

Mn-SiO₂ (GEL DE SÍNTESE) COMO CATALISADOR RECICLÁVEL EM SÍNTESE ORGÂNICA

BARCELLOS, Angelita¹; LENARDÃO, Eder²; BIANCHINI, Daniela³

¹ Universidade Federal de Pelotas – Curso de Química Bacharelado; ² Universidade Federal de Pelotas - LASOL; ³ Universidade Federal de Pelotas- LASIR. Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos. e-mail: lenardao@ufpel.edu.br

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a química verde vem ganhando espaço em diferentes setores de atividades, como pesquisa, ensino e indústria. Esta nova filosofia visa o desenvolvimento de novas tecnologias onde os danos causados ao homem e ao meio ambiente sejam menores.¹ Neste contexto, os resíduos químicos passaram a ser tratados de uma nova forma, começou-se a buscar uma alternativa que evite ou minimize a produção de resíduos, em detrimento da preocupação com o tratamento dos resíduos no fim da linha de produção.

O nosso grupo de pesquisa vem atuando nos últimos anos na síntese de compostos contendo átomos de calcogênios e na utilização de recursos renováveis como fonte de matéria-prima, utilizando suporte sólido em meio livre de solvente.² A eliminação ou redução do uso de solventes orgânicos voláteis (VOCs) corresponde a um dos princípios da química verde.^{1,3}

Devido ao grande interesse de desenvolver metodologias mais limpas realizou-se estudos utilizando um catalisador heterogêneo o Mn-SiO₂ (Gel de síntese), que pode ser reutilizado em novos ciclos reacionais em síntese orgânica. Primeiramente testou-se a oxidação de tióis a dissulfetos, seguido da *ene*-ciclização do (*R*)-citronelal considerando que outros métodos descritos na literatura faz uso de solventes orgânicos voláteis.⁴

Os tióis e dissulfetos tem grande importância na área biológica quanto em reações químicas.⁵ Como os dissulfetos são relativamente mais estáveis quando comparados aos tióis livres correspondentes em reações orgânicas, tais como oxidação, alquilação e acilação, o grupo tiol pode ser convenientemente protegido transformando-se em um dissulfeto.⁶ A conversão oxidativa de tióis é o método mais explorado para a síntese de dissulfetos simétricos, principalmente porque há um largo número de tióis comercialmente disponíveis.

Outros testes envolvendo o Mn-SiO₂(Gel de síntese) foram realizados usando o (*R*)-citronelal, um dos constituintes majoritários do óleo essencial de citronela, no qual essa prática pode ser considerada verde não apenas pelo fator catalítico da reação, mas também o uso de matéria-prima de fonte renovável. A *ene*-ciclização do (*R*)-citronelal é o método para preparação do (-)-isopulegol, que ocorre com alto grau de estereosseletividade. Este processo é de grande importância para a indústria química, pois o (-)-isopulegol é o precursor do (-)-mentol que é amplamente utilizado em produtos agroquímicos, cosméticos, farmacêuticos e alimentícios.²

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

2.1 Oxidação de Tióis

Inicialmente, estudos foram realizados para determinar a melhor condição para reação de formação de dissulfetos utilizando-se o catalisador heterogêneo Mn-SiO₂(Gel de síntese) com características oxidantes, modificando-se o sistema reacional, como a temperatura e proporção dos reagentes utilizados. Nestas reações os produtos obtidos foram extraídos com solvente (acetato de etila), no qual separou-se o catalisador dos mesmos com auxílio de centrífuga. A purificação do produto foi feita por cromatografia em coluna utilizando-se sílica gel como fase estacionária (fixa) e hexano como fase móvel. Testou o reuso do catalisador, que após passar por um breve tratamento não perdeu sua atividade.

