

SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS CONTENDO ORGANOCALCOGÊNIO A PARTIR DE FONTE RENOVÁVEL

WRUCH, Lidiane¹(IC); LÍBERO, Francieli Maria²(PG); LARA, Renata Gonçalves³(PG); BORGES, Elton de Lima⁴(IC); PERIN, Gelson⁵(PQ).

¹ Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal de Pelotas, lidiane_w@yahoo.com.br;

² Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal de Pelotas, frahm_l@hotmail.com;

³ Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal de Pelotas, renatalara18@bol.com.br

⁴ Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal de Pelotas, chemistry_borges@yahoo.com.br;

⁵ Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal de Pelotas, gelson_perin@ufpel.edu.br;

1 INTRODUÇÃO

Os óleos e graxas de origem vegetal e animal já foram estudados e empregados na sua forma natural em margarinas e como plastificantes e lubrificantes. Além disto, os ésteres graxos derivados destes óleos são utilizados na indústria química, farmacêutica e de alimentos (Otera, 2003). Com isso, os ésteres graxos são boas opções na substituição de matéria-prima derivada do petróleo ou de outras fontes esgotáveis. Neste contexto, existe atualmente um grande desafio na busca de matéria prima de fontes renováveis com alta disponibilidade e que permitam modificações sintéticas, visando gerar novas tecnologias industriais baseado na biomassa. Entre estes, o óleo de mamona, extraído da semente da *Ricinus communis* e constituído aproximadamente por 90 % de ácido ricinoléico, (ácido (*R,Z*)-12-hidroxi-octadec-9-enóico, Figura 1), pode ser interessante para a pesquisa devido às suas propriedades químicas (Ogunniyi, 2006) e propriedades toxicológicas e farmacológicas (Vieira et al., 2000).

Devido a isto, foi desenvolvida neste trabalho uma metodologia geral para sintetizar sulfetos graxos quirais partindo dos ésteres derivados do ácido ricinoléico, Esquema 1.

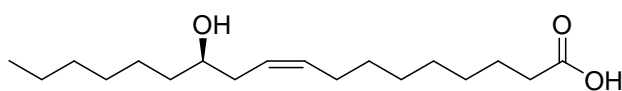
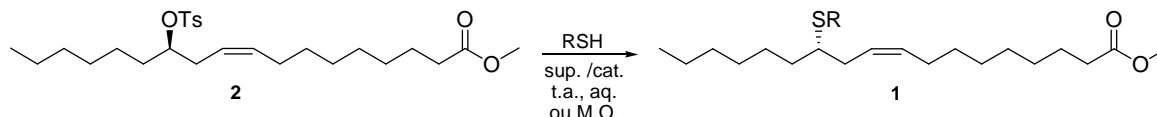


Figura 1. Estrutura do ácido ricinoléico (ácido (*R,Z*)-12-hidroxi-octadec-9-enóico).



R = C₆H₅ **1a**; *p*-ClC₆H₄ **1b**; *p*-CH₃OC₆H₄ **1c**; *p*-ClC₆H₄CH₂ **1d**; CH₃(CH₂)₁₁ **1e**; *o*-ClC₆H₄ **1f**; 2-NH₂-4-ClC₆H₃ **1g**

Esquema 1

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

O óleo de mamona foi extraído pela trituração de 500 g de sementes de mamona juntamente com hexano. Em seguida, a mistura constituída pela torta, pelo óleo e pelo hexano foi filtrada à vácuo, obtendo-se o óleo diluído em hexano. Após, evaporou-se o solvente a vácuo obtendo-se o óleo de mamona.

Para a obtenção do ricinoleato de metila, colocou-se em um balão de 250 mL, respectivamente e sob agitação magnética, o óleo de mamona (10 g), o catalisador KOH/Al₂O₃ 50% (0,5 g; 5% em massa em relação ao óleo) e o metanol em excesso (Perin, 2008). Manteve-se a reação por 10 min à temperatura ambiente, seguido pela remoção do metanol em excesso por destilação. A mistura de ésteres graxos obtida foi facilmente separada por coluna cromatográfica de sílica gel e o ricinoleato de metila foi obtido puro com rendimento de 85%.

