ataque preferencial da hidroxila primária. A desprotonação leva a formação do hemiacetal. A eliminação de água do hemiacetal produz o correspondente carbocátion, que se estabiliza na forma de cátion oxônio. Uma vez protonado, o hemiacetal vai a produto através dele próprio ou do cátion oxônio. A ciclização pode acontecer de duas maneiras (i) ciclização pelo ataque da hidroxila secundária gerando o anel 1,3-dioxolano – controle cinético; ou (ii) ciclização pelo ataque da hidroxila primária levando a formação do anel 1,3-dioxolano – controle termodinâmico. A proposta neste trabalho, que procura explicar a formação preferencial do anel 1,3-dioxolano com catalisadores heterogêneos, parte do pressuposto que a reação é composta por uma série de equilíbrios ácido-base conforme Esquema 14. A superfície ácida do catalisador oferece os sítios ácidos de Brønsted, a qual disponibiliza uma concentração apropriada do cátion H^+ para as etapas de transferências protônicas. Entretanto, o intermediário hemiacetal também pode se complexar com o catalisador sólido através dos grupos hidroxilas livres residuais do glicerol. Assim, outros equilíbrios ácido-base importantes não estão sendo considerados no Esquema 14.

A Figura 20 descreve as possíveis interações ácido-base entre o catalisador sólido heterogêneo $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ e o hemicetal. As duas formas de complexação mostradas apresentam uma hidroxila primária e uma secundária interagindo com o grupo hidrossulfato. A interação da hidroxila primária (azul) é por natureza mais intensa do que a secundária (vermelha) e as conformações possíveis da cadeia carbônica do glicerol assume os arranjos ou conformações descritos na forma W e Foice^{103, 104, 105}. A reação de ciclização acontece pelo ataque nucleofílico das hidroxilas coordenadas ao suporte ácido sólido. As estabilidades relativas dos produtos parece não ser o fator preponderante na proporção dos isômeros 1,3-dioxolano e 1,3-dioxano. A forma em W facilita o ataque da hidroxila secundária ao carbono que carrega o grupo de saída (H_2O) ou ao átomo de carbono catiônico, enquanto que na forma Foice é a hidroxila primária que atua no centro reativo de carbono. A forma W leva a formação do produto cinético e a forma Foice gera o produto termodinâmico. As velocidades de ciclização são diferentes em virtude do efeito de complexação do catalisador sólido ácido e do arranjo da cadeia do hemicetal na superfície do catalisador.

A etapa de formação dos produtos cinético e termodinâmico pode acontecer a partir do hemicetal protonado ou do cátion oxônio derivado da eliminação de água. A aproximação do nucleófilo ao centro reativo é favorecido na forma W em virtude da melhor disposição dos orbitais no estado de transição de 5 átomos.²⁹ Na reação de catálise ácida homogênea as questões dos modos de complexação do hemicetal na forma W ou em Foice são mais difíceis de serem analisadas em virtude da grandeza do ácido de Lewis (H^+) presente em solução. Nessas circunstâncias, o produto majoritário formado tem origem num estado de transição de seis átomos.

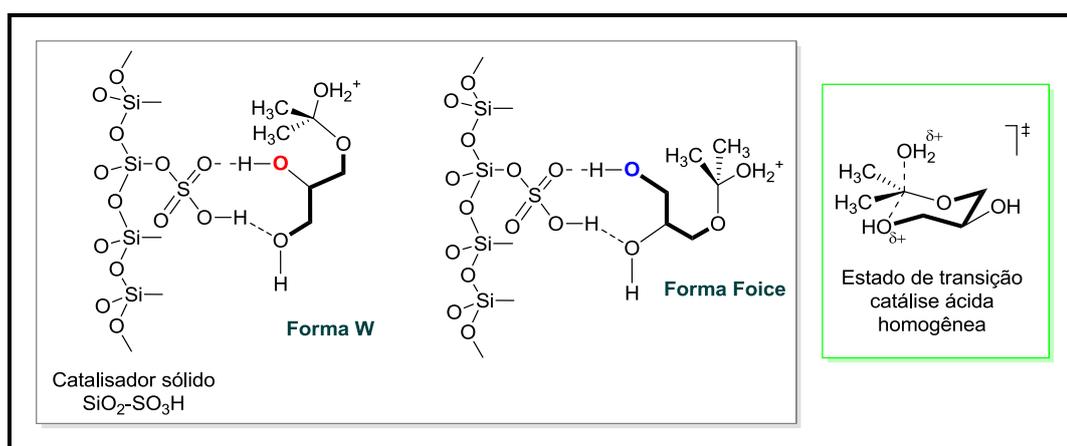


Figura 20: Descrição do modo de complexação do hemicetal com sílica ácida – $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ com a formação do produto cinético a partir da forma W e do produto termodinâmico da forma Foice, e estado de transição de seis átomos na catálise ácida homogênea.

4.2- SÍNTESE DE DERIVADOS DO SOLKETAL

Verificando as reações estudadas anteriormente, acetalização e cetalização, tem-se que o objetivo de majoritariedade de um dos anéis foi atingida, quando empregava-se a as cetonas alifáticas.

Desta forma, fazendo uma busca na literatura, verificou-se que quando reagia-se propanona com glicerol, obtia-se um produto que também podia ser adquirido comercialmente, conhecido por DL-1,2-isopropilideno glicerol ou Solketal. Este mesmo era economicamente viável, por isso, nestas reações e nas reações subsequentes, optou-se por utilizar a sua forma comercializada.

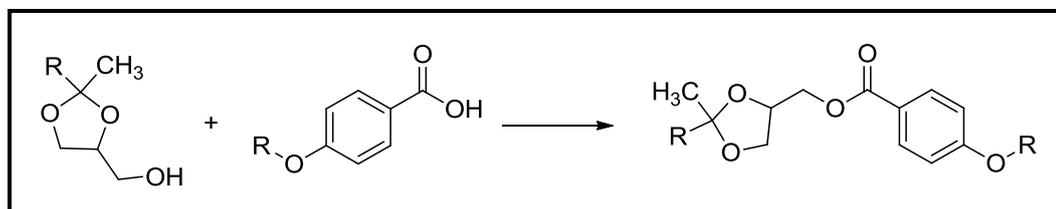
4.2.1- REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A esterificação direta do glicerol com ácidos carboxílicos pode ser efetuada com o uso de catalisadores ácidos heterogêneos. Na esterificação do glicerol com ácido oleico, o uso da resina ácida Amberlyst-31 levou a uma conversão de 54 % e 90 % de seletividade ao monoacilglicerol.¹⁰⁶

Entretanto, as condições reacionais são um pouco drásticas, com temperatura de 90 °C e tempo reacional de 6 horas e 24 horas. As zeólitas também foram testadas na esterificação do glicerol com ácido láurico. O monoacilglicerol foi obtido em 65 % de seletividade para 15 % de conversão de glicerol, com o uso de zeólita Beta. Uma seletividade de 80 % no monoacilglicerol pode ser alcançada com o uso de zeólita Y, mas com uma conversão de somente 6 %.¹⁰⁷

Desta forma, como o propósito funcionalizar as hidroxilas derivadas do Solketal, ou derivadas dos álcoois resultante dos cetais, um novo grupo de reações foi estudada, onde reagiu-se o álcool formado a partir da reação de cetalização com as cetonas alifáticas. Estes álcoois foram: (2-metil-2-propil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (**10a**), oriundo da 3-pentanona (**6a**), 2-metil-2-pentil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (**10b**), oriundo da 2-heptanona (**6b**) e o 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (**10c**), oriundo da 5-nonanona (**6c**). Também neste grupo de reações foi testado o álcool comercial DL-1,2-Isopropilideno glicerol (**11**). Estes álcoois reagiram com um ácido carboxílico de cadeia longa, na presença de DCC, DMAP e THF como solvente, com aquecimento convencional, tempo reacional de 72 horas e temperatura de 66 °C, Esquema 15. Alguns ácidos carboxílicos de cadeia longa foram testados, como o 4-*n*-heptiloxibenzóico (**8a**) e o 4-*n*-octiloxibenzóico (**8b**). Os resultados

referentes aos rendimentos obtidos estão expostos na Tabela 15. Ao final da reação, para obter-se o produto livre de impurezas, foi necessário purificar a mesma com o auxílio de uma coluna cromatográfica.



Esquema 15: Estrutura geral da reação de esterificação.

Tabela 15: Rendimentos obtidos na reação de esterificação, reagindo DL-1,2-Isopropilideno glicerol (**11**), (2-metil-2-propil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (**10a**), 2-metil-2-pentil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (**10b**) ou 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (**10c**) na presença dos ácidos carboxílicos 4-*n*-heptiloxibenzóico (**8a**) e 4-*n*-octiloxibenzóico (**8b**).

Álcool	Ácido Carboxílico	Rendimento (%)
DL-1,2-Isopropilideno glicerol	4- <i>n</i> -heptiloxibenzóico	57
	4- <i>n</i> -octiloxibenzóico	61
(2-metil-2-propil-1,3-dioxolan-4-il) metanol	4- <i>n</i> -heptiloxibenzóico	60
	4- <i>n</i> -octiloxibenzóico	62
2-metil-2-pentil-1,3-dioxolan-4-il) metanol	4- <i>n</i> -heptiloxibenzóico	58
	4- <i>n</i> -octiloxibenzóico	59
2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol	4- <i>n</i> -heptiloxibenzóico	59
	4- <i>n</i> -octiloxibenzóico	61

Para calcular os rendimentos encontrados, calculou-se a massa obtida ao final da reação química, dividindo-se pela massa teórica e multiplicando por 100 no final, desta forma, a porcentagem pode ser obtida.

Observando a tabela, em relação aos rendimentos encontrados para a reação de esterificação, verificou-se que independente da origem do álcool, ou do ácido carboxílico

empregado, obteve-se resultados bastante semelhantes, podendo os mesmos ser considerados com rendimentos intermediários.

Para a reação de esterificação com DL-1,2-Isopropilideno glicerol (**11**) reagindo com 4-*n*-heptiloxibenzóico (**8a**), pelas análises de RMN de ^1H , Figura 21 e de RMN de ^{13}C , Figura 22, verificou-se a formação do produto (2-2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metil-4-(heptiloxi) benzoato.

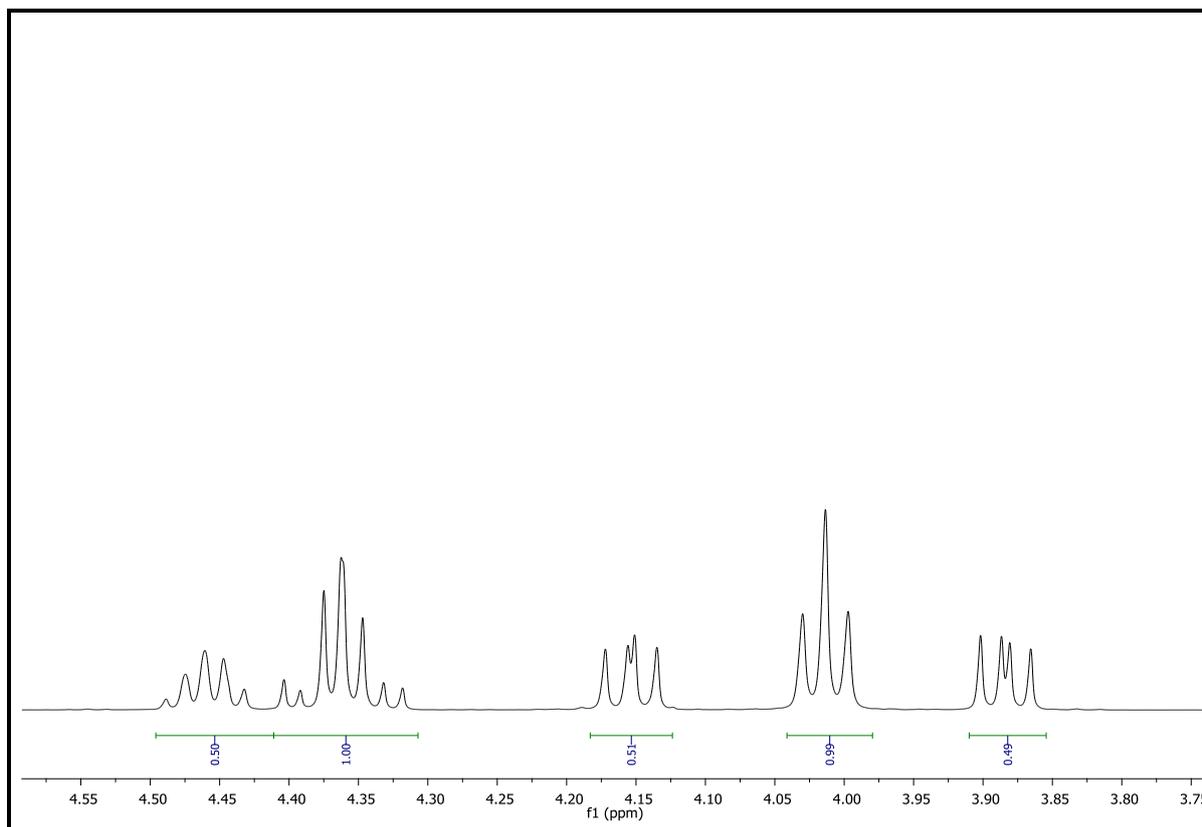


Figura 21: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto formado na reação de esterificação, reagindo DL-1,2-Isopropilideno glicerol (**11**), com 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (**10c**) na presença do ácido carboxílicos 4-*n*-heptiloxibenzóico (**8a**) com aquecimento convencional, (CDCl_3 , 300 MHz).

Analisando o espectro de RMN de ^1H , Figura 21, verificou-se a formação do produto obtido a partir da reação de esterificação. Assim sendo, com a expansão dos mesmos, observa-se no espectro de ^1H o hidrogênio metilênico H_4 , em 4,50-4,40 ppm, desblindado por um oxigênio em α e dois em β , aparecendo como um multipeto oriundo dos acoplamentos com H_5 , H_5' , H_6 e H_6' . Os hidrogênios metilênicos H_5 e H_5' em 4,20- 4,10 e 3,90- 3,80 ppm, desblindados pelos oxigênios, aparecem como duplo dupletos, oriundos dos acoplamentos geminais e com H_4 . Os hidrogênios metilênicos H_6 e H_6' em 4,10- 4,00 ppm, são menos

desblindados pelos oxigênios, aparecendo como multipletos, oriundos dos acoplamentos geminais. Verificando a expansão do espectro, constatou-se que os quatro picos em destaque, são os mesmos encontrados na reação de cetalização.

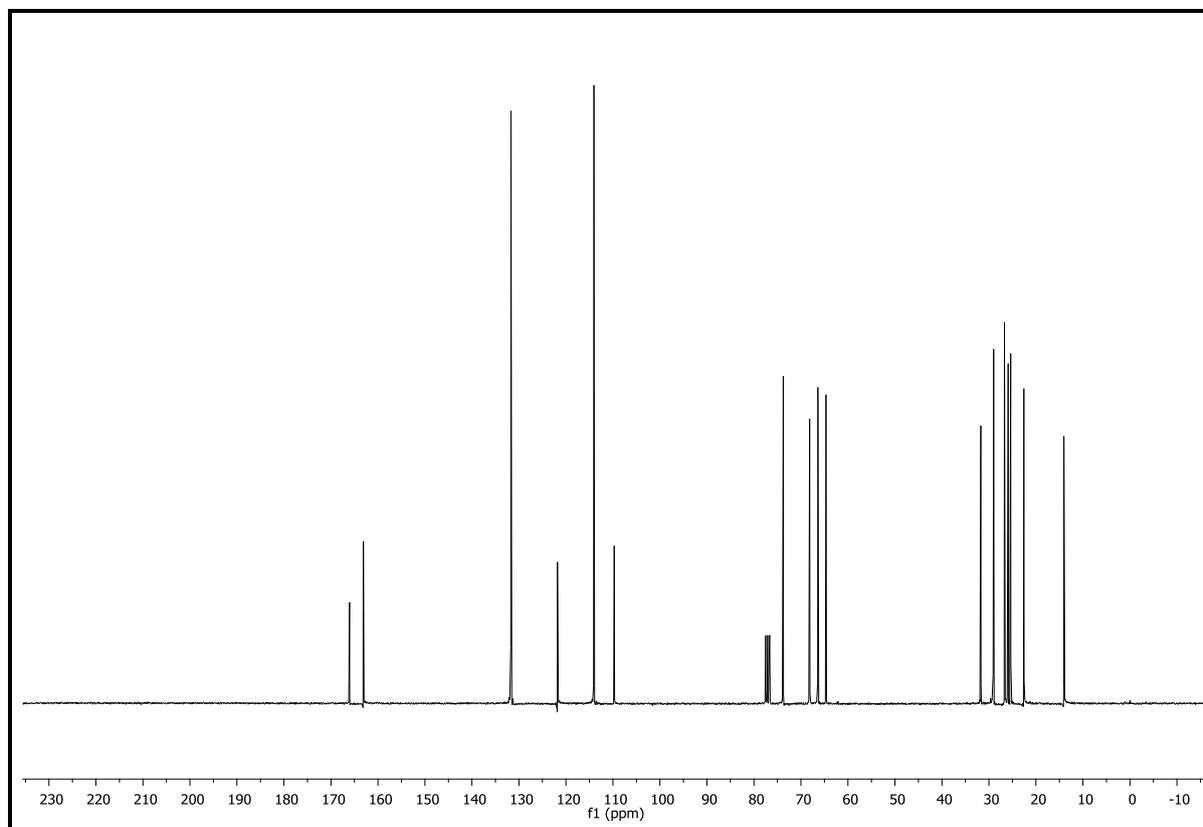


Figura 22: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto formado na reação de esterificação, reagindo DL-1,2-Isopropilideno glicerol (**11**), com 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (**10c**) na presença do ácido carboxílico 4-*n*-heptiloxibenzoico (**8a**) com aquecimento convencional, (CDCl_3 , 400 MHz).

Analisando o espectro de RMN de ^{13}C , Figura 22, verificou-se que o sinal referente a 165 ppm, corresponde ao carbono da carbonila, o sinal referente a 160 ppm, corresponde ao carbono do benzeno ligado ao oxigênio, os sinais referentes a 132 e 121 ppm, correspondem ao C_2 e ao C_6 do benzeno, o sinal referente a 115 ppm, corresponde ao C_1 ligado as metilas do 1,3-dioxolano, o sinal referente a 111 ppm, corresponde ao C_3 e ao C_5 do anel do benzeno, os sinais referentes a 74 e 67 ppm, correspondem ao C_3 e ao C_4 do 1,3-dioxolano, os sinais referentes a 66 e 65 ppm, correspondem ao carbono ligado ao oxigênio alílico, o sinal referente a 26 ppm, correspondem as metilas do 1,3-dioxolano e os sinais entre 10 e 30 ppm referem-se aos carbonos alifáticos.

Ao final deste estudo, com o auxílio de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C , observou-se que ocorria a funcionalização da hidroxila tanto dos álcoois derivados dos cetais, quanto do Solketal, no entanto, nenhum dos compostos formados apresentava características de cristais líquidos, assim desejado.

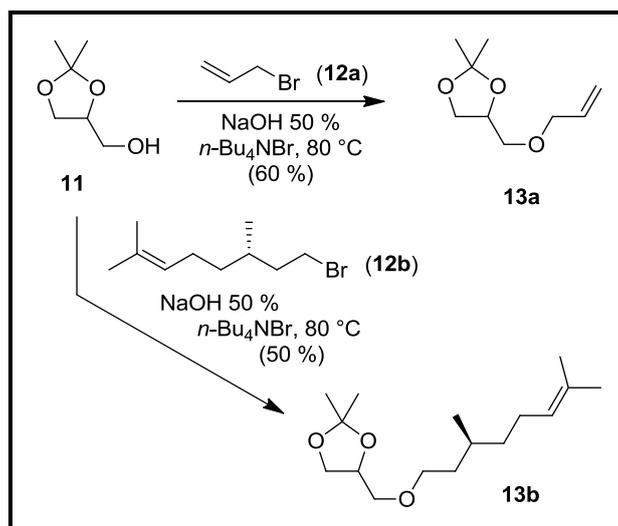
4.2.2- REAÇÃO DE TRANSFORMAÇÃO DO SOLKETAL EM DERIVADOS VIA ALQUILAÇÃO

Para as reações de alquilação, visando à funcionalização das hidroxilas primárias do Solketal, primeiramente a preparação de derivados orgânicos foi realizada a partir do solketal (**11**) conforme Esquema de síntese 16.

Apesar de ser um produto comercial, o solketal foi preparado com excelentes rendimentos e seletividade na reação de cetalização do glicerol com propanona conforme já descrito. Foram selecionadas duas reações de transformação do solketal (**11**) nos correspondentes produtos alquilados (**13a**) e (**13b**). O derivado (**13a**) contém a porção alílica, enquanto que (**13b**) apresenta o grupo quiral citronelila. Ambos são intermediários valiosos na preparação de materiais funcionais.

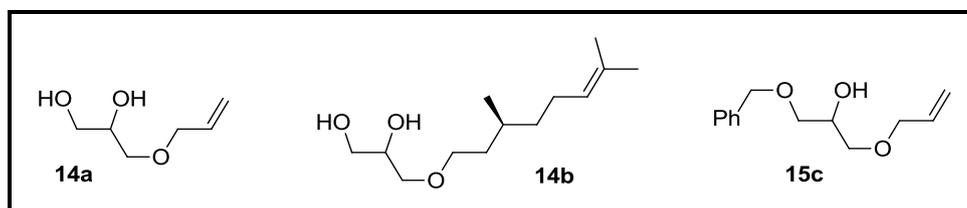
A unidade alílica permite o ingresso em materiais cuja cadeia polimérica carrega ligações de éter. A presença de um substituinte quiral em (**13a**) nos dá acesso à preparação de novos cristais líquidos com mesofases nemática e esmélicas quirais além da possibilidade de encontrar a fase azul (*blue phase*). Sob condições de catálise de transferência de fase, usando o brometo de tetra *n*-butilamônio (TBAB) como catalisador em meio básico,¹⁰⁸ foram obtidos os intermediários (**13a**) e (**13b**) com rendimentos não otimizados de 60 % e 50 %, respectivamente.

Os compostos (**13a**) e (**13b**) representam uma alternativa concreta de uso do glicerol (**1**) em reações regioseletivas. Assim, o solketal (**11**) permite a manipulação correta da reatividade de dois grupos hidroxilas do glicerol.



Esquema 16: Síntese de precursores **(13a)** e **(13b)** de materiais funcionais.

O grupo isopropilideno acetal em **(13a)** ou **(13b)** abre a possibilidade de transformação de **(11)** em diferentes compostos de interesse com posterior hidrólise ou abertura do anel 1,3-dioxolano. Nesse sentido, a hidrólise em meio ácido (ácido acético glacial 80 %, 3 h, 40 °C) forneceu os dióis **(14a)** e **(14b)** em 92 % e 75 % de rendimento, respectivamente.



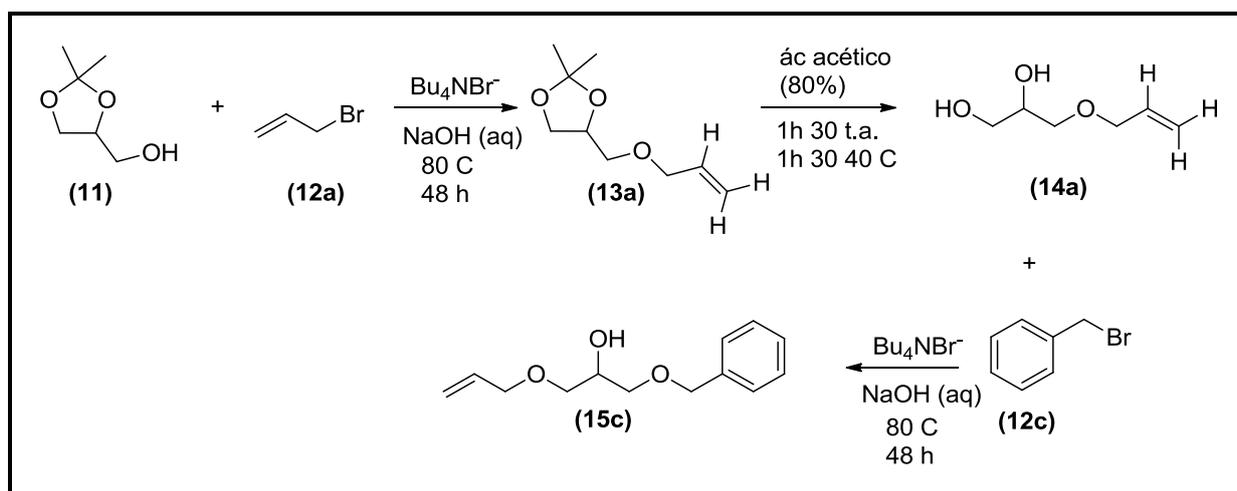
Estabelecida a primeira reação de alquilação, seguida da hidrólise do isopropilideno acetal como em **(14a)** e **(14b)**, pode-se agora explorar de maneira eficiente as diferenças de reatividades dos grupos hidroxilas livres remanescentes do glicerol. Os compostos **(14b)** e **(15c)** são assim apresentados como intermediários sintéticos não simétricos importantes derivados do glicerol.

Esses intermediários serão explorados em trabalhos futuros na área de cristais líquidos. Por exemplo, a síntese de **(15c)** foi realizada usando o procedimento descrito para no Esquema 14 em 78 % de rendimento.

Para as reações de alquilação ou de eterificação de Williamson o objetivo inicial na primeira etapa era modificar uma hidroxila primária presente na molécula do composto comercial DL-1,2-Isopropilideno glicerol (Solketal) (**11**).

A reação de alquilação foi empregada, utilizando o brometo de alila, que devido à dupla ligação presente na molécula, apresenta-se como um componente promissor na síntese de polímeros e utilizando também brometo de citronela, um componente quiral promissor na síntese de cristais líquidos. O objetivo desta primeira etapa da nova rota sintética era inserir uma nova funcionalidade no álcool comercial Solketal.

A segunda etapa da rota sintética foi a reação de hidrólise, onde ocorria a abertura do anel de 5 átomos em meio ácido, formando um diol, deixando desta forma duas hidroxilas livres (uma hidroxila primária e a hidroxila secundária). A terceira etapa da rota sintética tinha por objetivo a transformação do solketal em um éter alílico e benzílico, Esquema 17.

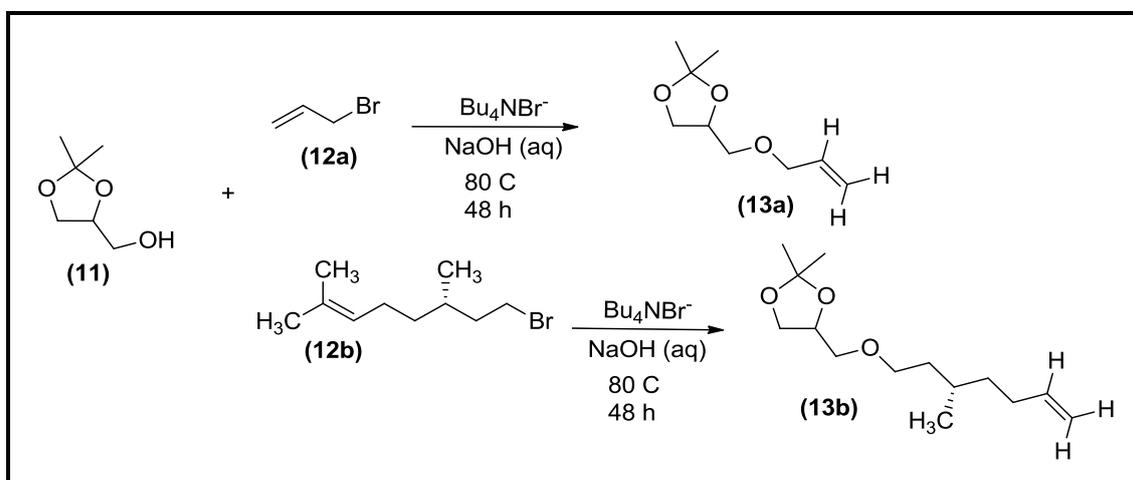


Esquema 17: Rota sintética proposta para a funcionalização do solketal em três etapas: alquilação com brometo de alila (**12a**), hidrólise do anel dioxolano e reação com brometo de benzila (**12c**).

4.2.3- REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO COM BROMETO DE ALILA OU DE CITRONELA

Para esta primeira etapa da rota sintética, reagiu-se o álcool comercial Solketal (**11**), com o brometo de alila (**12a**) ou brometo de citronela (**12b**), na presença do catalisador brometo de tetrabutil amônio e de uma solução aquosa de NaOH 50 %, Esquema 18. A temperatura empregada foi de 80 °C e o tempo reacional foi de 48 horas. O objetivo desta

primeira etapa da rota sintética foi a transformação da hidroxila primária do álcool comercial Solketal (**11**).



Esquema 18: Reação proposta para a reação de alquilação do Solketal (**11**) com brometo de alila (**12a**) ou brometo de citronela (**12b**).

Para as reações feitas com brometo de alila (**12a**), observou-se a presença de impurezas no produto, através das análises de RMN de ^1H . Assim, o material foi submetido à destilação. Obteve-se o produto da alquilação bastante puro, apesar da perda de massa do mesmo, que levou a reação a ter rendimentos intermediários de 58 %. Desta forma, pelas análises de RMN de ^1H , Figura 23 e de RMN de ^{13}C , Figura 24, verificou-se a formação do produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**13a**).

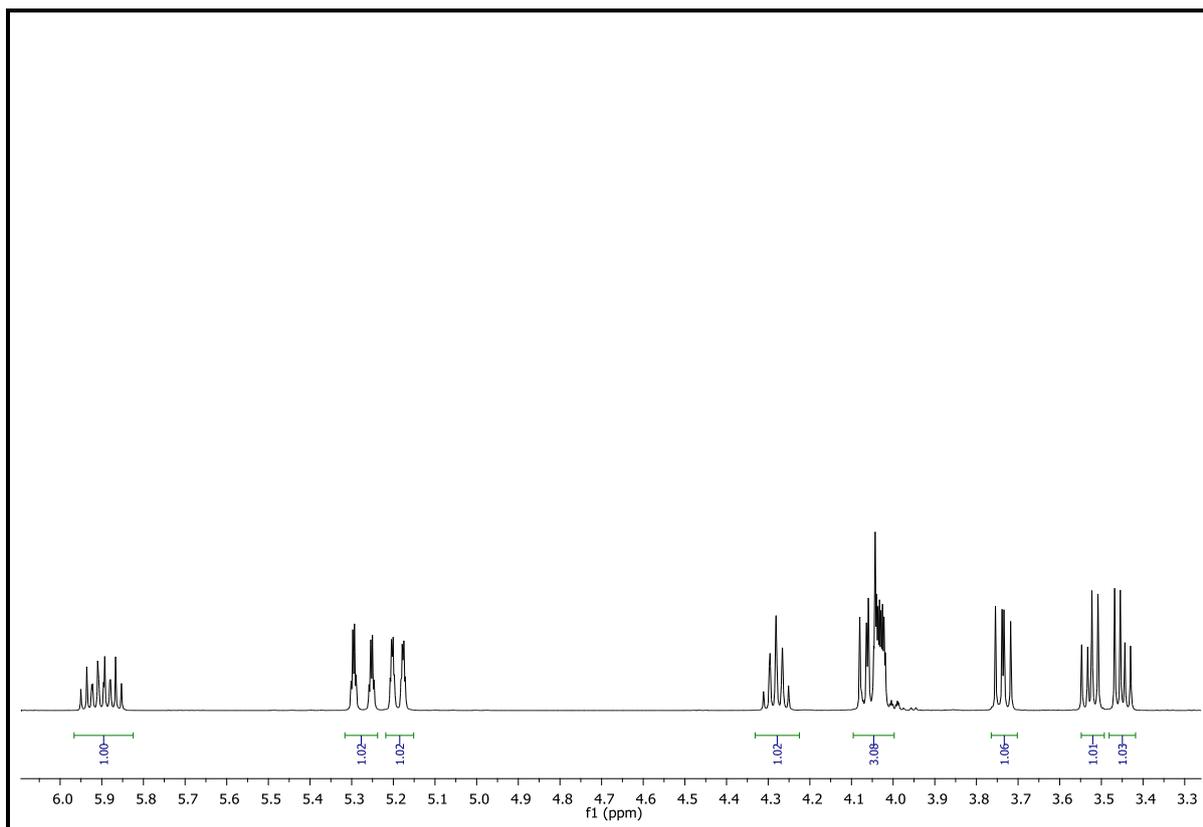


Figura 23: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto (4-(aliloxy)metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**13a**), formado na reação de alquilação do solketal (**11**) com brometo de alila (**12a**), (CDCl_3 , 300 MHz).

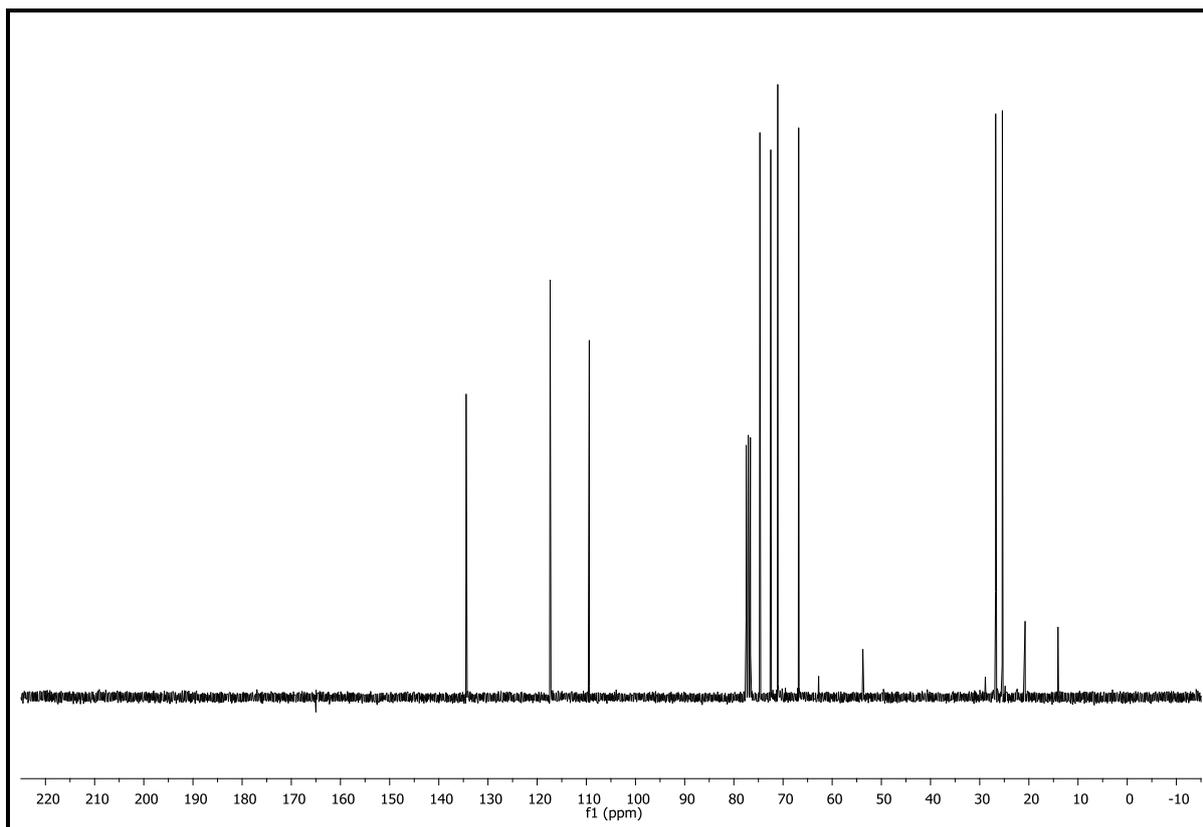


Figura 24: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**13a**), formado na reação de alquilação do solketal (**11**) com brometo de alila (**12a**), (CDCl_3 , 300 MHz).

Para comprovar a formação do produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**13a**), a partir da reação de alquilação com brometo de alila (**12a**), assim como a proteção da hidroxila primária, realizou-se a análise de CG/EM Figura 25 (a) e (b), onde estão apresentados os espectros de massas e os principais fragmentos. Assim, observou-se os principais tempos de retenção: 7,7 min e 10,3 min. Além disso, observou-se que no espectro de massas da fração eluída em 7,7 min e 10,3 min, que os principais picos encontrados, foram os fragmentos em m/z 157, 101, 73 e 59, característico do composto esperado. No entanto, verificou-se que o tempo 10,3 min pelo padrão de fragmentação não corresponde ao composto, correspondendo a um produto de decomposição não identificado, pois a análise cromatográfica foi realizada a 250 °C e desta forma pode ocorrer a degradação do acetal, já que os mesmos são bastante instáveis.

Assim, o fragmento em m/z 157, corresponde ao íon $[(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3)^+]$, o fragmento com m/z 101 é o pico base e refere-se à perda da cadeia alquílica, correspondendo ao íon

$[(C_5H_9O_2)^+]$, o fragmento com m/z 73, corresponde ao íon $[(C_3H_6O_2)^+]$ e o fragmento com m/z 59, corresponde ao íon $[(C_3H_6O)^+]$.