2.2 Ciclização do citronelal

Como parte dos estudos para a utilização do citronelal em síntese orgânica, testes estão sendo realizados com o catalisador Mn-SiO₂ (Gel de síntese) em condições livres de solvente, no qual em um tubo de ensaio sob agitação magnética reagiu-se o (*R*)-citronelal e o catalisador variando-se a temperatura reacional, assim como a proporção de catalisador visando a sua ciclização. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada, e a extração dos produtos foi pelo processo de centrifugação para separar o catalisador dos produtos. Os produtos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna utilizando-se sílica gel e uma mistura de acetato de etila/hexano como eluente, em uma proporção variando de acordo com a polaridade do produto obtido.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram feitos diversos estudos sobre a eficiência de um catalisador de sílica amorfa obtida pelo processo de Sol-Gel, cujo manganês foi incorporado a estrutura durante a sua síntese. Em análises preliminares constatou-se que o manganês está quimicamente ligado a rede de sílica, com seus sítios ativos expostos, testes realizados demonstram ainda que no catalisador Mn-SiO₂ (Gel de síntese) contém manganês em estado de oxidação Mn⁺³ na forma de Mn₂O₃ e ainda de Mn⁺² e Mn⁺³ na forma de Mn₃O₄.

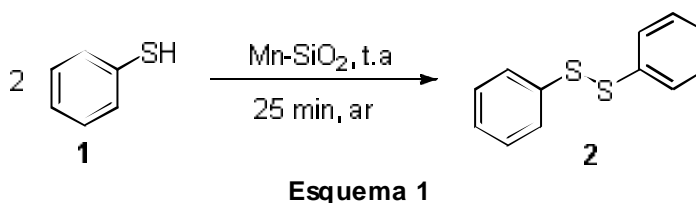
3.1 Oxidação de Tióis

Para determinar a melhor condição reacional utilizou-se tiofenol **1** (0,3 mmol) com 0,02 g do catalisador Mn-SiO₂. Em temperatura ambiente e atmosfera aberta após 16h, não foi observado por cromatografia o consumo do tiol testado. Utilizou-se então uma maior quantidade de catalisador (0,03 - 0,06 g), porém não ocorreu nenhuma mudança relevante da reação.

Testou-se a reação sob um sistema de banho-maria de 60°C, porém foi observado a volatilização do material de partida mesmo utilizando coluna de refluxo, sendo o rendimento da reação foi baixo devido à perda do tiofenol **1**.

Outros tióis como o 2-clorotiofenol, dodecanotiol e o 2-metilbenzenotiol foram utilizados, porém estes também originaram os dissulfetos correspondentes com baixo rendimento.

No sistema acoplou-se uma bomba de ar para que fosse borbulhado ar ao meio reacional, aumentando a concentração de oxigênio, o que favoreceu a reação de oxidação, oxidando o tiofenol **1** para dissulfeto de difenila **2**. O tempo reacional foi de 25 minutos à temperatura ambiente, sem haver perda de reagente, usando uma proporção de 0,02 g de Mn-SiO₂ para 0,3 mmol de tiofenol **1** (Esquema 1). Após otimizar o método, foram realizados estudos para o reuso do catalisador.



O Mn-SiO₂ (Gel de síntese) manteve bom nível de atividade de oxidação, mesmo depois de ter sido reciclado por mais cinco vezes, como mostrado na Figura 1.

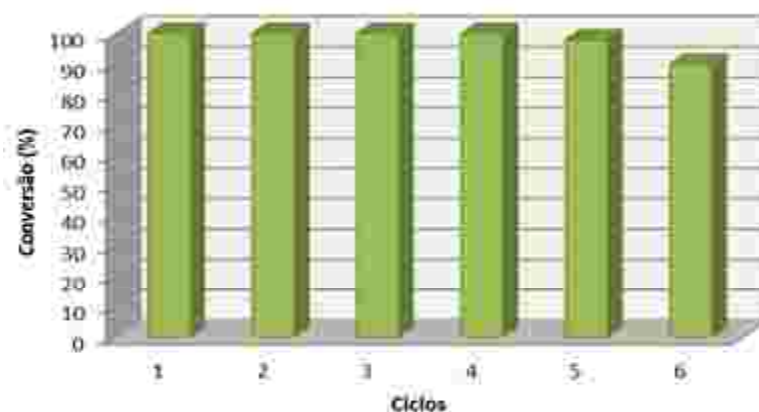


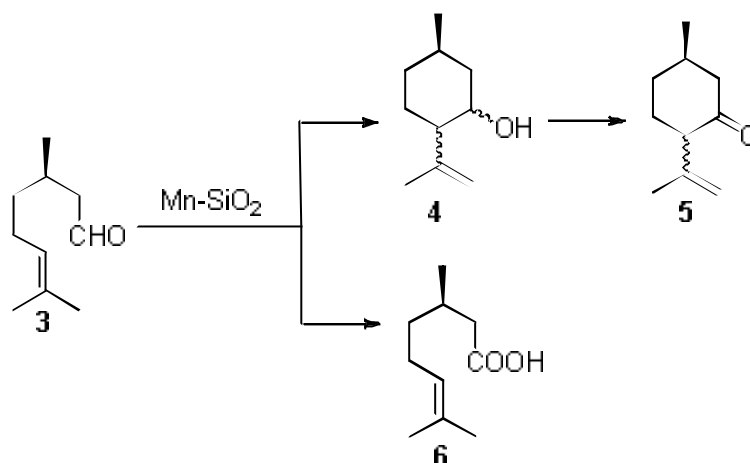
Figura 1: Estudo do reuso do catalisador Mn-SiO₂ na formação do dissulfeto de difenila.

O produto **2** foi obtido com conversão de 100% após sucessivas oxidações, havendo um decréscimo de rendimento nos últimos dois ciclos catalíticos testados.

3.2 Ciclização do citronelal

Foram realizados testes com (*R*)-citronelal **3** (1 mmol) e 0,02 g do catalisador Mn-SiO₂ para a síntese do (-)-isopulegol **4**, assim como seus isômeros o *neoisopulegol*, o *neoisopulegol* e o *isopulegol* através da reação de *ene*-ciclização. Porém, através de análises como cromatografia de camada delgada e CG-MS foi observado, além dos sinais característicos dos produtos desta ciclização, encontrou-se sinais de produtos gerados pela oxidação do (*R*)-citronelal **3**, sua forma oxidada o ácido citronélico **6** e ainda o produto da oxidação do (-)-isopulegol **4** a isopulegona **5** (Esquema 2).

Estudos ainda estão sendo realizados para quantificar os produtos formados assim como metodologias novas para direcionar a reação para obtenção de um único produto.



Esquema 2

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos apontam que a utilização do catalisador Mn-SiO₂ mostrou-se eficiente para sintetizar de modo simples o dissulfeto de difenila através da oxidação do tiofenol em meio livre de solvente. Testes revelaram que o catalisador pode ser reutilizado em reações subsequentes sem haver perda de sua atividade em até seis ciclos.

A utilização do Mn-SiO₂ como catalisador na reação com (R)-citronelal promoveu a síntese de diferentes compostos carbonílicos e precisa ser melhor estudada.

5 REFERÊNCIAS

- 1- LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. **Quim. Nova**, 26, 123, 2003.
- 2- JACOB, R. G.; PERIN, G.; LOI, L. N.; PINNO, C. S.; LENARDÃO, E. J. **Tetrahedron Letters**, 44, 3605-3608, 2003.
- 3- LENARDÃO, E. J.; MENDES, S. R.; FERREIRA, P. C.; PERIN, G.; SILVEIRA, C. C.; JACOB, R. G. **Tetrahedron Lett.**, 47, 7439; 2006.
- 4- CHRISTOFOROU, A.; NICOLAOU, G.; ELEMES, Y. **Tetrahedron Lett.** 47, 921, 2006.
- 5- (a) UEMURA, S.; **Comprehensive Organic Synthesis**; B. M. TROST and I. FLEMING, 757, 1991; (b) R. J. CREMLYN, **An Introduction to Organosulfur Chemistry**; Wiley & Sons: New York, 1996.
- 6- MAITI, S. N.; SPEVAK, M. P. SINGH and R. G. MICETICH, **Synth. Commun.** 18, 575; 1988.