

Síntese de um novo éster anfifílico derivado de carboidrato: determinação das condições catalíticas com o uso de HDL de Cu/Al

Alan José Corrêa Manso^{1*}, Ana Gabriela R. A. Soares¹, Gabriel Francisco S. da Silva¹, Luiz Phelipe de S. Tomaso², Luiz Fernando B. Malta², Ivana L. de M. Ferreira¹, Jaqueline D. Senra^{1**}.

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro. ²Universidade Federal do Rio de Janeiro.

*alanjcmjcm@gmail.com. **jdsenra@gmail.com.

Resumo/Abstract

RESUMO - Ésteres possuem aplicações distintas, como a capacidade de automontagem em meio orgânico em diferentes sistemas de solventes, indicando o potencial dessas moléculas na remediação ambiental como na gelificação no caso de derramamento de óleos em corpos hídricos. Estudos relacionados a síntese de novos ésteres a partir do decanoato de vinila e D-manitol, em diferentes condições catalíticas, foi proposto. Foi feito a alteração do meio utilizando diferentes catalisadores básicos, e os diésteres foram caracterizados por CLAE-EM e RMN. Os resultados mostraram excelentes taxas de rendimento para o uso do hidróxido lamelar em detrimento de catalisadores menos básicos, indicando o poder da basicidade desses compostos, devido ao que se espera do mecanismo de substituição em reações de transesterificação proposta entre o éster e o poliálcool. A proporção do catalisador também influenciou, mostrando que maiores quantidades melhoram a conversão no diéster desejado, e em maior tempo de reação. Essa pesquisa proporcionou, além dos estudos catalíticos, a formação de moléculas a partir de um sistema de fácil manipulação, precursor natural e não-tóxico, abundante, biodegradável e de baixo custo.

Palavras-chave: Carbonato, D-manitol, diéster, HDL, transesterificação.

ABSTRACT - Esters have distinct applications, such as the ability to self-assemble in organic media in different solvent systems, indicating the potential of these molecules in environmental remediation, such as gelation in the case of oil spills in water bodies. Studies related to the synthesis of new esters from vinyl decanoate and D-mannitol, under different catalytic conditions, were proposed. The medium was changed using different basic catalysts, and the diesters were characterized by HPLC-MS and NMR. The results showed excellent yield rates for the use of layered hydroxide over less basic catalysts, indicating the power of the basicity of these compounds, due to what is expected from the substitution mechanism in transesterification reactions proposed between the ester and the polyol. The catalyst proportion also influenced, showing that larger amounts improve the conversion to the desired diester, and in longer reaction time. This research provided, in addition to catalytic studies, the formation of molecules from an easy-to-manipulate system, a natural and non-toxic precursor, abundant, biodegradable and low-cost.

Keywords: Carbonate, D-mannitol, diester, LDH, transesterification.

Introdução

Ésteres são moléculas que podem gelificar em meio orgânico e em especial quando suas características estruturais favorecem sua automontagem por meio de interações não covalentes. Dessa forma, organogéis podem ser formados, por exemplo, a partir da interação dessas moléculas em meio orgânico. Além dos ésteres, o uso de ácidos graxos, álcoois, além da utilização de diferentes óleos vegetais, podem levar aos distintos sistemas na combinação de precursores para a obtenção de organogéis (19).

Os géis supramoleculares são relatados na literatura como ferramentas interessantes para a remediação ambiental envolvendo o derramamento de óleos pesados ou de média massa molar (5, 17), além do sensoriamento de compostos (3, 11), no encapsulamento de vitaminas (9), e liberação controlada (25, 12). A utilização de carboidratos e polióis no geral, como o uso de β -ciclodextrina como gelificante (13), compostos anfifílicos à base de gluconamida (16), e à

base de D-galactose (10), agregam valor ao produto obtido como um aliado na busca de novos precursores não tóxicos, com baixo custo e alta biocompatibilidade.

As reações de transesterificação catalíticas são uma das ferramentas sintéticas para a obtenção de moléculas com sítios híbridos contendo carboidratos. A partir disso, pode-se promover alterações nos precursores de modo a refinar as propriedades resultantes do produto obtido, como a polaridade global da cadeia, o que pode favorecer ou não a automontagem em um sistema supramolecular.