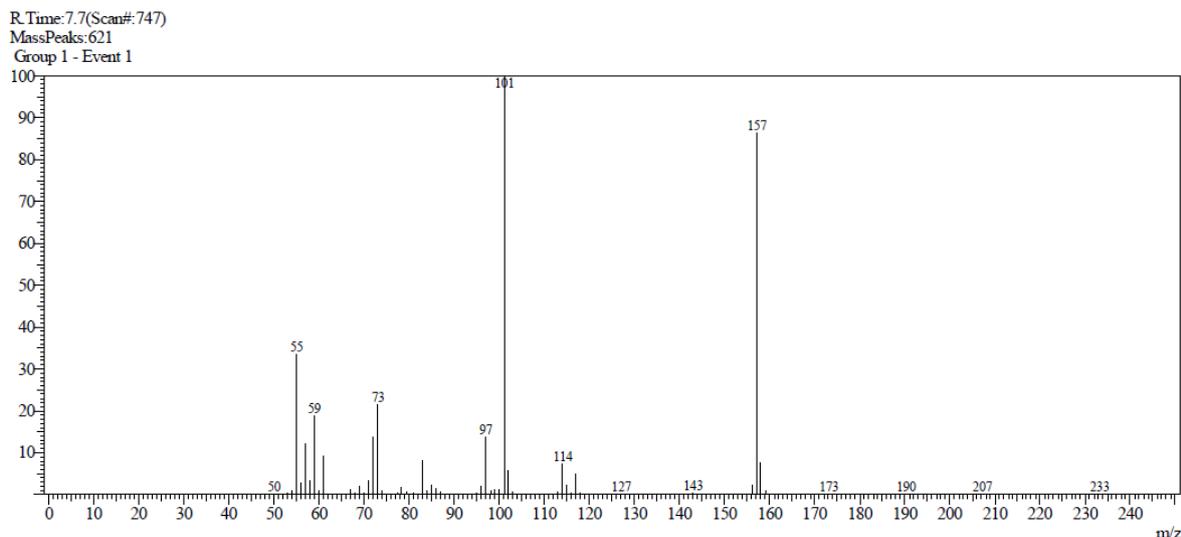


Figura 25 (a): Espectro de massas da fração eluída em 7,7 minutos do produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**13a**).

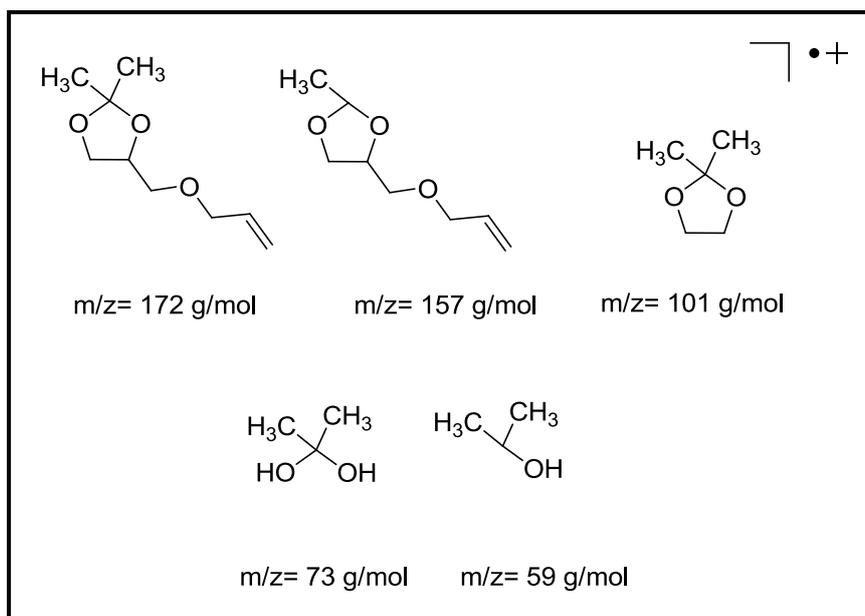


Figura 25 (b): Principais fragmentações da reação de alquilação com brometo de alila (**12a**), formando o produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**13a**).

Ainda para comprovar a formação do produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**13a**), a partir da reação de alquilação com brometo de alila (**12a**), realizou-se também a análise espectroscópica de Infravermelho, Figura 26, onde observou-se a presença das principais bandas em 2950 cm^{-1} , referente as ligações C-H presentes no anel do

dioxolano, sp^3 , além dos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de C sp^3 e sp^2 , todas muito intensas. Outra banda importante encontrada foi em 1375 cm^{-1} referente às metilas, 1213 cm^{-1} referente ao estiramento C – O e em 1100 cm^{-1} referente a um alquil éter.

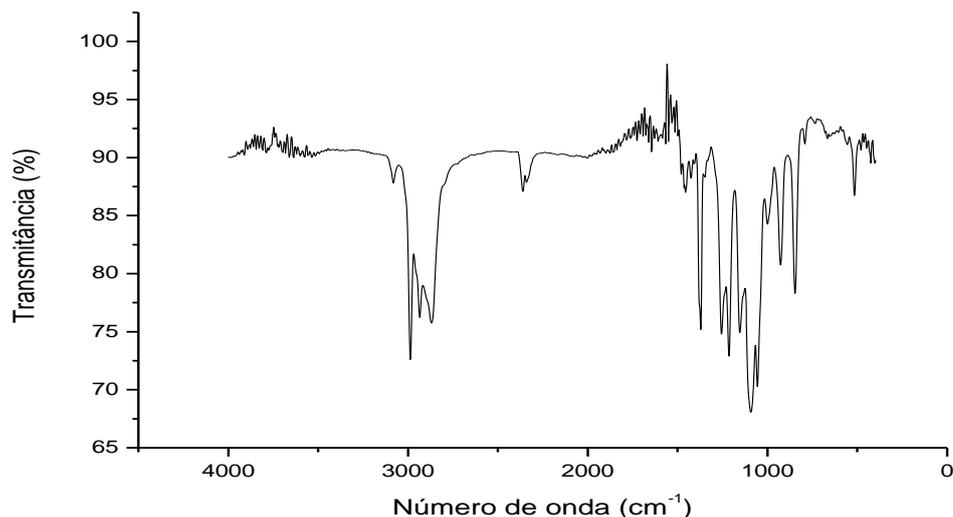


Figura 26: Espectro na região do infravermelho para o produto (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (**13a**), formado na reação alquilação com brometo de alila (**12a**).

Outra reação estudada nesta etapa foi a alquilação do solketal (**11**) com brometo de citronela (**12b**), formando o produto 2-dimetil-4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)metil-1,3-dioxolano (**13b**). Esta reação foi realizada nas mesmas condições que a reação de alquilação do Solketal (**11**) com o brometo de citronelila (**12b**).

Ao final desta nova reação observou-se com o auxílio do RMN de ^1H , que havia impurezas na amostra, desta forma a mesma foi submetida a uma micro destilação. Assim, obteve-se o produto da alquilação bastante puro, apesar da perda de massa do mesmo, que levou a reação a ter rendimentos intermediários de 48 %. Como o brometo de citronela apresenta um carbono quiral e é opticamente ativo, o excesso enantiomérico foi determinado por rotação óptica em polarímetro, onde observou-se que o valor de $[\alpha]^{20} = -2,5$. A rotação óptica do brometo de citronela caracterizou-se pelo sinal (-), ou seja, o mesmo caracteriza-se por ser levógiro, pois a rotação do plano de polarização desvia para o lado esquerdo.

A rotação óptica é a medida do ângulo resultante da rotação do plano de vibração da luz polarizada de comprimento de onda da luz de sódio, raia D (589,3 nm) a uma dada temperatura em uma camada de 1 dm de espessura de uma substância líquida. A determinação da atividade óptica serve para estabelecer tanto a identidade quanto a pureza da substância e,

às vezes, presta-se para indicar o valor terapêutico de uma substância. O poder rotatório varia com a temperatura, o comprimento de onda (quanto mais curto, maior o ângulo de desvio), estrutura química da substância e sua concentração.¹⁰⁹

Para a reação de alquilação com brometo de citronela (**12b**), pelas análises de RMN de ¹H, Figura 27 e de RMN de ¹³C, Figura 28, verificou-se a formação do produto 2,2-dimetil -4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)metil)-1,3-dioxolano (**13b**).

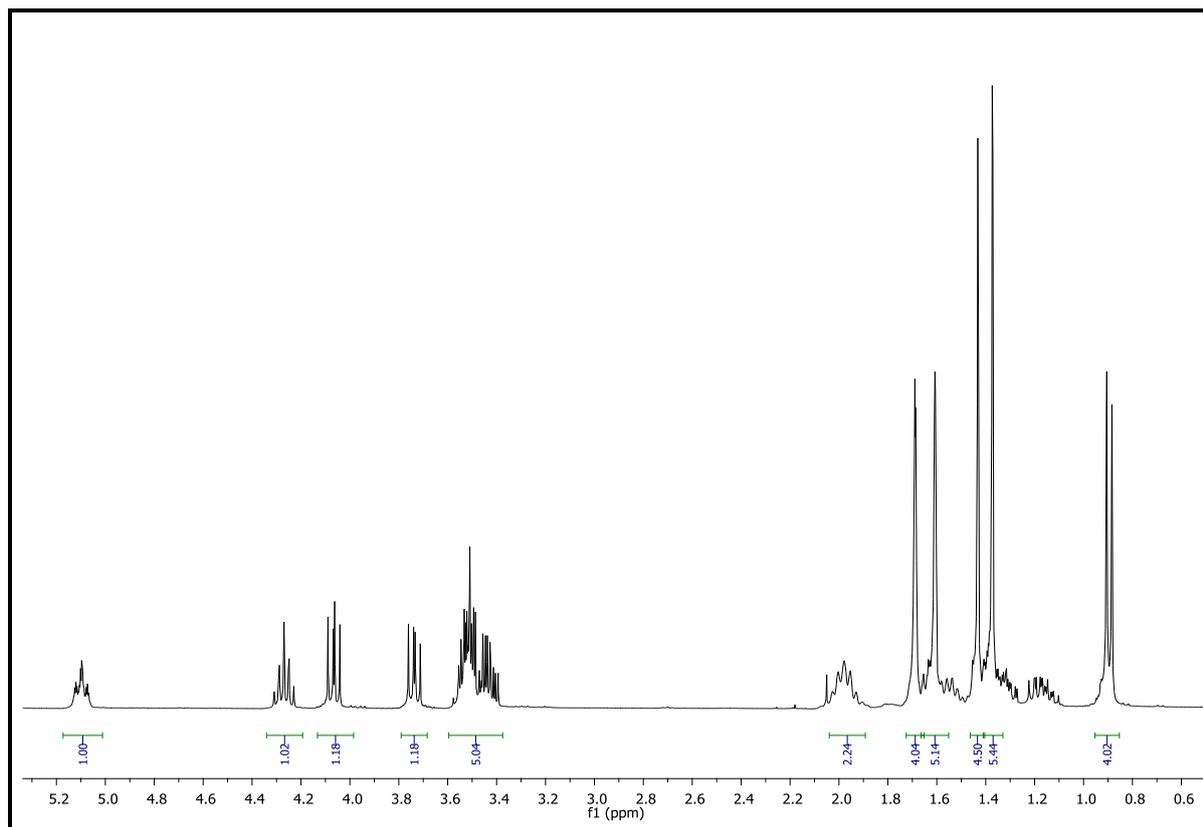


Figura 27: Expansão do espectro de RMN de ¹H representativo do produto 2,2-dimetil -4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi) metil)-1,3-dioxolano (**13b**), formado na reação de alquilação do solketal (**11**) com brometo de citronela (**12b**), (CDCl₃, 300 MHz).

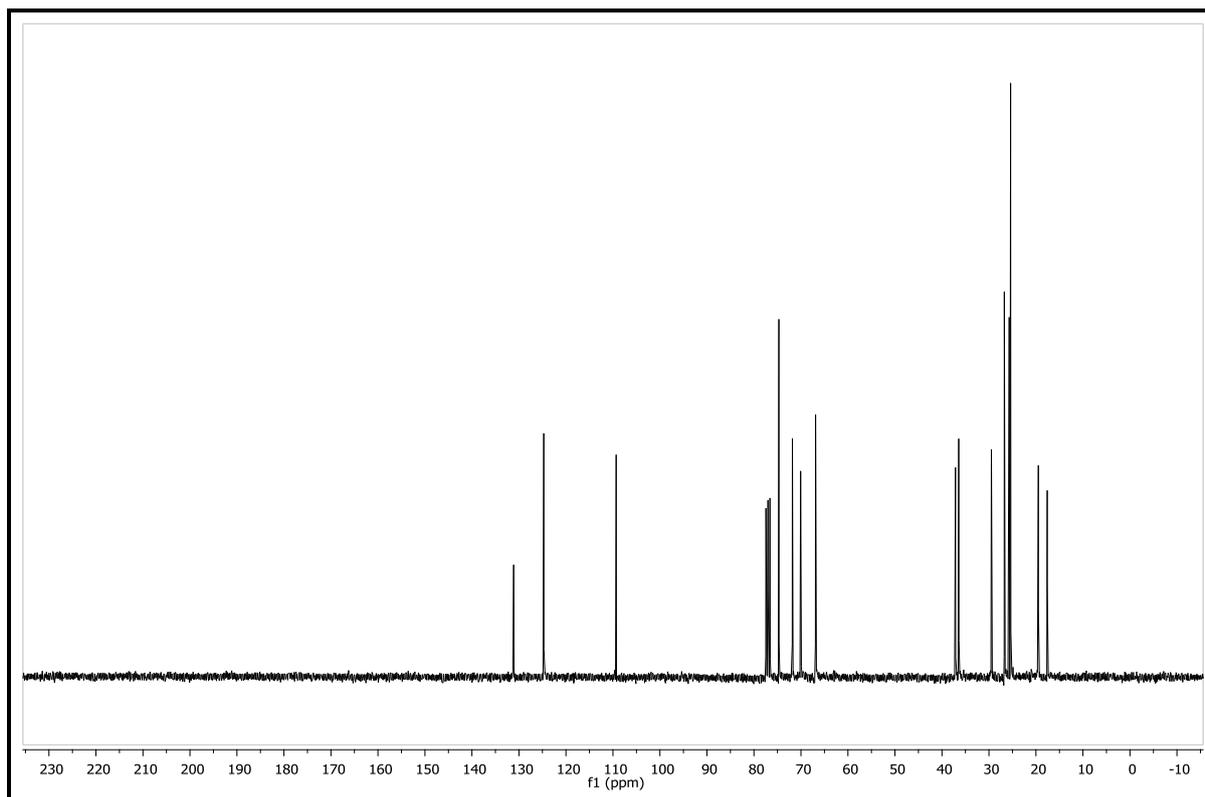


Figura 28: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 2,2-dimetil-4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)metil)-1,3-dioxolano (**13b**), formado na reação de alquilação com brometo de citronela (**12b**), (CDCl_3 , 300 MHz).

Para comprovar a formação do produto 2,2-dimetil-4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)metil)-1,3-dioxolano (**13b**), a partir da reação de alquilação com brometo de citronela (**12b**), assim como a proteção da hidroxila primária, realizou-se também a análise de Espectroscopia no Infravermelho, Figura 29, onde observou-se a presença das principais bandas em 2950 cm^{-1} , referente as ligações C-H presentes no anel do dioxolano, sp^3 . Outra banda importante encontrada foi em 1375 cm^{-1} referente às metilas, 1213 cm^{-1} referente ao estiramento C – O, e em 1100 cm^{-1} referente a um alquil éter.

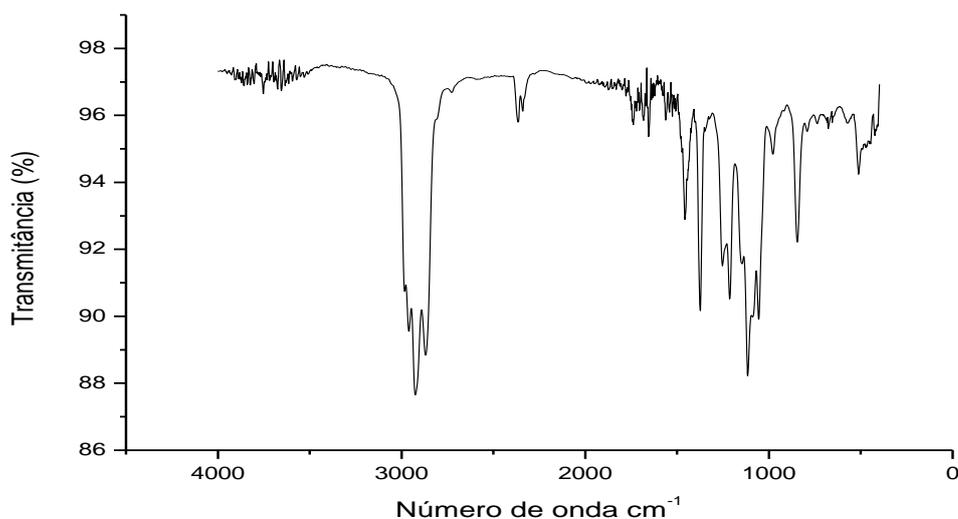


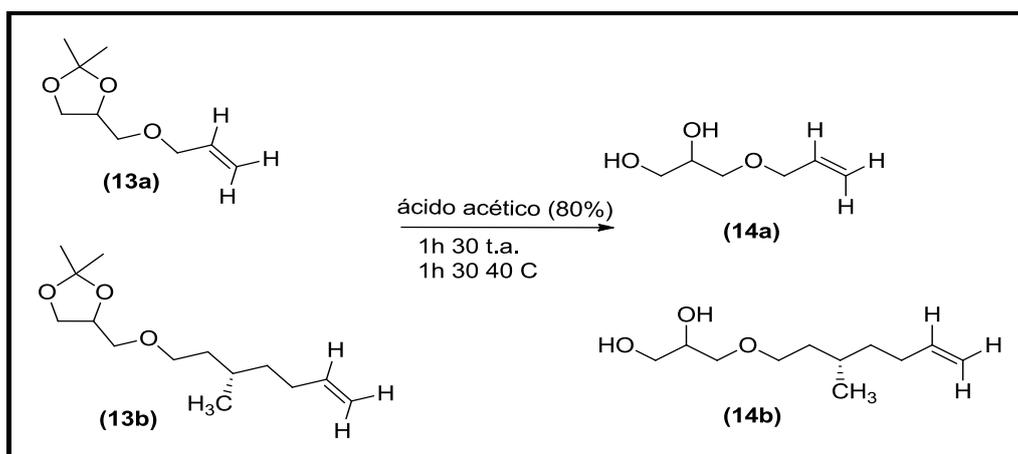
Figura 29: Espectro na região do infravermelho para o produto 2,2-dimetil-4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)metil)-1,3-dioxolano (**13b**), formado na reação alquilação com brometo de citronela (**12b**).

Como pode ser observado através das análises de RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , CG/EM e Infravermelho para esta primeira etapa da reação, ocorreu à modificação da hidroxila primária do álcool Solketal com uma pureza elevada. Desta forma, estas reações foram submetidas à segunda etapa da reação, a hidrólise, que tinha por objetivo a abertura do anel dioxolano em meio ácido, formando um diol, além da modificação da hidroxila primária e da hidroxila secundária da molécula.

4.2.4- REAÇÃO DE ABERTURA DO ANEL DO DIOXOLANO POR HIDRÓLISE ÁCIDA

O emprego do Solketal permite a funcionalização de uma hidroxila e por hidrólise ácida regenera-se duas hidroxilas, que estavam presentes no glicerol de partida. O solketal é considerado uma versão elaborada do glicerol protegido. No entanto, deve-se considerar com base em reações realizadas anteriormente, que o uso direto do glicerol se torna inviável, pois verifica-se a formação de inúmeros compostos de difícil separação.

Para esta segunda etapa da rota sintética proposta, reagiu-se o produto formado na reação de alquilação, com uma solução aquosa de ácido acético glacial 80 %, Esquema 19. A reação foi realizada à temperatura ambiente por 1h 30 min, seguindo por mais 1h 30 min a 40 °C. Esta etapa tinha por objetivo a abertura do anel dioxolano, deixando desta forma, duas hidroxilas livres.



Esquema 19: Reação proposta para a hidrólise dos produtos da alquilação do solketal (**11**) com brometo de alila (**12a**) ou brometo de citronela (**12b**), com ácido acético glacial.

Devido a presença de impurezas, observadas pelas análises de RMN de ^1H , os produtos das reações foram destilados, tendo sido obtidos rendimentos de 92 % para o composto (**14a**) e 75% para o composto (**14b**), que são rendimentos bastante significativos. Desta forma, pelas análises de RMN de ^1H , Figura 30 e de RMN de ^{13}C , Figura 31, verificou-se a formação do produto 3-(aliloxy) propano-1,2-diol (**14a**).

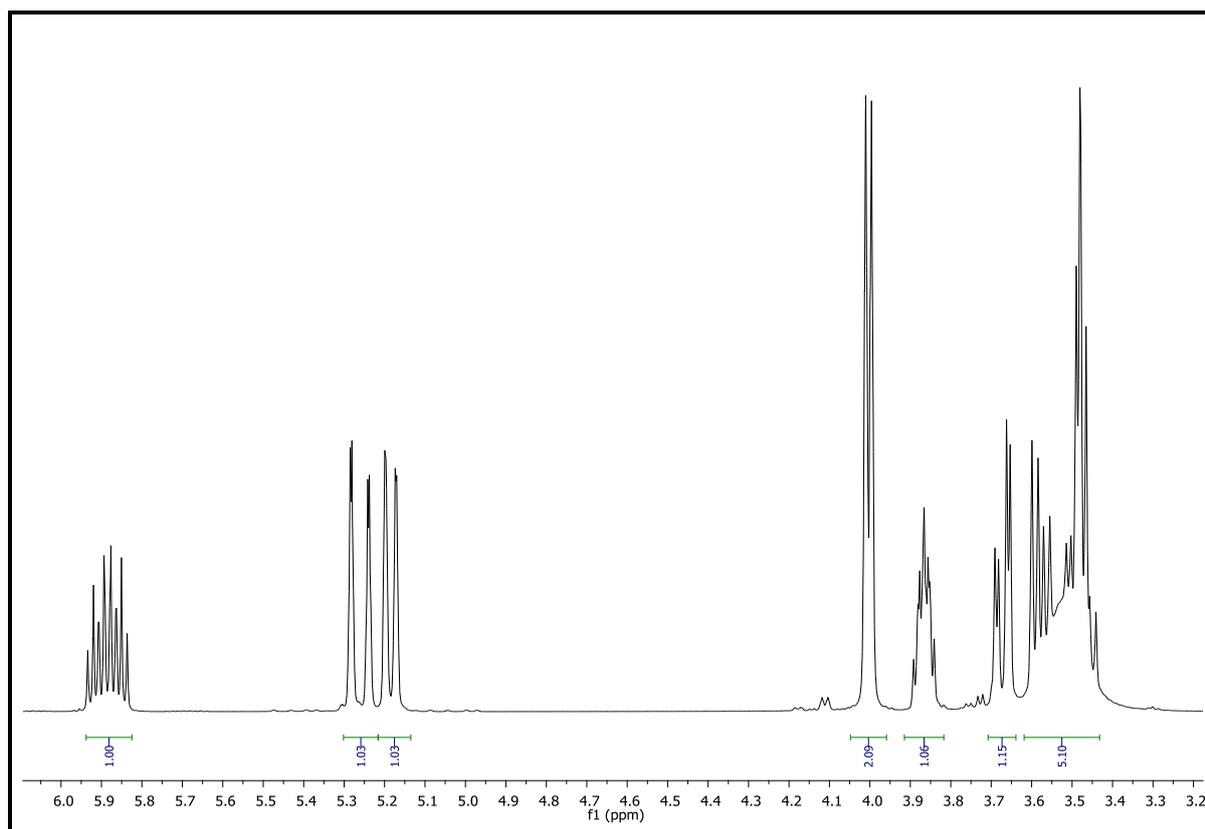


Figura 30: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (**14a**), (CDCl_3 , 300 MHz).

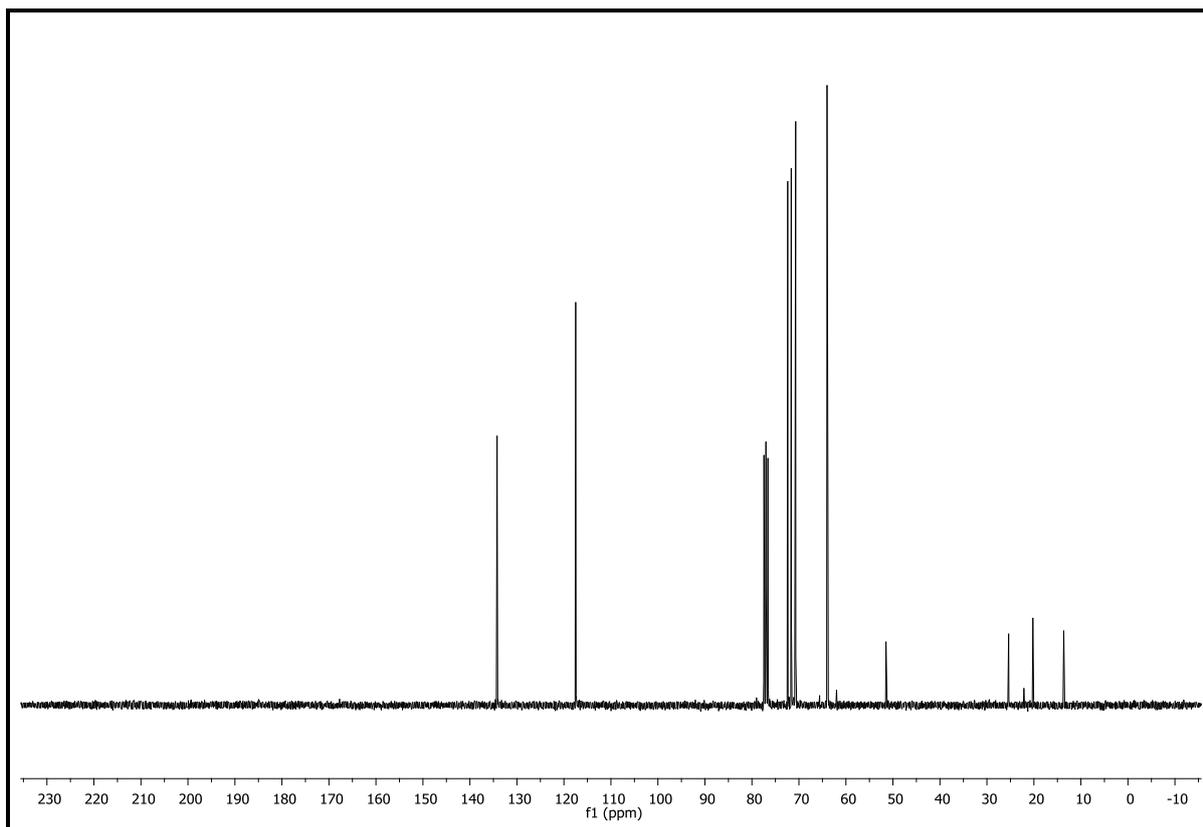


Figura 31: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (**14a**), (CDCl_3 , 300 MHz).

Para comprovar a formação do produto 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (**14a**), a partir da reação de hidrólise com brometo de alila (**12a**), assim como abertura do anel de 5 átomos, realizou-se a análise de CG/EM, no entanto, os compostos apresentaram-se bastante instáveis, havendo desta forma a decomposição dos compostos de interesse.

Realizou-se também a análise de Espectroscopia no Infravermelho, Figura 32, onde observou-se a presença das principais bandas em 3500 cm^{-1} , referente a ligação OH. A banda em 2950 cm^{-1} , referente as ligações C-H presentes no anel do dioxolano, sp^3 . Outra banda importante encontrada foi em 1375 cm^{-1} referente às metilas, 1213 cm^{-1} referente ao estiramento C – O, e em 1100 cm^{-1} referente a um alquil éter.

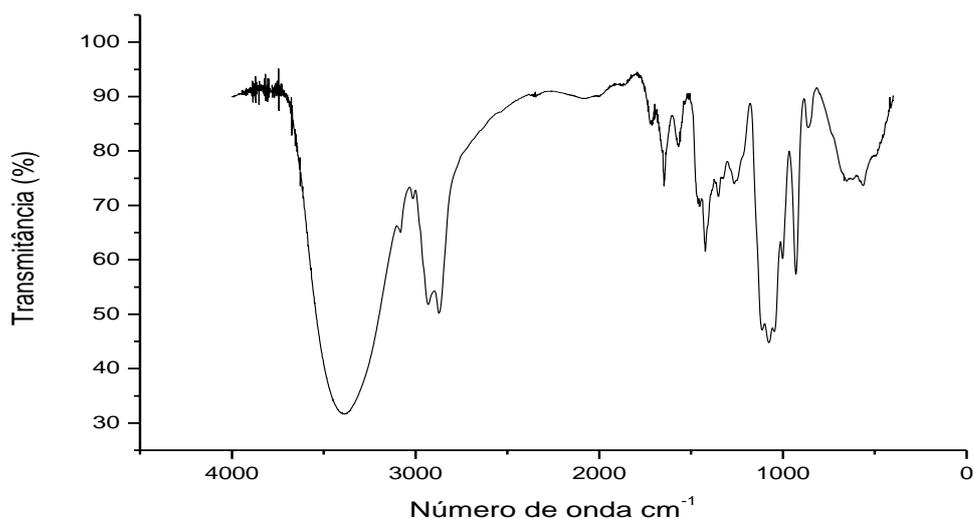


Figura 32: Espectro na região do infravermelho para o produto do produto 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (**14a**), formado na reação de hidrólise a partir do brometo de alila (**12a**).

Pelas análises de RMN de ^1H , Figura 33 e de RMN de ^{13}C , Figura 34, verificou-se a formação do produto 3- (((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxi) propano-1,2-diol (**14b**).

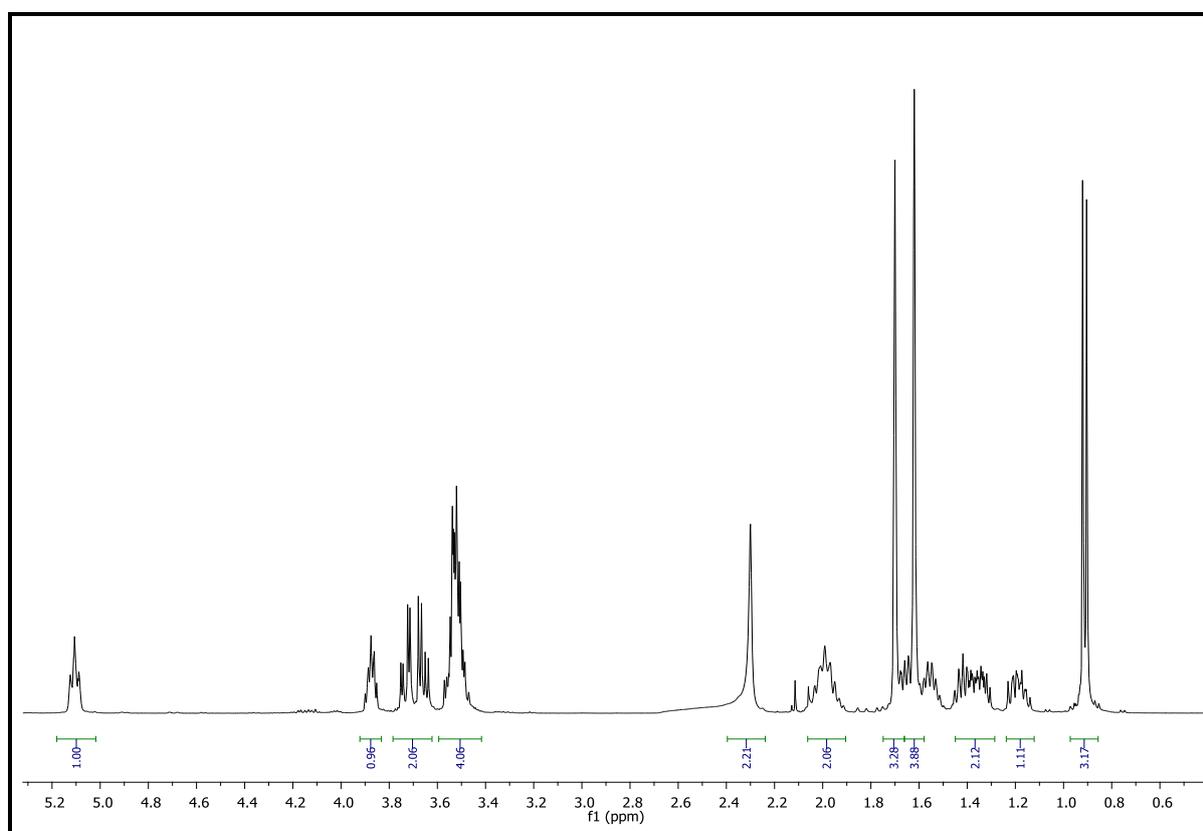


Figura 33: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto 3- (((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxi) propano-1,2-diol (**14b**), (CDCl_3 , 400 MHz).

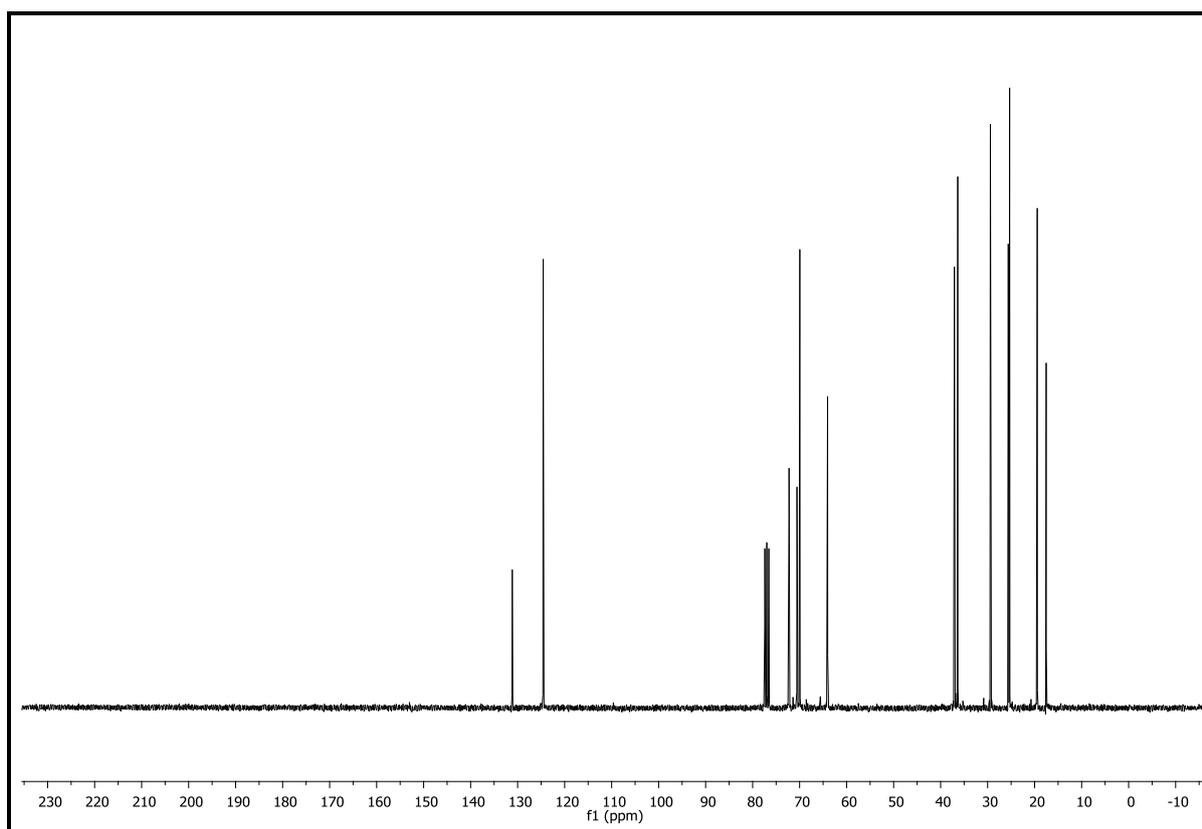


Figura 34: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 3-(((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxi) propano-1,2-diol (**14b**), (CDCl_3 , 300 MHz).

Realizou-se também a análise de Infravermelho, Figura 35, onde observou-se a presença da principal banda em 3500 cm^{-1} , referente as ligações OH. Outra banda encontrada foi 2950 cm^{-1} referente a ligação C-H presentes no anel do dioxolano, sp^3 . Também foi encontrada a banda em 1375 cm^{-1} referente às metilas, 1213 cm^{-1} referente ao estiramento C – O, e em 1100 cm^{-1} referente a um alquil éter.

