

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

INGRID MALISZEWSKI PACZKOWSKI

**NANOCOMPÓSITO OSMATO-DABCO/SiO₂ EM REAÇÕES DE DIIDROXILAÇÃO
DE OLEFINAS**

PORTO ALEGRE, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

INGRID MALISZEWSKI PACZKOWSKI

**NANOCOMPÓSITO OSMATO-DABCO/SiO₂ EM REAÇÕES DE DIIDROXILAÇÃO
DE OLEFINAS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de conclusão de curso – QUI” do curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof^o. Dr. Dennis Russowsky

Orientador

PORTO ALEGRE, 2014

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar eu gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof^o Dr. Dennis Russowsky, por todos ensinamentos, pela dedicação e apoio durante a realização desse trabalho.

A Prof^o Dra. Eliana Weber de Menezes, ao Prof^o Dr. Edilson Valmir Benvenuti e ao Douglas pela ajuda com o catalisador.

Agradeço a minha família pelo incentivo e colaboração nos momentos de dificuldade. Ao meu pai que me deu o suporte necessário para que eu pudesse me formar. A minha mãe pelo carinho, amor e dedicação inesgotáveis. Por ter me acompanhado em todos os momentos da minha vida e me amparado para que pudesse ultrapassar as dificuldades sem desistir dos meus sonhos. Ao meu irmão pelos momentos de descontração e pela competição que me fez querer melhorar a cada dia. Ao pequeno Nikolau pela companhia.

Ao Gustavo, meu noivo, que sempre esteve ao meu lado durante toda a graduação me incentivando, pelo carinho, amor, paciência e pela capacidade de me tranquilizar durante a correria de cada semestre.

Aos professores da UFRGS por todos os anos de aprendizado, pelos ensinamentos e experiências de vida. Aos colegas de laboratório e de graduação pelo convívio.

Por fim, agradeço a UFRGS e ao Instituto de Química por tornarem possível a realização desse trabalho.

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo”.

(Martin Luther King)

RESUMO

O tetróxido de ósmio (OsO_4) é um dos reagentes mais utilizados na reação de dihidroxilação de olefinas. No entanto, a sua utilização como um catalisador homogêneo apresenta algumas desvantagens, tais como elevado custo e toxicidade.

O laboratório de sólidos e superfícies da UFRGS tem dedicado atenção especial ao desenvolvimento de matrizes sólidas que possam imobilizar o osmato para a sua utilização como catalisador heterogêneo. Um dos novos materiais desenvolvidos foi o material híbrido a base de sílica contendo o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano. Esse material contém o grupo cloreto como contra-íon. Nesse trabalho, os contra-íons cloreto foram substituídos pelo ânion osmato. A quantidade de osmato imobilizada foi de 0,26 mmol/g e a área superficial (BET) foi de 117 m²/g. A distribuição de tamanho dos poros (BJH) mostrou um máximo de 5,7 nm.

Esse trabalho visa a síntese de diois vicinais utilizando o catalisador Os/Db-SiO₂, que é um material promissor.

O material Os/Db-SiO₂ foi utilizado com êxito como catalisador heterogêneo para a dihidroxilação de diversas olefinas, tais como: estireno, cicloocteno, 1-octeno, cicloexeno, 4-terc-butoxiestireno, 1,9-decadieno, alilbenzeno, 5-hexeno-1-ol. Os rendimentos (acima de 80%) foram satisfatórios para a dihidroxilação de todas olefinas, depois de estabelecido um método eficiente de purificação dos produtos. As estruturas dos compostos foram confirmadas por ¹H-RMN, ¹³C-RMN e FTIR.

Palavras Chave: Reação de dihidroxilação, olefinas, tetróxido de ósmio, catalisador, material híbrido, sol-gel.

ABSTRACT

The osmium tetroxide (OsO_4) is one of the most frequently used reagents in the reaction of dihydroxylation of olefins. However, its use as a homogeneous catalyst has some disadvantages such as high cost and toxicity.

The laboratory of solids and surfaces of UFRGS have devoted special attention to development of solid matrices that can immobilize the osmate for their use as heterogeneous catalyst. One of the new hybrid materials developed was a silica based material containing the 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane group. This material contains chloride group as a counter-ion. In the present work the chloride counter-ions were replaced by osmate anion. The amount of immobilized osmate was 0,26 mmol/g and the BET surface area was 117 m^2/g . The BJH pore size distribution shows a maximum at 5.7 nm.

This work describes the synthesis of some diols using the catalyst Os/Db-SiO_2 which is a promising material.

The material was applied as heterogeneous catalyst for dihydroxylation of several olefins: styrene, cyclooctene, 1-octene, cyclohexene, 4-tert-butoxystyrene, 1,9-decadiene, allyl benzene, 5-hexen-1-ol. The yields were satisfactory in all olefins, higher than 80%, after that an efficient purification method was established. The structures were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR and FTIR.

Keywords: Dihydroxylation reaction, olefins, osmium tetroxide, catalyst, hybrid material, sol-gel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reações de hidrólise e condensação do método sol-gel (BRINKER,1990)	6
Figura 2. Catalisador de ósmio criado por Zhang em 2005. (JIANG, 2005)	8
Figura 3. Cloreto de 1,4-diazoniobiciclo[2.2.2]octano desenvolvido por Arenas. (ARENAS, 2006) 8	
Figura 4. Compostos poli-hidroxilados biologicamente ativos (CHENG, 2013).....	9
Figura 5. Curva da titulação potenciométrica com AgNO ₃ para determinação de cloreto	15
Figura 6. Espectro de Infravermelho do 1-feniletano-1,2-diol.....	23
Figura 7. Espectro de ¹ H-RMN (300MHz, CDCl ₃) do 1-feniletano-1,2-diol	24
Figura 8. Espectro de ¹³ C-RMN (75MHz, CDCl ₃) do 1-feniletano-1,2-diol	25
Figura 9. Espectro de infravermelho do ciclooctano-1,2-diol.....	26
Figura 10. Espectro de ¹ H-RMN (300MHz, CDCl ₃) do ciclooctano-1,2-diol	27
Figura 11. Espectro de ¹³ C-RMN (75MHz, CDCl ₃) do ciclooctano-1,2-diol	28
Figura 12. Espectro de infravermelho do octano-1,2-diol.....	29
Figura 13. Espectro de ¹ H-RMN (300MHz, CDCl ₃) do octano-1,2-diol	30
Figura 14. Espectro de ¹³ C-RMN (75MHz, CDCl ₃) do octano-1,2-diol	31
Figura 15. Espectro de infravermelho do cicloexano-1,2-diol.....	32
Figura 16. Espectro de ¹ H-RMN (300MHz, CDCl ₃) do cicloexano-1,2-diol	33
Figura 17. Espectro de ¹³ C-RMN (75MHz, CDCl ₃) do cicloexano-1,2-diol	34
Figura 18. Espectro de infravermelho do 3-fenilpropano-1,2-diol.....	35
Figura 19. Espectro de ¹ H-RMN (300MHz, CDCl ₃) do 3-fenilpropano-1,2-diol.....	36
Figura 20. Espectro de ¹³ C-RMN (75MHz, CDCl ₃) do 3-fenilpropano-1,2-diol.....	37
Figura 21. Espectro de infravermelho do decano-1,2,9,10-tetraol.....	38
Figura 22. Espectro de ¹ H-RMN (300MHz, CDCl ₃ com duas gotas de DMSO) do decano-1,2,9,10-tetraol.....	39
Figura 23. Espectro de ¹³ C-RMN (75MHz, DMSO) do decano-1,2,9,10-tetraol	40
Figura 24. Espectro de infravermelho do 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol	41
Figura 25. Espectro de ¹ H-RMN (300MHz, CDCl ₃) do 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol	42
Figura 26. Espectro de ¹³ C-RMN (75MHz, CDCl ₃) do 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol	43
Figura 27. Espectro de infravermelho do hexano-1,2,6-triol	44
Figura 28. Espectro de ¹ H-RMN (300MHz, DMSO) do hexano-1,2,6-triol.....	45
Figura 29. Espectro de ¹³ C-RMN (75MHz, DMSO) do hexano-1,2,6-triol.....	46

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reação geral de dihidroxilação de alcenos	10
Esquema 2. Reação de Diidroxilação de Olefinas.....	11
Esquema 3. Preparação do nano composto Ósmio-Dabcônio/Sílica (Os-Db/SiO ₂)	12
Esquema 4. Síntese do Xerogel	13
Esquema 5. Síntese do catalisador Os/Dabco-SiO ₂	16
Esquema 6. Esquema geral das reações de diidroxilação de alcenos que foram realizadas e seus respectivos rendimentos	19
Esquema 7. Mecanismo geral para as reações de diidroxilação de alcenos	20
Esquema 8. Mecanismo de cicloadição [3+2] entre o Os/Db-SiO ₂	21
Esquema 9. Síntese do 1-feniletano-1,2-diol.....	21
Esquema 10. Síntese do ciclooctano-1,2-diol.....	25
Esquema 11. Síntese do octano-1,2-diol	28
Esquema 12. Síntese do cicloexano-1,2-diol.....	31
Esquema 13. Síntese do 3-fenilpropano-1,2-diol	34
Esquema 14. Síntese do decano-1,2,9,10-tetraol.....	38
Esquema 15. Síntese do 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol	40
Esquema 16. Síntese do hexano-1,2,6-triol	43

ABREVIATURAS

^1H -RMN- Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

^{13}C -RMN- Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

BET- Brunauer, Emmett e Teller

BJH- Barret, Joyner e Halenda

CAT- Catalisador

CDCl_3 - Clorofórmio Deuterado

d- Dubleto

dd- Duplo-dubleto

Db^{+2} - DABCO

DMSO- Dimetilsulfóxido

FTIR- Infravermelho com Transformada de Fourier

g- Unidade de medida de massa, grama

KBr- Brometo de potássio

m- Multiplete

m^2/g - Unidade de medida de área superficial, metros quadrados por grama

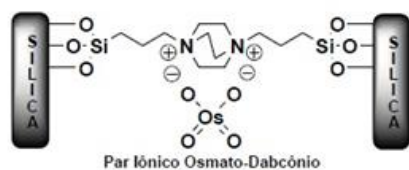
MHz- Hertz ($\times 10^6$)

mmol- Unidade de medida de concentração, a milésima parte de um mol- milimol

nm- Unidade de medida de comprimento, nanômetro

NMO- N-óxido de N-metilmorfolina

Os/Db-SiO₂-



OsO₄- Tetróxido de Ósmio

ppm- Parte por Milhão

s- Singleto

SiO₂- Sílica

Dabco/Sílica- Cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2]octano/sílica

t- Tripleto

TEOS- Tetraetilortosilicato

THF- Tetraidrofurano

K₂OsO₄- Osmato de Potássio

v_{ass}- Estiramento assimétrico

v_s- Estiramento simétrico

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1	CATÁLISE.....	3
2.2	CATÁLISE HETEROGÊNEA	4
2.3	NANOCOMPÓSITO	4
2.4	SÍLICA	5
2.5	MÉTODO SOL-GEL	5
2.6	MATERIAIS HÍBRIDOS	7
2.7	IMOBILIZAÇÃO DE ÓSMIO POR INTERAÇÃO IÔNICA.....	7
2.8	ALCALÓIDES POLIIDROXILADOS	9
2.9	DIOIS VICINAIS	10
2.10	DIIDROXILAÇÃO DE OLEFINAS.....	11
3.	OBJETIVOS	12
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
4.1	SÍNTESE DO XEROGEL.....	13
4.2	SÍNTESE DO CATALISADOR	14
4.3	APLICAÇÃO DO CATALISADOR NAS REAÇÕES DE DIIDROXILAÇÃO	18
4.4	SÍNTESE DO 1-FENILETANO-1,2-DIOL	21
4.5	SÍNTESE DO CICLOOCTANO-1,2-DIOL	25
4.6	SÍNTESE DO OCTANO-1,2-DIOL.....	28
4.7	SÍNTESE DO CICLOEXANO-1,2-DIOL	31
4.8	SÍNTESE DO 3-FENILPROPANO-1,2-DIOL.....	34
4.9	SÍNTESE DO DECANO-1,2,9,10-TETRAOL.....	37
4.10	SÍNTESE DO 1-(4-TERC-BUTOXIFENIL)ETANO-1,2-DIOL	40
4.11	SÍNTESE DO HEXANO-1,2,6-TRIOL	43
5.	CONCLUSÕES	47
6.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
6.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
6.2	SÍNTESE DO XEROGEL.....	48
6.3	SÍNTESE DO CATALISADOR	49
6.4	SÍNTESE DO 1-FENILETANO-1,2-DIOL	50

6.5	SÍNTESE DO CICLOOCTANO-1,2-DIOL	50
6.6	SÍNTESE DO OCTANO-1,2-DIOL.....	51
6.7	SÍNTESE DO CICLOEXANO-1,2-DIOL	51
6.8	SÍNTESE DO 3-FENILPROPANO-1,2-DIOL.....	52
6.9	SÍNTESE DO DECANO-1,2,9,10-TETRAOL.....	52
6.10	SÍNTESE DO 1-(4-TERC-BUTOXIFENIL)ETANO-1,2-DIOL	53
6.11	SÍNTESE DO HEXANO-1,2,6-TRIOL	53
	REFERÊNCIAS	54

1. INTRODUÇÃO

A diidroxilação catalítica de olefinas fornece um dos mais poderosos métodos para a preparação de dióis vicinais, os quais podem participar como intermediário na síntese de uma variedade de compostos biologicamente ativos (KOLB, 1994). O tetróxido de ósmio é um catalisador muito eficaz para essa reação. No entanto, seu uso como catalisador homogêneo para a aplicação em larga escala na indústria química farmacêutica ou fina traz algumas desvantagens, tais como alto custo e elevada toxicidade.

Dessa forma, foram relatados vários esforços para imobilizar o íon osmato (OsO_4)⁻² em várias matrizes sólidas, para uso como catalisador heterogêneo, sem redução da performance em comparação com a catálise homogênea. Por exemplo, a imobilização do tetróxido de ósmio pode ser feita por microencapsulação (SONG, 2002), técnicas de troca iônica (CHOUDARY, 2002), osmiação de resinas (JO, 2003) e a utilização do polietilenoglicol como um meio reciclável tornou possível recuperar e reutilizar o componente de ósmio nas reações de diidroxilação (CHANDRASEKHAR, 2003). Líquidos iônicos a temperatura ambiente, representam uma alternativa interessante como um meio reciclável nessas reações (LIU, 2004). Zhang e colaboradores têm utilizado OsO_4^{2-} imobilizado com a vantagem de catálise de uma fase e separação de duas fases (JIANG, 2005).

Recentemente, foi desenvolvida uma nova classe de materiais a base de sílica, chamados silsesquioxanos (MENEZES, 2012). A presença de fragmentos iônicos fornece uma excelente solubilidade em meio aquoso, permitindo sua utilização como precursores iônicos para a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Para sua síntese o método de escolha têm sido o método sol-gel, que envolve a formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de gelificação a baixas temperaturas (BENVENUTTI, 2009). Os silsesquioxanos iônicos são materiais híbridos a base de sílica, com elevado conteúdo orgânico, obtidos pela gelificação de organosilanos iônicos. Nesse contexto, silsesquioxanos catiônicos surgem como uma alternativa para a imobilização do ânion osmato por troca iônica, devido a capacidade do ânion de se ligar eletrostaticamente aos grupos positivos do silsesquioxano catiônico. Adicionalmente, silsesquioxanos catiônicos apresentam alta solubilidade em solventes com elevada constante dielétrica, tais como água e etanol, podendo ser utilizados como precursores de materiais híbridos a base de sílica, empregando o método sol-gel de síntese.

No presente trabalho, foi sintetizado um catalisador heterogêneo, que é um material híbrido organo-inorgânico contendo 95% mol de TEOS e 5% mol de silsesquioxano catiônico (contendo o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, sintetizado em laboratório). Este material foi sintetizado utilizando-se o método sol-gel onde os íons cloreto foram trocados pelo ânion osmato. O objetivo de sua síntese foi de empregá-lo como catalisador heterogêneo em diversas reações de dihidroxilação de olefinas, com o objetivo de preparar sinteticamente vários dióis que, eventualmente, poderão ser utilizados como intermediários na síntese de produtos de interesse farmacológico ou comercial. O uso de políenos como substratos para a dihidroxilação é uma área pouco desenvolvida e a abundância natural de alcaloides poli-hidroxiados e sua notável e diversificada bioatividade estimulou o interesse na síntese total desses compostos (YODA, 2002). Sendo assim, também foram exploradas neste trabalho reações com políenos na tentativa de obter compostos poli-hidroxiados.

Particularmente os 1,2-dióis representam uma classe importante de compostos hidroxiados. Assim, numerosas abordagens sintéticas para 1,2-*syn*-dióis foram desenvolvidas ao longo dos anos baseadas na dihidroxilação de alcenos catalisada por ósmio (ZAITSEV, 2006).

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 CATÁLISE

Em 1985, Friedrich Wilhelm Ostwald, físico-químico alemão de origem russa, a quem foi atribuído o Prêmio Nobel em 1909 pelos seus trabalhos sobre catálise, definiu catalisador como uma substância que altera a velocidade de uma reação química (NOBEL PRIZE, 1909).

A catálise é um fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de uma substância, chamada catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (IUPAC, 1976).

Os processos químicos consistem na transformação de matérias primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial precisam ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador. Por outro lado, a escolha criteriosa do catalisador permite, muitas vezes, obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente. Isto quer dizer que, o uso de catalisadores pode ser considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (FIGUEIREDO, 1989).

O fenômeno de catálise acontece quando o catalisador é adicionado a um sistema, reduzindo a energia de ativação da reação e aumentando a velocidade da mesma. Como o mesmo não é consumido no processo, cada molécula de catalisador pode participar de vários ciclos consecutivos, portanto é necessária apenas uma pequena quantidade de catalisador em relação aos reagentes (ATKINS, 1999).

A catálise pode ser dividida em homogênea e heterogênea. Na catálise homogênea o precursor está dissolvido na mesma fase (geralmente líquida) que contêm os substratos e produtos. Já na catálise heterogênea o precursor catalítico está em uma fase separada da fase que contêm os substratos e produtos. Nesses casos, o complexo metálico normalmente está em fase sólida e os substratos e produtos numa ou mais fases, geralmente líquida e/ou gasosa. A grande vantagem da catálise heterogênea é a facilidade de separação do catalisador da mistura reacional (CORNILS, 2000).

2.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Na catálise heterogênea, reagentes e catalisador estão em fases diferentes. Dessa maneira, se torna muito mais fácil separar o catalisador das outras substâncias presentes no meio reacional, possibilitando o seu reuso e gerando produtos mais puros.

Os complexos metálicos podem ser imobilizados em suportes sólidos, originando catalisadores heterogêneos. O suporte sólido utilizado para a heterogeneização do tetróxido de ósmio nesse trabalho foi a sílica. A heterogeneização de um catalisador homogêneo tem como objetivo reunir as vantagens de um catalisador homogêneo (alta atividade e seletividade) com as vantagens de um catalisador heterogêneo (fácil separação do catalisador, longa vida catalítica, estabilidade térmica e reciclo). (BAHRAMIAN, 2006)

No Brasil, é surpreendente constatar que apesar da catálise estar presente em mais de 85% de todos os processos industriais de transformação química, somente no início dos anos 1970 começaram a surgir as primeiras atividades de pesquisa em catálise no país. Essas atividades, realizadas em São Paulo e no Rio de Janeiro, em nível acadêmico e industrial, estavam ligadas essencialmente à área de catálise heterogênea aplicada a processos petroquímicos. Essas características se mantêm até hoje como a principal atividade na área de catálise (DUPONT, 2002).

Muita atenção tem sido dedicada ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos baseados no ósmio imobilizado em matrizes sólidas (ancoramento) que sejam capazes de evitar a perda do ósmio para o ambiente, permitindo eventualmente a sua reutilização (reciclagem). Estruturas baseadas em matrizes de sílica têm emergido como suporte bastante apropriado para essa finalidade e estes materiais podem ser facilmente obtidos empregando-se o método Sol-Gel de síntese (HENCH, 1990).

2.3 NANOCOMPÓSITO

Um compósito é considerado como qualquer material multifásico que apresenta uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes de tal ordem que uma melhor combinação de propriedades é obtida (CALLISTER, 2007).

O termo nanocompósito foi introduzido por Roy e colaboradores (1984) para designar materiais compósitos contendo mais de uma fase sólida, nas quais a fase dispersa apresenta, ao menos, uma das suas dimensões em escala nanométrica, tratando-se então, de um tipo particular de compósitos. Os compósitos obtidos desse modo são denominados nanocompósitos e apresentam propriedades distintas dos compósitos tradicionais em escala micrométrica (ORIAKHI, 2000).

O nanocompósito (Osmato-Dabcônio/Sílica) foi sintetizado de maneira a manter o metal ancorado em uma matriz de sílica para utilização em reações de dihidroxilação de olefinas de baixo peso molecular, sem perda do metal para o meio ambiente e possível reciclagem.

2.4 SÍLICA

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício com fórmula geral SiO_2 , nas suas várias formas, incluindo as sílicas naturais e as sintéticas. A sílica é encontrada, naturalmente, em minerais como o quartzo e em plantas como o bambu, o arroz e a cevada. Entretanto, a maior parte da sílica utilizada em aplicações químicas e físicas tem origem sintética.

Do ponto de vista comercial e tecnológico, a sílica sintética é mais interessante do que a natural, uma vez que, através de modificações nos métodos de síntese, é possível obter materiais com área superficial, volume de poros, diâmetro de poros e diâmetro de partículas variáveis. As sílicas sintéticas compreendem as sílicas coloidais, géis (hidrogel, xerogel e aerogel), pirogênicas (aerosil, arco e plasma) e precipitadas (VANSANT, 1992).

2.5 MÉTODO SOL-GEL

O termo *sol* pode ser definido como partículas de 1 a 100 nm dispersas em um meio líquido contínuo, enquanto que o *gel* é uma rede tridimensional, macroscopicamente observada, formada pela agregação de partículas *sol* no líquido disperso no interior dos poros. A definição mais formal do método sol-gel é aquela que considera como um método de síntese de materiais envolvendo a transição de *sol* para *gel* (BRINKER, 1990).

O método sol-gel pode ser descrito através de reações de hidrólise e condensação, que são as principais reações de gelificação, conforme ilustrado na Figura 1.

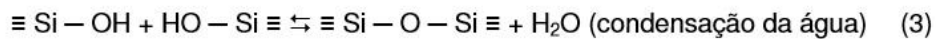
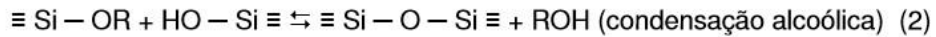
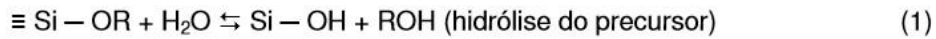


Figura 1. Reações de hidrólise e condensação do método sol-gel
(BRINKER,1990)

O processo sol-gel foi descoberto por Ebelman (1846-1847) e consiste em uma metodologia de preparação de materiais, partindo-se originalmente de precursores moleculares. Utilizando-se este processo, uma rede de óxidos inorgânicos pode ser obtida por reações de policondensação dos correspondentes alcóxidos. Além da baixa temperatura de trabalho, os materiais produzidos pelo processo sol-gel apresentam elevada pureza e homogeneidade (HIRATSUKA et al.,1994; JOSÉ e PRADO, 2005). Outro ponto positivo deste processo é a possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a evolução do precursor molecular até o produto final (MATEJKA et al., 2000; NI e ZHENG, 2006). Já como desvantagem, o principal fator é o elevado custo de alguns precursores utilizados na síntese. O tempo de processamento e a reprodutibilidade, devido às variáveis, também podem ser indicados como um fator negativo.