A catálise básica heterogênea é amplamente utilizada em reações de transesterificação. Grande parte dos relatos da literatura envolve o uso de catalisadores heterogêneos básicos na transesterificação eficiente de óleos, visando a obtenção de biodiesel (7), inclusive com resultados superiores a catálise enzimática (2). Dentro dessa classe de catalisadores, os hidróxidos duplo lamelares (HDL's) vem sendo aplicados em diversas reações de transesterificação,

sendo que há relatos recentes de estudos catalíticos (8). Esses compostos também são conhecidos como argilas aniônicas ou compostos do tipo hidrotalcita, e devido às suas características multifuncionais, diversas aplicações além da catálise, são previstas tais como adsorção (18) e transporte de fármacos (21).

A partir disso, o objetivo dessa pesquisa foi o estudo da síntese entre o decanoato de vinila, um éster derivado de um ácido graxo, e o carboidrato D-manitol, na formação de um diéster anfifílico. Os sistemas catalíticos testados envolveram diferentes catalisadores básicos heterogêneos, como o hidróxido duplo lamelar de Cu/Al. As alterações no meio reacional, como a troca do catalisador, solvente e o tempo foram as variáveis testadas.

Experimental

Síntese do HDL

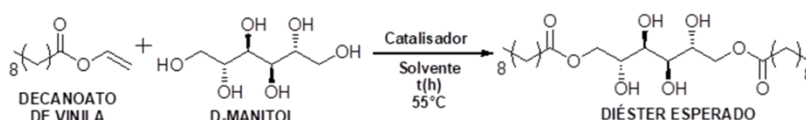
O HDL (Hidróxido Duplo Lamelar) de Cu/Al (Cobre e Alumínio) foi sintetizado pelo Grupo de Química Supramolecular e de Sólidos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil. A síntese seguiu o procedimento descrito por (14).

Caracterizações dos diésteres

Os diésteres foram caracterizados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a um Espectrômetro de Massas - CLAE-EM (Agilent) para averiguação do rendimento dos produtos, e a formação da molécula foi confirmada por meio da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio - RMN ^1H (Bruker DRX-400), em DMSO- d^6 .

Síntese dos diésteres derivados do decanoato de vinila e D-manitol

Foram realizadas reações de transesterificação entre o decanoato de vinila e o D-manitol na proporção de 2:1 de éster:carboidrato, a 55°C (Equação 1), em 5 mL de DMF como solvente. Diferentes catalisadores foram utilizados tais como: carbonato de cálcio (CaCO_3), hidrogenofosfato de sódio (NaH_2PO_4) e HDL de Cu/Al, em proporções de 30-100 mol% de catalisador. Além da DMF, a acetonitrila foi também avaliada. Todas as reações foram realizadas em refluxos de 8h ou 24h, conforme condições apresentadas na Equação 1. O isolamento foi realizado por extração líquido-líquido a partir de uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção de 3:1, e uma solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 anidro), seguida de evaporação do solvente sob pressão reduzida. As reações foram realizadas com recuperação do catalisador após o tempo reacional por meio de filtração simples.



Equação 1. Reação geral entre o decanoato de vinila e o D-manitol.

Cálculo de rendimento dos produtos

A partir das massas esperadas dos produtos obtidos encontradas nos cromatogramas, o cálculo de rendimento foi feito a partir da razão entre a área do produto obtido de cada reação pela soma das áreas de todos os produtos e reagentes.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o padrão de Difração de Raios X (DRX) para a amostra sintetizada usando carbonato de sódio. Nesse caso, a fase majoritária foi o hidróxido duplo lamelar, com picos em $2\theta = 11,6^\circ, 23,5^\circ, 35,6^\circ, 39,5^\circ$ e $47,0^\circ$. Outra fase significativa foi a malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, JCPDS-ICDD 01-075-1163) relacionada aos picos $2\theta = 11,9^\circ, 14,7^\circ, 17,5^\circ, 24,0^\circ, 29,7^\circ, 31,7^\circ, 32,6^\circ$ e $35,4^\circ$.