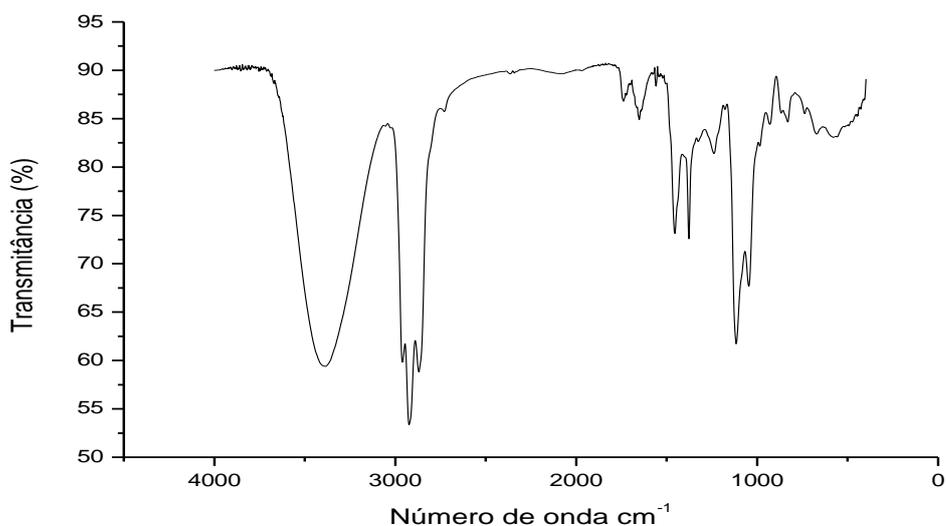
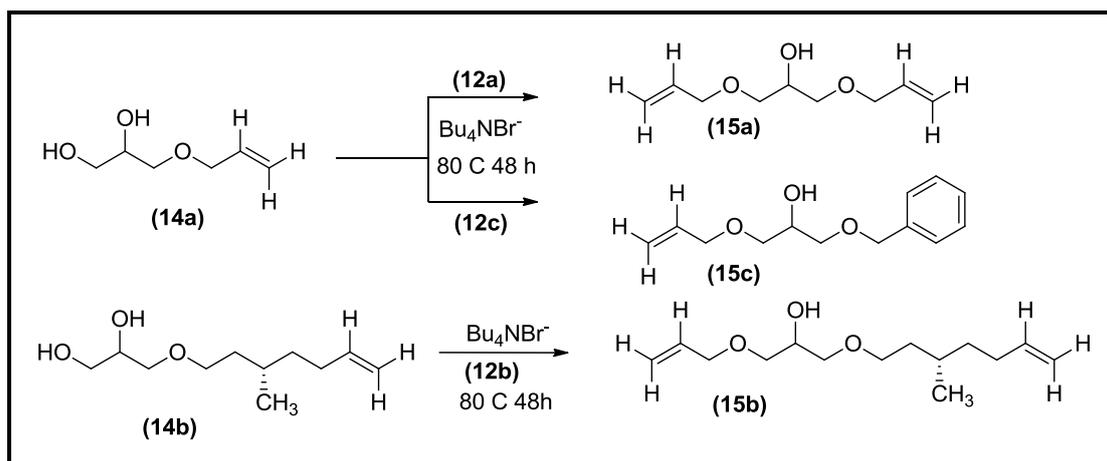


Figura 35: Espectro na região do infravermelho para o produto 3- (((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxil) propano-1,2-diol (**14b**), formado na reação de hidrólise a partir do brometo de citronela (**13b**).

Como pode ser observado na através das análises de RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e Infravermelho para esta segunda etapa da reação, ocorreu à abertura do anel dioxolano em meio ácido, formando um diol, além da modificação de duas hidroxilas da molécula. Desta forma, estas reações foram submetidas à terceira etapa da reação, a alquilação, que tinha por objetivo inserir uma nova cadeia insaturada.

4.2.5- REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO COM BROMETO DE ALILA OU DE BENZILA

Uma nova etapa da rota sintética foi realizada, partindo dos produtos obtidos da hidrólise do solketal, que apresentam duas hidroxilas livres com diferentes reatividades. Os produtos das reações de hidrólise (**14a** e **14b**) foram reagidos com brometo de alila e brometo de benzila, a fim de inserir mais uma cadeia carbônica insaturada nos produtos. As reações foram realizadas utilizando o catalisador brometo de tetrabutilamônio, em solução aquosa de NaOH, Esquema 20. A reação ocorre na hidroxila primária do diol de partida, deixando a hidroxila secundária livre.



Esquema 20: Reação proposta para a terceira etapa da rota sintética: alquilação dos dióis (14a) e (14b) com brometo de alila (12a), brometo de benzila (12c) ou brometo de citronela (12c).

Todos os produtos foram destilados para purificação, tendo sido obtidos rendimentos de 48 % (15a), 78 % (15c) e 67 % (15b). Pelas análises de RMN de ^1H , Figura 36 e de RMN de ^{13}C , Figura 37, verificou-se a formação do produto 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (15a).

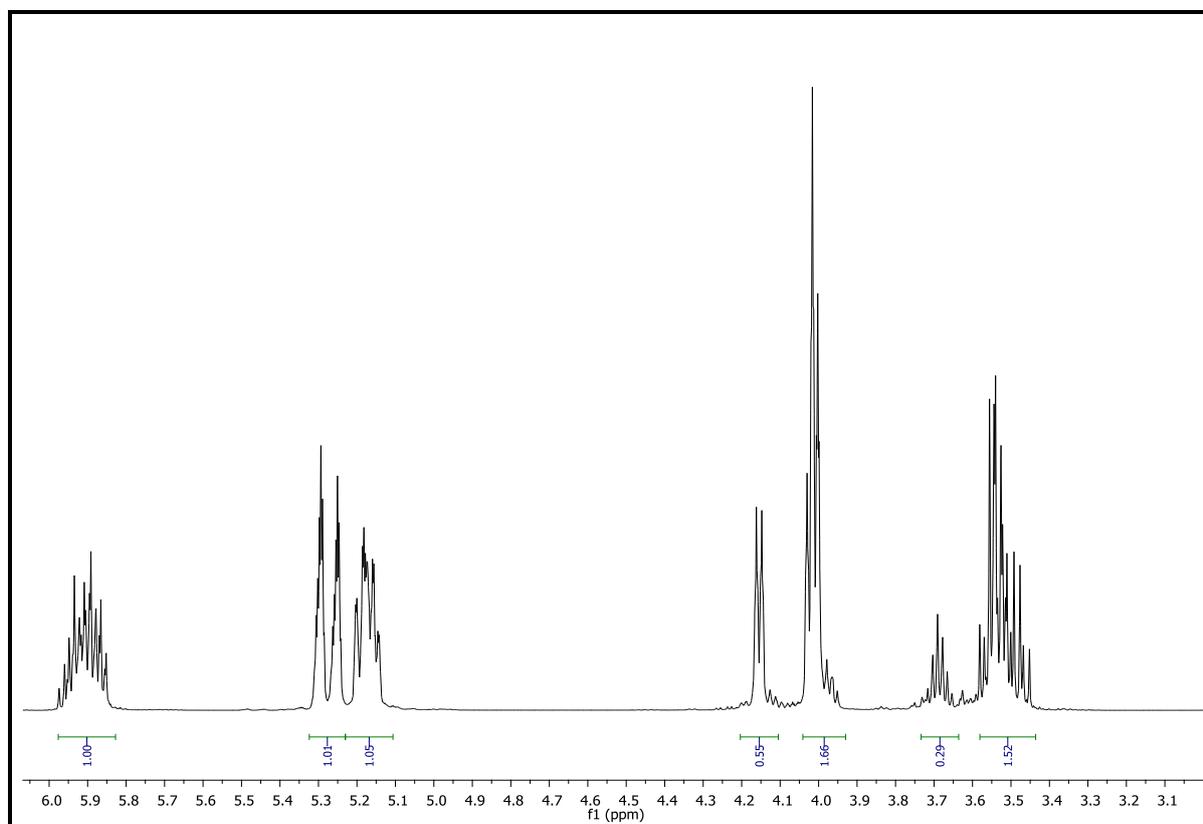


Figura 36: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (15a), (CDCl_3 , 400 MHz).

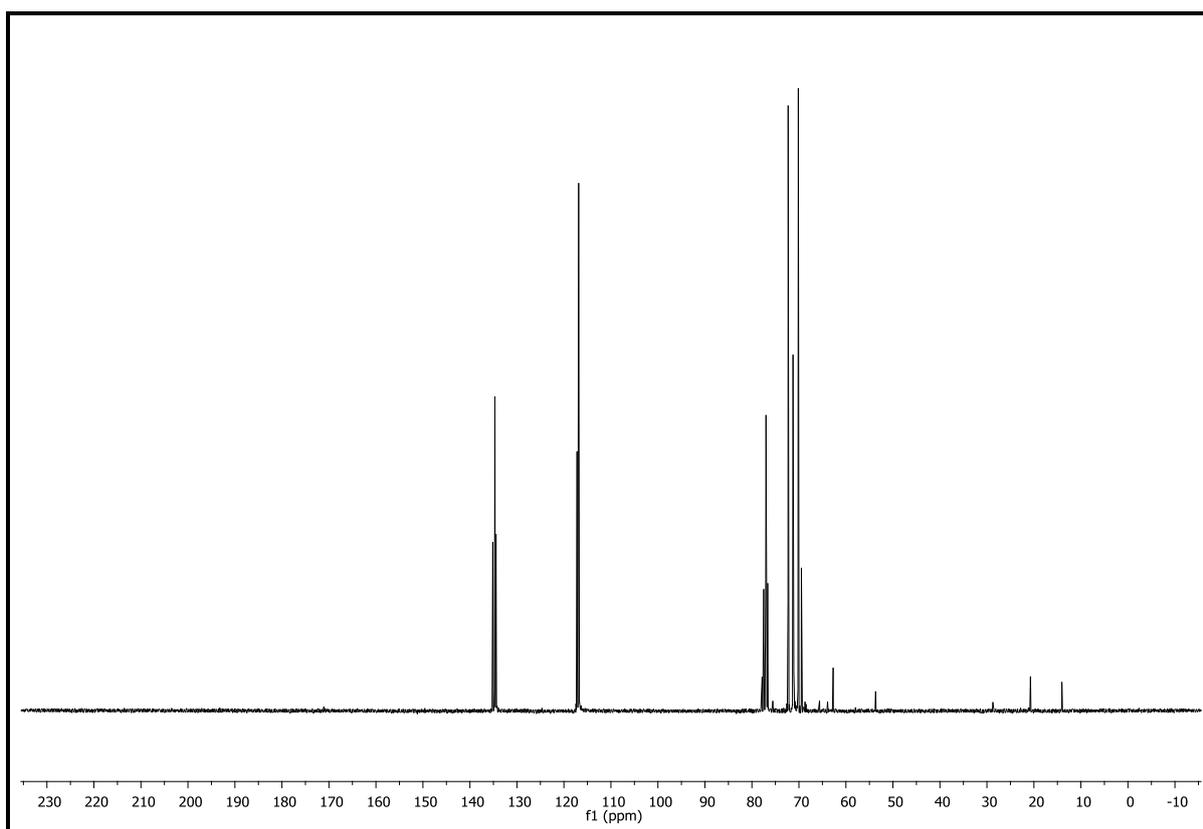


Figura 37: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (**15a**), (CDCl_3 , 400 MHz).

Outra forma de comprovar a formação do produto 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (**15a**), foi a análise de Espectrometria de Infravermelho, Figura 38, onde observou-se a presença da banda representativa do OH, ou seja, havia uma hidroxila desprotegida em 3500 cm^{-1} , referente à hidroxila secundária da molécula menor do que o diol de partida. A banda C-H de C sp^2 mais visível pouco acima de 3000 cm^{-1} . Outra banda importante encontrada foi em 1100 cm^{-1} que se refere a um alquil éter.

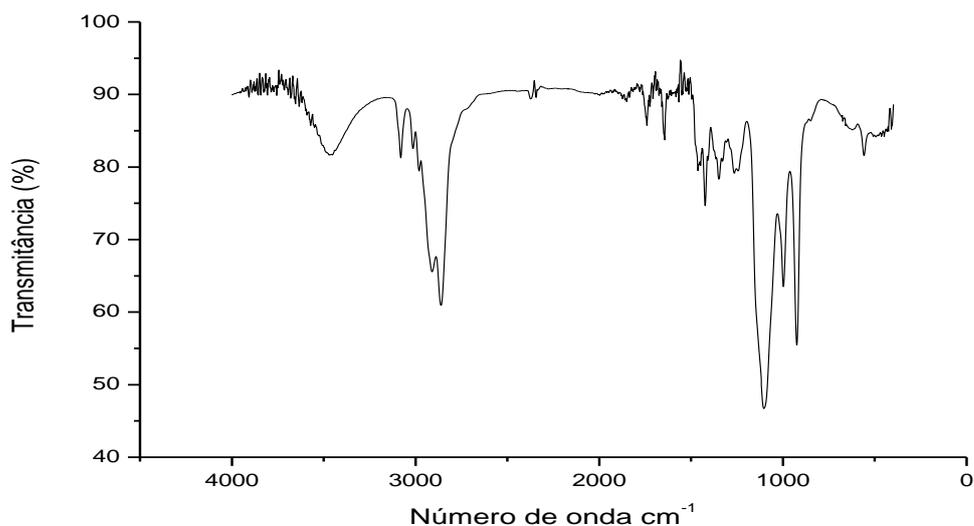


Figura 38: Espectro na região do infravermelho para o produto 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (**15a**), formado na reação alquilação com brometo de alila (**12a**).

Pelas análises de RMN de ^1H , Figura 39 e de RMN de ^{13}C , Figura 40, verificou-se a formação do produto 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2- propanol (**15c**).

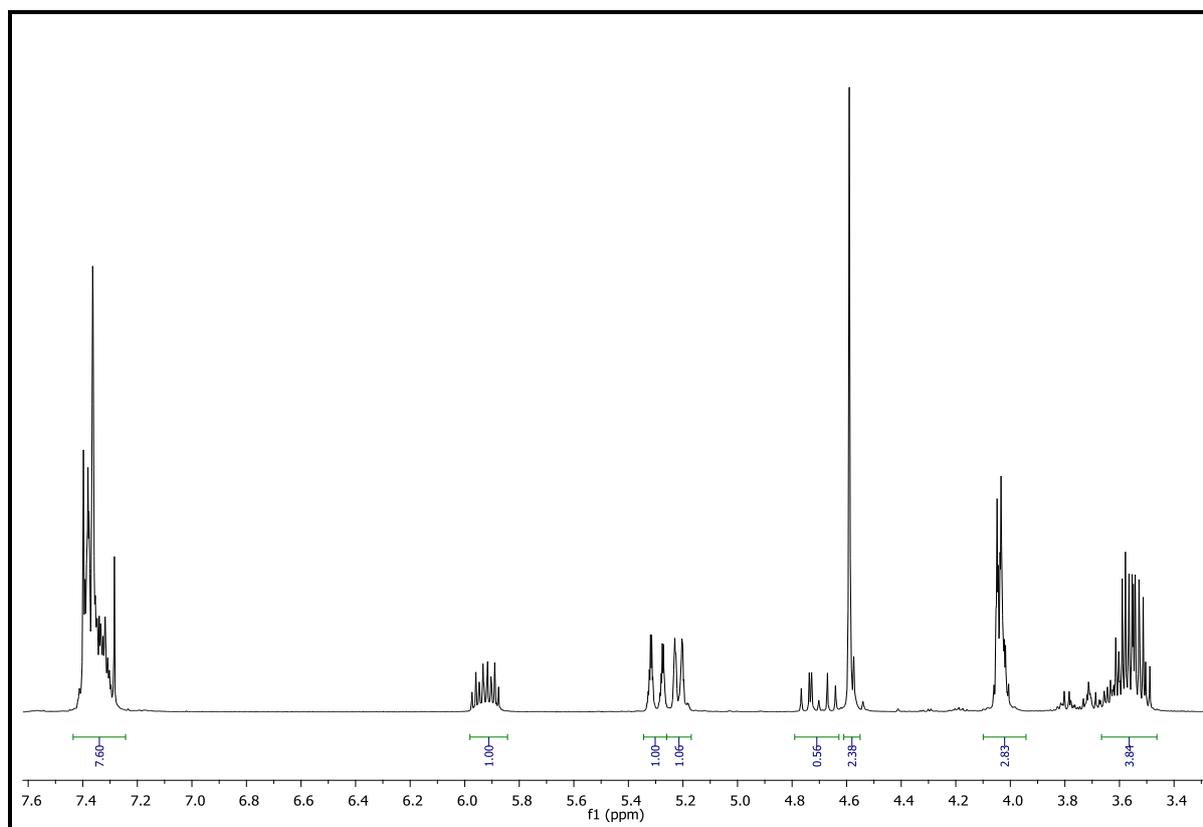


Figura 39: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2- propanol (**15c**), (CDCl_3 , 400 MHz).

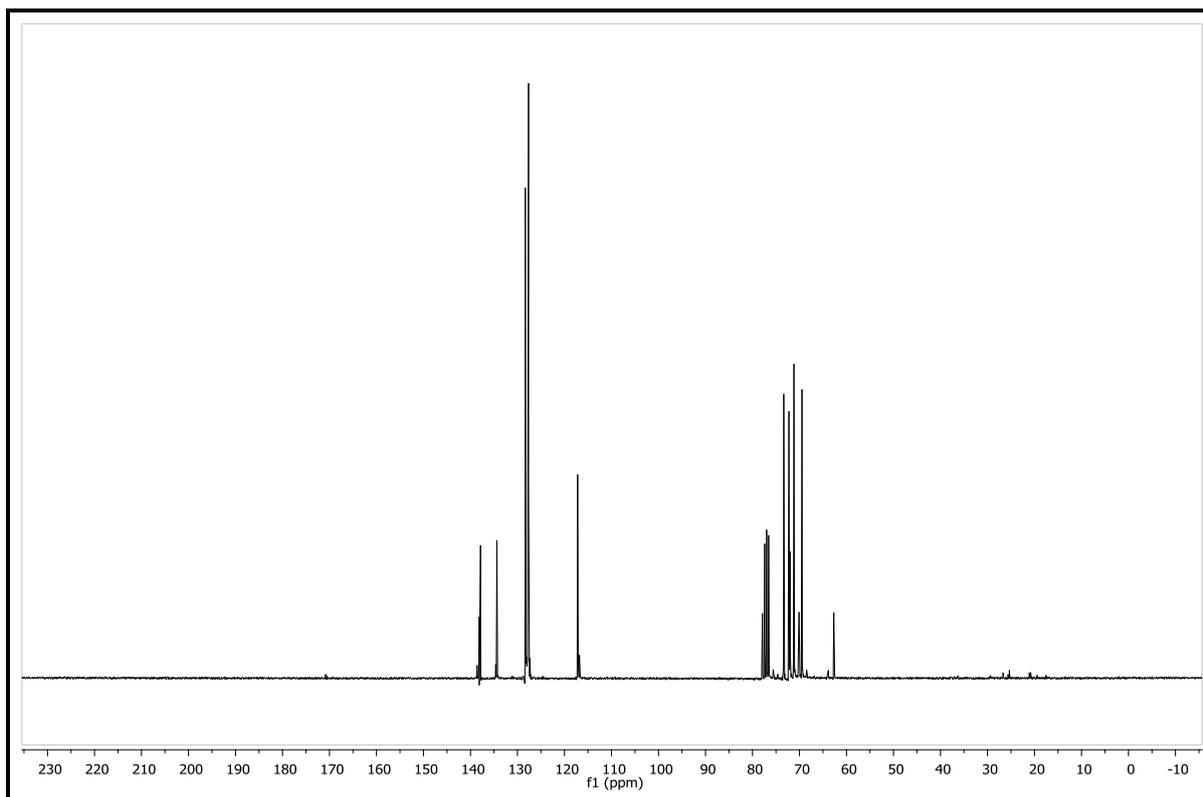


Figura 40: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2- propanol (**15c**), (CDCl_3 , 400 MHz).

Outra forma de comprovar a formação do produto 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2- propanol (**15c**) foi a análise de Espectrometria de Infravermelho, Figura 41, onde observou-se a presença da banda representativa do OH, ou seja, havia uma hidroxila desprotegida em 3500 cm^{-1} menos intensa do que o diol de partida. Outras bandas importantes encontradas foram em 2950 cm^{-1} referente ao C-H sp^2 , 1750 cm^{-1} referente ao C=C de aromático e de alceno e em 1100 cm^{-1} referente a um alquil éter.

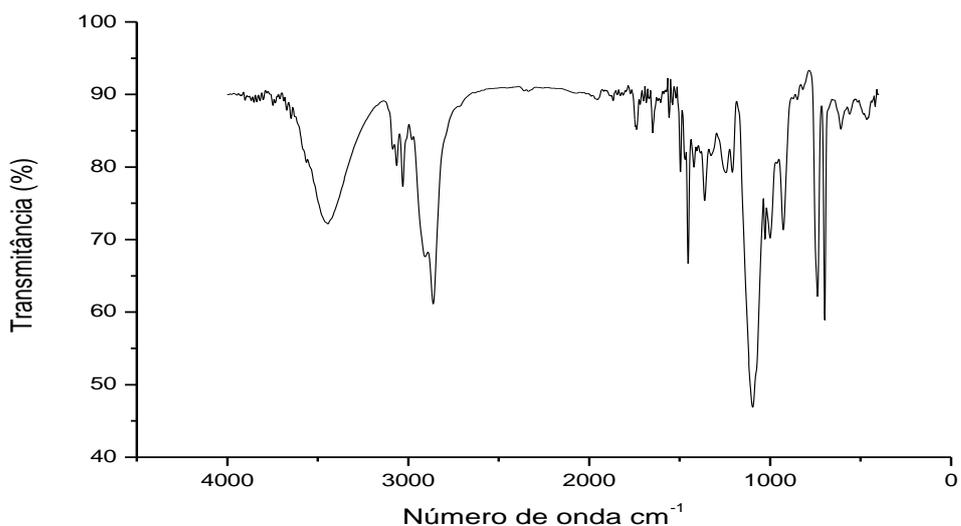


Figura 41: Espectro na região do infravermelho para o produto 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2-propanol (**15c**), formado na reação de alquilação com brometo de benzila (**12c**).

Pelas análises de RMN de ^1H , Figura 42 e de RMN de ^{13}C , Figura 43, verificou-se a formação do produto 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (**15b**).

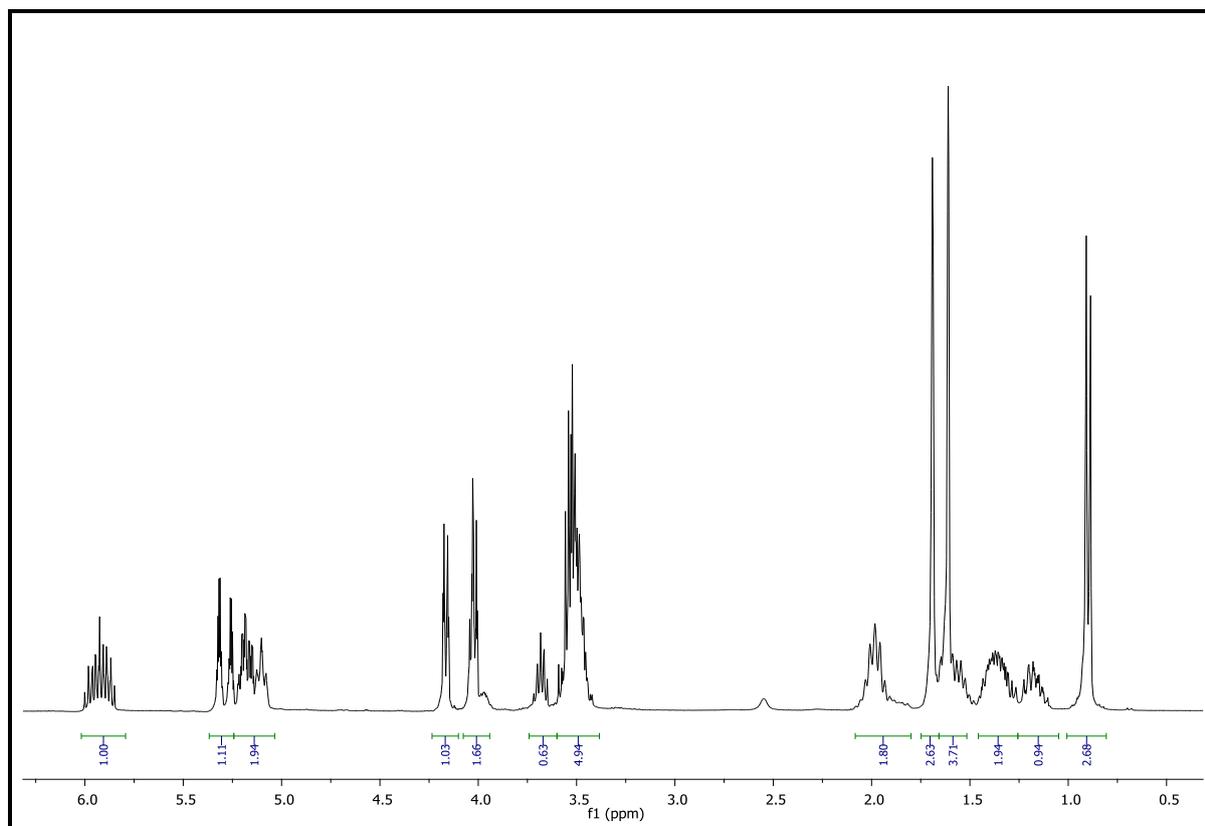


Figura 42: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (**15b**), formado na reação de alquilação com brometo de alila (**12a**), (CDCl_3 , 300 MHz).

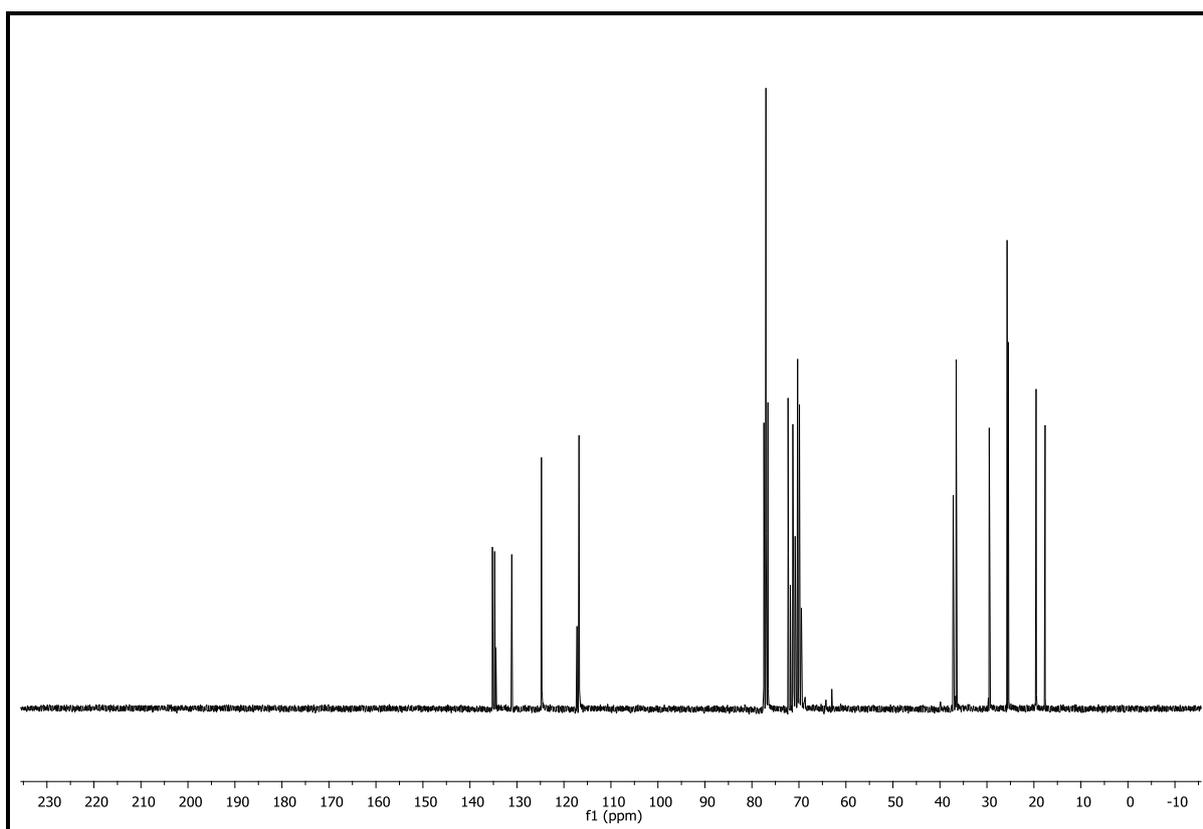


Figura 43: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (**15b**), formado na reação de alquilação com brometo de alila (**12a**), (CDCl_3 , 300 MHz).

Outra forma de comprovar a formação do produto 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (**15b**), foi à análise de Infravermelho, Figura 44, onde observou-se a presença da banda representativa do OH, ou seja, havia uma hidroxila desprotegida em 3500 cm^{-1} menos intensa do que o diol de partida. Outras bandas importantes encontradas foram em 2950 cm^{-1} referente ao C-H sp^2 , 1750 cm^{-1} referente ao C=C de aromático e de alceno e em 1100 cm^{-1} referente a um alquil éter.

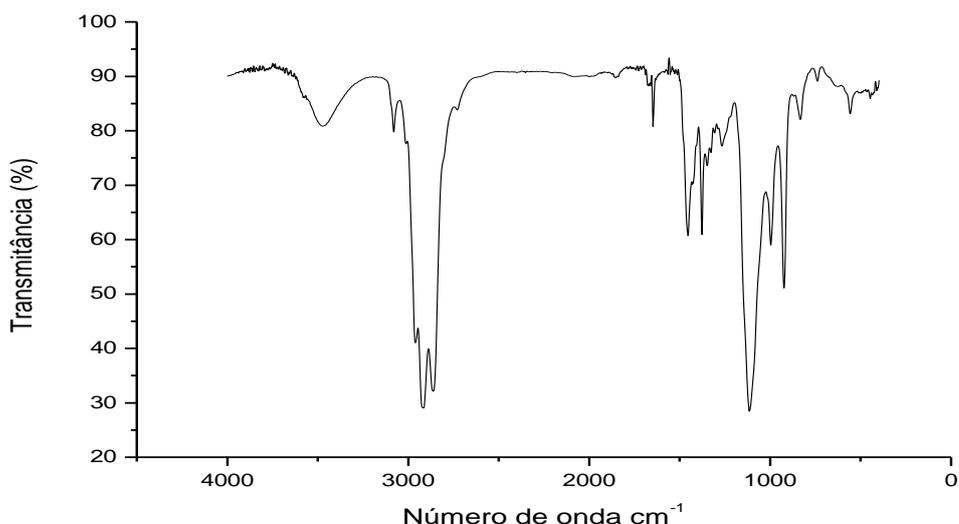


Figura 44: Espectro na região do infravermelho para o produto 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (**15b**), formado na reação de alquilação com brometo de alila (**12a**).

Após o término desta nova rota sintética, que tinha por objetivo a modificação das duas hidroxilas primárias do álcool comercial Solketal, deixando a hidroxila secundária do mesmo livre, uma nova rota sintética foi estudada.

Esta nova rota sintética visava a derivatização da hidroxila secundária livre derivada do produto 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2-propanol (**15c**), formado na reação alquilação com brometo de benzila (**12c**), onde o mesmo pode vir a reagir com o composto (**16**), que é um intermediário obtido de um trabalho de dissertação de mestrado do nosso grupo de pesquisa pra a obtenção de um composto final com propriedades líquido-cristalinas. Desta forma, pode-se concluir este trabalho, pois a funcionalização da molécula, partindo do Solketal, passou a ter novas aplicações.

4.3- SÍNTESE DE MATERIAIS FUNCIONAIS

Após a síntese dos compostos polifuncionais (**15a**), (**15b**) e (**15c**), contendo insaturações ativas, grupo éter e hidroxilas livres (além de um anel aromático no caso do composto **15c**), foi proposta a preparação de moléculas com características líquido-cristalinas, através de sua reação com o composto 5-(4-((10-bromodecil)oxi)fenil)-3-(4-

(deciloxi)fenil)isoxazol (**16**). Esta reação, Esquema 21, permitiria a obtenção de macromoléculas funcionalizadas (**17**), com possibilidades de utilização como monômeros na síntese de polímeros líquido-cristalinos. Assim, partindo do glicerol, se chegaria a um material funcional com novas possibilidades de aplicação. Além disso, os compostos polifuncionais já sintetizados têm mais dois grupos que podem ser modificados para outros fins específicos.

Estabelecidas as reações de alquilação com as hidroxilas primárias, uma segunda reação empregando a hidroxila secundária remanescente torna-se possível. Para que esta etapa da nova rota sintética proposta ocorresse, reagiu-se primeiramente o produto obtido a partir da reação de alquilação com brometo de benzila (**15c**), com o composto (**16**). Esta reação ocorreu na presença do catalisador brometo de tetra butil amônio e de uma solução aquosa de NaOH 50 %, que atuava como solvente. A temperatura empregada foi de 80 °C e o tempo reacional foi de 48 horas.

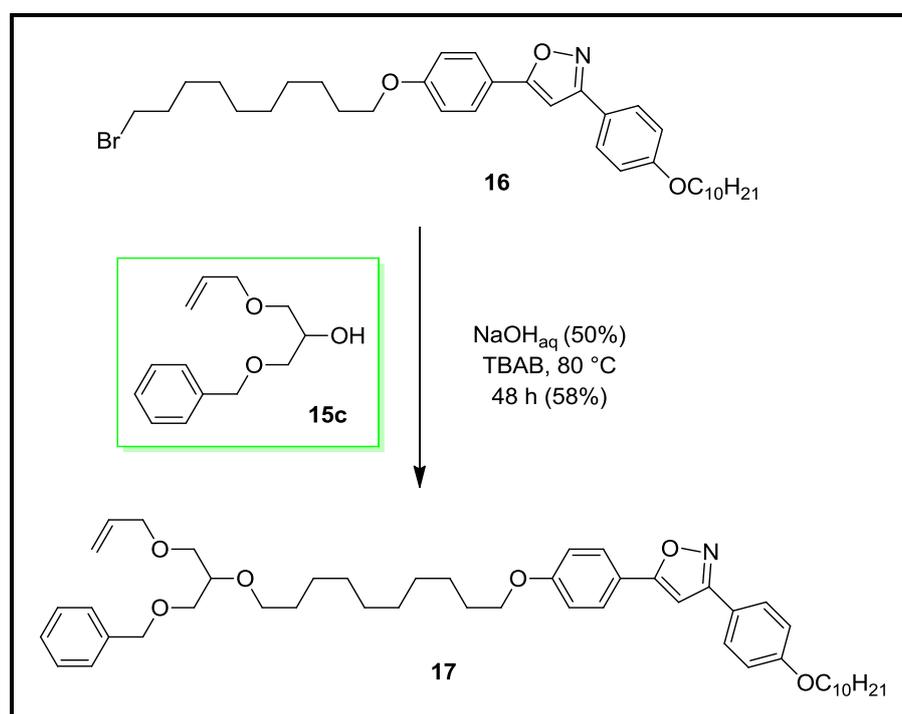
O objetivo desta etapa da rota sintética foi a derivatização do produto 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2-propanol (**15c**), reagindo com o composto 5-(4-((10-bromodecil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (**16**), para a obtenção do polímero 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi)propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (**17**), que apresenta propriedades líquido-cristalinas.

A transformação de derivados do glicerol em materiais funcionais é uma das formas apropriadas da sua utilização como fonte de matéria prima. No Esquema 21, é descrito a síntese do monômero alílico (**15c**) contendo três unidades moleculares distintas: uma unidade polimerizável e duas unidades que podem ser desenhada e sintetizadas com fins específicos. A funcionalização ou a incorporação de unidades que respondam a estímulos externos torna os derivados do composto (**17**) muito interessantes com respeito às potenciais aplicabilidades. A seleção do brometo (**16**) como reagente alquilante visou a transformação de (**15c**) em um monômero com propriedade líquido-cristalina. Nesse sentido, é a exploração das propriedades de cristal líquido do monômero (**17**) que será destacada no contexto de materiais funcionais.

O comportamento térmico observado para o monômero (**17**) estimula a preparação num futuro de novos monômeros com propriedades líquido-cristalinas e alguma outra de interesse, tais como, fotoluminescência, geleificação, ferroelétricas e de óptica não linear. A polimerização de monômeros do tipo (**17**) permite a obtenção de novos polímeros de cadeia lateral em que a cadeia polimérica é construída com base na ligação éter presente no glicerol e não de ésteres derivados do ácido acrílico ou metacrílico.¹¹⁰ Essa diferença de conexão

química da cadeia polimérica com os grupos laterais imprime no material final uma maior estabilidade térmica e fotoquímica. Esses materiais serão objetos de estudos futuros.

A preparação do composto **(17)** foi realizada a partir da reação de alquilação do glicerol alílico dissustituído não simétrico **(15c)** com o correspondente brometo **(16)**.¹¹¹ A reação ocorreu em meio básico na presença do reagente de transferência de fase o brometo de tetrabutilamonio (TBAB). O composto **(17)** é um sólido branco acinzentado purificado a partir de sucessivas recristalizações em etanol seguido da redissolução em diclorometano e posterior filtração sobre celite para remover partículas sólidas (fibras de papel, pó, etc).