As reações de gelificação resultam na transição de um líquido para um sólido, sendo que os reagentes precursores dos componentes, orgânico e inorgânico, são geralmente alcóxidos de silício ou de metais como alumínio, titânio, zircônio que se encontram inicialmente dissolvidos nesse líquido. No decorrer do processo, as reações de gelificação levam à formação de um estado sol, que se caracteriza por apresentar oligômeros que formarão cadeias de dimensões coloidais e partículas primárias dispersas. A evolução desse processo forma um estado gel que apresenta conectividade entre as unidades de dimensões coloidais, formando uma rede tridimensional, entrelaçada macroscopicamente observável (BENVENUTTI, 2009).

Os híbridos que apresentam como componente inorgânico a sílica, também chamados de híbridos à base de sílica, são os mais importantes estudados e aplicados tecnologicamente. Para esses híbridos têm-se um maior controle dos processos químicos envolvidos durante as

reações de gelificação. Essa característica decorre do fato de que os precursores alcóxidos de silício apresentam cinética lenta nas reações de gelificação (BRINKER, 1990). Devido a essas características, os materiais híbridos à base de sílica têm apresentado possibilidades de ações tecnológicas como catalisadores.

2.6 MATERIAIS HÍBRIDOS

Os materiais híbridos que combinam, em nível molecular ou nanométrico, os componentes orgânicos e inorgânicos são chamados de materiais híbridos organo-inorgânicos ou xerogéis híbridos, quando esses são sintetizados pelo método sol-gel, em condições normais de temperatura e pressão (COSTA, 2008). Esses materiais, além de combinarem de forma sinérgica suas propriedades físico-químicas, ainda apresentam a grande vantagem de oferecer a possibilidade de se obter novas propriedades, propiciando assim, aplicações inovadoras (OGOSHI, 2005).

Dentre os híbridos organo-inorgânicos os que têm como suporte inorgânico a sílica, tornam-se cada vez mais atrativos. O grande interesse nesses materiais deve-se ao fato de que eles apresentam sinérgicamente as propriedades da sílica (rigidez, estabilidade mecânica e térmica) associadas com a reatividade do grupo orgânico. Além disso, existe uma maior facilidade em controlar as propriedades microestruturais como porosidade e área superficial, o que possibilita a aplicação desses materiais em catálise heterogênea.

O xerogel Dabco/Sílica é um material híbrido organo-inorgânico obtido a partir da gelificação de um organosilano com TEOS.

2.7 IMOBILIZAÇÃO DE ÓSMIO POR INTERAÇÃO IÔNICA

Em 2001, Choudary e colaboradores relataram a técnica de troca iônica para a imobilização de Ósmio na preparação de um novo catalisador heterogêneo. Eles empregaram hidróxidos duplos lamelares (LDH, argilominerais) com sais amônio quaternários ligados a uma resina polimérica ou sílica gel como suporte sólido. O osmato de potássio (K_2OsO_4) foi ancorado a estes suportes iônicos por técnica de troca iônica para gerar LDH-Os, resina-Os e SiO_2 -Os, respectivamente (CHOUDARY, 2001).

A partir da técnica de imobilização por interação iônica, Zhang trabalhou na construção de catalisadores de ósmio e na sua aplicação à diidroxilação de olefinas (Figura 2).

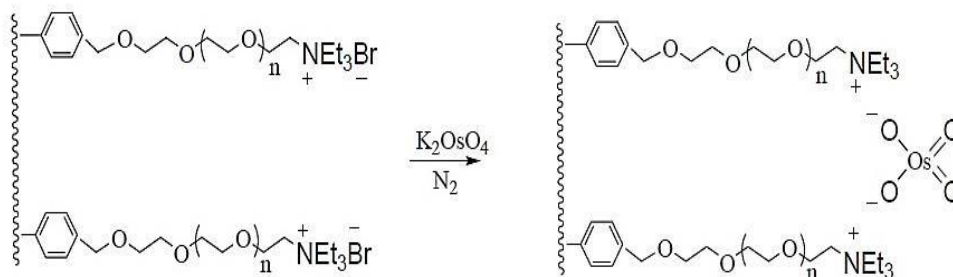


Figura 2. Catalisador de ósmio criado por Zhang em 2005. (JIANG, 2005)

O trabalho de Zhang conjugado ao artigo publicado por Arenas (ARENAS, 2006) sobre a síntese de xerogéis com pontes de 1,4-diazoniobiciclo[2.2.2]octano despertou o interesse na construção de um novo material catiônico com ósmio e na sua aplicação em reações de diidroxilação de olefinas (Figura 3).

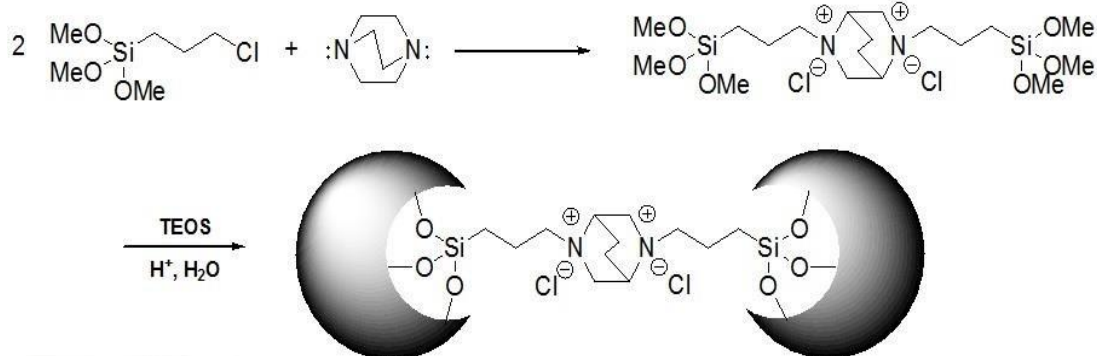


Figura 3. Cloreto de 1,4-diazoniobiciclo[2.2.2]octano desenvolvido por Arenas. (ARENAS, 2006)

2.8 ALCALÓIDES POLIIDROXILADOS

A abundância natural de esteróides, terpenos, alcalóides, açúcares e aza-açúcares poli-hidroxiados e sua notável e diversificada bioatividade tem estimulado continuamente o interesse na síntese total desses compostos (CHENG, 2013).

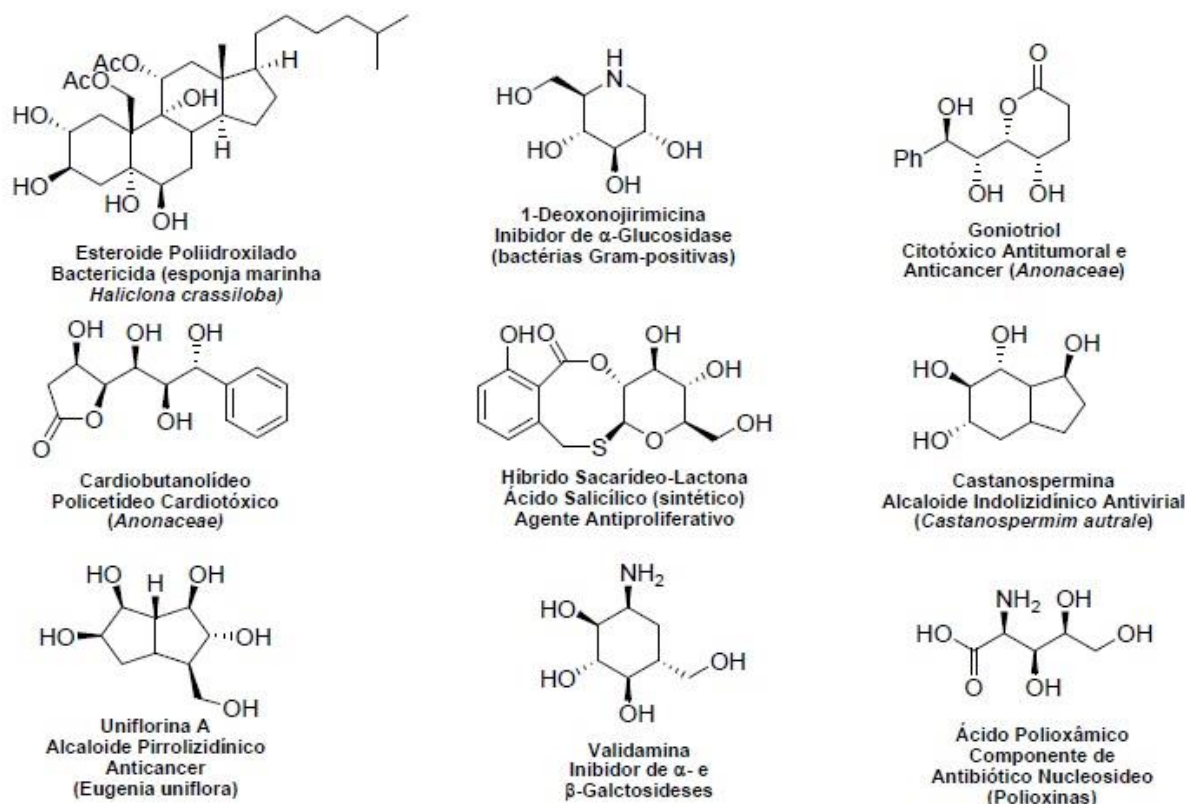


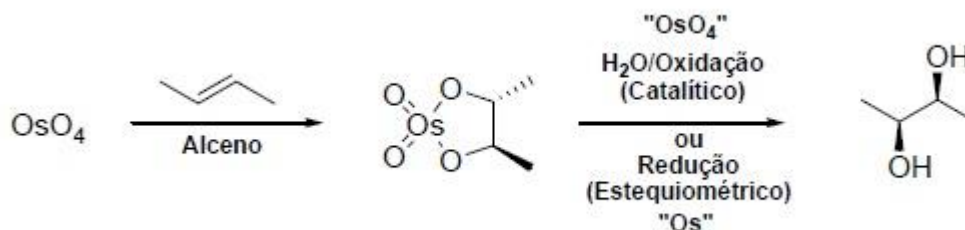
Figura 4. Compostos poli-hidroxiados biologicamente ativos (CHENG, 2013)

Alcalóides poli-hidroxiados geralmente exibem potente bioatividade e seletividade como inibidores da glicosidase (ASANO, 2001). Devido a este tipo de inibição específica, vários destes compostos têm sido estudados (Figura 4) e aplicados na terapêutica de diabetes (OKU, 2006), infecção viral (ASANO, 1995) e doenças hereditárias de depósito lisossômico (ASANO, 2000).

2.9 DIOIS VICINAIS

Os diois vicinais representam uma classe bastante importante de compostos orgânicos hidroxilados. Em um diol vicinal, dois grupos hidroxila ocupam posições adjacentes, daí o nome vicinal. Estes compostos são chamados também de glicóis como o 1,2-Etanodiol ou Etileno glicol ($\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), ingrediente comum em produtos anticongelantes. Outro exemplo, o 1,2-propanodiol ou α -propileno glicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) é utilizado na indústria de alimentos e de medicamentos como produto anticongelante de baixa toxicidade.

A principal rota para diois vicinais é a hidrólise de epóxidos, preparados a partir de alcenos. Na investigação acadêmica, diois vicinais são muitas vezes produzidos a partir da oxidação de alcenos. O tetróxido de ósmio pode ser utilizado para oxidar alcenos formando os respectivos diois vicinais, conforme ilustrado no Esquema 1 (JACOBSEN, 1988). A reação química é chamada de *syn*-diidroxilação e teve sua variante assimétrica desenvolvida por Sharpless na preparação de 1,2-diois quirais utilizando um catalisador quiral (KOLB, 1994). Também podemos citar outros métodos como a *syn*-hidroxilação de Woodward (WOODWARD, 1958) e a reação Prévost, que produz anti-diois (WILSON, 1950).



Esquema 1. Reação geral de diidroxilação de alcenos

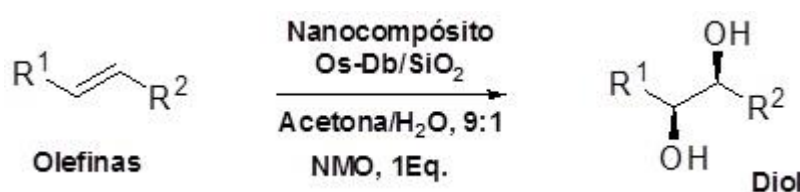
Os diois vicinais (1,2-diois) são um grupo funcional bastante comum em produtos naturais biologicamente ativos e são intermediários importantes em muitas rotas de síntese de outros compostos de interesse, principalmente em produtos farmacêuticos e agroquímicos. Assim, numerosas abordagens sintéticas para 1,2-*syn*-diois foram desenvolvidas, baseadas principalmente na diidroxilação de alcenos catalisada por ósmio, por ser uma reação bem estabelecida e reprodutível (ZAITSEV, 2006). Na verdade, é justo dizer que a *syn*-diidroxilação é uma das reações basilares da síntese orgânica, especialmente quando se considera as variantes assimétricas. Entretanto, a utilização de tetróxido de ósmio apresenta alguns inconvenientes, principalmente com relação aos custos econômicos, toxicidade e volatilidade do catalisador.

Em virtude dessas desvantagens, vários grupos de pesquisa têm investigado reagentes alternativos para a *syn*-diidroxilação de alcenos, visando resultados e benefícios do ósmio nas reações catalisadas, entretanto, sem os inconvenientes e desvantagens. Apesar dos avanços significativos nessa transformação, a alta toxicidade e volatilidade dos componentes do ósmio, bem como a possível contaminação por espécies tóxicas de ósmio nos produtos finais, têm sido um obstáculo para aplicações industriais em larga escala.

2.10 DIIDROXILAÇÃO DE OLEFINAS

A diidroxilação de alcenos é uma transformação fundamental na síntese orgânica. Uma variedade de métodos tem sido relatados para a preparação de *syn*-1,2-diois. No entanto, a reação catalisada por OsO₄ desenvolvida por Sharpless e seus colaboradores é a mais utilizada (KOLB, 1994). Apesar da grande popularidade dessa reação, a toxicidade do ósmio e os níveis elevados de resíduos inorgânicos representam limitações que tem impedido a sua aplicação em escala industrial (DOBLER, 2001).

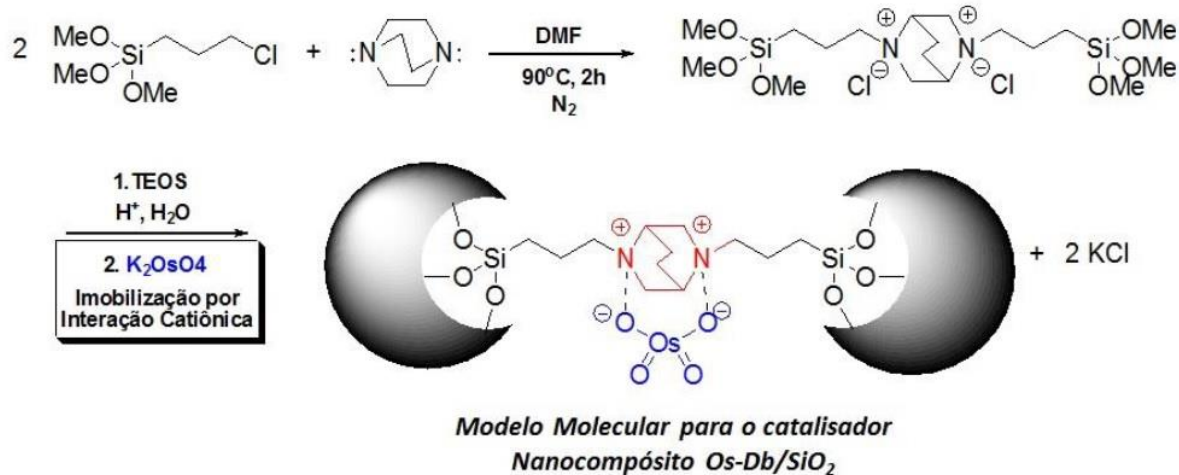
A reação de diidroxilação de olefinas tem como objetivo preparar vários diois que, eventualmente, poderão ser utilizados como intermediários na síntese de produtos de interesse farmacológico ou comercial.



Esquema 2. Reação de Diidroxilação de Olefinas

3. OBJETIVOS

É proposto no presente trabalho o desenvolvimento de um novo catalisador heterogêneo nanocompósito Ósmio-Dabco/Sílica (Os-Db/SiO₂) com espécies ativas de ósmio ancoradas na sua estrutura. Utilizando o catalisador Os-Db/SiO₂, foram investigadas as reações de dihidroxilação de alcenos com a finalidade de determinar a eficiência, a recuperabilidade e o reciclo do catalisador nestas reações. Um conjunto de alcenos simples e funcionalizados deverá ser testado com o objetivo de investigar a amplitude da utilização do catalisador.



Esquema 3. Preparação do nano compósito Ósmio-Dabcônio/Sílica (Os-Db/SiO₂)

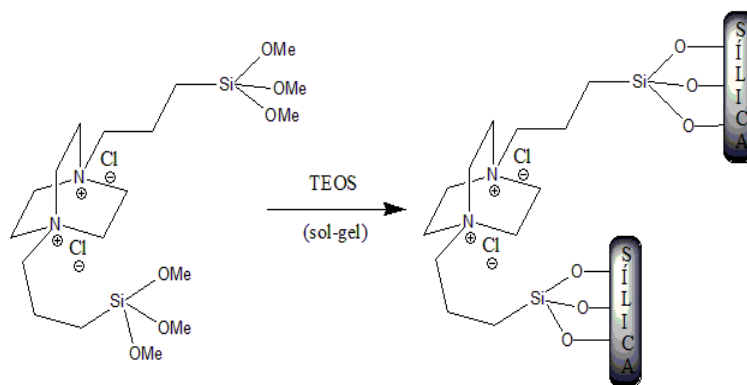
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DO XEROGEL

O silsesquioxano iônico usado como precursor sol-gel para a síntese do catalisador, contém o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano. Este material foi sintetizado conforme descrito por Arenas (ARENAS, 2006). O xerogel híbrido a base de sílica foi sintetizado utilizando 88 mmol de TEOS para 4,63 mmol do silsesquioxano iônico, ou seja, uma mistura de 95% do material inorgânico com 5% do material orgânico.

O TEOS foi pré-hidrolisado em água, etanol e HF enquanto que a solução do precursor orgânico foi obtida através da mistura do silsesquioxano iônico com formamida, etanol, água e HF. Então, a solução contendo o material inorgânico foi adicionada a solução do precursor orgânico e a mistura foi estocada para gelificação e evaporação do solvente em banho de silicone na temperatura de 45°C.

O Esquema 4 representa a reação de síntese do xerogel híbrido à base de sílica.



Esquema 4. Síntese do Xerogel

4.2 SÍNTESE DO CATALISADOR

A imobilização do ânion osmato foi realizada utilizando processo de troca iônica, trocando cloreto por osmato. O reagente utilizado foi $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ e para 6,93 g xerogel foram utilizados 858,29 mg de OsO_4^{-2} , sendo que 198 mg foram utilizadas em excesso. O osmato foi dissolvido em 20 mL água a temperatura ambiente e no mesmo balão foi adicionado o xerogel, o sistema foi mantido sob agitação durante 1 hora e apresentou coloração preta devido a presença de OsO_4^{-2} . Foi realizada a filtração e foi determinada a quantidade de cloreto de 5 mL do sobrenadante através de uma titulação potenciométrica com nitrato de prata 0,00967 mol/L, os dados obtidos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Dados da titulação potenciométrica com $AgNO_3$ para determinação de cloreto

V(ml)	E(mV)	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0	37	8,08	
0,99	45	20,24	12,16
2,67	79	35,29	15,05
2,84	85	108,23	72,94
3,69	177	146,15	37,92
3,82	196	70,45	-75,7
4,26	227	27,38	-43,07
5,11	250	13,23	-14,15
6,46	268	7,01	-6,23
7,89	278	5,34	-1,66
9,2	285	3,71	-1,64
10,82	291	2,74	-0,96
12,28	295		

A partir dos dados apresentados na Tabela 1 sabemos que o ponto final da titulação está entre um volume de 3,69 mL e 3,82 mL. Na Figura 5 temos a curva da titulação potenciométrica que nos fornece o ponto final.

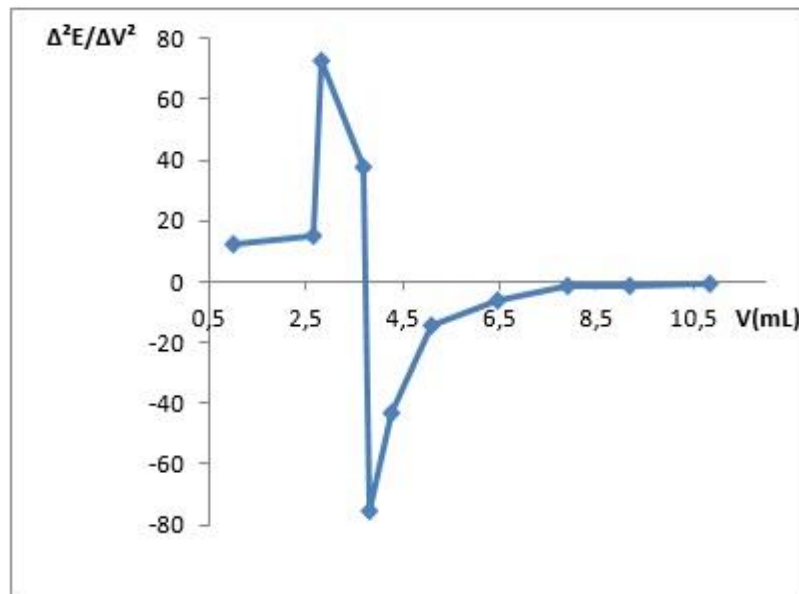
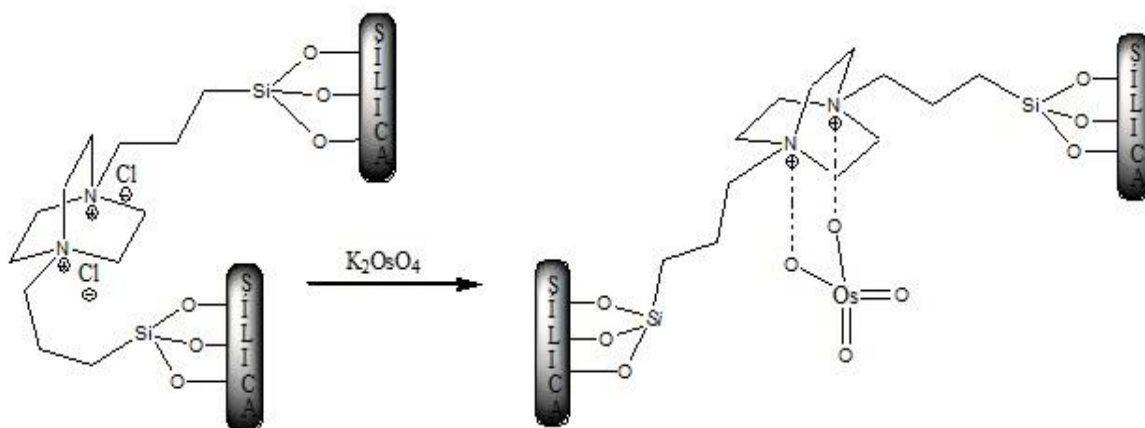


Figura 5. Curva da titulação potenciométrica com AgNO_3 para determinação de cloreto

A partir da Figura 5 foi obtido o ponto final da titulação em 3,73 mL e foi determinada a quantidade de cloreto de 3,6 mmol para a quantidade total de sobrenadante, o que corresponde a 1,8 mmol de OsO_4^{2-} para 6,93 g de xerogel, ou seja, 0,26 mmol de OsO_4^{2-} por grama de material.

