

## ESTUDOS INICIAIS PARA A SÍNTESE DE DERIVADOS DA GLICERINA CONTENDO CALCOGÊNIO UTILIZANDO NaBH<sub>4</sub> E PEG-400

**THIAGO JACOBSEN PEGLOW<sup>1</sup>; ELTON DE LIMA BORGES<sup>2</sup>; GELSON PERIN<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel, Curso de Química Industrial Bacharelado  
thiago\_lasol@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel, Curso de Doutorado em Química  
elton.borges@ufpel.edu.br

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas- UFPel- Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos- CCFQA  
gelson\_perin@ufpel.edu.br

### 1. INTRODUÇÃO

Hoje em dia uma das alternativas mais relevantes para minimizar o problema das emissões de CO<sub>2</sub> são os biocombustíveis. Por possuírem origem vegetal, eles contribuem para o ciclo de carbono na atmosfera, já que o CO<sub>2</sub> emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, causando um impacto menor, pois no balanço total diminuem as emissões de CO<sub>2</sub> (Mota et al., 2009). Com isso, surge uma necessidade da utilização de processos catalíticos “verdes” que convertam fontes biorrenováveis em commodities químicos, sendo o biodiesel, o biocombustível mais promissor entre eles (BEATRIZ et al., 2011).

No processo de transesterificação, para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos, são gerados aproximadamente 10 m<sup>3</sup> de glicerina, assim, seguindo as projeções a legislação brasileira, até 2013 apontam que a produção será de cerca de 250 mil toneladas, com a introdução do B5. Estes valores são muito superiores ao consumo e produção nacional, estimados em cerca de 30 mil toneladas anuais (Mota et al. 2009).

Com o aumento da oferta de glicerina no mercado, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias alternativas que viabilizem o aproveitamento da mesma. Assim, a glicerina vem atraindo interesse da comunidade científica por ser uma matéria-prima versátil, renovável e de baixo custo, podendo gerar produtos de significativa importância para a indústria (Ávila Filho et al., 2006).

Os cetais são substâncias obtidas da reação de alcoóis com aldeídos ou cetonas, sob ação de catalisadores ácidos. Os cetais derivados do glicerol têm aplicações diversas, destacando-se o uso como aditivo para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina. Estes produtos são uma forma protegida do glicerol, onde uma das hidroxilas terminais e a central estão protegidas. (Mota et al., 2009).

O nosso grupo descreveu o trabalho utilizando NaBH<sub>4</sub> e PEG-400 como solvente, e como exemplos desta metodologia foi descrito estudos na qual foi gerada espécies nucleofílicas *in situ* de S, Se e Te utilizando os respectivos difenil dicalcogenetos, que foram adicionados de forma seletiva a fenilselenaalquinos formando os respectivos (Z)-1,2-bis-calcogenetos vinílicos (PERIN et al., 2012). Mais recentemente, foi descrito a adição de calcogenetos utilizando uma metodologia semelhante ao trabalho anterior, porém neste trabalho foi realizada a adição de Michael em alcenos deficientes de elétrons, utilizando o sistema NaBH<sub>4</sub>/PEG-400/(RY)<sub>2</sub> (Y= S, Se, Te) (PERIN et al., 2013).

Neste contexto, o projeto tem como objetivo desenvolver uma metodologia sintética alternativa para a obtenção de compostos derivados da glicerina contendo calcogênio e utilizando NaBH<sub>4</sub> e polietilenoglicol (PEG-400) como solvente.

## 2. METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

### 2.1. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

#### 2.1.1. Síntese do cetal derivado da glicerina.

Inicialmente coletou-se uma alíquota de 7,5g da glicerina comercial e transferiu-se para um balão de fundo redondo (500 mL). Após adicionou-se 300 mL da cetona correspondente e 0,75g de iodo. A reação foi mantida sob agitação magnética e temperatura ambiente por 5 dias. Após o tempo reacional, destilou-se a cetona, e transferiu-se o resíduo para um balão de 50 mL, e destilou-se sob pressão reduzida o cetal formado, usando uma coluna de vigreux, condensador, balão coletor, agitador magnético com aquecimento, banho de óleo e bomba de alto vácuo. Por fim, realizamos uma extração com acetato de etila e solução de tiosulfato de sódio 10% para neutralização do iodo, NaCl e agente secante MgSO<sub>4</sub>. A fase orgânica foi mantida em pressão reduzida obtendo-se um óleo incolor (Gordin et al., 2009).

