

SