

Estudos sobre a Hidroformilação do Ricinoleato de Etila

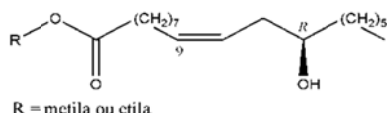
Henrique Machado de Souza* (IC), Ricardo Gomes da Rosa (PQ) henriquedm2003@yahoo.com.br

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

Palavras Chave: Ricinoleato de etila, óleo de mamona, hidroformilação, catálise, heterociclos, óleos vegetais.

Introdução

A reação de hidroformilação é uma maneira interessante de valorizar óleos vegetais, pois ocorre com 100% de economia atômica e gera o grupo aldeído, que é uma funcionalidade muito versátil para futuras etapas sintéticas. Dentre os óleos vegetais disponíveis, o óleo de rícino, obtido da mamona, é mais interessante como substrato para oleoquímica do que para uso como combustível, pois: (i) tem um elevado preço no mercado (tipicamente, o dobro do valor do óleo de soja) e (ii) apresenta funcionalidades na sua cadeia que permitem diversas abordagens de síntese.



Nossos estudos prévios sobre a hidroformilação do óleo de rícino e de seu éster etílico mostraram resultados interessantes, pois indicaram a possibilidade em obter-se acetais cíclicos (furanos e piranos) de origem vegetal [1]. Este trabalho apresenta estudos mais detalhados sobre a natureza desses produtos e os esforços para isolá-los.

Resultados e Discussão

Considerando as condições de reação previamente otimizadas [1], especialmente a temperatura de 100 °C, esperavam-se produtos da condensação seguido de desidratação (acetais cíclicos) como produtos. Sendo produtos relativamente estáveis, sua separação por coluna de sílica parecia possível. Como não se obteve êxito nesse modo de separação (aparentemente os produtos decompunham-se na coluna), decidiu-se investigar sua natureza. Assim, realizou-se a hidroformilação do ricinoleato de etila livre e com sua hidroxila silanizada, esperando observar produtos de condensação e aldeídos, respectivamente. Ao final das reações, o solvente era evaporado e o resíduo analisado por IV e ¹H RMN. No caso do ricinoleato de etila livre, observou-se a banda típica de νOH em 3300 cm⁻¹, porém nenhuma banda em 2730 cm⁻¹, referente ao νCH de aldeído. O espectro de ¹H RMN indicou apenas traços de aldeídos (9,5 ppm), além

dos sinais do grupo CH de hemi-acetais: furanol (sinal largo, 5,1 ppm) e piranol (dublete, 4,3 ppm, J^β = 8,2 Hz). Verificaram-se, ainda, traços de furano (6,1 ppm). Para o ricinoleato de etila silanizado, constatou-se, por IV, a ausência do grupo hidroxila, a presença da banda de νCH de aldeído e a presença da banda de νSi-CH₃. O ¹H RMN mostrou a presença de vários sinais em torno de 9,5 ppm, indicando a isomerização / hidroformilação da dupla ligação. Esses resultados estão quantificados na Tabela 1 e indicam que a hidroformilação representa em torno de 50% de seletividade. As quantidades de furanol e de furano (desidratação do furanol) comparadas com a de piranol, indica uma regioseletividade de 70% para a entrada do grupo formila no carbono 10 da cadeia do substrato. As análises CG/MS levaram à formação de produtos de decomposição térmica dentro do injetor. Os íons moleculares dos produtos só puderam ser identificados no modo SIM.

Tabela 1. Resultados da hidroformilação do ricinoleato de etila livre (RE) e silanizado (RE-Sil).

Subst.	Conv%	Hidroformilação %					Outros %
		Ald. %	Hemi-acetais		Acetais		
			Furanol	Piranol	Furano	Pirano	
RE	100	6	24	13	6	n.d.	51
RE-Sil	100	47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	53

*CO/H=2, p=40 bar, THF=5 ml, T=100 °C, HRh(CO)(PPh₃)₃=7,8 μmol, Rh/PPh₃=10, Rh/Subst.=250. Outros=Isomerização e hidrogenação da ligação dupla do substrato.

Conclusões

A hidroformilação do ricinoleato de etila ocorre com cerca de 50% de seletividade, sendo os produtos cíclicos representam 87%. Destes, os anéis de 5 membros são 70%. Segue sendo investigados métodos mais eficientes de isolamento.

Agradecimentos

PROPESQ-UFRGS, CNPq - 473917/2008-4, INCT-Catálise.

¹ Mendes, A. N. F.; Gregório, J. R.; da Rosa, R. G., *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1124.