

ESTUDO DAS REAÇÕES DE AMINAS FRENTE À MOLÉCULA DE CO₂. SÍNTESE DE CARBAMATOS DE ALQUILA. Érica de Moraes Pansani, Eduardo René Pérez Gonzáles, Bruna Castanheira. – Exatas – Licenciatura em Química - Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus Presidente Prudente.

O dióxido de carbono é um importante subproduto da indústria de açúcar, álcool e aguardente. A cada mol de etanol produzido libera-se 1 mol de CO₂ no processo de fermentação enzimática do açúcar.



O dióxido de carbono gerado nas plantas de fermentação não está misturado com compostos voláteis de enxofre como no caso do CO₂ emitido pelas plantas petroquímicas.

Assim, para a sua utilização em síntese, o CO₂ obtido em abundância como subproduto dos processos de fermentação nas usinas de açúcar e álcool, é o mais adequado e não precisaria de elevados investimentos em tratamentos para eliminar contaminações.

O dióxido de carbono emitido pelas usinas de açúcar e álcool é reabsorvido, na sua maior parte, pelas plantações enquanto que o CO₂ lançado na atmosfera pelas plantas petroquímicas e pelos processos de combustão, constitui uma preocupação internacional devido aos altos teores deste gás na atmosfera e sua influência na temperatura do planeta e no sistema ecológico de modo geral.

Os carbamatos de alquilas representam uma importante classe de compostos orgânicos, principalmente quando empregados na agricultura, no que diz respeito à produção de pesticidas, inseticidas e na farmacologia com a produção de drogas medicinais, e isto faz com que aumente ainda mais o interesse no desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento do CO₂ para a preparação de tais compostos.

Existem diversos trabalhos que relatam procedimentos para a preparação de carbamatos orgânicos a partir da molécula de CO₂^[1]. Os carbamatos podem ser preparados por reação de aminas com CO₂,^[2-3] e em alguns casos, a molécula de CO₂ necessita de uma prévia ativação. Esta ativação pode ser realizada por diferentes vias: coordenação com metais de transição presentes em compostos de coordenação ou organometálicos, eletroativação em meio aquoso ou em solventes orgânicos apróticos, etc.

Outra alternativa interessante é a ativação química da molécula de CO₂ com bases, pois a mesma apresenta diversas vantagens quando comparada com os outros tipos de ativação, os quais requerem elevado consumo de energia e complexidade instrumental (eletroativação) ou de condições especiais de reação e reagentes sensíveis à luz ou oxigênio.

O estabelecimento de procedimentos para fixar e utilizar o CO₂ gerado nos processos industriais tem o intuito de diminuir a emissão desta substância evitando alcançar níveis preocupantes na atmosfera constitui um desafio de elevada prioridade para a comunidade científica internacional. A possibilidade de utilizar o dióxido de carbono como reagente é, portanto uma iniciativa no intuito de diminuir seus níveis de emissão ao mesmo tempo em que constitui uma tecnologia menos poluente e de menor custo para a síntese de diversas classes de compostos químicos tais como os carbamatos de alquila.

No caso da preparação carbamatos a utilização do CO₂ significa uma importante contribuição à preservação ambiental quando comparada com outros procedimentos que utilizam a reação de aminas com fôsgênio ou derivados dele tais como isocianatos. Substituir o fôsgênio e isocianatos na síntese de carbamatos tem fundamentação na alta toxidez e reatividade destes reagentes, o que torna perigoso o procedimento de síntese de carbamatos de alquila.

A utilização de fôsgênio precisa de condições de extrema segurança^[4], assim as indústrias de pesticidas que produzem carbamatos empregando fôsgênio tem necessidade de prepará-lo próximo ao local de uso, para evitar seu transporte que é restrito por ser considerado um gás letal e classificado como arma química.