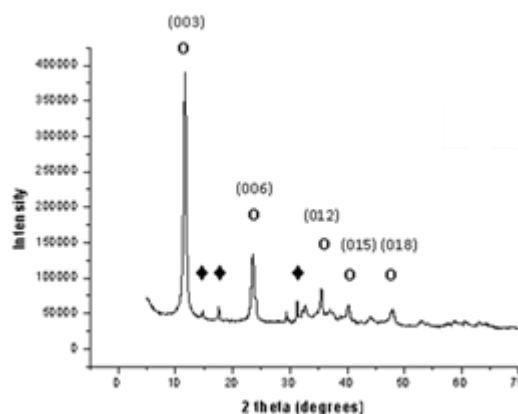


Figura 1. Difratoograma do HDL de Cu/Al sintetizado. Cu/Al HDL (○); $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; malaquita (♦).

O uso da condição inicial de 55°C em DMF, como solvente, foi devido a estudos anteriores do grupo (15).

Na reação de transesterificação entre o decanoato de vinila e o D-manitol, espera-se que as hidroxilas do poliol atuem como sítios nucleofílicos em ataque a carbonila do éster, liberando a parte vinílica para o meio e formando o produto. Dada a estequiometria empregada, (2:1 de éster e o poliol), o intuito foi observar a formação do possível diéster anfifílico. Os resultados de rendimentos estão na Tabela 1.

Tabela 1. Rendimentos dos produtos das reações entre o decanoato de vinila e o D-manitol.

Entrada	Catalisadores	Rendimentos (%)			Conversão (%)
		Mono	Di	Tri	
1	CaCO ₃	31%	43%	25%	99%
2	NaH ₂ PO ₄	18%	0%	0%	18%
3	HDL Cu/Al	11%	79%	5%	95%

Mono = Produto monossustituído (uma substituição); Di = Produto dissustituído (duas substituições); Tri = Produto trissustituído (três substituições).

Os resultados de rendimentos apresentados na Tabela 1 mostram que para a conversão ao produto desejado, o produto dissustituído ou diéster, o HDL de Cu/Al (entrada 3) apresentou a melhor seletividade catalítica em comparação aos demais. O uso do carbonato de cálcio comercial (entrada 1) apresentou excelente taxa de conversão, entretanto não apresentou uma boa seletividade para o produto dissustituído. Não houve conversões significativas para produtos com mais de 3 substituições em nenhum dos catalisadores.

A análise do espectro bruto de RMN ¹H do produto obtido na presença do HDL de Cu/Al indicou os sinais dos hidrogênios provenientes do D-manitol, com exceção das hidroxilas, as quais estão dentro de um multipletto em 3,4 ppm (m, 3,7-3,1 ppm). Já na região de 4,2 ppm (m, 4,6-3,8 ppm) percebe-se uma alteração, mostrando um deslocamento para a esquerda, região das hidroxilas. Na região entre 4,6 ppm e 3,8 ppm é possível identificar um ombro largo (m), mostrando a presença de um número maior de hidrogênios, no qual podem estar relacionados aos hidrogênios da ligação da carbonila, como espera-se do produto da reação. Essa região sinaliza a formação da ligação carboidrato-éster. No espectro, é possível observar ainda sinais pequenos referentes a parte vinílica, o que indica a presença de pouco reagente não convertido, conforme mostrado nos resultados de cromatografia líquida.

No caso do uso de hidrogenofosfato de sódio comercial como catalisador (entrada 2) foi observada uma baixa conversão, a qual pode ser associada ao produto monossustituído (18%). Aparentemente, catalisadores com certo caráter ácido, como o caso dos hidrogenofosfatos, podem promover alguma decomposição parcial dos sistemas de polióis, o que poderia explicar a baixa conversão ao produto desejado. Além disso, estudos (6) sugerem que catalisadores ácidos aplicados à transesterificação de óleo de soja, podem promover uma reação mais lenta, quando comparada à catálise básica.

A variação do solvente de DMF para acetonitrila pode ser observada na Figura 2 a partir da reação entre o decanoato de vinila e o D-manitol, na presença de HDL de Cu/Al e em

mesmas condições reacionais. Não houve grande variação nos resultados de rendimento na alteração entre esses solventes nas quantidades utilizadas de reagentes e catalisador. Pode-se observar uma estreita melhor conversão no diéster desejado no uso de DMF como solvente. Estudos (20, 22) mostram que esse solvente é eficaz para reações do tipo.