Esquema 21: Esquema de síntese do monômero alílico líquido-cristalino 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi) propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (**(17)**).

Estabelecida a síntese do composto **(17)** iniciou-se a investigação das propriedades funcionais desse monômero. A análise do comportamento mesomórfico do composto **(17)** foi feita a partir dos dados de microscopia óptica de luz polarizada (MOL) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC). As temperaturas de transição (°C) foram adquiridas via DSC com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹.

A caracterização das mesofases e as texturas observadas foram obtidas e analisadas utilizando microscópio de luz polarizada. A análise de microscopia foi feita no resfriamento a partir da fase líquida isotrópica. A amostra foi aquecida até o ponto de clareamento, que corresponde à transição da mesofase para a fase líquida. A seguir, iniciou-se o processo de

resfriamento da amostra. Isso se faz necessário para a eliminação completa de qualquer informação estrutural oriunda da mesofase ou da fase cristalina. Dessa forma é possível obter uma textura que está livre das informações ou impressões deixadas pela cristalina ou de mesofases na mesofase de interesse. Na transição da fase cristalina para a mesofase SmC foi considerada a temperatura T_{onset} e na transição SmC foi considerada a temperatura de transição do pico em 95 °C. A Figura 45, apresenta o termograma do monômero alílico (17) com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

O composto (17) no aquecimento apresenta as seguintes transições de fase: Cristal → SmC → I. No resfriamento são observados as mesmas transições em ordem reversa I → SmC → Cristal. Em 72,0 °C a amostra entra na mesofase SmC e, em 95,0°C é a temperatura de transição da mesofase SmC para a fase isotrópica (líquida). No resfriamento, a mesofase SmC reaparece em 94 °C e cristaliza a 68 °C. As entalpias de transição calculadas para as transições Cristal → SmC e SmC → I correspondem aos valores de 8,7 kcal.mol⁻¹ e 0,40 kcal.mol⁻¹, respectivamente. Os valores obtidos estão de acordo com a natureza da transição, Figura 45. A transição da fase cristalina para a fase esméctica C apresenta uma entalpia muito elevada enquanto que a transição da mesofase SmC para a fase isotrópica tem um valor muito abaixo em virtude das diferenças dos graus de ordem das diferentes fases em análise.

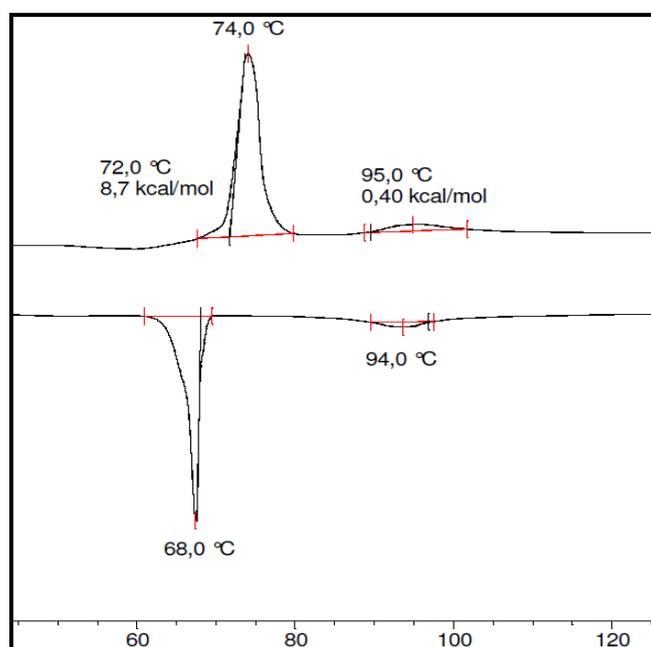


Figura 45: Termograma do monômero alílico (17) a 10 °C.min⁻¹. T_{onset} foi a temperatura considerada na transição cristal → SmC.

A Figura 46 mostra uma seqüência de microfotografias obtidas de uma amostra do composto **17** no ciclo de resfriamento. A amostra está confinada entre duas lâminas de vidro e a linha mais escura vertical é a borda da amostra. Na Figura (a) é observada a formação das esferulitas da fase cristalina, enquanto que em (b), (c) e (d) a mesofase SmC é observada com a textura Schlieren. A variação da cor de nas microfotografias na mesofase SmC é uma consequência do arranjo molecular inclinado das moléculas na forma de bastão. Ao entrar na mesofase SmC a partir do estado isotrópico as moléculas se organizam em camadas com uma inclinação molecular que aumenta com a diminuição da temperatura. A inclinação em geral atinge valores máximos próximos a 25 °C. À medida que a temperatura diminui a inclinação molecular aumenta e em consequência a amostra torna-se mais birrefringente, mais colorida. A coloração muda de cinza (b, 90 °C) para amarelado em (b, 75 °C).

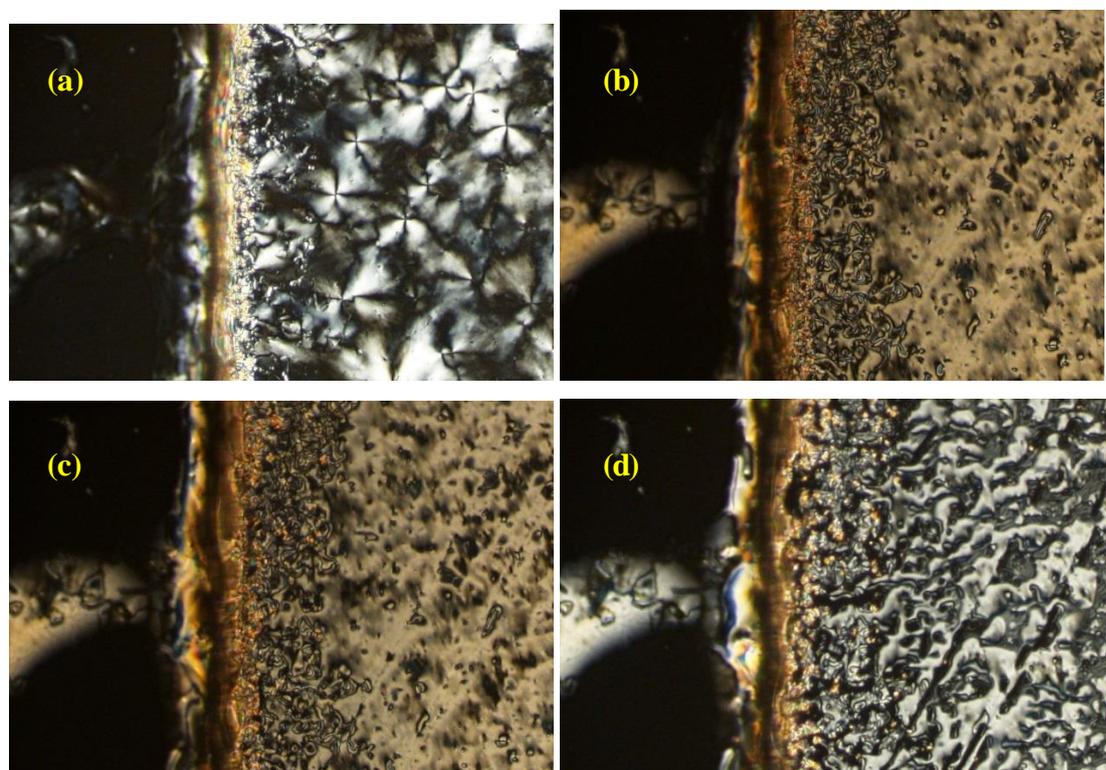


Figura 46: Sequência de fotografias da fase cristalina a 65 °C (a) e da mesofase SmC a 75 °C (b), 82 °C (c) e 90 °C (d).

Para o composto (**17**), ao final da mesma após purificação, o produto ainda apresentava a presença de material de partida. Os espectros de RMN de ^1H e de RMN de ^{13}C do composto (**17**) são apresentados nas Figuras 47 e 48. A formação do produto é observada pela presença do sinal referente ao anel isoxazol em 6,64 ppm (singlete) e a ausência do

triplete em 3,41 ppm, atribuído ao composto **(16)**. A presença do grupo alila é comprovada pelos multipletos em 5,90 (1H), 5,25 (1H) e 5,17 ppm (1H), enquanto o singlete em 4,56 ppm (2H) indicam a presença dos hidrogênios do grupo benzila. Os sinais destacados em 4,70 e 5,00 foram atribuídos à presença do composto **(15c)**, mostrando que a etapa de purificação precisa ser melhorada.

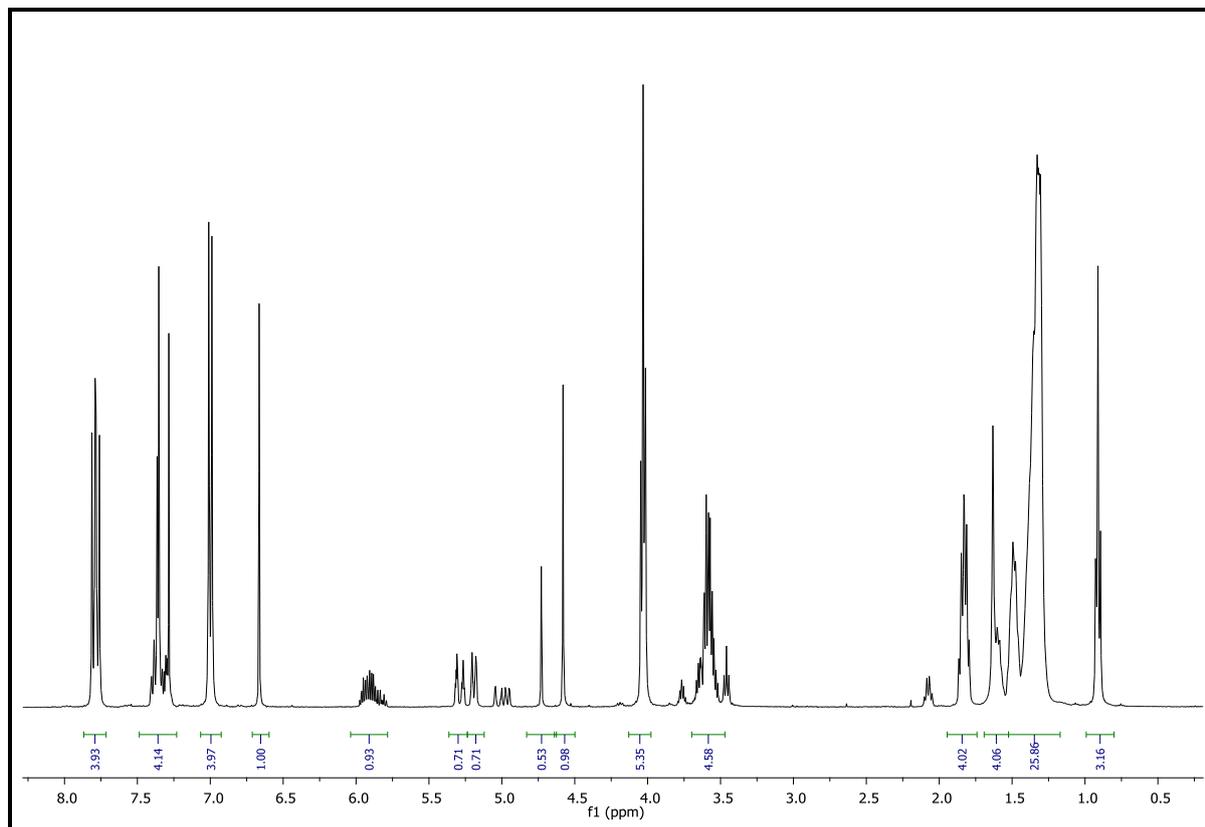


Figura 47: Expansão do espectro de RMN de ^1H representativo do produto 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi)propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol **(17)**, (CDCl_3 , 300 MHz).

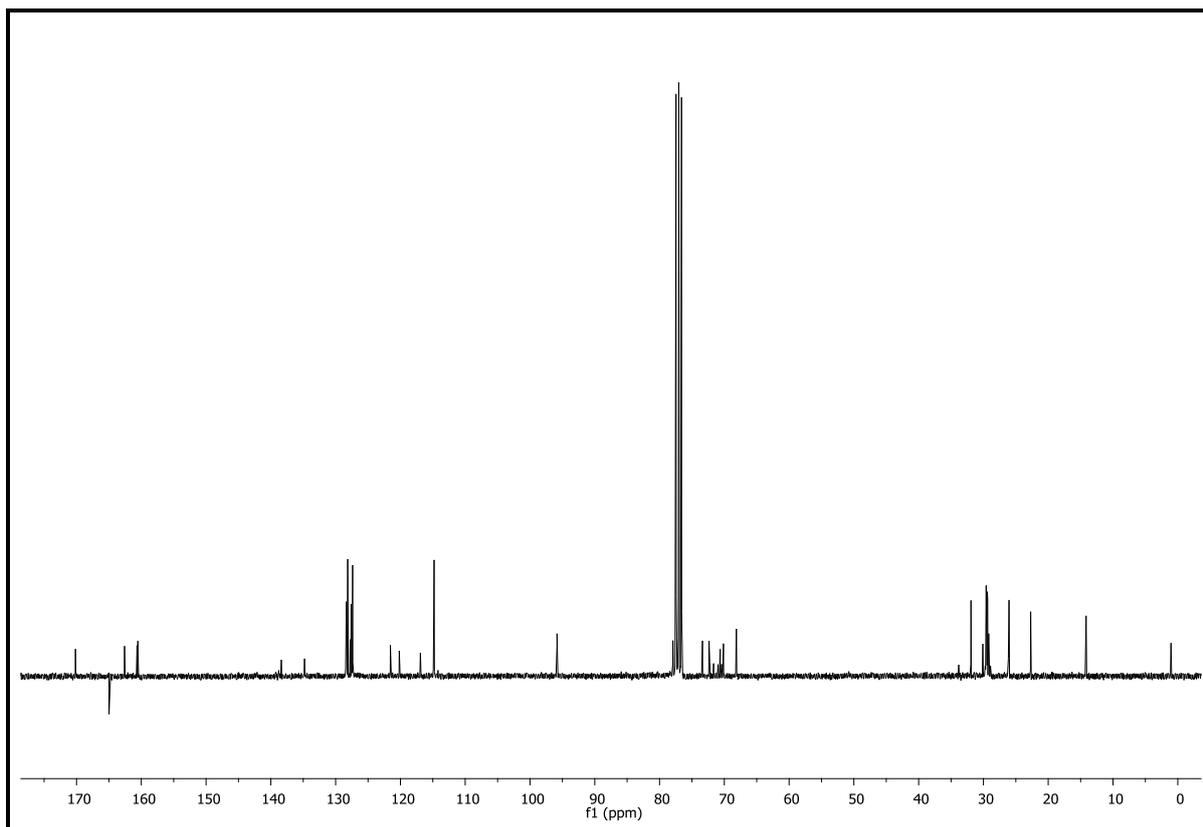


Figura 48: Expansão do espectro de RMN de ^{13}C representativo do produto 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi)propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol **(17)**, (CDCl_3 , 300 MHz).

5- CONCLUSÃO

A reação de condensação catalisada por ácidos do glicerol (**1**) com aldeídos (**2a-f**) e cetonas (**2a-h**) formou os respectivos compostos cíclicos isoméricos 1,3-dioxolanos (**4**) e 1,3-dioxanos (**5**). Foram testados catalisadores homogêneos (ácido sulfúrico (**3a**) e ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**)) e ácidos heterogêneos (alumina (**3f-j**), zeólitas (**3d-e**), carvão ativo (**3c**) e sílica (**3j**)) em dois regimes de aquecimento – convencional (AC) e irradiação via micro-ondas (MO) onde se visava a predominância de um dos anéis formados de 5 e de 6 átomos.

Em relação aos catalisadores utilizados na reação de acetalização com aldeídos aromáticos e alifáticos, independente do regime de aquecimento, não houveram diferenças significativas em relação a predominância de um dos anéis formados. Assim, a reação de cetalização com cetonas alifáticas foi testada, onde ocorreu desta forma, a predominância do anel de 5 átomos, atingindo desta forma o objetivo da predominância de um dos anéis formados.

Para dar seguimento a rota sintética, tornava-se necessária a abertura do anel dioxolano (**9**), derivado da reação de cetalização, ou ainda o composto comercial Solketal (**11**), para que ocorresse através da reação de alquilação (**13a-b**) e (**15a-c**) e hidrólise (**14a-b**), a modificação das hidroxilas primárias do Solketal, deixando a hidroxila secundária livre, podendo esta ser funcionalizada em reações subsequentes.

Um mecanismo foi proposto para a catálise heterogênea com base no modo de complexação do hemicetal. Intermediários importantes do glicerol foram sintetizados com potencial aplicativo na área de materiais funcionais (**15c-16**). Um deles foi transformado em um monômero líquido-cristalino com mesofase sméctica C (SmC) (**17**). Os resultados preliminares demonstraram que o glicerol funcionalizado é um modo alternativo de acesso a materiais funcionais que serão explorados em trabalhos futuros na área de polímeros quirais e de cristais líquidos.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi atingido, onde uma nova gama de materiais poliméricos foram sintetizados, dando desta forma, uma nova aplicação para todo o glicerol remanescente da síntese do biodiesel.

6- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1- MATERIAIS

Os reagentes utilizados foram: Glicerol (Neon), DL-1,2-Isopropilideno glicerol (Aldrich), benzaldeído (Vetec), 4-metil-benzaldeído (Aldrich), 4-bromo-benzaldeído (Aldrich), 2-heptanona (Merck), 2-pentanona (Acros), 5-nonanona (Acros), propanona (Acros), octanal (Merck), nonanal (Merck), decanal (Merck), ácido sulfúrico (Synth), ácido p-tolueno sulfônico (Merck), carvão ativo (Aldrich), Zeólita 0,3 nm (Merck), Zeólita 0,4nm (Merck), Brometo de alila (Merck), Brometo de benzila (Merck), Brometo de citronela (Merck), *N,N*-Diciclohexilcarbodiimida (DCC) (Aldrich), 4-Dimetilaminopiridina (DMAP) (Aldrich), EDCI (Aldrich), Brometo de tetra butil amônio (Merck), 4-n-heptiloxibenzóico, 4-n-octiloxibenzóico. Estes reagentes foram utilizados sem que ocorresse a purificação dos mesmos. Também foram utilizados sólidos ácidos como catalizadores em potencial. Destes a alumina sulfatada, Al_2SO_3 foi preparada pela impregnação de óxidos metálicos e o SiO_2-OSO_3H foi material de doação do laboratório de ensino da UFRGS.

6.2- PREPARAÇÃO DO CATALISADOR PARA A REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO

Preparação do suporte: A alumina sulfatada foi preparada pela impregnação de 1 g de Al_2O_3 (Vetec) com 20 mL de H_2SO_4 (Synth) ou HNO_3 (Synth) ou HCl (Synth) com concentração 0,8M. Depois da agitação mecânica de 30 minutos, a mesma foi filtrada e, em seguida, foi seca a 120 °C por 12 horas. Seguindo o procedimento, a mesma foi calcinada a 550 °C por 3 horas. O procedimento é utilizado similarmente por Tien-syh e colaboradores.¹¹² A caracterização ocorreu pelo método BET com área superficial obtida de 1 mg^{-1} e tamanho do poro obtido de 0,003 Å.

6.3- REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO

As reações de acetalização foram testadas com aquecimento convencional e com aquecimento por irradiação de micro-ondas.

Para as reações que ocorreram na presença de aldeídos aromáticos, a relação em massa- glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3}). Desta forma reagiu-se 1g de

glicerol para $1,03 \cdot 10^{-2}$ mol de benzaldeído, $1,08 \cdot 10^{-3}$ mol de 4-metil benzaldeído e $9,2 \cdot 10^{-2}$ mol de 4-bromo-benzaldeído. Estas reações ocorreram na presença dos catalisadores ácido sulfúrico (**3a**), ácido *p*-tolueno sulfônico (**3b**), carvão ativo (**3c**), zeólita 0,3 nm (**3d**), zeólita 0,4 nm (**3e**), sílica sulfatada (**3f**) (10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3}), alumina sulfatada (**3h**), alumina nitrada (**3i**) e alumina clorada (**3j**) (10^{-2}). Para cada conjunto variou-se as condições reacionais, dependendo do tipo de aquecimento empregado.

Para as reações que ocorreram na presença de aldeídos alifáticos, a relação em massa-glicerol: aldeído: catalisador (1: 1,1: 10^{-2}). Desta forma reagiu-se 1g de glicerol para $8,5 \cdot 10^{-3}$ mol de octanal, $7,7 \cdot 10^{-3}$ mol de nonanal e $7,05 \cdot 10^{-3}$ mol de decanal. Estas reações ocorreram na presença dos catalisadores ácido *p*-tolueno-sulfônico (**3b**), sílica sulfatada (**3f**) e alumina sulfatada (**3h**) (10^{-2}). Para cada conjunto variou-se o tempo reacional.

Para a reação de acetalização via aquecimento convencional, independente do aldeído empregado, as condições reacionais empregadas foram temperatura de 130 °C, tempo reacional de 4 horas e 6 horas, quantidade em massa do catalisador de 10^{-2} , aquecimento e agitação. O solvente tolueno foi empregado na reação, visando à formação da mistura azeotrópica tolueno-água, para a remoção de água durante a destilação favorecendo o deslocamento do equilíbrio para a formação do produto. Adaptou-se ao balão um dispositivo Dean-Stark e um condensador de refluxo.

Já para as reações por aquecimento por irradiação de micro-ondas, onde foram testadas apenas as reações que utilizaram aldeídos aromáticos, o equipamento utilizado foi o DISCOVER CEM e as condições reacionais foram temperatura de 168 °C, tempo reacional de 1, 4, 8 e 16 minutos, quantidade em massa do catalisador de 1: 10, 1: 100 e 1: 1000, pressão de 60 Pa, potência de 250 w e sistema aberto.

Em ambos os tipos de aquecimento, ao final da reação, a mesma foi diluída em acetato de etila, lavada com solução saturada de cloreto de sódio e solução saturada de carbonato de sódio. Para remover a água remanescente, a reação foi seca com carbonato de sódio, filtrada e concentrada no rota evaporador, para posterior análise.

6.4- REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO

As reações de cetalização foram testadas com cetonas alifáticas e aromáticas, sendo que para ambas, o aquecimento empregado foi o convencional.

Para as reações que ocorreram na presença de cetonas alifáticas, a relação em massa-glicerol: cetona: catalisador foi de (1: 1,1: 10^{-3}). Desta forma reagiu-se 1g de glicerol para

1,27. 10⁻² mol de 3-pentanona (**6a**), 9,60. 10⁻³ mol de 2-heptanona (**6b**), 7,73. 10⁻³ mol de 5-nonanona (**6c**) e 1,89. 10⁻² mol de propanona (**6d**). Estas reações ocorreram na presença do catalisador ácido sílica sulfatada (**3f**) (10⁻²).

As condições reacionais empregadas foram temperatura de 130 °C, tempo reacional de 8 horas para cetonas alifáticas e de 2 horas e 6 horas para cetonas aromáticas, quantidade em massa do catalisador de (10⁻²), aquecimento e agitação. O solvente tolueno foi empregado na reação, visando à formação da mistura azeotrópica tolueno-água, para a remoção de água durante a destilação favorecendo o deslocamento do equilíbrio para a formação do produto. Adaptou-se ao balão um dispositivo Dean-Stark e um condensador de refluxo.

Ao final da reação, a mesma foi diluída em acetato de etila, lavada com solução saturada de cloreto de sódio e solução saturada de carbonato de sódio. Para remover a água remanescente, a reação foi seca com carbonato de sódio, filtrada e concentrada no rota evaporador, para posterior análise.

6.5- REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

As reações de esterificação foram testadas com aquecimento convencional, onde se reagiu o álcool resultante da reação de cetalização (1,2.10⁻² mol), glicerol (**1**) (2,4.10⁻³ mol) com ácido carboxílico de cadeia longa (**8a-b**) (1,0.10⁻² mol), na presença de DCC (**3l**) (1,1.10⁻² mol), DMAP (**3m**) (1,0.10⁻³ mol) e THF como solvente. O tempo reacional foi de 72 horas com refluxo.

Esta mesma reação foi testada também com aquecimento convencional, onde reagiu-se o álcool Solketal (**11**) (2,4.10⁻³ mol) ou glicerol (**1**) (2,4.10⁻³ mol) com ácido carboxílico de cadeia longa (**8a-b**) (1,0.10⁻² mol), na presença de EDCI (**3n**) (2,2.10⁻³ mol), DMAP (**3m**) (2,0.10⁻⁴ mol) e diclorometano como solvente. O tempo reacional foi de 72 horas com refluxo.

Para que estas reações ocorressem, foram testadas três cadeias de diferentes tamanhos de ácidos carboxílicos. Estas foram: 4-*n*-heptiloxibenzóico (**8a**) (2,0.10⁻³ mol) e 4-*n*-octiloxibenzóico (**8b**) (2,0.10⁻³ mol). Após o término das 72 horas de tempo reacional, as mesmas foram extraídas, filtrando-as em CELITE®, lavando com diclorometano. Foram concentradas com o auxílio do rota evaporador.

Ao final da reação, verificou-se ao final a formação de um produto caracterizado com um sólido branco, onde o mesmo foi recristalizado em hexano e o seu ponto de fusão foi realizado com o auxílio de um Microscópio de Luz Polarizada, obtendo-se um ponto de fusão entre 163-200 °C, ou seja, havia impurezas, também comprovadas com o auxílio do RMN de

¹H. Em relação ao líquido transparente resultante da recristalização com hexano, o mesmo também foi submetido à RMN de ¹H, onde foi verificado o aparecimento do produto desejado, no entanto, o mesmo apresentava impurezas. Desta forma, o mesmo foi submetido à purificação com o auxílio de uma coluna cromatográfica e sílica Flash, utilizando acetato de etila e hexano, a fim de purificar o produto.

6.6- REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO DO SOLKETAL.

A reação de alquilação foi testada com aquecimento convencional. Neste grupo de reações reagiu-se o Solketal (**11**) ($1,0 \cdot 10^{-1}$ mol) com brometo de alila (**12a**) ($5,0 \cdot 10^{-2}$ mol) ou brometo de citronela (**12b**) ($5,0 \cdot 10^{-2}$ mol), na presença do catalisador brometo de tetra butil amônio (**3o**) ($2,0 \cdot 10^{-2}$ mol).

As condições reacionais empregadas foram temperatura de 80 °C, tempo reacional de 48 horas, refluxo e agitação. O solvente empregado foi uma solução saturada 50 % de hidróxido de sódio.

Ao final da reação, a mesma foi diluída em acetato de etila, lavada com solução saturada de hidróxido de sódio 5M e água destilada. Para remover a água remanescente, a reação foi seca com carbonato de sódio, filtrada e concentrada no rota evaporador, para posterior análise.

6.7- REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ANEL DIOXOLANO

A reação de hidrólise foi testada com aquecimento convencional, onde reagiu-se o produto obtido na reação de alquilação, 3-(aliloxi) propano-1,2-diol, com uma solução de ácido acético glacial 80 %.

As condições reacionais empregadas foram tempo de 3 horas, sendo que por 1h 30 min, a reação ocorreu a temperatura ambiente, seguindo do aumento da temperatura à 40 °C até o término da reação com refluxo e agitação.

Ao final da reação a mesma foi concentrada no rota evaporador, para posterior análise.

6.8- REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO DO DIOL

A reação de alquilação foi testada com aquecimento convencional. Neste grupo de reações reagiu-se o produto obtido na reação de hidrólise com brometo de alila (**12a**) (2,57.

10^{-2} mol), brometo de citronela (**12b**) ($2,57 \cdot 10^{-2}$ mol), ou brometo de benzila (**12c**) ($2,57 \cdot 10^{-2}$ mol), na presença do catalisador brometo de tetra butil amônio (**3o**).

As condições reacionais empregadas foram temperatura de 80 °C, tempo reacional de 48 horas, refluxo e agitação. O solvente empregado foi uma solução saturada 50 % de hidróxido de sódio.

Ao final da reação, a mesma foi diluída em acetato de etila, lavada com solução saturada de hidróxido de sódio 5M e água destilada. Para remover a água remanescente, a reação foi seca com carbonato de sódio, filtrada e concentrada no rota evaporador, para posterior análise.

6.9- SÍNTESE DE MONÔMEROS LÍQUIDO-CRISTALINO A PARTIR DOS COMPOSTOS POLIFUNCIONAIS

A reação de alquilação com o monômero foi testada com aquecimento convencional, onde reagiu-se o composto (**15c**) ($1 \cdot 10^{-3}$ mol) com o monômero (**16**) ($2 \cdot 10^{-4}$ mol) na presença do catalisador brometo de tetrabutilamônio ($2 \cdot 10^{-4}$ mol).

As condições reacionais empregadas foram temperatura de 80 °C, tempo reacional de 72 horas, refluxo e agitação. O solvente empregado foi uma solução saturada 50 % de hidróxido de sódio (3,3 mL).

Após o procedimento reacional, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e extraída com diclorometano. A fase orgânica foi lavada três vezes com água destilada, seca com sulfato de sódio anidro e concentrada. O sólido obtido foi solubilizado em diclorometano e a essa solução foi gotejada em metanol até ficar turvo, então o produto foi filtrado levando a obtenção do produto final.

6.10- MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE PUREZA

As reações foram acompanhadas por análise cromatográfica em camada delgada (CCD) com indicador UV, e a revelação foi realizada em câmara com luz ultravioleta.

A determinação da pureza dos produtos formados e a confirmação das respectivas estruturas foram realizadas por ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C obtidos no espectrômetro modelo Varian Inova 300 (75) MHz e Bruker 400 (100) MHz usando CDCl_3 como solvente TMS (tetrametilsilano) como padrão interno a temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos são dados em ppm. As constantes de acoplamento J [Hz] foram

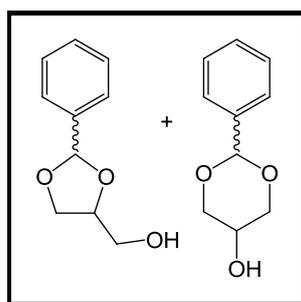
medidas diretamente dos espectros e o padrão dos sinais foram designados como s (singleto), d (dubleto), t (tripleto), q (quarteto), dd (duplo dubleto), m (multiplete) e br (sinal largo). Espectros de Infravermelho (FTIR/ATR) foram obtidos do espectrômetro Varian FT-IR-640 em filme de THF ou diclorometano ou pastilhas de KBr. Espectros de massas de baixa resolução foram obtidos do espectrômetro de massa Shimadzu GC-MS-QP5050 interfaciado com cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A equipado com coluna capilar DB-17 MS.

As transições térmicas foram determinadas com o auxílio de um microscópio de luz polarizada Olympus BX-43 acoplado a uma placa de aquecimento FPHT82, controlador Mettler Toledo FP-90 e também utilizando um calorímetro de varredura diferencial (DSC Q-020-TA Instruments), em intervalos de aquecimento e de resfriamento de 20 °C/min.

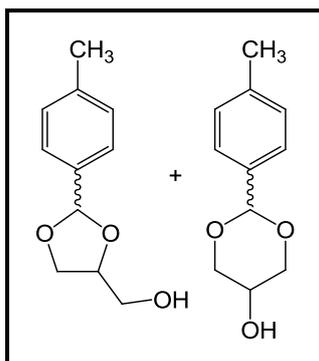
As análises de rotação óptica para o composto quiral foram desenvolvidas empregando um polarímetro P-2000 JASCO.

6.11- ANÁLISES DE RMN DE ^1H , RMN DE ^{13}C , CG/EM E INFRAVERMELHO.

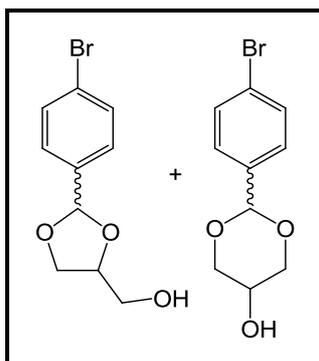
(*cis*, *trans*)-(2-fenil-1,3-dioxolan-4-il)metanol e (*cis*, *trans*)-2-fenil-1,3-dioxan-5-ol. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 10,06 (s, CHO); 8,20 – 7,00 (m, Ar); 5,95 (s, 1H, CH *cis*-1,3-dioxolano); 5,81 (s, 1H, CH *trans*-1,3-dioxolano); 5,54 (s, 1H, CH *cis*-1,3-dioxano); 5,39 (s, 1H, CH *trans*-1,3-dioxano); 4,50 – 3,50 (m, CH_2 , CH, OH).



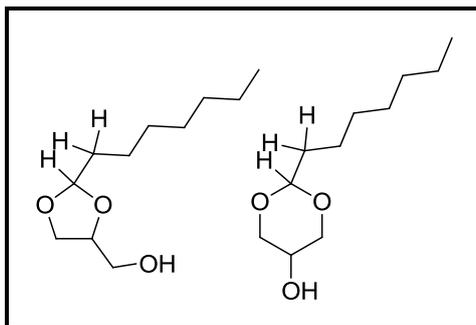
(*cis*, *trans*)-2-[(4-metilfenil)-1,3-dioxolan-4-il]metanol e (*cis*, *trans*)-2-(4-metil fenil)-1,3-dioxan-5-ol. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 9,98 (s, CHO); 8,20 – 7,00 (m, Ar); 5,96 (s, 1H, CH *cis*-1,3-dioxolano); 5,82 (s, 1H, CH *trans*-1,3-dioxolano); 5,54 (s, 1H, CH *cis*-1,3-dioxano); 5,42 (s, 1H, CH *trans*-1,3-dioxano); 4,50 – 3,50 (m, CH_2 , CH, OH), 2,50 – 2,30 (CH_3).



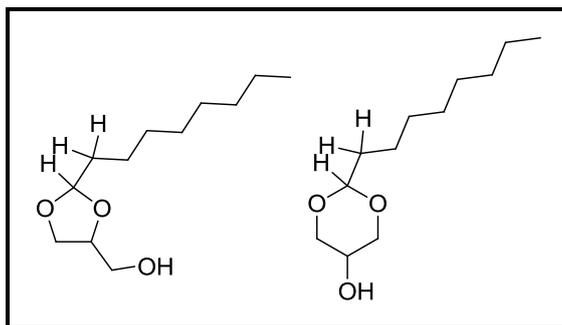
(*cis*, *trans*)-2-[(4-bromofenil)-1,3-dioxolan-4-íl]metanol e (*cis*, *trans*)-2-(4-bromo fenil)-1,3-dioxan-5-ol. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 10,00 (s, CHO); 8,20 – 7,00 (m, Ar); 5,94 (s, 1H, CH *cis*-1,3-dioxolano); 5,80 (s, 1H, CH *trans*-1,3-dioxolano); 5,53 (s, 1H, CH *cis*-1,3-dioxano); 5,40 (s, 1H, CH *trans*-1,3-dioxano); 4,50 – 3,50 (m, CH_2 , CH, OH).



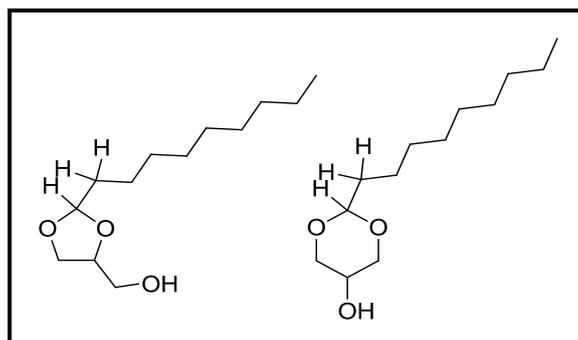
(*cis*, *trans*)-[2-(heptil)-1,3-dioxolan]-4-íl]metanol e (*cis*, *trans*)-2-heptil-1,3-dioxan-5-ol. A descrição do espectro de próton refere-se à mistura de quatro isômeros dos acetais 1,3-dioxolano e 1,3-dioxano. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 5,01 (t, 1H, $J = 4,9$ Hz, CH *trans*-1,3-dioxolano); 4,90 (t, 1H, $J = 4,8$ Hz, CH *cis*-1,3-dioxolano); 4,55 (t, 1H, $J = 5,2$ Hz, CH *cis*-1,3-dioxano); 4,40 (t, 1H, $J = 5,2$ Hz, CH *trans*-1,3-dioxano); 2,50 (m, 1H, OH); 1,65 (m, 2H, CH_2); 1,30 (m, 10H, CH_2); 0,88 (m, 3H, CH_3). *os demais sinais não foram atribuídos em virtude da sua multiplicidade.