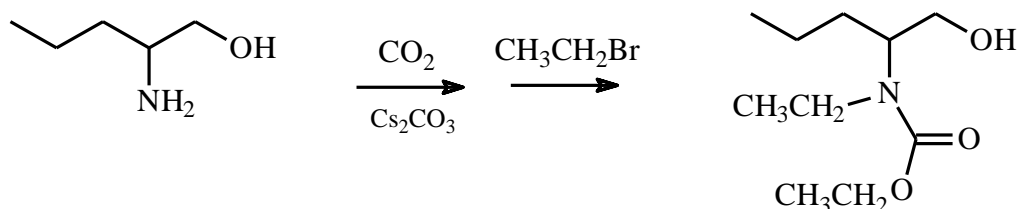
Portanto o estudo de metodologias, em escala de laboratório, para a preparação de carbamatos por reação de aminas com CO₂ pode conduzir num futuro a produção em grande escala destas importantes classes de compostos orgânicos sem a necessidade de empregar substâncias de elevada toxidez.

O estudo foi realizado sobre reações catalisadas e não catalisadas para investigar a formação direta de carbamatos pela reação de aminas com CO₂.

Dentre as aminas testadas nas reações, utilizamos a furfurilamina, a benzilamina e o 2-amino-1-butanol. Entre elas há uma diferenciação no que diz respeito às suas propriedades de basicidade e nucleofilicidade, o que facilita o estudo das suas reações com o dióxido de carbono. Dentre os agentes alquilantes os selecionados para as reações foram: o brometo de n-butila, o brometo de etila, o cloro-ciclohexano e o 1-cloro-2-metilpropano.

As reações foram ensaiadas em escala de 5 a 10 mmols de aminas, adicionando em seguida uma quantidade equivalente e um volume mínimo de acetonitrila como solvente em um balão (duas bocas) de fundo redondo com fluxo contínuo de dióxido de carbono à pressão normal. A mistura agitou-se por aproximadamente uma hora para que o composto formasse uma massa constante. A temperatura era mantida na faixa de 10 a 15°C para garantir a maior solubilidade do CO₂ na solução. Decorrido o tempo de agitação, retirou-se o produto formado e adicionou-se o agente alquilante em proporção equivalente ao número de mols da amina, deixando que a mistura agisse por mais vinte quatro horas.

Como reação modelo foi escolhida a reação de formação de carbamatos a partir do 2-amino-1-butanol via reação catalisada com CO₂. Decorrido o processo de catalisação, adicionou-se o agente alquilante brometo de etila. A análise por técnicas de CG-EM mostrou como resultado a formação do *N*-etil-*N*-(1-hidroxibutil)carbamato de etila (m/z 144, 116, 87, 73), não sendo possível detectar o pico correspondente a massa molecular, porém foram detectados fragmentos de massa dos compostos formados a partir deste. A figura abaixo representa o processo de reação descrita acima.



Os resultados obtidos nas experimentações propostas conduzirão ao estabelecimento de uma base de dados importante na utilização de aminas frente à molécula de CO₂ sem sua prévia ativação ou na presença de catalisadores para a formação de compostos carbâmicos.

Estes complexos podem ser preparados utilizando uma metodologia geral ou podem requerer modificações segundo a natureza e propriedades da amina utilizada.

As reações diretas ou catalisadas de aminas com CO₂ podem ser uma ferramenta importante na elucidação dos mecanismos de inserção da molécula de CO₂ em diversos substratos orgânicos.

Referências Bibliográficas

[1] PÉREZ, E.R. et al. Activation of carbon dioxide by bicyclic amidines. J. Org. Chem. Washington, v. 69, p. 8005-8011, nov. 2004.

[2] PÉREZ, E.R. et al. Efficient and clean synthesis of *N*-alkyl carbamates by transcarboxylation and *O*-alkylation coupled reactions using a DBU-CO₂ zwitterionic carbamic complex in aprotic polar media. Tetrahedron Lett., England, v. 43, p. 4091-4093, mai. 2002.

[3] MCGHEE, W.; PAN, Y.; RILEY, D. P. Highly selective generation of urethanes from amines, carbon-dioxide and alkyl chlorides. J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.699-700, 1994.

[4] DELSETH, R. Industrial production with phosgene. Chimia, Switzerland, v.52, 12698-12701, dez.1998.