

Quando um subproduto deixa de ser impureza: aplicação de $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ na formação de cetais e a consequente descoberta da ação desse catalisador em reações de condensação tipo aldólica

Sandro L. Barbosa^{1*} (PQ), Myrlene O. Ottone¹(PG), Mainara T. Almeida¹(PG), Fernando Almeida¹(PG), Gabriela R. Hurtado² (PQ), Stanley I. Klein³ (PQ).

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM. - Rodovia MGT 367- Km 583 nº 5000 - Alto da Jacuba, 39100-000, Diamantina/MG, Brasil; e-mail: sandro.barbosa@ufvjm.edu.br

²Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Ciência e Tecnologia, Av. Eng. Francisco José Longo, nº 777, Jardim São Dimas, São José dos Campos, SP, Brasil, CEP 12245-000.

³Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Química, R. Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, Araraquara/ SP, Brasil, CEP 14800-900.

Palavras Chave: catalisador heterogêneo, cetais, meio livre de solvente, condensação aldólica

Abstract

$\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ catalyze formation of ketals from Trimethylolpropane (TMP) or Neopentyl glycol (NPG) and ketones.

Introdução

Na busca de promover o estudo e desenvolvimento de catalisadores sólidos em síntese orgânica de forma mais limpa e ambientalmente correta, nosso grupo de pesquisa vem ao longo dos anos descobrindo novas rotas sintéticas para reações de esterificação, transesterificação e eterificação.^{1,2} Entre esses trabalhos, podemos destacar a síntese de ésteres de cadeia alifática, usando ácido de Lewis suportados alumina, sílica ou carvão ativo em um meio livre de solvente e exploração como fonte externa de calor, as irradiações por micro-ondas (M.O). neste trabalho, os catalisadores por nos sintetizados, se mostram ineficientes quando buscamos a síntese de ésteres oriundos de álcoois aromáticos, tais como benzílico ou fenólicos e derivados.¹ A fim de superar esses “drawbacks” desenvolvemos um novo catalisador, $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, o qual se mostrou eficiente na síntese de ésteres e éteres volumosos.² Este catalisador é uma imobilização de grupos sulfônicos em uma sílica gel, a qual foi previamente sintetizada a partir de areia de construção e carbonato. Neste trabalho, objetivamos dar sequência a síntese de éteres, aplicando essa mistura catalítica na síntese de diferentes cetais, a partir de diálcoois e cetonas. Os cetais formados poderão ser utilizados em síntese orgânica como importantes grupos protetores e essas novas moléculas poderão apresentar efeitos terapêuticos ou mesmo serem aplicadas na indústria automobilista como funcionais aditivos.

Resultados e Discussão

Neste trabalho o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (25% m/m), apresentando índice de H^+ (1.44 mmols H^+ /g) foi utilizado diretamente em reações de formação dos cetais, a partir do trimetilol propano e Neopentyl glycol (0.5 mmol) e de cetonas, tais como, ciclohexanona, 4-metilacetofenona, propanona, benzofenona, metiletilcetona (1.0 mmol) sob irradiação das M.O. durante 5 min, em um meio reacional livre de solventes orgânicos (tolueno, clorofórmio, benzeno), comumente empregados para reter água, sub-produto da reação direta e responsável pela reação de hidrólise do cetal formado, reação inversa neste processo teoricamente em equilíbrio. Vale ressaltar, que esta reação se tornou direta na presença da mistura catalítica sólida, o que

pode ser demonstrado pela não utilização de nenhum dos reagentes em excesso, figura 1.

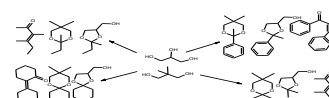


Figura 1: Cetais e subproduto formados

Todo os processos reacionais foram acompanhados por CCD, utilizando como eluente uma mistura contendo hexano e acetato de etila (6:4), sendo que até que determinássemos o tempo reacional as reações foram interrompidas de minuto a minuto para que pudemos determinar o tempo reacional (6 minutos), através do consumo total dos reagentes de partida envolvidos. A mistura reacional após cada processo foi diluída em éter dietílico, filtrada e o solvente retirado da mistura sob o auxílio de um rota-evaporador. O catalisador sólido retido no papel de filtro, foi transferido para um cadinho de porcelana e levado a uma estufa, onde permaneceu sob tratamento térmico à 200°C durante 2h, sendo posterior mente utilizado em um novo processo reacional. O catalisador se mostrou efetivo em até 3 repetições. Os rendimentos obtidos foram determinados por CG (50-98%) e os produtos inicialmente identificados por CG/EM, IV, RMN¹H e ¹³C.

Os rendimentos variaram bastante, pois durante o processo de análise por CG/EM foi detectado em todas as amostras de produtos realizados, a presença de produtos de condensação. Desta forma, pela primeira vez constatamos que nosso catalisador apresentava características ácidas e básicas, referentes a presença de grupos sulfônicos e também de silanóis em seus poros e superfície, nascia assim uma nova aplicação ou funcionalidade para esta já tão surpreendente mistura catalítica.

Conclusões

Este trabalho, apresentou uma nova metodologia para a produção de diversos cetais, a partir de diferentes álcoois, os quais poderão ter aplicações diversas, além de ser esta, uma via rápida para a inserção de grupos protetores em uma molécula orgânica. Além disso, para nossa surpresa, demonstrou também ser possível formar enolatos e consequente formação de um subproduto de adição aldólica.

Agradecimentos

CAPES e USP pelo apoio financeiro.

¹S. L. Barbosa; et. al./ Catalysis Communions, **2015**, 68, 97-100.

²Barbosa, S. L.; Ottone, M.; Santos, M. C.; C. Junior, G.; Lima, C. D.; Clososki, G. C.; Lopes, N. P.; Klein, S. I. Catalysis Communions **2015**, 68, 97-100.