

Este exemplar corresponde a redac-
ção final da tese defendida
por Elisabete Maria Saraiva Sanchez
e aprovado pela comissão julgadora

13/12/90

Ulf Sundqvist

**OBTENÇÃO DE NOVOS CATALISADORES PARA A
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS**

ELISABETE MARIA SARAIVA SANCHEZ

Tese de Mestrado

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Impl.
o cat.*

**OBTENÇÃO DE NOVOS CATALISADORES PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO
DE ÓLEOS VEGETAIS**

ELISABETE MARIA SARAIVA SANCHEZ *n.t.*

Tese de Mestrado

1990

BC/9101065

Orientador: Prof. Dr. ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT *t.*

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL**

Agradeço,

- As bolsas que me foram concedidas: CNPQ, CAPES e UNICAMP.
- Ao professor Ulf, meu orientador.
- Ao professor Pilli, pela valiosa ajuda.
- Ao professor Yoshitaka, pelo gratificante trabalho na Monitoria.
- A todos funcionários do I.Q., que me prestaram serviços.
- Ao Laurindo, o amigo de sempre.
- Aos colegas de laboratório, principalmente os que colaboraram com este trabalho.

ÍNDICE

Resumo.....	1
Summary.....	2
Símbolos e Abreviações.....	3
1. INTRODUÇÃO.....	4
1.1. Transesterificação.....	8
1.2. Esponjas de prótons.....	11
1.2.1. Esponjas de prótons com estrutura do naftaleno.....	12
1.2.2. Esponjas de prótons com estrutura do fluoreno.....	18
1.2.3. Esponjas de prótons com outras estruturas.....	20
2. OBJETIVOS.....	27
3. EXPERIMENTAL.....	28
3.1. Informações gerais.....	28
3.2. Preparação do 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (6).....	29
3.3. Preparação do ácido 9-oxo-4-fluorenilcarboxílico (17).....	30
3.4. Preparação do ácido 4-fluorenilcarboxílico (18).....	31
3.5. Nitração do ácido 4-fluorenilcarboxílico (18).....	32
3.5.1. Separação do ácido 7-nitro-4-fluorenil carboxílico (19).....	32
3.5.2. Separação do ácido 5-nitro-4-fluorenilcarboxílico (20).....	33
3.6. Preparação do 4-amino-7-nitro-fluoreno (21).....	34
3.7. Preparação do 4-amino-5-nitro-fluoreno (22).....	35
3.8. Preparação do 4,5-diamino-fluoreno (10).....	36
3.9. Preparação do 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno (11).....	37
3.10. Testes catalíticos.....	38

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1. Sistema Naftaleno.....	40
4.2. Sistema Fluoreno.....	42
4.3. Espectros de massas das esponjas de prótons.....	48
4.4. Testes catalíticos.....	50
5. CONCLUSÃO.....	54
6. BIBLIOGRAFIA.....	55
7. ESPECTROS.....	60

FIGURAS

1. Preços do óleo de soja e do óleo diesel.....	7
2. Viscosidades do óleo de soja, dos ésteres do óleo de soja, e do óleo diesel.....	9
3. Representações da molécula do 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno.....	16
4. Representação da molécula do 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno protonada.....	17
5. Estrutura molecular do 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno protonado.....	20
6. Estrutura molecular do 4,5-bis(dimetilamino)fenantreno protonado.....	22
7. Estrutura molecular do 4,5-bis(dimetilamino)fenantreno.....	22
8. Reações feitas com o 1,8-diaminonaftaleno.....	40
9. Reações efetuadas a partir do ácido difênico.....	43
10. Esquema da redução de Wolff-Kishner.....	44
11. Esquema das rotas de fragmentação do 4,5-bis(dimetilamino)	

fenantreno.....	49
12. Mecanismo da reação de transesterificação.....	52

TABELAS

1. Basicidades de alguns 1,8-diaminonaftalenos substituídos....	13
2. Constantes de velocidade para a reação de esponjas de prótons com o íon hidróxi.....	14
3. Basicidades, distâncias, ângulos N...H...N e monocátions de algumas esponjas de prótons.....	25

ESPECTROS

1. iv do 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (6).....	60
2. ¹ H-rmn do composto 6.....	60
3. ¹ H-rmn do composto 6 (lit).....	61
4. em do composto 6.....	61
5. iv do ácido 9-oxo-4-fluorenilcarboxílico (17).....	62
6. iv do composto 17 (lit).....	62
7. ¹ H-rmn do composto 17.....	63
8. ¹ H-rmn do ácido difênico (16).....	63
9. iv do ácido 4-fluorenilcarboxílico (18).....	64
10. iv do composto 18 (lit).....	64
11. ¹ H-rmn do composto 18.....	65
12. ¹ H-rmn do composto 18 (lit).....	65
13. iv do ácido 7-nitro-4-fluorenilcarboxílico (19).....	66
14. ¹ H-rmn do composto 19.....	66

15. em do composto 19.....	67
16. iv do ácido 5-nitro-4-fluorenilcarboxílico (20).....	67
17. ¹ H-rmn do composto 20.....	68
18. em do composto 20.....	68
19. iv do 4-amino-7-nitro-fluoreno (21).....	69
20. ¹ H-rmn do composto 21.....	69
21. em do composto 21.....	70
22. iv do 4-amino-5-nitro-fluoreno (22).....	70
23. ¹ H-rmn do composto 22.....	71
24. ¹ H-rmn do composto 22 com D ₂ O.....	71
25. em do composto 22.....	72
26. iv do 4,5-diamino-fluoreno (10).....	72
27. ¹ H-rmn do composto 10.....	73
28. em do composto 10.....	73
29. iv do 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno (11).....	74
30. ¹ H-rmn do composto 11.....	74
31. ¹³ C-rmn do composto 11.....	75
32. ¹³ C-rmn do composto 11.....	75
33. em do composto 11.....	76
34. ¹ H-rmn do óleo de soja refinado.....	76
35. ¹ H-rmn do éster metílico do óleo de soja.....	77
36. ¹ H-rmn do produto do teste de catálise com o composto 11...	77

OBTENÇÃO DE NOVOS CATALISADORES PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Autora: ELISABETE MARIA SARAIVA SANCHEZ

Orientador: ULF F. SCHUCHARDT

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13081 - Campinas - S.P.

RESUMO

Os óleos vegetais têm sido considerados candidatos potenciais a substituir o óleo diesel. Estudos mostram que ésteres metílicos obtidos a partir desses óleos são os compostos que mais semelhanças apresentam em relação ao óleo diesel, requerendo mínimas modificações nos motores. Ésteres metílicos podem ser facilmente obtidos pela transesterificação de óleos vegetais em presença de catalisadores fortemente básicos, como as guanidinas.

Esponjas de prótons são possíveis catalisadores para essa reação porque apresentam elevado pK_a. Dois compostos pertencentes a essa classe foram preparados e testados como catalisadores. O 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno foi obtido por metilação do 1,8-diaminonaftaleno, com 89% de rendimento. Para a preparação do 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno fez-se necessária a reelaboração de sua síntese a partir do ácido difênico, em etapas que envolveram ciclização, redução de Wolff-Kishner, nitração, rearranjo de Schmidt, hidrogenação catalítica e metilação. O rendimento total de todas essas etapas foi da ordem de 2,4%. Esse baixo rendimento se deve ao fato da reação de nitração produzir dois isômeros, sendo que o isômero necessário à continuação da síntese foi obtido em menor quantidade. Outra etapa que causou um abaixamento no rendimento foi o rearranjo de Schmidt, devido a necessidade de purificação em coluna cromatográfica.

Os testes catalíticos foram realizados nas mesmas condições utilizadas com a N,N,N',N'-tetrametilguanidina, de comprovada eficiência na transesterificação de óleo de soja com metanol. Verificou-se que os dois compostos testados não catalisam essa reação, o que é explicado pela inércia cinética dessas esponjas de prótons.

PREPARATION OF NEW CATALYSTS FOR THE TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS

Author: ELISABETE MARIA SARAIVA SANCHEZ

Supervisor: ULF F. SCHUCHARDT

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13081 - Campinas - S.P. - Brazil

SUMMARY

Vegetable oils are potential candidates to substitute diesel fuel. Studies have shown that the methyl esters obtained from these oils behave very similar to diesel fuel, allowing their use in diesel engines with minimal adjustments. Methyl esters can be easily prepared by transesterification of vegetable oils in the presence of strongly basic catalysts, such as guanidines.

Proton sponges are possible catalysts for this reaction as they have a high pK_a value. Two compounds of this class were prepared and tested as catalysts. 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene was obtained by methylation of 1,8-diaminonaphthalene in 89% yield. The preparation of 4,5-bis(dimethylamino)fluorene required the reevaluation of its synthesis, starting from diphenic acid and using cyclization, Wolff-Kishner reduction, nitration, Schmidt rearrangement, catalytic hydrogenation and methylation. The overall yield was only 2.4%, due to the nitration which produces two isomers, whose separation is difficult. Furthermore, the desired isomer is only formed in small yield and its Schmidt rearrangement further decreases the quantity of product obtained, as it needs to be purified by column chromatography.

The catalytic tests were performed under the same conditions used for N,N,N',N' -tetramethylguanidine, which was shown to be very effective in the transesterification of soybean oil with methanol. It was shown that the two proton sponges obtained do not catalyze this reaction, which we believe is due to the fact that they are kinetically inert.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

^{13}C -rmn - espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13

em - espectro de massas

et - etila

^1H -rmn - espectro de ressonância magnética nuclear de prótons

HOAc - ácido acético

iv - espectro na região do infravermelho

m - multiplete no espectro de ^1H -rmn

me - metila

m/e - razão massa/carga

p.a. - grau analítico

pf - ponto de fusão

ppm - partes por milhão

s - singlete no espectro de ^1H -rmn

thf - tetrahidrofurano

ν - estiramento no espectro de iv

δ - deformação no espectro de iv e deslocamento químico no espectro de ^1H -rmn

1. INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais têm demonstrado um potencial favorável na obtenção de um combustível alternativo para os motores diesel.¹ O uso de óleo vegetal como combustível não é um conceito novo. A primeira referência do seu emprego data de 1911, quando o próprio Rudolf Diesel enalteceu a utilização do óleo de amendoim em seu motor. É dele a seguinte previsão: *O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar. Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso predizer com inteira convicção que esse modo de emprego do motor diesel pode, num dado tempo, adquirir uma grande importância.*² Porém, o desenvolvimento do motor diesel tem sido baseado na disponibilidade dos combustíveis derivados de petróleo, os quais por sua vez, têm satisfeito as necessidades dos motores atuais. Entretanto, durante períodos de escassez de petróleo, a utilização de óleo vegetal como combustível tem sido revista.

A crise do petróleo de 1973 assinalou o início de um novo período de interesse no uso de óleo vegetal como combustível. Muitas pesquisas têm sido realizadas nessa área, no Brasil, África do Sul, Austrália e Estados Unidos.³ Essas pesquisas mostram que existe realmente um potencial muito grande para o uso de óleos vegetais como combustíveis. Porém existem também problemas que restringem o seu uso.⁴

O maior obstáculo para a injeção direta do óleo vegetal em motores diesel é que sua viscosidade é cerca de dez vezes maior

que a do óleo diesel,⁵ o que atrapalha a partida do motor a frio. Também a presença de gomas naturais (fosfatídeos) e outros resíduos causam o entupimento de filtros, linhas e injetores.⁴ A queima incompleta leva ainda à formação de acroleína que é cancerígena e produz um cheiro desagradável.⁶ Finalmente, o baixo índice de cetanos de alguns óleos impedem sua utilização em substituição ao óleo diesel.⁴

O craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais produz hidrocarbonetos semelhantes aos do óleo diesel, porém esse processo é caro e tem um rendimento máximo de 70%.⁷ Por isso, entre os vários caminhos sugeridos e pesquisados para solucionar os problemas, como o da viscosidade, o melhor nos parece a transformação dos óleos em ésteres etílicos ou metílicos. Esta reação, conhecida como transesterificação ou alcoólise, é estudada há bastante tempo e consiste basicamente na transformação de óleo e álcool em ésteres e glicerina.⁸ A reação pode ser catalisada por ácidos ou bases, mas os catalisadores básicos são mais eficientes em relação à velocidade, ao rendimento e por reagir a uma temperatura relativamente baixa.⁹ Estudos recentes mostram que ésteres metílicos produzidos a partir de óleos utilizados em fritura (obtidos de residências e restaurantes), metanol e hidróxido de potássio, apresentam uma boa eficiência quando comparados ao diesel norte-americano.^{10,11} A Volkswagen do Brasil tem empreendido pesquisas nessa área, já há algum tempo. Nos testes são utilizados óleos vegetais misturados ao óleo diesel, óleo transesterificado puro, misturas de óleo transesterificado e óleo diesel e misturas de óleo transesterificado e álcool. Os

resultados são promissores em relação à utilização de ésteres metílicos puros, pois as adaptações necessárias nos motores são mínimas.¹

No aspecto econômico é interessante ressaltar um estudo feito nos Estados Unidos, no qual são comparados os preços do óleo de soja e do óleo diesel, e se destaca uma projeção para 1990 (figura 1).⁴ O gráfico se inicia com dados dos preços do óleo diesel, que flutuam muito pouco até 1973, e então continuam crescendo em duas etapas. Em 1980 e 1981 os preços foram os maiores da história, porém nos anos seguintes houve um substancial declínio, para em 1984 sofrer novamente um aumento considerável. Já para o óleo de soja são mostrados dois períodos distintos: 1950-72 e 1973-83. O primeiro período é caracterizado por um declínio rápido e equilibrado nos preços, alcançando o menor preço em 1968. No período 1973-75, o mercado mundial de sementes oleaginosas esteve em alta, mas a partir de 1983 a tendência dos preços foi de baixar. Levando-se em conta um período de trinta e quatro anos, fez-se a previsão para 1990 dos preços do óleo tendendo a se aproximar dos preços do diesel.⁴

Hoje, se não fossem os problemas políticos que envolvem os países do Golfo Pérsico, essa projeção não teria sentido, pois a partir de 1973 foram descobertas mais reservas de petróleo, que estão sendo exploradas. O Brasil, por exemplo, conseguiu uma autonomia de cerca de 55% do petróleo que necessita.

As estatísticas indicam uma evolução na produção de oleaginosas no Brasil a partir de 1974.¹² Estudos baseados nas características físico-químicas dos diversos óleos brasileiros,

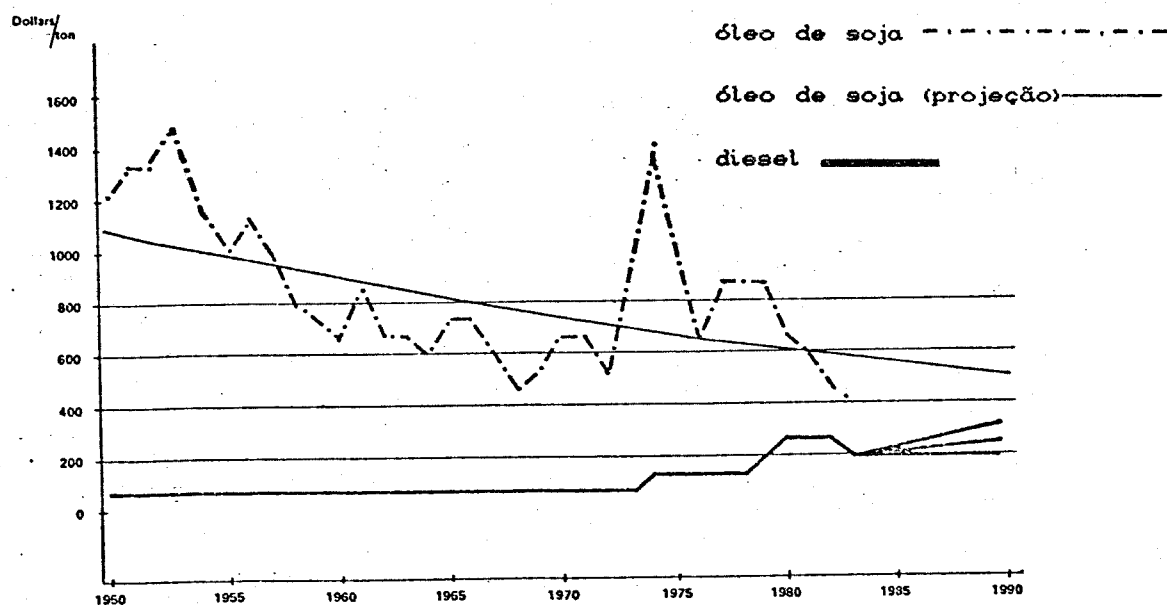


Figura.1 - Preços do óleo de soja e do óleo diesel⁴

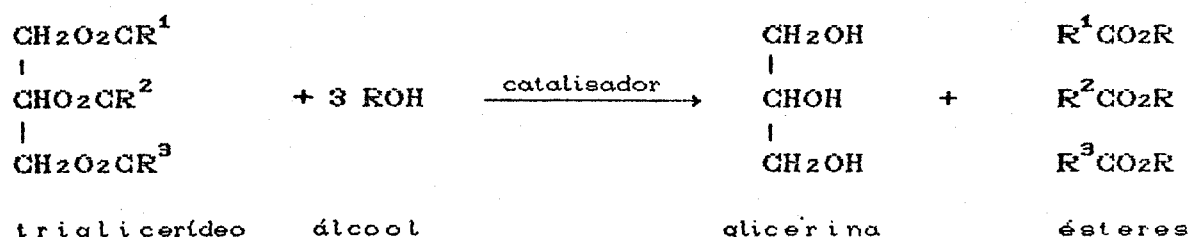
considerando-se aqueles que se situam mais próximos do óleo diesel (compostos de hidrocarbonetos na faixa C₅-C₁₆ com baixo grau de insaturação), mostram que os óleos mais adequados ao uso em motores diesel seriam: babaçu, macaúba, dendê e amendoim.¹² Porém, com exceção do dendê, que tem uma produção significativa no Pará¹³, e do amendoim (mesmo este não é produzido em quantidades que justifiquem o seu estudo para esse fim), esses óleos não são disponíveis nas quantidades necessárias.¹² Nesse contexto, o óleo de soja se apresenta como o mais expressivo, pois figura entre os óleos de menor preço no mercado internacional. A produtividade brasileira de grãos é bem próxima da dos Estados Unidos, o maior produtor mundial.¹² Além disso, o farelo de soja contém um alto teor de proteínas (44-45%) e, portanto, seus preços são favoráveis no mercado internacional.¹²

Mas, apesar do óleo de soja ser o único disponível em volume

para justificar o seu uso como combustível, a produção de ésteres para fins energéticos com preços compatíveis com os dos derivados de petróleo ainda é inviável.¹² Portanto, nas condições atuais, o uso de ésteres de óleo de soja só poderá ser considerado em condições de emergência, o que não exclui a necessidade de um avanço em pesquisas nessa área, na tentativa de um melhor desempenho na sua produção.

1.1. Transesterificação

Os óleos vegetais brutos são basicamente constituídos de triglicerídeos, mas contêm também ácidos graxos livres, fosfatídeos, vitaminas e esteróis,¹⁴ que precisam ser eliminados antes da transesterificação. A transesterificação pode ser esquematizada pela seguinte reação:⁹



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}, \text{C}_n\text{H}_{2n-1}, \text{C}_n\text{H}_{2n-3}; n = 8-22$

O peso molecular de uma molécula típica de éster é geralmente 1/3 do de uma molécula de óleo de soja, e portanto, tem uma viscosidade muito menor. Na figura 2 é mostrado um gráfico que compara a viscosidade do óleo de soja e de seus ésteres etílicos e metílicos com a do óleo diesel, onde nota-se uma significativa

redução da viscosidade do óleo transesterificado.¹⁵

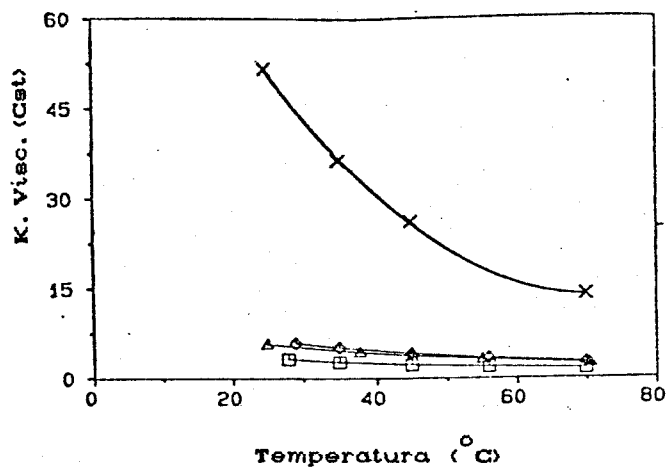
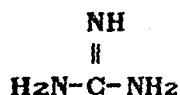


Figura.2 - Viscosidades do óleo de soja, dos ésteres do óleo de soja e do óleo diesel, em centistokes em função da temperatura, (◻ diesel, ◊ éster etílico, Δ éster metílico, X óleo de soja)¹⁵

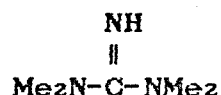
Os catalisadores mais utilizados para a reação de transesterificação a nível de produção industrial, são os hidróxidos e carbonatos de metais alcalinos, que necessitam de óleos refinados com baixo índice de acidez.¹⁶ Entretanto, a presença de água nos álcoois utilizados na reação, provoca a hidrólise parcial dos óleos e, conseqüentemente, a formação de sabões e emulsões, principalmente no caso do etanol, que possui cerca de oito vezes mais água que o metanol.¹⁶ Apesar do Brasil ser um grande produtor de etanol, o processo para eliminação de água em larga escala é caro e pouco viável, dificultando assim a produção de ésteres etílicos através da transesterificação de óleos vegetais.⁸ A presença de sabão nos ésteres tem sido um

problema adicional, pois acarreta o desgaste do motor.¹⁷

Para evitar esse problema, podem ser utilizadas como catalisadores da reação de transesterificação as guanidinas, que são uma família de bases orgânicas de elevado pK_a (13,6 a 13,9).¹⁸ A guanidina livre (1) e a N,N,N',N'-tetrametilguanidina (2) produzem ésteres metílicos e etílicos com alto rendimento, sem os inconvenientes dos hidróxidos e carbonatos metálicos, pois não formam sabão ou emulsão no processo de transesterificação.^{6, 18, 20, 21} Da mesma forma, outros membros da família das guanidinas são considerados candidatos potenciais a catalisadores da reação de transesterificação.¹⁸



1



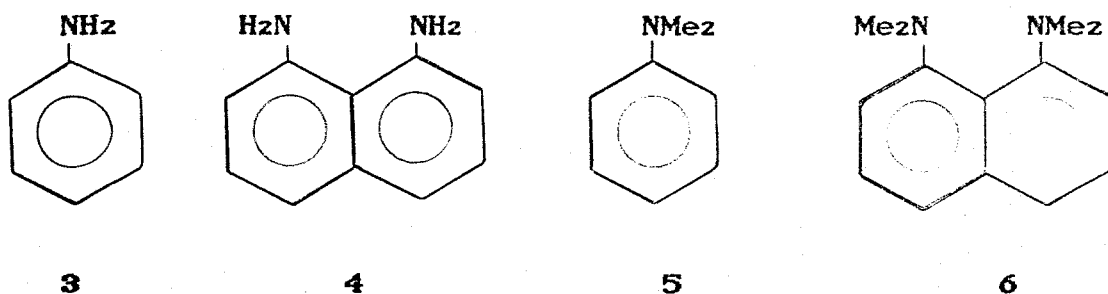
2

Uma vantagem adicional das guanidinas é que elas podem ser ancoradas em polímeros orgânicos, o que pode viabilizar um processo contínuo de produção de ésteres.¹⁹ Porém, observa-se em testes de reciclagem da guanidina ancorada em poli(estireno/divinilbenzeno) e em celulose, que ela é desativada. Essa desativação não é causada pela lixiviação do catalisador, mas por protonação da guanidina. Estudos estão sendo realizados para evitar a desativação do catalisador, e assim permitir um maior número de reciclagens.¹⁹ Paralelamente estão sendo realizados testes do processo contínuo em uma planta mini-piloto.⁶

1.2. Esponjas de prótons

A alta basicidade das guanidinas, aliada à sua comprovada eficiência e vantagens que apresenta em relação aos catalisadores convencionais, na catálise da reação de transesterificação,^{6,16,18} nos levou a testar, para essa finalidade, o comportamento dos compostos diamínicos de alta basicidade conhecidos como esponjas de prótons (*proton sponge*).²²

O interesse por esses compostos teve início quando se descobriu que um composto orgânico relativamente simples apresentava uma basicidade não comum. Enquanto que a anilina (3) e o 1,8-diaminonaftaleno (4) apresentam basicidades similares, típicas de aminas aromáticas ($pK_a = 4,6$), o 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (6) apresenta um $pK_a = 12,1$, que é muito maior que o da N,N-dimetilanilina (5, $pK_a = 5,1$).²³



Investigações detalhadas têm sido realizadas por vários grupos de pesquisa, entre eles Alder,^{23,25,26} Hibbert^{27,28,29,30,31,32} e Staab,^{33,34,35,36} para determinar o motivo da alta basicidade de 6. Alder e Hibbert limitaram-se essencialmente aos compostos pertencentes à classe dos naftalenos

peri-substituídos. Staab e Saupe²⁴ têm, durante os últimos cinco anos, sintetizado esponjas de prótons com as mais variadas estruturas aromáticas. Eles realizaram determinações estruturais e de basicidade, mostrando que a basicidade incomum também é observada para outras diaminas aromáticas com átomos de nitrogênio próximos. Daí a necessidade de se estudar tal efeito em função da distância e orientação espacial entre os centros básicos.

A suposição de que a alta basicidade de **6** e seus análogos é determinada principalmente pela formação de uma ponte de hidrogênio N...H...N, motivou uma pesquisa bastante extensa sobre esse assunto.²³

1.2.1. Esponjas de prótons com estrutura do naftaleno

A N-alquilação de **4** produz um sensível aumento de basicidade (tabela 1). A maneira pela qual a basicidade aumenta com a introdução de grupos alquila indica que o efeito estérico desempenha um papel muito importante.