Depois da determinação de cloreto do sobrenadante, o sólido filtrado foi lavado 7 vezes com água, 3 vezes com etanol, 1 vez com éter etílico e foi deixado no vácuo para secar. Após o processo de troca iônica, nenhum cloreto foi detectado, indicando que todo o cloreto foi trocado por osmato. Então, foram feitas as análises de BET e BJH.

A imobilização do ósmio foi feita por interação iônica através da troca dos íons cloreto pelo osmato, conforme o Esquema 5.



Esquema 5. Síntese do catalisador Os/Dabco-SiO₂

Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do xerogel híbrido à base de sílica com e sem osmato foram determinadas na temperatura de ebulição do N₂. A área específica foi determinada usando-se o método BET e a distribuição de tamanho de poros foi obtida pelo método BJH.

No Gráfico 1 estão representadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. As isotermas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos. Os valores de área específica antes e após o processo de troca iônica foram de $97 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $117 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O aumento da área específica, após a imobilização do osmato, foi seguida de uma diminuição do tamanho dos poros, como observado no Gráfico 2. Esses resultados mostram que houve uma modificação textural que só pode ser atribuída a presença de osmato. O máximo da distribuição variou aproximadamente 1,5 nm. Essa diminuição no tamanho dos poros era esperada, visto que o osmato é um ânion maior que o cloreto. Pode-se observar também que essa diminuição de tamanho de poros, foi acompanhada de um aumento na área específica, que foi interpretado considerando que a presença do ânion osmato nos poros produziu uma alteração na textura superficial.

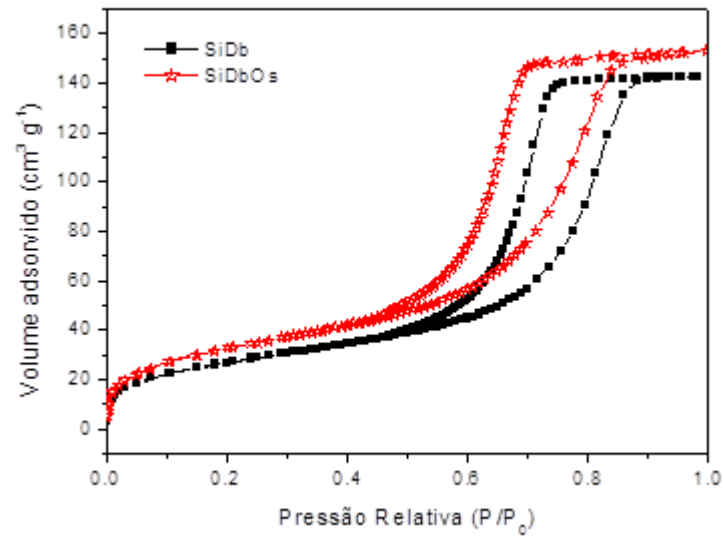


Gráfico 1. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os materiais.

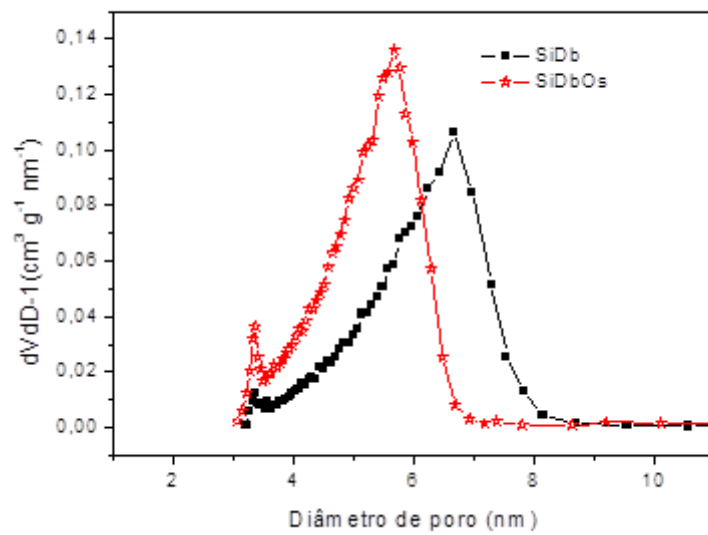


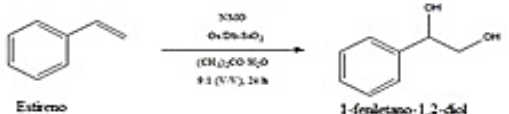
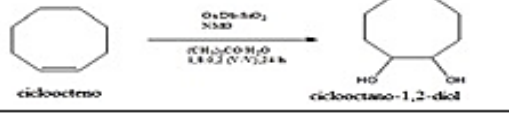
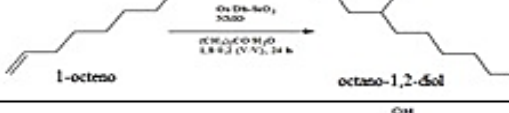
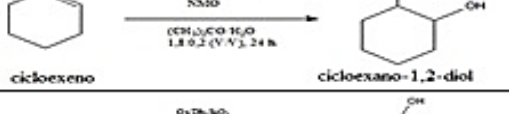

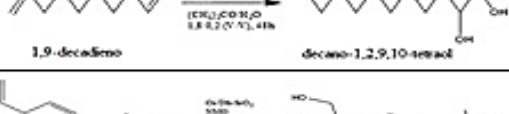
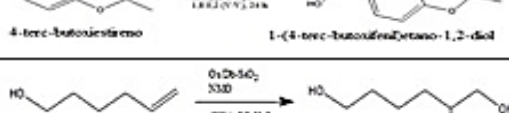
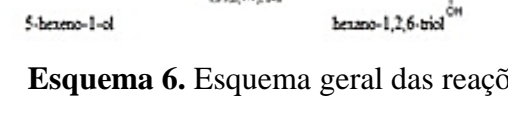
Gráfico 2. Distribuição de tamanho de poros dos materiais.

4.3 APLICAÇÃO DO CATALISADOR NAS REAÇÕES DE DIIDROXILAÇÃO

Depois de caracterizado, o catalisador foi utilizado nas reações de diidroxilação de olefinas com o objetivo de preparar sinteticamente vários diois que, eventualmente, poderão ser utilizados como intermediários na síntese de produtos de interesse farmacológico ou comercial.

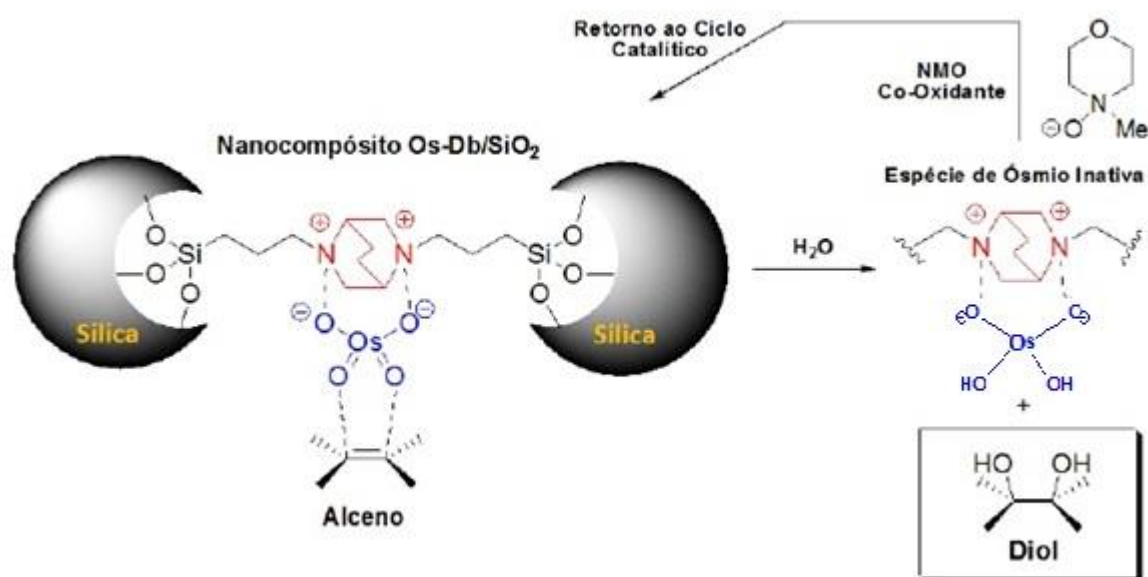
O procedimento de síntese dos diois foi realizado misturando-se a olefina, NMO e Os/Db-SiO₂ em uma solução de acetona/água que permaneceu sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Depois de encerrada a reação, o bruto reacional foi evaporado no rotaevaporador e foi adicionado acetato de etila ou algum outro solvente (dependendo da solubilidade do produto final) e, então, o produto foi extraído com esse solvente e transferido para outro balão onde foi evaporado no rotaevaporador seguido de secagem em alto vácuo. O que não foi solúvel no solvente é a NMO e o catalisador que é heterogêneo, resultando num sólido onde é adicionada água deionizada para dissolver a NMO e filtrar o catalisador Os/Db-SiO₂ que será seco em estufa e poderá ser reutilizado em outra reação.

Inicialmente havia sido utilizado um outro método onde o bruto reacional era filtrado e o resíduo lavado com acetona que era evaporada em seguida no rotaevaporador, então, o bruto era dissolvido em água e extraído com acetato de etila, seco com MgSO₄, filtrado novamente e o solvente evaporado no rotaevaporador seguido de secagem em alto vácuo. Porém, devido ao baixo rendimento obtido com estas etapas de purificação e perda de produto para água devido ao fato de que o produto final é muito semelhante à água e ambos são polares, esse procedimento foi adaptado conforme descrito acima para que se obtenha melhores resultados. No esquema abaixo temos uma representação geral das reações de diidroxilação de alcenos que foram realizadas nesse trabalho, com seus respectivos rendimentos.

Reações	Rendimento
 <p>Estireno $\xrightarrow[\text{NMO}]{\text{Os/Db-SiO}_2}$ 1-feniletano-1,2-diol $(\text{CH}_2)_2\text{CO H}_2\text{O}$ 1.1 (V/V), 24 h</p>	91,89%
 <p>cicloocteno $\xrightarrow[\text{NMO}]{\text{Os/Db-SiO}_2}$ ciclooctano-1,2-diol $(\text{CH}_2)_2\text{CO H}_2\text{O}$ 1.8 0.2 (V/V), 24 h</p>	92,84%
 <p>1-octeno $\xrightarrow[\text{NMO}]{\text{Os/Db-SiO}_2}$ octano-1,2-diol $(\text{CH}_2)_2\text{CO H}_2\text{O}$ 1.8 0.2 (V/V), 24 h</p>	93,28%
 <p>ciclohexeno $\xrightarrow[\text{NMO}]{\text{Os/Db-SiO}_2}$ ciclohexano-1,2-diol $(\text{CH}_2)_2\text{CO H}_2\text{O}$ 1.8 0.2 (V/V), 24 h</p>	93,05%
 <p>alilbenzeno $\xrightarrow[\text{NMO}]{\text{Os/Db-SiO}_2}$ 3-fenilpropano-1,2-diol $(\text{CH}_2)_2\text{CO H}_2\text{O}$ 1.8 0.2 (V/V), 24 h</p>	90,54%
 <p>1,9-decadieno $\xrightarrow[\text{NMO}]{\text{Os/Db-SiO}_2}$ decano-1,2,9,10-tetraol $(\text{CH}_2)_2\text{CO H}_2\text{O}$ 1.8 0.2 (V/V), 48 h</p>	92,08%
 <p>4-terc-butoxiestireno $\xrightarrow[\text{NMO}]{\text{Os/Db-SiO}_2}$ 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol $(\text{CH}_2)_2\text{CO H}_2\text{O}$ 1.8 0.2 (V/V), 24 h</p>	89,57%
 <p>5-hexeno-1-ol $\xrightarrow[\text{NMO}]{\text{Os/Db-SiO}_2}$ hexano-1,2,6-triol $(\text{CH}_2)_2\text{CO H}_2\text{O}$ 1.8 0.2 (V/V), 24 h</p>	87,61%

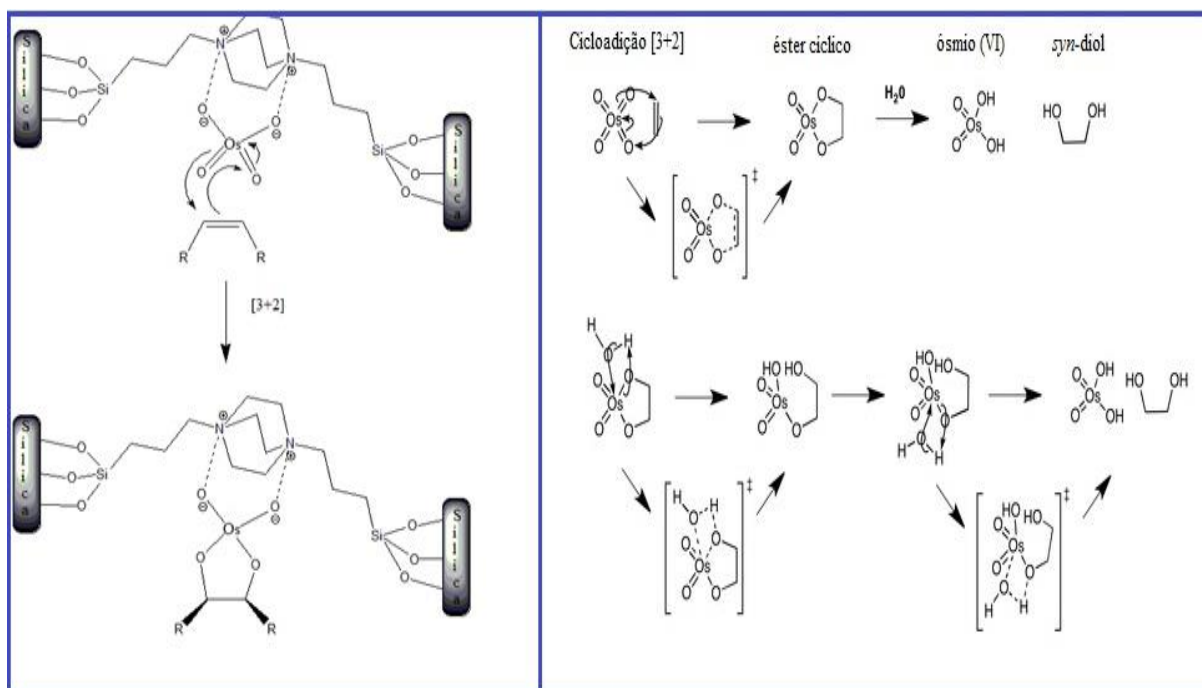
Esquema 6. Esquema geral das reações de dihidroxilação de alcenos que foram realizadas e seus respectivos rendimentos

O mecanismo da dihidroxilação utilizando tetróxido de ósmio como catalisador foi estudado por Upjohn (SCHNEIDER, 1957) e adaptado para a reação utilizando o Os/Db-SiO₂. A NMO atua como cooxidante e permite o uso de uma quantidade catalítica de Os/Db-SiO₂ porque é um reagente capaz de reoxidar o ósmio. A etapa principal desse mecanismo é a cicloadição de Os/Db-SiO₂ na olefina. O mecanismo geral para as reações de dihidroxilação está representado no Esquema 7.



Esquema 7. Mecanismo geral para as reações de dihidroxilação de alcenos

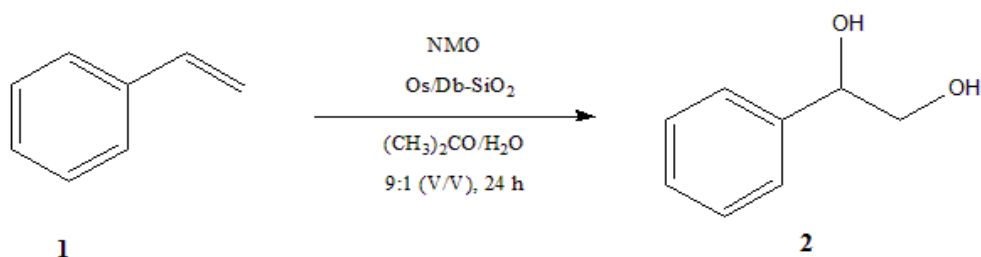
Ocorre uma cicloadição [3+2] entre o Os/Db-SiO₂ e o alceno para formar um éster cíclico que rapidamente hidrolisa para se obter o diol vicinal. A medida que ocorre a adição *syn* dos átomos de oxigênio em uma etapa concertada a estereoquímica resultante do produto é *cis*. Durante a reação o Os^{VIII} é reduzido a Os^{VI} e, então, é regenerado pelo cooxidante NMO. No esquema 8 está representado como ocorre a cicloadição [3+2] e o ataque da água ao ósmio. É importante observar que os dois oxigênios do ósmio são adicionados sob a forma *syn* ao diol, resultando em um produto com estereoquímica *cis*.



Esquema 8. Mecanismo de cicloadição [3+2] entre o Os/Db-SiO₂ e o alceno seguido do mecanismo geral de hidrólise para formação do *syn*-diol

4.4 SÍNTESE DO 1-FENILETANO-1,2-DIOL

O procedimento de síntese do 1-feniletano-1,2-diol (**2**) foi realizado através da reação de diidroxilação utilizando estireno (**1**) como reagente, Os/Db-SiO₂ como catalisador, NMO como cooxidante e acetona/água como solvente (Esquema 9). O produto resultante da reação de diidroxilação apresenta estereoquímica *cis*, pois a adição dos oxigênios ocorre da forma *syn*.



Esquema 9. Síntese do 1-feniletano-1,2-diol

O estireno foi utilizado como padrão para definir as condições ideais para as reações de diidroxilação de olefinas. Foram feitas 7 reações diferentes utilizando o estireno e variando a quantidade de catalisador, sendo que, nas duas primeiras reações o bruto reacional foi tratado de uma maneira e nas outras reações o tratamento foi adaptado para que se obtenha um rendimento melhor. Os dois procedimentos de síntese e purificação foram descritos

anteriormente. Na Tabela 2 podemos verificar como variou o rendimento mudando a quantidade de catalisador utilizada.

Tabela 2. Relação entre quantidade de catalisador utilizada e variação de rendimento do produto purificado

	Estireno (mmol)	NMO (mmol)	Os/Db-SiO ₂ (mg)	acetona/água (mL)	Rendimento
R1	5	7,5	100	09:01	64,46%
R2	1	1,5	25	1,8:0,2	58,28%
R3	1	1,5	50	1,8:0,2	94,02%
R4	1	1,5	75	1,8:0,2	96,41%
R5	1	1,5	25	1,8:0,2	92,78%
R6	1	1,5	10	1,8:0,2	91,89%
R7	1	1,5	5	1,8:0,2	87,34%

De acordo com a Tabela 2, foi definido que a R6 apresenta a quantidade ideal de alceno, NMO, Os/Db-SiO₂ e acetona/água para que se obtenha um bom rendimento. Sendo assim, essas quantidades foram tomadas como padrão para as próximas reações de dihidroxilação de olefinas utilizando outros alcenos como reagentes.

O catalisador utilizado nessas reações, foi lavado com água, seco em estufa e guardado para que fosse avaliada a sua capacidade de reciclo. A segunda reação com o catalisador se mostrou muito eficaz e apresentou um rendimento de 81,03% e de acordo com o espectro de ¹H-RMN o produto estava puro. Então, esse catalisador foi lavado com água, seco em estufa e reutilizado novamente, mas na terceira reação o produto não foi formado. Portanto, foi concluído que o catalisador é eficiente e pode ser reutilizado apenas uma vez, ou seja, dois ciclos. Esse resultado não foi satisfatório, visto que era esperado que o catalisador pudesse ser reutilizado pelo menos cinco vezes.

A Figura 6 apresenta o espectro de infravermelho do composto **2** em KBr. Em 3306 cm⁻¹ e 3204 cm⁻¹ podem ser observadas as bandas referentes ao estiramento dos -OH, confirmando que o diol de interesse foi formado. Em 2933 cm⁻¹ podemos observar o estiramento simétrico das ligações -C-H. Em 1444 cm⁻¹ temos a banda referente a ligação C=C do anel aromático. Já em 1090 cm⁻¹ é observada a banda da ligação C-O. Por fim, em 699 cm⁻¹ ocorre o dobramento para fora do plano dos aromáticos.

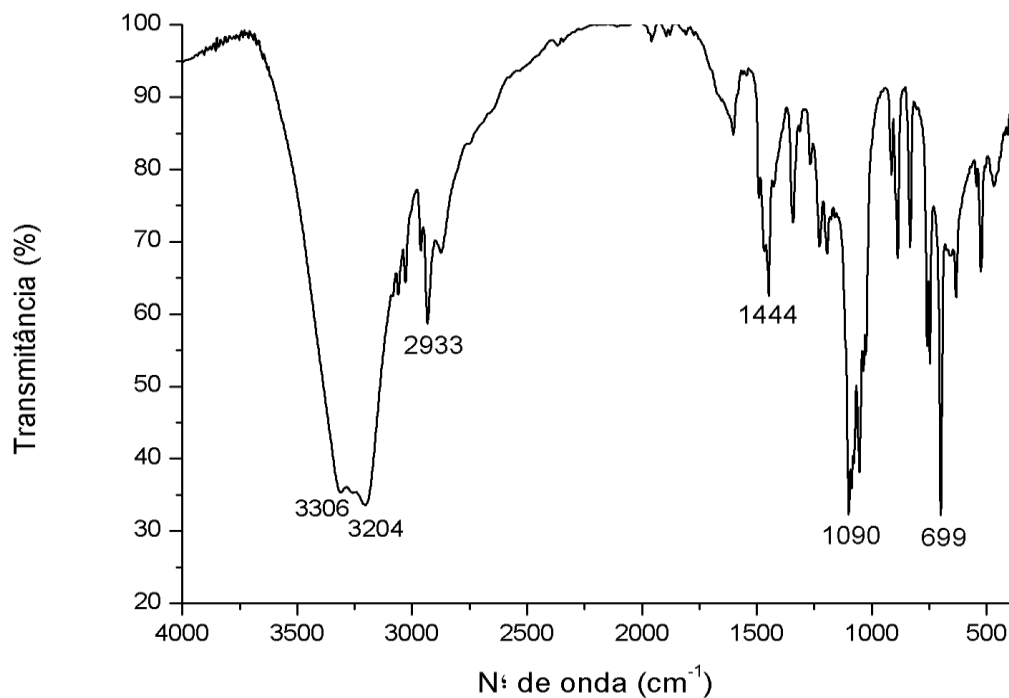


Figura 6. Espectro de Infravermelho do 1-feniletano-1,2-diol

A Figura 7 apresenta o espectro de $^1\text{H-RMN}$ do composto **2** em CDCl_3 . Observa-se na região de frequências altas, em 7,32 ppm os hidrogênios ligados ao anel aromático, onde o valor de integral 5 significa que o anel aromático só pode ser monossustituído, o que corresponde ao nosso composto final. Em 4,83 ppm temos um duplo-dubleto correspondente ao hidrogênio benzílico. Em 3,67 ppm e em 3,77 ppm também temos duplo-dubleto dos hidrogênios metilênicos. Por fim, na região de frequências mais baixas, foi identificado um singlete mais largo em 2,22 ppm que aparece devido aos hidrogênios das hidroxilas.