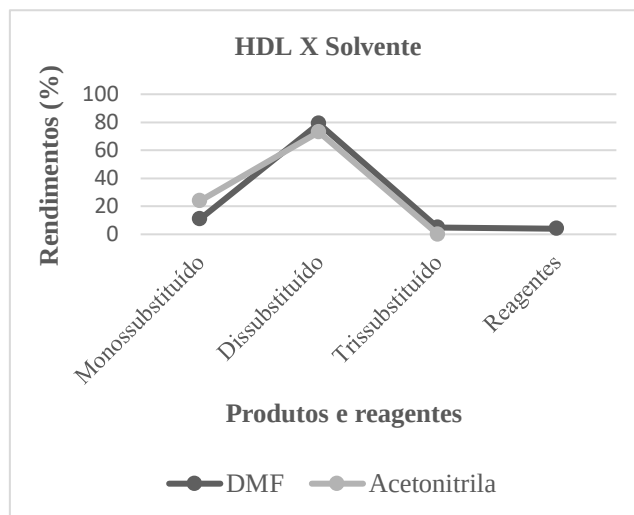


Figura 2. Gráfico da variação no rendimento dos produtos e reagentes na reação entre o decanoato de vinila e o D-manitol em alteração dos solventes de DMF para acetonitrila.

Os resultados de variação da proporção de HDL na reação e do tempo de síntese estão nas figuras 3 e 4, respectivamente. Como mostrado, o uso de quantidades estequiométricas do material (100%) promove uma melhor conversão ao produto desejado, ou seja, uma melhor seletividade. Diferentemente de quando foi submetido essa reação a um terço do tempo reacional (8h), no qual observou-se menor taxa de conversão do produto (60%).

Os resultados mostram a influência da força básica dos catalisadores, conforme já relatado na literatura (4). Estudos mostram que em nanocompósitos modificados com HDL's, há um aumento de sua basicidade (26). Em outros exemplos recentes da literatura envolvendo reações de transesterificação, foi possível observar o desempenho catalítico superior de HDL's em detrimento a outros catalisadores básicos (23, 24).

Esses dados acrescentam na investigação acerca da atividade catalítica desses compostos em diferentes condições reacionais, mas justificam também os dados trazidos e discutidos sobre a disponibilidade de sítios básicos para a reação e o tempo de reação desses materiais para o alcance de conversões aos produtos esperados. Os resultados de RMN indicam a região perto de 4 ppm como a região chave para a investigação da ligação carboidrato-éster, como valores expostos anteriormente, no caso de uso do HDL de Cu/Al como catalisador.

Outras reações estão em andamento para a avaliação de diferentes HDL's nas reações.

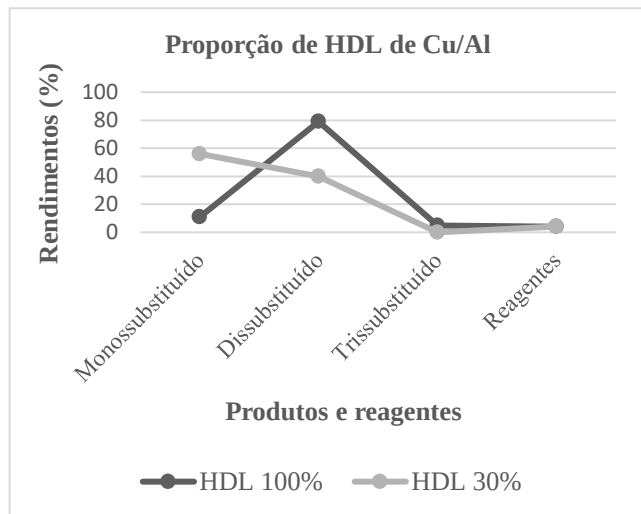


Figura 3. Gráfico da variação no rendimento dos produtos e reagentes na reação entre o decanoato de vinila e o D-manitol em alteração da proporção de HDL de Cu/Al em proporções estequiométricas para 30%.