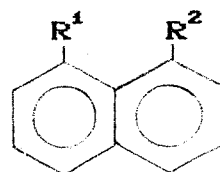
Esse aumento é atribuído a dois fatores que se complementam. Primeiramente os grupos dialquilamino são forçados a um arranjo no qual a repulsão entre os pares de elétrons do nitrogênio tem um efeito desestabilizante nas bases livres. Outro fator é que a protonação produz um monocátion com uma ponte de hidrogênio bastante estável, formada devido à pequena distância N-N, que elimina a repulsão entre os elétrons do nitrogênio, causando uma considerável estabilidade na molécula.²⁴

A estabilidade do monocátion é responsável pelo fato das

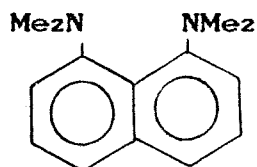
esponjas de prótons sofrerem apenas monoprotonação, mesmo na presença de um excesso de ácidos fortes, como o ácido perclórico e o ácido tetrafluorobórico.²⁵ Sob as mesmas condições, compostos do

Tabela.1 - Basicidade de alguns 1,8-diaminonaftalenos substituídos^{24,27}

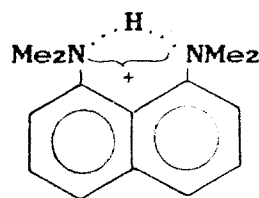
	R ¹	R ²	pK _a
4	NH ₂	NH ₂	4,61
7	NHMe	NHMe	5,61
8	NMe ₂	NHMe	6,43
6	NMe ₂	NMe ₂	12,1
9	NEt ₂	NEt ₂	12,7



tipo de 4 são duplamente protonados, e a diferença de basicidade entre a primeira e a segunda protonação permanece entre uma e cinco unidades de pK_a, dependendo da estrutura. Para esponjas de prótons do tipo 6, essa diferença foi estimada em pelo menos vinte unidades de pK_a.²⁶



6

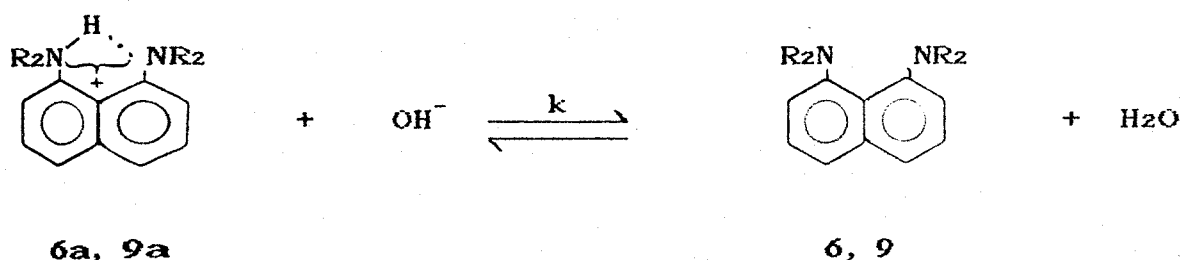


6a

A alta basicidade das esponjas de prótons foi avaliada

através de um estudo de transferência de prótons, onde foram consideradas as velocidades de remoção do próton da ponte de hidrogênio por uma base externa. A velocidade de transferência de prótons encontrada para essas esponjas é extremamente baixa e diminui do 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (6) para o 1,8-bis(diethylamino)naftaleno (9), com o aumento da basicidade. Enquanto a desprotonação de íons amônio por íons hidróxi é geralmente da ordem de $k = 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, controlada por difusão,³⁷ as constantes de velocidade para a transferência de prótons das esponjas de prótons são muito menores. Na tabela 2 são apresentadas as constantes de desprotonação de 6a e 9a pelo íon hidróxido.

Tabela.2 - Constantes de velocidade para a reação de esponjas de prótons com o íon hidróxido³²



	R	solvente (v/v)	$k \text{ (l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
6a	Me	água	$1,9 \pm 0,4 \times 10^5$
6a	Me	30% dimetilsulfóxido/água	$6,1 \pm 0,5 \times 10^5$
9a	Et	30% dimetilsulfóxido/água	$1,6 \pm 0,2 \times 10^4$

As principais razões para as baixas velocidades de transferência de prótons são atribuídas à proteção das pontes de hidrogênio intramoleculares pelos grupos alquila. Quanto ao mecanismo de desprotonação, é difícil decidir se este ocorre em uma etapa apenas, através de um ataque direto da base externa ao próton da ponte, ou se há primeiramente uma quebra na ponte, seguida da desprotonação da forma aberta. A tendência é a de se admitir o mecanismo de duas etapas.^{32,38}

A alta basicidade de compostos como **6**, combinada com sua inércia cinética, foi que levou ao termo "esponjas de prótons", pois seu comportamento foi comparado ao de uma esponja em relação à água: esponjas não procuram água, elas meramente "chupam" a água quando esta lhes é fornecida.²⁵

Por causa da suprema importância dos efeitos estéricos nas propriedades das esponjas de prótons, informações exatas das estruturas moleculares da base livre e do sal monoprotonado se fazem necessárias. Na série do naftaleno foram realizadas determinações das estruturas de **6** e **6a**. Representações dessas moléculas são mostradas nas figuras 3³⁹ e 4.⁴¹ A estrutura de **6**³⁹ torna claro que o efeito estérico induzido pelos dois grupos dimetilamino em posição *peri*, leva a um significativo desvio do esqueleto do naftaleno da planaridade. A ligação central C₉-C₁₀ é torcida até que os grupos dimetilamino estejam em lados diferentes do plano do anel do naftaleno. Os átomos de nitrogênio se situam 40 pm abaixo e acima desse plano. O ângulo C₁-C₉-C₈ é de 125,8°, o que aumenta a distância C₁...C₈ para 256 pm (naftaleno = 245 pm). Isto resulta num aumento na distância entre os grupos

dimetilamino, tornando a distância N...N igual a 279 pm, que é muito maior que a distância teórica de 245 pm para um sistema planar com ligações C-N paralelas.²⁴

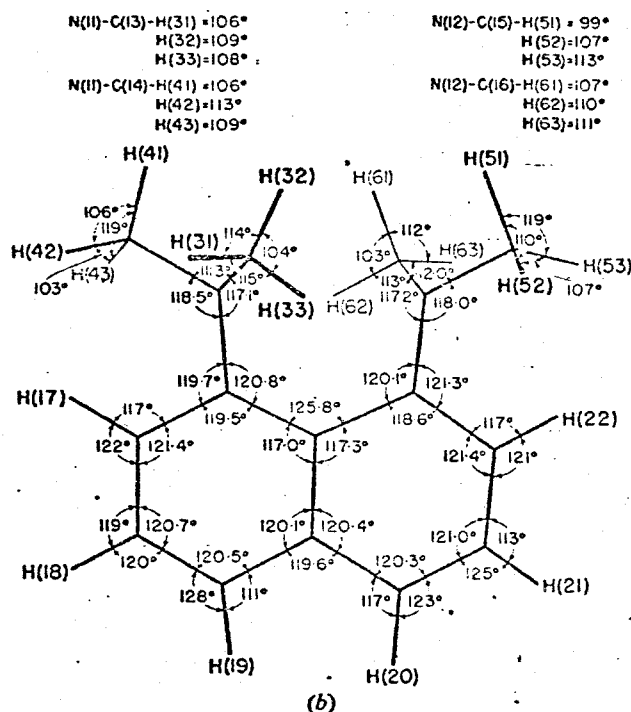
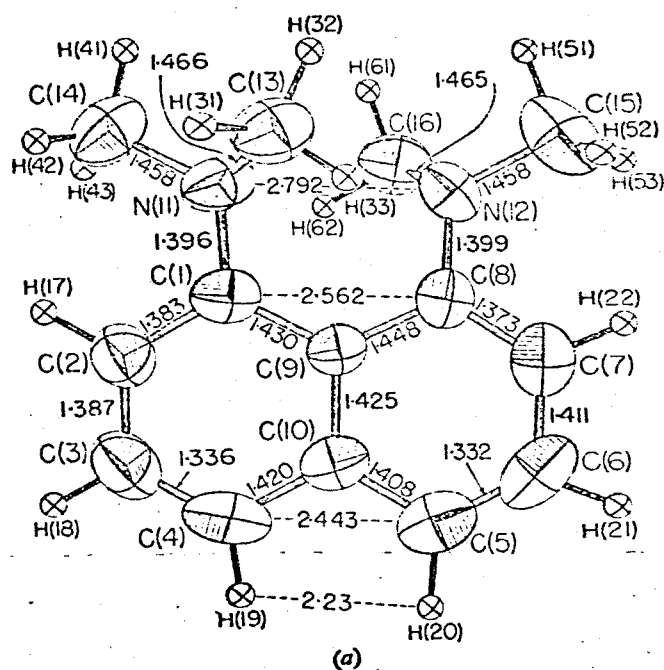


Figura.3. (a) Representação da molécula de 6, que inclui distâncias C-C e C-N ($\bar{A}$)³⁹
(b) Representação da molécula com os ângulos entre as ligações³⁹

O alívio da tensão estérica que ocorre na protonação de 6 é evidenciado pela estrutura do cátion monoprotonado 6a. Embora resultados de determinações dessa estrutura, uma para os ânions de tris(hexafluoracetilacetato) de cobre (II) e de magnésio⁴⁰ e outra para um brometo dihidratado⁴¹, sejam conflitantes até certo ponto, as duas estruturas estão de acordo em um fato: o desvio do

sistema naftaleno da planaridade é muito menor em 6a que em 6. A distância N...N em 6a (260 pm e 265 pm⁴⁰ ou 255,4 pm⁴¹) é consideravelmente menor que em 6. Por causa da formação da ponte de hidrogênio intramolecular e da conseqüente eliminação da repulsão entre os pares de elétrons, os grupos dimetilamino se direcionam. Porém, a ponte não é uma linha reta por causa do arranjo espacial da molécula. Os ângulos N...H...N determinados são 141°⁴⁰ e 153°.⁴¹ Os átomos de 6a são simétricos em relação à ponte de hidrogênio, considerado certo limite de erro, porém a análise de raios X não permite decidir se a ponte é simétrica. As considerações a esse respeito ainda são conflitantes.^{42,43,44}

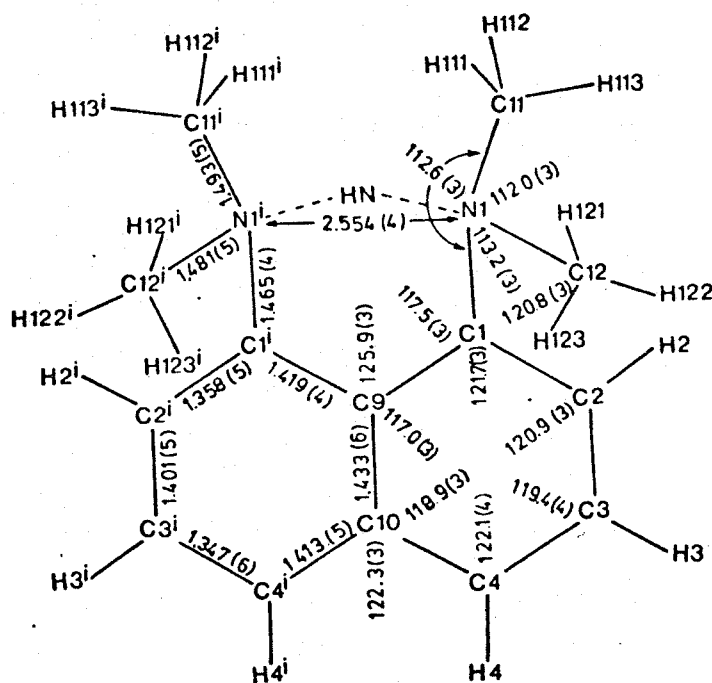


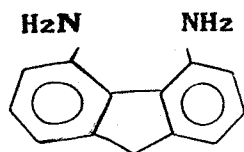
Figura.4. Representação da molécula 6a (ângulos e distâncias)⁴¹

1.2.2. Esponjas de prótons com estrutura do fluoreno

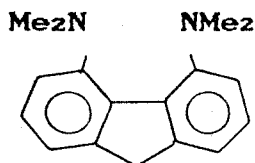
Após a descoberta da basicidade incomum de **6**, a procura por novas esponjas de prótons foi limitada, por um considerável tempo, a modificações do sistema 1,8-diaminonaftaleno pela introdução de vários substituintes nos átomos de nitrogênio e no anel aromático.³¹ Isso é de certa forma surpreendente, visto que os dois efeitos responsáveis pelas propriedades das esponjas de prótons não possam funcionar de uma maneira ótima nesses sistemas. A interação repulsiva entre os pares de elétrons dos átomos de nitrogênio, que desestabiliza as bases livres, seria menor para grupos amino em posições *peri* do naftaleno do que em sistemas nos quais esses pares de elétrons são mais fortemente direcionados ao longo da linha de junção dos átomos de nitrogênio. Em segundo lugar, verificou-se pela estrutura de raios X de **6a**,^{40,41} que a formação de pontes de hidrogênio N...H...N com geometria linear não é possível para esponjas de prótons deste tipo.²⁴

A consideração de simples modelos moleculares mostra que esses dois fatores seriam mais favoráveis no caso do fluoreno. O fluoreno, com grupos dialquilamino nas posições 4 e 5, apresentaria uma distância teórica N...N menor (231 pm) para uma estrutura planar, se comparada com o sistema naftaleno (245 pm), e ao contrário do naftaleno esperava-se que a ponte de hidrogênio fosse quase linear na monoprotonação.³³

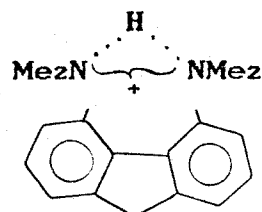
Com base nessas considerações foi sintetizado³³ o 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno (**11**) a partir do 4,5-diaminofluoreno (**10**).



10



11



11a

O novo composto, 11, exibe um comportamento típico de esponja de prótons, não podendo ser duplamente protonado, formando apenas 11a com excesso de ácido perclórico.

A maior basicidade de 11 em relação a 6 foi mostrada por simples experimentos de desprotonação. Para o perclorato de 6a, adicionado a uma solução de 11 em dimetilsulfóxido deuterado na razão molar 1:1, a integração dos sinais de Me₂N no espectro de ¹H-rmn comprovou que 6a sofreu desprotonação completa.³⁵ O valor de pK_a de 11 foi determinado com base em medidas espectroscópicas (12,8 ± 0,1),³⁵ comparado com 12,1 ± 0,1 obtido para 6 em condições análogas.^{31,35}

A análise da estrutura de raios X do perclorato de 11a mostra que a molécula apresenta simetria C₂, com o eixo C₂ passando através de C₉ e do centro da ligação C-C do anel de cinco membros (figura 5). Os átomos C₄ e C_{4i} (= C₅) são deslocados 10 pm em direção oposta e fora do plano formado pelos outros carbonos do esqueleto do fluoreno, por causa das interações estéricas entre os dois grupos dimetilamino. Os átomos de nitrogênio se situam 23 pm acima e abaixo desse plano.³⁹

Os desvios da planaridade resultantes do efeito estérico em 11a são similares aos de 6a. Porém, em contraste com 6a, 11a

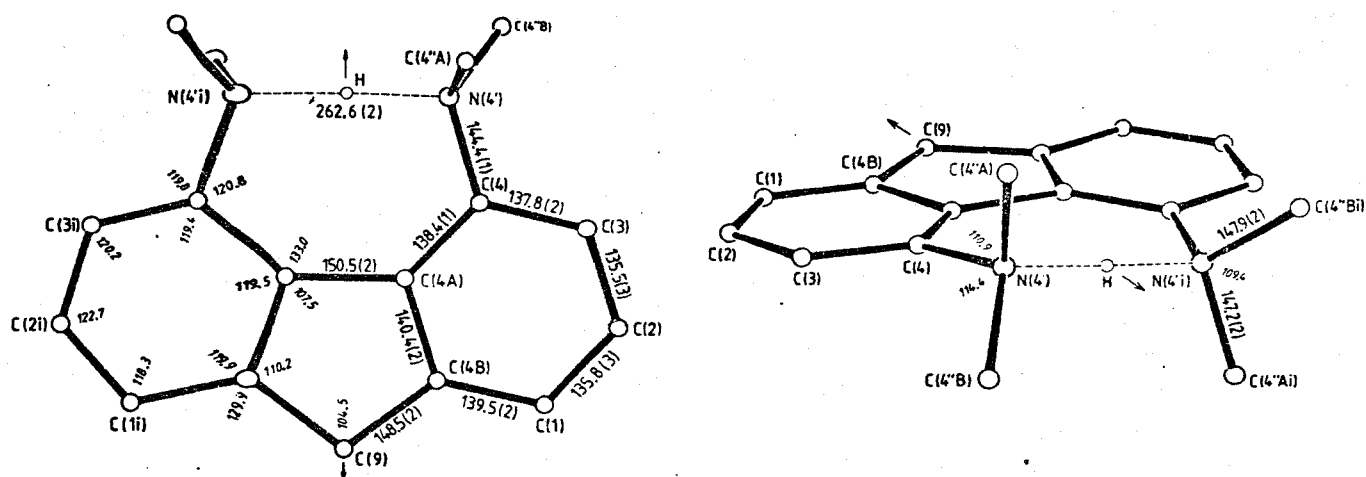


Figura.5 - Estrutura molecular de 11a³³

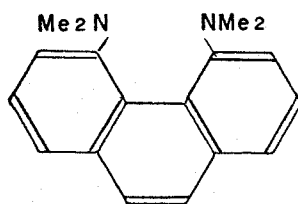
apresenta uma ponte de hidrogênio N...H...N próxima da linearidade (ângulo 178°). A distância N...N também é menor (262,6 pm) que em 6a.²⁴ Mas não existem ainda dados conclusivos quanto à simetria da ponte de hidrogênio em 11a.

1.2.3. Esponjas de prótons com outras estruturas

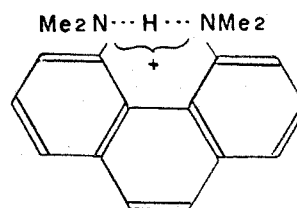
Como já foi mencionado anteriormente, Staab e Saupe²⁴ têm sintetizado esponjas de prótons com as mais variadas estruturas aromáticas. Depois do sistema fluoreno eles partiram para a síntese de compostos com a estrutura do fenantreno, em consideração a modelos teóricos, da mesma maneira como haviam procedido no caso do fluoreno.

Foi sintetizado o 4,5-bis(dimetilamino)fenantreno (12), cuja obtenção foi extremamente difícil²⁴ por causa do efeito estérico e só foi concluída após várias tentativas.⁴⁵ Como se esperava, 12 formou apenas o derivado monoprotonado (12a), mesmo na presença de

um excesso de ácido.



12



12a

Enquanto que desvios da planaridade do esqueleto aromático não são muito marcantes nos casos de 6a e 11a, há um considerável aumento da tensão estérica em 12a, levando a uma drástica deformação no sistema aromático (figura 6).

A distância N...N de 12a (254,4 pm) é significativamente menor que a de 11a (262,5 pm), e consiste numa das menores distâncias para ponte de hidrogênio linear já encontradas. Por causa da forte ponte de hidrogênio formada em 12a e da forte desestabilização causada pelos elétrons livres do nitrogênio em 12, supunha-se que este apresentaria a maior basicidade em relação aos outros sistemas estudados, porém o valor encontrado foi menor (11: $pK_a = 12,8$; 12: $pK_a = 11,5 \pm 0,1$).³⁵ Esse fato pode ser explicado pela análise da estrutura de raios X de 12 (figura 7), concluindo-se que, por causa da distorção apresentada na molécula 12a, a monoprotonação de 12 não causa alívio na tensão estérica do sistema como um todo, apesar da distância N...N ser encurtada.

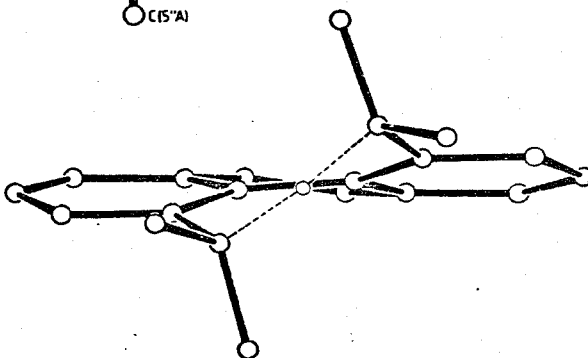
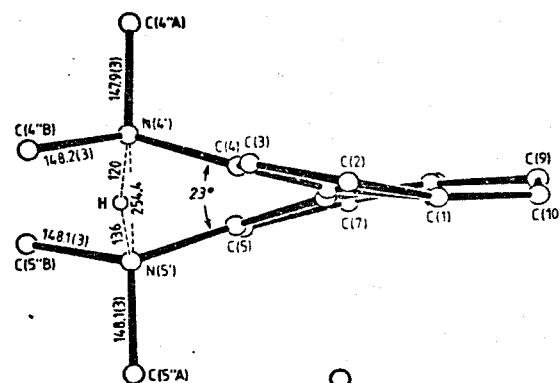
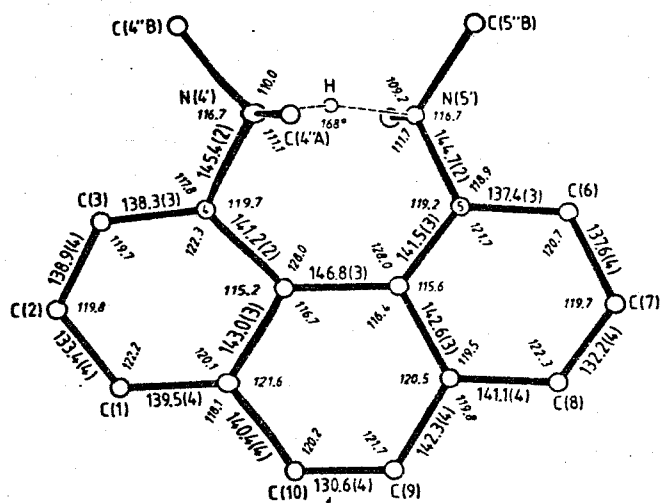


Figura.6 - Estrutura molecular de 12a³⁵

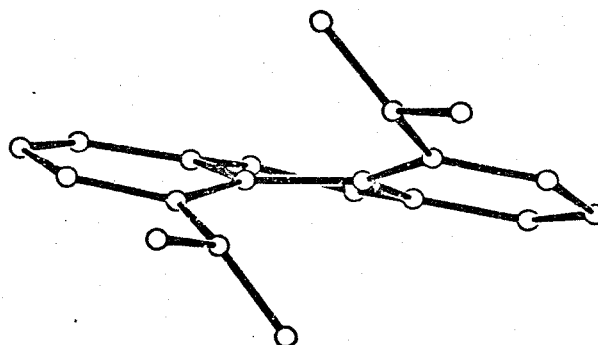
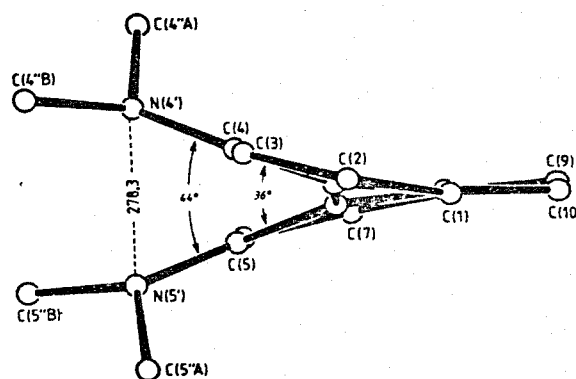
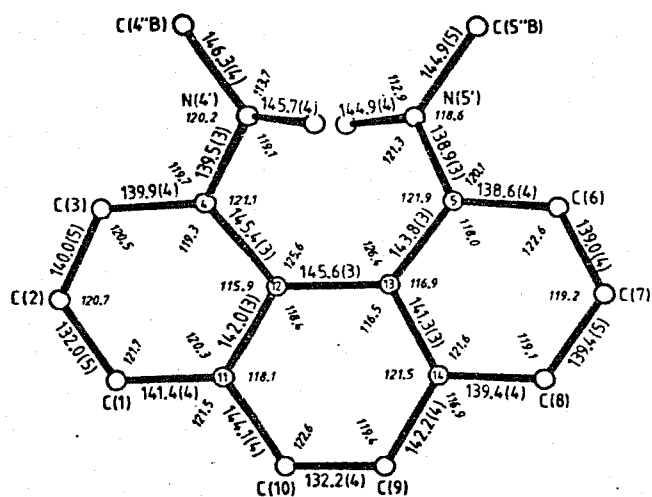
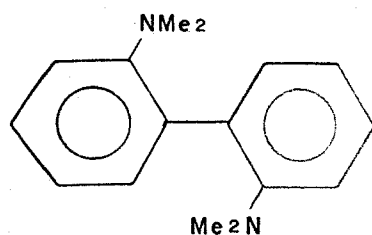


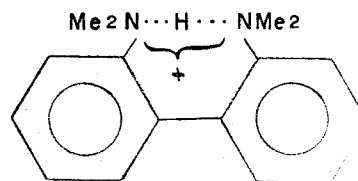
Figura.7 - Estrutura molecular de 12²⁴

Várias hipóteses surgiram para explicar coerentemente as variações de basicidade apresentadas pelas séries de compostos do tipo 6, 11, 12, e conseqüentemente, outros sistemas foram estudados.