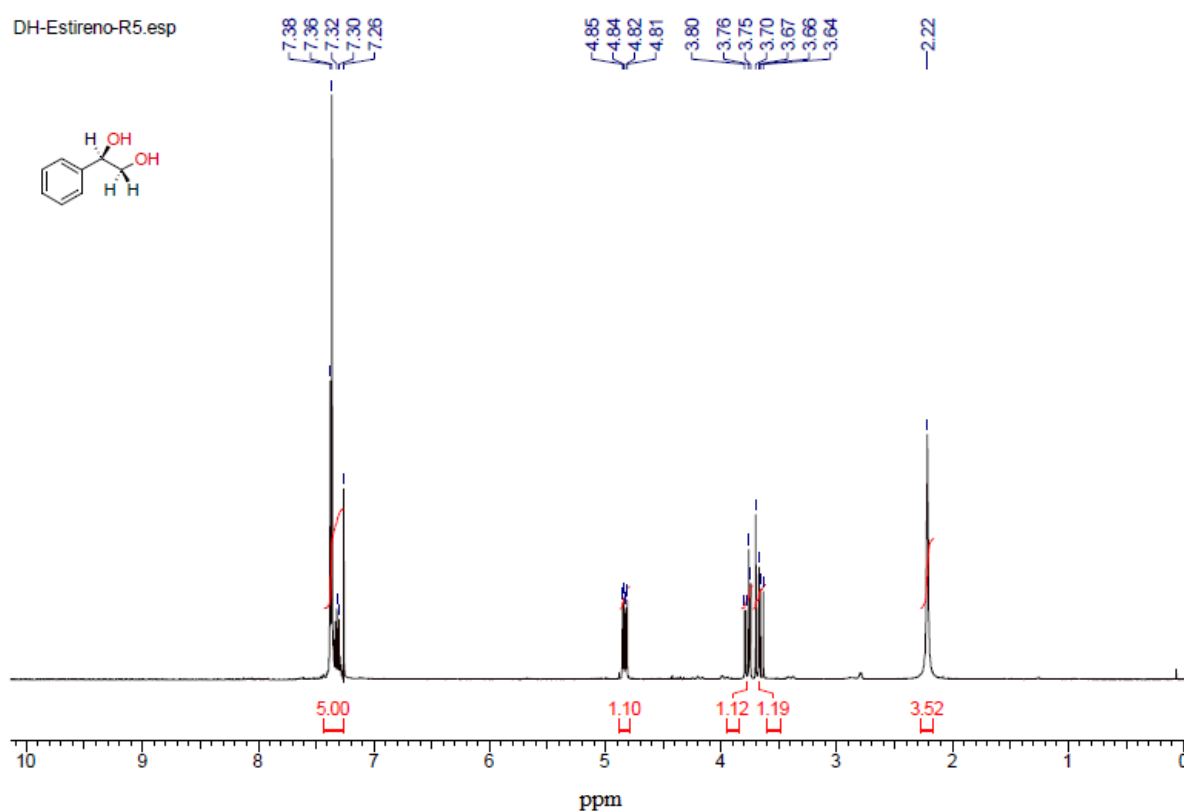


Figura 7. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) do 1-feniletano-1,2-diol

A Figura 8 apresenta o espectro de ^{13}C -RMN do composto **2** em CDCl_3 . Observa-se em 126 ppm, 128 ppm, 128 ppm e 140 ppm os 4 carbonos do anel aromático o que corresponde ao nosso produto porque o anel tem 6 carbonos com 2 carbonos equivalentes. Em 68 ppm e em 74 ppm temos os 2 carbonos saturados ligados ao oxigênio da hidroxila.

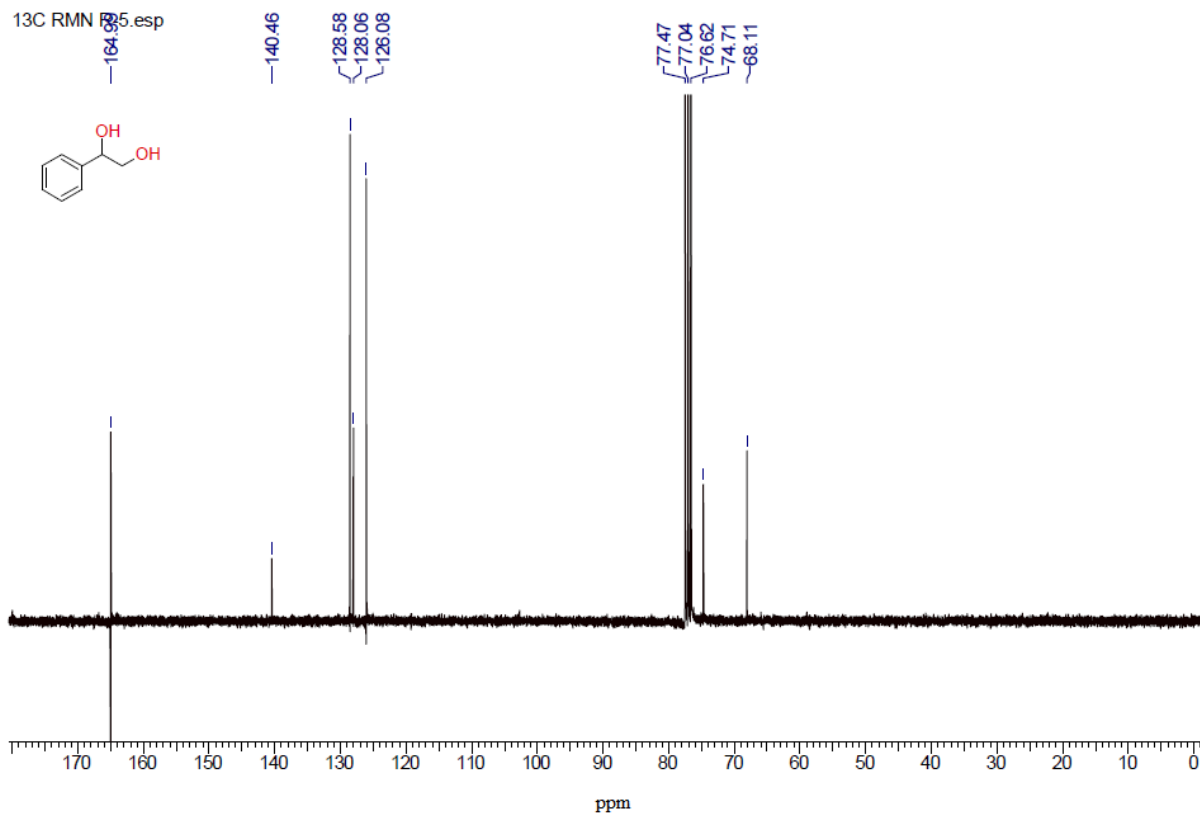
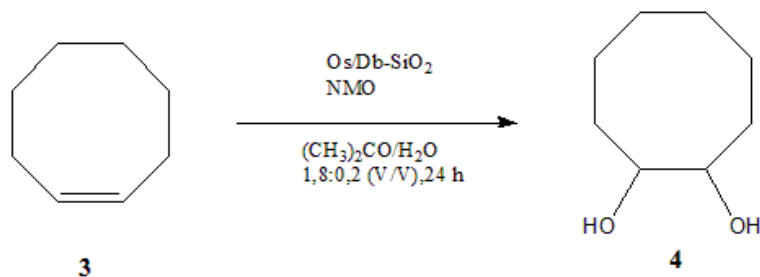


Figura 8. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) do 1-feniletano-1,2-diol

4.5 SÍNTESE DO CICLOOCTANO-1,2-DIOL

O procedimento de síntese do ciclooctano-1,2-diol (**4**) foi realizado através da reação de dihidroxilação utilizando cicloocteno (**3**) como reagente, Os/Db-SiO_2 como catalisador, NMO como cooxidante e acetona/água como solvente (Esquema 10). O ciclooctano-1,2-diol apresenta estereoquímica *cis*, pois a adição dos oxigênios ocorre da forma *syn*.



Esquema 10. Síntese do ciclooctano-1,2-diol

O rendimento da reação foi de 92,84% e o mecanismo geral já foi discutido anteriormente. A Figura 9 apresenta o espectro de infravermelho do composto **4** em KBr. Em 3399 cm^{-1} e 3278 cm^{-1} podem ser observadas as bandas referentes ao estiramento dos -OH , confirmando que o diol de interesse foi formado. Em 2924 cm^{-1} podemos observar o estiramento das ligações -C-H . Em 1462 cm^{-1} temos o dobramento do -CH_2 . Por fim, em 1043 cm^{-1} ocorre a banda da ligação C-O.

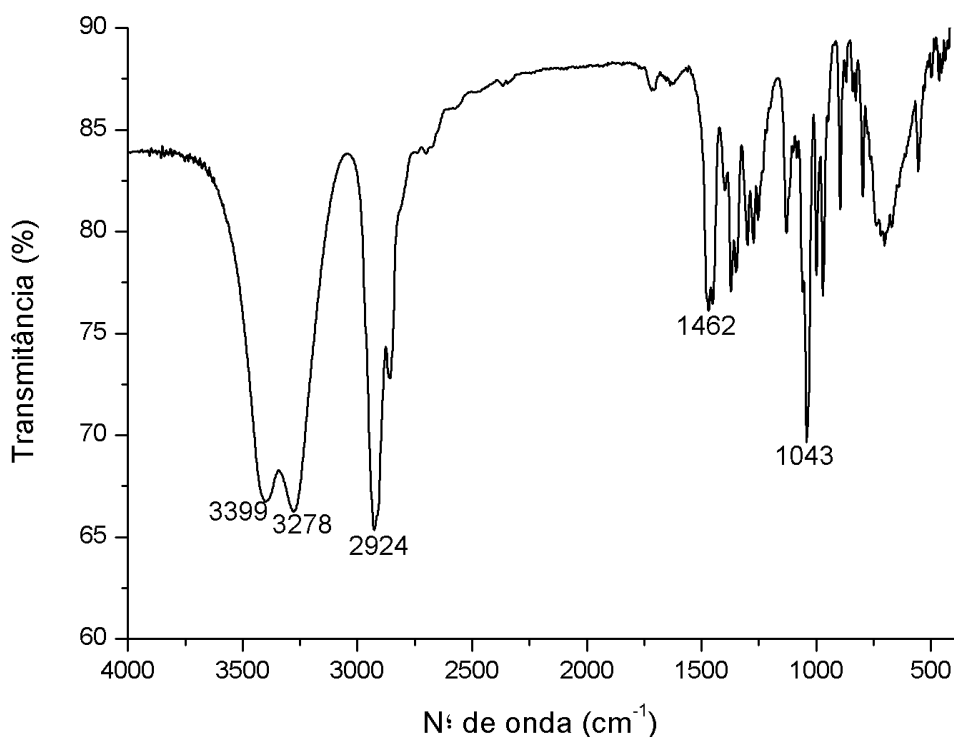


Figura 9. Espectro de infravermelho do ciclooctano-1,2-diol

A Figura 10 apresenta o espectro de $^1\text{H-RMN}$ do composto **4** em CDCl_3 . Em 3,93 ppm observa-se um duplo-dublete correspondente aos hidrogênios metínicos. Em 2,31 ppm foi identificado um singlete mais largo que aparece devido aos hidrogênios das hidroxilas. Em 1,52 ppm, 1,66 ppm e 1,70 ppm são observados os hidrogênios alifáticos presentes no composto.

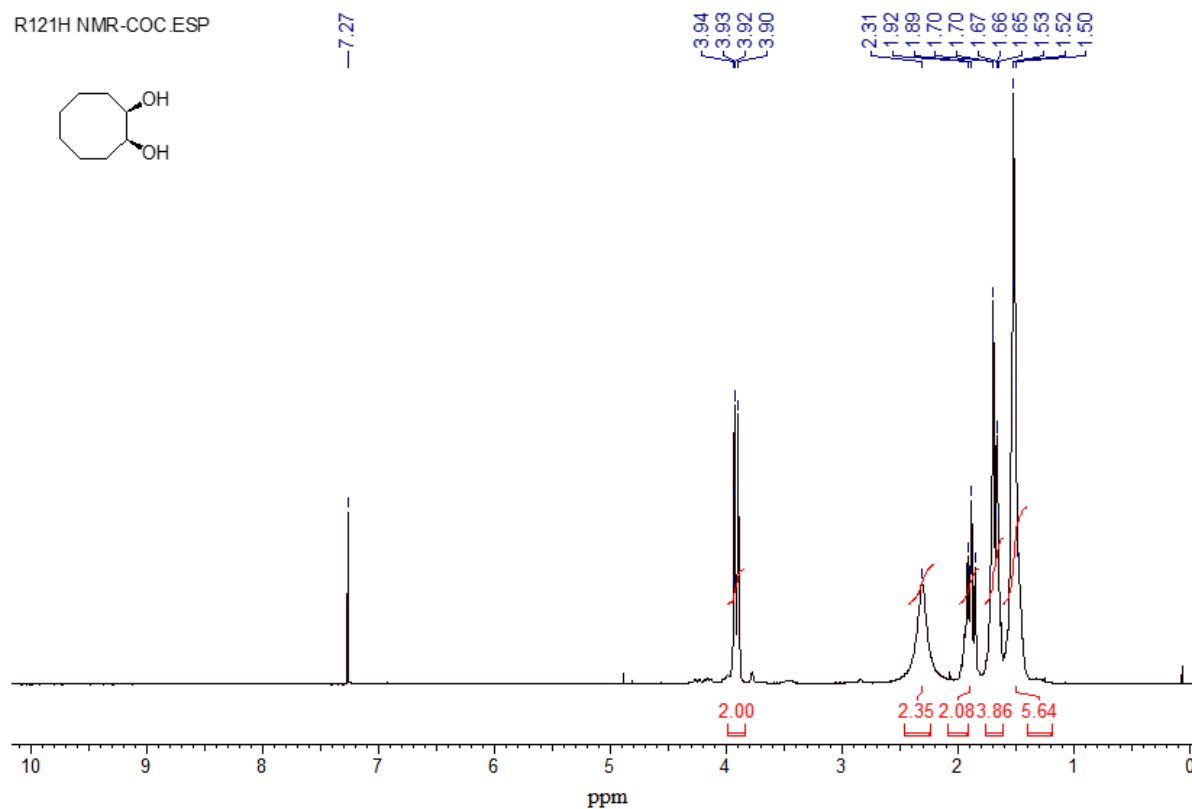


Figura 10. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) do ciclooctano-1,2-diol

A Figura 11 apresenta o espectro de ^{13}C -RMN do composto **4** em CDCl_3 . Observa-se em 73,11 ppm os carbonos 5 e 6 ligados ao oxigênio da hidroxila. Em 30,05 ppm estão os carbonos 4 e 7, em 26,22 ppm os carbonos 3 e 8, em 23,74 ppm os carbonos 1 e 2. Ao todo temos 4 picos, pois os carbonos 5 e 6, 4 e 7, 3 e 8, 1 e 2 são equivalentes.

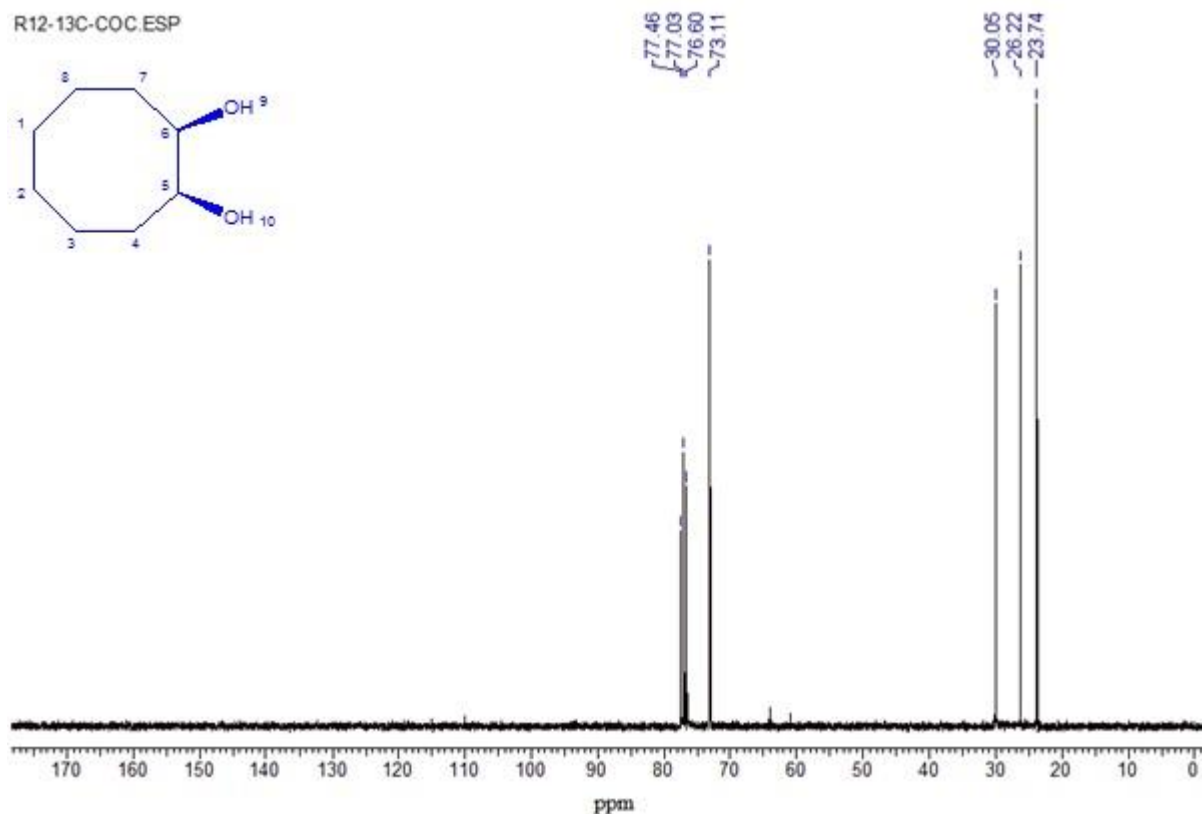
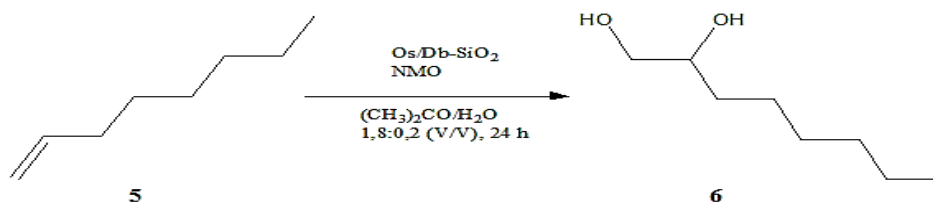


Figura 11. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) do ciclooctano-1,2-diol

4.6 SÍNTESE DO OCTANO-1,2-DIOL

O procedimento de síntese do octano-1,2-diol (**6**) foi realizado através da reação de dihidroxilação utilizando 1-octeno (**5**) como reagente, Os/Db-SiO_2 como catalisador, NMO como cooxidante e acetona/água como solvente (Esquema 11). O octano-1,2-diol apresenta estereoquímica *cis*, pois a adição dos oxigênios ocorre da forma *syn*.



Esquema 11. Síntese do octano-1,2-diol

O rendimento da reação 93,28%, sendo que o mecanismo geral e métodos de purificação foram discutidos anteriormente. A Figura 12 apresenta o espectro de infravermelho do composto **6** em KBr. Em 3371 cm^{-1} é observada uma banda referente ao estiramento dos -OH , confirmando que o diol de interesse foi formado. Em 2924 cm^{-1} temos o estiramento das ligações -C-H . Em 1462 cm^{-1} ocorre o dobramento do -CH_2 . Por fim, em 1072 cm^{-1} é observada a banda da ligação C-O .

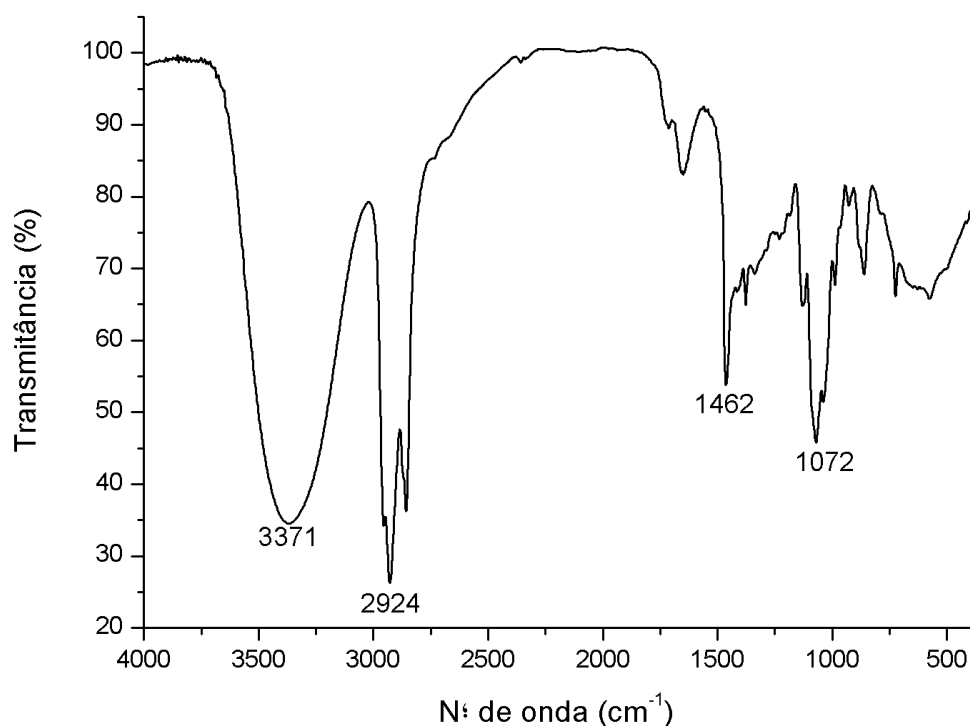


Figura 12. Espectro de infravermelho do octano-1,2-diol

A Figura 13 apresenta o espectro de $^1\text{H-RMN}$ do composto **6** em CDCl_3 . Em 4,09 ppm é observado um singlete mais largo referente aos hidrogênios das hidroxilas. Em 3,60 ppm temos um duplo-dublete que corresponde aos hidrogênios metilênicos e em 3,33 ppm um duplo-dublete do -C-H . Em 1,34 ppm e 1,21 ppm temos cadeias longas, ou seja, todas as absorções de -CH_2 podem se sobrepôr em um único pico sem resolução. Por fim, em 0,81 ppm ocorre um tripleto correspondente ao -CH_3 .