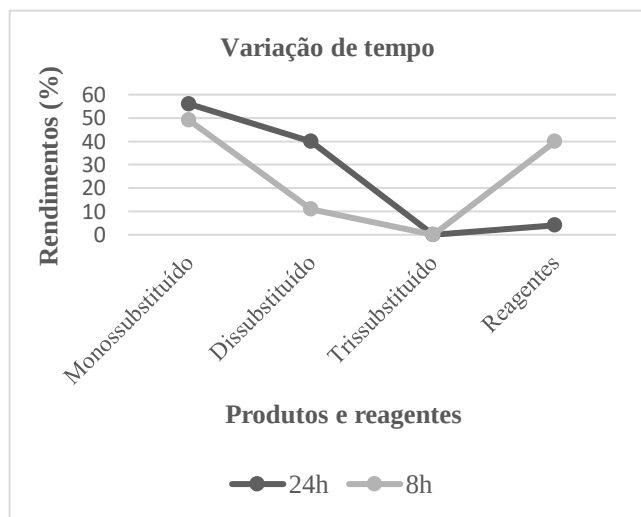


Figura 4. Gráfico da variação no rendimento dos produtos e reagentes na reação entre o decanoato de vinila e o D-manitol em alteração do tempo de reação de 24h para 8h.

Conclusões

Diferentes condições catalíticas foram apresentadas na obtenção de diésteres anfifílicos a partir de reações de transesterificação por meio da reação de substituição entre o decanoato de vinila e o D-manitol. É possível supor que a natureza básica dos compostos influencia na sua atuação catalítica embora a avaliação comparativa de diferentes catalisadores quanto ao número de sítios básicos poderá confirmar essa hipótese. Como observado, o sistema HDL

de Cu/Al apresentou os melhores valores para a seletividade ao diéster em detrimento dos demais. Por outro lado, a reação em tempos de 24h indicaram melhores conversões e rendimentos, o que mostra a necessidade de otimizar as condições de síntese. Contudo, o uso de precursores, como o D-manitol, natural, abundante, não-tóxico e fácil manipulação, agrega valor ao produto desejado, o qual pode ser utilizado como potencial gelificante em meio orgânico.

Agradecimentos

Agradecimento ao Grupo de Química Supramolecular e de Sólidos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, pelo fornecimento do HDL. A Central Analítica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, pela análise de CLAE-EM. Ao Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear de Líquidos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, pela análise de RMN. Ao Grupo de Estudos em Síntese e Catálise (GESC) ao qual pertence os autores principais. As agências de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ.

Referências

1. Abdelaziz, S. A.; Ahmed, E. M.; Sadek, M., *Egyptian Journal of Chemistry*, **2023**, v. 66, n. 3, p. 495-517.
2. Angulo, B.; Fraile, J. M.; Gil, L.; Herréras, C. I., *ACS Omega*, **2020**, v. 5, n. 3, p. 1479-1487.
3. Cao, X.; Ding, Q.; Zhao, N.; Gao, A.; Jing, Q., *Sensors and Actuators. B: Chemical*, **2018**, v. 256, p. 711-720.
4. Dussault, L.; Dupin, J. C.; Martinez, H.; Dumitriu, E.; Auroux, A.; Guimon, C., *Surface and Interface Analysis*, **2006**, v. 38, n. 4, p. 234-237.
5. Eftekhari-Sis, B.; Bagheri, A.; Araghi, H. Y.; Akbari, A.; Paige, M. F., *Soft Materials*, **2019**, v. 18, n. 1, p. 55-66.
6. Encinar, J. M.; González, J. F.; Martínez, G.; Nogales-Delgado, S., *Catalysts*, **2022**, v. 12, n. 2, p. 146-162.
7. Fattah, I. M. R.; Ong, H. C.; Mahlia, T. M. I.; Mofijur, M.; Silitonga, A. S.; Rahman, S. M. A.; Ahmad, A., *Frontiers in Energy Research*, **2020**, v. 8, p. 1-17.
8. Gabriel, R.; Carvalho, S. H. V. de; Duarte, J. L. da S.; Oliveira, L. M. T. M.; Giannakoudakis, D. A.; Triantafyllidis, K. S.; Soletti, J. I.; Meili, L., *Applied Catalysis. A, General*, **2022**, v. 630, p. 118470-118486.
9. Ghiasi, F.; Eskandari, M. H.; Golmakani, M.; Rubio, R. G.; Ortega, F., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2021**, v. 69, n. 8, p. 2585-2594.
10. Goel, S.; Jacob, J., *Reactive and Functional Polymers*, **2020**, v. 157, p. 104766-104773.
11. Han, Q.; Wang, Q.; Gao, A.; Ge, X.; Wan, R.; Cao, X., *Gels*, **2022**, v. 8, n. 10, p. 605-620.
12. Kowalczyk, J.; Łapiński, A.; Stolarczyk, E.; Demchuk, O. M.; Kubiński, K.; Janeczko, M.; Martyna, A.;