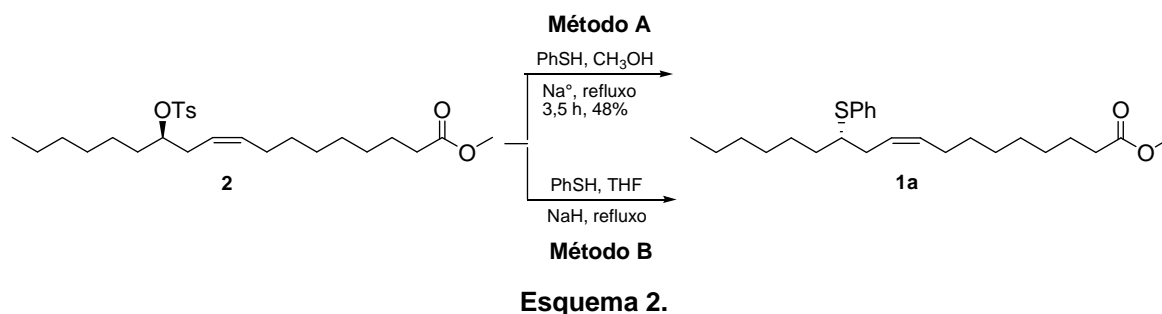
A síntese do (*R,Z*)-12-[(*p*-toluenosulfonil)oxil]-9-octadecenoato de metila **2** foi realizada em um balão de 50 mL, onde adicionou-se ricinoleato de metila (9,45 mmol; 2 g), piridina (62 mmol; 5 mL) e cloreto de tosila (9,47 mmol; 1,8 g), na ordem mencionada. A mistura ficou sob agitação magnética durante 40 h à temperatura ambiente. Em seguida, o produto da reação foi extraído com acetato de etila e água destilada, sendo a fase aquosa neutralizada com solução de ácido clorídrico (1N) e a fase orgânica, seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada. O solvente foi removido por destilação e o produto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel, alcançando um rendimento aproximado de 85 %.

No último processo para a formação de sulfetos graxos utilizou-se um balão bitubulado de 25 mL munido de condensador de refluxo, agitação magnética e atmosfera de N₂, onde adicionou-se uma solução de tiofenol (2 mmol; 0,22 g) em THF (4 mL). Após o término da reação, o conteúdo do balão foi resfriado a 0°C, seguido pela adição de NaH (1 mmol; 0,048 g) em THF (4 mL) e agitação por um período de 30 min. Após foi adicionado **2** (1 mmol; 0,466 g) em THF (2 mL). A reação foi refluxada por 3 horas e então, o produto foi extraído com acetato de etila e água destilada, onde a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada e o solvente evaporado. O produto foi isolado por coluna cromatográfica de sílica gel obtendo rendimento de 87%.

Com as condições reacionais estabelecidas estendeu-se o método a outros tióis os quais foram identificados por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H, cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado (CG-MS) e espectroscopia no infravermelho (FT-IR).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após sintetizar o composto **2** foi feito um estudo para determinar as melhores condições reacionais para a síntese do (*S,Z*)-12-(tiofenil)-9-octadecenoato de metila **1a**. Para isso, foram utilizados os métodos A e B (Esquema 2), sendo o produto obtido com rendimentos de 48 e 60 %, respectivamente.



A fim de obter um maior rendimento as condições do método B foram alteradas. Sendo assim, para determinar as melhores condições reacionais do método foram escolhidos como materiais de partida o tiofenol e o composto **2**. Inicialmente, a reação foi realizada utilizando-se quantidades equivalentes dos materiais de partida e do NaH, no seguimento o, THF foi usado como solvente e a reação se procedeu sob atmosfera inerte de N₂. No início da reação formou-se “*in situ*” o íon tiolato em 30 min. Após este período, foi adicionado o composto **2** e a reação foi refluxada por 3 horas, obtendo um rendimento de 25% (Tabela 1, Linha 1).

Com o objetivo de aumentar o rendimento variou-se a quantidade de tiofenol e NaH, assim foi observado um aumento no rendimento (Tabela 1, Linhas 2 e 3). Utilizando-se um excesso de 2,2 mmol de tiofenol e NaH, não foi observado um aumento significativo no rendimento (Tabela 1, Linha 4). Após determinada a melhor condição reacional o método foi estendido a outros tióis, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 1. Estudo das melhores condições reacionais para a síntese do composto **1a**.

