

Síntese e Hidroformilação de novos Polióis através da funcionalização de Epóxidos com o Glicerol

Autor: Douglas Takeshi Kuamoto – Engenharia Química - UFRGS
Orientador: Ricardo Gomes Rosa
Modalidade: Bolsista I.C.

Introdução:

O Glicerol é um subproduto de grande peso na indústria química. Resultado da transesterificação de óleos vegetais para a formação do biodiesel, este representa cerca de 10% de massa dos triglicerídeos transesterificados. Por tal motivo procuramos métodos alternativos de seu reaproveitamento. Nosso objetivo é a funcionalização do Triol ($C_{13}H_{24}O_4$), resultado de Glicerólise do Óxido de Limoneno [2], com outras substâncias como as aminas.

Metodologia:

Para a síntese do triol, [3] (Figura 1) foi realizada uma reação do Glicerol [1] com Óxido de Limoneno ($C_{10}H_{17}O$) [2] sob atmosfera inerte durante 22 horas. A solução se encontrava num banho de 100°C sob agitação constante. Os produtos desta reação são o triol e um diol [4] (resultado do ataque da água presente no glicerol à carbonila).

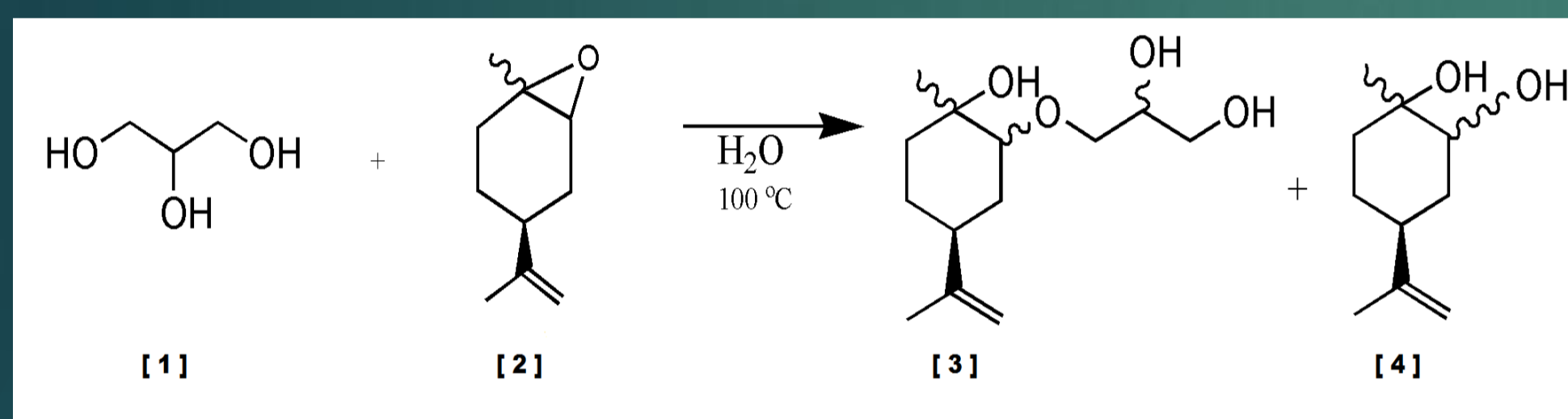


Figura 1: Reação de Glicerólise do óxido de Limoneno

Para separá-los, foi montada uma coluna cromatográfica utilizando sílica como fase estacionária e acetato de etila puro, seguido de metanol como fase móvel, mantendo uma proporção de 1:25 entre massa de amostra a ser cromatografada e massa de sílica a ser utilizada. Ao mesmo tempo, foram utilizadas placas de cromatografia por camada delgada para averiguar a completa separação dos produtos. Juntou-se todas as frações que possuíam o triol puro e rota-evaporou-se o solvente. Após isso, uma análise por cromatografia gasosa foi realizada. Na cromatografia gasosa, utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu com uma coluna DB5-HMS (30m x 0,25 mm) e detector do tipo FID. O programa de temperatura do forno foi: temperatura inicial de 80°C (1 min.), final de 250°C (22 min.) a uma taxa de 10°C/min. O fluxo do gás de arraste (N_2) foi de 1 mL / min.