Dennis-Ingrid2987-Reacao-13

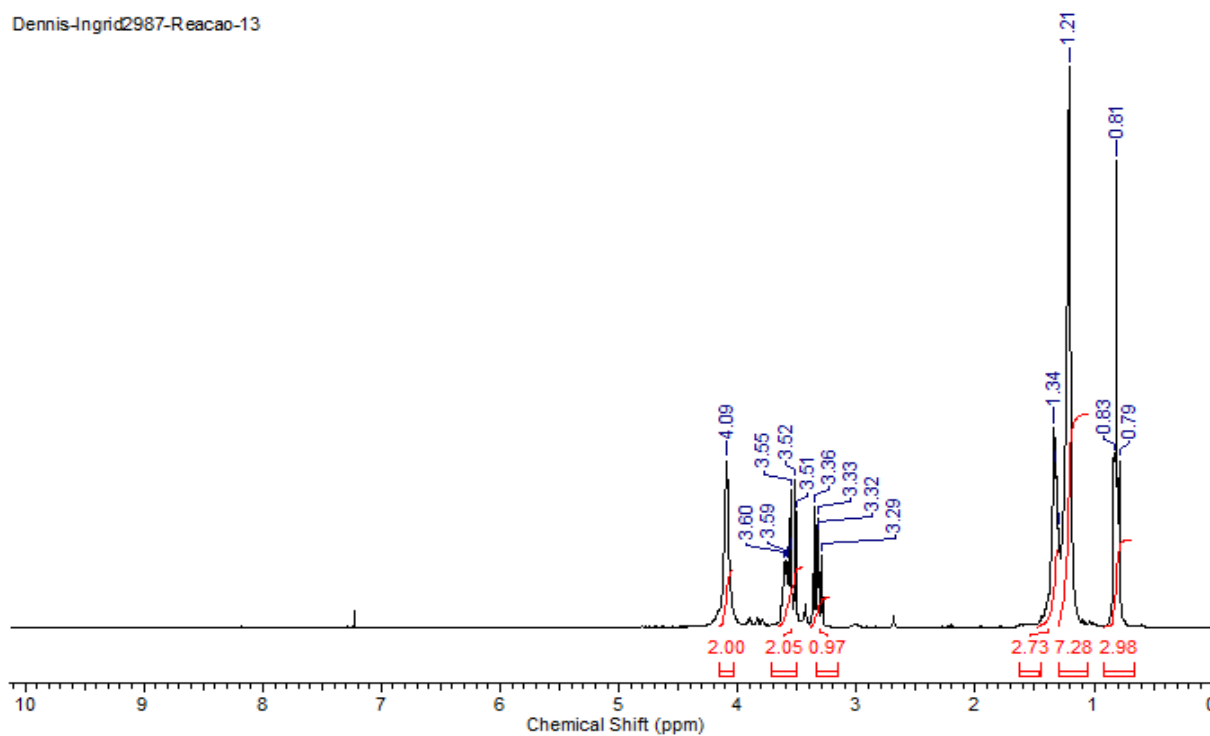


Figura 13. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) do octano-1,2-diol

A Figura 14 apresenta o espectro de ^{13}C -RMN do composto **6** em CDCl_3 . Observa-se em 66,65 ppm e 72,31 ppm os carbonos ligados ao oxigênio da hidroxila. Em 13,99 ppm têm-se o carbono R- CH_3 . Já em 22,53 ppm, 25,53 ppm, 29,30 ppm, 31,71 ppm e 33,03 ppm estão representados os picos dos carbonos R- CH_2 -R.

Dennis-Ingrid2965-Reacao-13-13C

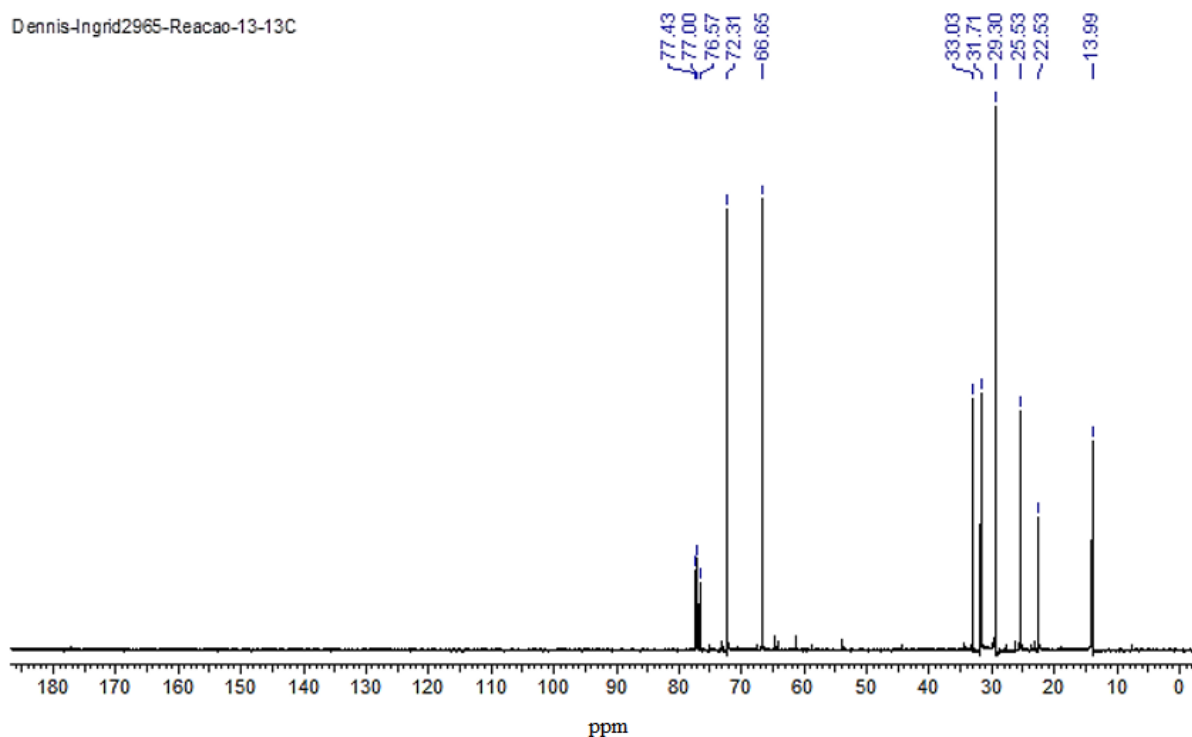
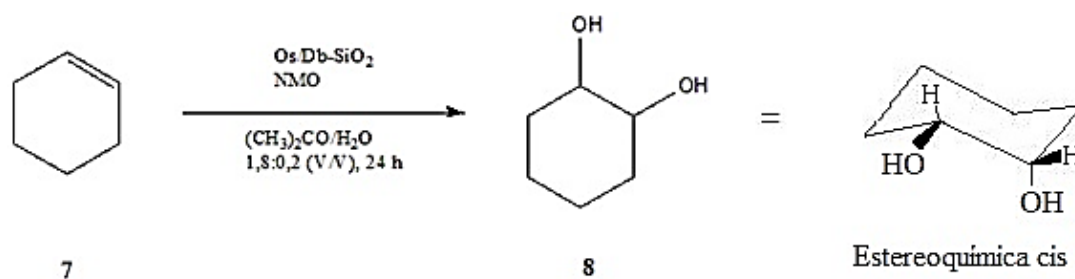


Figura 14. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) do octano-1,2-diol

4.7 SÍNTESE DO CICLOEXANO-1,2-DIOL

O procedimento de síntese do cicloexano-1,2-diol (**8**) foi realizado através da reação de dihidroxilação utilizando cicloexeno (**7**) como reagente (Esquema 12). O cicloexano-1,2-diol apresenta estereoquímica *cis*, pois a adição dos oxigênios ocorre da forma *syn*.



Esquema 12. Síntese do cicloexano-1,2-diol

O rendimento da reação foi de 93,05%. A Figura 15 apresenta o espectro de infravermelho do composto **8** em KBr. Em 3399 cm^{-1} e 3259 cm^{-1} podem ser observadas as bandas referentes ao estiramento dos -OH , confirmando que o diol foi formado. Em 2933 cm^{-1} ocorre o estiramento das ligações -C-H . Por fim, em 1072 cm^{-1} têm-se a banda da ligação C-O.

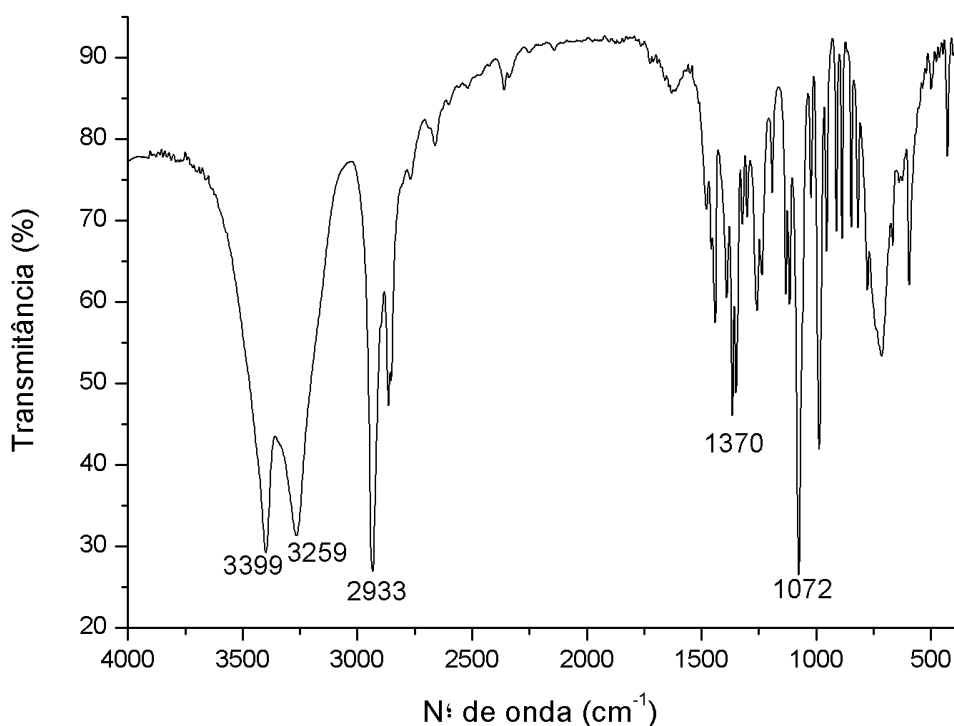


Figura 15. Espectro de infravermelho do cicloexano-1,2-diol

A Figura 16 apresenta o espectro de $^1\text{H-RMN}$ do composto **8** em CDCl_3 . Em 3,7 ppm é observado um duplo-dublete que corresponde aos R-CH. Em 2,7 ppm temos um singleto largo devido ao hidrogênio das hidroxilas, confirmando a formação do diol. Já em 1,2 ppm, 1,5 ppm e 1,7 ppm temos os picos correspondentes aos hidrogênios metilênicos.

Dennis-Ingrid691-Reacao-14-purificada

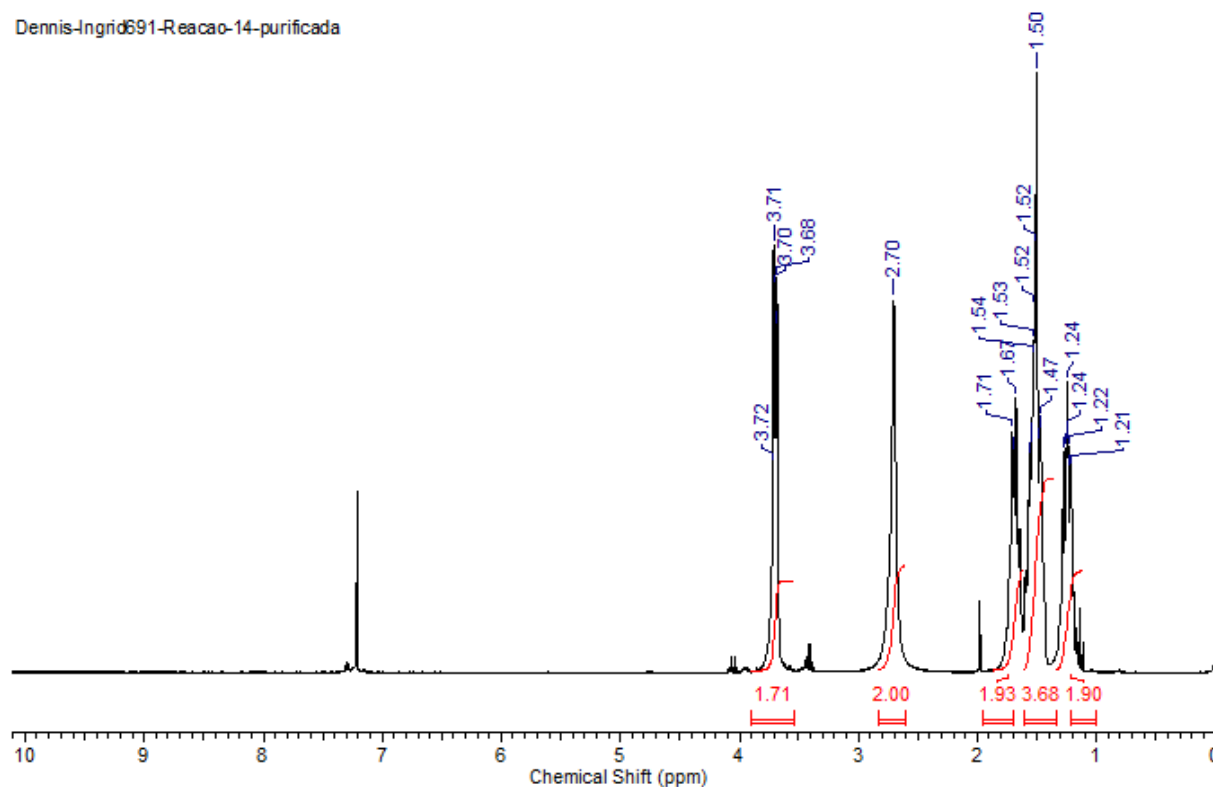


Figura 16. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) do cicloexano-1,2-diol

A Figura 17 apresenta o espectro de ^{13}C -RMN do composto **8** em CDCl_3 . Observa-se em 70,61 ppm o carbono ligado ao oxigênio da hidroxila. Já em 21,43 ppm e 29,80 ppm temos os carbonos $\text{R-CH}_2\text{-R}$. Ao todo temos 3 picos, o que corresponde ao nosso produto final já que temos 3 carbonos que são equivalentes.

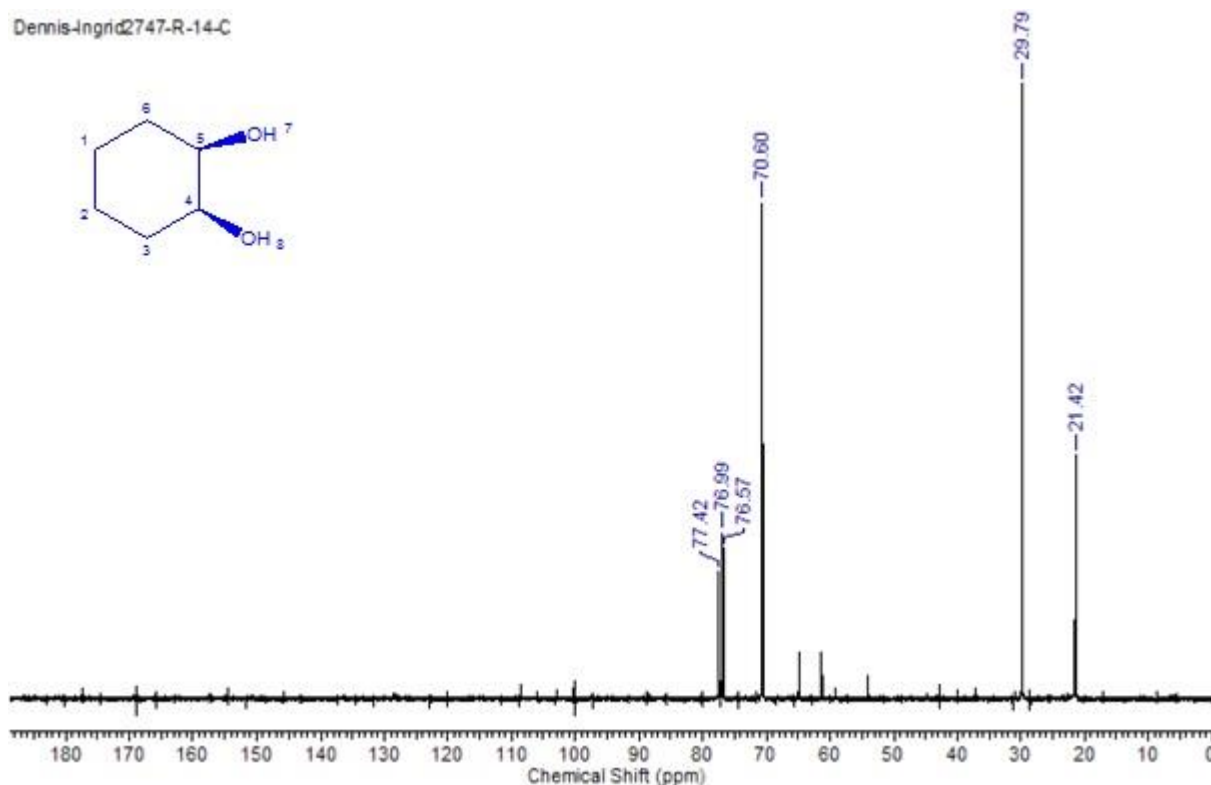
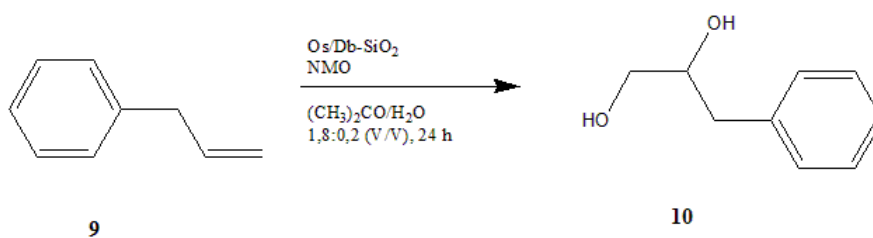


Figura 17. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) do cicloexano-1,2-diol

4.8 SÍNTESE DO 3-FENILPROPANO-1,2-DIOL

O procedimento de síntese do 3-fenilpropano-1,2-diol (**10**) foi realizado através da reação de dihidroxilação utilizando alilbenzeno (**9**) como reagente, Os/Db-SiO_2 como catalisador, NMO como cooxidante e acetona/água como solvente (Esquema 13). O 3-fenilpropano-1,2-diol apresenta estereoquímica *cis*, pois a adição dos oxigênios ocorre da forma *syn*.



Esquema 13. Síntese do 3-fenilpropano-1,2-diol

O rendimento da reação foi de 90,54% e o mecanismo geral foi descrito anteriormente. A Figura 18 apresenta o espectro de infravermelho do composto **10** em KBr. Em 3371 cm^{-1} temos a banda de estiramento do OH. Já em 2924 cm^{-1} temos o estiramento da ligação C-H. Em 1444 cm^{-1} ocorre o estiramento da ligação C=C do aromático. Em 1090 cm^{-1} está presente a banda da ligação CO. Por fim, em 699 cm^{-1} ocorre o dobramento para fora do plano dos aromáticos.

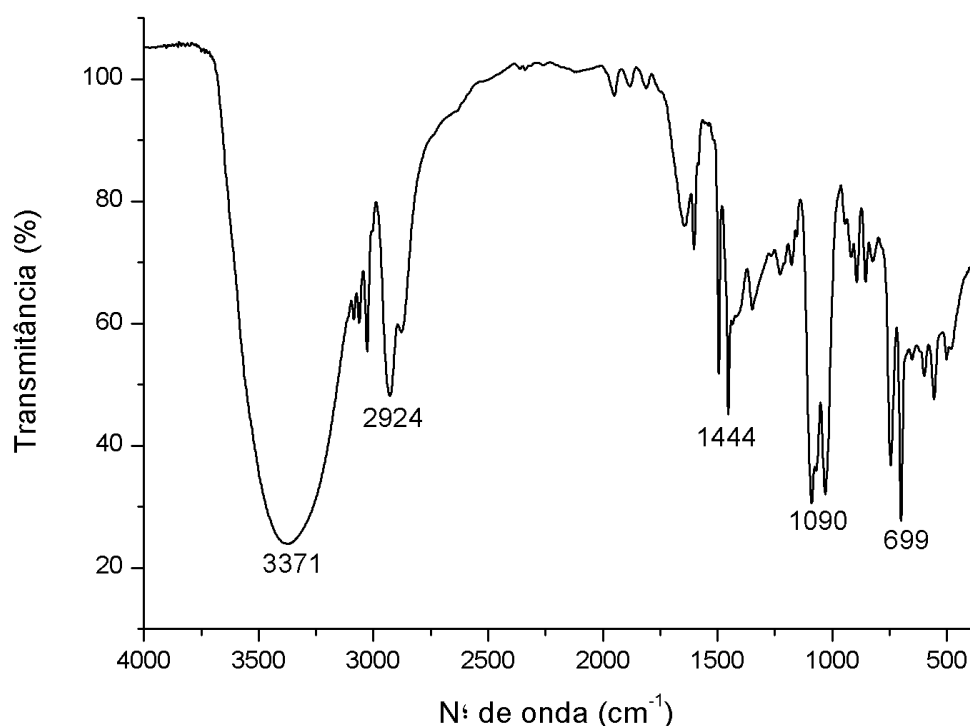


Figura 18. Espectro de infravermelho do 3-fenilpropano-1,2-diol

A Figura 19 apresenta o espectro de ^1H -RMN do composto **10**, em CDCl_3 . Na região de frequências altas, temos os sinais dos hidrogênios aromáticos entre 7,18 ppm e 7,31 ppm. Em 3,92 ppm temos um duplo-dublete do hidrogênio ligado ao carbono 11, conforme numeração do composto no espectro. Em 3,60 ppm e 3,47 ppm temos os dois duplo-dublete que correspondem aos hidrogênios metilênicos, ligados ao carbono 9. Em 2,83 ppm ocorrem os sinais dos hidrogênios das hidroxilas. Já em 2,72 ppm temos o duplo-dublete dos hidrogênios metilênicos que estão ligados ao carbono 7.