Compostos do tipo de 2,2'-bis(dimetilamino)bifenil (13) foram sintetizados para estudar a influência da tensão estérica entre os grupos dimetilamino nas esponjas de prótons.²⁴



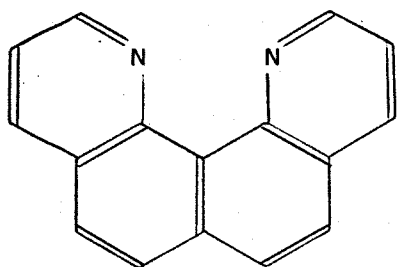
13



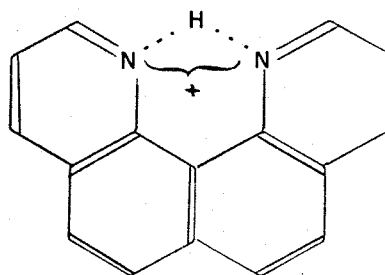
13a

Em 13 a interação estérica entre os dois substituintes *orto* é evitada pela rotação de um dos anéis aromáticos, através da ligação C-C central. Por outro lado, esses substituintes são arranjados de tal maneira que ficam no mesmo lado quando a molécula é protonada (13a), dando origem a uma ponte de hidrogênio do mesmo tipo das encontradas nas esponjas de prótons. Enquanto a distância N...N é igual a 473,8 pm em 13, a de 13a é bastante diminuída (265,0 pm) e o ângulo é de 175°. O pKa encontrado é igual a $7,9 \pm 0,1$. O aumento de basicidade, se comparado com a N,N-dimetilanilina, se deve somente à formação da ponte de hidrogênio com geometria favorável, já que não existe desestabilização na base livre por interações entre os grupos dimetilamino.²⁴

Outra hipótese levantada para explicar o comportamento das esponjas de prótons do tipo de 6, 11 e 12, foi a de que as suas altas basicidades estariam ligadas ao fato desses compostos apresentarem proteção hidrofóbica, já que a essa vizinhança são atribuídas as baixas velocidades de transferência de prótons. Nesse contexto, foi preparada a [7,8-h]quinoquinolina (14),³⁶ por não apresentar esse tipo de proteção, mas possuir dois átomos de nitrogênio arranjados de uma maneira similar à do composto 6. Da mesma forma que outras esponjas de prótons, 14 sofre apenas monoprotonação na presença de um excesso de ácido perclórico. Seu pKa foi estimado em 12,8, que é muito maior que o da quinolina (pKa = 4,91).³⁶ Portanto conclui-se que a proteção hidrofóbica da ponte de hidrogênio desempenha um papel de mínima importância na basicidade das esponjas de prótons.³⁶ Constatou-se que 14, apesar de não apresentar proteção hidrofóbica, como naftaleno, fluoreno e fenantreno, possui todas as características de esponja de prótons, porém é ativa cineticamente. Espectros de ¹H-rmn de misturas de 14 e da espécie monoprotonada (14a), mostram que existe um rápido equilíbrio de transferência de prótons entre 14 e 14a.⁴⁶ Na tabela 3 mostramos uma comparação entre esses compostos.



14

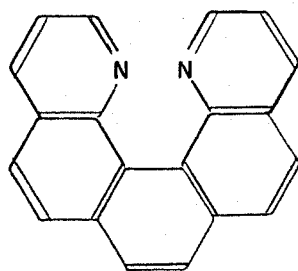


14a

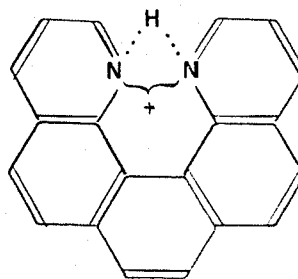
Tabela.3 - Basicidades, distâncias, ângulos N...H...N e monocátions de algumas esponjas de prótons

composto	esqueleto	pKa	cátion	N...N (pm)	NHN (°)	Lit.
6	naftaleno	12,1	6a	260 e 265	141	40
				255,4	153	41
11	fluoreno	12,8	11a	262,6	178	24
12	fenantreno	11,5	12a	254,4	168	24
13	bifenil	7,9	13a	265,0	175	24
14	[7,8]quino-quinolina	12,8	14a	272,8	125,8	46

Recentemente⁴⁷ foi sintetizada mais uma esponja de prótons cineticamente ativa, a benzof[1,2-h:4,3-h']diquinolina (15). Seu comportamento em relação à espécie monoprotionada (15a) é semelhante ao comportamento de 14 e 14a. Da mesma forma que 14 foi comparado a 6, 15 foi comparado ao composto 12. Como foi observado em 12, a forte deformação da estrutura molecular de 15 também reduz o seu pKa ($10,3 \pm 0,2$).⁴⁷ A distância N...N encontrada é igual a 270,5 pm.⁴⁷



15



15a

O fato de 14 e 15 apresentarem alta velocidade de transferência de prótons, o que não acontecia com os outros sistemas estudados, estende o conceito de esponjas de prótons a bases cineticamente ativas, e pode permitir a utilização de esponjas de prótons como bases auxiliares em síntese orgânica. Tentativas feitas anteriormente^{48,49} com o composto 6 mostraram que essa base não apresenta nenhuma utilidade em sínteses, por causa da sua inatividade cinética.²⁴

2. OBJETIVOS

Tendo em vista tanto o sucesso obtido na utilização de bases orgânicas de elevado pK_a como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais, bem como a excepcional basicidade das esponjas de prótons, nosso objetivo principal era testar o comportamento de algumas esponjas de prótons na catálise destas reações. Quando iniciamos esse projeto, apenas dois compostos desse tipo eram descritos na literatura³³: o 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (6), o protótipo das esponjas de prótons, e o 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno (11), sendo que para este último apenas considerações teóricas indicavam que ele apresentaria uma melhor performance nessa classe de compostos, o que realmente foi comprovado posteriormente.²⁴

A síntese de 11 nos pareceu um desafio, pois não havia descrição detalhada da sua preparação na literatura. Vários passos da síntese pareciam difíceis, principalmente a separação dos dois isômeros resultantes da etapa de nitração (item 3.5), que necessitavam melhores estudos. Na época não tínhamos informações a respeito da atividade cinética das esponjas de prótons, visto que as principais preocupações eram com a determinação de suas estruturas. Também não eram conhecidas ainda as esponjas de prótons cineticamente ativas, a [7,8-h]quinoquinolina (14) e a benzo [1,2-h:4,3-h']diquinolina (15).

Resolvemos então sintetizar os compostos 6 e 11 e em seguida testá-los na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, em comparação com a tetrametilguanidina (2).

3. EXPERIMENTAL

3.1. Informações gerais:

Os reagentes para os quais não são citados métodos de purificação ou obtenção são de grau p.a. e foram utilizados como fornecidos pelos fabricantes.

As reações de metilação, itens 3.2 e 3.9, foram realizadas sob atmosfera de argônio. O éter de petróleo e o tetrahidrofurano (thf), utilizados nessas reações, foram tratados com sódio/benzofenona e destilados imediatamente antes do uso.

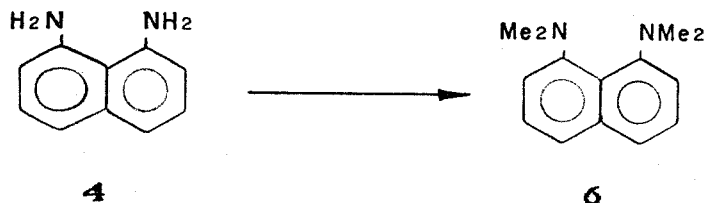
O dietilenoglicol (comercial) foi destilado. O hidreto de sódio (60% em parafina) foi lavado com éter de petróleo seco antes de sua utilização.

Para cromatografia em coluna foi utilizada alumina neutra 90 (Carlo Erba) e para cromatografia de camada delgada, alumina GF 254 tipo 60/E (Merck).

Os pontos de fusão (pf) foram obtidos em aparelho Fisher-Johns e não foram corrigidos. Os espectros de infravermelho (iv) foram obtidos nos aparelhos Perkin-Elmer 1430 e Specord M 80, e a atribuição foi feita de acordo com a referência 50. Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons (^1H -rmn) foram obtidos no aparelho Bruker AW 80, com deslocamentos químicos expressos em ppm, usando-se tetrametilsilano como padrão interno. Os espectros de ^{13}C (^{13}C -rmn) foram obtidos em aparelho Varian XL 100 com transformada de Fourier. Os espectros de massas (em) foram obtidos em aparelho Varian MAT 311 A, sendo que os

espectros apresentados são reproduções gráficas computadorizadas, cujo programa foi desenvolvido no IQ UNICAMP. Os espectros citados estão anexados conforme índice.

3.2. Preparação do 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (6)



Em um balão de duas bocas de 50 ml, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 1,45 g (9,18 mmol) de 1,8-diaminonaftaleno (4, Aldrich) em 9 ml de thf. Em seguida adicionaram-se 1,4 g (58,3 mmol) de hidreto de sódio (Aldrich) lavado com éter de petróleo. A mistura foi refluxada com agitação durante 30 min, enquanto foram adicionados 5 ml (52,8 mmol) de sulfato de dimetila (Merck-Schuchardt, p.a.). O refluxo foi mantido por mais 2 h e 30 min e depois a mistura permaneceu em repouso por 12 h, sob argônio. Após esse período, adicionou-se 1 ml de metanol para eliminar o excesso de hidreto de sódio. Adicionou-se lentamente uma solução de 2,6 g (65 mmol) de hidróxido de sódio (Reagen) em 4,5 ml de água. A mistura foi transferida para um funil de separação e agitada para homogeneização. Adicionaram-se 5 ml de éter de petróleo e separou-se a fase superior. A fase aquosa foi extraída 3 vezes com 5 ml de éter etílico. As fases orgânicas foram juntadas e secas com carbonato de potássio. O solvente foi retirado no rotavapor. Foi obtido um óleo escuro (1,75 g; 8,20 mmol) com rendimento de 89%, sensível à luz e ao oxigênio.

(lit.90%).⁵⁸

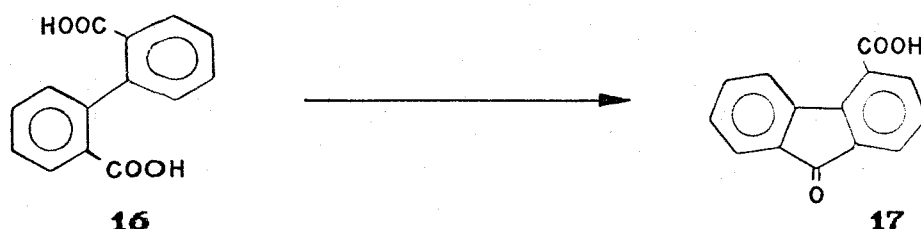
Espectro.1: iv (filme, cm^{-1}): 3050 e 3010 (ν CH), 2940 e 2860 (ν CH_3N), 2820 e 2780 (ν CH), 1575 e 1450 (ν C=C), 1460 e 1380 (δ CH_3), 1250 (ν CN), 1225, 1060, 1030, 935, 840, 820, 780, 760, 735.

Espectro.2: ^1H -rmn (CCl_4 , ppm): 2,75 (12 H, s), 6,70-7,30 (6 H, m).

Espectro.3: ^1H -rmn da literatura.⁵¹

Espectro.4: em m/e (%): 214 (M^+ , 70%), 199 (32%), 183 (62%), 170 (46%), 168 (100%), 154 (27%), 127 (41%), 42 (31%).

3.3. Preparação do ácido 9-oxo-4-fluorenilcarboxílico (17)



a- Preparação do ácido polifosfórico:

O ácido ortofosfórico 85% (1320,8 g; Merck ; p.a.) foi concentrado a 210 °C em banho de óleo, sob vácuo, até uma massa final de 1025,7 g de um líquido viscoso e incolor, perdendo portanto 22,3% em peso (perda esperada 22,8%).⁵²

b- 100,0 g (0,413 mol) de ácido difênico (16, Aldrich) foram dissolvidos em 1000,0 g de ácido polifosfórico. A mistura foi aquecida com agitação até 160 °C. Em seguida foi resfriada e foram

adicionados 2 volumes de gelo para precipitar 17. O precipitado foi dissolvido em solução com hidróxido de sódio 1 M. A mistura foi tratada com carvão ativo e o ácido foi precipitado com ácido clorídrico concentrado. Foram obtidos 84 g (0,375 mol, 90,6%) de um sólido amarelo (lit.100%).⁵³

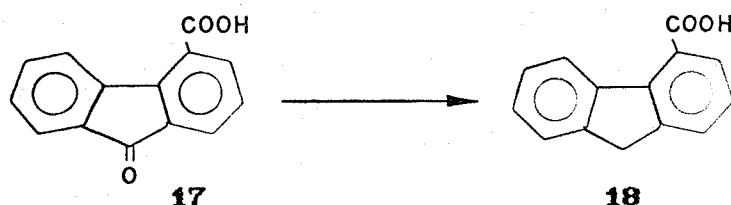
pf: 225-226 °C (222 °C).⁵³

Espectro.5: iv (nujol, cm^{-1}): 3000-2700 (ν CH), 2910 (ν OH), 1720 (ν C=O), 1690 e 1680 (ν COOH), 1570 (ν C=C), 740, 730.

Espectro.6: iv da literatura.⁵⁴

Espectro.7: ^1H -rmn (DMSO- d_6 , ppm): 7,2-8,7 (7H, m).

3.4. Preparação do ácido 4-fluorenilcarboxílico (18):



Foram dissolvidos 83 g (0,371 mol) de 17 em uma mistura de 665 ml de dietilenoglicol, 58 g (1,45 mol) de hidróxido de sódio e 54 ml (1,11 mol) de hidrato de hidrazina (Merck-Schuchardt). A solução foi refluxada por 2 h e 30 min a uma temperatura de 205 °C. Depois foi retirado o condensador e o sistema foi mantido a uma temperatura aproximada de 140 °C, por mais 3 h, para evaporar a água. A solução foi derramada sobre 2 volumes de gelo e neutralizada com ácido clorídrico. O precipitado foi filtrado, dissolvido com solução 1 M de hidróxido de sódio e tratado com carvão ativo. Fez-se novamente a precipitação com ácido clorídrico

diluído. O precipitado resultante, marrom claro, 79,26 g, foi recristalizado em etanol p.a., fornecendo 77,7 g (0,370 mol, 99,7%) de **18** (lit.93,3%).⁵³

pf: 179-180 °C (179 °C).⁵³

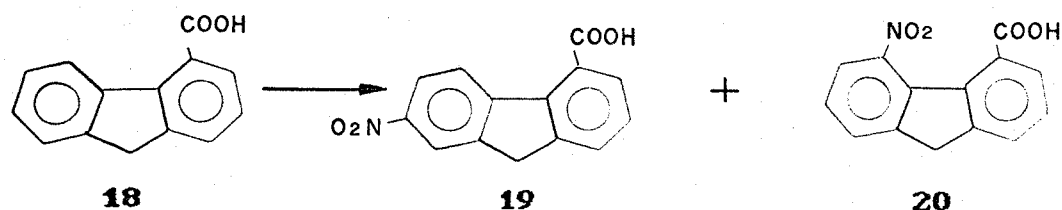
Espectro.9: iv (KBr, cm^{-1}): 3080 (ν COOH), 1700 (ν C=O), 1580, 1570 e 1450 (ν C=C), 1420, 1275, 1250, 750, 740.

Espectro.10: iv da literatura.⁵⁵

Espectro.11: ^1H -rmn (DMSO- d_6 , ppm): 4,0 (2H, s), 7,3-8,6 (7H, m).

Espectro.12: ^1H -rmn da literatura.⁵⁶

3.5. Nitração do ácido 4-fluorenilcarboxílico (**18**)



Foram dissolvidos 73,49 g (0,350 mol) de **18** em 1105 ml de ácido acético glacial (Merck, p.a.). A mistura foi resfriada até 30 °C e adicionaram-se 294 ml de ácido nítrico fumegante 90% (Grupo Química, p.a.). A solução atingiu uma temperatura entre 65 e 70 °C, em consequência da reação. Essa temperatura foi mantida por mais 20 min, com agitação vigorosa.

3.5.1. Separação do ácido 7-nitro-4-fluorenilcarboxílico (**19**)

A mistura anterior foi então resfriada até formar um precipitado amarelo claro, que foi lavado com 50 ml de ácido

acético 50% gelado. O produto (isômero com o grupo nitro na posição 7), foi recristalizado em etanol p.a., formando 37,04 g (0,145 mol, 41,3%) de um sólido amarelo claro (lit.62,6%).⁵³

pf: 269-270 °C (273 °C).⁵³

Espectro.13: iv (KBr, cm^{-1}): 3080 (ν COOH), 1690 (ν C=O), 1580 e 1440 (ν C=C), 1520, 1530 e 1340 (ν -NO₂), 870 (ν CN,), 830, 820, 750, 740.

Espectro.14: ¹H-rmn (DMSO-d₆, ppm): 4,1 (2H, s), 7,3-7,9 (3H, m), 8,1-8,6 (3H, m).

Espectro.15: em [m/e, (%]): 255 (M⁺, 96%), 238 (23%), 209 (70%), 191 (21%), 165 (55%), 164 (64%), 163 (94%), 153 (28%), 152 (78%), 151 (33%), 63 (18%), 58 (23%), 45 (23%), 43 (100%).

3.5.2. Separação do ácido 5-nitro-4-fluorenilcarboxílico (20)

Depois da separação do isômero 19, a água mãe da nitração foi derramada em 30 ml de água e precipitou um composto amarelo escuro junto com um óleo acastanhado que se solidificou. O composto amarelo (20) foi em parte separado por catação, e o restante foi separado do óleo lavando-se a mistura com etanol gelado, que dissolveu o óleo. O etanol usado na lavagem foi concentrado no rotavapor e resfriado, para que a porção do precipitado amarelo que se dissolveu, reprecipitasse. As três porções obtidas renderam 12,5 g (0,049 mol; 14%) de 20 (lit.8%).⁵⁷

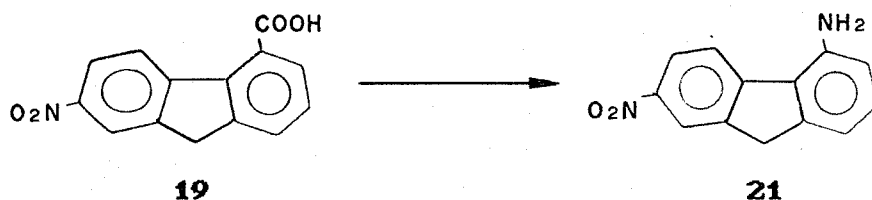
pf: 193-195 °C (255 °C)⁵⁷ e 209-210 °C (recristalizado em ácido acético e água 2:1, 285 °C).⁵⁷

Espectro.16: ν (KBr, cm^{-1}): 3090 (ν CH), 3000-2500 (ν COOH), 1680 (ν C=O), 1575 e 1430 (ν C=C), 1520 e 1355 (ν -NO₂), 1280, 820, 800, 770, 750.

Espectro.17: ^1H -rmn (DMSO- d_6 , ppm): 4,25 (2H, s), 7,6-8,2 (6H, m).

Espectro.18: em [m/e, (%]): 255 (M^+ , 22%), 209 (28%), 191 (2%), 165 (12%), 164 (16%), 163 (22%), 152 (31%), 139 (9%), 75 (8%), 63 (9%), 58 (23%), 45 (8%), 43 (100%).

3.6. Preparação do 4-amino-7-nitro-fluoreno (21)



Foram dissolvidos 1,25 g (4,9 mmol) de **19** em uma mistura de 8,5 ml de ácido sulfúrico concentrado (Merck p.a.) e 1,5 ml de óleum com 30% de SO₃. Adicionaram-se em seguida 9,5 ml de clorofórmio (Merck, p.a.) e aqueceu-se com agitação até uma temperatura entre 40 e 42 °C. Adicionou-se então 0,5 g (7,7 mmol) de azoteto de sódio (Aldrich) em pequenas porções. A mistura foi agitada por mais 4 horas nessa temperatura. A fase de clorofórmio foi separada, a fase ácida foi derramada em 2 volumes de gelo e neutralizada com solução de hidróxido de sódio 1 M. Foram obtidos 0,74 g (3,27 mmol, 66,8%) de um precipitado marrom amarelado (lit. 88,5%).⁵³

pf: 153-155 °C (153-155 °C).⁵³

Recristalizado em benzeno, pf: 159-160 °C (161-163 °C)⁵³ e em

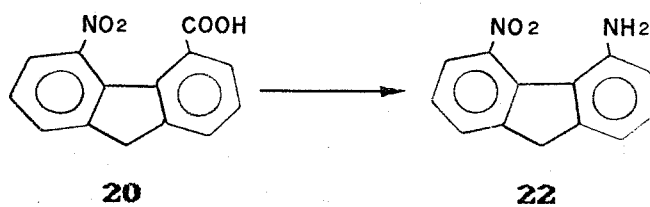
tolueno, pf: 154-155 °C.

Espectro.19: ν (KBr, cm^{-1}): 3480 e 3380 (ν N-H), 1625 (δ N-H), 1590 e 1460 (ν C=C), 1510 e 1335 (ν -NO₂), 1275, 1080 (ν C-N) 830, 815, 780, 740.

Espectro.20: ^1H -rmn (CDCl_3 , ppm): 4,0 (2H, s), 4,2 (2H, s largo), 6,7-8,3 (6H, m).

Espectro.21: em [e/v, %]: 226 (M^+ , 100%), 209 (11%), 196 (11%), 180 (84%), 167 (10%), 163 (5%), 152 (61%), 127 (12%).

3.7. Preparação do 4-amino-5-nitro-fluoreno (22)



Foram dissolvidos 4,7 g (0,018 mol) de 20 em uma mistura de 34 ml de ácido sulfúrico concentrado (Merck, p.a.) e 4 ml de óleo com 30 % de SO₃ (Merck, p.a.). Adicionaram-se 38 ml de clorofórmio (Merck p.a.) e a mistura foi aquecida com agitação até atingir 40-42 °C. Adicionou-se então 1,8 g (27,7 mmol) de azoteto de sódio (Aldrich) em pequenas porções e agitou-se a mistura por 3 h e 30 min nessa temperatura. Depois de resfriada, separou-se a fase de clorofórmio e a fase ácida foi derramada em 2 volumes de gelo. A neutralização foi feita adicionando-se pastilhas de hidróxido de sódio e forneceu aproximadamente 5,5 g de um precipitado marrom escuro, pf: 96 °C. Esse produto foi purificado em coluna de alumina utilizando-se hexano e éter etílico 9:1 (v,v) como eluente. As frações foram acompanhadas por placas de camada

delgada e foram separados dois compostos. O primeiro, constituído de cristais vermelho escuro, foi identificado como 22, e o segundo, um sólido alaranjado, não foi identificado. Foram obtidos 0,889 g (3,93 mmol, 22%) de 22 (antes da purificação: lit.67%).⁵⁷

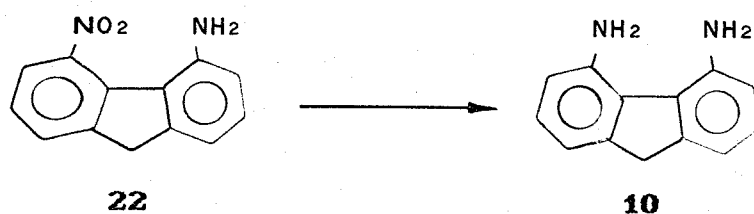
pf: 99-100 °C (100-101 °C).⁵⁷

Espectro.22: iv (KBr, cm⁻¹): 3420 e 3350 (ν N-H), 1620 (δ N-H), 1580 e 1475 (ν C=C), 1500 e 1355 (ν -NO₂), 1325, 1075 (ν C-N), 770, 740.

Espectro.23: ¹H-rmn (CDCl₃, ppm): 4,0 (2H, s), 3,8 (2H, s largo), 6,6-7,7 (6H, m).

Espectro.25: em [e/v, (%]): 226 (M⁺, 100%), 209 (31%), 191 (9%), 180 (69%), 164 (11%), 163 (11%), 152 (69%), 90 (19%), 78 (26%).

3.8. Preparação do 4,5-diamino-fluoreno (10)



Foram dissolvidos 0,26 g (1,15 mmol) de 22 em 10 ml de etanol p.a. e hidrogenados por 1 hora com 0,084 g de paládio sob carvão 10% à pressão e temperatura ambientes. O carvão foi filtrado em celite e o etanol evaporado no rotavapor. Foram obtidos 0,225 g (1,15 mmol, 100%) de cristais incolores (lit.92,2%).⁵⁷

pf: 128-129 °C (134-135 °C).⁵⁷

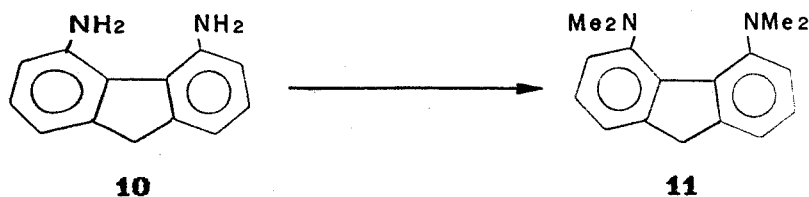
Espectro.26: iv (KBr, cm⁻¹): 3440, 3360, 3280 e 3180 (ν N-H), 3050-3000 (ν C-H), 2930-2850 (ν CH₂), 1625 (δ -NH-), 1590 e 1470

ν C=C), 1435, 1395, 1305 ν C-N), 1210, 1160, 770, 755, 705.

Espectro.27: ^1H -rmn (CCl_4 , ppm): 3,7 (2H, s), 4,35 (4H, s largo), 6,4-7,0 (6H, m).

Espectro.28: em m/e , (%): 196 (M^+ , 51%), 179 (11%), 167 (7%), 152 (18%), 58 (25%), 45 (38 %), 43 (100%).

