

## Reação de carbamoilação fotocatalítica do éster itacônico usando química em fluxo visando a produção de um monômero renovável

**Matheus Gallerani da Conceição**

**Bianca Campanile Rocha**

**Leandro Helgueira de Andrade**

Instituto de Química, Universidade de São Paulo

matheusgallerani@usp.br

### Objetivos

Tendo em vista a grande relevância de uso de polímeros para manutenção de nossa sociedade, nesse trabalho almeja-se desenvolver uma nova abordagem sintética para produção de monômeros em que todos os seus carbonos sejam provenientes de fontes renováveis. Nessa proposta, o dimetil itaconato, um éster acrílico de origem natural<sup>2</sup>, foi escolhido como bloco relevante para construção molecular de monômeros renováveis. Com isso, explorar sua reatividade com radicais carbamoíla<sup>1</sup> ( $\bullet\text{CONH}_2$ ) levará aos monômeros com funções orgânicas apropriadas para etapa de polimerização. A primeira etapa do trabalho envolve o estudo de amidação do dimetil itaconato<sup>4</sup> (DMI) em fluxo<sup>3</sup> contínuo a partir da adição do radical carbamoíla ( $\bullet\text{CONH}_2$ ), que é gerado a partir da formamida em um sistema contendo o fotocatalisador TBADT. O sistema em fluxo contínuo permite a realização dessa reação com menor consumo de solventes, maior segurança, fluxo de fótons mais homogêneo, tempo de reação mais curto e menor formação de subprodutos, bem como alta produtividade.

### Métodos e Procedimentos

#### Síntese do TBADT

O TBADT foi produzido a partir de procedimento encontrado na literatura.<sup>2</sup>

#### Reação de carbamoilação:

Em um frasco de vidro foram adicionados a formamida (0.8M, 8mmol) o DMI (0.1M, 1mmol) e 4mL de acetonitrila. Enquanto no outro frasco foram adicionados o TBADT e 5mL de acetonitrila. Ambas as soluções foram borbulhadas com gás nitrogênio por 10 minutos e elas foram transferidas a um balão volumétrico de 10mL que teve seu volume completado com acetonitrila.

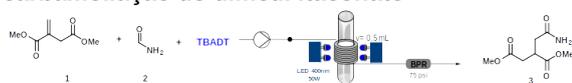
A solução foi injetada em um sistema LED de alta potência (3x50W ou 3x100W) a 16,67  $\mu\text{L}/\text{min}$  (para  $t_r=30$  minutos). O reator tinha um volume de 500 $\mu$ . Após um tempo de estabilização de 3 tempos de residência, a solução foi coletada em um balão.

#### Purificação:

Para a purificação foi realizada uma coluna cromatográfica "flash" e como eluente foi utilizada uma solução de clorofórmio/metanol 5%, 30g de sílica e 150mL de solução.

## Resultados

**Tabela 1. Otimização das condições de reação de carbamidação do dimetil itaconato**



Input	DMI (mol/L)	Formamide (mol/L)	LED Unit	t <sub>R</sub> (min)	TBADT (mol%)	Conv. 3a (%) <sup>b</sup>
1	0,14	1,12	3 x 50 W	1	2	0
2	0,14	1,12	3 x 50 W	15	2	14
3 <sup>c</sup>	0,14	1,12	3 x 50 W	15	2	10
4 <sup>c</sup>	0,14	1,12	3 x 50 W	15	6	16
5	0,10	0,80	3 x 50 W	60	6	>99
6	0,10	0,80	3 x 50 W	30	6	>99 (93)
7	0,10	0,80	3 x 50 W	15	6	38
8	0,14	1,12	3 x 50 W	30	6	80
9	0,10	0,80	3 x 100 W	30	6	>99
10	0,10	0,80	3 x 100 W	15	6	>99
11	0,10	0,80	3 x 100 W	15	4	>99
12	0,10	0,80	3 x 100 W	10	4	>99
13	0,10	0,80	3 x 100 W	5	4	26