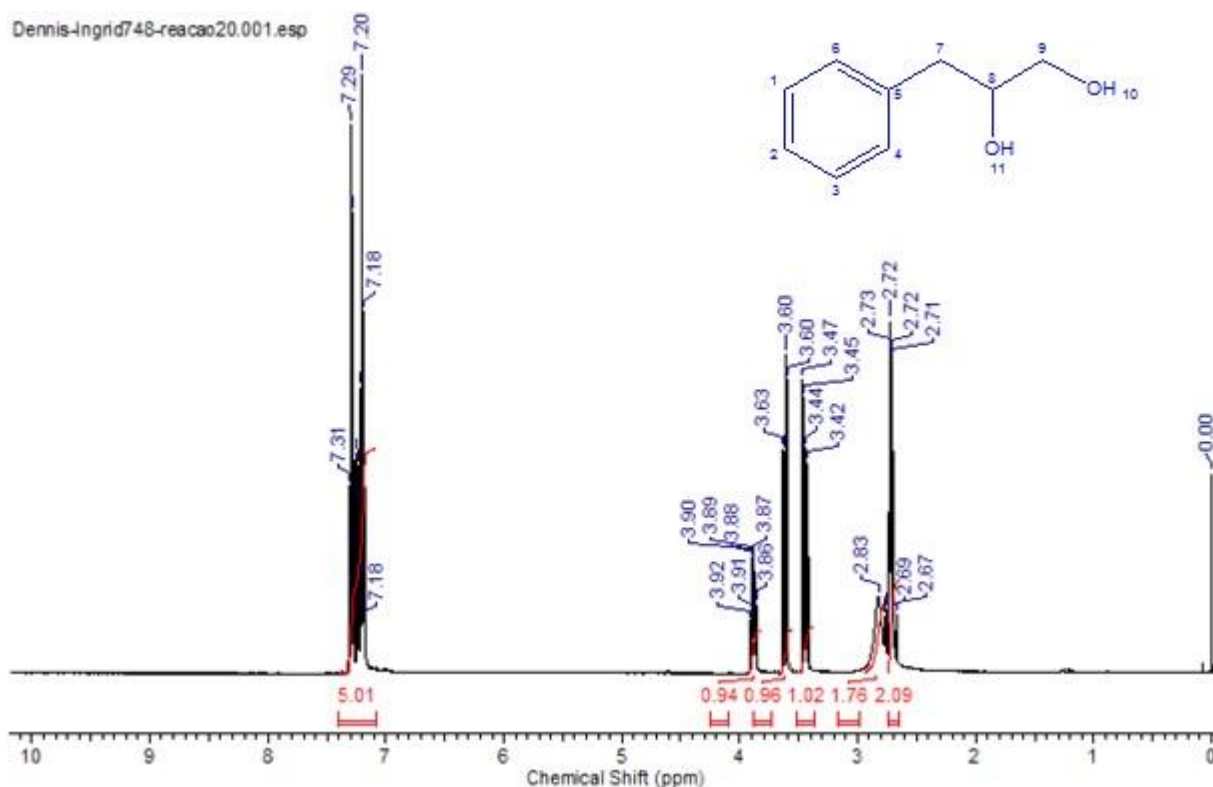


Figura 19. Espectro de ¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) do 3-fenilpropano-1,2-diol

A Figura 20 apresenta o espectro de ¹³C-RMN do composto **10**, em CDCl₃. Entre 126,5 ppm e 127,8 ppm temos os sinais correspondentes aos 4 carbonos aromáticos, visto que dois são equivalentes. Em 65,98 ppm e 73,09 ppm temos os carbonos ligados ao oxigênio da hidroxila. Por fim, em 39,74 ppm é observado o sinal do carbono 7, conforme numeração do composto no espectro.

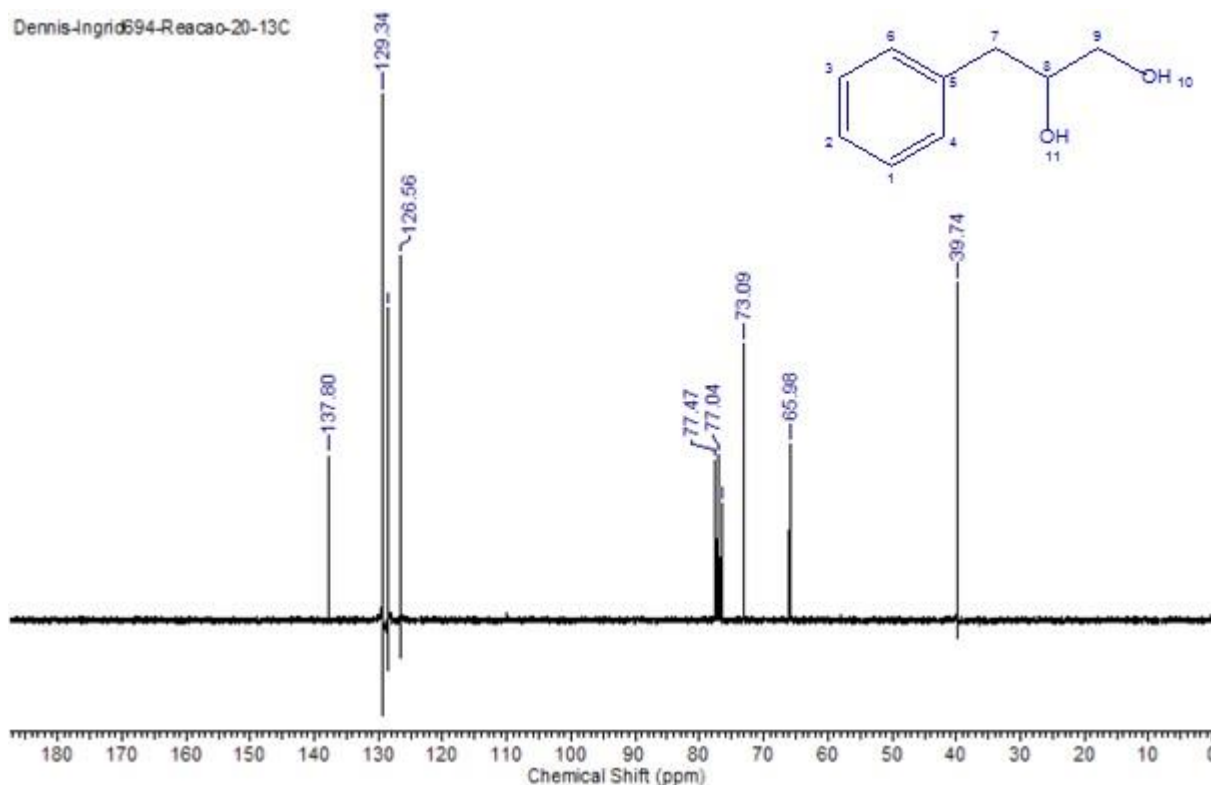
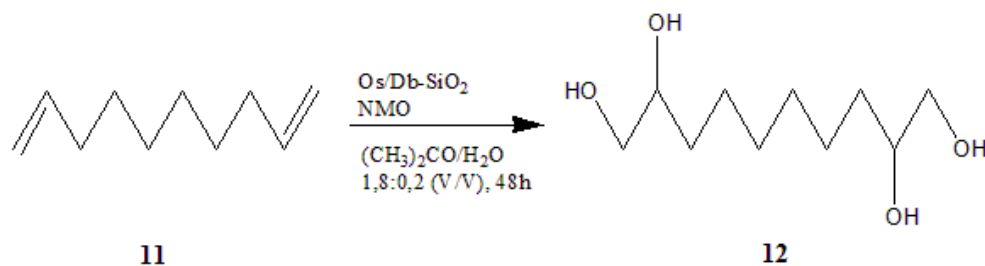


Figura 20. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) do 3-fenilpropano-1,2-diol

4.9 SÍNTESE DO DECANO-1,2,9,10-TETRAOL

O procedimento de síntese do decano-1,2,9,10-tetraol (**12**) foi realizado através da reação de dihidroxilação utilizando deca-1,9-dieno (**11**) como reagente, Os/Db-SiO₂ como catalisador, NMO como cooxidante e acetona/água como solvente (Esquema 14). Enquanto que as outras reações ficaram sob agitação por 24 horas, essa reação ficou sob agitação por 48 horas. Pois, ao ficar sob agitação por 24 horas foi formado um diol, sendo que o produto de interesse era um polioliol. Para formação desse polioliol foram utilizados 2 equivalentes de NMO, enquanto que nas reações anteriores era utilizado 1 equivalente de NMO. A reação foi tratada com THF porque o produto formado não era solúvel em acetato de etila. O produto resultante da reação de dihidroxilação apresenta estereoquímica *cis*, pois a adição dos oxigênios ocorre da forma *syn*.



Esquema 14. Síntese do decano-1,2,9,10-tetraol

O rendimento da reação foi de 92,08%. A Figura 21 apresenta o espectro de infravermelho do composto **12** em KBr. Em 3352 cm^{-1} podemos observar uma banda referente ao estiramento dos $-\text{OH}$, confirmando a formação do poliol. Em 2924 cm^{-1} ocorre o estiramento das ligações $-\text{C-H}$. Em 1472 cm^{-1} ocorre o dobramento do $-\text{CH}_2$. Por fim, em 1072 cm^{-1} é observada a banda da ligação C-O.

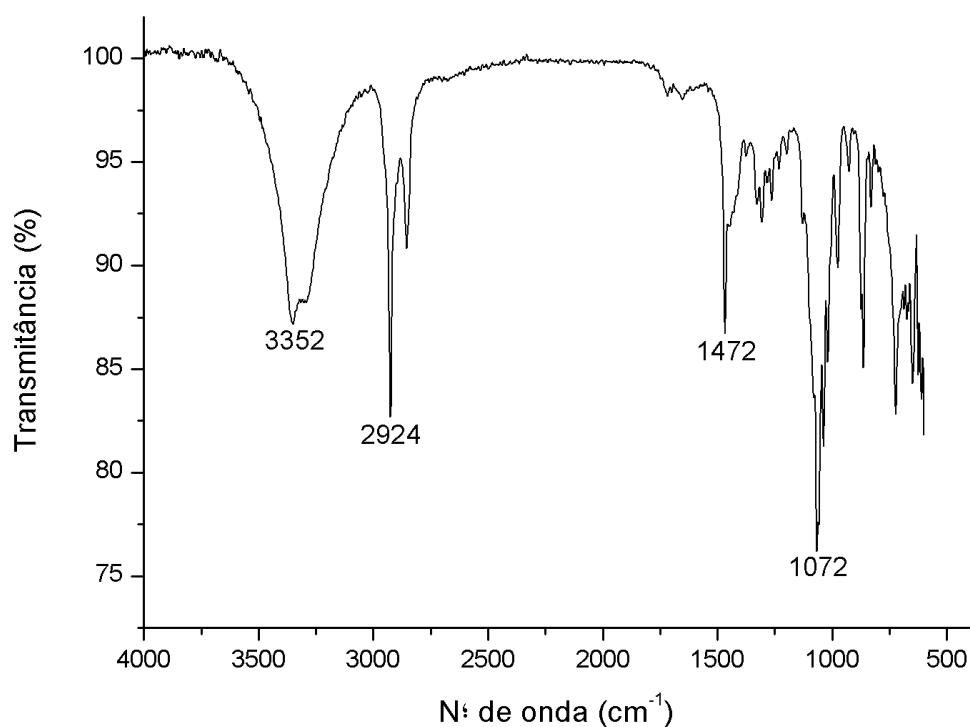


Figura 21. Espectro de infravermelho do decano-1,2,9,10-tetraol

A Figura 22 apresenta o espectro de ^1H -RMN do composto **12** em CDCl_3 com 2 gotas de DMSO, pois o produto não era solúvel em CDCl_3 e o ^1H -RMN feito somente com DMSO apresentou uma sobreposição de picos que tornou impossível a identificação do produto final. Ao analisar o espectro é necessário levar em consideração que o produto de interesse é simétrico. Em 2,70 ppm temos um singlete largo que corresponde aos hidrogênios das hidroxilas. Em 3,41 ppm ocorre um duplo-dublete do hidrogênio metínico e em 3,60 ppm temos um duplo-dublete relativo aos hidrogênios carbinólicos. Por fim, em 1,32 ppm é observado um duplete que corresponde 6 hidrogênios metilênicos.

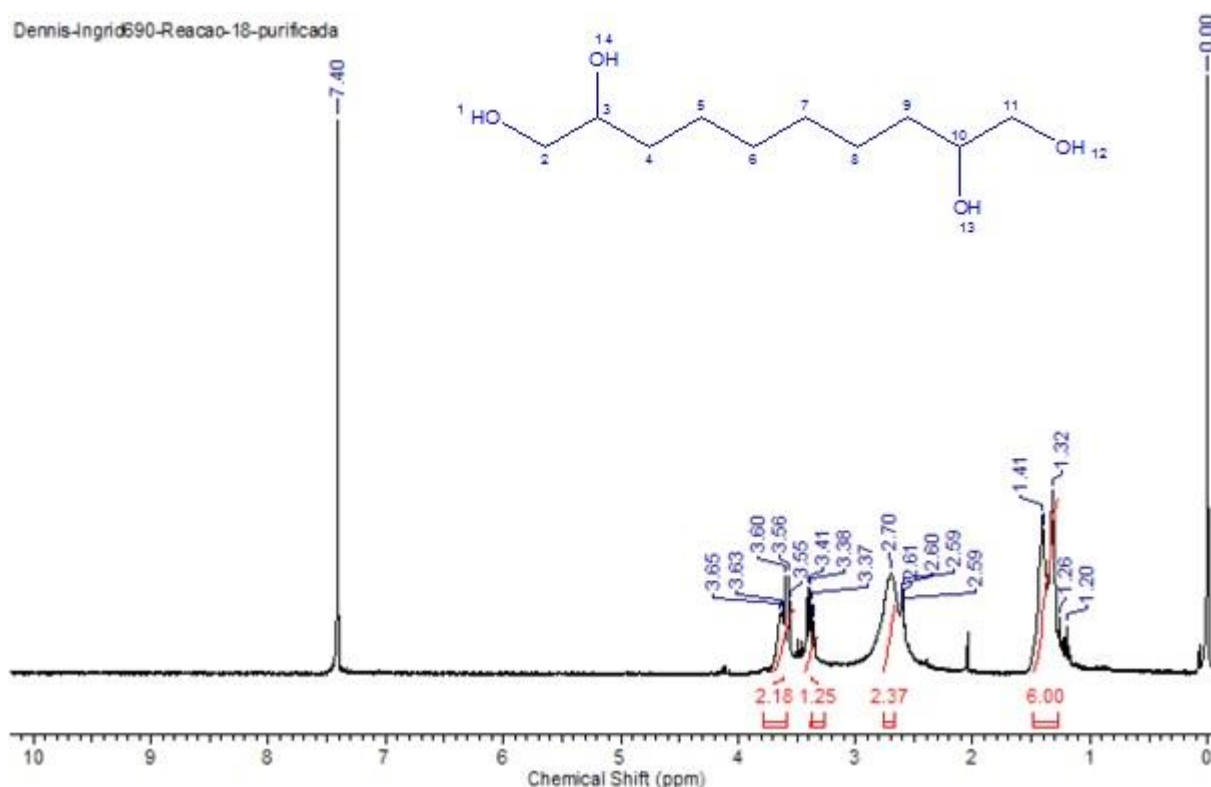


Figura 22. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 com duas gotas de DMSO) do decano-1,2,9,10-tetraol

A Figura 23 apresenta o espectro de ^{13}C -RMN do composto **12** em DMSO. Novamente é necessário levar em consideração que o produto final é simétrico ao fazer a análise do espectro. Em 66,47 ppm e em 71,56 ppm são observados os carbonos carbinólicos. Já em 25,64 ppm, 29,82 ppm e 33,91 ppm ocorrem os picos dos carbonos metilênicos.

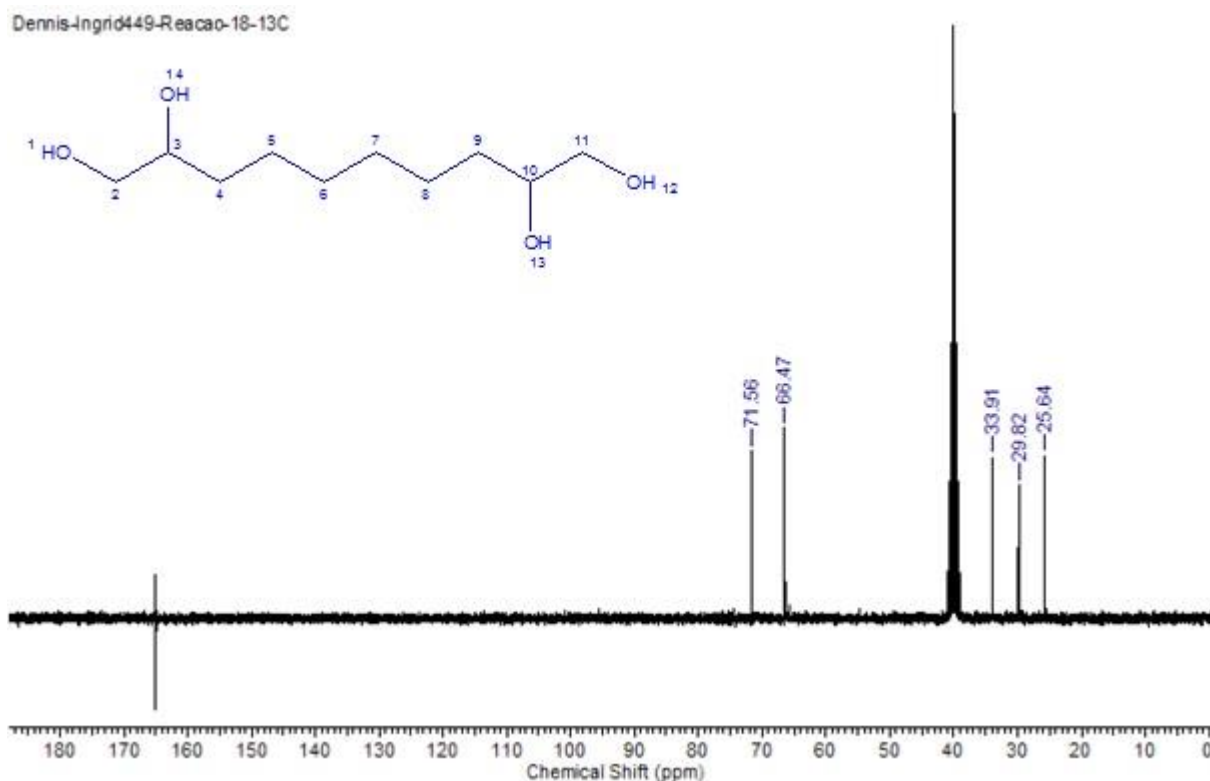
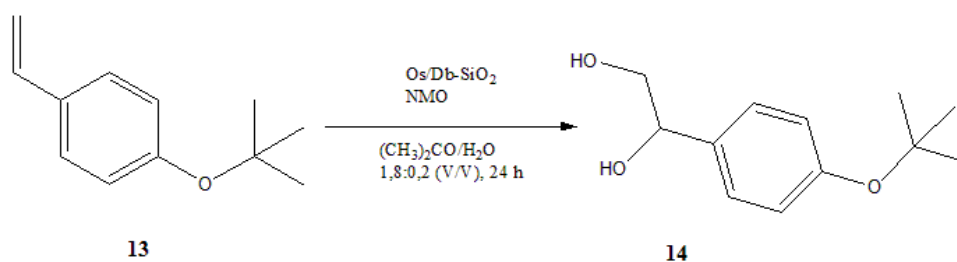


Figura 23. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, DMSO) do decano-1,2,9,10-tetraol

4.10 SÍNTESE DO 1-(4-TERC-BUTOXIFENIL)ETANO-1,2-DIOL

O procedimento de síntese do 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol (**14**) foi realizado através da reação de dihidroxilação utilizando 4-terc-butoxiestireno (**13**) como reagente, Os/Db-SiO₂ como catalisador, NMO como cooxidante e acetona/água como solvente (Esquema 15). O 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol apresenta estereoquímica *cis*, pois a adição dos oxigênios ocorre da forma *syn*.



Esquema 15. Síntese do 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol

O rendimento da reação foi de 89,57%. A Figura 24 apresenta o espectro de infravermelho do composto **14** em KBr. Em 3259 cm^{-1} pode ser observada a banda referente ao estiramento dos $-\text{OH}$. Em 2971 cm^{-1} ocorre o estiramento das ligações $-\text{C-H}$. Em 1500 cm^{-1} temos a ligação $\text{C}=\text{C}$ do aromático. Em 1165 cm^{-1} e 1072 cm^{-1} são observadas as bandas da ligação C-O . Em 895 cm^{-1} ocorre o dobramento para fora do plano dos aromáticos.

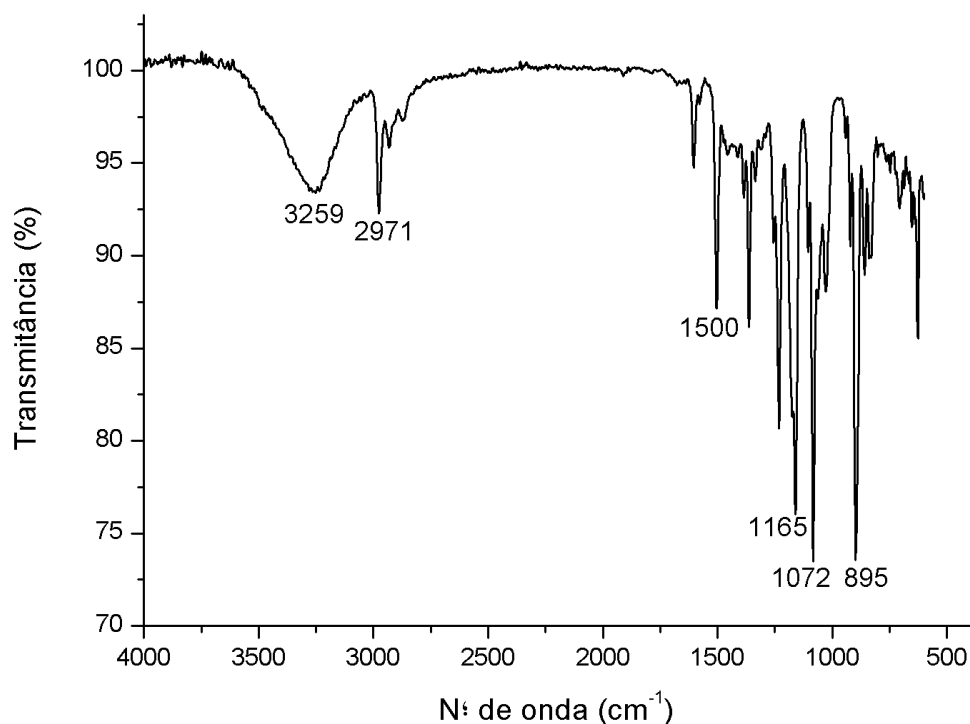


Figura 24. Espectro de infravermelho do 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol

A Figura 25 apresenta o espectro de $^1\text{H-RMN}$ do composto **14** em CDCl_3 . Observa-se na região de frequências altas em 6,97 ppm e 7,25 ppm os hidrogênios ligados ao anel aromático. Em 4,84 ppm temos um duplo-dubleto referente ao hidrogênio benzílico. Já em 3,66 ppm é observado um duplo-dubleto dos hidrogênios metilênicos. Em 2,32 ppm são encontrados os hidrogênios das hidroxilas. Por fim, em 1,33 ppm em um singlete são observados metílicos.