3.9. Preparação do 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno (11)



Em um balão de 2 bocas de 50 ml, sob atmosfera de argônio, foram dissolvidos 0,1536 g (0,78 mmol) de **10** em 11 ml de tetrahydrofurano seco. Foram adicionados 0,22 g (9,2 mmol) de hidreto de sódio lavado com éter de petróleo seco. A mistura foi refluxada com agitação e foram introduzidos 0,6 ml (6,3 mmol) de sulfato de dimetila (Merck-Schuchardt, p.a.), através de um septo, com uma seringa, durante 5 min. Continuou-se o refluxo por mais 6 h e deixou-se resfriar sem agitação por 12 h. O excesso de hidreto de sódio foi decomposto lentamente com água gelada, em banho de gelo. Foram adicionados mais 7 ml de água e a mistura foi agitada por 1 h. Foram adicionados 10 ml de éter de petróleo e separou-se a fase superior. A fase aquosa foi extraída com 3 porções de 7 ml de clorofórmio. As fases orgânicas foram juntadas e os solventes retirados no rotavapor. Foram obtidos 0,1801 g (0,72 mmol, 92,3 %) de **11**, na forma de óleo.

Espectro.29: iv (filme, cm^{-1}): 3050 (ν C-H), 2940 e 2860 (ν CH₃-N), 2830, 2780 (ν CH), 1590 e 1450 (ν C=C), 1570, 1475 e 1395 (δ CH₃), 1340 (ν C-N), 1010, 790, 770, 730, 720.

Espectro.30: ^1H -rmn (CCl_4 , ppm): 2,69 (12H, s), 3,85 (2H, s), 6,7-7,2 (6H, m).

Espectros.31 e 32: ^{13}C -rmn (CCl_4 , ppm): 148,1 (C), 144,1 (C), 132,5 (C), 126,1 (CH), 116,4 (CH), 114,8 (CH), 96 (CCl_4), 43,2 (CH₃), 37,6 (CH₂).

Espectro.33: em m/e , (%): 252 (M^+ , 100%), 237 (58%), 222 (55%), 221 (97%), 208 (42%), 206 (90%), 194 (13%), 192 (26%), 165 (29%), 126 (19%), 100 (48%), 85 (39%), 83 (48%).

3.10. Testes Catalíticos

Os compostos 2, 4, 6, 10 e 11 foram testados como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol.

Para cada teste foram utilizados 0,20 g de catalisador dissolvido em 3 ml (74 mmol) de metanol seco (Merck, p.a.), para 10 g (12 mmol) de óleo de soja refinado (Cocamar). A mistura foi aquecida e agitada por 1 h, a 60 °C, em um balão de 50 ml, equipado com condensador de refluxo. Em seguida transferida para um funil de separação.

Na reação com o catalisador 2, separaram-se duas fases, após 8 h. A parte superior contendo o éster, foi evaporada para eliminar o excesso de metanol e a pureza do éster foi confirmada por ^1H -rmn (espectro 35). Rendimento do éster metílico 99,8%.

Nas reações com os compostos 4, 6, 10 e 11, nas mesmas condições, duas fases separaram-se quase que imediatamente. A fase superior apresentou a coloração do catalisador utilizado e na fase inferior o óleo pareceu inalterado. Foram feitas determinações de ^1H -rmn destas fases (espectro 36, fase inferior utilizando-se o catalisador 11). As fases superiores continham principalmente metanol.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Sistema Naftaleno

As reações realizadas a partir do 1,8-diaminonaftaleno (4) são mostradas na figura 8.

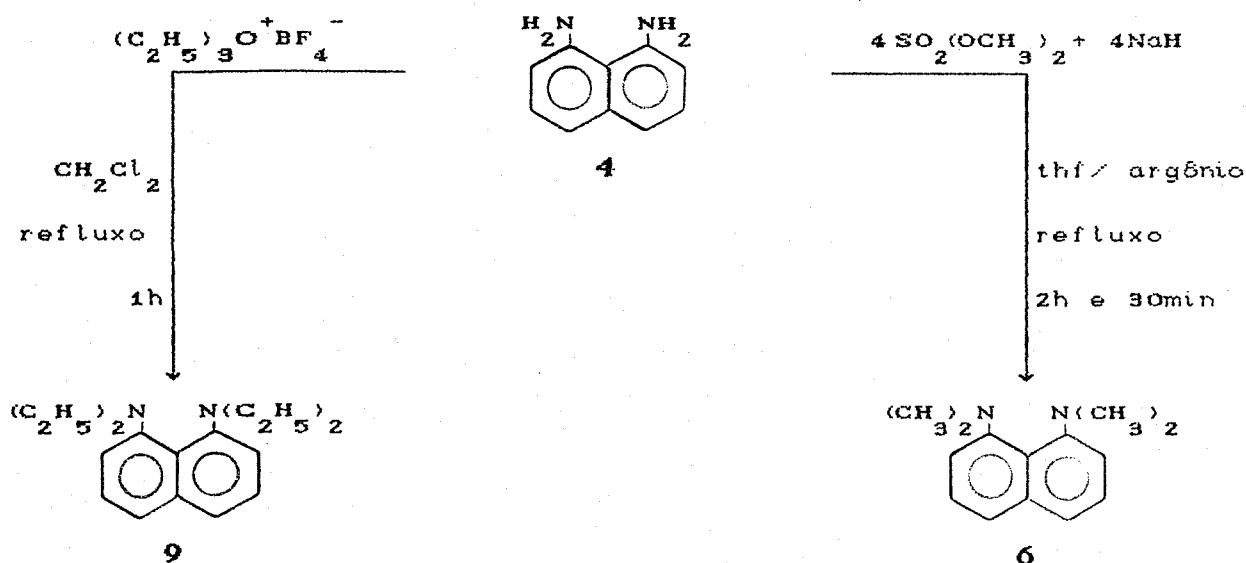


Figura. 8. Reações feitas com o 1,8-diaminonaftaleno (4)

A reação de metilação do composto 4 foi feita de acordo com o método descrito por Quast.⁵⁸ Nosso produto foi caracterizado bruto, na forma de óleo, apesar do procedimento utilizado sugerir a sua destilação e posterior cristalização em n-pentano.

Tentou-se purificar uma pequena quantidade do óleo obtido através de uma coluna de alumina, utilizando-se éter etílico e diclorometano como eluentes, porém não houve uma boa separação e a fração correspondente ao produto desejado escureceu na presença de

luz.

A tentativa de cristalização em n-pentano não foi satisfatória, visto que os poucos cristais formados eram frágeis e não puderam ser separados. O ponto de fusão dos cristais obtidos por Quast⁵⁸ (41-42 °C) é baixo, o que justifica a dificuldade de cristalização. O óleo apresentou ainda a característica de ficar impregnado com traços dos solventes utilizados, que não foram totalmente removidos à vácuo. Um leve aquecimento com soprador térmico decompôs o produto.

Em vista de tais dificuldades, resolvemos utilizar o óleo na catálise da reação de transesterificação, já que este pode ser considerado puro (espectros 2 e 3 de ¹H-rmn). O óleo obtido foi ainda caracterizado por iv (espectro 1) e foi determinado seu espectro de massas (espectro 4), que apresenta o pico do íon molecular (214, 70%).

Tendo em vista que o 1,8-bis(dietilamino)naftaleno (9) apresenta um pKa maior que o do composto 6, tentamos fazer a sua etilação com tetrafluorborato de trietiloxônio, que foi preparado conforme o método descrito por Meerwein.⁵⁹ O produto desta reação apresentou dois diferentes tipos de etila nos espectros de ¹H-rmn, na região de 3,0-3,8 ppm. Os solventes e as impurezas não puderam ser eliminados. Devido à pequena quantidade de 9, tentou-se a purificação através de uma placa preparativa de alumina, verificando-se que a etilação foi apenas parcial.

Staab e Saupe²⁴ só obtiveram sucesso na etilação de 4 quando utilizaram sulfato de dietila, em condições semelhantes à que utilizamos na metilação (item 3.2), com um tempo de refluxo muito

maior (cerca de 4 dias). Não tentamos esse caminho por não termos esse reagente disponível.

4.2. Sistema Fluoreno

A obtenção do 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno (11) se deu pela sequência de reações mostrada na figura 9.

A ciclização do ácido difênico (16) foi feita com ácido polifosfórico. Essa é uma estratégia de reação que é utilizada há bastante tempo⁶⁰ e se deu sem problemas, apresentando um rendimento do ácido 9-oxo-4-fluorenilcarboxílico (17) semelhante ao obtido por Weisburger.⁵³ A dificuldade sentida nessa etapa foi a preparação do ácido polifosfórico,⁵² pelo excessivo tempo gasto na sua obtenção, em vista da grande quantidade necessária. Para menores quantidades existe outro procedimento, descrito na mesma literatura,⁵² em que se utiliza pentóxido de fósforo, e que foi reproduzido sem dificuldades no primeiro teste dessa etapa de reação.

O composto 17 foi caracterizado pela comparação dos espectros de iv (5 e 6). Fez-se também um espectro de ¹H-rmn onde é observado um multiplete na região de 7,2-8,6 ppm, referente aos prótons aromáticos (espectro 7). O composto de partida, 16, apresenta dois multipletes bem separados na região de 7,0-8,1 ppm (espectro 8).⁶¹

A redução do grupo cetônico de 17 para o ácido 4-fluorenilcarboxílico (18) foi feita pelo método de

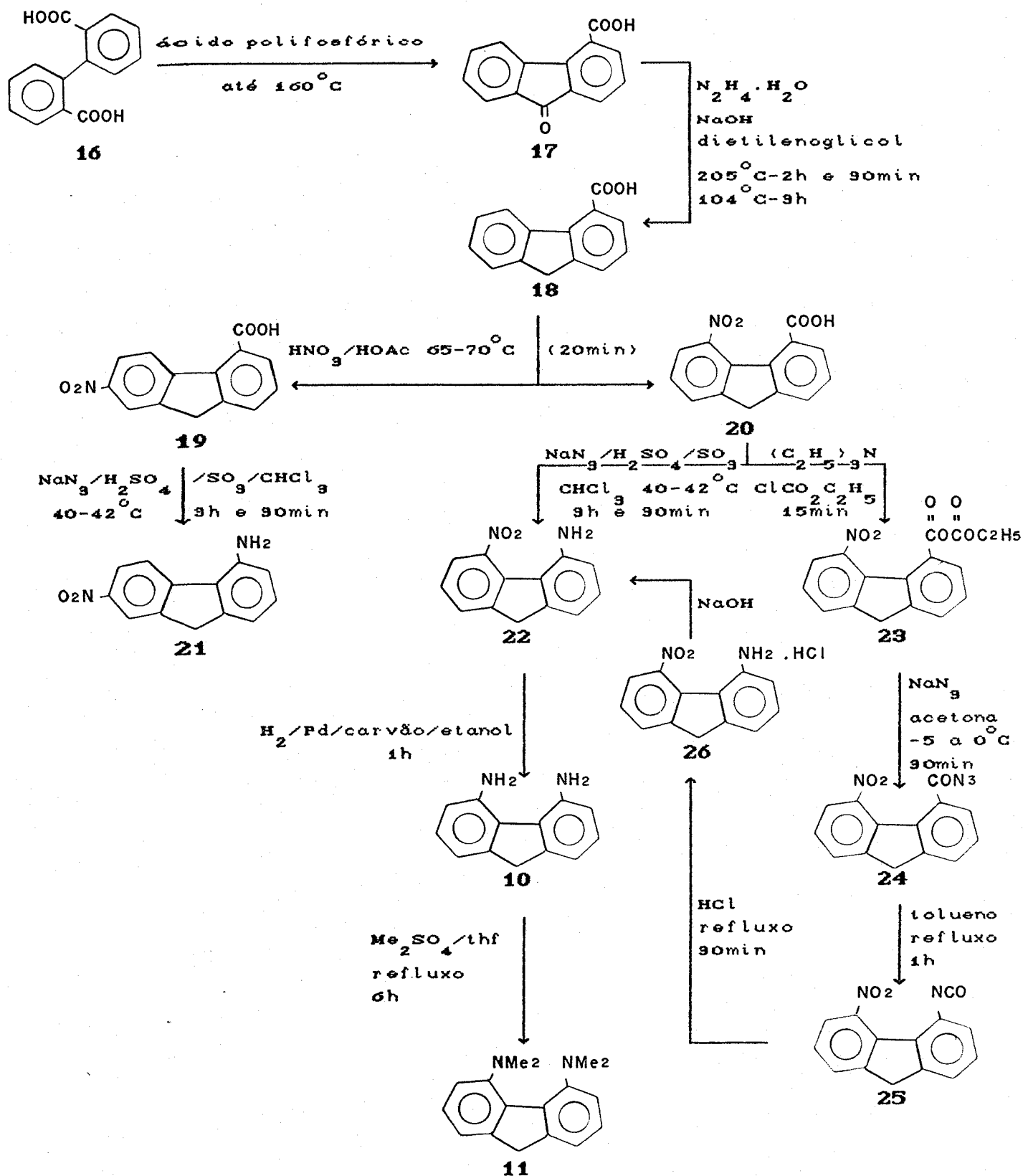


Figura.9. Reações efetuadas a partir do ácido difênico (16)

Wolff-Kishner. Foram seguidas as instruções de Welsburger,⁵³ onde é citada a modificação de Huang-Minlon⁶². A primeira tentativa de reproduzir o procedimento citado não foi bem sucedida, pois não se verificou a redução esperada. Notamos então que Welsburger⁵³ omite na descrição do procedimento, um detalhe muito importante, referente à necessidade de se remover o condensador após certo tempo de reação. Isso é feito para evaporar a água formada durante a reação, pois esta abaixa o ponto de ebulição da mistura, não permitindo que a reação se complete. A etapa inicial da reação é a formação da hidrazona, que sofre rearranjo e decomposição na presença da base, como mostra a figura 10.⁶³

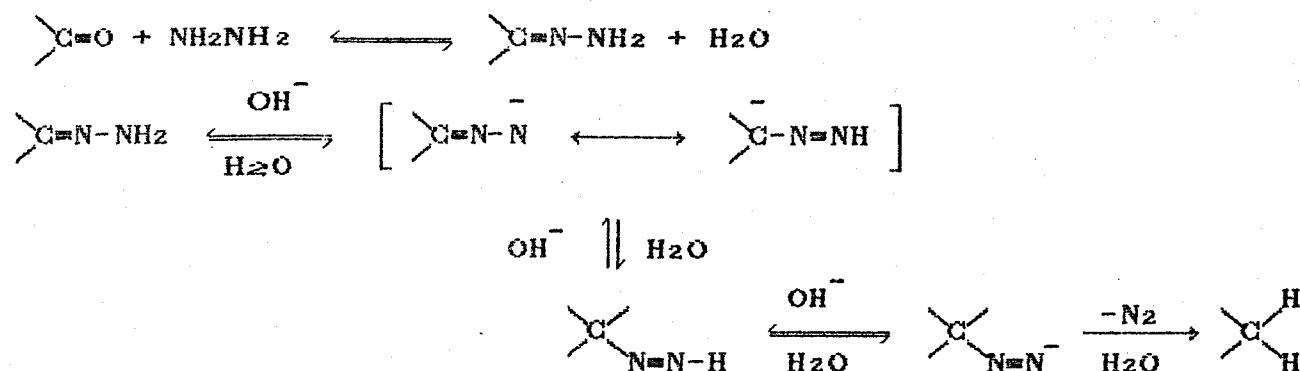


Figura.10. Esquema da redução de Wolff-Kishner⁶³

A caracterização do composto 18 é mostrada pela comparação dos espectros de iv (9 e 10) e pelos espectros de ¹H-rmn (11 e 12), onde aparece o sinal referente aos prótons metilênicos em 4,0 ppm, evidência de que houve a redução.

A nitração de 18 foi a etapa mais problemática da sequência de sínteses, pois ocorre nas posições 5 e 7 do anel do fluoreno,

fornecendo dois isômeros. O isômero com o grupo nitro na posição 7, o 7-nitro-4-fluorenilcarboxílico (19), precipitou da mistura reacional como o principal produto, quando esta atingiu a temperatura ambiente. O outro isômero, o 5-nitro-4-fluorenilcarboxílico (20), foi separado da água mãe por recristalização em água, ainda contaminado com 19. O isômero 20 foi obtido puro após lavagem com etanol gelado. Como se pode notar nas estruturas de 19 e 20, é muito mais fácil ocorrer a nitração no primeiro, pois não há impedimento nesse lado da molécula, como o que é causado pelo grupo COOH no composto 20. O composto 19 formou-se em quantidade bem maior do que 20. Foram obtidos 41,3% de 19 contra 14% de 20. Quando se trabalhou com pequenas quantidades de 18 não foi possível dar prosseguimento às reações previstas. Esse foi o fato que motivou a utilização de uma grande quantidade do composto de partida (100 g de 16).

Os dois isômeros foram facilmente identificados por ^1H -rmn. O isômero 19 mostra dois multipletes (δ 8,6-8,1 e 7,9-7,3) devido aos prótons aromáticos e um singlete (δ 4,1) relativo aos prótons metilênicos (espectro 14). O isômero 20 apresenta só um multiplete (δ 8,2-7,6) dos prótons aromáticos e um singlete (δ 4,2) relativo aos prótons metilênicos (espectro 17). Foram realizados também espectros de iv e de massa dos dois isômeros. No espectro de massas (espectros 15 e 18) ambos apresentam pico do íon molecular (255) com 96% e 22%, respectivamente. Para o isômero 20 observa-se uma diferença muito grande entre o ponto de fusão obtido e o da literatura.⁵⁷ Essa diferença diminuiu pouco para o produto recristalizado. Nota-se ainda que nos espectros de iv (espectros

13 e 16), o isômero 20 apresenta banda característica de absorção de água maior que o isômero 19. Esse fato pode ser explicado pela dificuldade que há de se retirar toda água do composto com substituintes nas posições 4 e 5 do fluoreno, porque ela pode se coordenar e ficar retida.

Staab, em comunicação pessoal, afirmou que seus colaboradores também encontraram dificuldades na separação dos isômeros, obtendo o composto 20 com rendimento muito baixo. Atualmente eles utilizam outro procedimento. A síntese é continuada com o bruto da reação, e os isômeros são separados na etapa posterior.

A etapa seguinte de nossa rota inicial de síntese previa um rearranjo de Schmidt, que foi testado com o isômero 19. Na primeira tentativa obtivemos um rendimento do 4-amino-7-nitro-fluoreno (21) muito baixo, que foi melhorado duplicando-se o tempo de reação.⁵³ Mesmo assim, nosso rendimento (66,8%) foi inferior ao obtido por Weisburger (88,5%).⁵³ Para essa reação utilizou-se um óleo (30% de SO₃) que foi fornecido por outro grupo de pesquisa e não tinha origem especificada. O composto 21 foi caracterizado por seu ponto de fusão, espectros de iv, ¹H-rmn e massas. No espectro de ¹H-rmn (espectro 20) estão presentes os prótons referentes ao grupo NH₂ (δ 4,2), o que confirma o rearranjo. O espectro de massas (espectro 21) apresenta o pico do íon molecular (226, 100%).

A obtenção do 4-amino-5-nitro-fluoreno (22) apresentou novamente dificuldades devido ao impedimento estérico existente nas posições 4 e 5. Várias tentativas foram feitas com o isômero 20, nas mesmas condições utilizadas para 19, sem que se

verificasse o rearranjo.

Foi tentado um outro caminho de síntese, que também é utilizado para obtenção de aminas a partir de ácidos carboxílicos,⁶⁴ mostrado na figura 9 pela sequência 20 ► 23 ► 24 ► 25 ► 26 ► 22. A sequência de reações foi realizada até o final, porém resultou em uma mistura que não conseguimos identificar por ¹H-rmn.

Tentamos então repetir o procedimento inicial com um óleo (30% de SO₃) Merck p.a. e obtivemos um produto escuro e pegajoso, que após ser purificado através de uma coluna de alumina com éter etílico e hexano, forneceu cristais de 22. O composto 22 foi caracterizado pelo seu ponto de fusão e por espectros de iv (espectro 22), de ¹H-rmn (espectros 23 e 24) e massas (espectro 25). O espectro de ¹H-rmn apresenta a 3,8 ppm um singlete característico de NH₂, além do singlete a 4,0 ppm referente aos prótons metilênicos e do multiplete entre 6,6-7,7 ppm dos prótons aromáticos. Ao tubo em que se realizou essa análise foi adicionada uma gota de D₂O, que deslocou o sinal do grupo amino. O espectro de massa apresenta pico do íon molecular (226, 100%).

A hidrogenação catalítica de 22 foi realizada com catalisador paládio 10% sob carvão, em etanol, em substituição ao óxido de platina utilizado por Welsburger⁵⁷ e foi realizada à pressão normal. Dessa reação foi obtido o 4,5-diamino-fluoreno (10), com 100% de rendimento. Outra tentativa com paládio 1% apresentou um rendimento insignificante. O composto 10 foi identificado por ponto de fusão, espectros de iv e ¹H-rmn. No espectro de ¹H-rmn (espectro 27) se verifica um aumento na intensidade e deslocamento

do singlete referente ao grupo amino (4,35 ppm), em relação ao do composto 22, devido à presença de mais dois prótons. O espectro de massas (espectro 28) apresenta o pico do íon molecular (196, 51%).

A metilação de 10 foi realizada com um procedimento semelhante ao que utilizamos para o 1,8-diaminonaftaleno (4).⁵⁸ Essa reação foi realizada várias vezes, sendo que o melhor rendimento do 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno (11) foi obtido quando se utilizou um excesso de sulfato de dimetila (3%) e se lavou o hidreto de sódio com éter de petróleo, imediatamente antes do seu uso, para eliminar totalmente a parafina. Foi obtido um óleo que, nos espectros de ¹H-rmn, apresenta o singlete correspondente aos prótons metila a 2,69 ppm, o singlete dos prótons metilênicos a 3,85 ppm, o multiplete dos aromáticos na região de 6,7-7,2 ppm e sinais de contaminação pelos solventes na região de 1 ppm (espectro 30). Os espectros de ¹³C-rmn (espectros 31 e 32) indicam a presença de 6 C, 6 CH, 1 CH₂ e 4 CH₃. O espectro de massas (espectro 33) apresenta pico do íon molecular (252, 100%). O composto 11 foi utilizado no teste catalítico com óleo de soja e metanol.

4.3. Espectros de massas das esponjas de prótons

Staab e Saupe²⁴ fizeram um estudo dos espectros de massas das esponjas de prótons em função de suas propriedades. Nesse estudo se destaca que as pequenas distâncias entre os grupos dialquilamino, que são muito importantes para estas propriedades, também levam esses compostos a exibir um comportamento

característico no espectro de massas. Todos esses compostos apresentam o mesmo tipo de fragmentação: perdem um fragmento de massa 46 a partir do íon molecular, formalmente equivalente ao composto dimetilamina mais um hidrogênio. Estudos detalhados dos espectros mostram que essa fragmentação é resultado de um processo de migração intramolecular de um próton, quebra, ciclização e aromatização, que se devem à pequena distância dos grupos dimetilamino.

Um esquema das rotas de fragmentação do 4,5-bis(dimetilamino) fenantreno (12) é mostrado na figura 11.²⁴

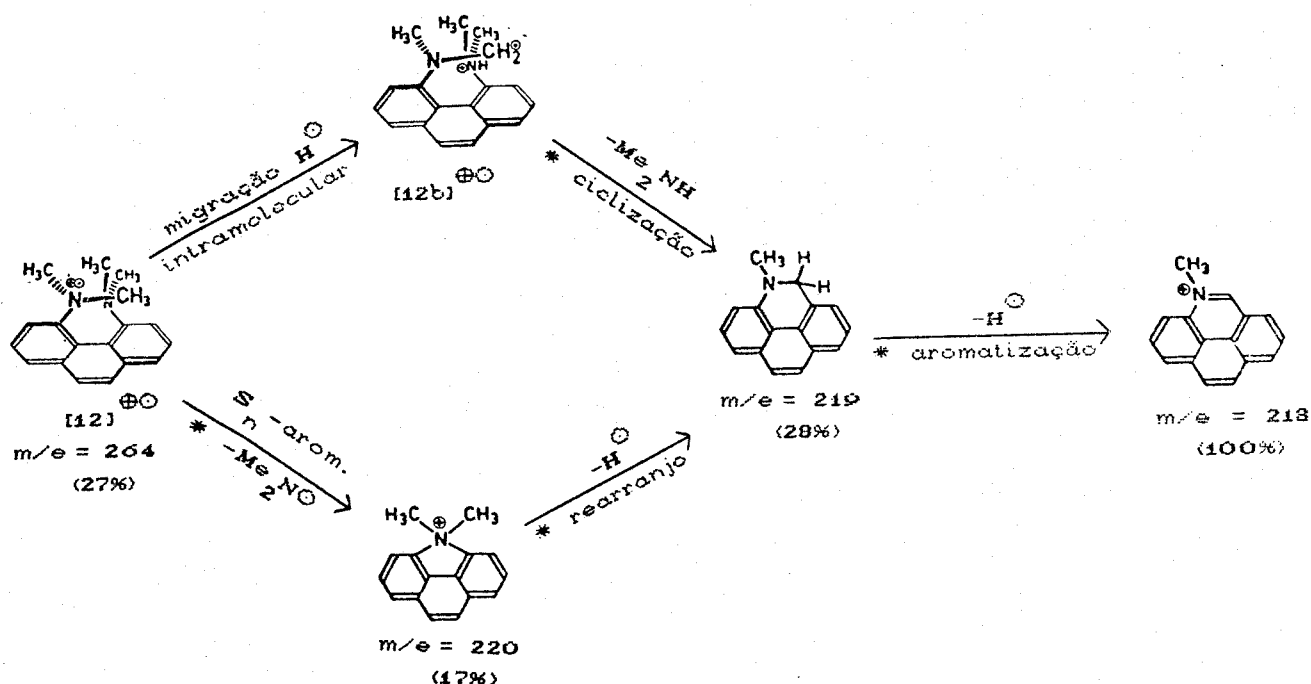


Figura.11. Esquema das rotas de fragmentação de 12²⁴

Os espectros 4 e 33 confirmam essa previsão e mostram que os compostos 6 e 11 perdem fragmentos de massa 15, 31 e 46, a partir do ion molecular. Staab e Saupe²⁴ afirmam que obtiveram resultados similares.