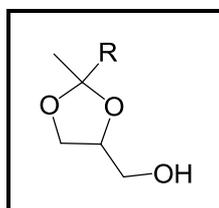
(*cis*, *trans*)-[2-(octil)-1,3-dioxolan]-4-il]metanol e (*cis*, *trans*)-2-octil-1,3-dioxan-5-ol. A descrição do espectro de próton refere-se à mistura de quatro isômeros dos acetais 1,3-dioxolano e 1,3-dioxano. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,01 (t, 1H, *J* = 4,9 Hz, CH *trans*-1,3-dioxolano); 4,90 (t, 1H, *J* = 4,8 Hz, CH *cis*-1,3-dioxolano); 4,55 (t, 1H, *J* = 5,2 Hz, CH *cis*-1,3-dioxano); 4,40 (t, 1H, *J* = 5,2 Hz, CH *trans*-1,3-dioxano); 2,50 (m, 1H, OH); 1,65 (m, 2H, CH₂); 1,30 (m, 12H, CH₂); 0,88 (m, 3H, CH₃). *os demais sinais não foram atribuídos em virtude da sua multiplicidade.



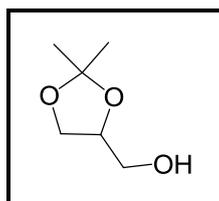
(*cis*, *trans*)-[2-(nonil)-1,3-dioxolan]-4-il]metanol e (*cis*, *trans*)-2-nonil-1,3-dioxan-5-ol. A descrição do espectro de próton para o composto 366 refere-se à mistura de quatro isômeros dos acetais 1,3-dioxolano e 1,3-dioxano. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,01 (t, 1H, *J* = 4,9 Hz, CH, *trans*-1,3-dioxolano); 4,90 (t, 1H, *J* = 4,8 Hz, CH, *cis*-1,3-dioxolano); 4,55 (t, 1H, *J* = 5,2 Hz, CH, *cis*-1,3-dioxano); 4,40 (t, 1H, *J* = 5,2 Hz, CH, *trans*-1,3-dioxano); 2,50 (m, 1H, OH); 1,65 (m, 2H, CH₂); 1,30 (m, 14H, CH₂); 0,88 (m, 3H, CH₃). *os demais sinais não foram atribuídos em virtude da sua multiplicidade.



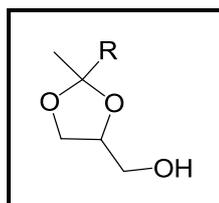
(*cis*, *trans*)-[(2-metil-2-pentil-1,3-dioxolan)-4-il]metanol. Atribuição dos sinais para a mistura dos isômeros *cis* e *trans* do 1,3-dioxolano. Dessa forma, os sinais no espectro de ^{13}C estão agrupados aos pares para os átomos dos respectivos isômeros. RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3): δ 4,25 (m, 1H, CH); 4,10 (m, 1H, CH); 3,75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3,60 (m, 1H, CH-O); 2,20 (s, 1H, OH); 1,40 (m, 7H, 2CH_2 e CH_3); 0,90 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,9$). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 111,2 (C2); 110,9 (C2); 76,5 (C4); 75,8 (C4); 65,8 (C5); 65,7 (C5); 63,0 (CH_2OH); 62,8 (CH_2OH); 39,7 (CH_3C); 38,8 (CH_3C); 32,0 (CH_2); 31,9 (CH_2); 24,6 (CH_2); 23,9 (CH_2)*; 23,6 (CH_2); 23,4 (CH_2)*; 22,6 (CH_2)*; 22,5 (CH_2); 14,0 (CH_3). *São atribuídos aos átomos de carbono de cetona em excesso, de acordo com o espectro original da 2-heptanona.



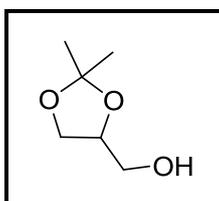
(2,2-dietyl-1,3-dioxolan-4-il)metanol. Atribuição dos sinais para o isômero 1,3-dioxolano. Os átomos de carbono dos grupos etilas são diastereotópicos – os sinais duplicam no espectro de ^{13}C . Exceto para a metila que está muito afastada. Desta forma, os sinais no espectro de ^{13}C estão agrupados aos pares para os átomos diastereotópicos. RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3): δ 4,20 (m, 1H, CH); 4,01 (dd, 1H, CHO , $J = 6,3$ Hz, $J = 8,1$ Hz); 3,70 (m, 2H, CH-O , CHOH); 3,58 (dd, 1H, CH-OH , $J = 5,4$ Hz, $J = 11,7$ Hz); 2,20 (br, 1H, OH); 1,60 (2q, 4H, 2CH_2); 0,90 (m, 6H, 2CH_3). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 113,2 (C2); 76,3 (C5); 66,1 (C4); 62,9 (CH_2OH); 29,4 (CH_2); 29,1 (CH_2); 8,1 (CH_3); 7,8 (CH_3).



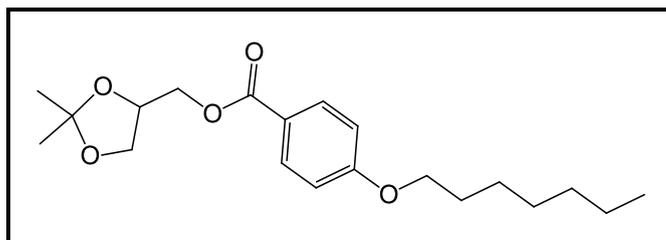
(2,2-dibutyl-1,3-dioxolan-4-yl)metanol. Atribuição dos sinais para o isômero 1,3-dioxolano. Os átomos de carbono dos grupos *n*-butila são diastereotópicos – os sinais duplicam no espectro de ^{13}C . Exceto para a metila que esta muito afastada. Desta forma, os sinais no espectro de ^{13}C estão agrupados aos pares para os átomos diastereotópicos. RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3): δ 4,23 (m, 1H, CH); 4,05 (dd, 1H, CH_2O , $J = 6,4$ Hz, $J = 8,0$ Hz); 3,70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$, CHOH); 3,60 (dd, 1H, CH-OH , $J = 5,2$ Hz, $J = 11,6$ Hz); 2,20 (br, 1H, OH); 1,60 (m, 4H, 2CH_2); 1,40 (m, 8H, 4CH_2); 0,90 (m, 6H, 2CH_3). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 112,7 (C2); 76,3 (C5); 66,1 (C4); 62,9 (CH_2OH); 37,0 (CH_2); 36,5 (CH_2); 26,0(CH_2); 25,7 (CH_2); 22,9 (CH_2); 22,8 (CH_2); 13,9 (CH_3).*Os sinais de baixa intensidade correspondem ao material de partida 5-nonanona.



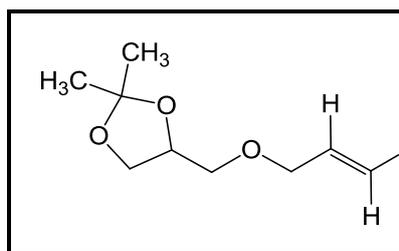
(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-yl)metanol. Atribuição dos sinais para o isômero 1,3-dioxolano. Os átomos de carbono dos grupos etilas são diastereotópicos – os sinais duplicam no espectro de ^{13}C . Exceto para a metila que esta muito afastada. Dessa forma, os sinais no espectro de ^{13}C estão agrupados aos pares para os átomos diastereotópicos. RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3): δ 4,23 (m, 1H, CH); 4,00 (dd, 1H, CH_2O , $J = 6,6$ Hz, $J = 8,2$ Hz); 3,78 (dd, 1H, CH_2O , $J = 6,6$ Hz, $J = 8,2$ Hz); 3,71 (dd, 1H, CH-OH , $J = 4,0$ Hz, $J = 11,6$ Hz); 3,59 (dd, 1H, CHOH , $J = 5,2$ Hz, $J = 11,6$ Hz); 2,30 (br, 1H, OH); 1,44 (s, 3H, CH_3); 1,36 (s, 3H, CH_3). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 109,4 (C2); 76,2 (C5); 65,7 (C4); 62,9 (CH_2OH); 23,5 (CH_3); 25,2 (CH_3).



(2-2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metil-(4-(heptiloxi) fenil)propanona. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,00 (dd, 1H, CH-ar, $J = 9,0$ Hz); 6,90 (dd, 1H, CH-ar, $J = 10,2$ Hz); 4,45 (m, 1H, CH); 4,35 (m, 2H, CH_2); 4,15 (dd, 1H, $\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5,6$ Hz); 4,00 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6,0$ Hz); 1,40 (m, 10H, CH_2); 0,90 (m, 3H, CH_3). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 166,0; 163,1; 131,6; 121,8; 114,0; 109,7; 73,7; 68,1; 66,3; 64,6; 31,7; 29,0; 28,9; 26,7; 25,9; 25,3; 22,5; 14,0.

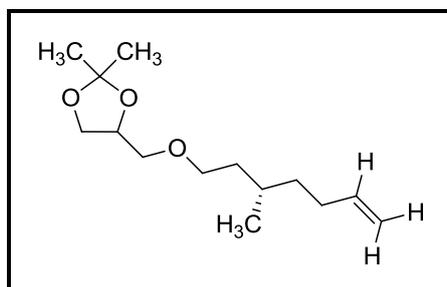


4-[(Aliloxi)metil]-2,2-dimetil-1,3-dioxolano; P.E. $135\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ mm Hg}$ (lit.¹¹³ $87\text{ }^\circ\text{C}/22\text{ mm Hg}$). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 5,90 (ddt, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 17,2$ Hz, $J = 10,4$ Hz, $J = 5,6$ Hz); 5,28 (dq, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 17,4$ Hz, $J = 1,8$ Hz); 5,19 (dq, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J = 10,2$, $J = 1,4$ Hz); 4,28 (qt, 1H, CHO, $J = 6$ Hz); 4,06 (dd, 1H, $J = 6,8$ Hz, $J = 6,4$ Hz, CHO), 4,03 (m, OCH_2CH); 3,73 (dd, 1H, CHO, $J = 6,4$ Hz, $J = 8,0$ Hz); 3,52 (dd, 1H, CHOH, $J = 5,8$ Hz, $J = 9,8$ Hz); 3,45 (dd, 1H, $J = 5,4$ Hz, $J = 9,8$); 1,42 (s, 3H, CH_3); δ 1,36 (s, 3H, CH_3). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 134,4; 117,7; 109,4; 74,7; 72,5; 71,1; 66,8; 26,7; 25,4. FTIR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3080; 2986; 2937; 2868; 1371; 1213; 1088; 928; 845; 513.

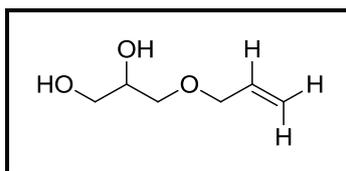


(S)-4-[(3,7-dimetiloct-6-en-il)oxi]metil]-2,2-dimetil-1,3-dioxolano; P.E. $105\text{ }^\circ\text{C}$, 5 mm Hg; $[\alpha]^{20} = -2,5$ (0,4; DCM). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 5,10 (m, 1H, CH); 4,26 (m, 1H, CH); 4,06 (dd, 1H, CHO, $J = 6,5$ Hz, $J = 8,2$ Hz); 3,73 (dd, 1H, CHO, $J = 6,5$ Hz, $J = 8,2$ Hz); 3,49 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$); 1,97 (m, 2H, CH_2); 1,69 (s, 3H, CH_3); 1,60 (s, 3H, CH_3); 1,43 (s, 3H, CH_3); 1,37 (s, 3H, CH_3); 0,89 (d, 3H, CH_3 , $J = 6,3$ Hz). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 131,1; 124,7; 109,3; 74,7; 71,8; 70,0; 66,8; 37,1; 36,4; 29,4; 26,7; 25,6; 25,4; 19,5;

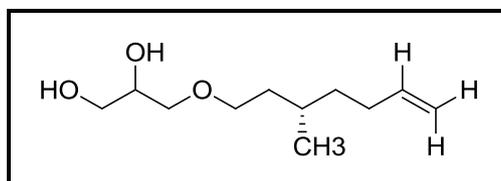
19,4; 17,6. FTIR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2951; 2930; 2864; 1651; 1454; 1373; 1250; 1211; 1113; 1053; 843; 511.



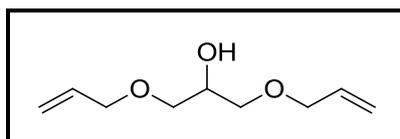
3-(Aliloxi)propano-1,2-diol; P.E. 90 °C/5 mm Hg; (lit.¹¹⁴ 107 °C/4,3 mm Hg). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 5,87 (m, 1H); 5,22 (m, 2H); 4,0 – 3,4 (m, 6H). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 134,2; 117,5; 72,3; 71,6; 70,6; 64,0. FTIR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3375; 2938; 2860; 1643; 1425; 1119; 1078; 920; 652; 555.



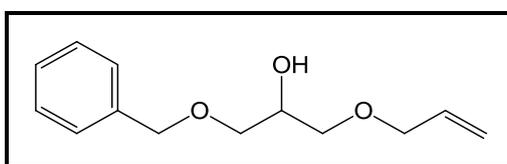
(*S*)-3-[(3,7-dimethyloct-6-en-1-yl)oxy]propano-1,2-diol; P.E. 130 °C; $[\alpha]^{20} = -3,0$ (0,4, DCM). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 5,10 (m, 1H); 3,90 – 3,50 (m, 7H); 2,30 (s, 2H); 1,99 (m, 2H, CH_2); 1,68 (s, 3H, CH_3); 1,64 (s, 3H, CH_3); 1,60 – 1,15 (m, 5H); 0,91 (d, 3H, CH_3 , $J = 6,8$ Hz). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 131,1; 124,5; 72,2; 70,5; 69,9; 64,0; 37,0; 36,3; 29,4; 25,6; 25,3; 19,4; 17,5. FTIR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3381; 2965; 2911; 2860; 1736; 1651; 1452; 1377; 1229; 1113; 1036; 669; 563.



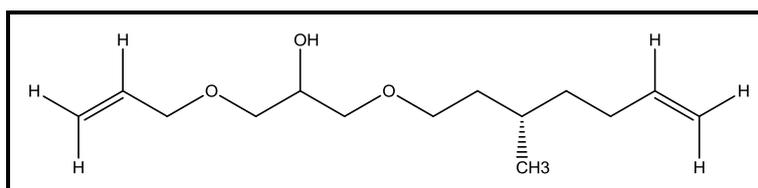
1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol; P.E. 90 °C/5 mm Hg. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 5,91 (m, 2H); 5,20 (m, 4H); 4,20 – 3,45 (m, 9H). RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ 135,1; 134,7; 134,4; 117,2; 116,8; 72,3; 71,2; 70,0; 69,4. FTIR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3456; 2900; 2845; 1736; 1643; 1454; 1419; 1087; 1001; 563.



1-Aliloxi-3-benziloxipropano-1,2-diol; P.E. 145 °C/5 mm Hg (lit.¹¹⁵ 150 °C/ 7 mm Hg). RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 7,36 (m, 5H, Ar); 5,91 (m, 1H); 5,32 (m, 1H); 5,23 (m, 1H); 4,58 (s, 2H, CH₂); 4,03 (m, 3H); 3,57 (m, 4H). RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 137,8; 134,3; 128,3; 127,6; 127,5; 117,2; 73,3; 72,2; 71,2; 71,1; 69,4. FTIR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3477; 3026; 2905; 2857; 1734; 1645; 1452; 1366; 1234; 1090; 922; 737; 698; 604.

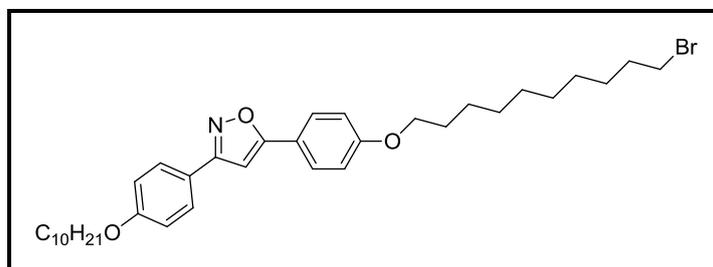


1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-em-1-il)oxi)propano-2-ol; P.E. 110 °C/5 mm Hg. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 5,93 (m, 1H); 5,22 (m, 4H); 5,15 (m, 2H, CH); 4,20 – 3,45 (m, 7H); 1,98 (m, 1H); 1,69 (s, 2H, CH₂); 1,61 (s, 3H, CH₃); 1,45 – 1,15 (m, 5H); 0,90 (d, 3H, CH₃, $J = 6\text{Hz}$). RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 135,2; 131,1; 124,7; 116,8; 72,3; 71,8; 71,3; 70,8; 70,2; 69,8; 37,1; 29,5; 25,4; 17,6. FTIR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3477; 3078; 2953; 2906; 2873; 1462; 1371; 1103; 989; 823; 561.



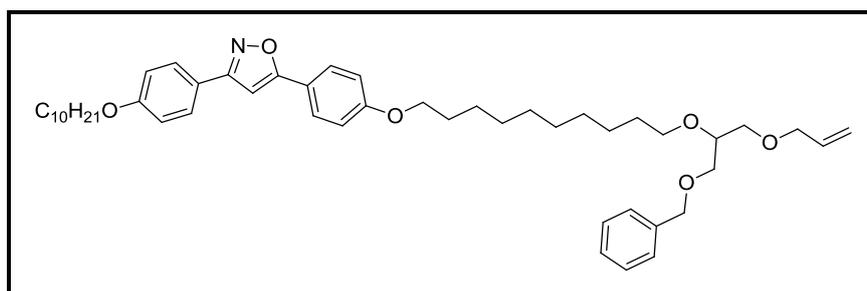
5-[4-(10-bromodeciloxy)fenil]-3-[4-(deciloxy)fenil]isoxazol. Sólido branco semicristalino; rendimento 53 %; transições térmicas: Cr 85,8 °C SmA 141,1 °C I. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7,76 (m, 4H, Ar); 6,97 (d, $J = 8,9\text{ Hz}$, 4H, Ar); 6,64 (s, 1H, CH=C); 4,01 (t, $J = 6,4\text{ Hz}$, 4H, (CH₂CH₂OR)₂); 3,41 (t, $J = 6,8\text{ Hz}$, 2H, CH₂CH₂Br); 2,01 - 1,64 (m, 6H, (CH₂CH₂O)_{2e} CH₂CH₂Br); 1,51 - 1,19 (m, 26H); 0,88 (t, $J = 6,7\text{ Hz}$, 3H, CH₃). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 170,3; 162,7; 160,8; 160,7; 128,3; 127,5; 121,7; 120,3; 115,0; 114,9; 95,9; 77,5; 77,4; 77,2; 76,8; 68,3(2); 34,2; 32,9; 32,0; 29,7(2); 29,6; 29,5(2); 29,4(2); 29,3; 29,2; 28,9; 28,3; 26,2; 26,1; 22,8; 14,3. Análise elementar: Calculado para C₃₅H₅₀BrNO₃: C,

69,61; H, 8,23; N, 2,29. Encontrado: C, 69,68; H, 8,43; N, 2,34. FTIR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3120, 2916, 2850, 1616, 1529, 1508, 1469, 1438, 1390, 1303, 1255, 1176, 1110, 1024, 948, 916, 840, 810, 725, 692, 673, 648, 530.



5-[4-[10-(1-(aliloxi)-3-(benziloxipropan-2-il)oxi)deciloxi]fenil]-3-[4-(deciloxi)fenil]

isoxazol (**16**): sólido branco; Transições térmicas: Cr 74 °C SmA 89 °C I. RMN de ^1H (400MHz, CDCl_3): δ 7,76 (m, 4H, Ar); 7,31 (m, 5H, Ar); 6,98 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, Ar); 6,6 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}$); 5,97 – 5,78 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$); 5,31 – 5,22 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}'\text{H}$); 5,20 – 5,13 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}'\text{H}$); 4,70 (s, 2H, CH_2); 4,56 (s, 2H, CH_2); 4,01 (m, 6H, $(\text{CH}_2\text{OPh})_2$, OCH_2); 3,65 – 3,48 (m, 7H, $(\text{OCH}_2)_3$, OCH); 1,86 - 1,75 (m, 4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh})_2$); 1,66 - 1,23 (m, 28H, $(\text{CH}_2)_{14}$); 0,89 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H, CH_3). RMN de ^{13}C (100MHz, CDCl_3): δ 170,2; 162,5; 160,6; 160,5; 138,4; 134,8; 128,3; 128,2; 127,8; 127,6; 127,5; 127,4; 121,6; 120,2; 116,9; 114,8; 114,7; 95,8; 77,9; 73,4; 72,4; 71,6; 71,0; 70,1; 70,6; 68,1; 31,9; 30,0; 29,5-29,1 (11C metilênicos internos); 26,0 (2C); 22,7; 14,1. FTIR (KBr) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3422; 2913; 2849; 1719; 1616; 1508; 1472; 1439; 1391; 1306; 1254; 1177; 1109; 1016; 949; 918; 841; 806; 710; 669; 527.



7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Freire, P.C.M.; Lobo, L. C. B.; Freitas, G.S.; Ferreira, T. A. P. C. *Food Science and Technology*. **2013**, 26, 569.
- ² Melero, J. A.; Gemma, V.; Paniagua, M.; Morales, G.; Munoz, P. *Bioresource Technology*. **2012**, 103,142.
- ³ Sivakumar, M.; Venkata, N.; Dora, A.; Parag, R. G. *Fuel Processing Technology*. **2014**, 128, 388.
- ⁴ Yang, S.; Li, Q.; Gao, Y.; Zheng, L.; Liu, Z. *Renewable Energy*. **2014**, 66, 222.
- ⁵ Kautz, J. Dissertação de Mestrado. Universidade federal do Rio Grande, Rio Grande, **2010**.
- ⁶ Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robbins, C.; Ceniceros, E.; Natarajan, M. *Renewable Sustainable Energy*. **2012**, 16, 143.
- ⁷ Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H. *Applied Energy*. **2010**, 87, 1083.
- ⁸ Medida Provisória N° 647, 2014.
<http://www.senado.leg.br/atividade/materia/getPDF.asp?t=151885&tp=1>. Acessado em 25 de Janeiro de 2015.
- ⁹ Gonçalves, V.L.C.; Pinto, B.P.; Silva, J.C.; Mota, C.J. *Catalysis Today*. **2008**, 133, 673.
- ¹⁰ Yazdani, S. S.; Gonzales, R. *Current Opinion in Biotechnology*. **2007**, 18, 213.
- ¹¹ Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chemical Review*. **2007**, 107, 2411.
- ¹² De Torres, M.; Jiménez-Osés, G.; Mayoral, J. A.; Pires, E.; De los Santos, M. *Fuel*.**2012**, 94,614.
- ¹³ Guimarães, J.; Cursino, A. C. T.; Satyanarayana, K. G.; Ramos, L. P.; Sierakowski, M. R.; Wypych, F. *Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, Brasil*. **2007**.
- ¹⁴ Khayoon, M.S.; Hameed, B.M. *Applied Catalysis A: General*. **2013**, 464, 191.

-
- ¹⁵ Sudarsanam, P.; Mallesham, B.; Prasad, A.N.; Reddy, P.S.; Reddy, B.M. *Fuel Processing Technology*. **2013**, 106, 539.
- ¹⁶ Amarasekara, A.S.; Hawkins, S.A. *European Polymer Journal*. **2011**, 47, 2451.
- ¹⁷ Borges, M.E.; Díaz, L. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2012**, 16, 2839.
- ¹⁸ Izquierdo, J.F.; Montiel, M.; Palés, I.; Outón, P.R.; Galán, M.; Jutglar, L.; Villarrubia, M.; Izquierdo, M.; Hermo, M.P.; Ariza, X. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2012**, 16, 6717.
- ¹⁹ Mota, C.J.A.; Silva, C.X.A.; Gonçalves, V.L.C. *Química Nova*. **2009**, 32, 639.
- ²⁰ Umbakar, S. B.; Kotbagi, T. V.; Biradar, A. V.; Pasricha, R.; Chanale, J.; Dongare, M. K.; Mamede, A. S.; Lancelot, C.; Payen, E. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2009**, 310, 150.
- ²¹ Deutsch, J.; Martin, A.; Lieske, H. *Journal of Catalysis*. **2007**, 245, 428.
- ²² Malaya, R. N.; Zhongshun, Y.; Wensheng, Q.; Hassan, S. G.; Marc-Andre P.; Chunbao, C. X. *Fuel*. **2014**, 117, 470.
- ²³ Pawar, R. R.; Jadhav, S.V.; Bajaj, H. C. *Chemicals Engineering Journal*. **2014**, 235, 61.
- ²⁴ Silva, P.H.R.; Gonçalves, V.L.C.; Mota, C.J.A. *Bioresource Technology*. **2010**, 101, 6225.
- ²⁵ Bejoy, T.; Vasanthakumar, G. R.; Sanjay, G.; Jino, G.; Manju, K.; Guillaume, L.; Glenna, L. D.; Sankaran, S. *Applied Clay Science*. **2011**, 53, 227.
- ²⁶ Royon, D.; Locatelli, S.; Gonzo, E.E. *Journal of Supercritical Fluids*. **2011**, 58, 88.
- ²⁷ Singh, S.; Dunmer, D.O. *Liquid crystals: fundamentals*: World scientific. Singapore. **2002**, 504.
- ²⁸ a) Yamada, M.; Itoh, T.; Nakagawa, R.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Watanabe, J. *Macromolecules*. **1999**, 32, 282. b) Pereira, F.V.; Merlo, A.A.; da Silveira, N.P. *Polymer*. **2002**, 43, 3901. c) Noirez, L.; Boeffel, C.; Daoud-Aladine, A. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 1453. d) Passo, J.A.; Vilela, G.D.; Schneider, P.H.; Ritter, O.M.S.; Merlo, A.A. *Liq. Cryst.* **2008**, 35, 833.

-
- ²⁹ Katryniok, B.; Paul, S.; Capron, M.; Dumeignil, F. *ChemSusChem*. **2009**, 2, 719.
- ³⁰ Beatriz, A.; Araújo, Y.J.K.; Lima, D.P. *Química Nova*. **2011**, 34, 306.
- ³¹ Tan, H. W., Aziz, A.R.A., Aroua, M. K. *Renewable and Sustainable Energy*. **2013**, 27, 118.
- ³² Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor and Francis Group: Boca Raton. **2006**, 87.
- ³³ Callam, C. S.; Singer, S. J.; Lowary, T. L.; Hadad, C. M.; *Journal of the American Chemical Society*. **2001**, 123, 11743.
- ³⁴ Arruda, P. V.; Rodrigues, R. C. L. B.; Felipe, M. G. A. *Revista Analytica*. **2006**, 26, 56.
- ³⁵ Ferrari, R.A; Oliveira, V.S; Scabio, A. *Química Nova*. **2005**, 28, 19.
- ³⁶ Andrade, M.V.A.S., Pinheiro, H.L.C., Pereira, P.A.P. *Química Nova*. **2002**, 25, 1117.
- ³⁷ Slomkowski, S. *Progress in Polymers Science*. **1998**, 23,815.
- ³⁸ Chaminand, J.; Djakovitch, L.; Gallezot, P.; Marion, P.; Pinel, C.; Rosierb, C. *Green Chemistry*. **2004**, 6, 359.
- ³⁹ Tyson, K.S.; Bozell, J.; Wallace, R.; Petersen, E.; Moens, L. *National Renewable Energy Laboratory, Washington D.C. Online*. **2004**.
- ⁴⁰ Morrison, L.R.; Boyd, R. *Química orgânica*. Fundação Calauste Gulberkan. **2005**, 284.
- ⁴¹ Musgueira, C.L. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2006**.
- ⁴² Klepacova, K.; Mravec, D.; Hajekova, E.; Bajus, M. *Petroleum and Coal*. **2003**, 45, 54.
- ⁴³ Brandão, M.C.R. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba- João Pessoa-PB. **2011**.
- ⁴⁴ Queste, S.; Aubry, J.M.; Bauduin, P.; Tourand, D.; Kunz, W. *Green Chemistry*. **2006**, 8, 822.
- ⁴⁵ Rokicki, G.; Rakoczy, P.; Paezuchowski, P.; Sobiecki, M. *Green Chemistry*. **2005**, 7, 529.

-
- ⁴⁶ Silva, A.K. Trabalho de conclusão de curso. Universidade de São Paulo, Lorena-SP. **2012**
- ⁴⁷ Melero, J. A.; Van Grieken, R.; Moreles, G.; Paniagua, M. *Energy & Fuels*. **2007**, 21, 1782.
- ⁴⁸ Ferreira, P.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E. *Catalysis Communications*. **2009**, 10, 481.
- ⁴⁹ Diaz-Alvares, A. E.; Francos, J.; Lastra-Barreira, B.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Chemical Communications*. **2011**, 47, 6208.
- ⁵⁰ Serafim, H; Fonseca, I.M.; Ramos, A.M.; Vital, J.; Castanheiro, J.E. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 178, 291.
- ⁵¹ Batista, L.N. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2008**.
- ⁵² Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. *Química Orgânica*. **2005**, 8.
- ⁵³ Showler, A.; Darley, J. *Chemical Reviews*. **1966**, 67, 427.
- ⁵⁴ Hillion, G.; Delfort, B.; Durand, I. *US Patent*. **2007**, 0283619.
- ⁵⁵ García, E.; Laca, M.; Pérez, E.; Garrido, A.; Peinado, J. *Energy & Fuels*. **2008**, 22, 4274.
- ⁵⁶ Meskenns, F. A. J. *Synthesis-Stuttgart*. **1981**, 7, 501.
- ⁵⁷ Perego, C.; Ingallina, P. *Catalysis Today*. **2002**, 73, 3.
- ⁵⁸ Leonard, N. M., Oswald, M. C., Freiberg, D. A., Nattier, B. A., Smith, R. C.; Mohan, R. S. *Journal Organic Chemistry*. **2002**, 67, 5202.
- ⁵⁹ Mahajani, S. M., Kolah, A. K., Sharma, M. M. *Reactive & Functional Polymers*. **1995**, 28, 29.
- ⁶⁰ Tong-Shuang, L., Sheng-Hui, L., Ji-Tai, L., Hui-Zhang, L. *Journal ChemistryResearch*. **1997**, 26. 343.
- ⁶¹ Chiu-Hsun, L., Shawn, D. L.; Yi-Hung, Y.; Tsung-Po, L. *Catalysis Letters*. **2001**, 73, 121.

-
- ⁶² Shimizu, K., Hayashi, E., Hatamachi, T., Kodama, T., Higushi, T., Satsuma, A., Kitayama, Y. *Journal Of Catalysis*. **2005**, 231, 131.
- ⁶³ Sousa, K. R. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2003**.
- ⁶⁴ Carreño, N.V.L.; Valentina, A.; Maciel, A.P.; Weber, I.T.; Leitte, E.R.; Probst, L.F.D.; Longo, E. *Cerâmica*. **2002**, 48, 163.
- ⁶⁵ Church, J.S.; Cant, N.W.; Trimm, D.L. *Applied Catalysis A: General*. **1993**, 101, 105.
- ⁶⁶ Suzuki, T.; Morikawa, A.; Suda, A.; Sobukawa, H.; Sugiura, M.; Kanazana, T.; Suzuki, J.; Takada, T. *R&D Review of Toyota CRDL*. **2002**, 37, 28.
- ⁶⁷ Datta, A. *Journal of Physical Chemistry*. **1989**, 93, 7053.
- ⁶⁸ Barba Júnior, D. J.; Weingaertner, W. L. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, **1997**.
- ⁶⁹ Deschlar, U.; Kleinshimit, P. *Angewandte Chemie*. **1986**, 25, 236.
- ⁷⁰ Thostenson, E. T.; Chou, T. W. *Composites: Part A*. **1999**, 30, 1055.
- ⁷¹ Silva, F. C.; Cavalcante, K. S. B.; Louzeiro, H. C.; Moura, K. R. M.; Maciel, A. P.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G. *Eclética Química*. **2010**, 35, 41.
- ⁷² Sanseverino, A. M. *Química Nova*. **2002**, 25, 660.
- ⁷³ Beck, P.H.; Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, **2007**.
- ⁷⁴ Kappe, C. O.; Dallinger, D.; Murphree, S. S. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. Weinheim: Wiley Online Library. **2009**, 3, 1.
- ⁷⁵ Radheshyam R. P.; Sumit, V. J.; Hari C. B. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 235, 61.
- ⁷⁶ Graebin, C.S.; Lima, V.L.E. *Química Nova*. **2005**, 28, 73.

-
- ⁷⁷ Corrêa, A.G.; Zuin, V.G. *Química Verde: fundamentos e aplicações*. Editora EdUFScar, **2012**.
- ⁷⁸ Guéguen, J.; Viroben, G.; Noireaux, P.; Subirade, M. *Industrial crops and products*. **1998**,7, 149.
- ⁷⁹ Soares, J. B. A. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, **2010**.
- ⁸⁰ Li, G., Yang, S.L., Jiang, J.M. *Polymer*. **2005**, 46, 11142.
- ⁸¹ Yin, Q.J., Yun, X., Chen, Z.J. *Chinese Journal of Polymer Science*. **2007**, 25, 319.
- ⁸² Hess, C., Hirt, P., Oppermann, W. *Journal of Applied Polymer Science*. **1999**, 74, 728.
- ⁸³ Hudson, N., Macdonald, W.A., Neilson, A. *Macromolecules*. **2000**, 33, 9255.
- ⁸⁴ Eccher, J. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2014.
- ⁸⁵ Gray, G. W.; Winsor, P., A. *Preparation, constitution and applications*. **1974**, 1.
- ⁸⁶ Chang, C.M.; Bodmeier, R. *International journal of pharmaceutics*. **1997**, 147, 135.
- ⁸⁷ Hatefi, A.; Amsden, B. *Journal control release*. **2002**, 80, 9.
- ⁸⁸ Kulkarni, C.V.; Wachter, W.; Iglesias-Salto, G.; Engelskirchen, S.; Ahualli, S. *Physic chemistry chemistry physic*. **2011**, 13, 3004.
- ⁸⁹ Kroeze, J. E.; Hirata, N.; Schmidt-Mende, L.; Orizui, C.; Ogier, S. D.; Carr, K.; Gratzel, M.; Durrant, J, R. *Advanced functional material*. **2006**, 16, 1832.
- ⁹⁰ Falcão, V.D. Tese de Doutorado. Instituto militar de engenharia, Rio de Janeiro-RJ, **2005**.
- ⁹¹ Mota, L, P. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos- SP, **2010**.
- ⁹² Hong, X.; McGiveron, O.; Kolah, A.K.; Orjuela, A.; Peereboom, L.; Tira, C.; Miller, D.J. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 222, 374.

-
- ⁹³ Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Rio de Janeiro. **1991**.
- ⁹⁴ Wang, K.; Hawley, M.C.; DeAthos, S.J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2003**, 42, 2913.
- ⁹⁵ Atkins, P. W. *Físico-Química: fundamentos*. **2003**, 3.
- ⁹⁶ Kim, Y. T.; Jung, K.; Park, E. D. *Applied Catalysis A: General*. **2011**, 393, 275.
- ⁹⁷ Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*. **1982**, 2nd edn. Academic, London.
- ⁹⁸ Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*. **1982**, 2nd edn. Academic, London.
- ⁹⁹ Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. *Green Chemistry*. **2008**, 10, 13.
- ¹⁰⁰ Narinthorn, S.; Boonyarach, K. *Energy Procedia*. **2011**, 9, 63.
- ¹⁰¹ McCloskey, J.A.; McClelland, M.J. *Journal of The American Chemical Society*. **1965**, 87, 5090.
- ¹⁰² Fadnavis, N.W.; Reddipalli, G.S.; Ramakrishna, G.; Mishra, K.; Sheelu, G. *Synthesis*. **2009**, 557.
- ¹⁰³ Lehn, J. M.; Wipff, G. *Tetrahedron Letters*. **1984**, 21, 159.
- ¹⁰⁴ Mark, V. *Tetrahedron Letters*. **1974**, 299.
- ¹⁰⁵ Merlo, A. A. *Reações pericíclicas. Uma sinfonia de moléculas e elétrons*. Porto Alegre, **2012**.
- ¹⁰⁶ Pouilloux, Y.; Abro, S.; Vanhove, C.; Barrault, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **1999**, 149, 243.
- ¹⁰⁷ Machado, M. S.; Pérez-Pariente, J.; Sastre, E.; Cardoso, D. S.; De Guerenú, A. M. *Applied Catalysis A*. **2000**, 203, 321.
- ¹⁰⁸ Dumoulin, F.; Lafont, D.; Boullanger, P.; Mackenzie, G.; Mehl, G. H.; Goodby, J. W. *American Chemical Society*. **2002**, 124, 13737.

