

Estudos sobre o uso do glicerol como solvente na reação de Baylis-Hillman.

Bruno A. Meireles¹ (PG)*, Fernanda Priscila de C. Nascimento¹ (IC), Vera L. Patrocínio Pereira¹ (PQ).

brunoameireles@gmail.com

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras Chave: Biodiesel, Baylis Hillman, Química Verde, Glicerol, Hexametilenotetramina

Introdução

O glicerol (1,2,3-propanotriol), o principal subproduto da produção de biodiesel é um líquido de sabor adocicado, não tóxico, biodegradável, com alto ponto de ebulição (290°C), densidade 1,29 g/ml, alta viscosidade (629 cPa a 30°C) e alta polaridade ($\epsilon = 42,5$ a 25°C). Apesar de amplamente utilizado o aumento na produção de biodiesel causará um previsível aumento da oferta de glicerol no mercado.¹ Para tornar o biodiesel economicamente viável é necessário o estudo de novos usos para o glicerol. O uso do glicerol como solvente tem atraído a atenção por ser um solvente verde e de baixo custo, sendo testado em diversas reações entre elas aza Michael.²

A reação de Baylis-Hillman (B.H.) é uma poderosa ferramenta sintética para a formação de ligações carbono-carbono, envolvendo a adição de alcenos ativados a carbonos eletrofílicos (cetonas e aldeídos) catalisados por amina terciária, figura 1.

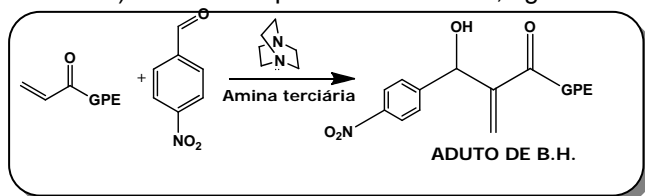
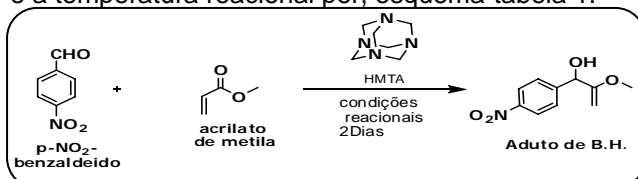


Figura 1: Reação de Baylis-Hilman (B.H.)

A reação de B.H. foi escolhida para investigar o uso do glicerol como solvente, pois além de sua ampla aplicação sintética ela é normalmente realizada em meios tóxicos, sendo bastante influenciada pela escolha correta do solvente.

Resultados e Discussão

Visando uma maior atração do ponto de vista ambiental e econômico escolhemos estudar HMTA (hexametilenotetramina) como catalisador, de baixo custo e muito baixa toxicidade. Os substratos foram sempre o p-nitrobenzaldeído e o acrilato de metila (2 e.q.) variando apenas a concentração de catalisador e a temperatura reacional por, esquema-tabela 1.



Entrada	Temp.	HMTA	Solventes	Conv ^a
1	T.A.	0.1-1,0 e.q. ^b	Glicerol	Traços
2	T.A.	0.1-1,0 e.q. ^b	Glicerol/NaCl(s)	Traços
3	T.A.	1,0 e.q.	Glicerol/NaCl(aq.)	24%
4	60°C	1,0 e.q.	Glicerol	49%
5	60°C	1,0 e.q.	Glicerol/ NaCl(aq.)	83%
6	60°C	1,0 e.q.	Glicerol/NaCl(s)	51%
7	60°C	0,5 e.q.	Glicerol/NaCl(aq)	32%
8	60°C	0,2 e.q.	Glicerol/NaCl(aq)	Traços

^a Conversão determinada por cromatografia gasosa. ^b Variações de 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 e.q. de HMTA.

Esquema-Tabela 1. Condições reacionais

O uso de glicerol como único solvente e HMTA, à temperatura ambiente (entrada 1), não foi satisfatório e nem mesmo a adição de NaCl sólido que conhecidamente aumenta o rendimento reacional em outros solventes, (entrada 2). Apenas quando usamos NaCl aquoso e glicerol (1/1 p/p) observamos uma melhora na conversão, entrada 3. O aumento da temperatura reacional, em todos os casos, melhorou significativamente a conversão em todos os solventes, (entradas 4-6). Acreditamos que a melhora ocorra devido a um aumento da fluidez do sistema que causa uma melhor homogeneização do meio reacional. Tentando uma otimização da proporção da base, reduzimos a proporção de HMTA, entradas 7 e 8, mas essa diminuição não mostrou ser eficaz.

Conclusões

O uso do glicerol como um solvente verde na reação de B.H., pode ser mais uma alternativa útil para dar finalidade ao excesso de glicerol produzido a partir do biodiesel. Fatores como a temperatura e proporção de catalisador são fundamentais para a eficiência reacional. O uso de uma mistura de salmoura com glicerol está sendo estudada mais profundamente em nosso grupo de pesquisas.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro. Capes pela bolsa para Meireles, B. A.

¹ Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski J.; Lindner, F.; *Green Chemistry*, **2008**, *10*, 13.

² Gu Y.; Barrault J.; Jerome F.; *Adv Synth Catal.* **2008**, *350*, 2007.