4.4. Testes catalíticos

Os testes de transesterificação do óleo de soja foram realizados como descritos por Lopes^{6,16} para as guanidinas. Foi realizado um teste com a tetrametilguanidina (2) e foi obtido o espectro de ¹H-rmn (espectro 35) do óleo transesterificado, que foi utilizado para comparação.

Para o óleo de soja admite-se um peso molecular médio de 274 g/mol para os ácidos graxos ligados à glicerina,¹⁶ o que significa um peso médio de 860 g/mol para o triglicerídeo. Como cada mol de triglicerídeo consome 3 moles de metanol no processo de transesterificação, utilizou-se cerca do dobro da quantidade estequiométrica para o metanol.

O espectro 34, do óleo de soja refinado, apresenta picos correspondentes a grupos -CH₃ a 0,9 ppm, a grupos CH₂ saturados entre 1,2-1,6 ppm, a CH₂ alílicos entre 1,8-2,4 ppm, a CH₂ ligado a carbonila entre 2,6-2,8 ppm, a CH₂-O entre 3,8-4,4 ppm e a H-C= entre 5,0-5,6 ppm.

No espectro 35, obtido do teste com 2, nota-se que a transformação em ésteres metílicos implica no total desaparecimento do multiplete entre 3,8-4,4 ppm, resultante da esterificação dos prótons da glicerina, e no aparecimento de um

singlete bastante característico em 3,7 ppm, referente ao grupo metosila.

Os compostos 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (6) e o 4,5-bis-(dimetilamino)fluoreno (11), quando testados nas mesmas condições que o composto 2, não promoveram a reação de transesterificação. Pode-se verificar pelo espectro 36, do teste com 11, que este não apresenta diferenças em relação ao espectro do óleo de soja.

Para explicar esse fato se faz necessária uma análise do mecanismo da reação de transesterificação.

A eficiência dos catalisadores básicos depende da sua reação com metanol, para formar num equilíbrio o íon metóxido. Para isso o catalisador necessita de um pK_a muito elevado, formando no equilíbrio quantidades apreciáveis desse íon. O íon metóxido ataca diretamente o carbono eletrofílico da carbonila, dando origem a um estado intermediário, que resulta no éster metílico e no ânion do glicerídeo. Esse ânion reage com o catalisador protonado ($cat-H^+$) para formar o óleo parcialmente hidrolisado e o catalisador na sua forma original. Esta reação se repete até que se complete a transesterificação. Esse mecanismo é mostrado na figura 12.

Levando-se em conta que a transesterificação ocorre dessa forma, as esponjas de prótons seriam, em princípio, candidatas a promover eficientemente essa reação. Não contávamos, porém, quando iniciamos esse projeto, que as duas esponjas de prótons que nos propuzemos a testar, 6 e 11, apresentassem tão baixa velocidade de transferência de prótons, chegando mesmo a ser qualificadas de inativas cineticamente.²⁴ Esse é o motivo que pode explicar o fato de não ocorrer transesterificação na presença destes compostos.

Assumindo-se que 6 e 11 reagem com o metanol para formar o íon metóxido, o ciclo catalítico não pode ser completado, pois a esponja protonada não "devolve" esse próton para o ânion glicerídeo com a mesma facilidade que as guanidinas. Isto quer dizer que o catalisador ativo não é mais liberado. Por outro lado,

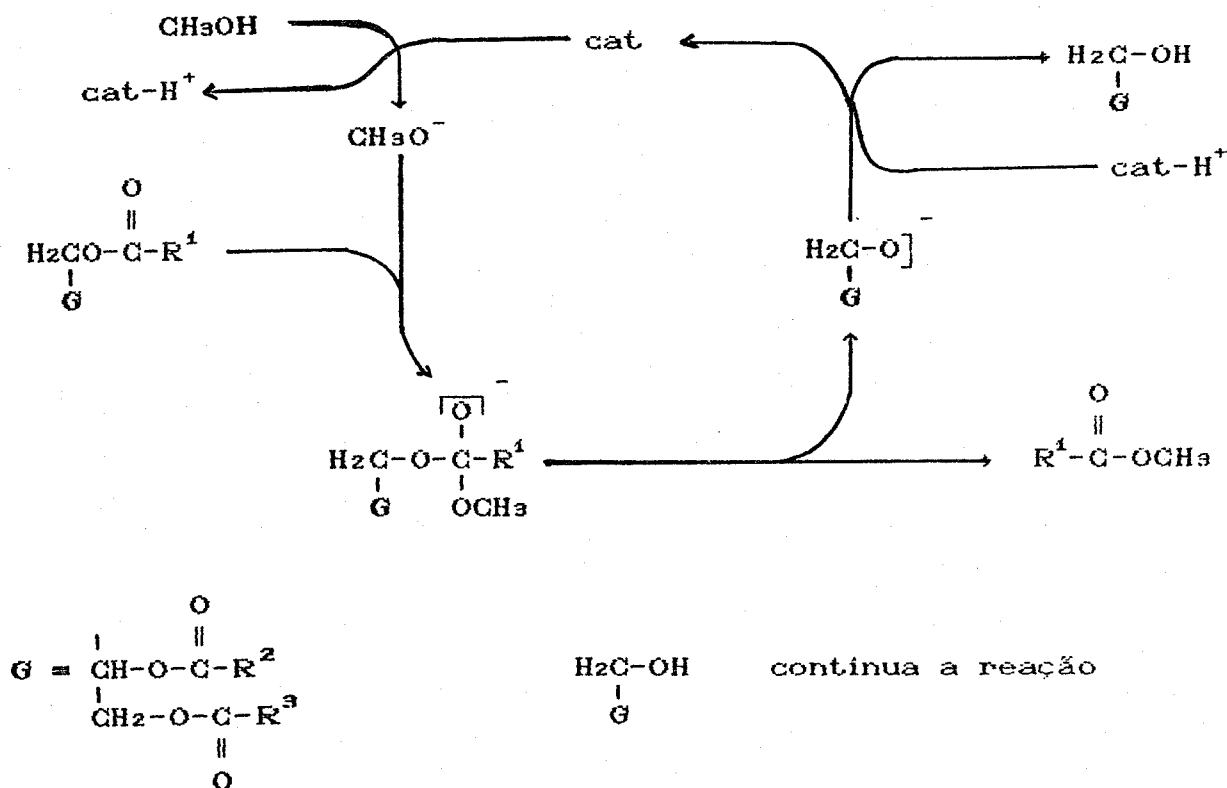


Figura.12. Mecanismo da reação de transesterificação

o glicerídeo é mais ácido que o metanol, e portanto, não pode desprotoná-lo para iniciar um novo ciclo catalítico. Na realidade, nossos conhecimentos iniciais sobre esses compostos levaram em conta somente o fato de apresentarem um pK_a elevado e não a sua atividade cinética.

A descoberta de esponjas de prótons cineticamente ativas é muito recente.^{46,47} As suas preparações são bastante difíceis e trabalhosas. Tendo em vista que este projeto já se encontrava em estado avançado quando foram publicados os trabalhos a respeito, não foi possível incluir a preparação e os testes dessas esponjas.

5. CONCLUSÃO

- O composto 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (6) pode ser obtido sem problemas pela reação do 1,8-diaminonaftaleno com sulfato de dimetila e hidreto de sódio, desde que este seja de boa qualidade e sejam observadas as condições de atmosfera inerte.

- A obtenção do 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno (11) foi dificultada pelo fato de envolver muitas etapas. A separação dos isômeros da nitração foi a etapa que mais problemas apresentou, levando a um baixo rendimento do produto desejado para se prosseguir a síntese. Segundo recomendações recentemente obtidas do Prof. Staab, essa separação pode ser feita mais facilmente na etapa posterior.

- Foi tentada rota alternativa para o rearranjo de Schmidt⁶⁴ com o ácido 5-nitro-4-fluorenílcárbico (20), que não se mostrou apropriada para esse composto.

- As esponjas se mostraram ineficientes como catalisadores para a reação de transesterificação devido à sua inércia cinética.

- A preparação de esponjas cineticamente ativas é bastante difícil, o que não justifica o seu uso para a transesterificação, tendo em vista o bom desempenho apresentado pelas guanidinas.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 A.M. Falcon, F.R. Fernandes e G. Pischinger, *Energia - Fontes Alternativas*, 5 (1983) 19.
- 2 "Prefácio de Rudolf Diesel em *Termodinâmica de Chalkley* (1911)" citado por H.L. de Sá Filho, B. Rotemberg, S.F. de Albuquerque, M.C.G. de Mendonça e P.R.S. Medeiros, *Informativo INT*, 12 (1979) 29.
- 3 T.W. Ryan III, L.G. Dodge e T.J. Callahan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61 (1984) 1610.
- 4 H.J. Hardwood, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61 (1984) 315.
- 5 A.W. Schwab, M.O. Bagby e B. Freedman, *Fuel*, 66 (1987) 1372.
- 6 U. Schuchardt e O.C. Lopes, *Anais do Simpósio Nacional sobre Fontes Novas e Renováveis de Energia*, Brasília, 1 (1988) 51.
- 7 J.R.S. dos Anjos, J.C.R. de Albuquerque, Y.L. Lam e R. Frety, *Anais do 1º Seminário de Catálise*, Rio de Janeiro (1981) 137.
- 8 H.J. Wright e J.B. Seguer, *Oil and Soap*, 21 (1944) 145.
- 9 D. Swern em *Bayley's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley & Sons, New York, 3ª ed., 1964, p. 946.
- 10 M. Mittelbach e P. Trittharp, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65 (1988) 1185.
- 11 M.J. Nye, T.W. Williamson, S. Deshpande, J.H. Schrader, W.R. Snively, T.P. Yurkewich e G.L. French, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60 (1983) 1598.
- 12 A.V. da Rocha, *Energia - Fontes Alternativas*, 5 (1983) 30.
- 13 E.C. da Silva Gordo, *Energia - Fontes Alternativas*, 8 (1984) 5.
- 14 R.W. Riemeschneider, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 32 (1955) 678.

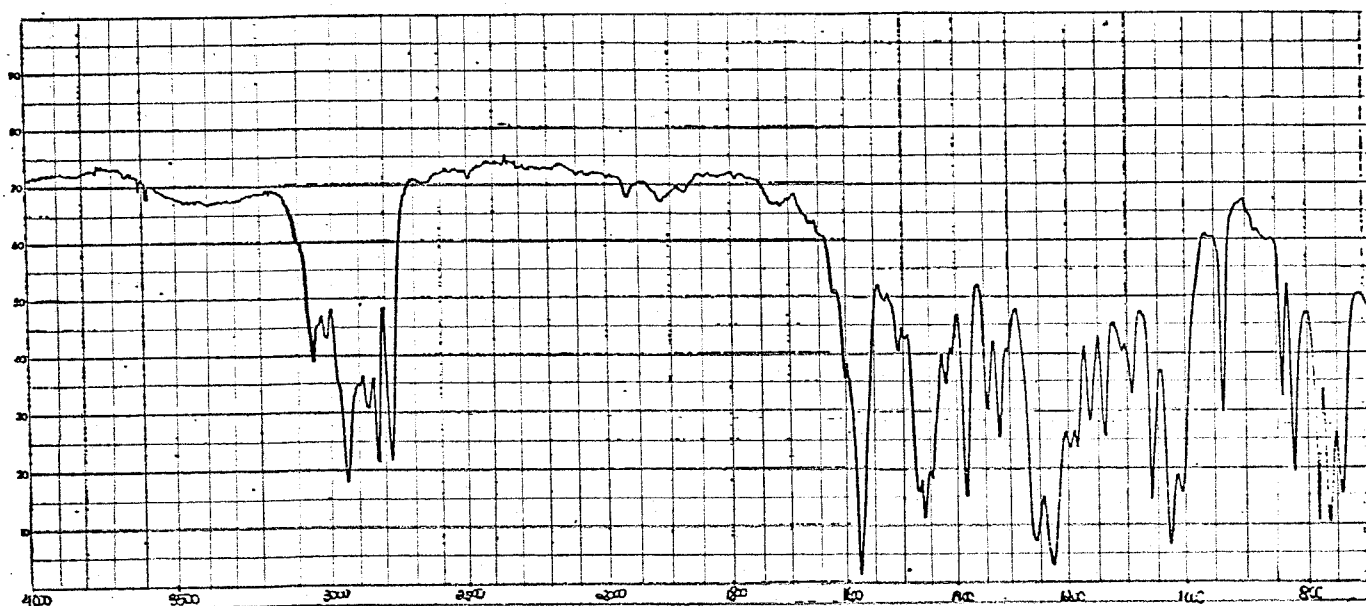
- 15 S.J. Clark, L. Wagner, M.D. Schrock e P.G. Piennaar, J. Am. Oil Chem. Soc., 61 (1984) 1632.
- 16 O.C. Lopes, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp (1983).
- 17 Substituição de Óleo Diesel - Alternativas e Viabilidade de Diesel Vegetal. Ministério das Minas e Energia, Brasília, novembro de 1984.
- 18 U. Schuchardt e O.C. Lopes, Anais do 2^o Seminário de Catálise (1983) 207.
- 19 U. Schuchardt e O.C. Lopes, Anais do XI Simpósio Iberoamericano de Catálise (1988) 1505.
- 20 U. Schuchardt e O.C. Lopes, Anais do 3^o Congresso Brasileiro de Energia (1984) 1620.
- 21 U. Schuchardt e O.C. Lopes, J. Am. Oil Chem. Soc., 65 (1988) 1940.
- 22 Marca Registrada, Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, W.I.
- 23 R.W. Alder, P.S. Bowman, W.R.S. Steele e D.R. Winterman, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1968) 723.
- 24 H.A. Staab e T. Saupe, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 865.
- 25 R.W. Alder, M.R. Bryce, N.C. Goode, N. Miller e J. Owen, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I (1981) 2840.
- 26 R.W. Alder, M.R. Bryce e N.C. Goode, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1982) 477.
- 27 F. Hibbert, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1977) 1863.
- 28 A. Awwal e F. Hibbert, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1977) 1589.

- 29 F. Hibbert e H.J. Robbins, J. Am. Chem. Soc., 100 :26 (1978) 8239.
- 30 F. Hibbert e G.R. Simpson, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1063.
- 31 F. Hibbert e K.P. Hunte, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II (1983) 1895.
- 32 F. Hibbert, Acc. Chem. Res., 17 (1984) 115.
- 33 H.A. Staab, T. Saupe e C. Krieger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 731.
- 34 R. Gleiter, W. Schafer. H.A. Staab e T. Saupe, J. Org. Chem., 49 (1984) 4463.
- 35 T. Saupe, C. Krieger e H.A. Staab, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 451.
- 36 M.A. Zirnstein e H.A. Staab, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 460.
- 37 M. Eigen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 3 (1964) 1.
- 38 A.J. Kresge e M.F. Powell, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 972.
- 39 H. Einspahr, J.B. Robert, R.E. Marsh e J.D. Roberts, Acta Crystallogr., Sec. B, 29 (1973) 1611.
- 40 M.R. Truter e B.L. Vickery, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1972) 395.
- 41 D. Pyzalka, R. Pyzalki e T. Borowiak, J. Crystallogr. Spectrosc. Res., 13 (1983) 211.
- 42 L.G. Altman, D. Laungani, G. Gunnarsson, H. Wennerstrom e S. Forsen, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 8264.
- 43 G. Gunnarsson, H. Wennerstrom, W. Egan e S. Forsen, Chem. Phys. Lett., 38 (1976) 96.
- 44 E. Haselbach, A. Hendriksson, F. Jachimowicz e J. Wirz, Helv.

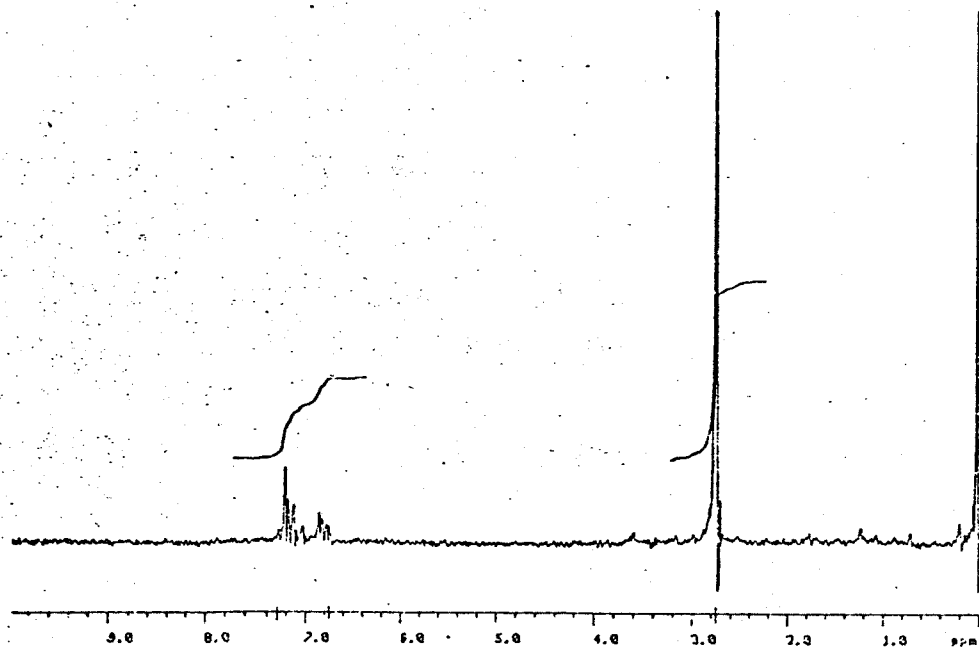
- Chim. Acta*, 55 (1972) 1757.
- 45 C.Y. Meyers, A.M. Malte e W.S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7510.
- 46 C. Krieger, I. Newson, M.A. Zirnstein e H.A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 84.
- 47 H.A. Staab, M.A. Zirnstein e C. Krieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 86.
- 48 R.G. Saxton e L.J. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 359.
- 49 F. Terrier, J.C. Halle, M.J. Pouet e M.P. Simonnin, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 409.
- 50 K. Nakanishi e P.H. Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, Inc., USA, 2^a ed., 1977.
- 51 Sadtler Research Laboratories, Inc., *Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Researchers (Editors & Publishers), USA, 1975, n^o 13067M.
- 52 J.E. Malowan em *Inorganic Syntheses*, vol 3, L.F. Audriett ed., MacGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1950, p. 96.
- 53 E.K. Weisburger e J.H. Weisburger, *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 1396.
- 54 *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, C.J. Pouchert ed., Aldrich Chemical Company, Inc., USA, 1970, n^o F155-7.
- 55 Sadtler Research Laboratories, Inc., *Standart Grating Spectra*, Researchers (Editors & Publishers), USA, 1975, n^o 21136K.
- 56 Sadtler Research Laboratories, Inc., *Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Researchrs (Editors & Publishers), USA, 1975, n^o 11192M.

- 57 E.K. Weisburger, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 698.
- 58 H. Quast, W. Risler e G. Dollscher, *Synthesis* (1972) 558.
- 59 H. Meerwein em *Organic Syntheses*, vol. 5, H.E. Baumgarten ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973, p. 1080.
- 60 F.D. Popp e W.E. McEwen, *Chem. Rev.*, 58 (1958) 321.
- 61 *The Aldrich Library of NMR Spectra*, C.J.Pouchert ed., Aldrich Chemical Company, Inc., USA, 2^a ed., vol. 2, 1983, p. 233-C.
- 62 Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3301.
- 63 N.L.Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, N.A. Lebel e C.L. Stevens, *Química Orgânica*, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1987, p. 447.
- 64 C. Kaiser e J. Weistock em *Organic Syntheses*, vol. 51, R.E. Benson ed., John Wiley & Sons, New York, 1971, p. 48.

7. ESPECTROS



Espectro.1: iv do 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (6).



Espectro.2: ^1H -rmn de 6.