Resultados:

O triol (t.r.15,207 min.) mostrou não estar completamente puro. Encontramos uma “contaminação” com o diol (t.r. 8,833 min.) ainda presente, mesmo depois da cromatografia por coluna. Novas cromatografias por coluna foram realizadas e se conseguiu uma pureza de 87% em massa de substrato desejado (vide figura 2).

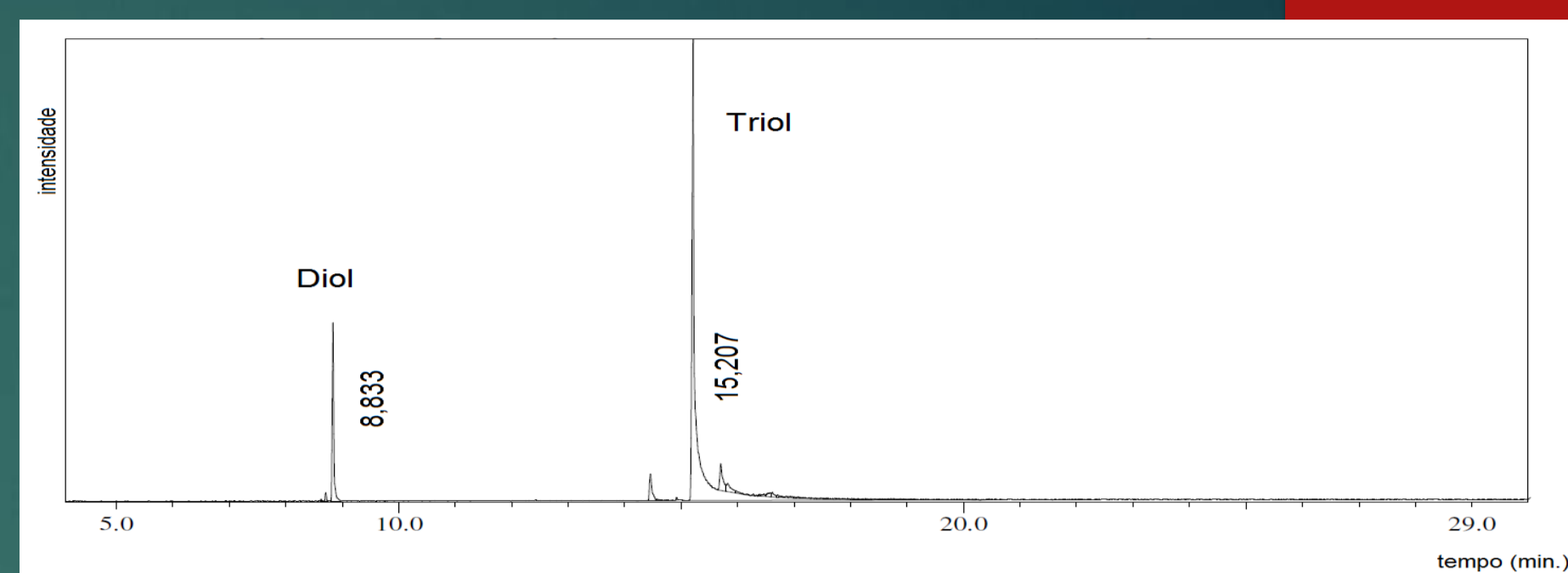


Figura 2: Cromatograma do Triol duplamente purificado

Posteriormente foi lançado uma nova reação. Desta vez foi a de hidroaminometilação do triol mais puro adquirido. Triol foi misturado com a N-propil-amina, $(C_5H_7O_2)Rh(CO)_2$, tris- 2,4-diterc-butil-fenil-fosfito com THF. A mistura foi colocada num reator a 40 bar (20 bar O_2 e 20 bar CO) e foi submetida a um banho de óleo de silicone a 100°C, durante 2 h. Logo em seguida, removeu-se a mistura gasosa e introduziu-se 40 bar de H_2 . Novamente a reação foi aquecida a 100°C durante 5 h.

