

Metilação da fração siringila do alcatrão de *Eucalyptus* com DMC/DBU

Mariana M. Z. Roberto¹ (IC), Lucienir P. Duarte² (PQ), Adriana A. Okuma¹ (PQ), Fernando Carazza^{2*} (PQ) carazza@netuno.lcc.ufmg.br

¹ Departamento de Química / CEFET-MG / Campus I, Av. Amazonas, 5253 – BH/MG – CEP 30.241-169

² Departamento de Química / UFMG / Campus da Pampulha, Av. Antônio Carlos, 6627 – BH/MG – CEP 30.270-901

Palavras Chave: alcatrão vegetal, O-metilação, DMC, DBU, Química Verde.

Introdução

A disponibilidade de novos processos e o desenvolvimento de novas tecnologias em síntese orgânica, baseadas nos princípios da Química Verde, tem despertado interesse para a conversão de biomassas renováveis em moléculas úteis¹. Neste contexto, nosso grupo de pesquisa tem direcionado seus estudos para a reação de O-metilação de compostos fenólicos, constituintes majoritários no alcatrão de *Eucalyptus*, um co-produto gerado no processo de carbonização da madeira. A reação de O-metilação é a primeira etapa na síntese de dezenas de intermediários químicos de interesse industrial a partir do alcatrão vegetal. O presente trabalho relata a O-metilação da fração siringila do alcatrão de *Eucalyptus*, na presença de carbonato de dimetila (DMC) e 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU).

Resultados e Discussão

Apesar da reação de metilação da fração siringila do alcatrão de *Eucalyptus* ter sido amplamente estudada pelo nosso grupo de pesquisa, inclusive com a aplicação de técnicas modernas como ultrassom e catálise por transferência de fase (CTF)², verificou-se a necessidade da substituição do sulfato de dimetila por outro agente alquilante menos tóxico e mais acessível. Assim, realizou-se a metilação da fração siringila na ausência de solvente, utilizando DMC como agente alquilante e DBU como catalisador³ (Fig. 1).

A reação foi monitorada por CCD. Após 6 h de reação a 130 °C e 8 atm, a mistura de reação foi elaborada e o produto obtido foi caracterizado. A ausência do sinal de absorção característico do estiramento da ligação O-H de hidroxilas fenólicas no espectro no IV (Fig. 2) indicou a metilação. Observou-se também a conversão completa dos constituintes fenólicos nos respectivos éteres metílicos por CGAR (Fig. 3), que foram identificados com padrões autênticos e CGAR-EM.

Os resultados da reação de O-metilação da fração siringila do alcatrão de *Eucalyptus* na presença de DMC como agente alquilante foram satisfatórios quando comparados com aqueles obtidos utilizando sulfato de dimetila² (Tabela 1).

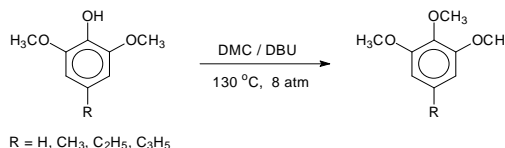


Figura 1. Reação de metilação da fração siringila.

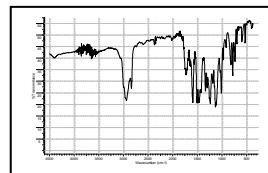


Figura 2. Espectro no IV do produto de metilação.

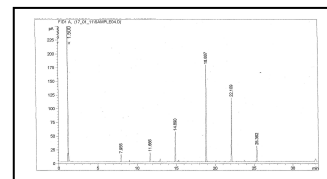


Figura 3. CGAR do produto de metilação.

Tabela 1. Metilação da fração siringila – condições experimentais e rendimentos

Condições experimentais	Rend.
Me ₂ SO ₄ , agitação, t.a., 24 h ²	63%
Me ₂ SO ₄ , agitação, 50 °C, 2 h ²	83%
Me ₂ SO ₄ , CTF, t.a., 1 h ²	89%
Me ₂ SO ₄ , Sonicação, t.a., 30 min ²	92%
DMC, DBU, 8 atm, 130 °C, 6 h	93%

Conclusões

A reação de metilação foi realizada com sucesso, apresentando alto rendimento e excelente conversão por CGAR, utilizando-se condições experimentais viáveis em processos industriais e de acordo com os princípios da Química Verde.

Agradecimentos

CNPq, DPPG/CEFET-MG.

¹ Torresi, S.I.C.de; Pardini, V.L. e Ferreira, V.F. *Quím. Nova.* **2008**, 31 (8), 1923.

² Okuma, A.A. Estudo da fração siringila do alcatrão de *Eucalyptus* sp. como insumo químico. Belo Horizonte: UFMG/ICEx/Química, 2004. 246p. (Tese)

³ Shieh, W-C.; Dell, S. e Repic, O. *Org. Lett.* **2001**, 3 (26), 4279.