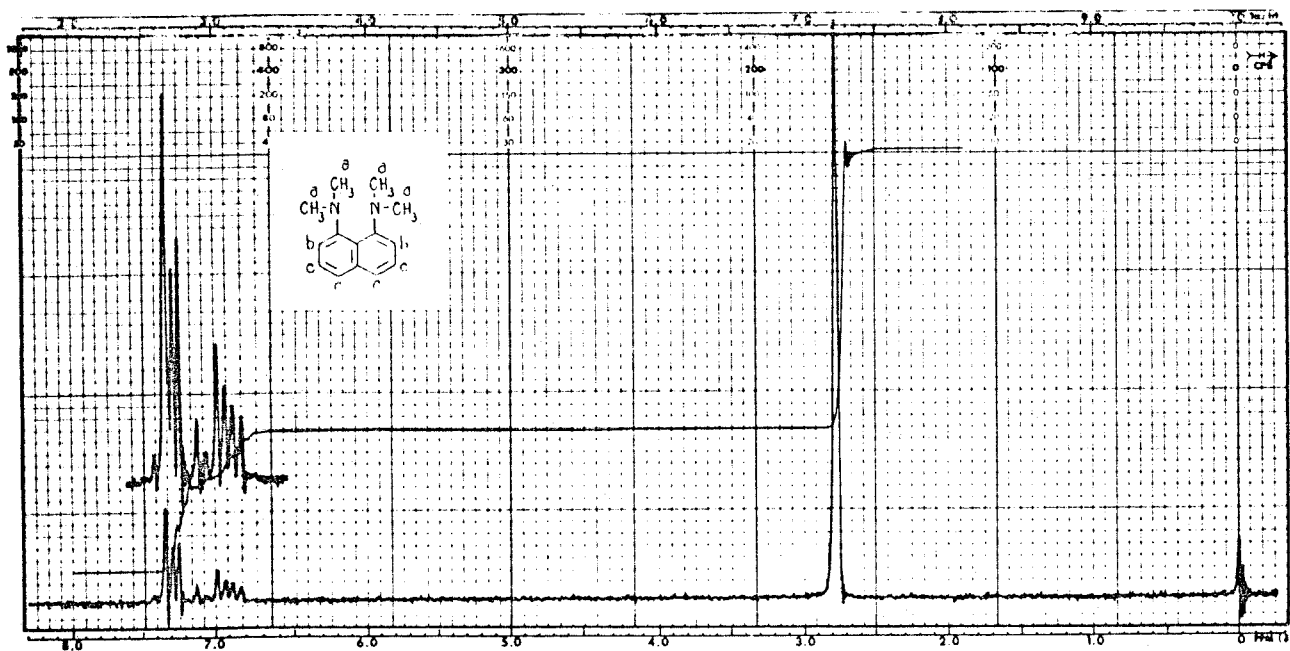
BRUKER AW-50

DATE 06-12-83

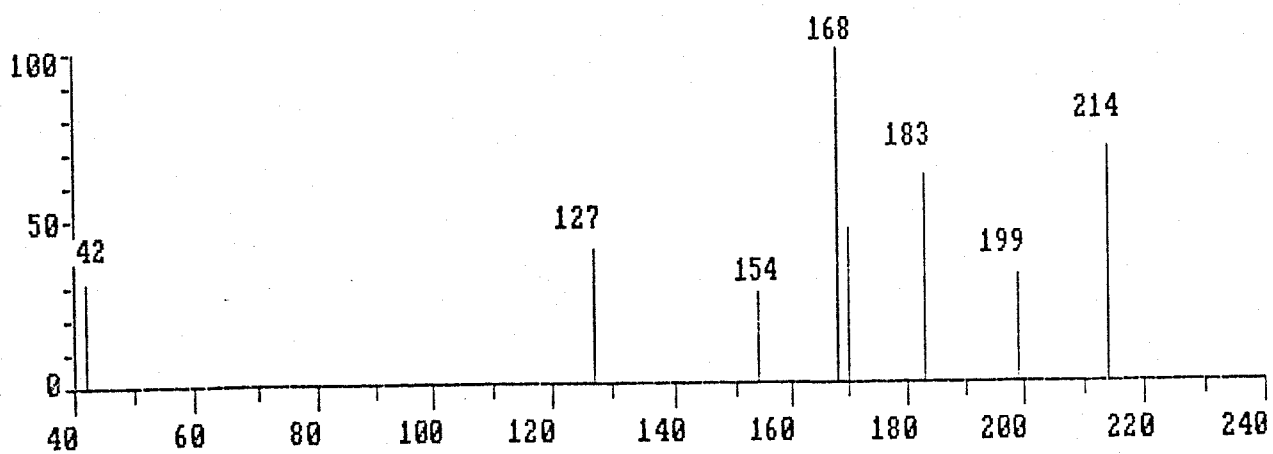
SPECTRUM:
TIME 250.0 SEC
POWER 29.0 DB
GAIN 19.7 DB
NE BROAD 0.2 HZ
SCANS 1

LOCK:
POWER 25.0 DB
GAIN 19.7 DB

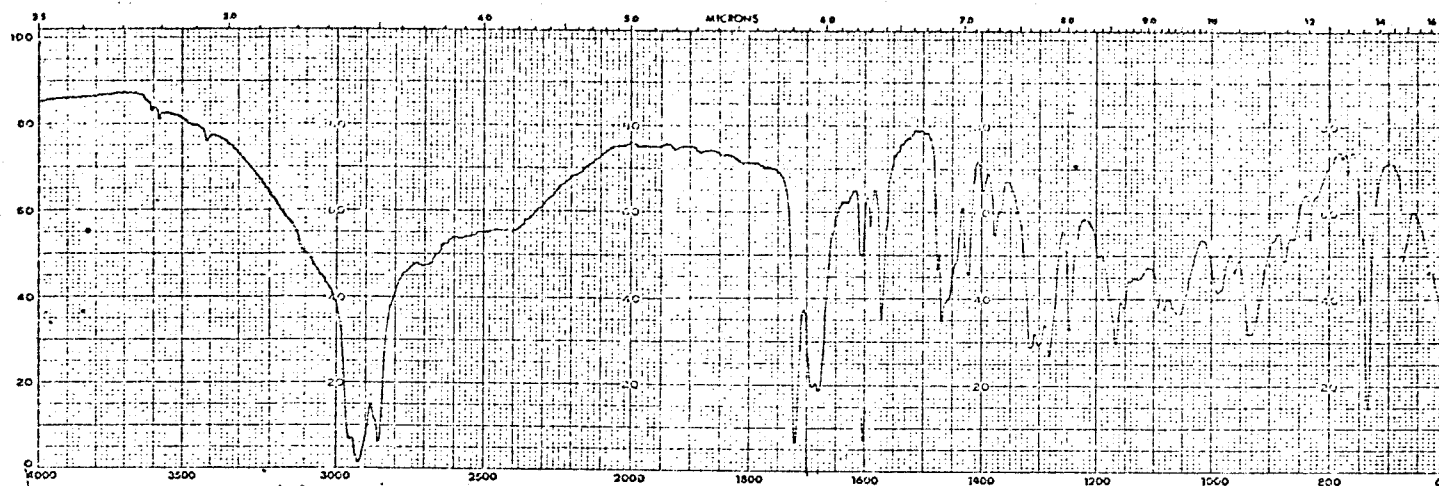
40.00 HZ/CM



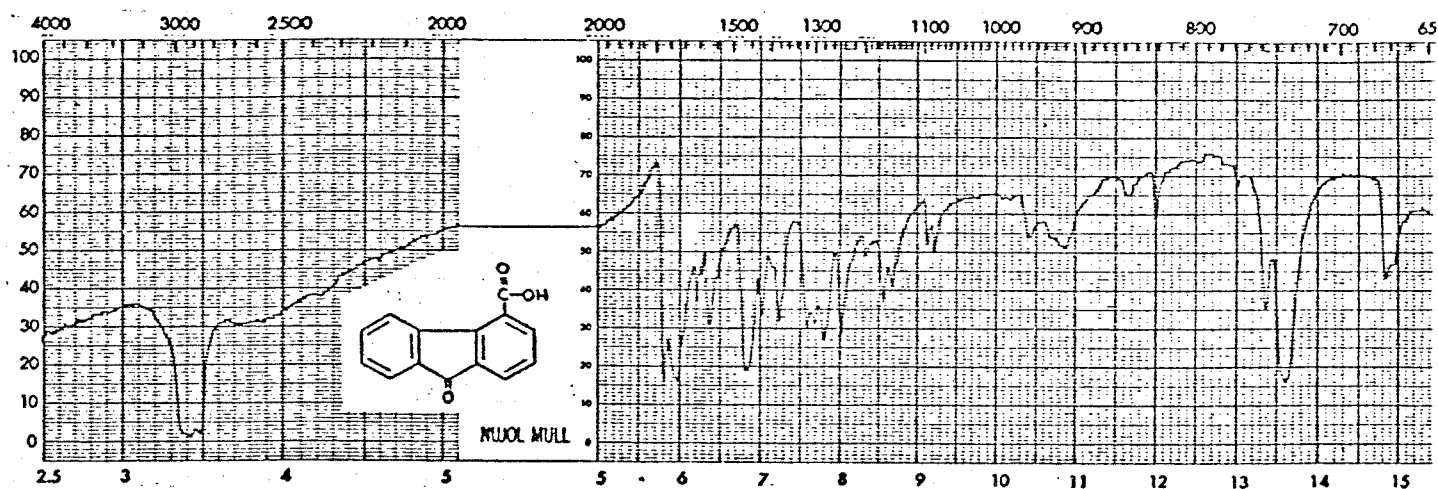
Espectro.3: ^1H -rmn de 6 lit.⁵⁰



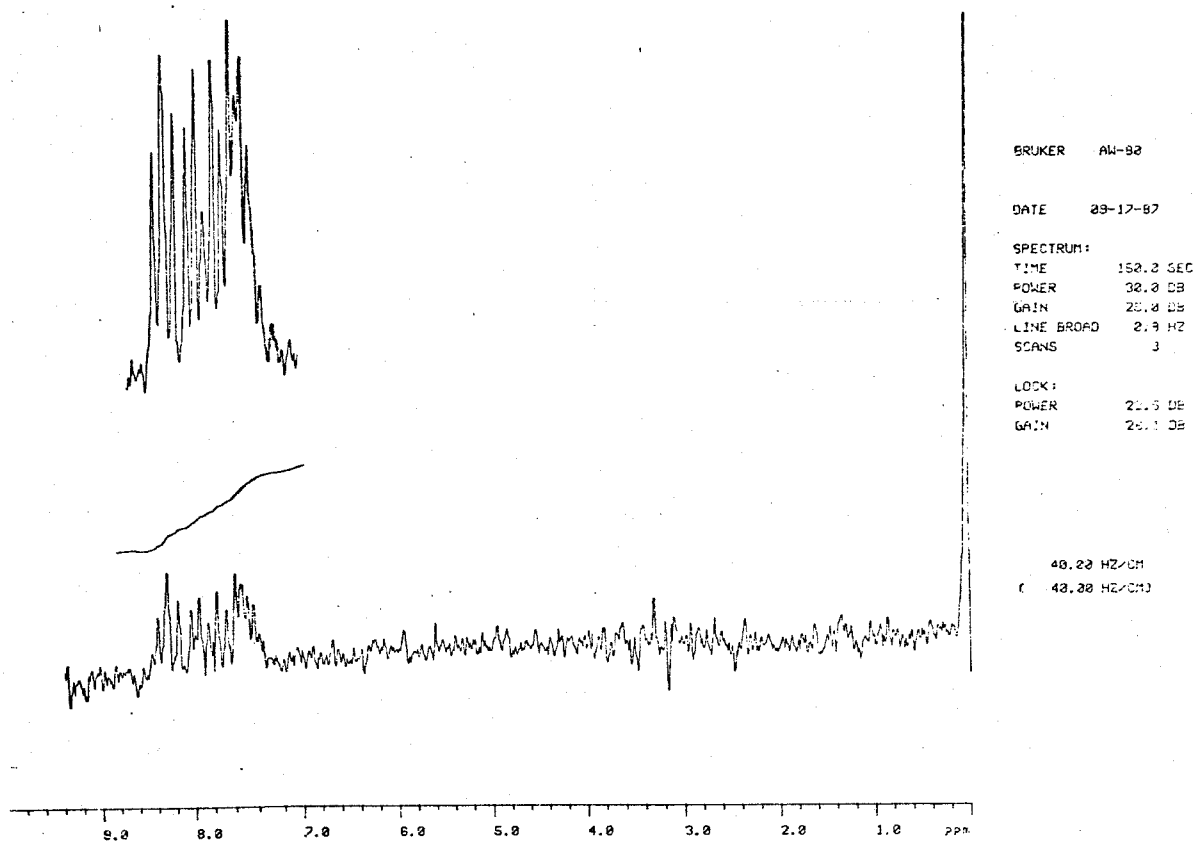
Espectro.4: em de 6.



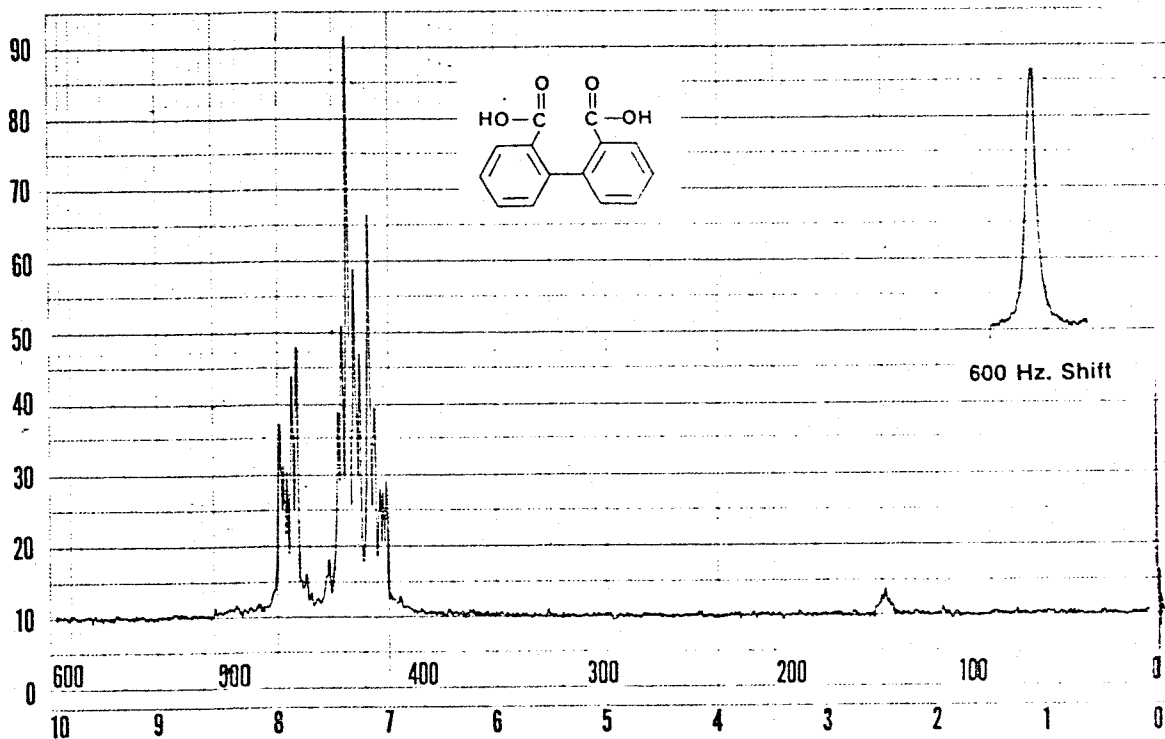
Espectro.5: iv do ácido 9-oxo-4-fluorenilcarboxílico (17).



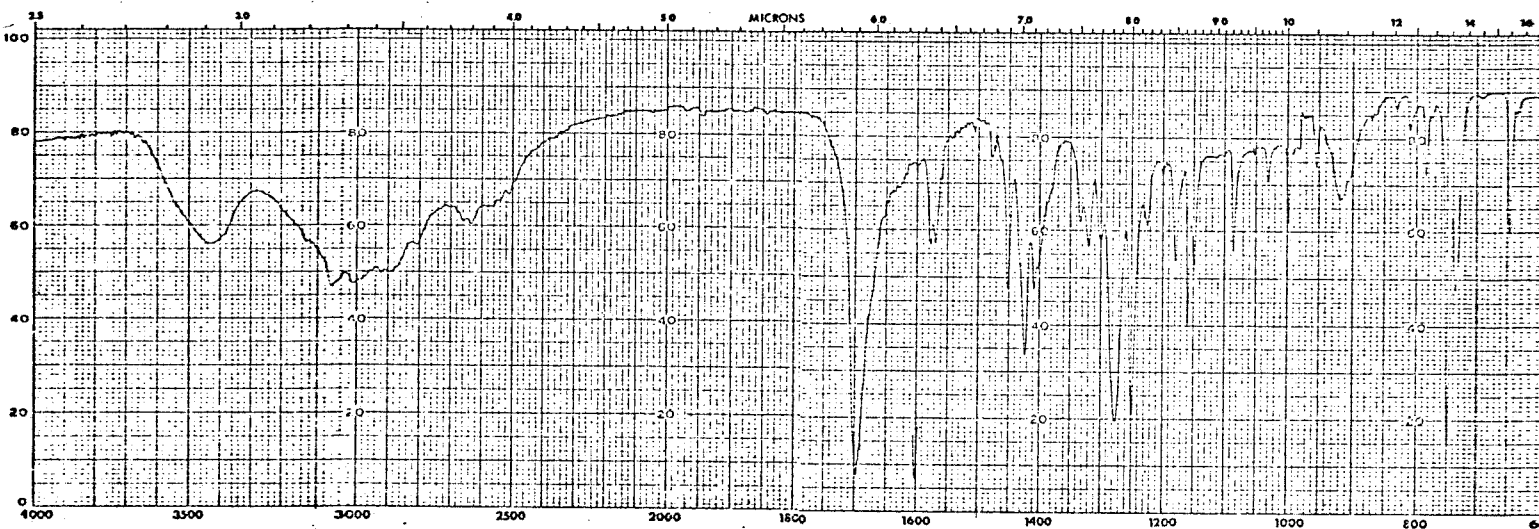
Espectro.6: iv de 17 lit. ⁵³



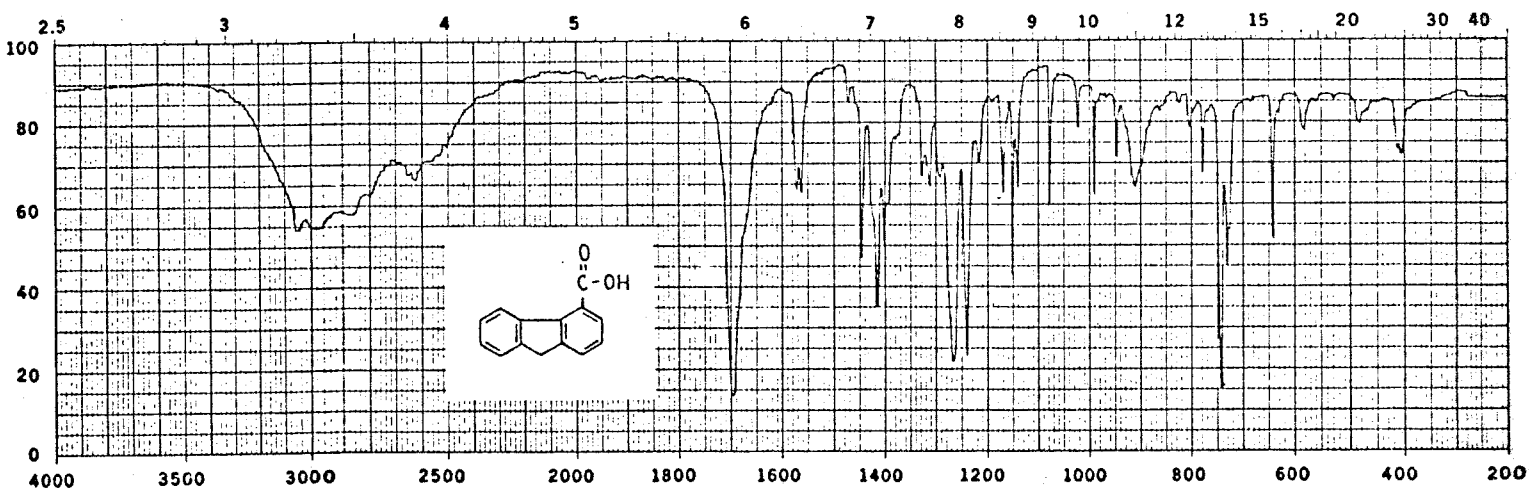
Espectro.7: ^1H -rmn de 17.



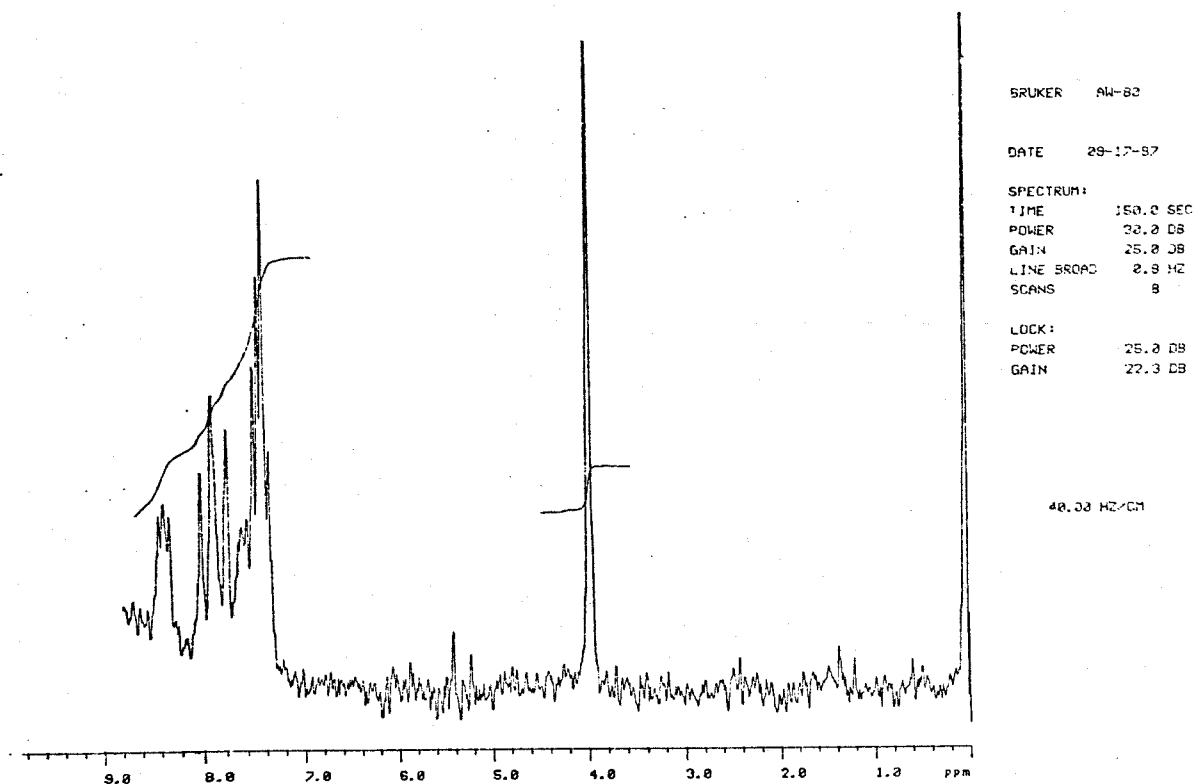
Espectro.8: ^1H -rmn do ácido difênico (16).⁶⁰



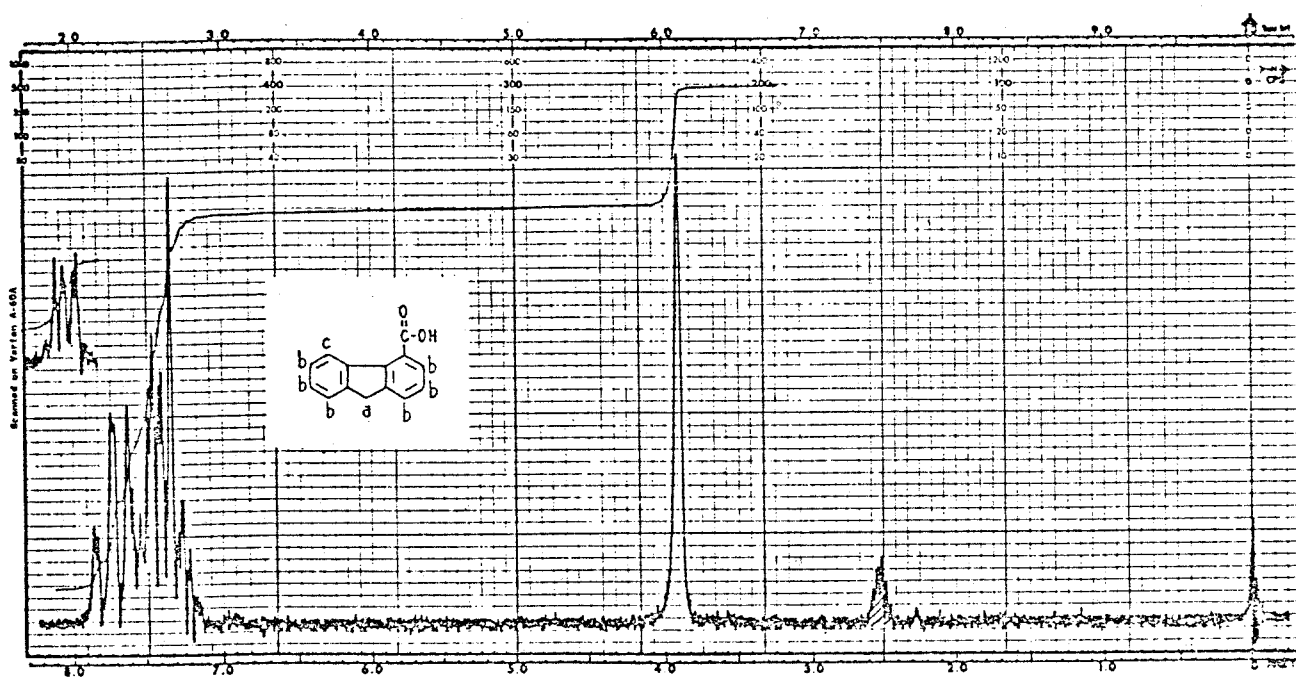
Espectro.9: iv do ácido 4-fluorenilcarboxílico (18).



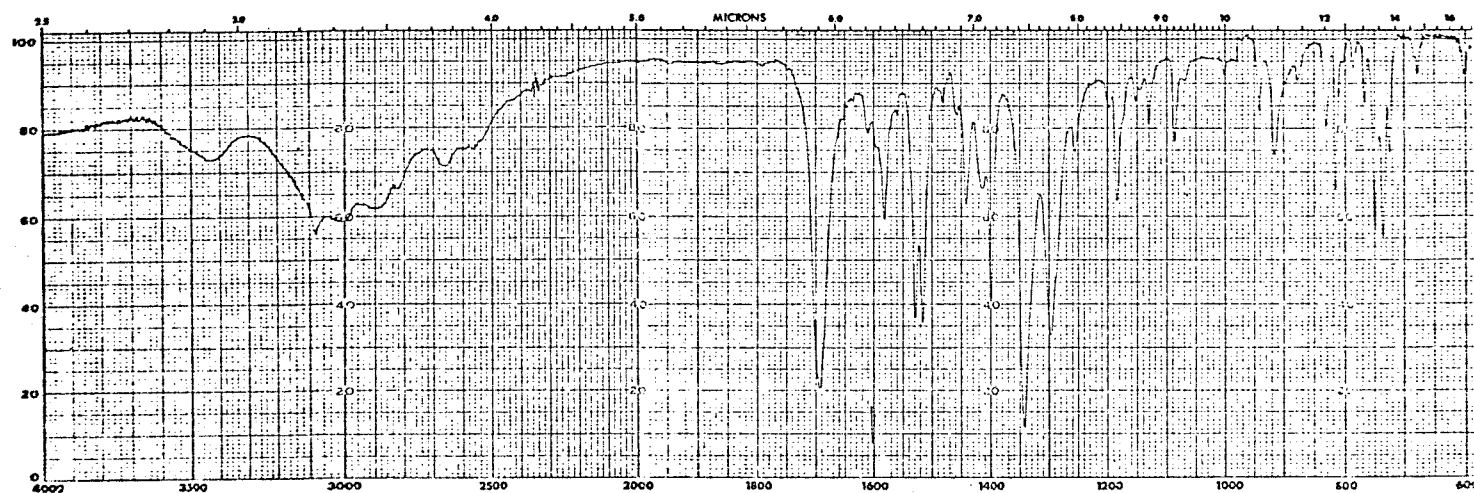
Espectro.10: iv de 18 lit.⁵⁴



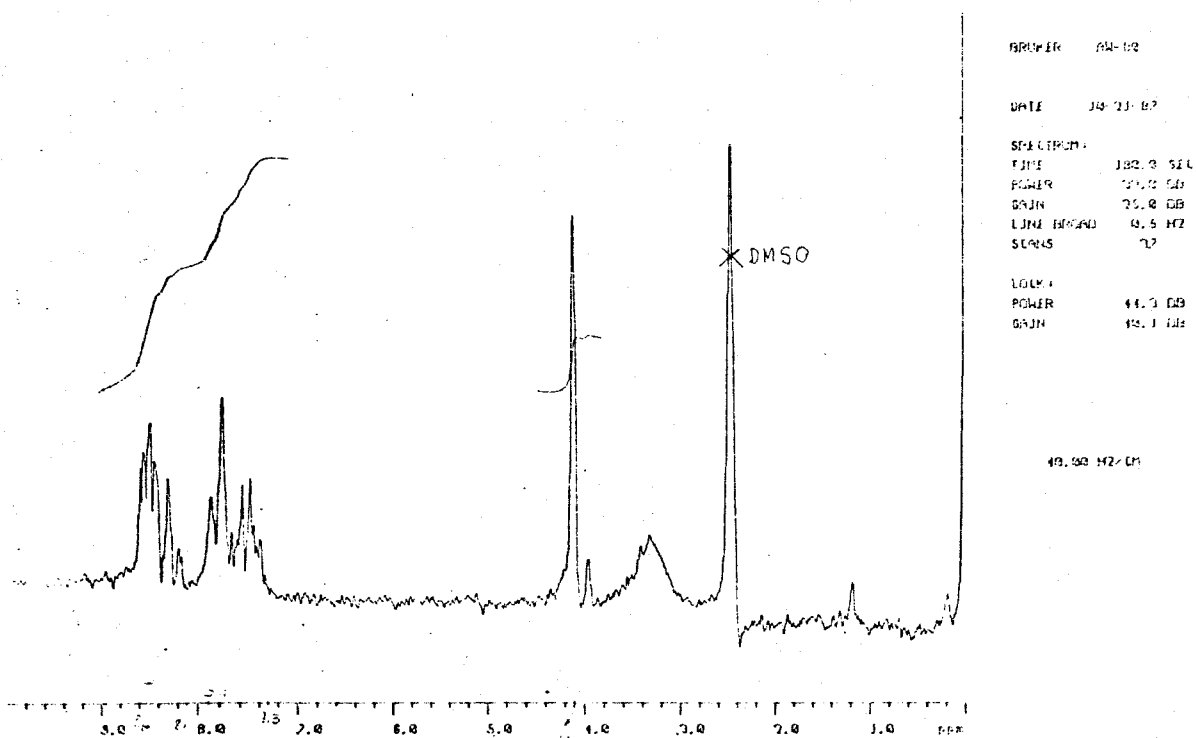
Espectro.11: ^1H -rmn de 18.



