

Síntese e Hidroformilação de Novos Polióis Obtidos pela Glicerólise do Óxido de Limoneno.

Henrique Machado de Souza (IC), Ricardo Gomes da Rosa* (PQ). ricardo.gomes@ufrgs.br.

Laboratório de Catálise por Metais de Transição. Instituto de Química, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 91501-970, Cx. Postal: 15003, Porto Alegre, Brasil.

Palavras Chave: Hidroformilação, Limoneno, Glicerol, Polióis, Terpenos.

Introdução

O biodiesel, obtido pela transesterificação de óleos vegetais e utilizado como combustível em nível nacional, gera um grande volume de subprodutos. Dentre eles, o glicerol é o mais importante pois representa em torno de 10% em massa do triglicerídeo transesterificado. Nossa proposta é utilizá-lo como nucleófilo em reações com o óxido de limoneno empregando água como promotor para gerar o éter tri-hidroxilado O éter di-hidroxilado, originados do ataque nucleofílico da água, poderá ser usado como *template* na preparação de novos materiais inorgânicos, através de técnicas sol-gel. O triol foi hidroformilado na presença de CO/H₂ e ródio, gerando um novo aldeído.

Resultados e Discussão

A glicerólise do óxido de limoneno foi realizada utilizando quantidades equimoleculares de glicerol comercial e óxido de limoneno (*S*)-(-) mistura *cis* (54%) / *trans* (46%) Acros (1). A água, usada como promotor da reação, veio do próprio glicerol comercial ou foi agregada ao glicerol anidro (Figura 1). 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, e o sub-produto (3) (diol). O produto (2) foi silanizado com clorotrimetilsilano (triol-sil) para servir de substrato na hidroformilação.

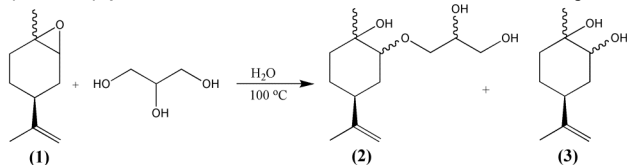


Figura 1. Produtos obtidos na abertura do óxido de limoneno pelo glicerol promovida por água.

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. Estes resultados concordam com os de aminólise do óxido de limoneno^{1,2,3}. A hidroformilação do triol (2) e do triol-sil (Tabela 2) levou a novos aldeídos. A silanização das hidroxilas, 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

realizada para evitar a quelatação do catalisador, foi decisiva na formação do aldeído. O excesso de PPh₃ teve um efeito negativo na conversão. O estudo de temperatura mostrou que os Outros produtos são gerados por reações mais rápidas e paralelas à hidroformilação.

Tabela 1. Efeito da água como promotor da alcoólise do Óxido de Limoneno com Glicerol*

Glicerol ^a + Água	Consumo dos Isômeros %		Conv.%	Sel.%	
	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>		(2)	(3)
^a	37	57	24	15	84
+ 50 mg	32	65	24	30	70
+160 mg	21	73	28	32	68
Comercial ^b	15	81	42	49	51

*2,3g 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-sil*.

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

*HRhCO(PPh₃)₃ 7,1 μmol, 15mL (THF), 40 bar, CO/H₂ (1/1), subst./Rh = 250. ^a isômero de posição da dupla e hidrogenados.

Conclusões

Nesse trabalho mostramos que é possível obter a alcoólise do óxido de limoneno com o glicerol promovida pela água. Também, observou-se o efeito da concentração de água sobre a quimio e diastereosseletividade da reação. Um novo aldeído foi preparado com 80% de rendimento, em 2h.

Agradecimentos

PROPESQ-UFRGS, CNPq, INCT-Catálise.

¹Limberger, J.; Mottin, M.; Nachtigall, F. F.; Castellano, E. E.; da Rosa, R.G. J. M. Catal. A. Chem. **2008**, 294, 82.

²Steiner, D.; Iverson, L.; Goralski, C. T.; Appell, R. B.; Gojkovic, J. R.; Singaram, B. Tetrahedron: Asymmetry. **2002**, 13, 2359.

³Chrismann, W.; Camara, J. N.; Marcellini, K.; Singaram, B.; Garalski, C.T.; Hascha, D. L.; Rudolf, P. R.; Nicholson, L. W.; Borodichuk, K.K. Tetrahedron Lett. **2001**, 42, 5805.