

## Uso de K-10 “dopado” em reações de Acetalização.

Hugo T. S. Braibante\*(PQ), Mara E. F. Braibante (PQ), Roberto do Carmo (IC). Vanessa C. Garibotti (IC)

[hugots@quimica.ufsm.br](mailto:hugots@quimica.ufsm.br)

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 97105-900, Santa Maria-RS-Brasil

Palavras Chave: Acetalização, K-10, suporte sólido.

### Introdução

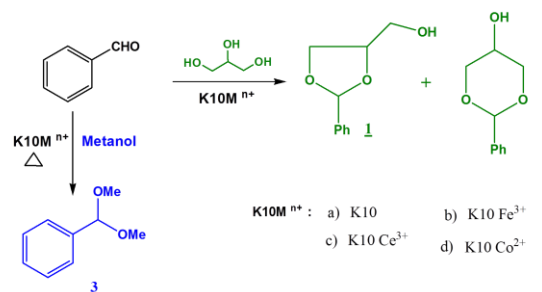
A utilização do K-10 como suporte sólido, é uma metodologia adotada com sucesso pelo nosso grupo.<sup>1</sup> Entre as aplicações destacamos o estudo comparativo do emprego de K-10 impregnado com L-prolina<sup>2</sup> e com ácidos de Lewis, como cloretos de Co<sup>++</sup> e Fe<sup>+++</sup>, na síntese de enamino-compostos.<sup>3</sup> Argilas podem se tornar catalisadores altamente seletivos, principalmente após sofrerem pequenas modificações na composição ou na estrutura pela introdução de cátions que aumentam o interstício lamelar produzindo maior área específica, melhorando a estabilidade térmica conferindo maior acidez de Brønsted. As reações de acetalização são catalisadas por ácidos, entre os quais H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e *p*-TsOH (PTSA) e entre os catalisadores heterogêneos podemos citar resinas de troca iônica e zeólitas.<sup>4</sup> Acetalização é um método sintético amplamente utilizado na química de compostos orgânicos multifuncionais.

### Resultados e Discussão

Neste trabalho utilizamos a reação de acetalização do benzaldeído com metanol (para obter dimetil-acetal) e com glicerol catalisada por K10 (montmorillonita) impregnado com metais para avaliar a efetividade na conversão e a seletividade na formação de 1,3-dioxolan-4-metanol, acetal cíclico de cinco membros (1) e 1,3-dioxan-5-ol, acetal cíclico de seis membros (2), conforme Esquema 1. Como catalisador foi usado a) K10 e K10 dopado b) K10/FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, c) K10/CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O e d) K10/CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Nas reações entre benzaldeído e glicerol foram produzidas misturas dos acetais [1,3]-dioxan-5-ol (*cis/trans*) e [1,3]-dioxolan-4-metanol (*cis/trans*). A relação 1:2 variou conforme apresentado na tabela 1.

**Preparação do suporte:** Dissolver 2,5 mmol do cloreto metálico em 50 mL de acetona, sob agitação colocar 10 g de K-10. Agitar por 30 minutos e remover o solvente em evaporador rotativo. O resíduo é raspado com espátula até obter um pó fino. Secar a peso constante. (Micro-ondas 3 x 30 segundos, potência 700 W).

**Acetalização - Procedimento Típico:** Em balão de fundo redondo colocar a mistura do aldeído (5 mmol), 1 g de K10/M<sup>n+</sup> e 16 mL de Metanol em refluxo (ou glicerol, 5 mmol) por 3 horas. Após extrair com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lavar com água, secar e evaporar o solvente.



**Esquema 1.** Formação dos acetais dimetoximetil-benzeno (3), 2-fenil-1,3-dioxolano (1) e 2-fenil-1,3-dioxano (2).

A ciclização para formação de anéis de 5 membros é cineticamente mais favorecida em relação à formação de anéis de 6 membros. Assim, uma vez formado o carbocátion ele sofre o ataque nucleofílico para formar o produto de controle cinético. Enquanto o anel de 6 membros é formado, pela desidratação do hemiacetal via mecanismo S<sub>N</sub>2, onde a saída da água ocorre simultaneamente ao ataque nucleofílico (termodinâmico), podendo ocorrer a interconversão entre eles.

**Tabela 1.** Dados da Conversão e relação 1:2 da acetalização do benzaldeído com MeOH e Glicerol usando K10 e K10 “dopado”.

K10 M <sup>n+</sup>	MeOH (3)	Glicerol (1 + 2)	Rel. 1:2
K10	30%	28%	-
K10Fe <sup>3+</sup>	-	75%	45:55
K10Ce <sup>3+</sup>	50%	70%	48:52
K10Co <sup>2+</sup>	70%	80%	62:38

### Conclusões

Este trabalho descreve o procedimento para a acetalização usando K10 e K10 dopado, o K10Co<sup>2+</sup> apresentou maior conversão tanto na obtenção do dimetilacetal (3) como nos 1,3 dioxolanos (1e2). A relação entre dioxolano e dioxano foi avaliada por RMN <sup>1</sup>H.

### Agradecimentos

PIBIC/FIEX/FIPE - UFSM

<sup>1</sup> Braibante, H.T.S.; Braibante, M.E.F.; *Revista Ciência & Natura.*, **2014**, Ed. Especial II, v.36, 724 -731.

<sup>2</sup> Braibante, H.T.S. Braibante, M.E.F, 35 RASBQ, **2012**.

<sup>3</sup>a) Les iang Xu, Cheng-Ping Li, Jing-Hua Li, Synlett, **2009**, 5, 0818. b) Sapkal, S. B.; Shelke K. F.; Shingate B. B.; Shingare M. S., *J. Korean Chem. Soc.*, **2010**, 54,

<sup>4</sup>a) Deutsch J.; Martin, A.; Lieske H., *J. Catal.* **245** (2007) 428-435. b) C., Da Silva, V.L. Gonçalves, C.J. Mota, *Green Chem.* **11** (2009) 38-41.

<sup>5</sup> Mota, A.C.J.; da Silva, C.X. e Gonçalves, V.L. C., *Química Nova*, **2009**, 32,639