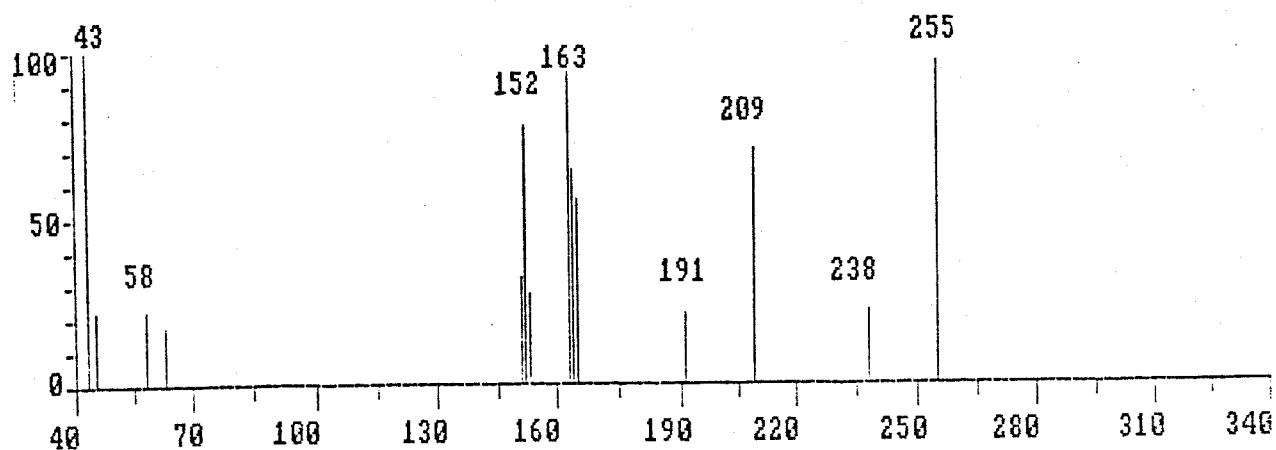
Espectro.12: ^1H -rmn de 18 lit. ⁵⁵



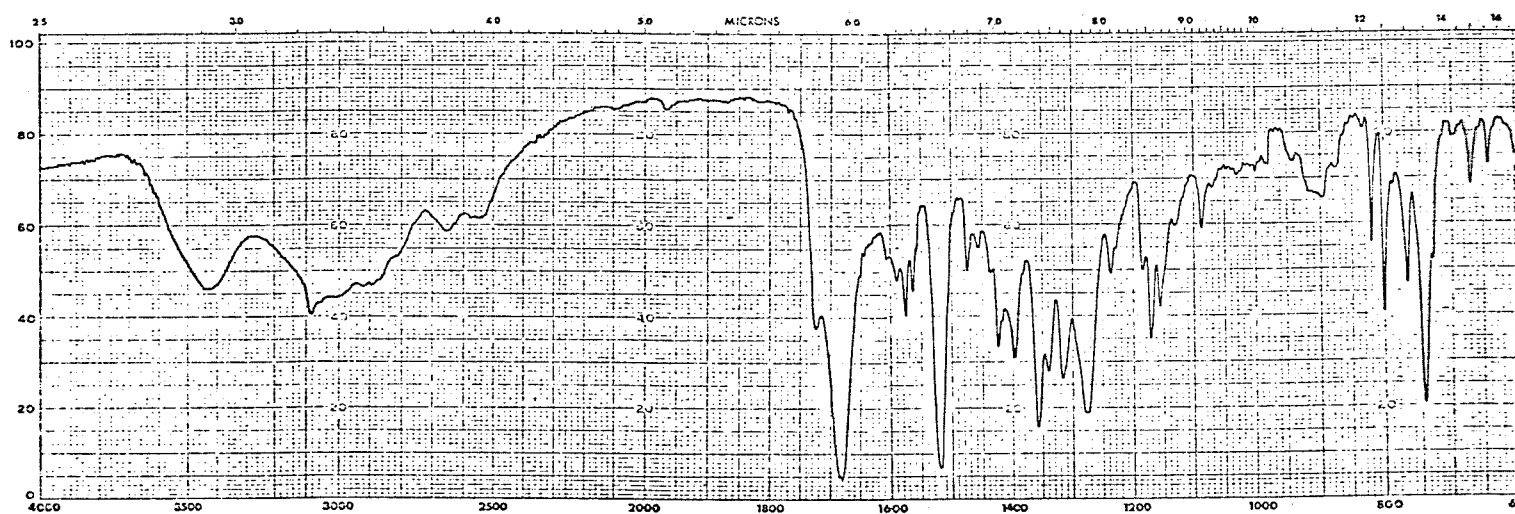
Espectro.13: iv do ácido 7-nitro-4-fluorenilcarboxílico (19).



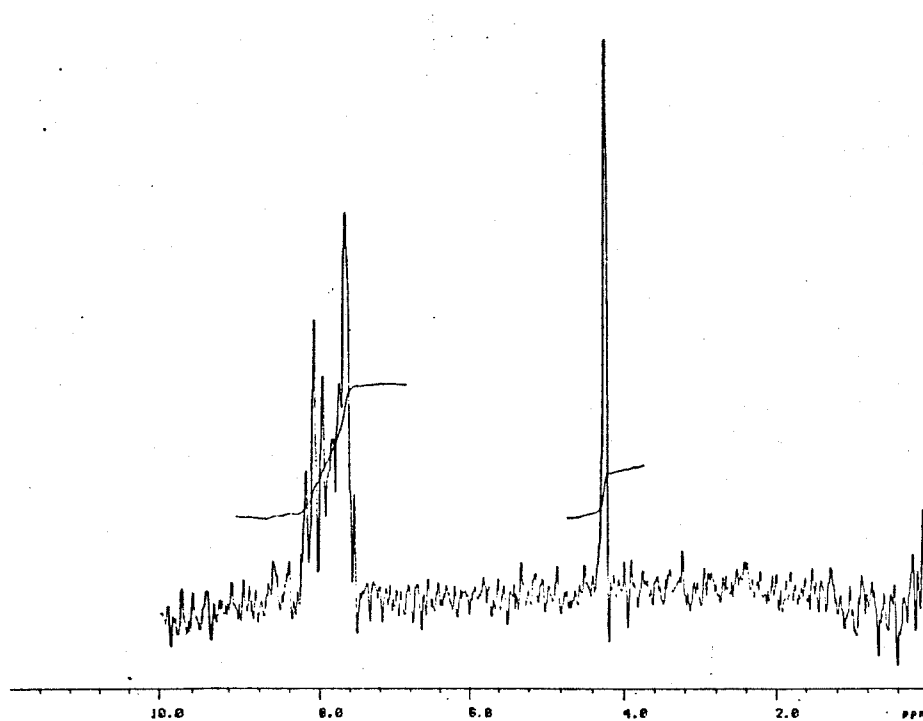
Espectro.14: ^1H -rmn de 19.



Espectro.15: em de 19.



Espectro.16: iv do ácido 5-nitro-4-fluorenilcarboxílico (20).



BROKER AW-80

DATE 04-02-87

SPECTRUM:

TIME 120.0 SEC

POWER 29.0 DB

GAIN 25.0 DB

LINE BROAD 0.8 HZ

SCANS 10

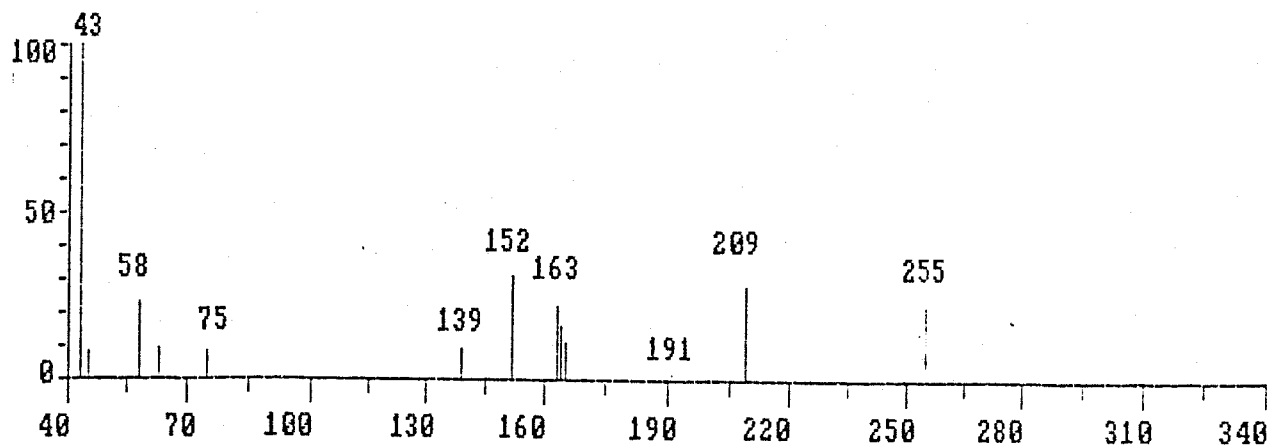
LOCK:

POWER 34.9 DB

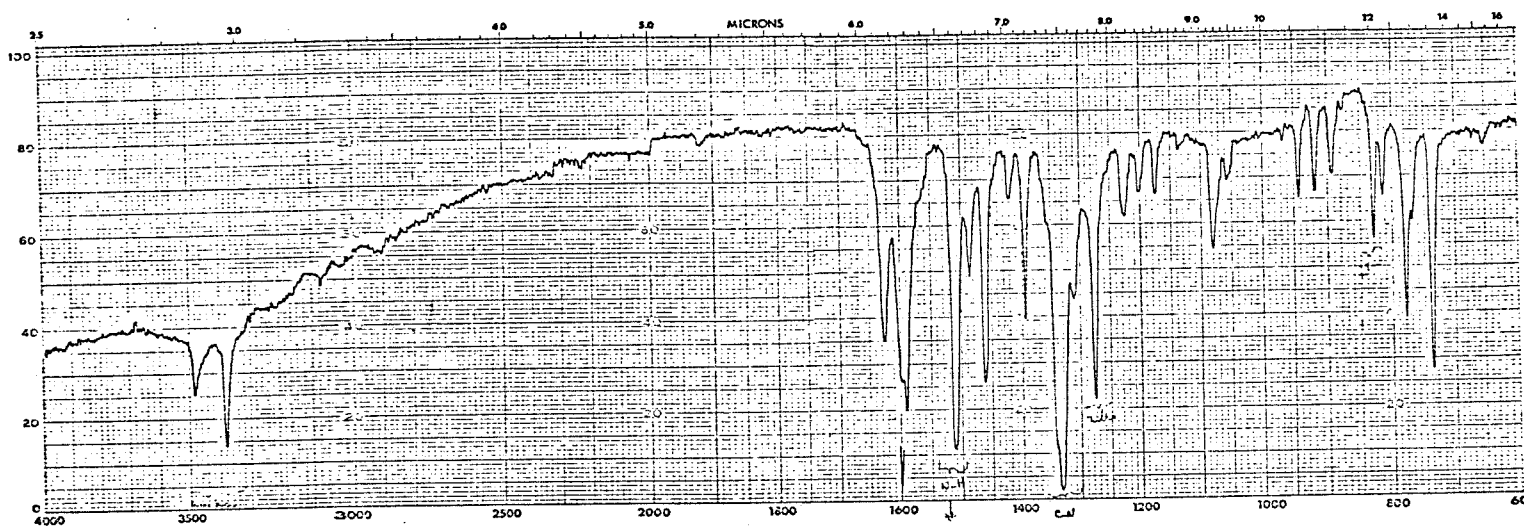
GAIN 34.6 DB

48.00 HZ/CH

Espectro.17: ^1H -rmn de 20.



Espectro.18: em de 20.



Espectro.19: iv do 4-amino-7-nitro-fluoreno (21).

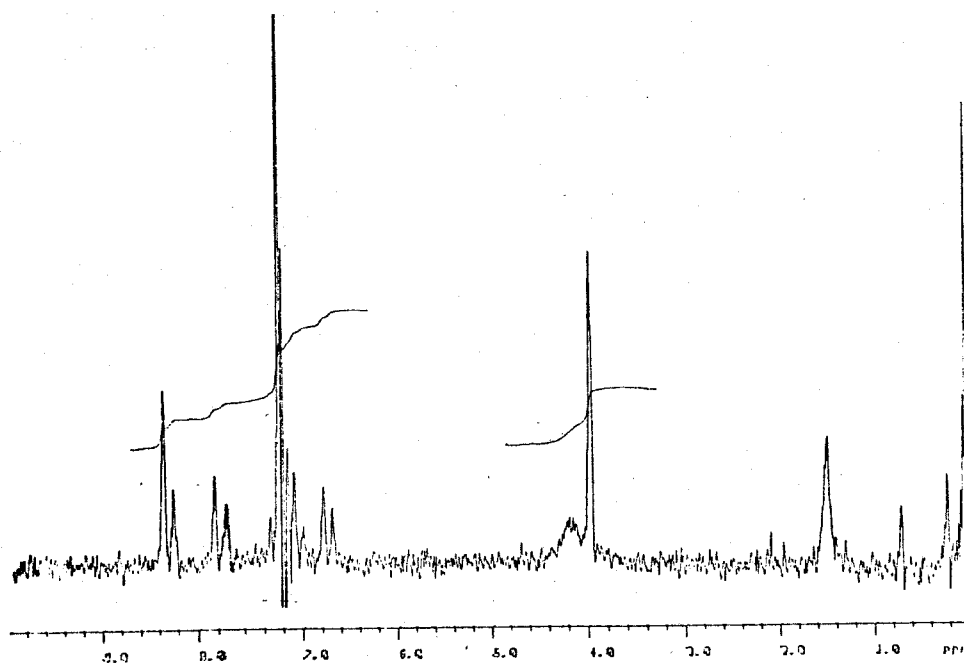
BROKER 04-63

DATE 05-12-67

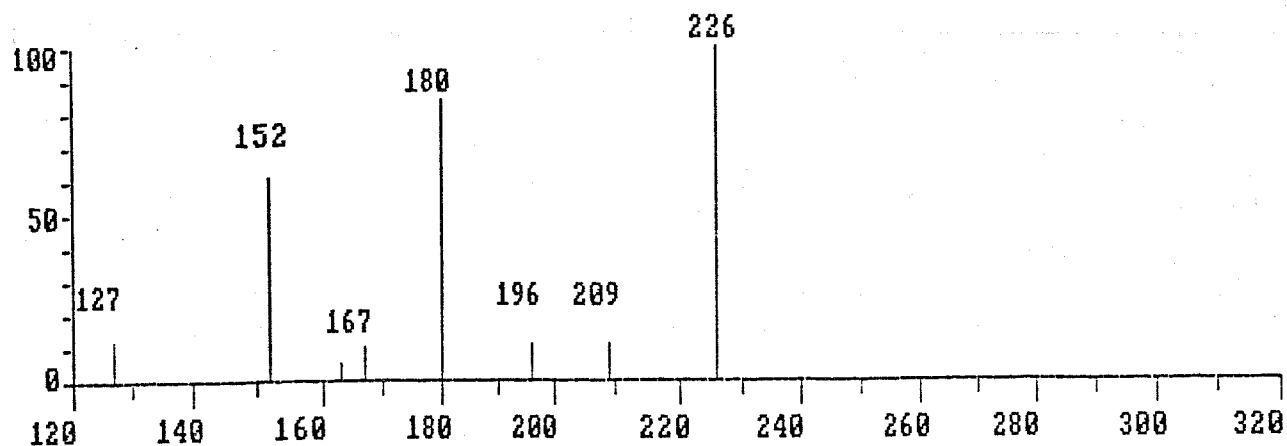
SPECTRUM
 TUNE 150.0 SEC
 POWER 10.0 DB
 GAIN 40.0 DB
 LINE BROAD 0.1 MHz
 SCANS 1

NAME
 POWER 10.0 DB
 GAIN 40.0 DB

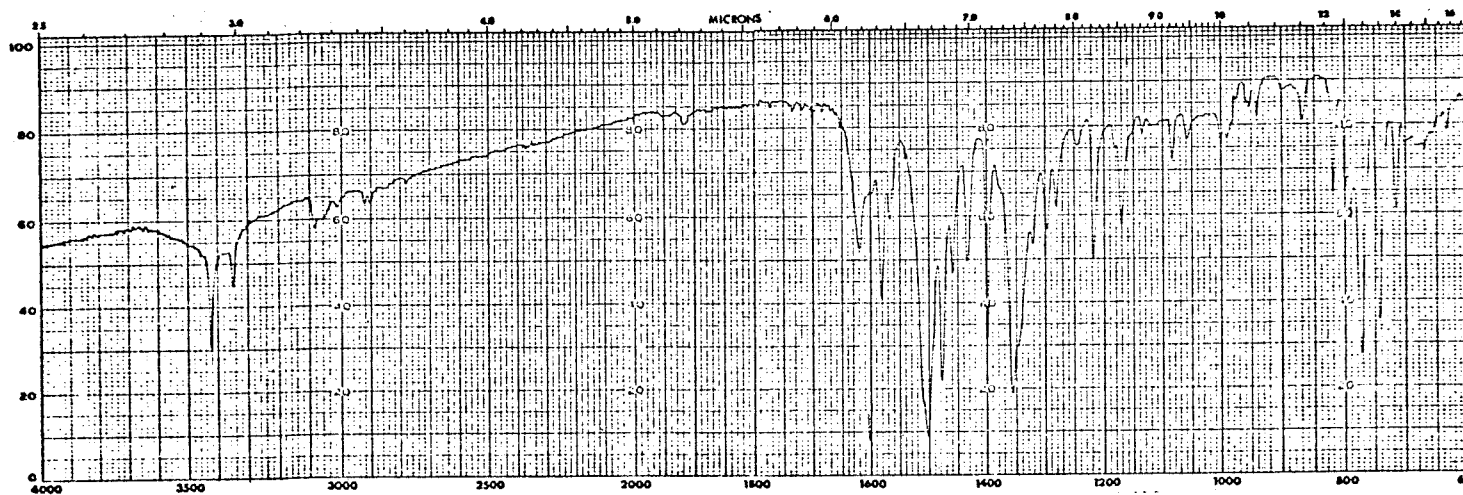
10.00 Hz



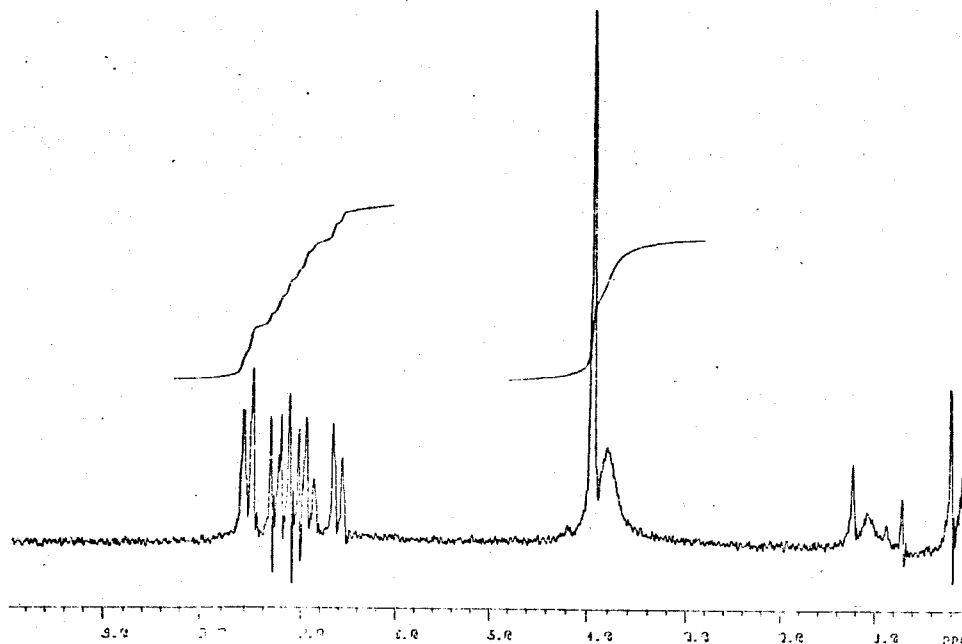
Espectro.20: ^1H -rmn de 21.



Espectro.21: em de 21.



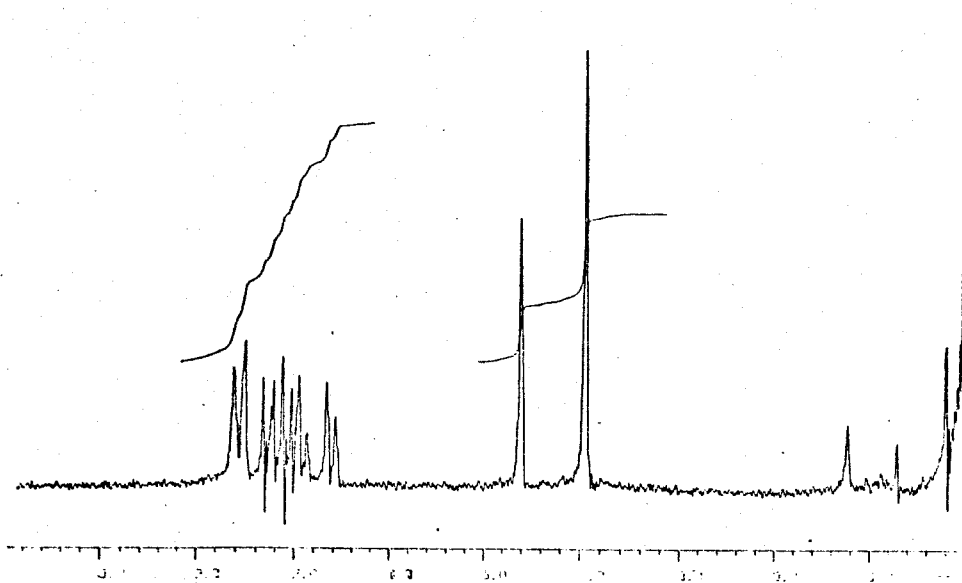
Espectro.22: iv do 4-amino-5-nitro-fluoreno (22).



BRUKER AC-60
 DATE 02-07-03
 SPECNAME
 TIME 000.0 514
 F1 F2 34 55
 GAIN 25.0 00
 LINE BROAD 0.0 42
 FREQS 30
 P1 4
 P2 10 24.4 00
 P3 10 27.1 00

40.00 HZ/cm

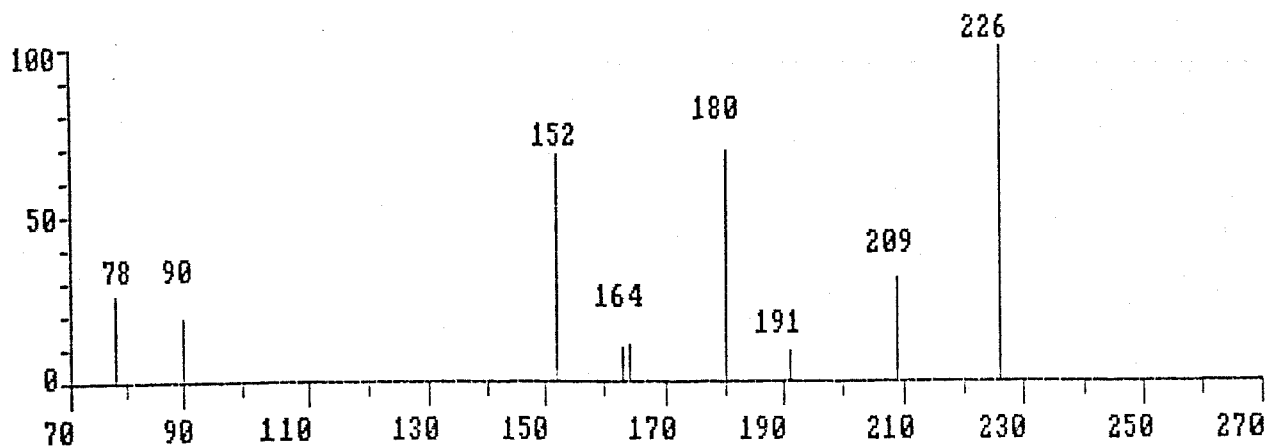
Espectro.23: ^1H -rmn de 22.



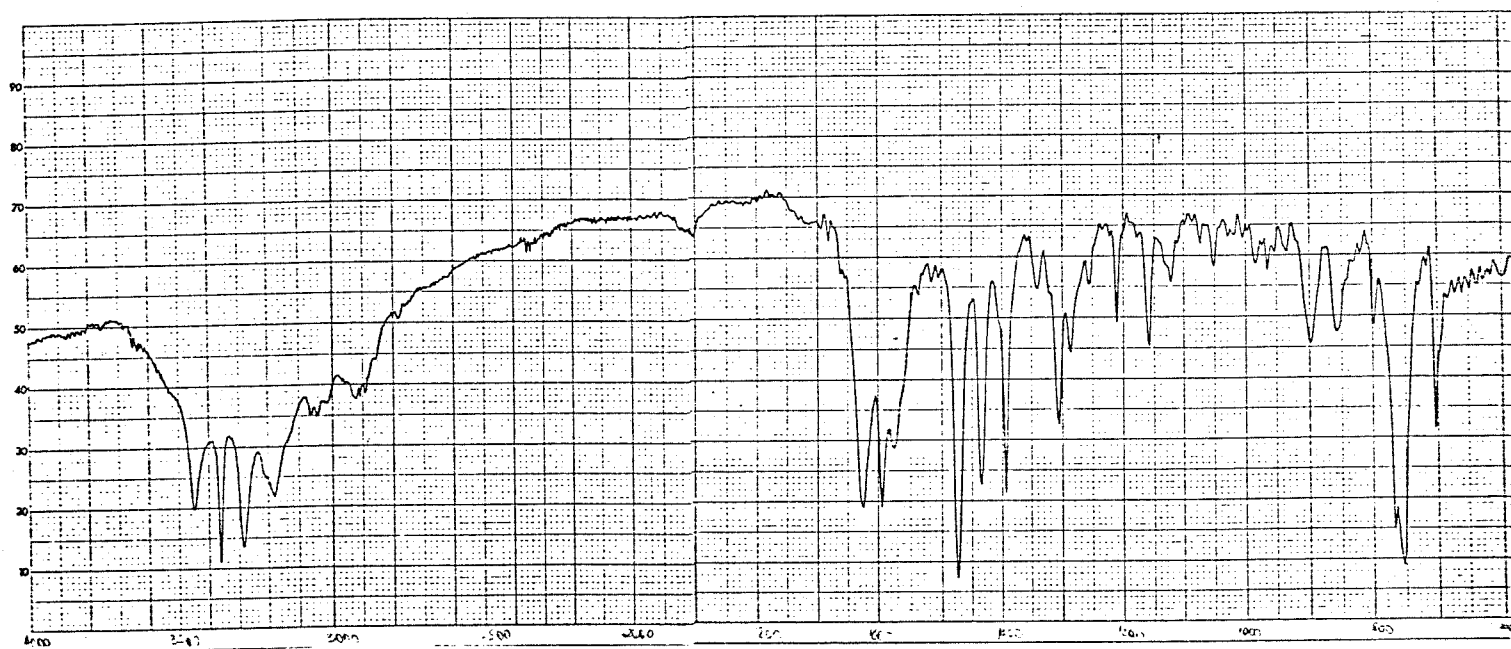
BRUKER AC-60
 DATE 02-04-03
 SPECNAME
 TIME 000.0 514
 F1 F2 34 55
 GAIN 25.0 00
 LINE BROAD 0.0 42
 FREQS 30
 P1 4
 P2 10 24.4 00
 P3 10 27.1 00

40.00 HZ/cm

Espectro.24: ^1H -rmn de 22 com D_2O .



