

SÍNTESE E HIDROFORMILAÇÃO DE NOVOS POLIÓIS OBTIDOS PELA GLICERÓLISE DO ÓXIDO DE LIMONENO

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

Laboratório de Catálise por Metais de Transição, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS.

Ricardo.gomes@ufrgs.com.br

INTRODUÇÃO

O biodiesel obtido pela transesterificação de óleos vegetais e utilizado em nível nacional como combustível gera um grande volume de subprodutos. Dentre eles o glicerol é o mais importante pois representa em torno de 10% em massa de triglicerídeo transesterificado. Nossa proposta é utilizá-lo como nucleófilo em reações com o óxido de limoneno empregando água como promotor para gerar um novo éter tri-hidroxiado. O triol e o triol silanizado foram hidroformilados na presença de CO/H₂ e ródio gerando novos aldeídos.

MATERIAIS E MÉTODOS

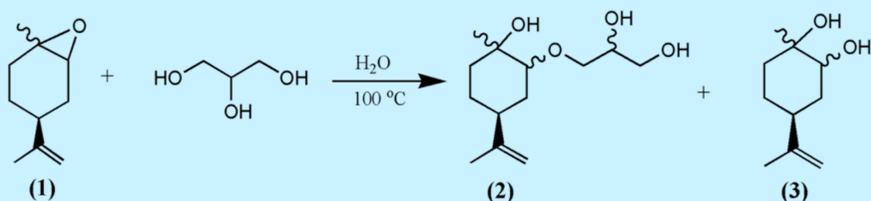


Figura 1. Produtos obtidos na abertura do óxido de limoneno pelo glicerol.

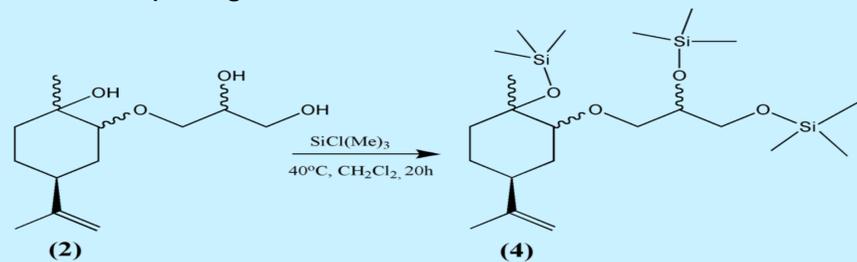


Figura 2. Produto obtido pela silanização do triol.

A glicerólise do óxido de limoneno foi realizada utilizando quantidades equimoleculares de glicerol comercial e óxido de limoneno (S)-(-) mistura *cis* (54%) / *trans* (46%). A água utilizada como promotor da reação veio do próprio glicerol comercial ou foi adicionada ao glicerol anidro. A mistura foi aquecida a 100°C sob agitação constante por 22 horas. Ao término da reação, foram obtidos o produto (2) (triol), como uma mistura diastereoisomérica do óxido de limoneno com a hidroxila terminal do glicerol, e o subproduto (3) (diol). Os produtos foram separados por cromatografia em coluna de sílica utilizando acetato de etila como eluente. O produto (2) foi silanizado com clorotrimetilsilano para servir de substrato na hidroformilação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se que a água atua como promotor na alcoólise de epóxidos e aumenta a seletividade da reação em favor do isômero *trans* do óxido de limoneno (tabela 1). O consumo dos isômeros *cis* e *trans* do óxido de limoneno foi acompanhado por cromatografia gasosa (CG) utilizando tolueno como padrão interno. A hidroformilação do triol (2) e do triol silanizado (4) levou a novos aldeídos. Pelos dados presentes na tabela 2 pode-se concluir que a silanização das hidroxilas foi decisiva para a formação do aldeído (exp. 1 e 2), o excesso de PPh₃ teve um efeito negativo reduzindo a conversão e a seletividade (exp. 2 e 3).

Na temperatura de 100 °C e sem excesso de fosfina obteve-se excelentes resultados tanto na conversão como na seletividade em aldeído (exp. 4). Nessa condição foi possível reduzir o tempo reacional para apenas 2h (exp. 5).

Tabela 1. Efeito da água como promotor na alcoólise do óxido de limoneno.

Glicerol ^a + H ₂ O	Consumo dos isômeros(%)		Conversão (%)	Seletividade (%)	
	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>		(2)	(3)
a	37	57	24	15	84
+ 50mg	32	65	24	30	70
+160mg	21	73	28	32	68
Comercial ^b	15	81	42	49	51

^a2,3g de epóxido, 100°C, 22h., ^aglicerol seco sobre peneira molecular 3A, ^bGlicerol com 15% de água conforme laudo do fabricante.

Tabela 2. Hidroformilação do triol e do triol silanizado

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

^aHRhCO(PPh₃)₃ 7,1 μmol, 15mL (THF), 40 bar, CO/H₂ (1:1), substrato/Rh =250
^aisômeros de posição da dupla hidrogenados

CONCLUSÃO

Nesse trabalho mostramos que é possível controlar a alcoólise do óxido de limoneno promovida pela água. Esta reação ocorre seletivamente entre as hidroxilas terminais do glicerol e o anel oxirânico. Também observou-se que a água aumenta a seletividade da reação em favor do isômero *trans* do óxido de limoneno. Foi possível realizar a hidroformilação do triol obtendo um novo aldeído em apenas 2 h.

AGRADECIMENTOS

PROPESQ-UFRGS, CNPq, INCT-Catálise

REFERÊNCIAS

- Limberger, J.; Mottin, M.; Nachtigall, F. F.; Castellano, E. E.; da Rosa, R.G. J. M. Catal. A. Chem. **2008**, 294, 82.
- Steiner, D.; Iverson, L.; Goralski, C. T.; Appell, R. B.; Gojkovic, J. R.; Singaram, B. Tetrahedron: Asymmetry. **2002**, 13, 2359.
- Chrismann, W.; Camara, J. N.; Marcellini, K.; Singaram, B.; Garalski, C.T.; Hascha, D. L.; Rudolf, P. R.; Nicholson, L. W.; Boroduchuk, K.K. Tetrahedron Lett. **2001**, 42, 5805.