

SÍNTESE DE DERIVADOS 2, 3 E 4-(1H-1,2,3-TRIAZOL-1-IL) FENÓIS E APLICAÇÃO COMO ANTIOXIDANTE PARA O BIODIESEL

ANA CLAUDIA LAZAROTO^{1,2*}, EDUARDO VIVIAN MASETTO^{1,2*}, ANDRÉ
LAZARIN GALLINA^{2,3}, FERNANDA OLIVEIRA LIMA^{2,3}, LETIÉRE CABREIRA
SOARES^{2,3}

1. INTRODUÇÃO

Devido às características estruturais do biodiesel, um dos desafios da indústria deste produto, é o processo de estocagem e transporte do mesmo devido ao processo de oxidação que pode ocorrer neste biocombustível. Entre os constituintes das matérias primas do biodiesel, os ácidos graxos de cadeias insaturadas são as estruturas mais sensíveis ao processo de oxidação (RAMALHO, 2006). Para minimizar ou impedir o processo oxidativo do Biodiesel, a ANP em 2019 com a oficialização da Resolução N° 798, tornou obrigatória a adição de antioxidantes no biodiesel.

A atuação do antioxidante pode ser compreendida pela remoção ou diminuição da concentração de oxigênio presente, remoção de espécies reativas de oxigênio, remoção de íons metálicos e sequestrante de radicais livres que iniciam reações oxidativas (SOLEIMANI, 2018).

Sabe-se que os fenóis são espécies captadoras de radicais livres e que o processo de estabilização destes radicais depende das estruturas de ressonância geradas a partir da molécula do antioxidante (LEOPOLDINI et al., 2004). Neste trabalho, buscou-se sintetizar moléculas com a conjugação de duas unidades aromáticas (fenólica e triazólica) que podem potencializar a atividade antioxidante, devido a possibilidade de conjugação do radical entre as duas estruturas dos anéis. Além da unidade estabilizadora de radicais livres, foi planejada a adição de uma cadeia lateral ligada ao anel triazólico com característica lipofílica, facilitando a dissolução das estruturas desejadas no Biodiesel B100.

2. OBJETIVO

2.1 Geral

- Sintetizar uma classe de compostos orgânicos que conjugue os anéis 1H-1,2,3

1Graduação em Química – Licenciatura, UFFS, *campus Realeza*, anaclazaroto@gmail.com

2 Grupo de Pesquisa: Grupo de Pesquisa em Energias Renováveis e Sustentabilidade (GEPERS)

3Doutor, UFFS, Orientador.

triazólico e fenólico e avaliar sua propriedade antioxidante no Biodiesel B100.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese das azidas orgânicas

Etapa 1: Síntese das azidas a partir dos haletos 4-bromo-fenol, 3-bromo-fenol e 2-bromo-fenol, de acordo com a metodologia descrita por Andersen et al. (2005).

A mistura reacional do haleto de arila (2 mmol) junto de NaN_3 (4 mmol), ascorbato de sódio (0.1 mmol), CuI (0.2 mmol), Prolina (0.3 mmol) e 4 mL de uma mistura etanol/água (7:3) foi introduzida em um balão de duas bocas com fundo redondo com uma barra magnética e um condensador de refluxo. O balão foi submetido a agitação por banho ultrassônico por 3 minutos para que o oxigênio fosse removido da solução e então o volume do balão e do condensador foi preenchido com Nitrogênio gasoso para que se obtivesse uma atmosfera inerte. O conteúdo reacional foi mantido sob agitação e refluxo por 24 h e então foi realizada a extração e purificação através de uma coluna cromatográfica.

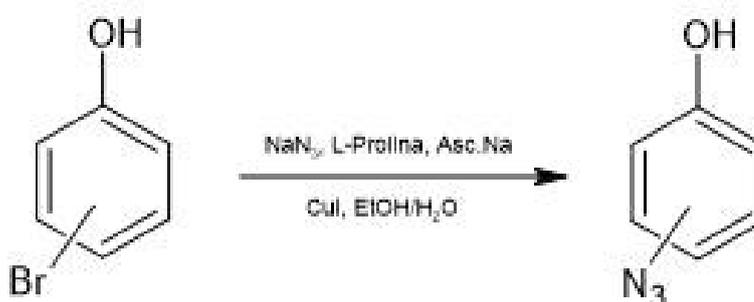


Figura 1- Esboço a reação para a síntese das azidas orgânicas (Fonte: O autor, 2021).