- Maslyk, M.; Turczyniak-Surdacka, S., *Molecules*, **2021**, v. 26, n. 24, p. 7462-7471.
13. Li, Z.; Zhang, B.; Jia, S.; Ma, M.; Hao, J., *Journal of Molecular Liquids*, **2018**, v. 250, p. 19-25.
 14. Neves, V. A.; Costa, M. V.; Senra, J. D.; Aguiar, L. C. S.; Malta, L. F. B., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2017**, v. 130, n. 2, p. 689-694.
 15. Oliveira, M. S. de; Costa, M. C. C. da; Matos, A. A.; Sant'Ana, G. C. F.; Senra, J. D., in XXVIII Congresso Ibero-Americano de Catálise, Natal, **2022**, p. 1-6.
 16. Prasad, Y. S.; Manikandan, S.; Lalitha, K.; Sandeep, M.; Prasad, R. V.; Kumar, R. A.; Srinandan, C. S.; Maheswari, C. U.; Sridharan, V.; Nagarajan, S., *Nano Select*, **2020**, v. 1, n. 5, p. 510-524.
 17. Saharan, Y.; Singh, J.; Goyat, R.; Umar, A.; Akbar, S.; Ibrahim, A. A.; Baskoutas, S., *Journal of Hazardous Materials*, **2023**, v. 442, p. 129977-129989.
 18. Santos, G. E. de S. dos; Lins, P. V. dos S.; Oliveira, L. M. T. de M.; Silva, E. O. da; Anastopoulos, I.; Erto, A.; Giannakoudakis, D. A.; Almeida, A. R. F. de; Duarte, J. L. da S.; Meili, L., *Journal of Cleaner Production*, **2021**, v. 284, p. 124755-124773.
 19. Shakeel, A.; Farooq, U.; Gabriele, D.; Marangoni, A. G.; Lupi, F. R., *Food Hydrocolloids*, **2021**, v. 111, p. 106190-106214.
 20. Sharma, M.; Aguado, R.; Murtinho, D.; Valente, A. J. M.; Ferreira, P. J. T., *International Journal of Biological Macromolecules*, **2021**, v. 182, p. 1681-1689.
 21. Shirin, V. K. A.; Sankar, R.; Johnson, A. P.; Gangadharappa, H. V.; Pramod, K., *Journal of Controlled Release*, **2021**, v. 330, p. 398-426.
 22. Souza Júnior, R. L.; Rossi, T. M.; Detoni, C.; Souza, M. M. V. M., *Biomass Conversion and Biorefinery*, **2023**, v. 13, n. 2, p. 661-673.
 23. Sun, Y.; Gao, X.; Yang, N.; Tantai, X.; Xiao, X.; Jiang, B.; Zhang, L., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2019**, v. 58, n. 19, p. 7937-7947.
 24. Tajuddin, N. A.; Manayil, J. C.; Lee, A. F.; Wilson, K., *Catalysts*, **2022**, v. 12, n. 3, p. 286-297.
 25. Valls, A.; Castillo, A.; Porcar, R.; Hietala, S.; Altava, B.; García-Verdugo, E.; Luis, S. V., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2020**, v. 68, n. 26, p. 7051-7061.
 26. Velázquez-Herrera, F. D.; Sampieri, A.; Fetter, G., *MRS Communications*, **2023**, v. 13, n. 1, p. 95-101.