

Uma nova metodologia para a síntese de modelos de lignina a partir de reações de inserção O–H entre fenóis e α -arildiazocetonas

Gabriela P. de Oliveira (PG), Antonio C. B. Burtoloso* (PQ)

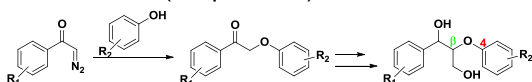
*antonio@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. João Dagnone, 1100, CEP 13563-120, São Carlos-SP.

Palavras Chave: biomassa, lignina, diazocetona, inserção O–H.

Introdução

A biomassa lignocelulósica tem sua estrutura composta por celulose, hemicelulose e lignina¹. Dentre essas, a lignina é uma potencial fonte de compostos fenólicos valorizáveis industrialmente. Devido a alta complexidade estrutural da lignina, é desejável a preparação de modelos para a maior compreensão de sua química frente a reações de degradação. Atualmente, existem poucas metodologias² reportadas na literatura para o estudo de modelos de lignina e a maioria envolve um grande número de etapas. Uma metodologia alternativa seria a utilização de modelos de lignina contendo ligação β -O-4 sintetizada por meio da reação de inserção O–H entre fenóis e α -arildiazocetonas (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese de modelos de lignina a partir de α -arildiazocetonas.

O presente trabalho tem por objetivo mimetizar as ligações β -O-4 da estrutura principal presente na macromolécula de lignina.

Resultados e Discussão

Para síntese dos blocos construtores dos modelos de lignina, inicialmente foi realizado um estudo metodológico para a síntese da cetona (**1**) via uma reação de inserção O–H (avaliando diferentes catalisadores, como apresentado na tabela 1).

Tabela 1. Estudo metodológico para a síntese do composto arilceto éter.

Entrada	Catalisador	Mol% cat.	Solvente	%
1	In(OTf) ₃	10	Benzeno	16
2	Rh(OAc) ₂	3	Benzeno	11
3	Cu(acac) ₂	10	Benzeno	27
4	Cu(tfac) ₂	10	Benzeno	29
5	Cu(hfac)₂	10	Benzeno	42
6	AuCl ₃	3	DCM*	10
7	BF ₃ OEt ₂	5	DCM*	-
8	Difenilfosfato	30	MeNO ₂	-
9	Tiouréia	2,5	Tolueno	-

*DCM – Diclorometano; OTf – triflato; OAc – acetato; hfac – hexafluoracetilacetona; tfac – trifluoroacetilacetona; acac – acetilacetona

O catalisador Cu(hfac)₂ foi escolhido como o melhor para avaliar outras condições, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Otimização para a reação de inserção O–H.

Entrada	Condição	Mol% cat.	%
1	Tolueno, refluxo	5	17
2	DCM, refluxo	5	37
3	DCM, refluxo	10	34
4	DCM, refluxo	20	31
5	Benzeno, 0°C	10	41
6	Benzeno, t.a.	10	42
7	Benzeno, refluxo	10	40

Com o intuito de ampliar o escopo reacional, diferentes fenóis foram testados, conforme demonstrado na Figura 1.

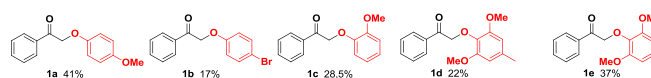
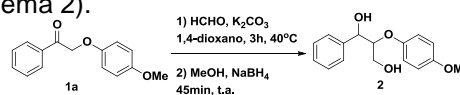


Figura 1. Produtos de inserção utilizando diferentes fenóis.

Para avaliar a formação do modelo de lignina a partir dos α -diazocompostos, utilizou-se o produto de inserção 2-(4-metoxifenoxi)-1-feniletanona (**1a**). Após duas etapas reacionais (adição aldólica, seguida de redução da carbonila) obteve-se o composto **2** com 40% de rendimento global (Esquema 2).



Esquema 2. Síntese do modelo de lignina.

Conclusões

A metodologia empregada para a síntese dos modelos de lignina mostrou-se até o momento promissora, fornecendo os produtos de inserção em rendimentos razoáveis e em bons tempos reacionais. Reações em escalas maiores já mostraram êxito, inclusive fornecendo maiores rendimentos de (**1a**).

Agradecimentos

IQSC-USP, CAPES, CNPq e FAPESP

¹ Chem. Rev. 2006, 106, 4044.

²(a) J. Org. Chem. 1962, 27, 2111. (b) Chem. – Eur. J. 2011, 17, 13877. (c) Dalton Trans. Camb. Engl. 2003 2012, 41, 11093.