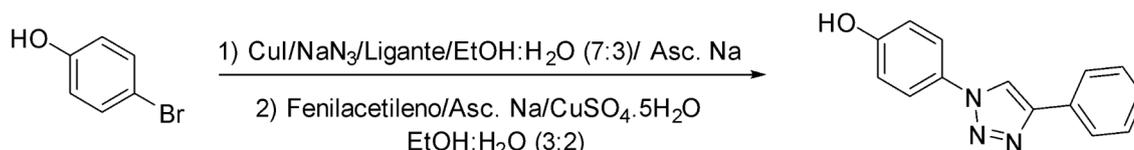
Etapa 2: Síntese dos derivados 4-(1H-1,2,3-triazol-1-il) fenol:

Em um tubo de ensaio foi adicionada a azida (sem prévia purificação), sintetizada durante a etapa 1, junto de 3 mL de etanol e 2,4 mmol de Fenilacetileno. Em um segundo tubo de ensaio, foram adicionados 0,2 mmol de ascorbato de sódio, 0,4 mmol de sulfato de cobre pentahidratado e 2 mL de água destilada. O segundo tubo de ensaio foi agitado em um banho ultrassônico até que a mistura se tornasse homogênea e então adicionado ao tubo 1. A mistura permaneceu em agitação por 24 horas e então foi extraída com diclorometano. O conteúdo reacional foi purificado por cromatografia, utilizando como fase estacionária sílica flash e fase móvel uma mistura de hexano e acetato de etila (85:15). Os produtos obtidos foram submetidos à ressonância magnética nuclear (RMN).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, realizou-se a otimização do processo de síntese, visando encontrar as melhores condições reacionais. Os resultados da otimização estão expressos na Quadro 1.

Quadro 1 – Otimização das condições reacionais.



Entrada	Ligante	mol%	Rendimento(%) ^a
1	-	-	31
2	DMAP	30	27
3	Efedrina	30	24
4	<i>L</i> -prolina	30	57
5	<i>L</i> -prolina	40	57
6	<i>L</i> -prolina	50	51
7	<i>L</i> -prolina	100	50
8	<i>L</i> -prolina	15	21
9 ^b	<i>L</i> -prolina	30	58
10 ^c	<i>L</i> -prolina	30	31
11 ^d	<i>L</i> -prolina	30	21

^a Rendimento obtido após etapa de purificação. ^b Etapa um CuI (20 mol %) e Asc. Na (10 mol%). ^c Etapa dois, solvente Éter:H₂O (3:2). ^d Etapa dois, solvente i-propanol H₂O (3:2) (Fonte: O autor, 2021)

Como base nos resultados apresentados no quadro 1, verifica-se que a reação ao ser conduzida na ausência de ligante fornece o produto desejado com 31% de rendimento. Ao fixar a concentração do ligante em 30 mol%, observa-se a *L*-prolina foi mais efetiva comparada ao DMAP e efedrina (quadro 1, entras 2, 3 e 4).

Considerando a *L*-prolina como ligante mais efetivo, estudou-se a influência do ligante em concentrações variadas. Inicialmente a concentração do ligante foi elevada para 40, 50 e 100 mol%. Com base nas entradas 5, 6 e 7 (quadro 1), observa-se que o aumento na concentração do ligante não acarretou aumento do rendimento reacional. Já o decréscimo na quantidade de ligante para 15 mol% resultou em um rendimento de apenas 21%.

Investigou-se também a influência do aumento do iodeto de cobre e do ascorbato de sódio utilizado na primeira etapa da reação. Como pode ser observado na entrada 9, o aumento destas espécies não afetou o rendimento da reação.

Para a etapa dois investigou-se o efeito do solvente sobre a reação *Click*. Percebe-se que as misturas de solvente éter: água e i-propanol: água acarretam uma redução no rendimento reacional. Desta forma, a entrada 4 (Quadro 1) foi eleita como a condição otimizada para analisar o escopo da reação.

O produto da reação foi caracterizado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio, figura 2.