Condições gerais: Todas as reações foram realizadas em fluxo contínuo, sob irradiação de um sistema de três lâmpadas LED azuis. O reator utilizado tinha volume de 0,5 mL e tempo de residência de 30 minutos, foi utilizado um fluxo de 16,67  $\mu$ L/min. t<sub>R</sub> = tempo de residência.(b) Conversão determinada por CG-MS. Rendimento isolado entre parênteses.(c) As reações foram realizadas sob aquecimento a 80 °C.

Iniciamos a tabela de otimização com 0,14M de DMI, 1,12M de formamida, 2 mol% de TBADT e 1minuto de tempo de residência por serem as condições utilizadas para síntese na lâmpada de mercúrio. Como não obtivemos conversão, aumentamos o tempo de residência para 15 minutos e a conversão aumentou para 14%(Entrada 2, Tabela 1). Aquecemos o reator com as condições da entrada 2 (Entrada 3, Tabela 1) e a conversão foi de 10%. Aumentamos a concentração de TBADT para 6 mol% e a conversão aumentou para 16% (Entrada 4, Tabela 1) Após isso, diminuímos a concentração de DMI para 0,1M e de formamida para 0,8M. Além disso, utilizamos um t<sub>R</sub> de 60 minuto e aumentamos a concentração de TBADT para 6 mol%. Obtivemos uma conversão superior a 99% (Entrada 5, Tabela 1). Diminuímos o t<sub>R</sub> para 30 minutos e a conversão foi completa (Entrada 6, Tabela 1). Diminuímos para 15 minutos e a conversão caiu para 38% (Entrada 7, Tabela 1)

A fim de aumentar a produtividade do reator, dobramos a potência e incidência de fótons substituindo as lâmpadas LED de 50W por lâmpadas LED de 100W.

Iniciamos com 0,1M de DMI, 0,8M de formamida, 30 minutos de t<sub>R</sub> e 6mol% de TBADT. Obtivemos uma conversão superior a 99% (Entrada 9, Tabela 1). Foram exploradas a diminuição do tempo (Entradas 10 e 12) e da concentração de catalisador (Entrada 1 e a conversão permaneceu constante. Diminuímos o t<sub>R</sub> para 5 minutos e a conversão caiu para 26% (Entrada 13, Tabela 1)

A melhor condição obtida foi a 12, com um tempo de residência de 10 minutos com 4mol% de TBADT. (conversão de 99%)

## Conclusões

Conclui-se que o interesse na obtenção do monômero se dá pela incorporação de átomos de carbono e nitrogênio em um material de partida abundante e proveniente da biomassa. Conclui-se também que dada a geometria do reator é possível aumentar a escala da reação aumentando o volume individual do reator, mas também acoplando diversas células reatoras. O reator é de baixo custo e a lâmpada LED utilizada para substituir a lâmpada de mercúrio (UV) é azul (400nm), que não apresentam risco ao operador

## Agradecimentos

Agradeço a Universidade de São Paulo, a FAPESP pelo auxílio financeiro ao laboratório e o CNPQ pelo fomento e incentivo à pesquisa científica.

## Referências

- [1]B. C. Rocha, I. L. A. Dourado, M. N. Sanabria, N. S. P. Kimura, P. H. Cordeiro, L. H. Catalani, L. H. Andrade, Green Chem., 2024, 26, 7019-7030
- [2] I. B. Perry, T. F. Brewer, P. J. Sarver, D. M. Schultz, D. A. DiRocco, D. W. C. MacMillan Nature., 2018, 560 (7716), 70-75.
- [3] S. G. Newman and K. F. Jensen, Green Chem, 2013, 15, 1456-1472
- [4]B.-E. Teleky, D. C. Vodnar, Polymers 2019, 11, 1035.