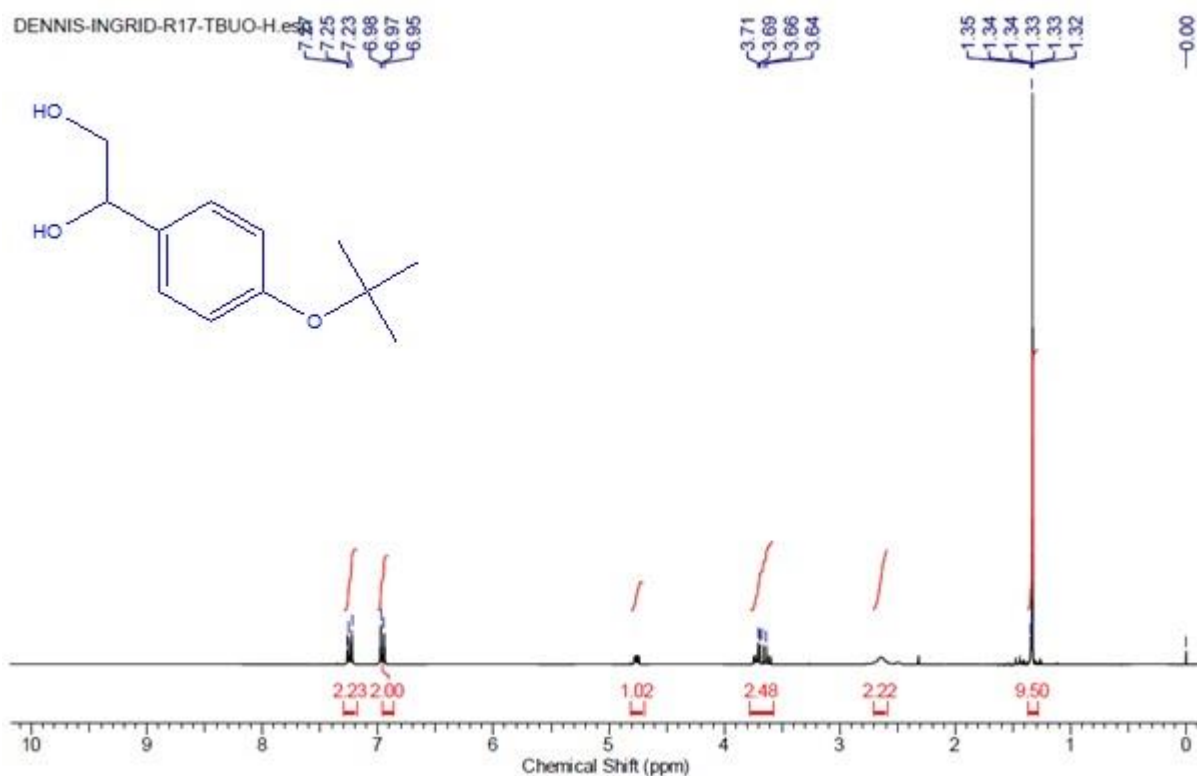


Figura 25. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) do 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol

A Figura 26 apresenta o espectro de ^{13}C -RMN do composto **14** em CDCl_3 . Observa-se entre 124,14 ppm e 155,07 ppm os quatro carbonos do anel aromático visto que dois carbonos são equivalentes. Em 78,64 ppm temos o carbono que está ligado as 3 metilas e em 28,81 ppm temos o carbono das metilas. Em 68 ppm e em 74,35 ppm são observados os carbonos que estão ligados as hidroxilas.

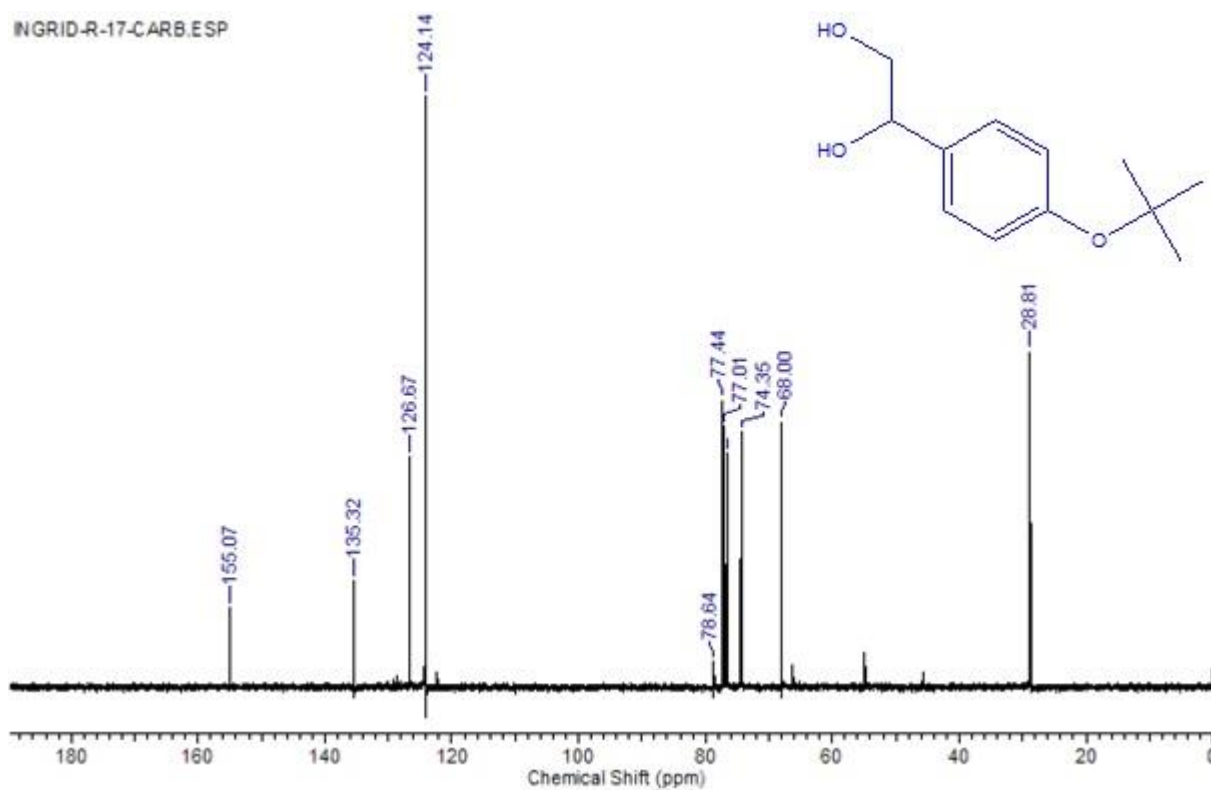
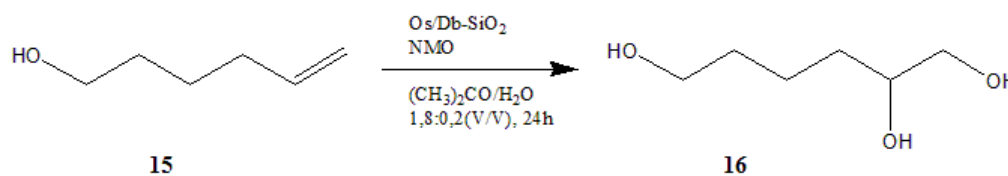


Figura 26. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) do 1-(4-terc-butoxifenil)etano-1,2-diol

4.11 SÍNTESE DO HEXANO-1,2,6-TRIOL

O procedimento de síntese do hexano-1,2,6-triol (**16**) foi realizado através da reação de dihidroxilação utilizando 5-hexeno-1-ol como reagente (**15**) e a reação foi tratada com THF, pois, o produto formado era insolúvel em acetato de etila (Esquema 16). O hexano-1,2,6-triol apresenta estereoquímica *cis*, pois a adição dos oxigênios ocorre da forma *syn*.



Esquema 16. Síntese do hexano-1,2,6-triol

O rendimento da reação foi de 87,61%. A Figura 27 apresenta o espectro de infravermelho do composto **16** em KBr. Em 3362 cm^{-1} pode ser observada a banda referente ao estiramento dos -OH , em 2943 cm^{-1} temos o estiramento das ligações -C-H . Em 1453 cm^{-1} ocorre o dobramento dos -CH_2 . Por fim, em 1062 cm^{-1} é observada a banda da ligação C-O.

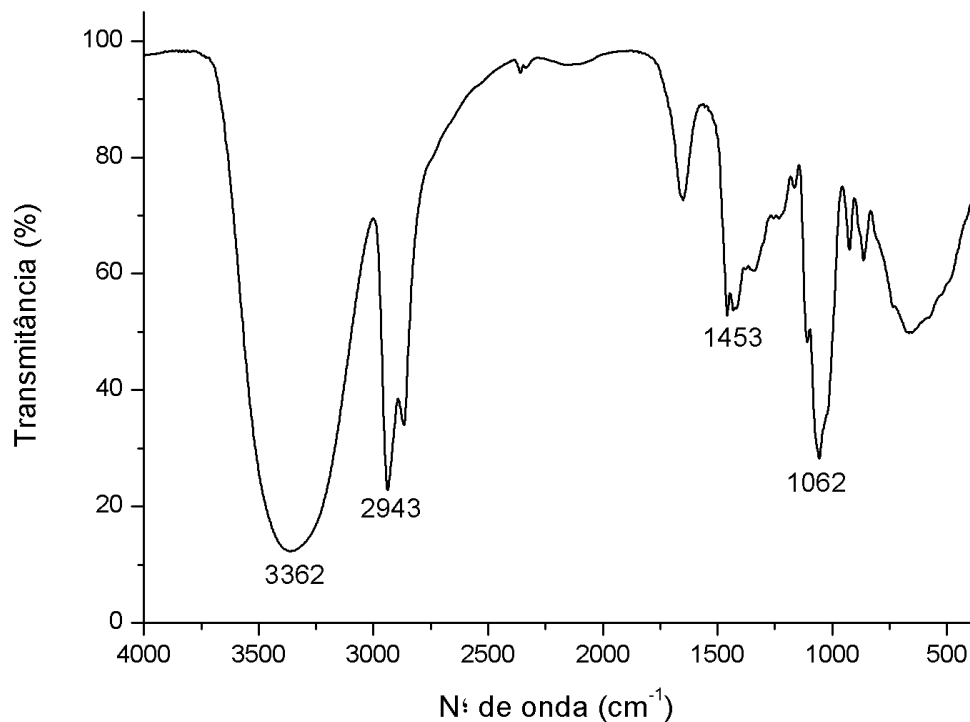


Figura 27. Espectro de infravermelho do hexano-1,2,6-triol

A Figura 28 apresenta o espectro de ^1H -RMN do composto **16** em DMSO. Em 4,45 ppm é observado um tripleto do hidrogênio metínico e em 4,38 ppm temos um tripleto dos dois hidrogênios carbinólicos. Em 3,36 ppm temos um pico largo correspondente aos hidrogênios das hidroxilas. Em 3,23 ppm ocorre um duplo-dublete dos outros dois hidrogênios carbinólicos. Em 1,40 ppm temos 4 hidrogênios metilênicos e em 1,36 ppm são observados mais dois hidrogênios metilênicos.

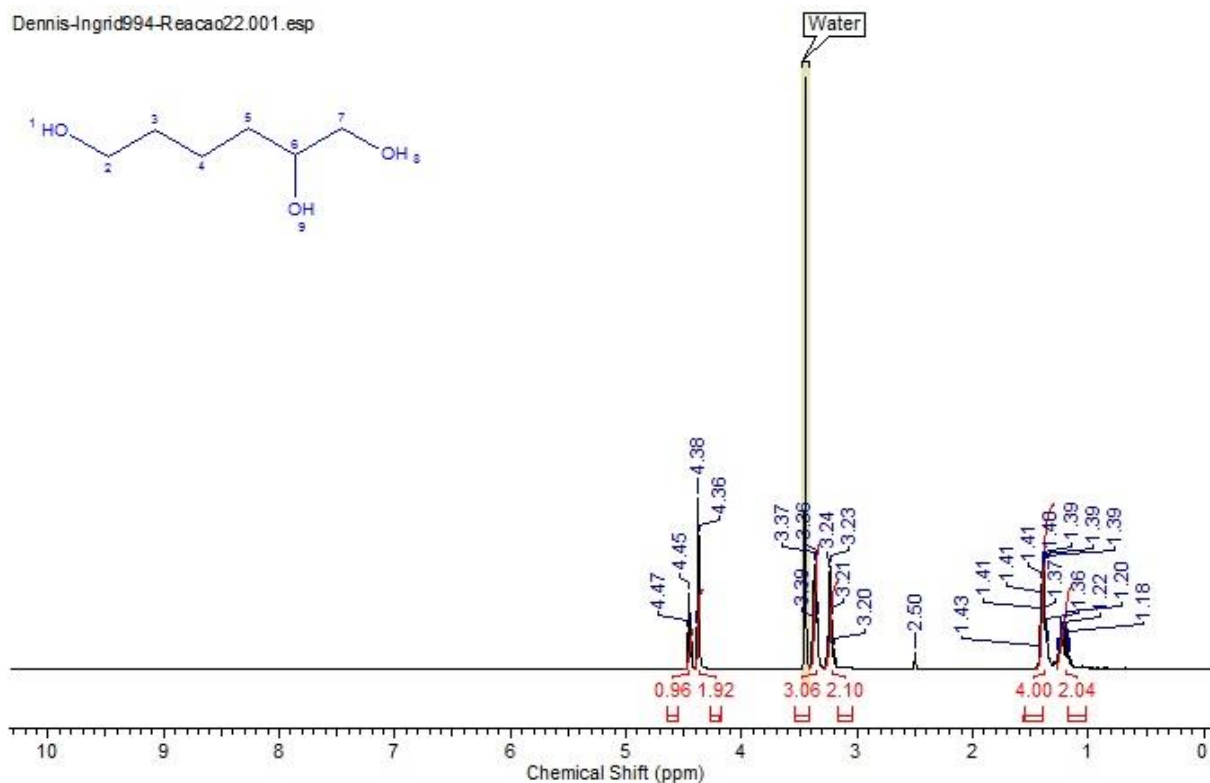


Figura 28. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, DMSO) do hexano-1,2,6-triol

A Figura 29 apresenta o espectro de ^{13}C -RMN do composto **16** em DMSO. Entre 61,27 ppm e 71,58 ppm estão os carbonos ligados as hidroxilas. Entre 22,16 ppm e 33,74 ppm são observados os carbonos metilênicos.

Dennis-Ingrid860-Reacao-22-13C.001.esp

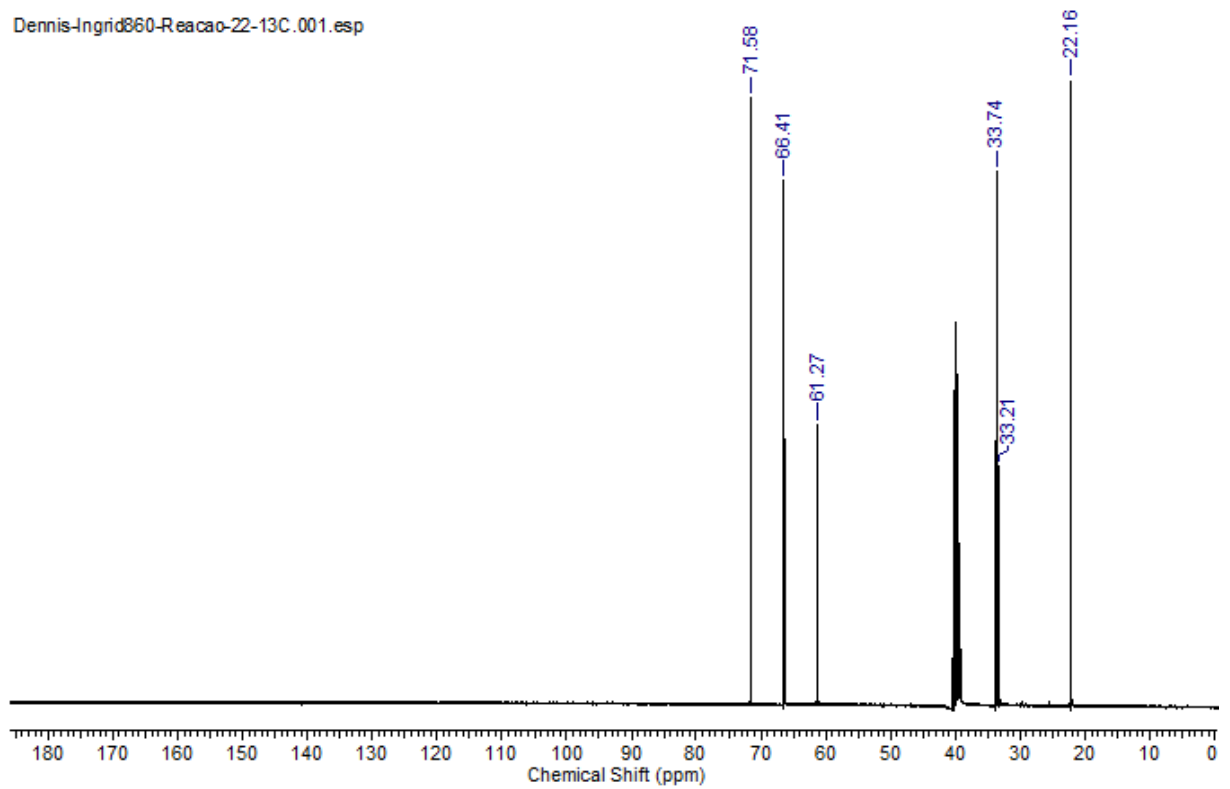


Figura 29. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, DMSO) do hexano-1,2,6-triol

5. CONCLUSÕES

O catalisador Os/Db-SiO₂ desenvolvido para as reações de dihidroxilação de olefinas foi sintetizado com sucesso através de uma reação de troca iônica onde os íons cloreto foram substituídos pelo osmato, a quantidade de osmato imobilizada foi de 0,26 mmol/g, a área superficial (BET) foi de 117 m²/g e a distribuição de tamanho de poros (BJH) mostrou um máximo de 5,7 nm.

Depois de sintetizado, o catalisador foi utilizado em diversas reações de dihidroxilação de olefinas, onde constatou-se que é possível ocorrer o reciclo do mesmo. Infelizmente o catalisador só foi eficiente em dois ciclos devido a uma possível lixiviação do ósmio que ainda está em estudo.

O desenvolvimento desta estratégia, a preparação e o uso deste catalisador consistiram em uma alternativa ambientalmente segura. Eventualmente, devido à importância desta metodologia, um processo adaptado para a sua utilização em escala industrial poderia ser considerado.

Todos os dióis relatados nesse trabalho foram sintetizados com sucesso, tendo rendimentos acima de 80% e foram devidamente caracterizados através das técnicas de ¹H-RMN, ¹³C-RMN e infravermelho.

Foi aberto um leque de possibilidades para o estudo de novos catalisadores que possam ser utilizados nas reações de dihidroxilação de olefinas, como perspectiva deseja-se sintetizar catalisadores com nanopartículas metálicas e magnéticos.

6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram: estireno, cicloocteno, 1-octeno, 4-terc-butoxiestireno, 1,9-decadieno, alilbenzeno, 5-hexeno-1-ol, NMO, TEOS, $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$, $[(CH_2)_3Si(OMe)_3]_2Dabco]Cl_2$, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 3-cloropropiltrimetoxisilano. Os solventes utilizados foram: Acetona, água deionizada, THF, acetato de etila, formamida, HF, etanol, N,N-dimetilformamida e éter etílico.

Todas as análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os equipamentos utilizados foram os seguintes:

Ressonância magnética nuclear: as análises de 1H -RMN e ^{13}C -RMN foram realizadas nos espectrômetros Varian Inova e Bruker. Os espectros de hidrogênio foram obtidos a 300MHz e os de carbono a 75,5 MHz. Foram utilizados tubos de 5 mm de diâmetro interno. Os solventes utilizados foram $CDCl_3$ e DMSO.

Absorção no Infravermelho: Espectrômetro de infravermelho (FTIR) Varian 640-IR, em pastilhas de KBr.

Além disso, rota- evaporadores, sistemas de vácuo e mantas para agitação estavam disponíveis no laboratório de sínteses orgânicas (K210) do instituto de química/ UFRGS. Assim como haviam buretas automáticas disponíveis no laboratório de sólidos e superfícies (D207). Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do xerogel híbrido à base de sílica com e sem osmato foram determinadas na temperatura de ebulição do N_2 , usando um equipamento Micromeritics Tristar 3020 Kr que também estava disponível no laboratório de sólidos e superfícies.

6.2 SÍNTESE DO XEROGEL

O silsesquioxano iônico usado como precursor sol-gel para a síntese do catalisador, contém o grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano. Este material foi sintetizado conforme descrito por Arenas. Resumidamente, foram utilizados 30 mmol de DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) e 60 mmol de CPTMS (3-cloropropiltrimetoxisilano), em uma relação estequiométrica de 1:2, respectivamente. Como solvente foi utilizado N,N-

dimetilformamida e a reação foi conduzida em atmosfera inerte, na temperatura de 75 °C, sob agitação, durante 72 h, até a formação de um sólido branco. O produto sólido formado foi lavado com metanol e seco a 70 °C por 2 h. Em seguida, o sólido foi dissolvido em 40 mL de formamida, sob agitação constante a 70 °C e 0,8 mL de água, contendo cinco gotas de ácido fluorídrico foram adicionados. A mistura homogênea foi armazenada durante a gelificação e a evaporação do solvente a 40 °C e o sólido resultante foi pulverizado. Então, a partir desse silsesquioxano iônico iniciou-se a síntese do xerogel.

Em um balão monotubulado de fundo redondo, foram adicionadas 2,55 g de $[[(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3]_2\text{Dabco}]\text{Cl}_2$, 100 mL de formamida, 3,5 mL de água e 15 gotas de HF. A mistura foi aquecida a 75°C e em seguida foram adicionados 50 mL de etanol.

Em outro balão monotubulado de fundo redondo foram misturados 20 mL de TEOS, 3,3 mL de água, 20 mL de etanol e 3 gotas de HF. Essa solução ficou sob agitação durante 1 hora e depois foi adicionada à primeira solução.

A mistura foi transferida para um béquer de 500 mL para gelificação em banho de silicone a 45°C onde ficou em repouso por 38 dias. O sólido formado foi triturado com pistilo e colocado em um balão monotubulado de fundo redondo onde foi lavado 7 vezes com água deionizada, 3 vezes com etanol e 1 vez com éter etílico. Por fim, foi seco em vácuo por 2 horas a 110°C. Foram obtidas 6,93 g de xerogel (Sólido amarelo claro).

6.3 SÍNTESE DO CATALISADOR

Para 6,93g de xerogel foram utilizados 858,29 mg $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Em um balão monotubulado o osmato foi dissolvido em 20 mL de água a temperatura ambiente e o xerogel foi adicionado no mesmo balão, o sistema foi mantido sob agitação por 1 h. Foi feita uma filtração e o sobrenadante foi titulado com nitrato de prata 0,00967 mol/L, assim, foi constatado que havia 0,26 mmol de OsO_4^{2-} por grama de material. O sólido filtrado foi lavado 7 vezes com água, 3 vezes com etanol e 1 vez com éter etílico. Depois disso, foi colocado na bomba de vácuo para secar na temperatura de 50°C por 2 h. Este material foi designado como Os/Db-SiO₂ e foi usado como catalisador heterogêneo para reações de dihidroxilação de olefinas. Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂ do xerogel híbrido à base de sílica com e sem osmato foram determinadas na temperatura de ebulição do N₂, usando um equipamento Micromeritics Tristar 3020 Kr. As amostras foram previamente degasadas a 120 °C por 10 h. A área específica foi

estimada usando-se o método BET e a distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH.

6.4 SÍNTESE DO 1-FENILETANO-1,2-DIOL

Em um balão monotubulado de fundo redondo, foram adicionados 1 mmol de estireno (0,1145 mL), 1,5 mmol de NMO (0,1755 g), 10 mg de Os/Db-SiO₂, 1,8 mL de acetona e 0,2 mL de água. A reação ficou sob agitação durante 24 horas e depois o solvente foi evaporado no rota-evaporador, então foi adicionado acetato de etila ao balão e o que for solúvel é transferido para outro balão, evaporado no rota-evaporador e seco na bomba de vácuo. O rendimento da reação foi de 91,89% e o produto obtido foi um sólido marrom.