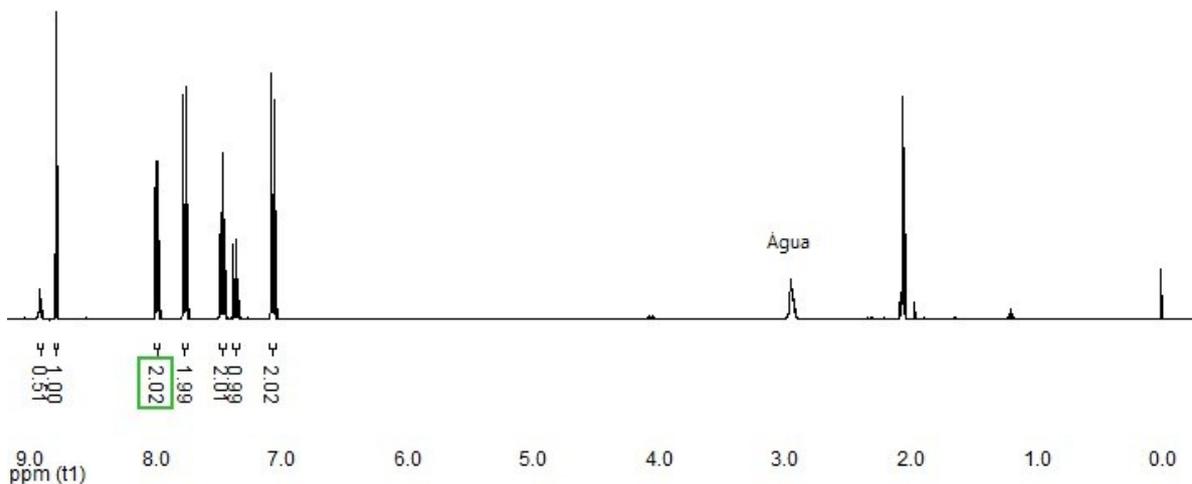


Figura 2: Espectro de RMN de hidrogênio a 400 MHz em acetona-d₆ (Fonte: O autor, 2021).

No deslocamento químico de 8,92 ppm observa-se um simpleto com integral relativa de 0,51 hidrogênio, referente ao OH do anel fenólico. No deslocamento químico de 8,79 ppm observa-se um simpleto com integral relativa a 1 hidrogênio, esse sinal é atribuído ao hidrogênio ligado ao triazol. Na região entre 8,00-7,95 observa-se um multipeto com integral relativa a 2 hidrogênios. Em 7,75 ppm identifica-se um dubleto com integral relativa a 2 hidrogênios e constante de acoplamento de 9,04 Hz. Na região compreendida entre 7,49-7,42 ppm observa-se um multipeto com integral relativa a 2 hidrogênios. Na região de 7,38 – 7,32 ppm identifica-se um multipeto com integral relativa a 1 hidrogênio. Por fim, no deslocamento químico de 7,05 ppm um dubleto com integral relativa a 2 hidrogênios e constante de acoplamento de 9,04 Hz.

5. CONCLUSÃO

A metodologia proposta para a síntese dos triazóis mostrou-se efetiva. Até o presente momento foi possível estudar a influência da presença de ligantes e variações do solvente. De acordo com as condições de otimização conclui-se que reação tem grande dependência da quantidade do ligante, sendo o rendimento altamente afetado pela diminuição na quantidade de ligante. Entretanto, acima de 30 mol% não foi possível observar variações positivas no rendimento reacional.

A partir da determinação das melhores condições reacionais, as próximas etapas deste projeto consistem em variar a estrutura dos bromo-fenóis (orto, meta e para substituídos) e dos alcinos empregados na segunda etapa reacional.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes Utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos**. Quím. Nova, v. 29, p. 755, 2006.

LEOPOLDINI, Monica et al. **Antioxidant Properties of Phenolic Compounds: H-Atom versus Electron Transfer Mechanism**. The Journal of Physical Chemistry A, v. 108, n. 22, p. 4916-4922, 2004.

SOLEIMANI, M., DEHABADI, L., WILSON, L. D., & TABIL, L. G. (2018). **Antioxidants Classification and Applications in Lubricants**. *Lubrication - Tribology, Lubricants and Additives*.

ZHU, W.; MA, D. **Synthesis of aryl azides and vinylazides via proline-promotes CuI-catalyzed coupling reaction**. Chemical Communication, p. 888-889, 2004.

Palavras-chave: *Triazóis, oxidação, biodiesel, íons metálicos*

Nº de Registro no sistema Prisma: PES 2020 - 0232

Financiamento: Fundação Araucária .