#### 2.1.2. Adição do grupo tosila na hidroxila remanescente do cetal.

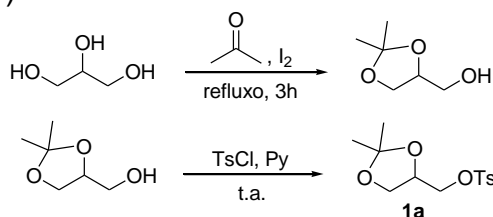
Partindo do cetal da glicerina, transformou-se a hidroxila remanescente em um bom grupo de saída, assim em um balão de 25 mL de duas bocas, adicionou-se 6,5g do cetal, logo em seguida adicionou-se 80 mL de piridina e deixou-se homogeneizar por alguns minutos. Após a homogeneização colocamos o balão em um banho de gelo e adicionou-se 14,3g de cloreto de tosila, após adicioná-lo retirou-se o banho de gelo deixando em temperatura ambiente e agitação magnética por aproximadamente 3h.

#### 2.1.3. Síntese do composto 3a, utilizando Selênio e PEG-400 como solvente.

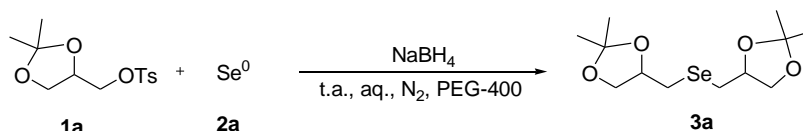
Em um vial adicionou-se 0,5 mmol de selênio (0,0395g), juntamente com 4 mL de solvente PEG-400 (Polietilenoglicol), deixou-se sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). Em seguida adicionou-se 1,1 mmol de NaBH<sub>4</sub> afim, a redução se confirma quando a reação mudar da cor preta para uma coloração branca, o tempo estimado para a clivagem total do calcogênio é de aproximadamente 1 h. Logo em seguida, após a clivagem, adiciona-se 1 mmol do composto 1a (0,2860g). A reação ficou sob agitação magnética e na temperatura de 50 °C por 3,2 h. Rendimento: 84%.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi realizada a reação em duas etapas para a obtenção do composto 1a (Esquema 1).



Esquema 1



**Esquema 2**

**Tabela 1.** Estudo da reação da síntese do composto **3a**.

#	<b>2a</b> (mmol)	<b>1a</b> (mmol)	NaBH <sub>4</sub> (mmol)	Solvente (4 mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rend. (%)
1	0,5	1	1,1	PEG 400	t.a.	24,0	62
2	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>1,1</b>	<b>PEG 400</b>	<b>50</b>	<b>3,2</b>	<b>84</b>
3	0,6	1	1,4	PEG 400	50	3,5	82
4	0,5	1,2	1,1	PEG 400	50	3,2	60
5	0,5	1	1,1	Etanol	50	5,0	46
6	0,5	1	1,1	Etanol/THF	50	6,0	62
7	0,5	1	1,1	PEG 400	80	3,2	84

<sup>a</sup> Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica (Hexano/AcEt)

**Tabela 2.** Reação da síntese das bis-dioxolanas utilizando NaBH<sub>4</sub> e PEG-400.

Linha	Dioxolana Tosilada	Calcogênio	Produto	Temp. (h)	Rend. (%)
1		Se <b>2a</b>		3,2	84
2	<b>1a</b>	S <b>2b</b>		3,0	72
3	<b>1a</b>	Te <b>2c</b>		3,0	60
4		<b>2a</b>		2,5	80
5	<b>1b</b>	<b>2b</b>		3,0	67
6	<b>1b</b>	<b>2c</b>		2,5	65

<sup>a</sup> Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica (Hexano/AcEt) e analisados por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

Foram realizados estudos para determinar a melhor condição para esta reação, partindo do composto **1a** com Selênio (**2a**), sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e PEG-400 como solvente (**Esquema 2, Tabela 1**). Foi possível observar que à temperatura ambiente a reação se manteve muito lenta, não sendo observada formação de uma grande quantidade do produto **3a**, porém com um leve acréscimo na temperatura houve uma melhora significativa no rendimento. (**Tabela 1, Linhas 1 e 2**).