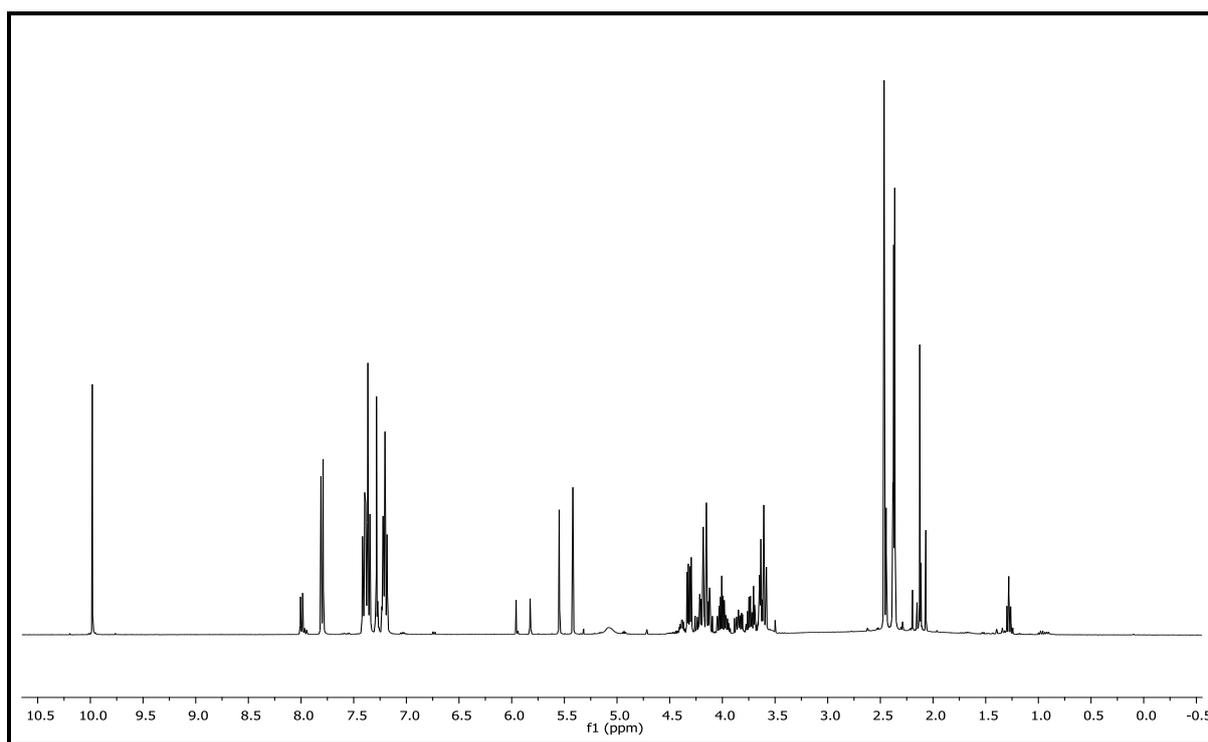
-
- ¹⁰⁹ Fabrowski, F.J. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2002**.
- ¹¹⁰ Merlo, A. A.; Bechtold, Ivan H.; Eccher, J.; Passo, J. A.; Kelly, S. M. *Química Nova***2012**, *35*, 1527.
- ¹¹¹ Eric S. Sales, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- ¹¹² Tien-syh, Y.; Tsong-huei, C.; Chuin-tih, Y. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **1997**, *115*, 339.
- ¹¹³ Evans, R.M.; Owen, L.N. *Journal of the Chemical Society*. **1949**, 244.
- ¹¹⁴ Swern, D.; Billen, G.N.; Knight, H.B. *Journal of the American Chemical Society*. **1949**, *71*, 1152.
- ¹¹⁵ Kimsanov, B. K.; Zegel'man, A. B.; Khafizov, K.; Buribaeva, Z. B.; Begovatov, Y. *M.Doklady Akademii Nauk Tadzhikskoi SSR*. **1984**, *27*, 27.

ANEXOS

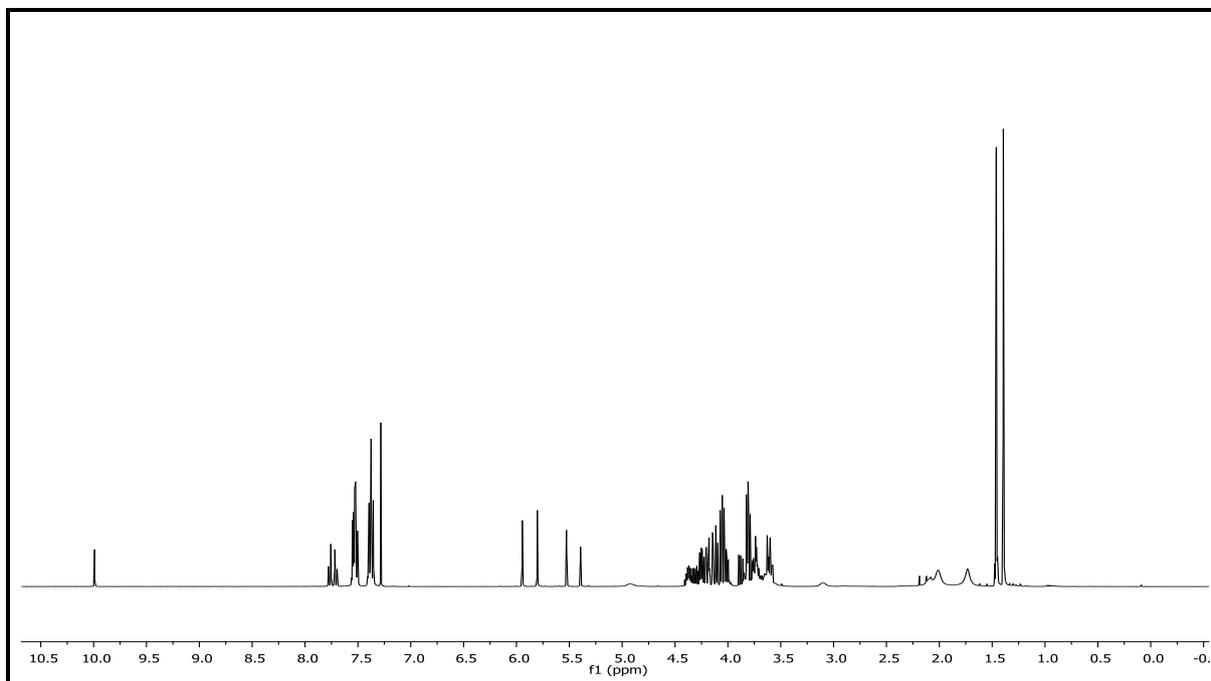
Anexo 1: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com benzaldeído e ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico.....	136
Anexo 2: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com benzaldeído e carvão ativo.....	136
Anexo 3: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com benzaldeído e zeólita 0,4 nm.....	137
Anexo 4: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com 4- metil-benzaldeído e carvão ativo.....	137
Anexo 5: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com 4- bromo-benzaldeído e carvão ativo.....	138
Anexo 6: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com benzaldeído e sílica sulfatada.....	138
Anexo 7: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com benzaldeído e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$	139
Anexo 8: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com octanal e sílica sulfatada.....	139
Anexo 9: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com nonanal e sílica sulfatada.....	140
Anexo 10: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com decanal e sílica sulfatada.....	140
Anexo 11: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com pentanona e sílica sulfatada.....	141
Anexo 12: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com pentanona e sílica sulfatada.....	141
Anexo 13: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com heptanona e sílica sulfatada.....	142
Anexo 14: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com heptanona e sílica sulfatada.....	142
Anexo 15: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com nonanona e sílica sulfatada.....	143

Anexo 16: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com nonanona e sílica sulfatada.....	143
Anexo 17: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com propanona e sílica sulfatada.....	144
Anexo 18: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do produto de acetalização do glicerol com propanona e sílica sulfatada.....	144
Anexo 19: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto de esterificação com DL-1,2-isopropilideno glicerol, e 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol na presença do ácido carboxílicos 4- <i>n</i> -heptiloxibenzóico.....	145
Anexo 20: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do produto de esterificação com DL-1,2-isopropilideno glicerol, e 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol na presença do ácido carboxílicos 4- <i>n</i> -heptiloxibenzóico.....	145
Anexo 21: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do produto de alquilação do (4-(aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (13a), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a).....	146
Anexo 22: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do produto de alquilação do (4-(aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (13a), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a).....	146
Anexo 23: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do 2,2-dimetil -4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi) metil)-1,3-dioxolano(13b), formado na reação de alquilação com brometo de citronela (12b).....	147
Anexo 24: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do 2,2-dimetil -4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi) metil)-1,3-dioxolano(13b), formado na reação de alquilação com brometo de citronela (12b).....	147
Anexo 25: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (14a), formado na reação de hidrólise, a partir do brometo de alila (12a).....	148
Anexo 26: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (14a), formado na reação de hidrólise, a partir do brometo de alila (12a).....	148
Anexo 27: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do 3- (((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxi) propano-1,2-diol (14b), a partir do brometo de citronela (13b).....	149
Anexo 28: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do 3- (((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxi) propano-1,2-diol (14b), a partir do brometo de citronela (13b).....	149

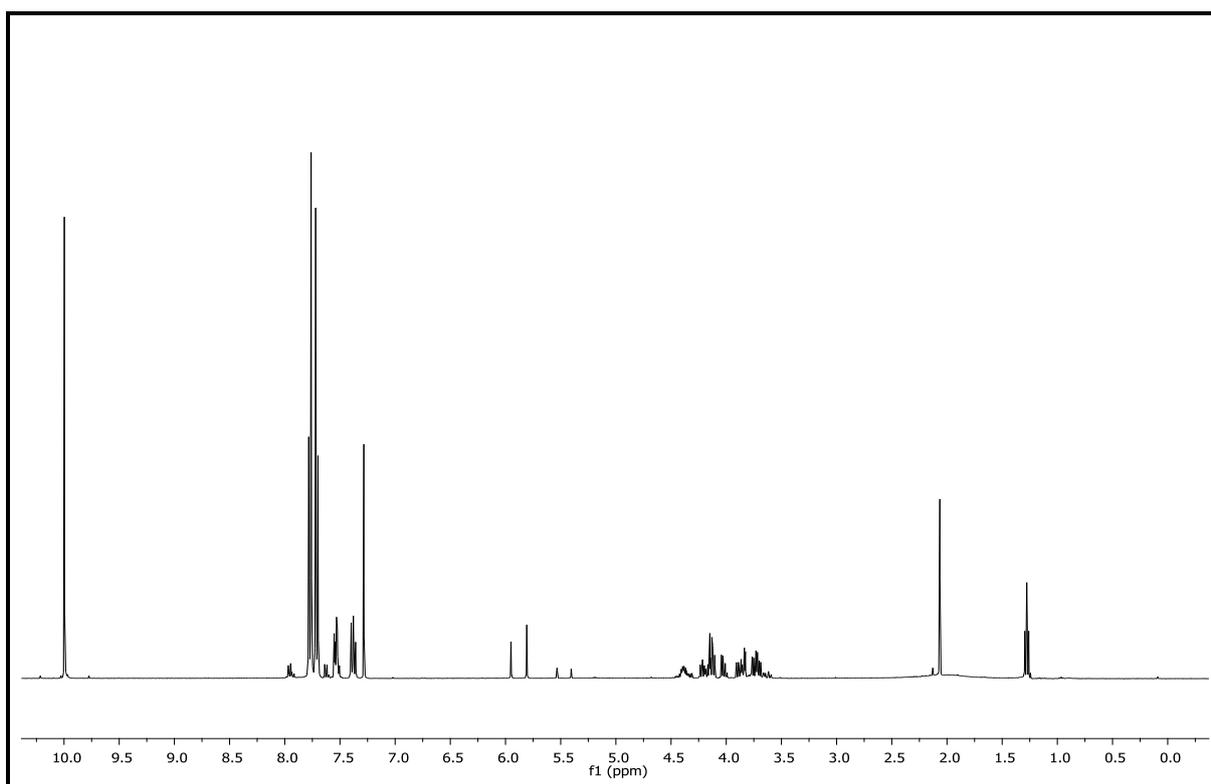
Anexo 29: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (15a), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a).....	150
Anexo 30: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (15a), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a).....	150
Anexo 31: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2-propanol (15c), formado na reação alquilação com brometo de benzila (12c).....	151
Anexo 32: Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2-propanol (15c), formado na reação alquilação com brometo de benzila (12c).....	151
Anexo 33: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (15b), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a).....	152
Anexo 34: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (15b), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a).....	152
Anexo 35: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi) propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (17), formado na reação alquilação.....	153
Anexo 36: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi) propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (17), formado na reação alquilação.....	153



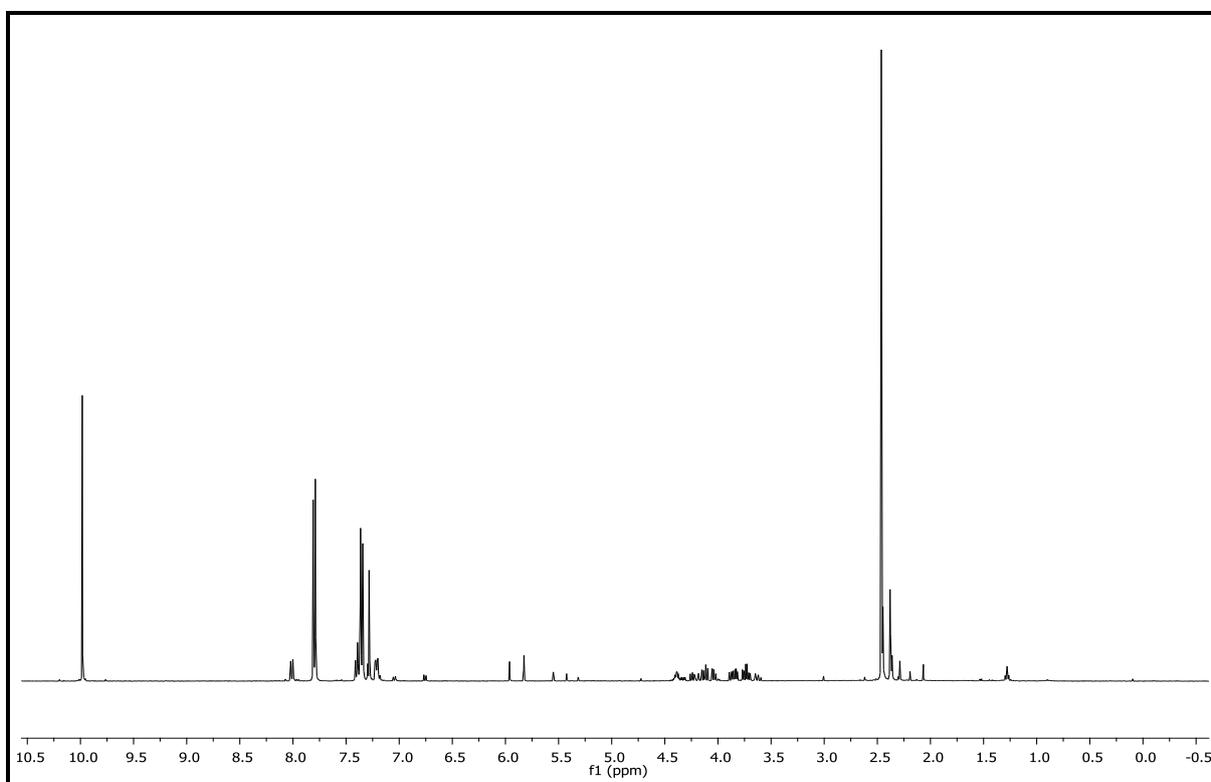
Anexo 1: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do produto de acetalização do glicerol com benzaldeído e ácido *p*-tolueno sulfônico



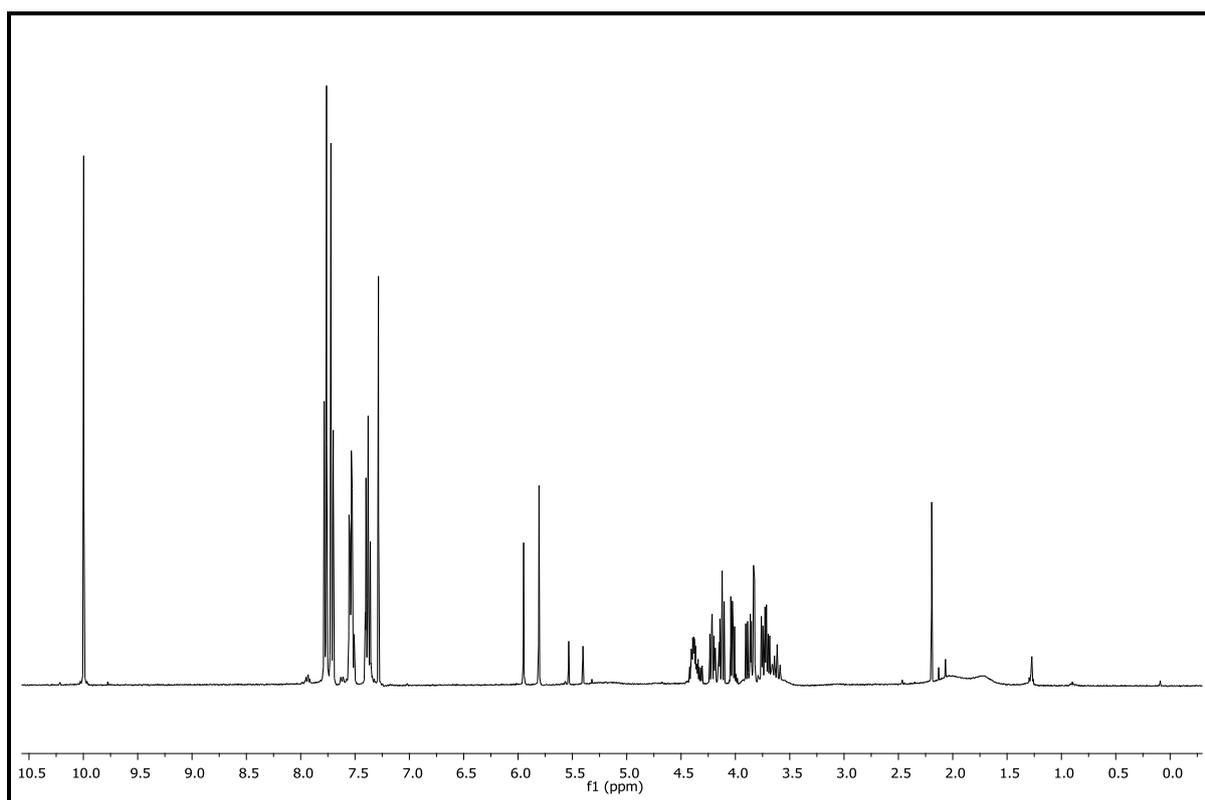
Anexo 2: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do produto de acetalização do glicerol com benzaldeído e carvão ativo



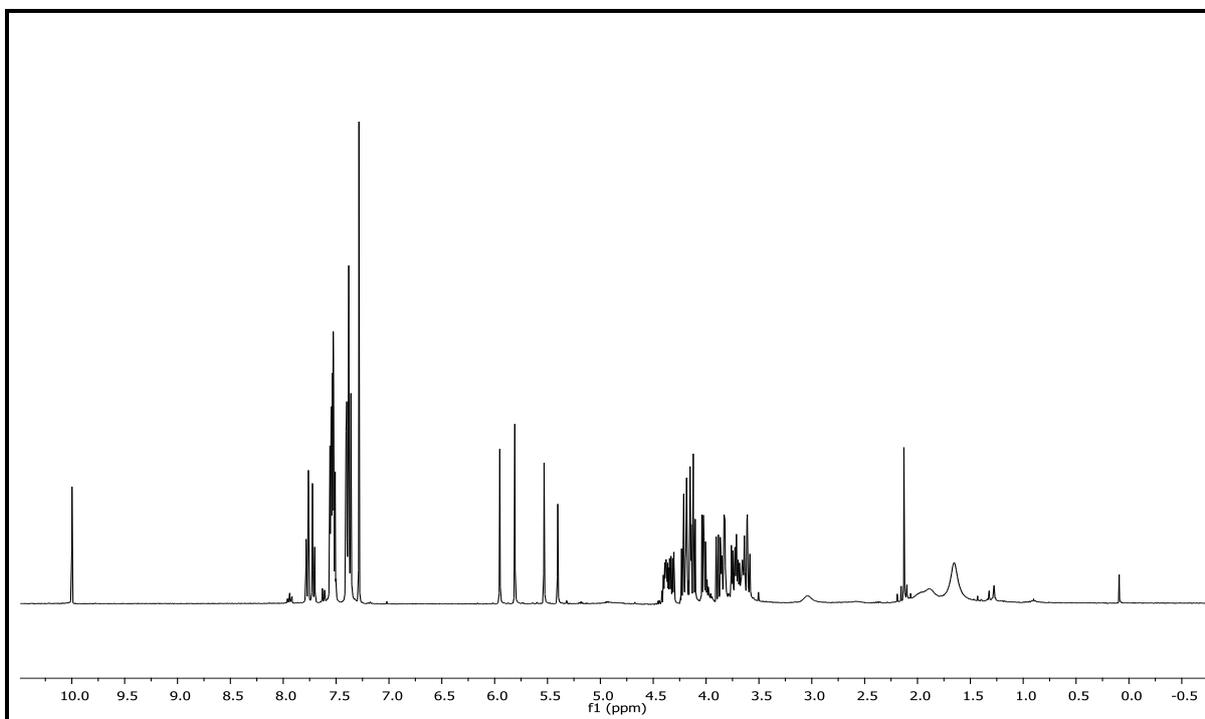
Anexo 3: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da reação de acetalização reagindo benzaldeído com zeólita 0,4 nm.



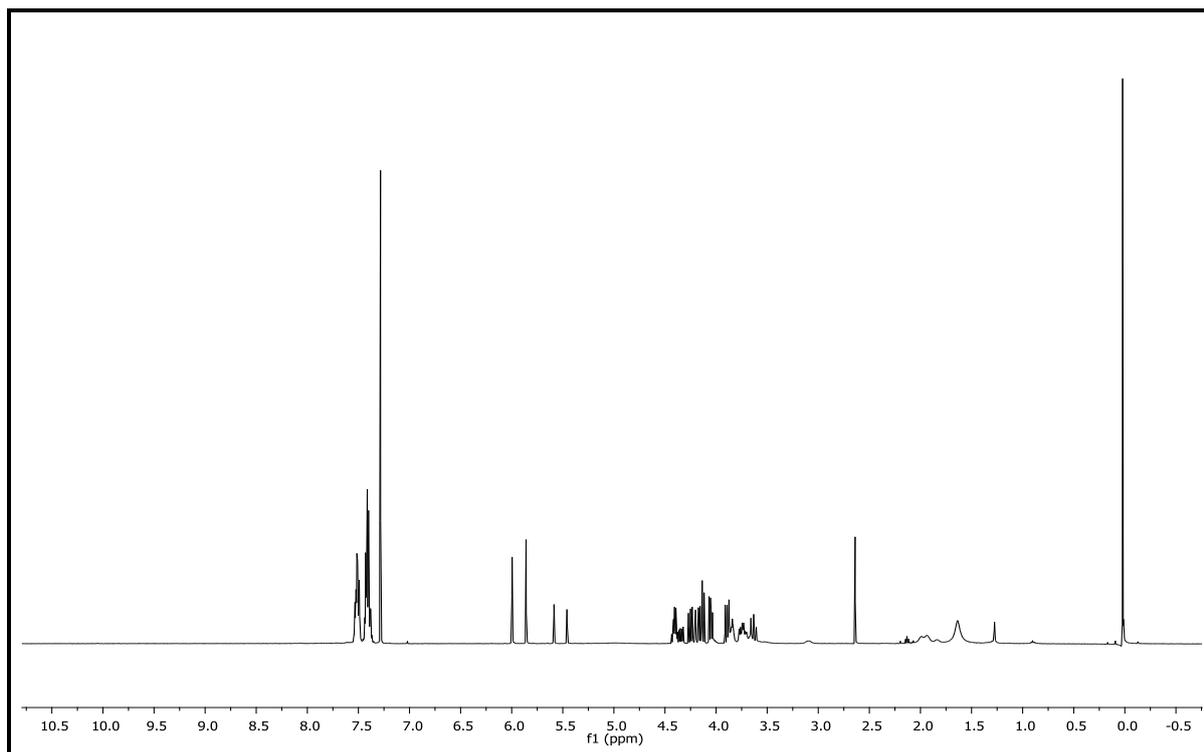
Anexo 4: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da reação de acetalização reagindo 4-metil-benzaldeído com carvão ativo.



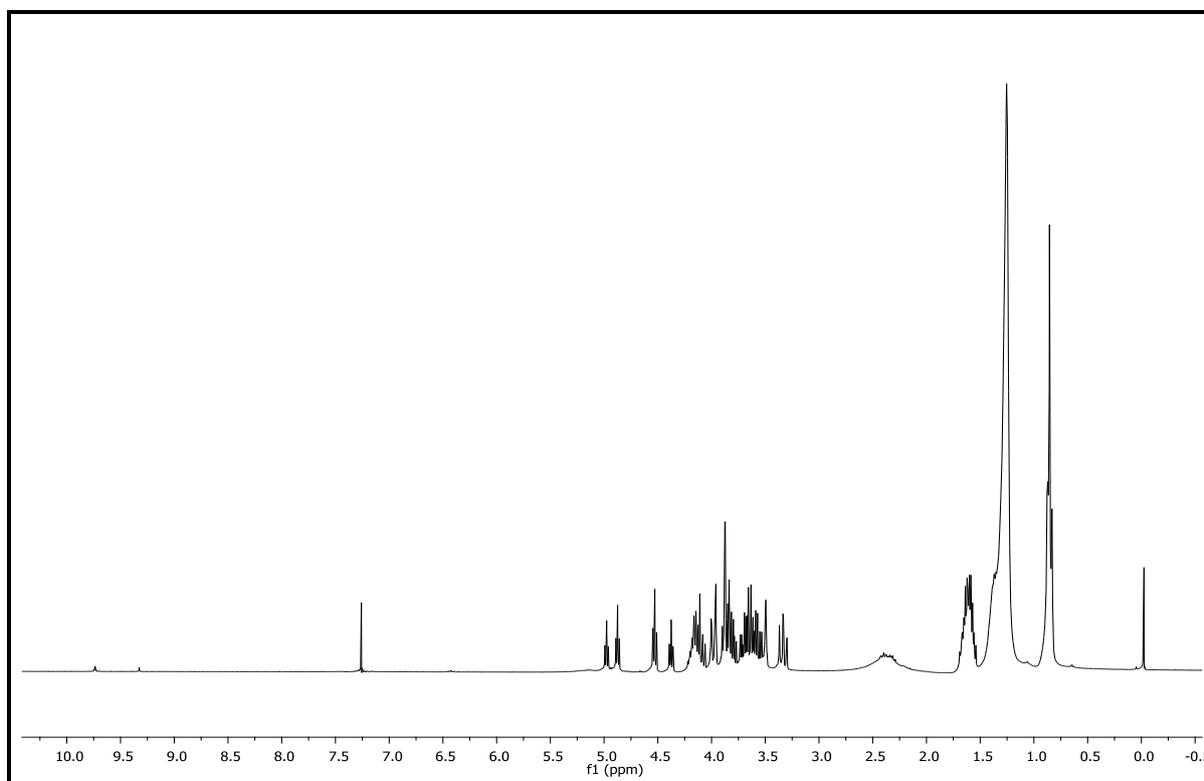
Anexo 5: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) da reação de acetalização reagindo 4-bromo-benzaldeído com carvão ativo.



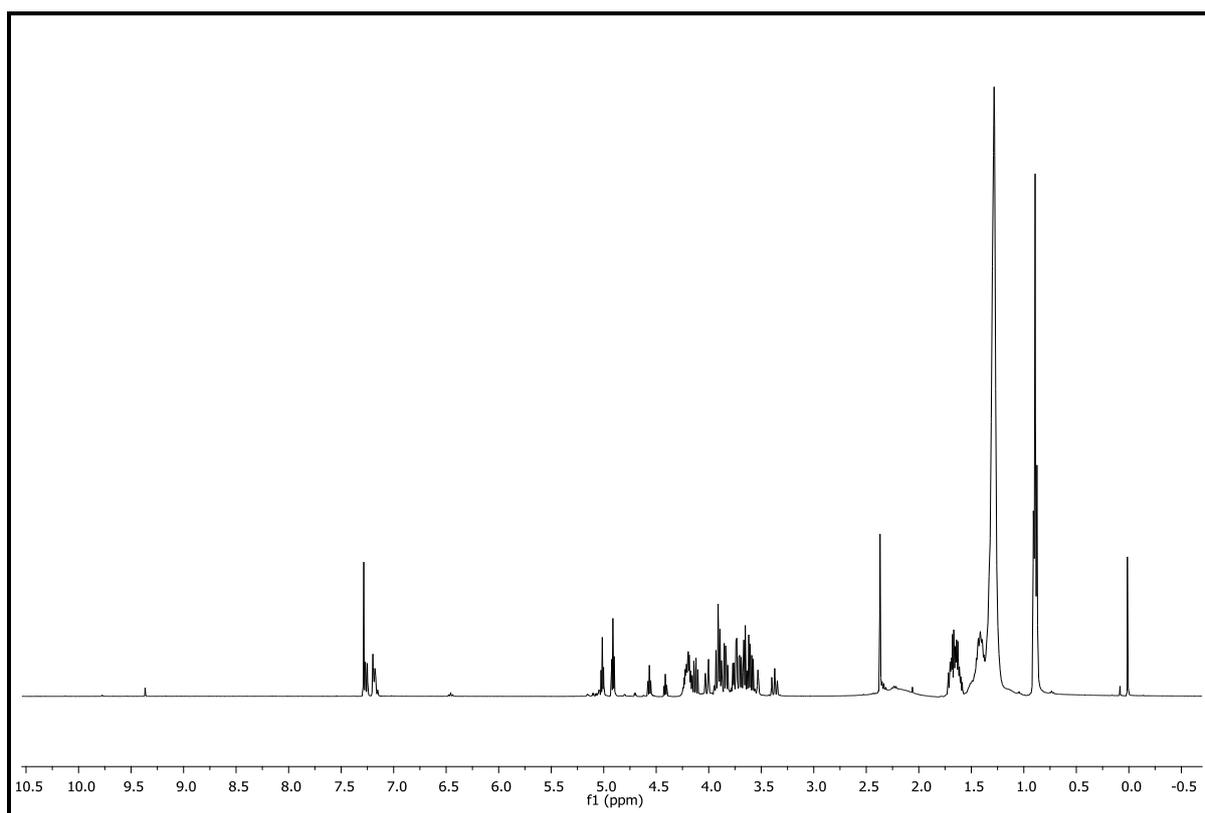
Anexo 6: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da reação de acetalização reagindo benzaldeído com sílica sulfatada.



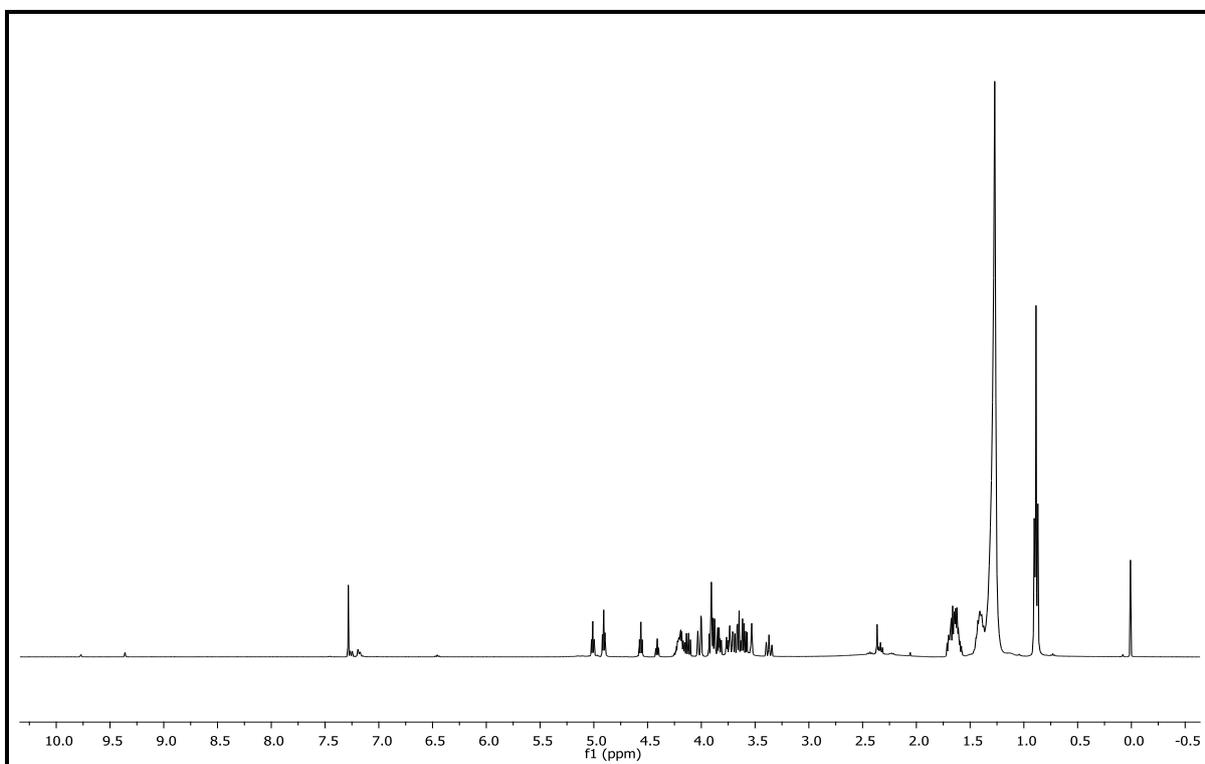
Anexo 7: Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da reação de acetalização reagindo benzaldeído com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{-2}$.



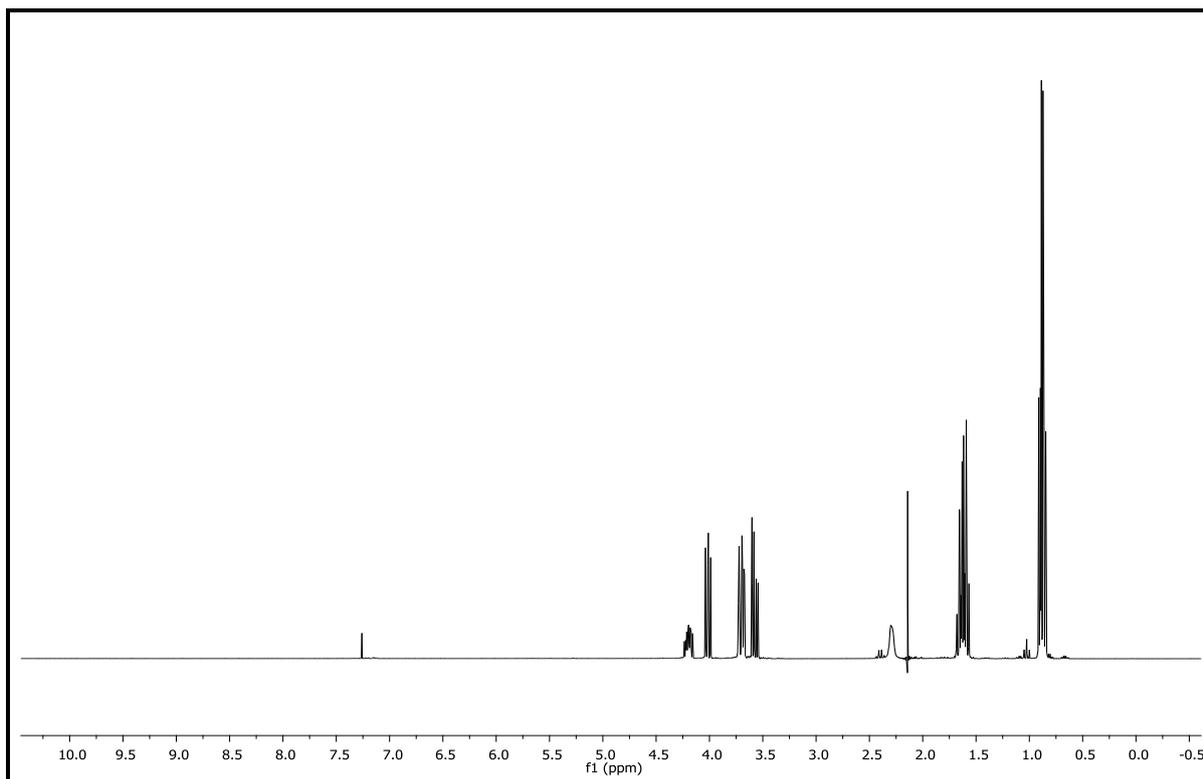
Anexo 8: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da reação de acetalização reagindo octanal com sílica sulfatada.