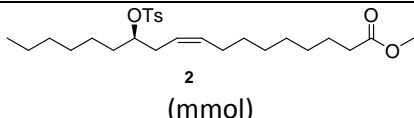
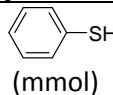
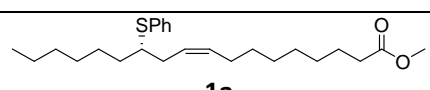
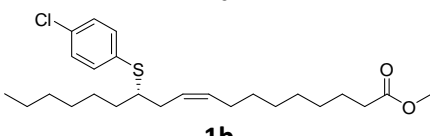
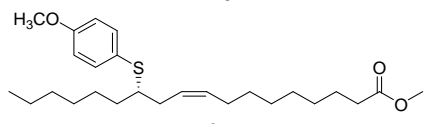
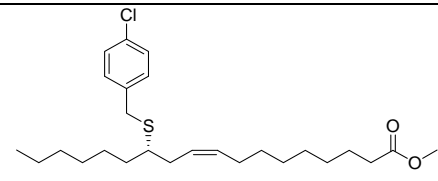
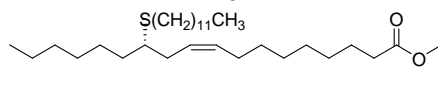
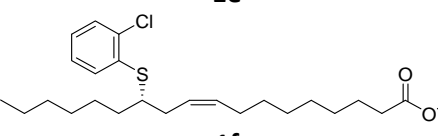
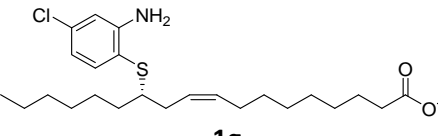
Linha	 2 (mmol)	 (mmol)	Condições	Tempo (h)	Rend. (%)
1	1	1	NaH (1 mmol), THF, refluxo, N ₂	2	25
2	1	1,5	NaH (1,5 mmol), THF, refluxo, N ₂	3	50
3	1	2,0	NaH (2 mmol), THF, refluxo, N ₂	3	87
4	1	2,2	NaH (2,2 mmol), THF, refluxo, N ₂	3	89

Tabela 2. Sulfetos graxos derivados do (*R,Z*)-12-[(*p*-toluenosulfonil)oxil]-9-octadecenoato de metila **2**.

Linha	Produto	Tempo (h)	Rendimento (%)
1	 1a	2	87
2	 1b	3	75
3	 1c	3	70

4	 <p style="text-align: center;">1d</p>	3	55
5	 <p style="text-align: center;">1e</p>	4	25
6	 <p style="text-align: center;">1f</p>	3	75
7	 <p style="text-align: center;">1g</p>	3	70

4 CONCLUSÃO

Os resultados mostram que o método B utilizando NaH em THF para a formação do íon tiolato é bastante viável, pois os sulfetos graxos foram obtidos com rendimentos de aproximadamente 87 % ao utilizar 2 mmol de tiofenol.

No entanto, utilizando-se tióis aromáticos o tempo reacional diminuiu e o rendimento aumentou em relação aos alifáticos, por exemplo, o produto 1b (Tabela 2, linha 2) obteve 75 % de rendimento em 3 horas de reação, enquanto que o produto 1e (Tabela 2, linha 5) obteve rendimento de 25% em 4 horas de reação.

Posteriormente, serão realizados estudos da atividade biológica dos compostos obtidos neste trabalho.

5 REFERÊNCIAS

- OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material, **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1086-1091, 2006.
- OTERA, J. **Esterification**. Weinheim: Wiley 2003.
- PERIN, G.; ÁLVARO, G.; WESTPHAL, E.; et al. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. **Fuel**, Brazil, v. 87, p. 2838-2841, 2008.
- VIEIRA, C.; EVANGELISTA, S.; CIRILLO, R.; et al. Antinociceptive activity of ricinoleic acid, a capsaicin-like compound devoid of pungent properties. **European Journal Pharmacology**, Italy, v. 407, p. 109-116, 2000.