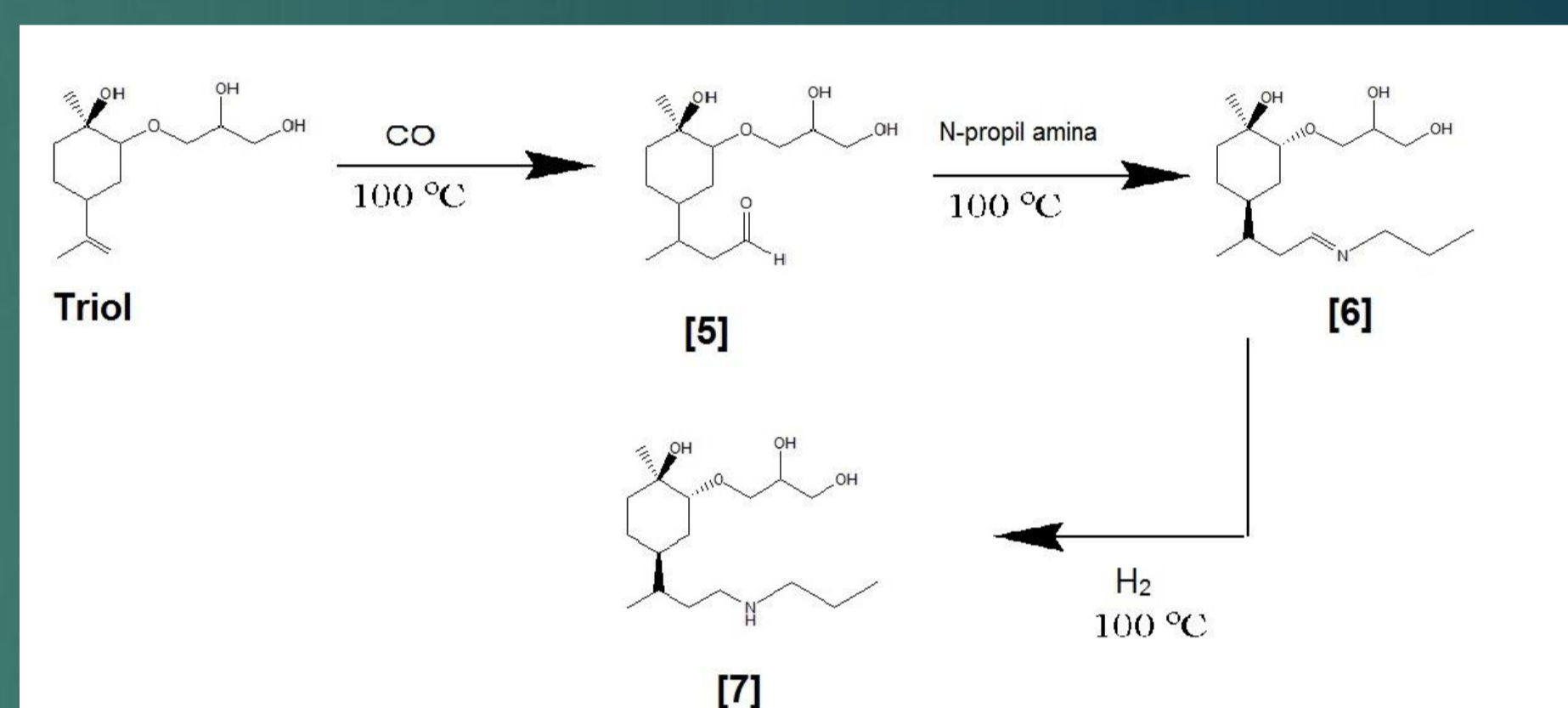


Figura 3: Reação de Hidroaminometilação do Triol. Onde [5] é o Triol hidroformilado, [6] é o Imina do Triol e [7] é o Amina do Triol.