IV (KBr, cm⁻¹): 3306 e 3204 (ν OH), 2933 (ν_{ass} C-H), 2859 (ν_s C-H), 1444 (ν C=C aromático), 1090 (ν C-O). ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 7,32 (m, 5H, aromáticos); 4,83 (dd, 1H, H benzílico, ³J: 9,0 e 3,0); 3,67 (dd, 1H, H metilênico, ³J: 11,0 e 9,0); 3,77 (dd, 1H, H metilênico, ³J: 11,0 e 3,0); 2,22 (s, 2H, H das hidroxilas). ¹³C-RMN (CDCl₃, 75MHz, ppm): 126,08; 128,06; 128,58; 140,40 (4C aromáticos); 68,11; 74,71 (2C carbinólicos).

6.5 SÍNTESE DO CICLOOCTANO-1,2-DIOL

Em um balão monotubulado de fundo redondo, foram adicionados 1 mmol de cicloocteno (0,1303 mL), 1,5 mmol de NMO (0,1755 g), 10 mg de Os/Db-SiO₂, 1,8 mL de acetona e 0,2 mL de água. A reação ficou sob agitação durante 24 horas e depois o solvente foi evaporado no rota-evaporador, então foi adicionado acetato de etila ao balão e o que for solúvel é transferido para outro balão, evaporado no rota-evaporador e seco na bomba de vácuo. O rendimento da reação foi de 92,84% e o produto obtido foi um sólido marrom.

IV (KBr, cm⁻¹): 3399 e 3278 (ν OH), 2924 (ν_{ass} C-H), 2867 (ν_s C-H), 1462 (dobramento do -CH₂), 1043 (ν C-O). ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 3,93 (dd, 2H, H metínico, ³J: 6,0 e 3,0); 2,31 (s, 2H, H das hidroxilas); 1,52 (s, 6H, H alifáticos); 1,66 (m, 4H, H alifáticos); 1,70 (m, 2H, H alifáticos). ¹³C-RMN (CDCl₃, 75MHz, ppm): 73,11 (C carbinólico); 30,05 (C metilênico); 26,22 (C metilênico); 23,74 (C metilênico).

6.6 SÍNTESE DO OCTANO-1,2-DIOL

Em um balão monotubulado de fundo redondo, foram adicionados 1 mmol de 1-octeno (0,157 mL), 1,5 mmol de NMO (0,1755 g), 10 mg de Os/Db-SiO₂, 1,8 mL de acetona e 0,2 mL de água. A reação ficou sob agitação durante 24 horas e depois o solvente foi evaporado no rota-evaporador, então foi adicionado acetato de etila ao balão e o que for solúvel é transferido para outro balão, evaporado no rota-evaporador e seco na bomba de vácuo. O rendimento da reação foi de 93,28% e o produto obtido foi uma pasta amarelada.

IV (KBr, cm⁻¹): 3371 (v OH), 2924 (v_{ass} C-H), 2849 (v_s C-H), 1462 (dobramento do -CH₂), 1072 (v C-O). ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 3,60 (dd, 2H, H metilênicos, ³J: 15,0 e 3,0); 3,33 (dd, 1H, H metínico, ³J: 12,0 e 9,0); 4,09 (s, 2H, H das hidroxilas); 1,34 (s, 3H, H alifáticos); 1,21 (s, 7H, H alifáticos); 0,81 (t, 3H, H metílico, ²J: 6,0). ¹³C-RMN (CDCl₃, 75MHz, ppm): 66,65 e 72,31 (2C carbinólicos); 13,99 (C metílico); 22,53; 25,53; 29,30; 31,71; 33,03 (5C metilênicos).

6.7 SÍNTESE DO CICLOEXANO-1,2-DIOL

Em um balão monotubulado de fundo redondo, foram adicionados 1 mmol de cicloexeno (0,101 mL), 1,5 mmol de NMO (0,1755 g), 10 mg de Os/Db-SiO₂, 1,8 mL de acetona e 0,2 mL de água. A reação ficou sob agitação durante 24 horas e depois o solvente foi evaporado no rota-evaporador, então foi adicionado acetato de etila ao balão e o que for solúvel é transferido para outro balão, evaporado no rota-evaporador e seco na bomba de vácuo. O rendimento da reação foi de 93,05% e o produto obtido foi um sólido marrom.

IV (KBr, cm⁻¹): 3399 e 3259 (v OH), 2933 (v_{ass} C-H), 2854 (v_s C-H), 1072 (v C-O). ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 3,70 (dd, 2H, H metínicos, ³J: 9,0 e 3,0); 2,70 (s, 2H, H das hidroxilas); 1,24 (m, 2H, H metilênicos); 1,50 (m, 4H, H metilênicos); 1,71 (m, 2H, H metilênicos). ¹³C-RMN (CDCl₃, 75MHz, ppm): 70,60 (C carbinólico); 21,42; 29,79 (2C metilênicos).

6.8 SÍNTESE DO 3-FENILPROPANO-1,2-DIOL

Em um balão monotubulado de fundo redondo, foram adicionados 1 mmol de alilbenzeno (0,132 mL), 1,5 mmol de NMO (0,1755 g), 10 mg de Os/Db-SiO₂, 1,8 mL de acetona e 0,2 mL de água. A reação ficou sob agitação durante 24 horas e depois o solvente foi evaporado no rota-evaporador, então foi adicionado acetato de etila ao balão e o que for solúvel é transferido para outro balão, evaporado no rota-evaporador e seco na bomba de vácuo. O rendimento da reação foi de 90,54% e o produto obtido foi uma pasta amarelo queimado.

IV (KBr, cm⁻¹): 3371 (v OH), 2924 (v_{ass} C-H), 2841 (v_s C-H), 1444 (v C=C aromático), 1090 (v C-O), 699 (dobramento para fora do plano dos aromáticos). ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 7,20 (m, 5H, H aromáticos); 3,90 (dd, 1H, H metínico, ³J: 6,0 e 3,0); 3,60 (dd, 1H, H metilênico, ³J: 9,0 e 3,0); 3,47 (dd, 1H, H metilênico, ³J: 9,0 e 3,0); 2,83 (s, 2H, H das hidroxilas); 2,72 (dd, 2H, H metilênicos, ³J: 6,0 e 3,0); ¹³C-RMN (CDCl₃, 75MHz, ppm): 126,56; 128,12; 129,34; 137,80 (4C aromáticos); 65,98 e 73,09 (2C carbinólicos); 39,74 (1C metilênico).

6.9 SÍNTESE DO DECANO-1,2,9,10-TETRAOL

Em um balão monotubulado de fundo redondo, foram adicionados 1 mmol de 1,9-decadieno (0,184 mL), 3 mmol de NMO (0,351 g), 10 mg de Os/Db-SiO₂, 1,8 mL de acetona e 0,2 mL de água. A reação ficou sob agitação durante 48 horas e depois o solvente foi evaporado no rota-evaporador, então foi adicionado THF ao balão e o que for solúvel é transferido para outro balão, evaporado no rota-evaporador e seco na bomba de vácuo. O rendimento da reação foi de 92,08% e o produto obtido foi uma pasta amarelo queimado.

IV (KBr, cm⁻¹): 3352 (v OH), 2924 (v_{ass} C-H), 2832 (v_s C-H), 1472 (dobramento do CH₂), 1072 (v C-O). ¹H-RMN (DMSO, 300 MHz, ppm): 3,41 (dd, 1H, H metínico, ³J: 9,0 e 3,0); 3,60 (dd, 2H, H carbinólicos, ³J: 15,0 e 6,0); 2,70 (s, 2H, H das hidroxilas); 1,32 (d, 6H, H metilênicos, ²J: 27,0); ¹³C-RMN (DMSO, 75MHz, ppm): 66,47 e 71,56 (2C carbinólicos); 25,64; 29,82; 33,91 (3C metilênicos).

6.10 SÍNTESE DO 1-(4-TERC-BUTOXIFENIL)ETANO-1,2-DIOL

Em um balão monotubulado de fundo redondo, foram adicionados 1 mmol de 4-terc-butoxiestireno (0,1883 mL), 1,5 mmol de NMO (0,1755 g), 10 mg de Os/Db-SiO₂, 1,8 mL de acetona e 0,2 mL de água. A reação ficou sob agitação durante 24 horas e depois o solvente foi evaporado no rota-evaporador, então foi adicionado acetato de etila ao balão e o que for solúvel é transferido para outro balão, evaporado no rota-evaporador e seco na bomba de vácuo. O rendimento da reação foi de 89,57% e o produto obtido foi um sólido marrom.

IV (KBr, cm⁻¹): 3259 (v OH), 2971 (v_{ass} C-H), 2898 (v_s C-H), 1500 (v C=C aromático), 1072 (v C-O), 895 (dobramento para fora do plano dos aromáticos). ¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz, ppm): 6,97 e 7,25 (m, 4H, aromáticos); 4,84 (dd, 1H, H benzílico, ³J: 6,0 e 3,0); 3,66 (dd, 2H, H metilênicos, ³J: 15,0 e 6,0); 2,32 (s, 2H, H das hidroxilas); 1,33 (s, 9H, H metílicos). ¹³C-RMN (CDCl₃, 75MHz, ppm): 124,14; 126,67; 135,32; 155,07 (4C aromáticos); 78,64 (C metilênico); 28,81 (C metílico); 68 e 74,35 (2C carbinólicos).

6.11 SÍNTESE DO HEXANO-1,2,6-TRIOL

Em um balão monotubulado de fundo redondo, foram adicionados 1 mmol de 5-hexeno-1-ol (0,12 mL), 1,5 mmol de NMO (0,1755 g), 10 mg de Os/Db-SiO₂, 1,8 mL de acetona e 0,2 mL de água. A reação ficou sob agitação durante 24 horas e depois o solvente foi evaporado no rota-evaporador, então foi adicionado THF ao balão e o que for solúvel é transferido para outro balão, evaporado no rota-evaporador e seco na bomba de vácuo. O rendimento da reação foi de 87,61% e o produto obtido foi uma pasta marrom.

IV (KBr, cm⁻¹): 3362 (v OH), 2943 (v_{ass} C-H), 2862 (v_s C-H), 1453 (dobramento do CH₂), 1062 (v C-O). ¹H-RMN (DMSO, 300 MHz, ppm): 4,45 (t, 1H, H metínico, ²J: 6,0); 4,38 (t, 2H, H metilênicos, ²J: 6,0); 3,36 (s, 2H, H das hidroxilas); 3,23 (dd, 2H, H metilênicos, ³J: 9,0 e 3,0); 1,40 (m, 4H, H metilênicos); 1,36 (m, 2H, H metilênicos). ¹³C-RMN (DMSO, 75MHz, ppm): 61,27; 66,41; 71,58 (3C carbinólicos); 22,16; 33,21; 33,74 (3C metilênicos).

REFERÊNCIAS

ARENAS, Leliz T. et al. Structure and property studies of hybrid xerogels containing bridged positively charged 1, 4-diazoniabicyclo [2.2.2] octane dichloride. **Journal of colloid and interface science**, v. 297, n. 1, p. 244-250, 2006.

ARIGA, Katsuhiko et al. Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 21, p. 2562-2591, 2007.

ASANO, Naoki et al. In vitro inhibition and intracellular enhancement of lysosomal α -galactosidase A activity in Fabry lymphoblasts by 1-deoxygalactonojirimycin and its derivatives. **European Journal of Biochemistry**, v. 267, n. 13, p. 4179-4186, 2000.

ASANO, Naoki et al. N-Alkylated nitrogen-in-the-ring sugars: conformational basis of inhibition of glycosidases and HIV-1 replication. **Journal of medicinal chemistry**, v. 38, n. 13, p. 2349-2356, 1995.

ASANO, Naoki et al. Polyhydroxylated alkaloids isolated from mulberry trees (*Morus alba* L.) and silkworms (*Bombyx mori* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 9, p. 4208-4213, 2001.

ATKINS, P. W. Físico-Química, 6a. Ed., **Rio de Janeiro: LTC–Livros Técnicos e Científicos Editora SA**, 1999.

AVNIR, David. Organic chemistry within ceramic matrixes: doped sol-gel materials. **Accounts of chemical research**, v. 28, n. 8, p. 328-334, 1995.

BAHRAMIAN, Bahram et al. Manganese (III) salen immobilized on montmorillonite as biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation catalyst with sodium periodate. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 5, p. 289-296, 2006.

BENVENUTTI, Edilson V. et al. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. (Ed.). **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Gulf Professional Publishing, 1990.

BURKETT, Colleen M. et al. Organic–inorganic hybrid materials that rapidly swell in non-polar liquids: nanoscale morphology and swelling mechanism. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 4, p. 1312-1321, 2008.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais-Uma Introdução. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007**. ISBN 978-85-216-1595-8.

CHANDRASEKHAR, S.; KIRANMAI, N. Asymmetric total synthesis of (+)-cardiobutanolide via an iterative asymmetric dihydroxylation in PEG. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 31, p. 4058-4060, 2010.

CHENG, Zhong-Bin et al. Bioactive polyhydroxylated sterols from the marine sponge *Haliclona crassiloba*. **Steroids**, v. 78, n. 14, p. 1353-1358, 2013.

CHOUDARY, Boyapati M. et al. Catalytic asymmetric dihydroxylation of olefins with new catalysts: the first example of heterogenization of OsO₄-by ion-exchange technique. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 37, p. 9220-9221, 2001.

CHOUDARY, Boyapati M. et al. Layered double hydroxide supported nanopalladium catalyst for Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, and Stille-type coupling reactions of chloroarenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 47, p. 14127-14136, 2002.

CHOUDARY, Boyapati M.; MULUKUTLA, Ravichandra S.; KLABUNDE, Kenneth J. Benzylolation of aromatic compounds with different crystallites of MgO. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 8, p. 2020-2021, 2003.

COLILLA, Montserrat; SALINAS, Antonio J.; VALLET-REGÍ, María. Amino-polysiloxane hybrid materials for bone reconstruction. **Chemistry of materials**, v. 18, n. 24, p. 5676-5683, 2006.

COMPAIN, P. et al. Iminosugars: From Synthesis to Therapeutic Applications, 2007. **Iminosugars as Glycosidase Inhibitors: Nojirimycin and Beyond**, p. 1-6, 1999.

CORNILS, Boy; HERRMANN, Wolfgang A. **Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds**. Weinheim etc.: VCH, 1996.

COSTA, T. M. H. et al. Em Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia. **Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia**, 2008.

DÖBLER, Christian et al. Dihydroxylation of olefins using air as the terminal oxidant. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 621, n. 1, p. 70-76, 2001.

DUPONT, Jairton. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, v. 25, n. supl 1, p. 12-13, 2002.

FAN, Qing-Hua; LI, Yue-Ming; CHAN, Albert SC. Recoverable catalysts for asymmetric organic synthesis. **Chemical reviews**, v. 102, n. 10, p. 3385-3466, 2002.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. 1989. **Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa**.

GUSHIKEM, Yoshitaka et al. Synthesis and applications of functionalized silsesquioxane polymers attached to organic and inorganic matrices. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, n. 7, p. 1593-1611, 2008.

HENCH, Larry L.; WEST, Jon K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

<http://iupac.org/publications/pac/reports/year/1976/>, acessado em 10/06/14.

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1909/ostwald-bio.html, acessado em 06/05/14.

ISLAM, Barira et al. Novel anti-adherence activity of mulberry leaves: inhibition of *Streptococcus mutans* biofilm by 1-deoxynojirimycin isolated from *Morus alba*. **Journal of antimicrobial chemotherapy**, v. 62, n. 4, p. 751-757, 2008.

JACOBSEN, Eric N. et al. Asymmetric dihydroxylation via ligand-accelerated catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 6, p. 1968-1970, 1988.

JIANG, Lingyan et al. Electrochemical oxidation behavior of nitrite on a chitosan-carboxylated multiwall carbon nanotube modified electrode. **Electrochemistry communications**, v. 7, n. 6, p. 597-601, 2005.

JO, Cheon Hee et al. Osmylated macroporous resins: safe, highly efficient and recyclable catalysts for asymmetric aminohydroxylation of olefins. **Chemical Communications**, n. 11, p. 1312-1313, 2003.

KOBAYASHI, Shū; SUGIURA, Masaharu. Immobilization of osmium catalysts for asymmetric dihydroxylation of olefins. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 348, n. 12-13, p. 1496-1504, 2006.

KOLB, Hartmuth C.; VANNIEUWENHZE, Michael S.; SHARPLESS, K. Barry. Catalytic asymmetric dihydroxylation. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2483-2547, 1994.

LAHIRI, Rima; ANSARI, Alafia A.; VANKAR, Yashwant D. Recent developments in design and synthesis of bicyclic azasugars, carbasugars and related molecules as glycosidase inhibitors. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 12, p. 5102-5118, 2013.

LEADBEATER, Nicholas E.; MARCO, Maria. Preparation of polymer-supported ligands and metal complexes for use in catalysis. **Chemical reviews**, v. 102, n. 10, p. 3217-3274, 2002.

LEY, Steven V. et al. Microencapsulation of osmium tetroxide in polyurea. **Organic letters**, v. 5, n. 2, p. 185-187, 2003.

LINDNER, Ekkehard et al. Chemistry in interphases—A new approach to organometallic syntheses and catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 15, p. 2154-2174, 1999.

LIU, Wen-Jun; YE, Jian-Liang; HUANG, Pei-Qiang. A flexible approach for the asymmetric syntheses of hyacinthacines A2, A3 and structural confirmation of hyacinthacine A3. **Organic & biomolecular chemistry**, v. 8, n. 9, p. 2085-2091, 2010.

LIU, Yong-Mei et al. Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 2, p. 417-428, 2004.

LOPEZ, M. D.; COBO, J.; NOGUERAS, M. Building Bicyclic Polyhydroxylated Alkaloids: An Overview from 1995 to the Present. **Current Organic Chemistry**, v. 12, n. 9, p. 718-750, 2008.

MATĚJKA, L.; DUKH, O.; KOLAŘÍK, J. Reinforcement of crosslinked rubbery epoxies by in-situ formed silica. **Polymer**, v. 41, n. 4, p. 1449-1459, 2000.

MCNAMARA, Catherine A.; DIXON, Mark J.; BRADLEY, Mark. Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports. **Chemical reviews**, v. 102, n. 10, p. 3275-3300, 2002.

MENEZES, Eliana W. et al. Gold nanoparticle/charged silsesquioxane films immobilized onto Al/SiO₂ surface applied on the electrooxidation of nitrite. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 12, p. 3703-3713, 2012.

MENEZES, Eliana W. et al. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. **Journal of colloid and interface science**, v. 378, n. 1, p. 10-20, 2012.

NAGAYAMA, Satoshi; ENDO, Masahiro; KOBAYASHI, Shu. Microencapsulated osmium tetroxide. A new recoverable and reusable polymer-supported osmium catalyst for dihydroxylation of olefins. **The Journal of organic chemistry**, v. 63, n. 18, p. 6094-6095, 1998.

NI, Zheng; MASEL, Richard I. Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 38, p. 12394-12395, 2006.

OGOSHI, Tomoki; CHUJO, Yoshiki. Organic-inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method. **Composite Interfaces**, v. 11, n. 8-9, p. 539-566, 2005.

OKU, Tsuneyuki et al. Inhibitory effects of extractives from leaves of *Morus alba* on human and rat small intestinal disaccharidase activity. **British journal of nutrition**, v. 95, n. 05, p. 933-938, 2006.

OTERO, José M. et al. A Nitro Sugar-Mediated Stereocontrolled Synthesis of β -2-Amino Acids: Synthesis of a Polyhydroxylated trans-2-Aminocyclohexanecarboxylic Acid. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2012, n. 15, p. 2969-2979, 2012.

PATHAK, S. S.; KHANNA, A. S.; SINHA, T. J. M. HMMM cured corrosion resistance waterborne ormosil coating for aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, n. 3, p. 211-218, 2007.

PRICE, Peter M.; CLARK, James H.; MACQUARRIE, Duncan J. Modified silicas for clean technology. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 2, p. 101-110, 2000.

RACINE, Emilie et al. A short and convenient synthesis of 1-deoxymannojirimycin and N-oxy analogues from d-fructose. **The Journal of organic chemistry**, v. 74, n. 4, p. 1766-1769, 2009.

RAJENDER, Anugula; RAO, Jalagam Prasada; RAO, Batchu Venkateswara. A Divergent and Stereoselective Approach for the Syntheses of Some Polyhydroxylated Indolizidine and Pyrrolizidine Iminosugars. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2013, n. 9, p. 1749-1757, 2013.

RECHAVI, Dalit; LEMAIRE, Marc. Enantioselective catalysis using heterogeneous bis (oxazoline) ligands: Which factors influence the enantioselectivity?. **Chemical reviews**, v. 102, n. 10, p. 3467-3494, 2002.

RITTHIWIGROM, Thunwadee; WG AU, Christopher; G PYNE, Stephen. Structure, Biological Activities and Synthesis of Hyacinthacine Alkaloids and Their Stereoisomers. **Current Organic Synthesis**, v. 9, n. 5, p. 583-612, 2012.

ROUNTREE, JS Shane; MURPHY, Paul V. Synthesis of a novel polyhydroxylated salicylic acid lactone framework. **Organic letters**, v. 11, n. 4, p. 871-874, 2009.

SCHNEIDER, W. P.; MCINTOSH, A. V. US-2.769. 824, 1956. In: **Chem. Abstr.** 1957.

SEVEREYNS, An et al. A Heterogeneous cis-Dihydroxylation Catalyst with Stable, Site-Isolated Osmium–Diolate Reaction Centers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 3, p. 586-589, 2001.

SHARPLESS, K. Barry et al. The osmium-catalyzed asymmetric dihydroxylation: a new ligand class and a process improvement. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 57, n. 10, p. 2768-2771, 1992.

SONG, Choong Eui; LEE, Sang-gi. Supported chiral catalysts on inorganic materials. **Chemical reviews**, v. 102, n. 10, p. 3495-3524, 2002.

STOCKER, Bridget L. et al. Recent Developments in the Synthesis of Pyrrolidine-Containing Iminosugars. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2010, n. 9, p. 1615-1637, 2010.

VAN RHEENEN, V.; KELLY, R. C.; CHA, D. Y. Tetrahedron Lett., 1976, 1973; V. VanRheenen, DY Cha, and WM Hartley. **Org. Synth**, v. 58, p. 43, 1978.

VANSANT, Etienne F.; VAN DER VOORT, Pascal; VRANCKEN, Karl C. **Characterization and chemical modification of the silica surface**. Elsevier, 1995.

WARDROP, Duncan J.; WAIDYARACHCHI, Samantha L. Synthesis and biological activity of naturally occurring α -glucosidase inhibitors. **Nat. Prod. Rep.**, v. 27, n. 10, p. 1431-1468, 2010.

WIGHT, A. P.; DAVIS, M. E. Design and preparation of organic-inorganic hybrid catalysts. **Chemical reviews**, v. 102, n. 10, p. 3589-3614, 2002.

WILSON, C. V. The reaction of halogens with silver salts of carboxylic acids. **Organic Reactions**, 1957.

WOODWARD, Robert Burns; HOFFMANN, Roald. The conservation of orbital symmetry. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 8, n. 11, p. 781-853, 1969.

YING, Jackie Y.; MEHNERT, Christian P.; WONG, Michael S. Synthese und Anwendungen von mit supramolekularen Templaten hergestellten mesoporösen Materialien. **Angewandte Chemie**, v. 111, n. 1-2, p. 58-82, 1999.

YODA, Hidemi. Recent advances in the synthesis of naturally occurring polyhydroxylated alkaloids. **Current Organic Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 223-243, 2002.

ZAITSEV, Alexey B. et al. Recent developments in asymmetric dihydroxylations. **Synthesis-Journal of Synthetic Organic Chemistry**, n. 11, p. 1725-1756, 2006.