Espectro.25: em de 22.



Espectro.26: iv do 4,5-diamino-fluoreno (10).

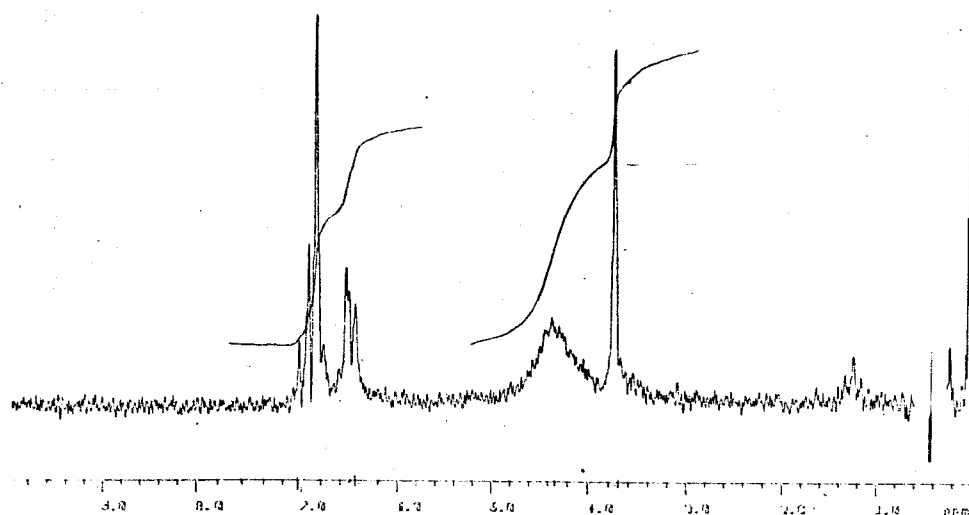
BRUKER 62-00

DATE 12-12-63

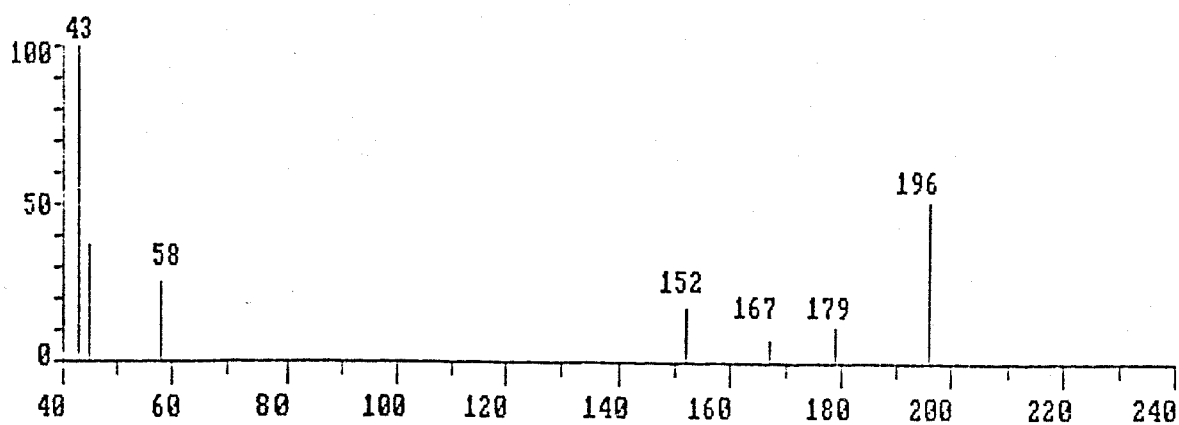
SPECTRUM:
TIME 158.0 SEC
POWER 35.0 DB
GAIN 25.0 DB
LINE BROAD 0.2 HZ
SCANS 2

LOCK:
POWER 12.5 DB
GAIN 20.0 DB

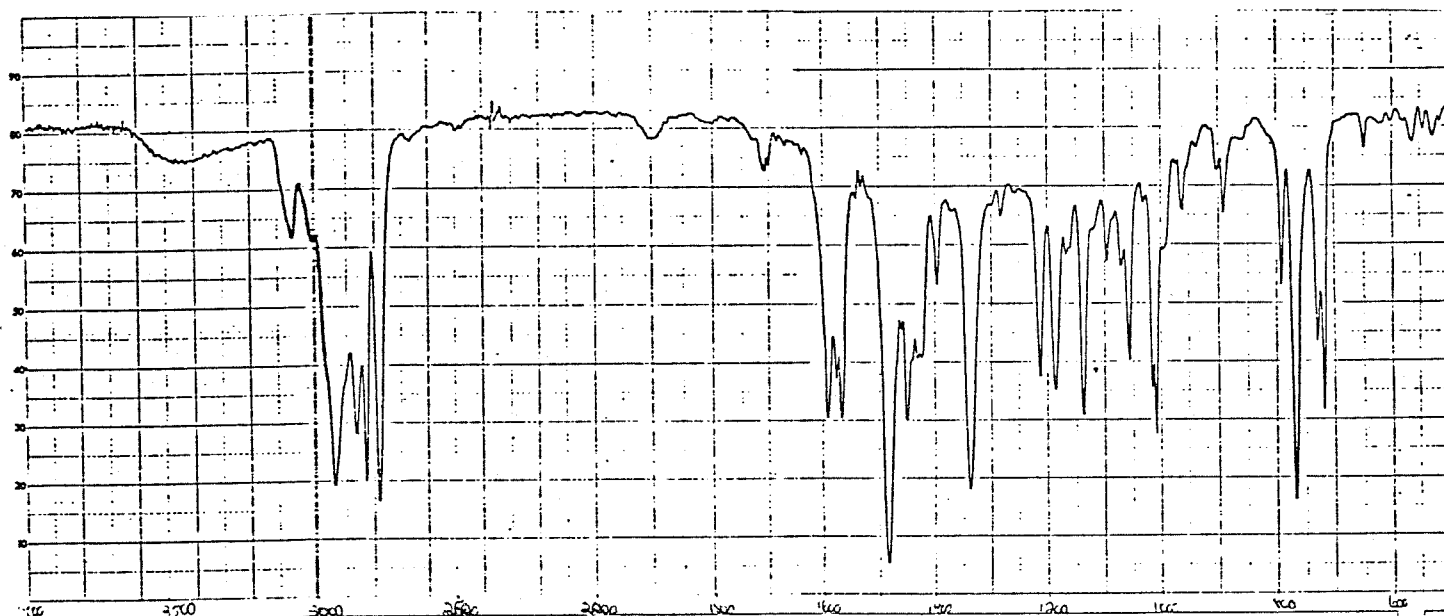
40.00 HZ/CM



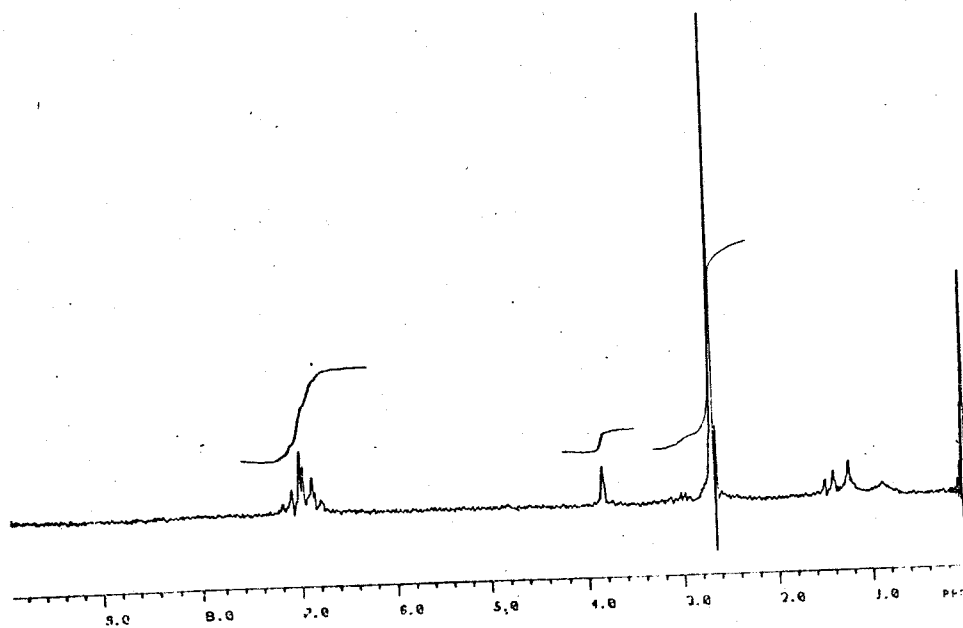
Espectro.27: ^1H -rmn de 10.



Espectro.28: em de 10.



Espectro.29: iv do 4,5-bis(dimetilamino)fluoreno (11).



BRUKER PW-90

DATE 11-29-89

SPECTRUM
TYPE 250.0 MHz
POWER 16.0 dB
GAIN 2.5 dB
LINE BROAD 0.7 Hz
SCANS 1

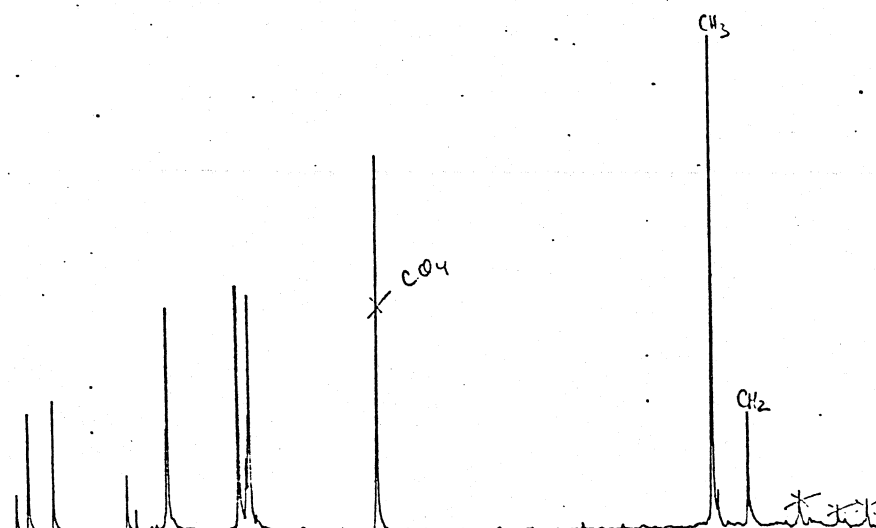
LOCK
POWER 35.0 dB
GAIN 28.1 dB

40.00 MHz CH1

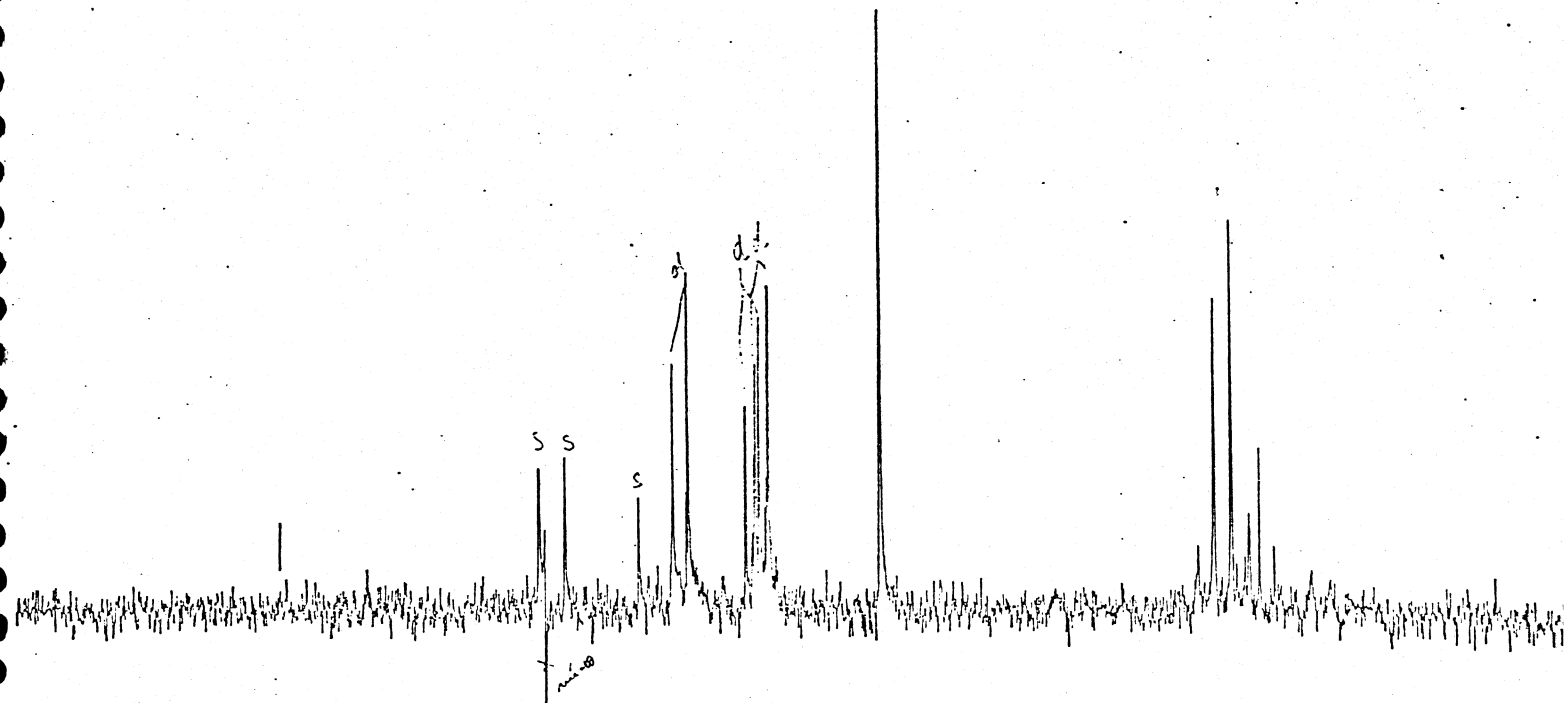
Espectro.30: ^1H -rmn de 11.

THERMOCAL= 1.5
 OFFSET(CAL)= 350.0
 H1.FREQ(MHZ)= 25.2000
 POINTS= 61451.0
 PPM
 1 36 3776.1 149.900
 2 100 3771.5 148.001
 3 111 3629.5 134.003
 4 51 3336.9 131.404
 5 21 3332.2 131.045
 6 16 3185.5 126.544
 7 85 3181.9 126.270
 8 169 3174.3 126.048
 9 212 2931.2 115.544
 10 62 2905.2 115.269
 11 22 2895.0 114.991
 12 194 2891.5 114.761
 13 16 2886.6 113.489
 14 336 2417.4 95.433
 15 438 1987.4 43.153
 16 35 1965.3 42.763
 17 99 947.2 37.591
 18 34 744.9 29.561
 19 22 594.7 23.431
 20 26 473.5 19.100
 >PB

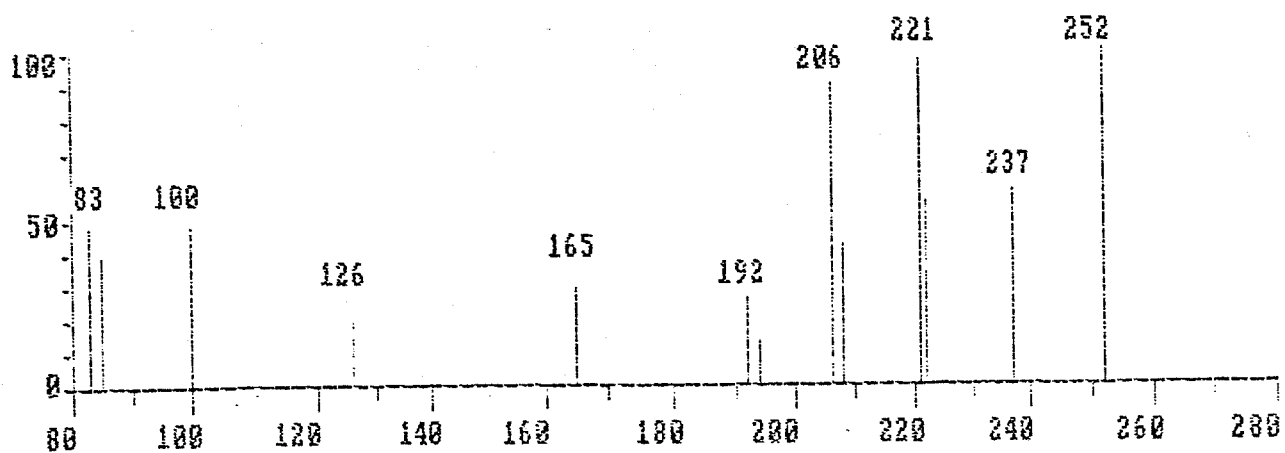
PLCT
 VERT SCALE= 39
 START (HZ)= 6151.0
 FINISH(HZ)= 0.0
 HZ./PRINT= 1.52
 HORIZ. ENP= 1.3



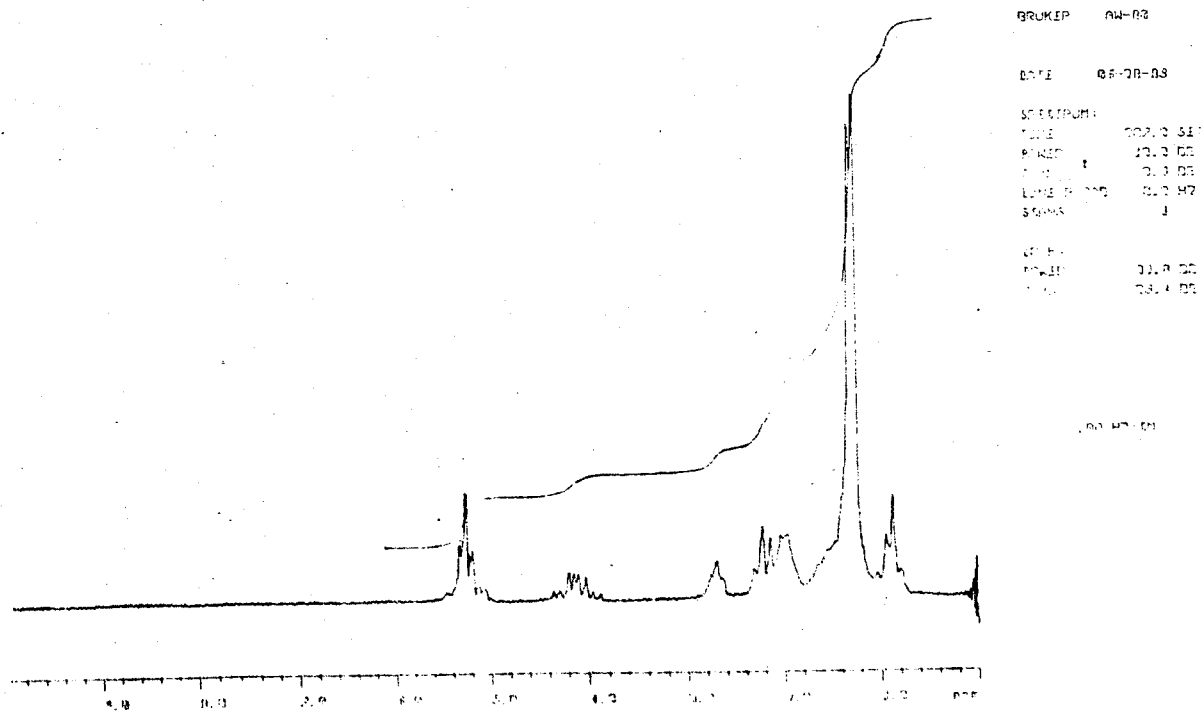
Espectro.31: ^{13}C -rmn de 11.



Espectro.32: ^{13}C -rmn de 11.



Espectro.33: em de 11.



Espectro.34: ^1H -rmn do óleo de soja refinado.

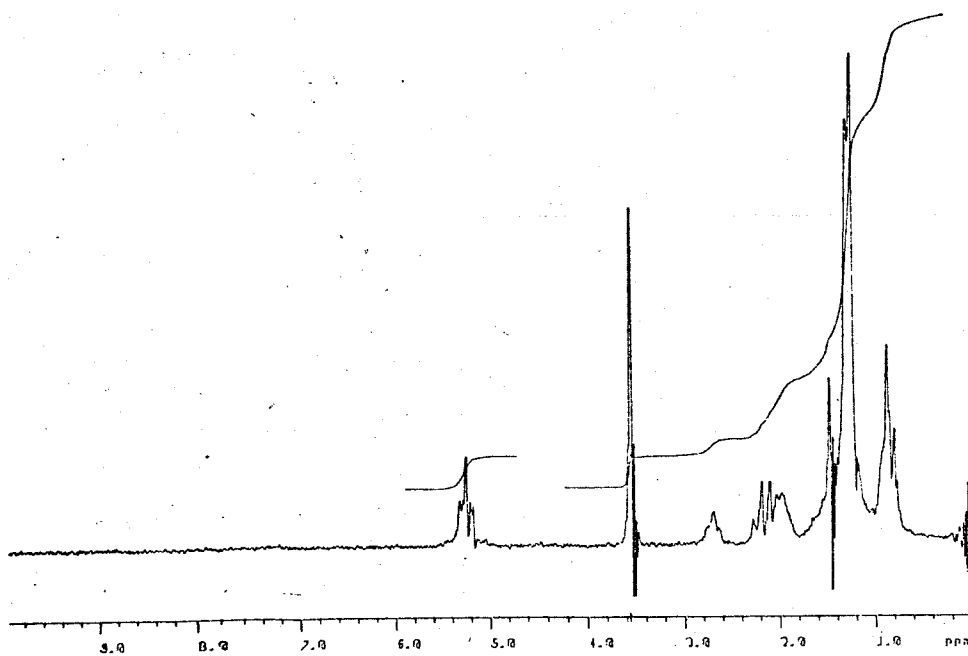
BRUKER 94-01

DATE 05-22-83

SPECTRUM:
TIME 146.0 SEC
POWER 10.0 DB
GAIN 6.0 DB
LINE BROAD 0.2 M2
SCANS 1

LOCK:
POWER 10.0 DB
GAIN 10.0 DB

40.98 HZ-10



Espectro.35: ^1H -rmn do éster metílico do óleo de soja.

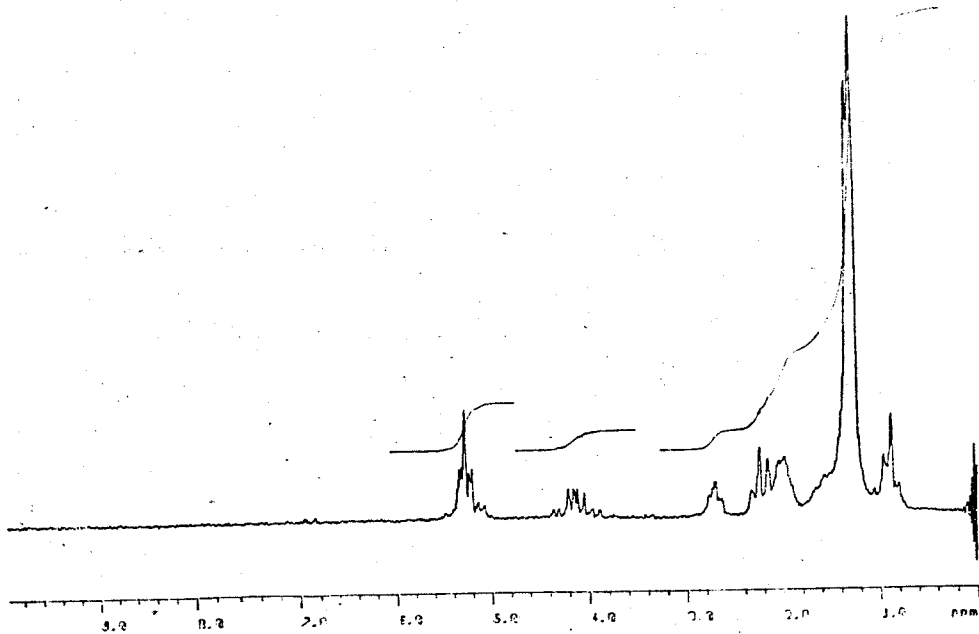
BRUKER 94-01

DATE 05-22-83

SPECTRUM:
TIME 146.0 SEC
POWER 10.0 DB
GAIN 6.0 DB
LINE BROAD 0.2 M2
SCANS 1

LOCK:
POWER 10.0 DB
GAIN 10.0 DB

40.98 HZ-10



Espectro.36: ^1H -rmn do produto do teste de catálise utilizando-se o catalisador 11.