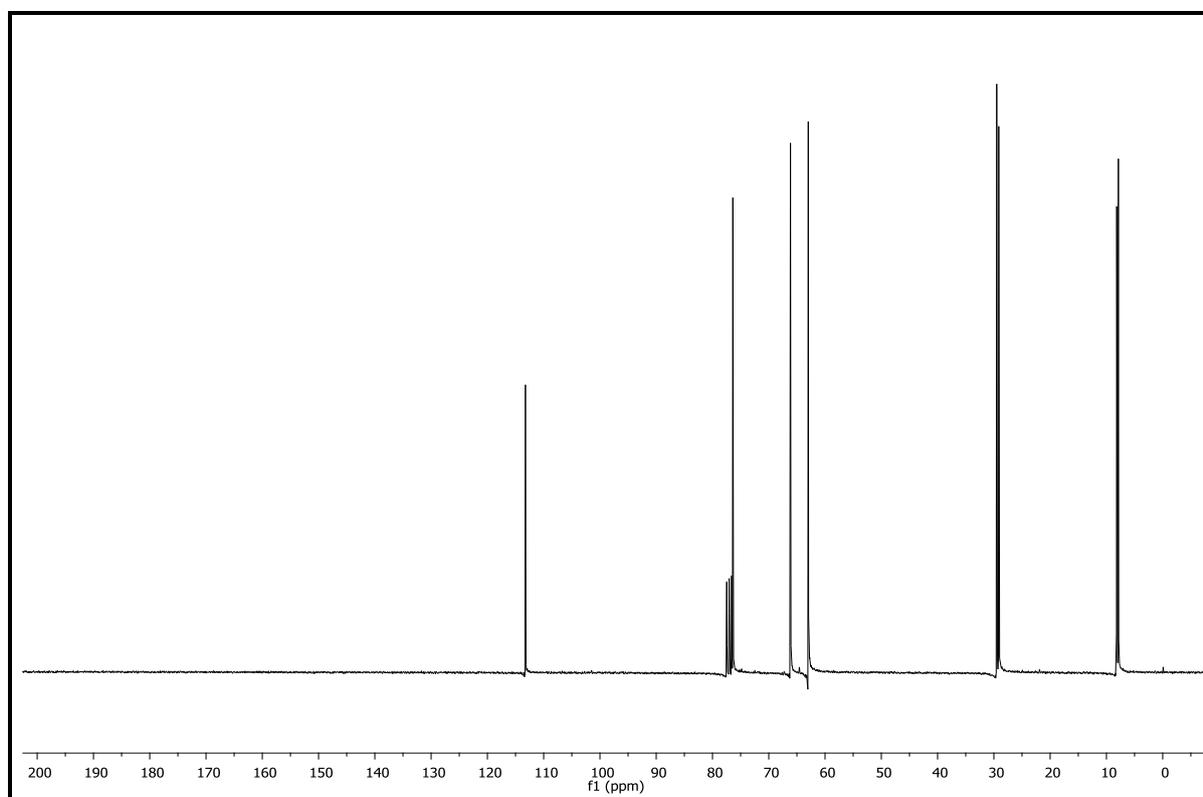
Anexo 9: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da reação de acetalização reagindo nonanal com sílica sulfatada.



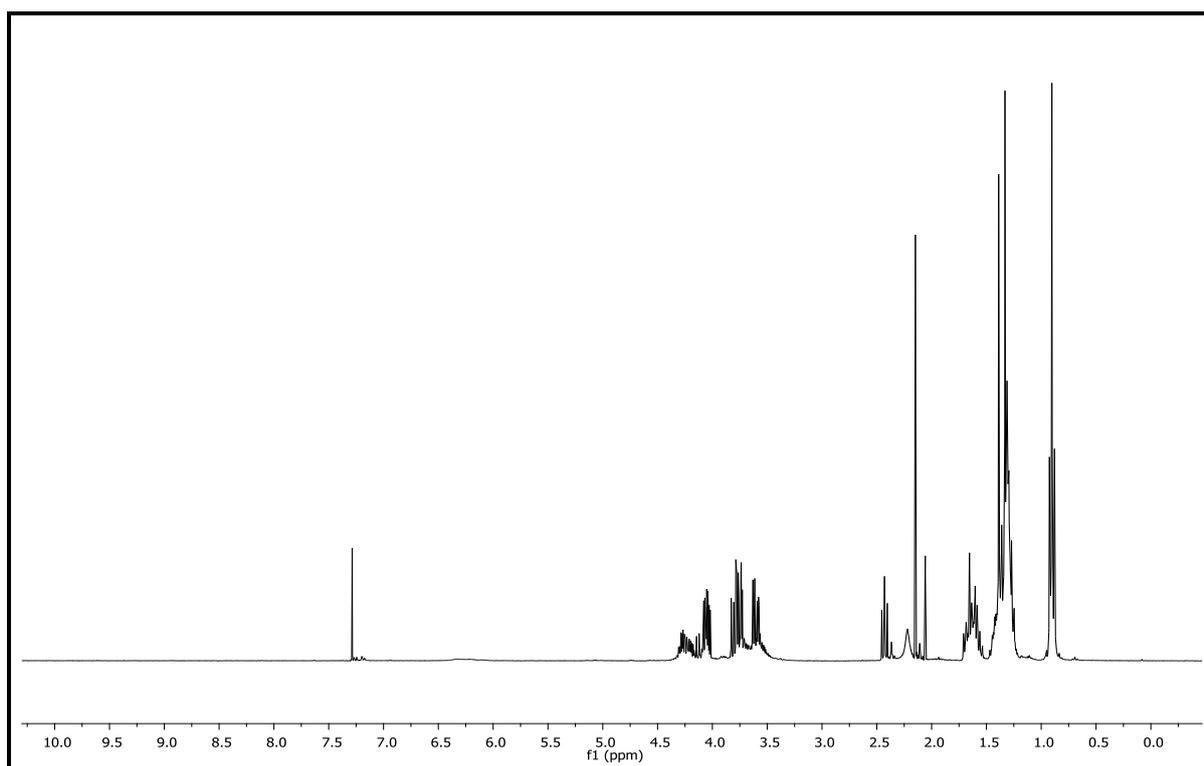
Anexo 10: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da reação de acetalização reagindo decanal com sílica sulfatada.



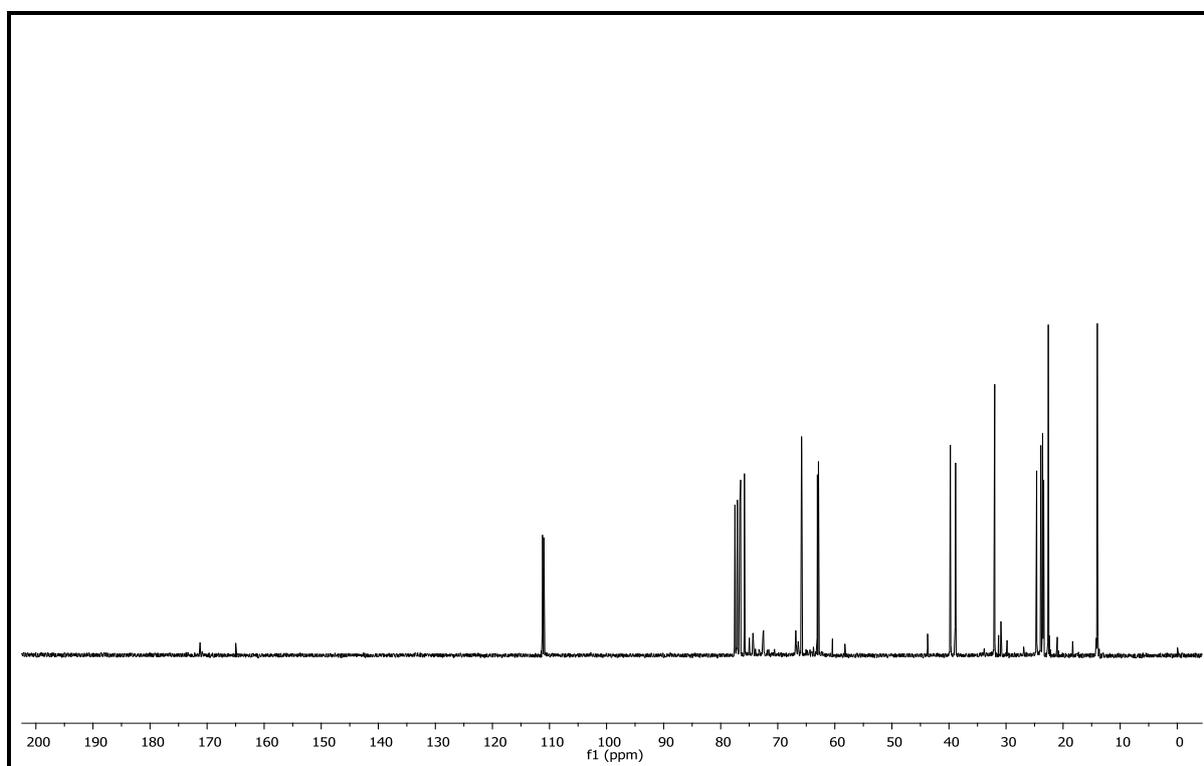
Anexo 11: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) da reação de cetalização reagindo pentanona com sílica sulfatada.



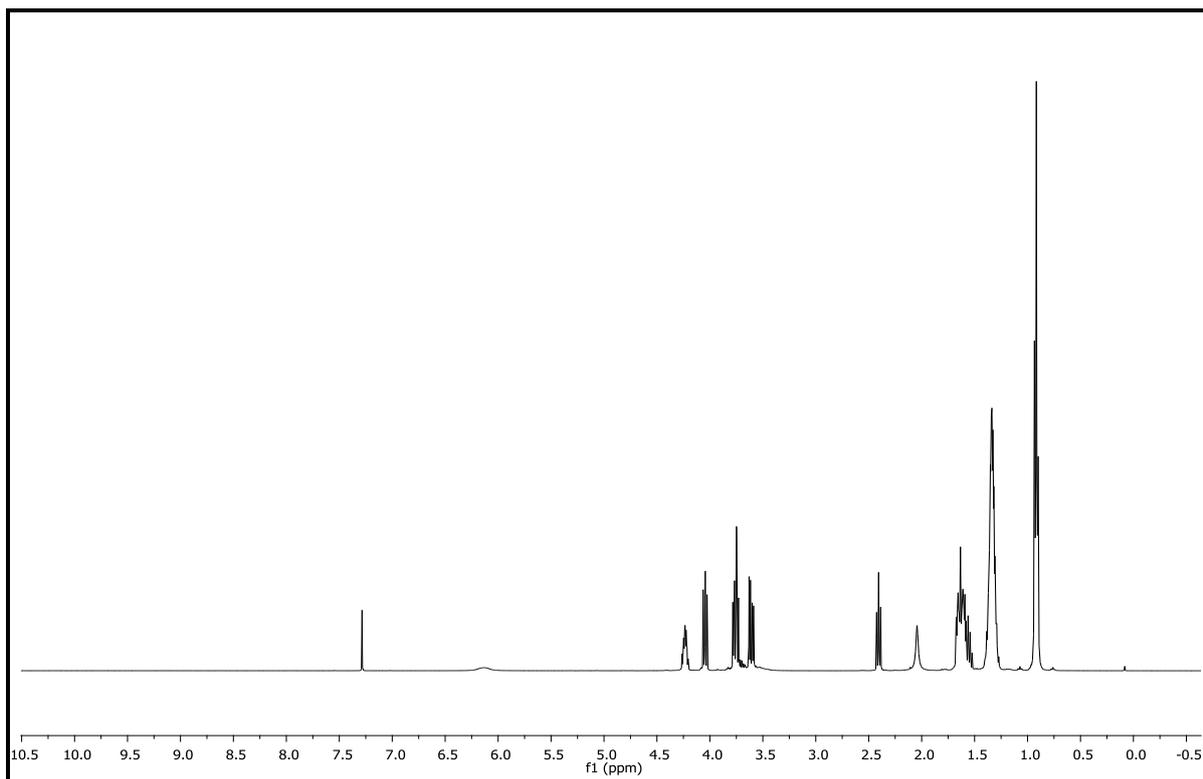
Anexo 12: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) da reação de cetalização reagindo pentanona com sílica sulfatada.



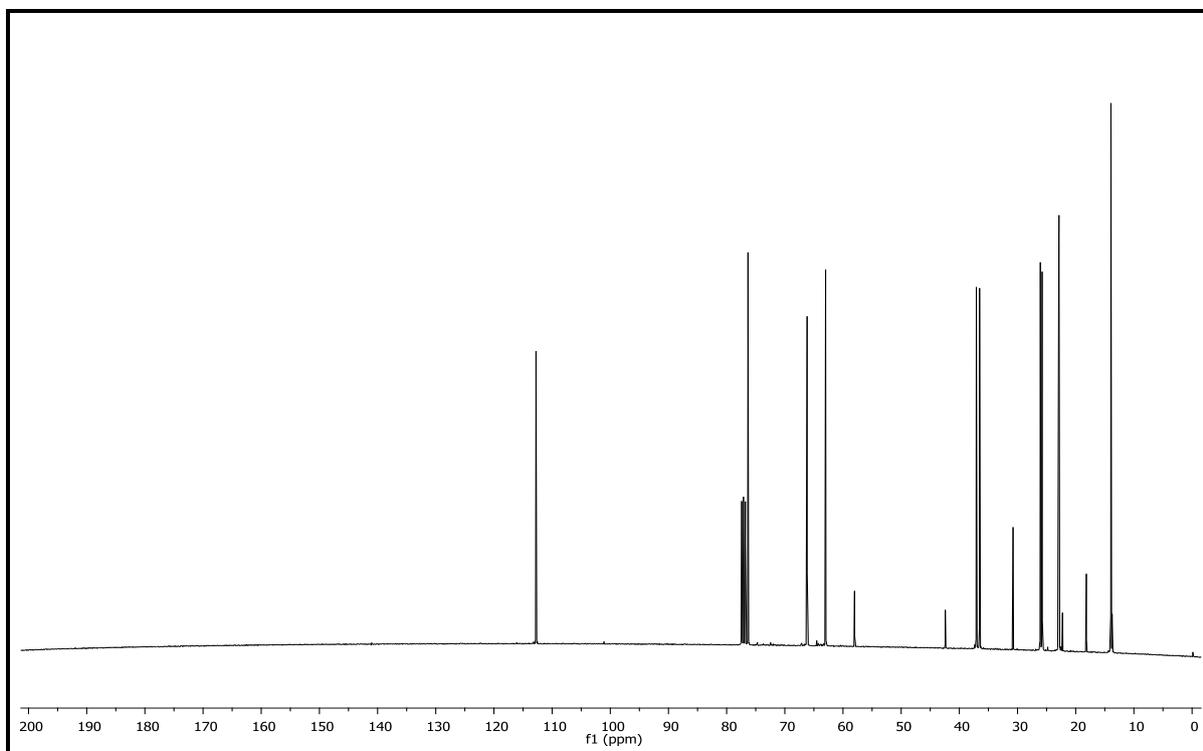
Anexo 13: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) da reação de cetalização reagindo heptanona com sílica sulfatada.



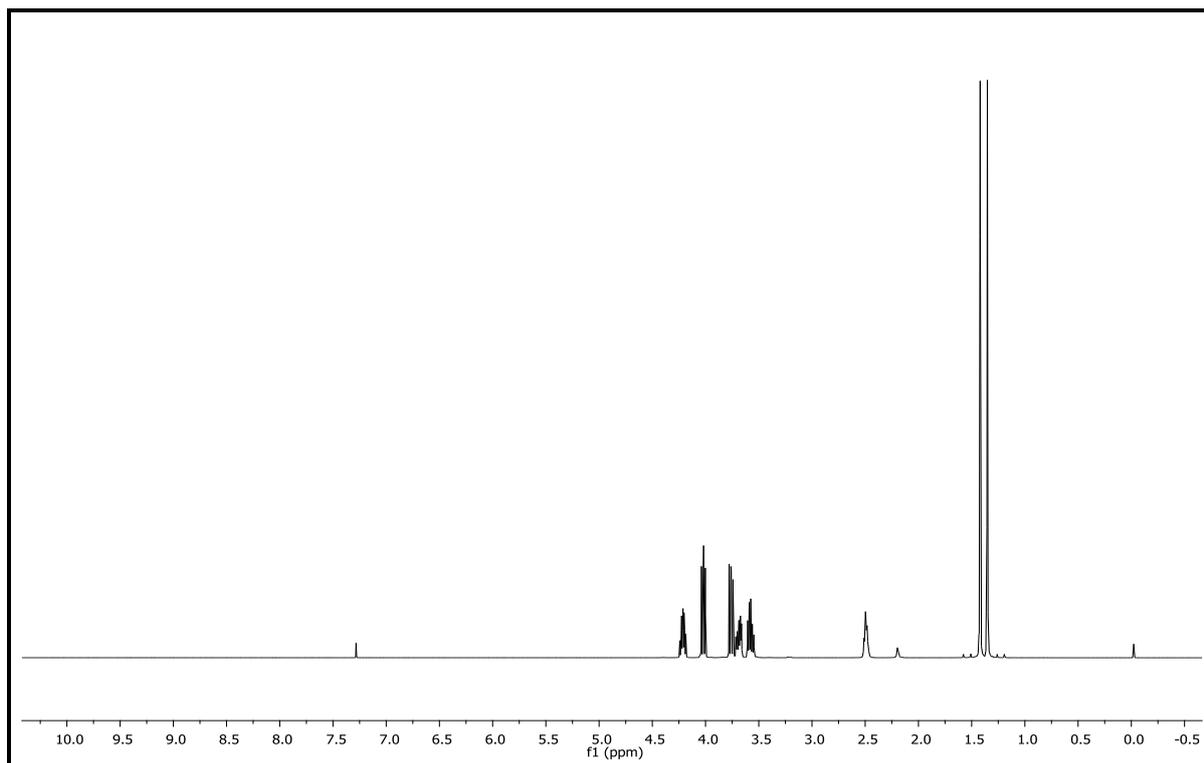
Anexo 14: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) da reação de cetalização reagindo heptanona com sílica sulfatada.



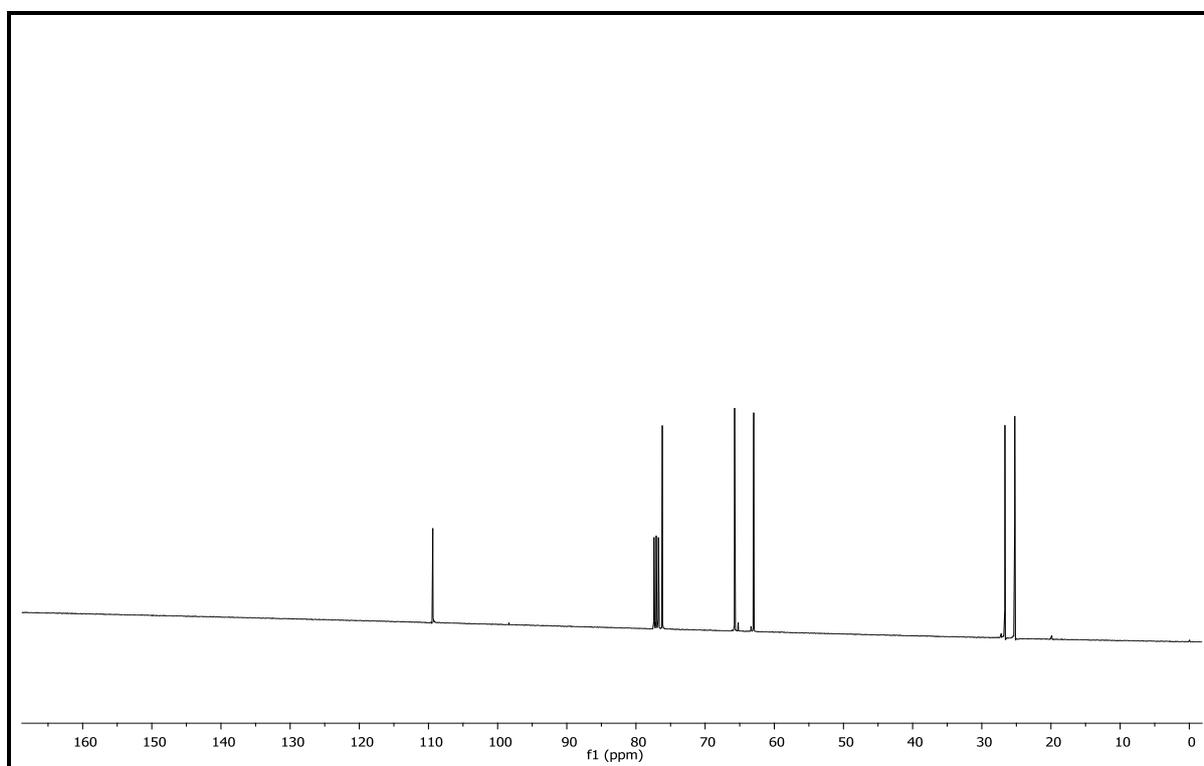
Anexo 15: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da reação de cetalização reagindo nonanona com sílica sulfatada.



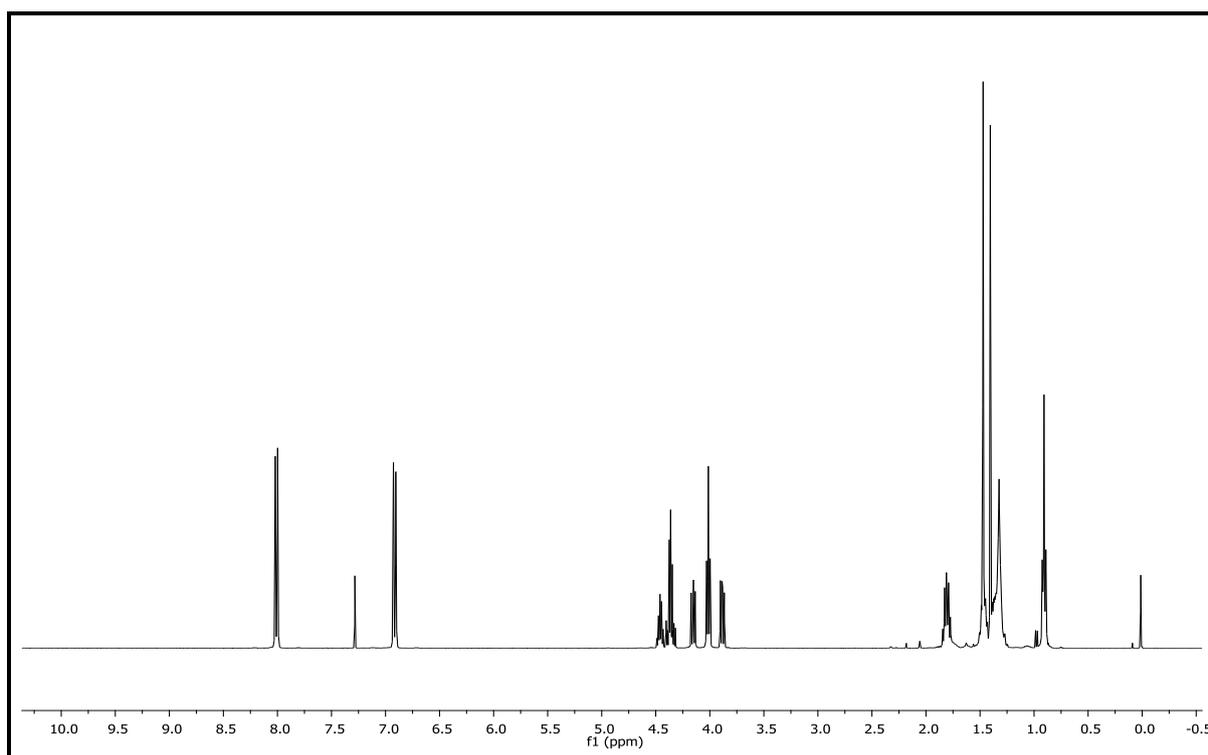
Anexo 16: Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) da reação de cetalização reagindo nonanona com sílica sulfatada.



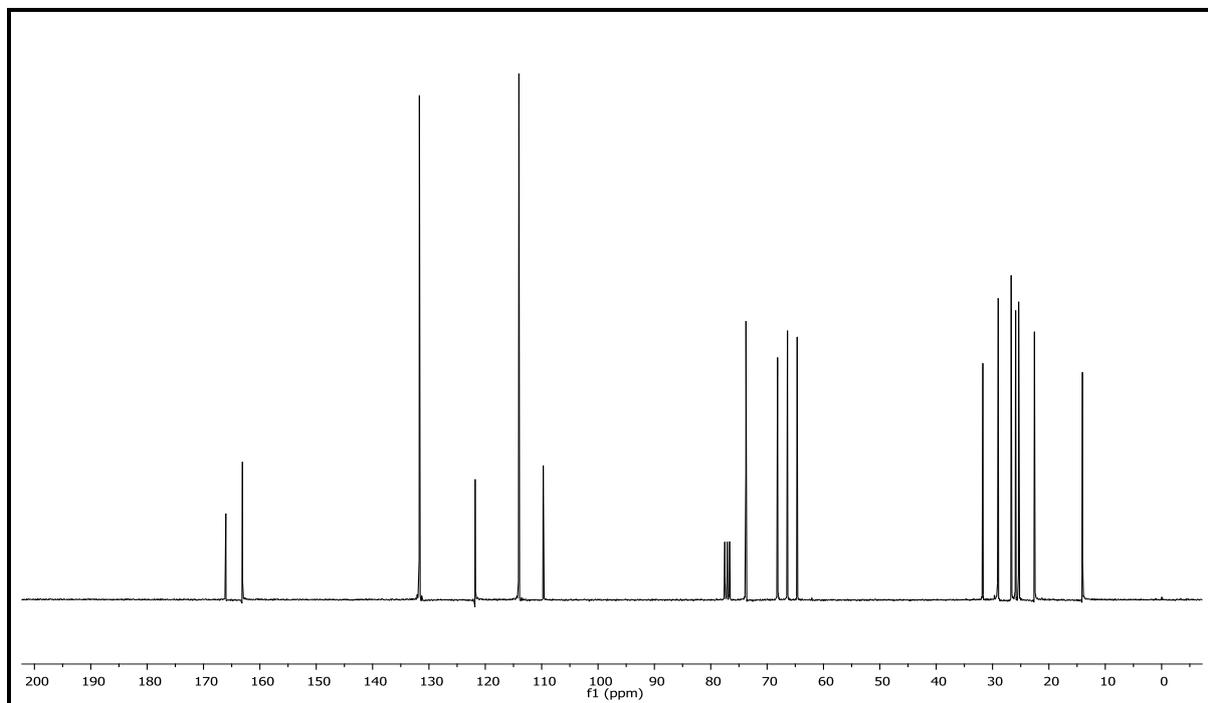
Anexo 17: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da reação de cetalização reagindo propanona com sílica sulfatada.



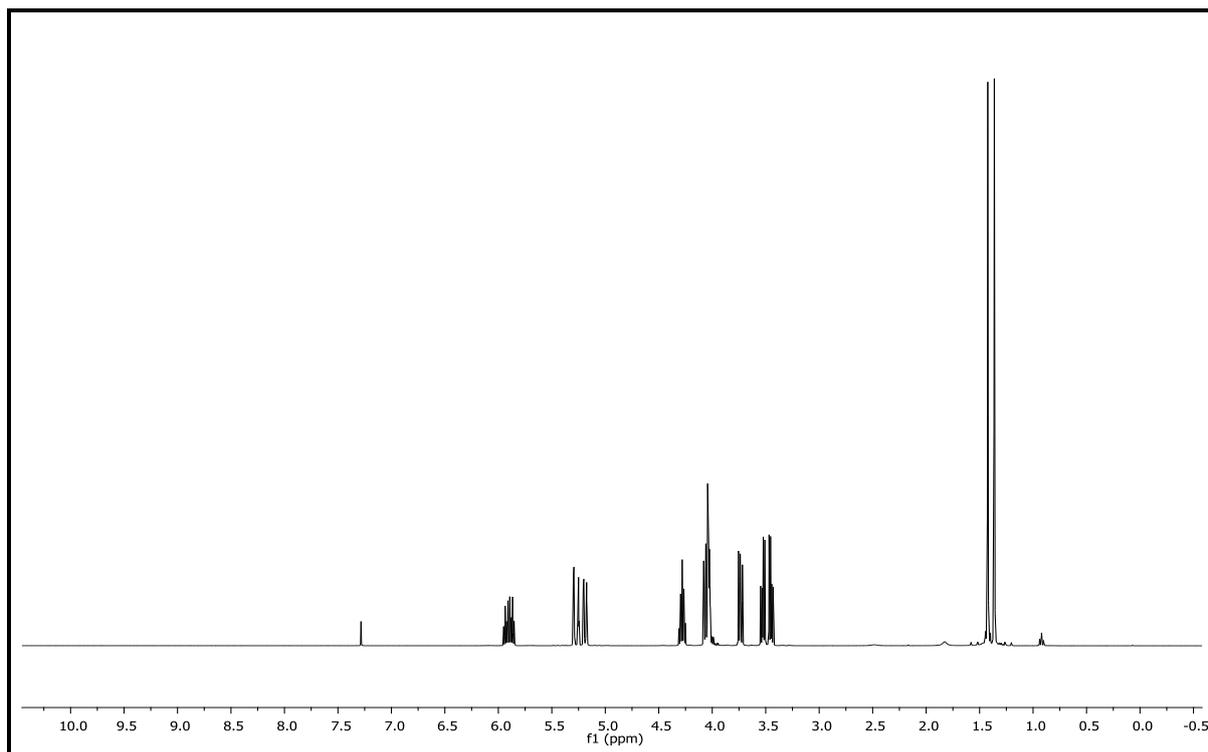
Anexo 18: Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) da reação de cetalização reagindo propanona com sílica sulfatada.



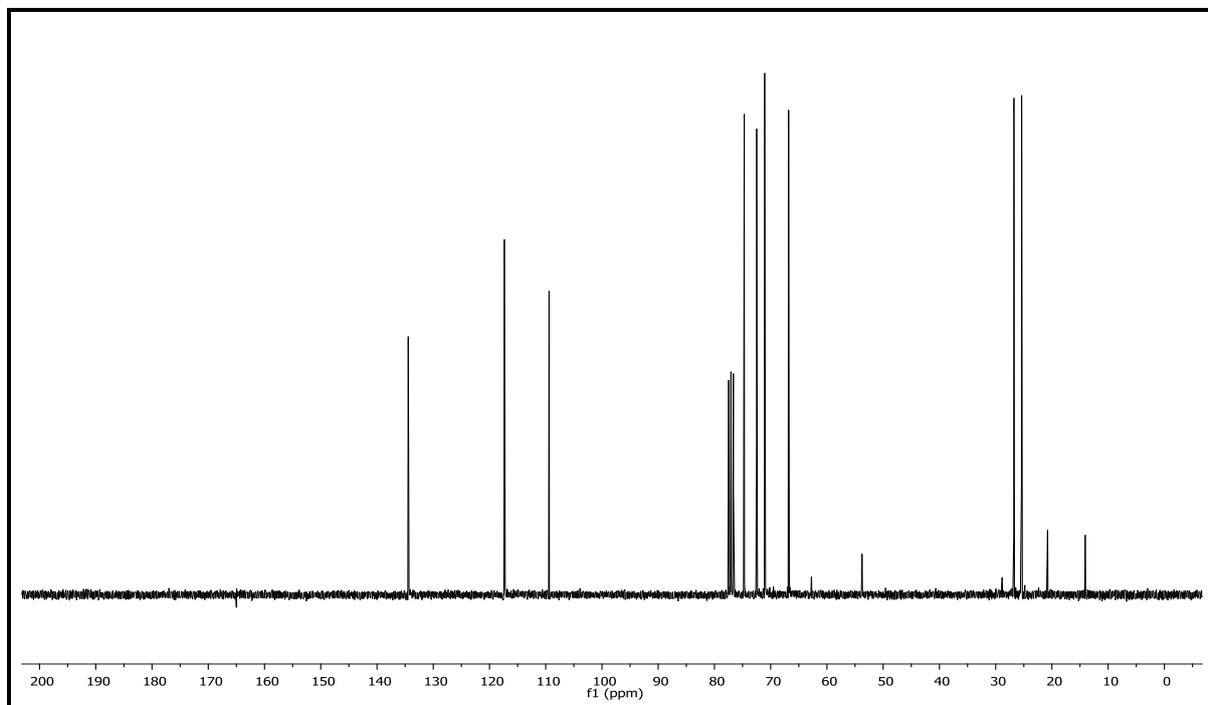
Anexo 19: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) da reação esterificação, reagindo DL-1,2-isopropilideno glicerol, com 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol na presença do ácido carboxílico 4-*n*-heptiloxibenzóico.



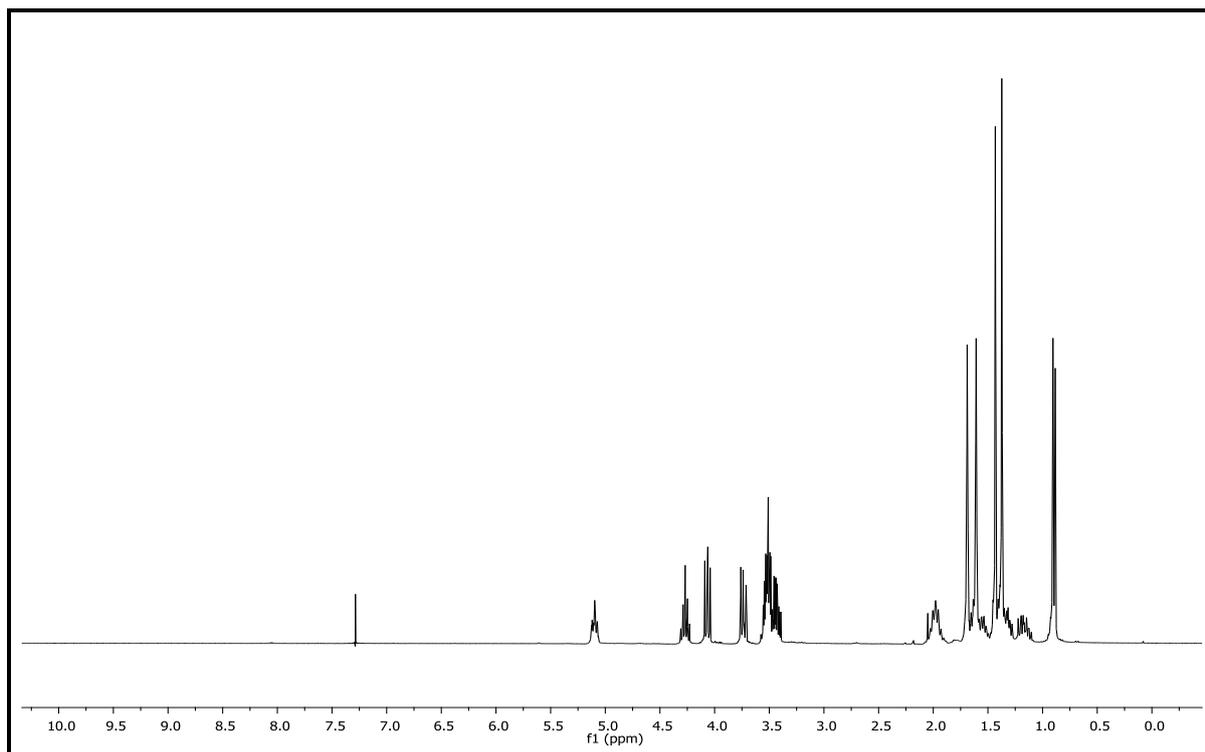
Anexo 20: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) da reação esterificação, reagindo DL-1,2-isopropilideno glicerol, com 2-heptil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol na presença do ácido carboxílico 4-*n*-heptiloxibenzóico.



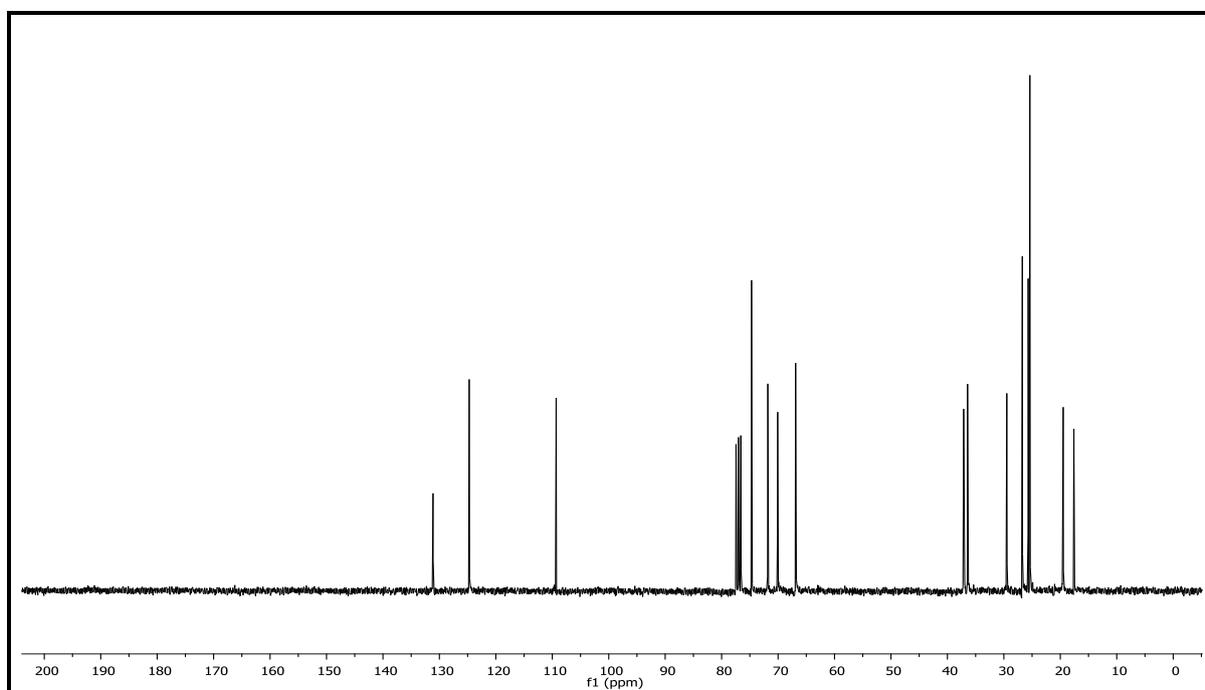
Anexo 21: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) da reação alquilação do (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (13a), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a).