Foram variadas as quantidades de Selênio e do composto **1a** (**Tabela 1, Linhas 3-4**), não sendo observada mudança significativa no rendimento da reação quando utilizou-se o excesso de selênio, e observou-se um decréscimo no rendimento quando utilizou-se o excesso do solketal.

Foram testados ainda outros solvente, hidroxilado (Etanol) e mistura de solventes (Etanol/THF) porém em ambos os casos houve um decréscimo no rendimento (**Tabela 1, Linhas 5-6**).

Por fim, foi realizado um teste com as mesmas condições reacionais, porém com um acréscimo na temperatura, a fim de tentar aumentar o rendimento, porém foi observado neste caso que este aumento não modificou a velocidade da reação nem houve um aumento no rendimento reacional (**Tabela 1, Linha 7**). A melhor condição reacional foi quando utilizou-se 1 mmol do **1a**, 0,5 mmol do Selênio, 1,1 mmol de NaBH<sub>4</sub> e PEG-400 como solvente (4 mL), na temperatura de 50 °C, obtendo um rendimento de 84% (**Tabela 1, Linha 2**). O produto foi confirmado por CG/MS.

Após determinar as melhores condições reacionais, iniciou-se a variação dos calcogênios utilizados e das proteções utilizadas, onde foi possível observar que os tempos reacionais foram curtos, com rendimentos variando de moderados a bons (**Tabela 2, Linhas 1-6**). Nos produtos com Enxofre e Selênio além da formação do produto desejado, foi possível observar uma pequena formação de um dissulfeto e disseleneto.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados preliminares mostram que esta metodologia para síntese de bis-dioxolanas é bastante viável, sendo de fácil execução, em tempos reacionais curtos e com rendimentos bons. Além destes resultados preliminares, o método será estendido ao uso com outras proteções, após finalizar esses exemplos o trabalho irá ser submetido em um periódico da área.

#### 5. REFERÊNCIAS

- ÁVILA FILHO, S.; MACHADO, A. S.; SANTOS, E. P. Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. Disponível em: <[http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Co-Produtos/Purifica\\_cao4.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Co-Produtos/Purifica_cao4.pdf)>. Acesso em: 15 Jul. 2013;
- MOTA, C. J. A.; SILVA C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Química Nova, v.32, p.639-648, 2009.
- PERIN, G., BORGES E. L., ALVES, D. Highly stereoselective method to prepare bis-phenylchalcogen alkenes via addition of chalcogenolate to phenylseleno alkynes. Tetrahedron Letters, v.53, p.2066-2069, 2012.
- PERIN, G., BORGES, E. L., ROSA, P. C., CARVALHO, P. N., LENARDÃO, E. J. Simple cleavage of diorganyl diselenides with NaBH<sub>4</sub>/PEG-400 and direct Michael addition to electron-deficient alkenes. Tetrahedron Letters, v.54, p.1718-1721, 2013.
- GORDIN, C., DELAITE, C., MEDLEJ, H., JOSIEN-LEFEBVRE, D., HARIRI, K., RUSU, M. Synthesis of ABC miktoarm star block copolymers from a new heterotrifunctional initiator by combination of ATRP and ROP. Polymer Bulletin, v.63, p.789-801, 2009.
- BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y. J. K., LIMA, D. P.. GLICEROL: UM BREVE HISTÓRICO E APLICAÇÃO EM SÍNTESES ESTEREOSELETIVAS. Química Nova, Mato Grosso do Sul, v.34, n.2, p.306-319, 2011.