Após o término da reação, uma amostra foi analisada por CG/MS (Figura 4). Através dos resultados obtidos pelos espectros de massas, foi constatado as prováveis identidades dos produtos da hidroaminometilação do Triol/Diol realizada. Seriam eles:

- 10,612 min. : Imina ou amina do Diol;
- 15,207 min. : Triol não consumido;
- 19,629 min. : Triol hidroformilado [5];
- 26,224 min. : Amina do Triol [7];
- 26,724 min. : Imina do Triol [6];

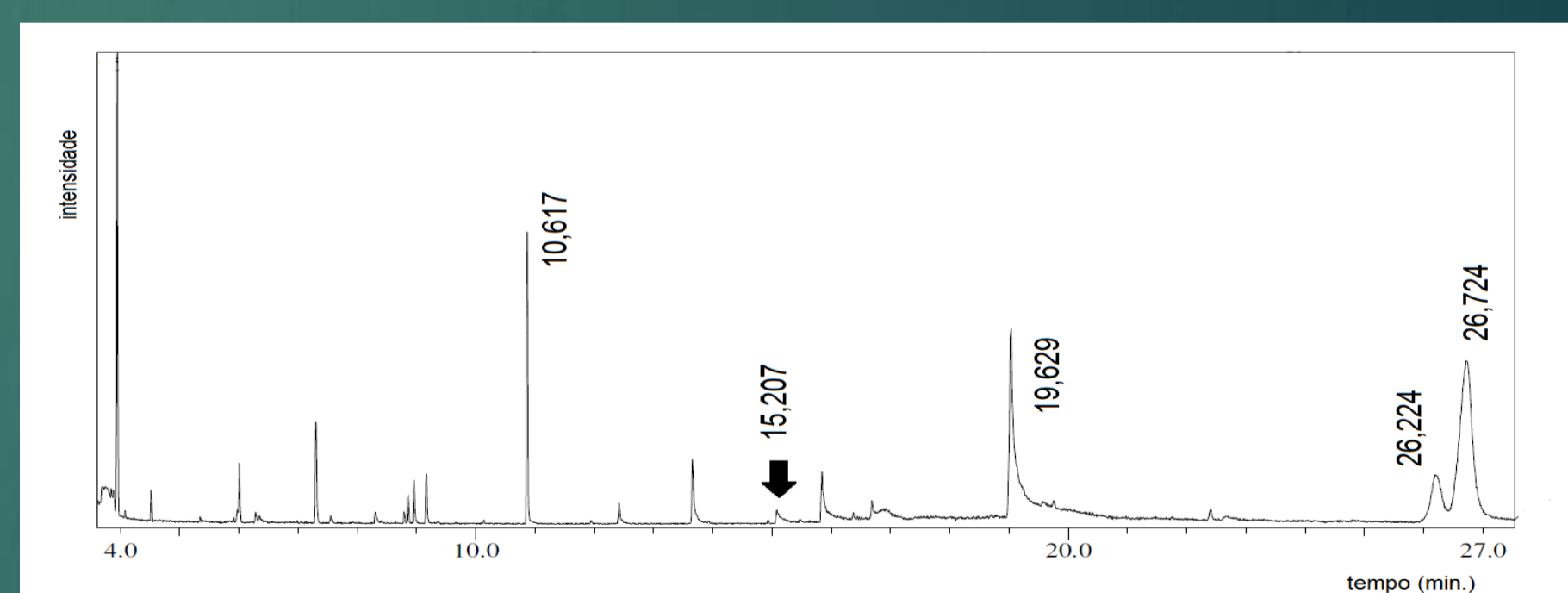


Figura 4: Cromatograma dos produtos da hidroaminometilação do Diol/Triol

Conclusões:

O isolamento de um de nossos produtos se mostrou desafiador. A prioridade no momento é da caracterização e, se possível, o isolamento das espécies que constituem os produtos desta nova reação. No caso da reação acima se mostrar viável visamos a repetição da mesma utilizando diferentes aminas.

Agradecimentos:

Agradeço à UFRGS e também à bolsa PROBIC-FAPERGS pela oportunidade de trabalho. O mesmo ao meu orientador pelo apoio dado.