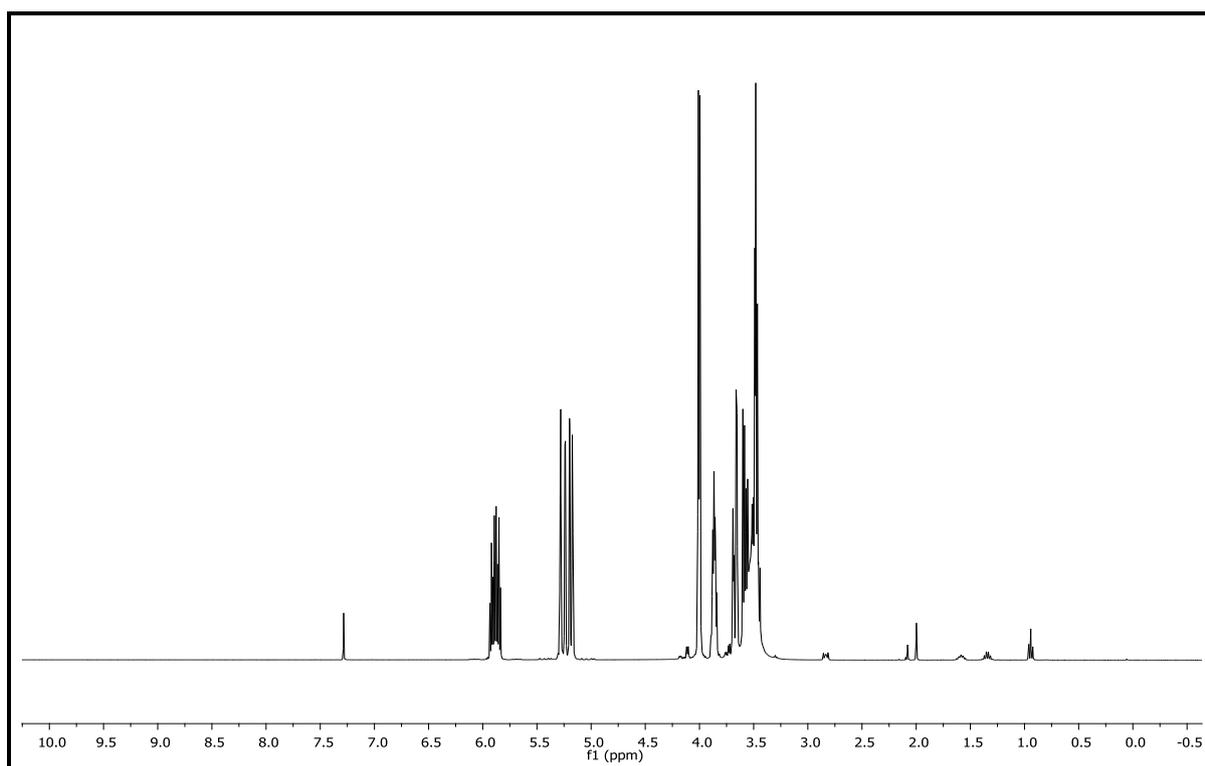
Anexo 22: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) da reação alquilação do (4- (aliloxi) metil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (13a), formado na reação de alquilação com brometo de alila (12a).



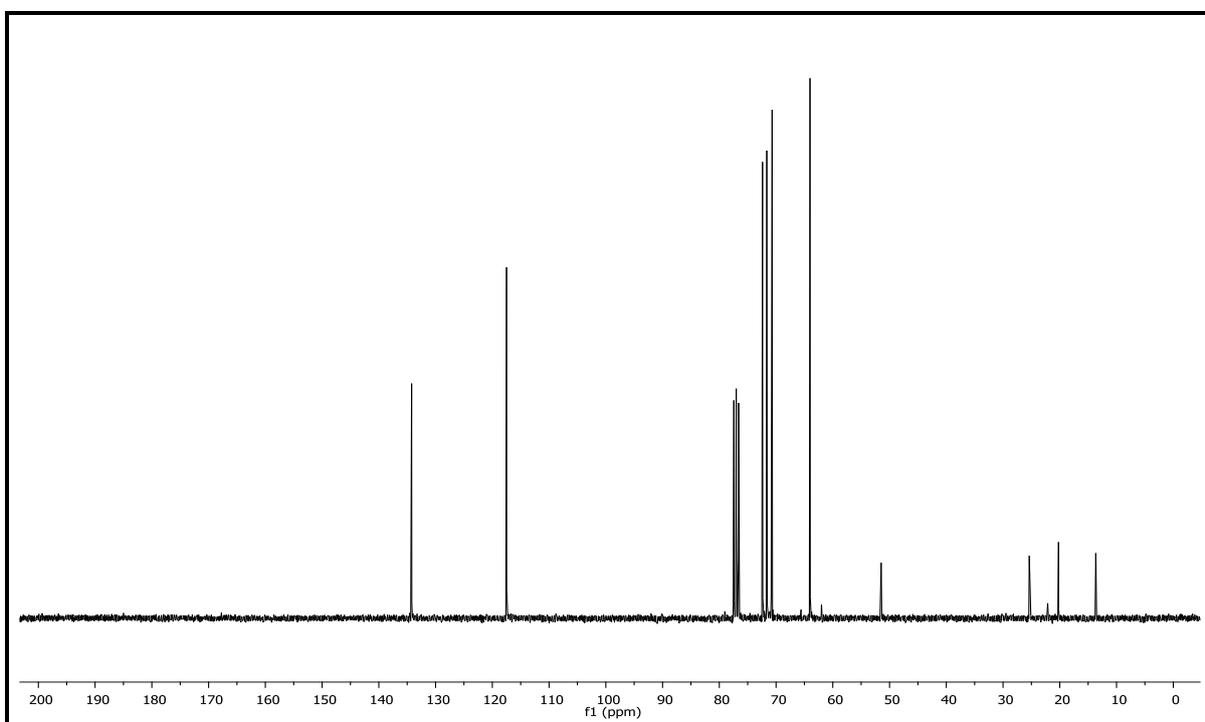
Anexo 23: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) do 2,2-dimetil -4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi) metil)-1,3-dioxolano(13b), formado na reação de alquilação com brometo de citronela (12b).



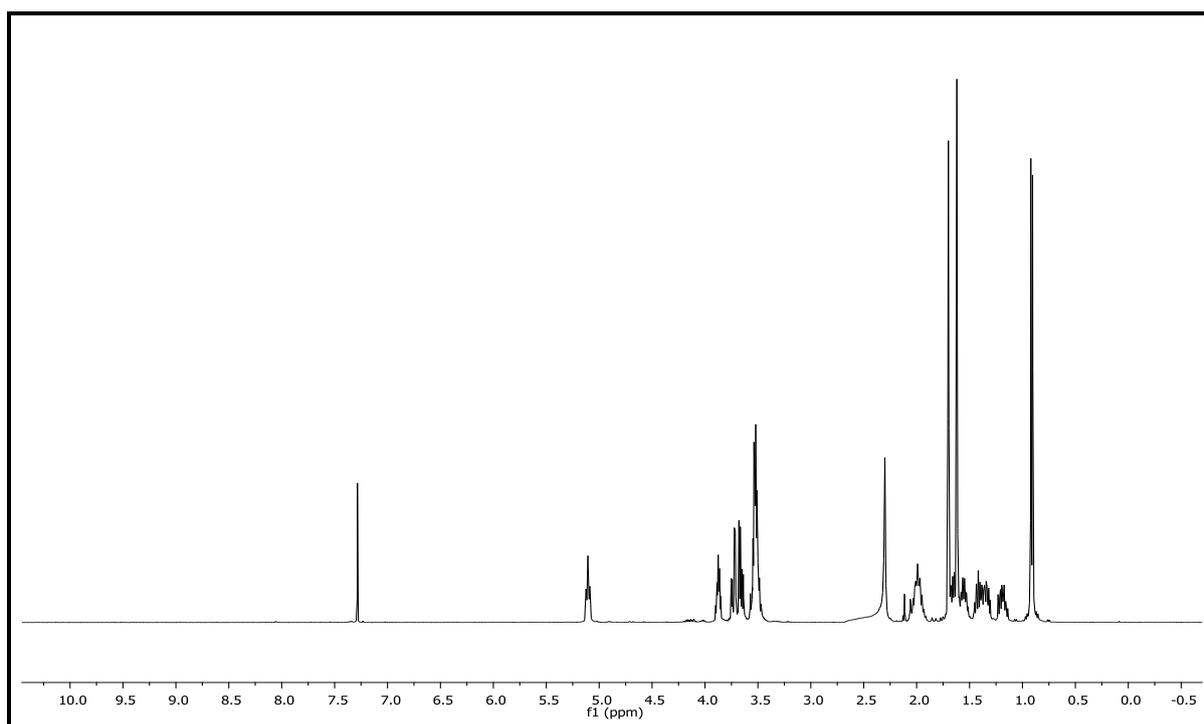
Anexo 24: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do 2,2-dimetil -4-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi) metil)-1,3-dioxolano(13b), formado na reação de alquilação com brometo de citronela (12b).



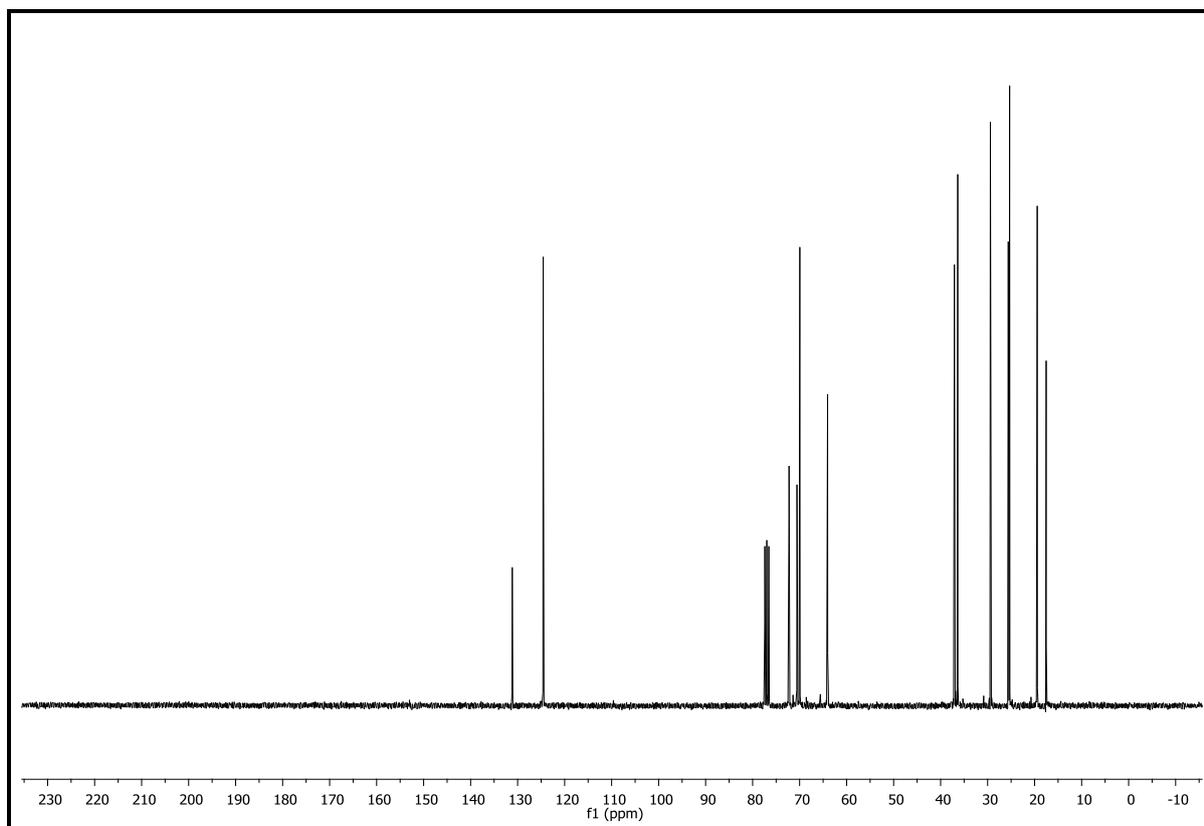
Anexo 25: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) do 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (14a), formado na reação de hidrólise, a partir do brometo de alila (12a).



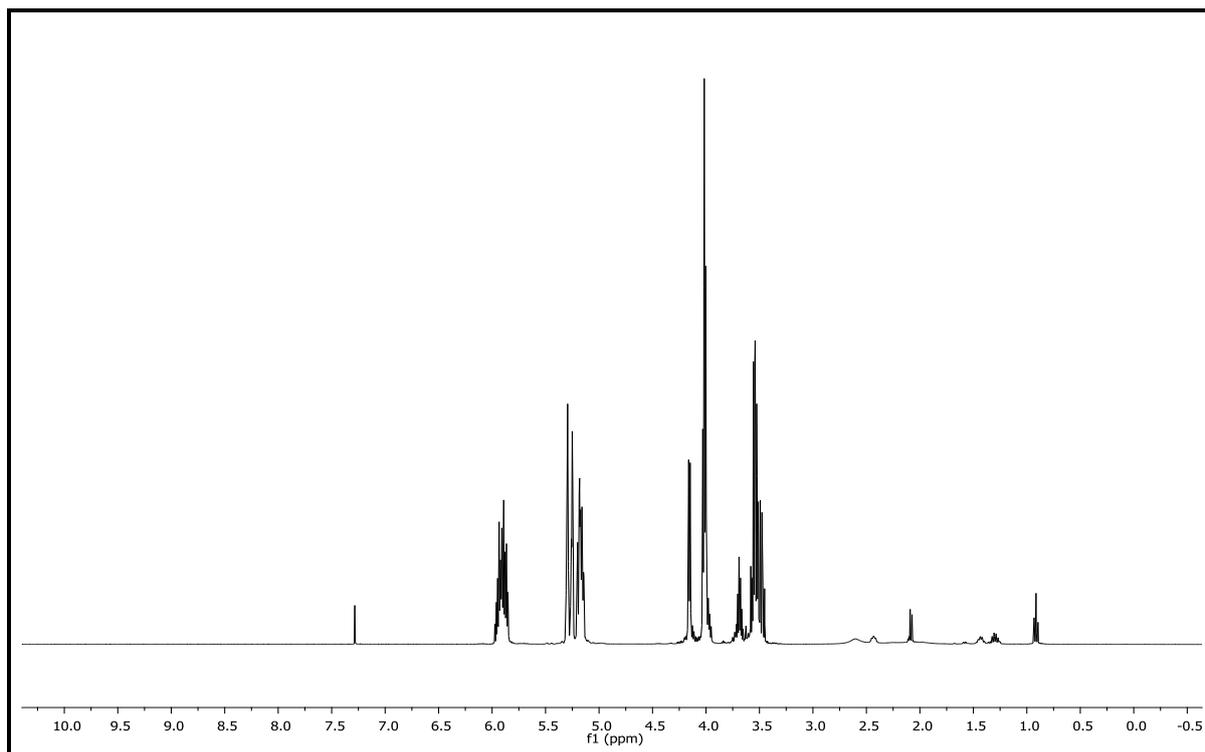
Anexo 26: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do 3- (aliloxi) propano-1,2-diol (14a), formado na reação de hidrólise, a partir do brometo de alila (12a).



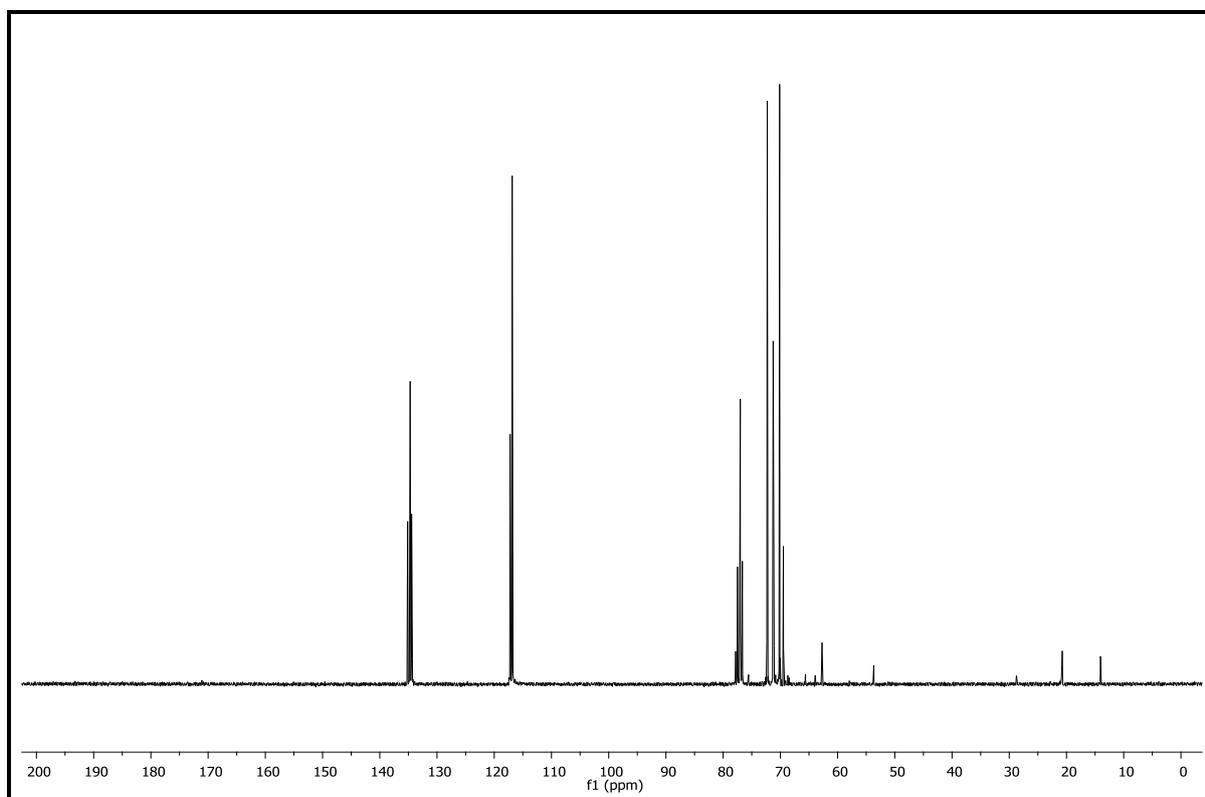
Anexo 27: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do 3- (((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxi) propano-1,2-diol (14b), a partir do brometo de citronela (13b).



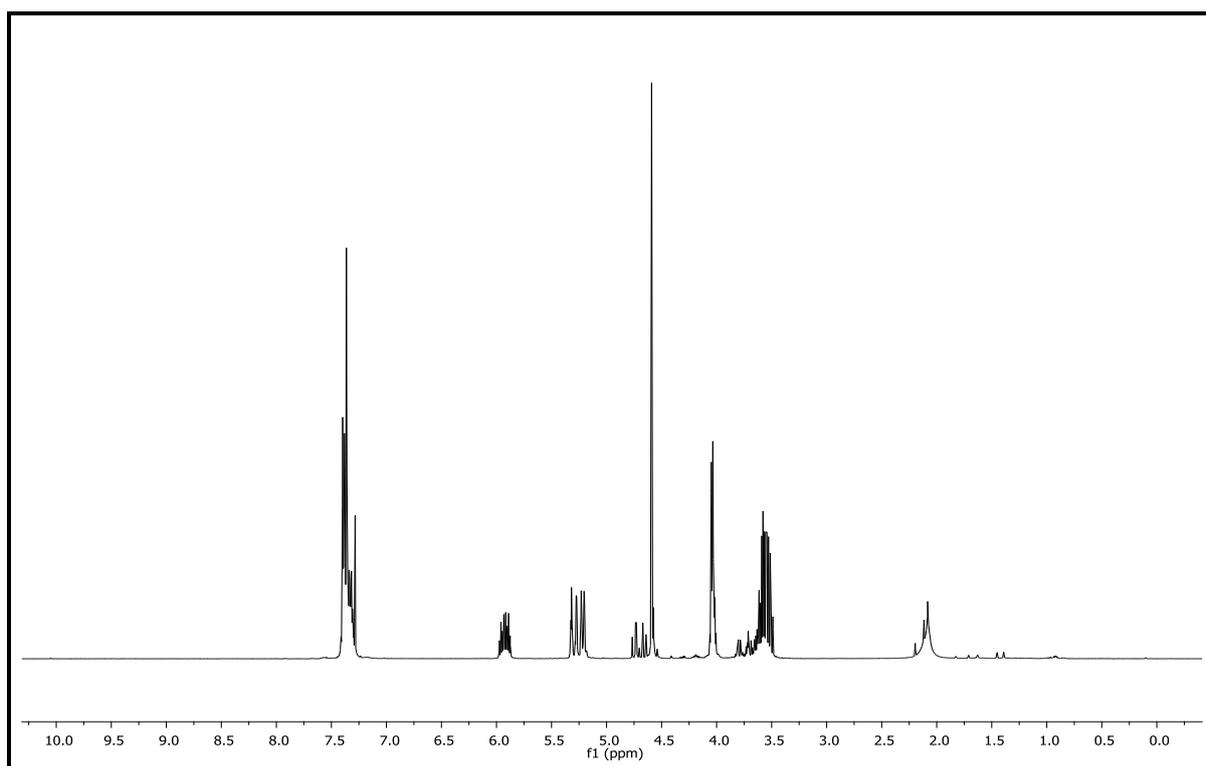
Anexo 28: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do 3- (((S)-3-metilhept-6-em-1-il) oxi) propano-1,2-diol (14b), a partir do brometo de citronela (13b).



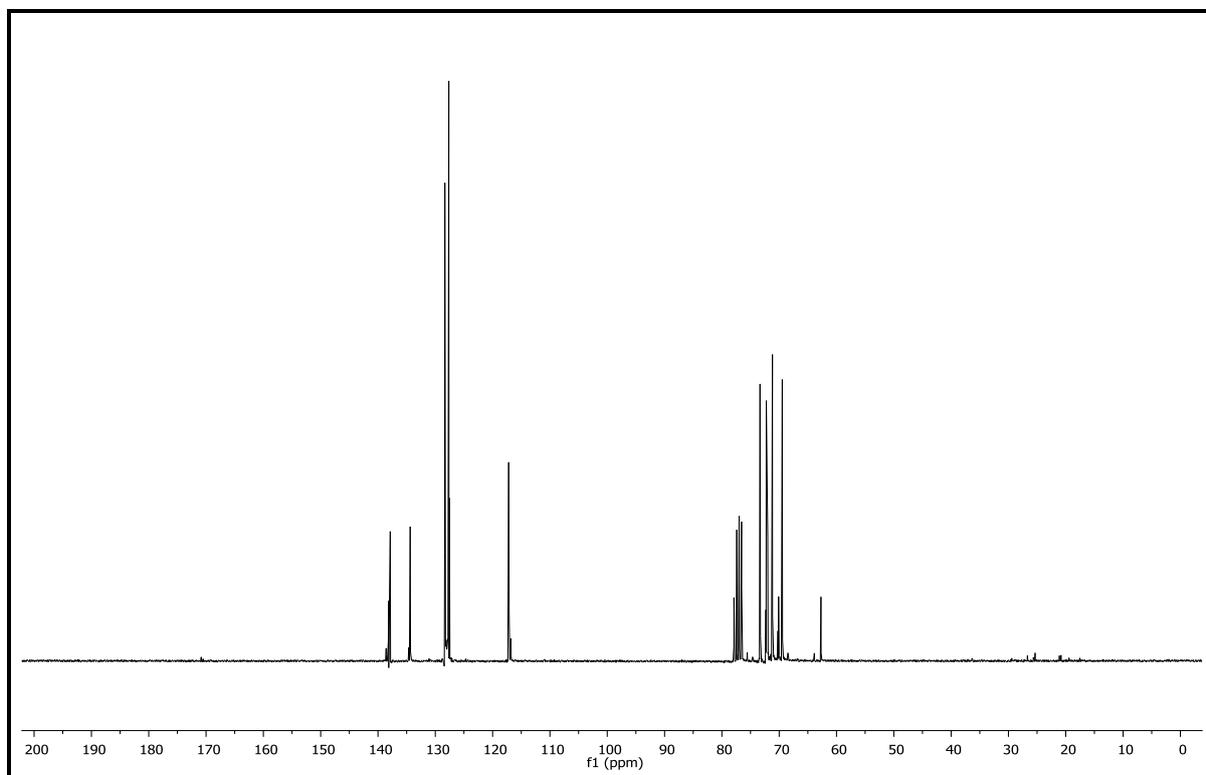
Anexo 29: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) do 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (**15a**), formado na reação de alquilação com brometo de alila (**12a**).



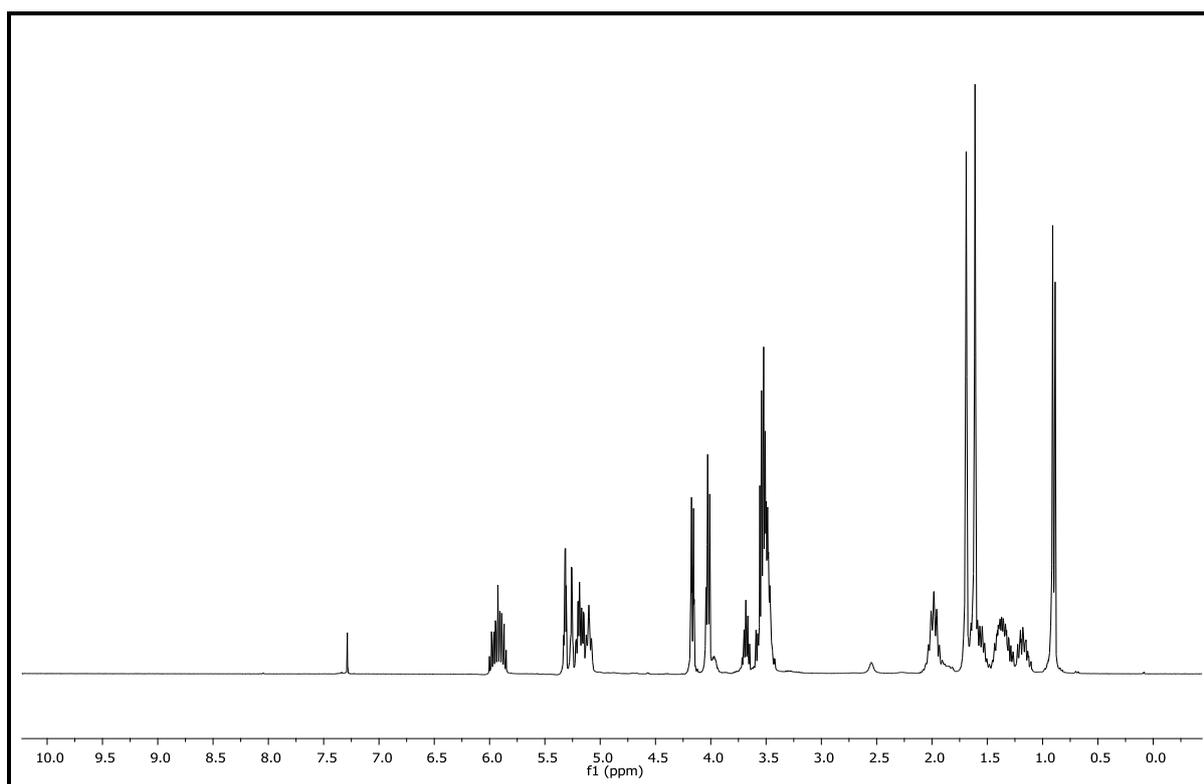
Anexo 30: Espectro de RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do 1,3-bis (aliloxi) propano-2-ol (**15a**), formado na reação de alquilação com brometo de alila (**12a**).



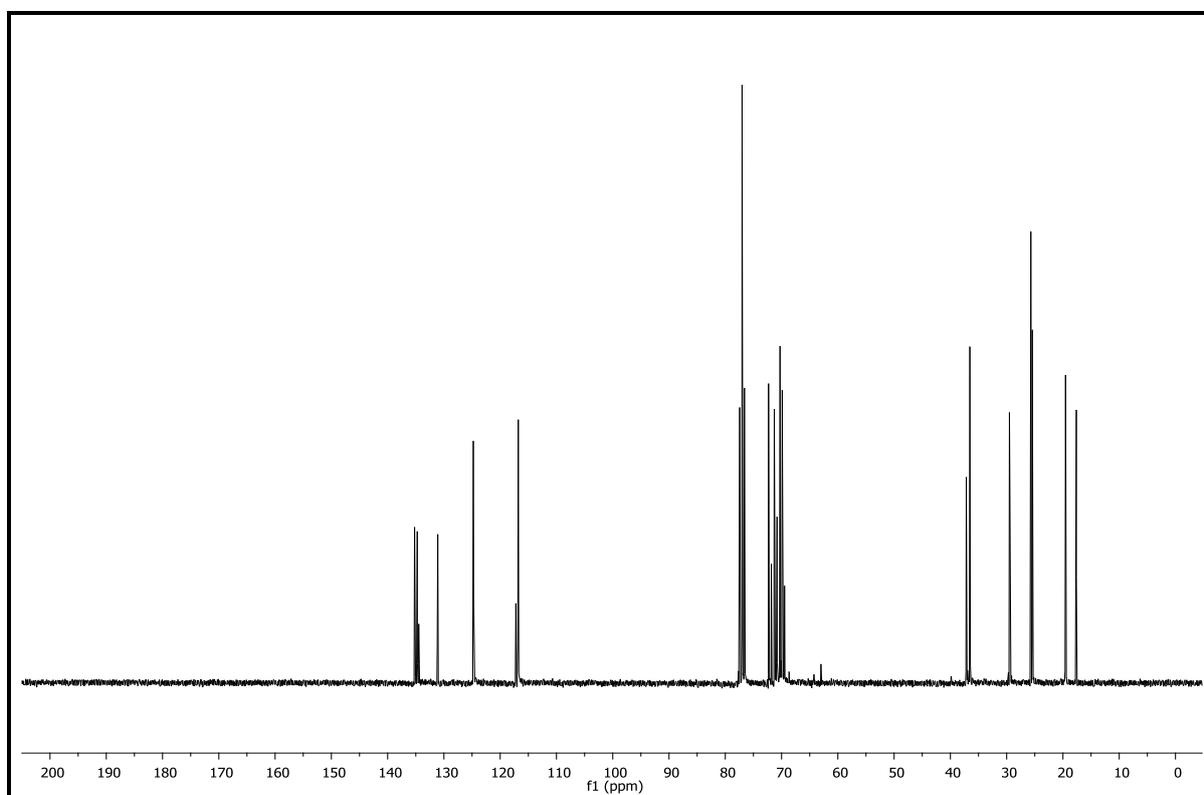
Anexo 31: Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) do 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2-propanol (**15c**), formado na reação alquilação com brometo de benzila (**12c**).



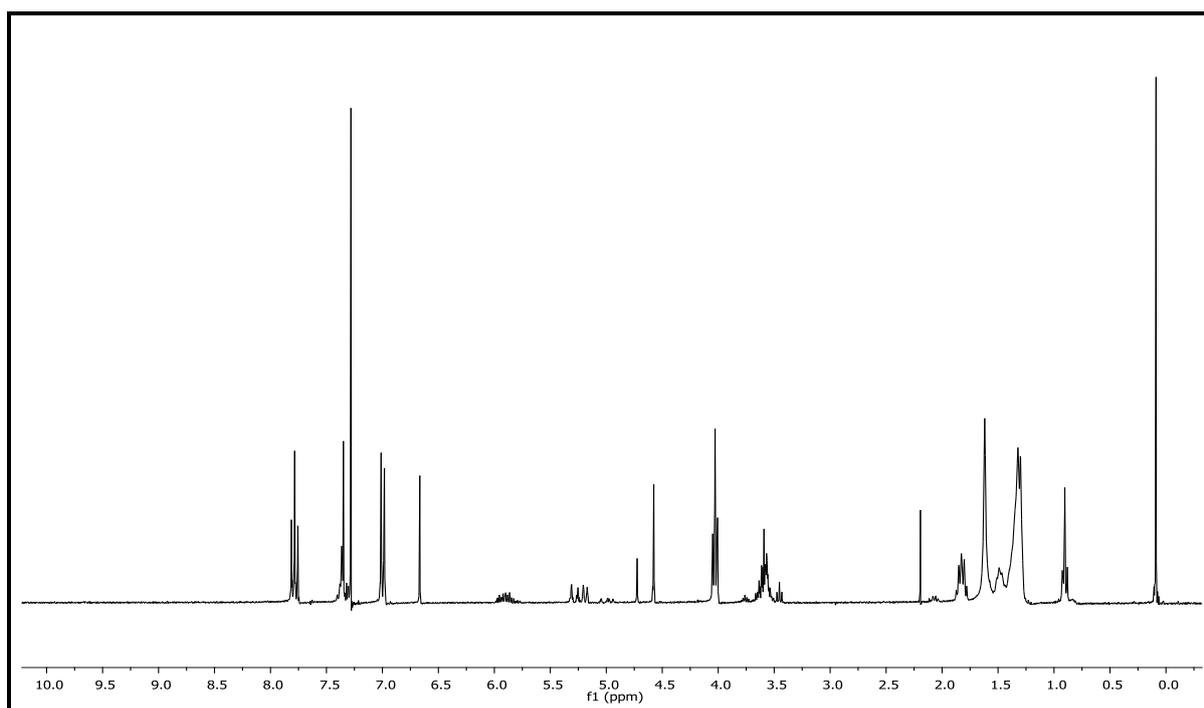
Anexo 32: Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do 1-(aliloxi)-3-(benziloxi)-2-propanol (**15c**), formado na reação alquilação com brometo de benzila (**12c**).



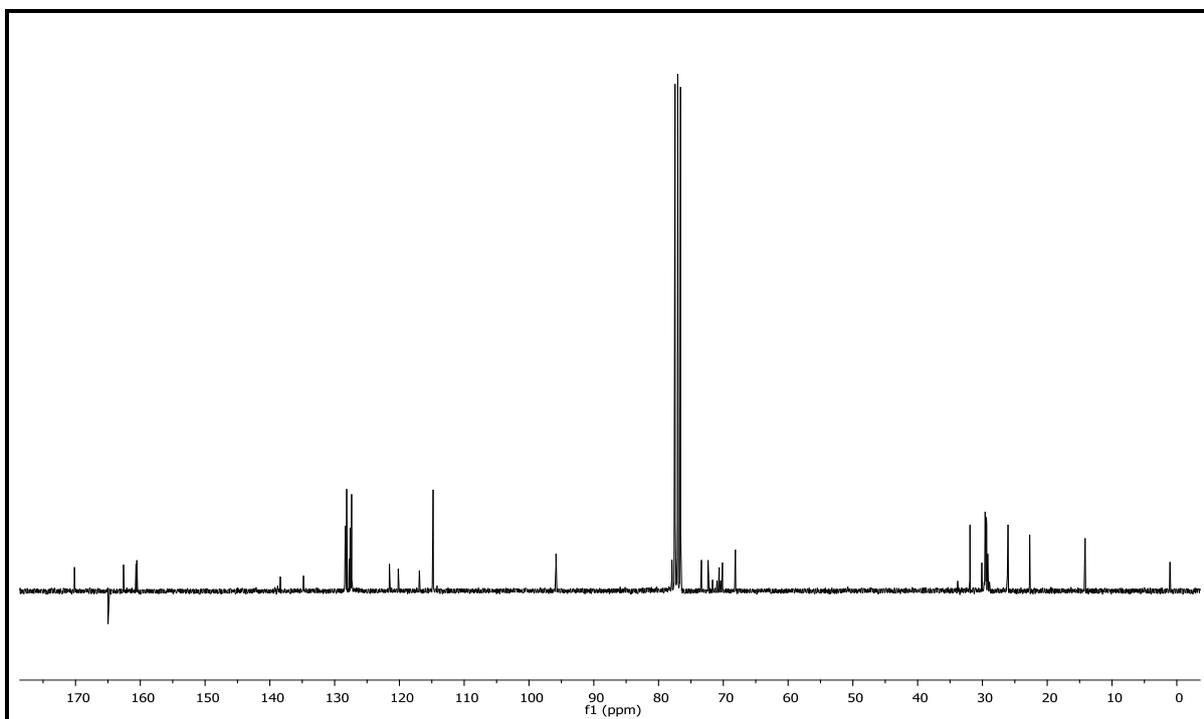
Anexo 33: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (**15b**), formado na reação de alquilação com brometo de alila (**12a**).



Anexo 34: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do 1-(aliloxi)-3-(((S)-3-metilhept-6-en-1-il)oxi)propan-2-ol (**15b**), formado na reação de alquilação com brometo de alila (**12a**).



Anexo 35: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) do 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi) propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (**17**), formado na reação alquilação.



Anexo 36: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do 5-(4-((10-((1-(aliloxi)-3-(benziloxi) propano-3-il)oxi)decil)oxi)fenil)-3-(4-(deciloxi)fenil)isoxazol (**17**), formado na reação alquilação.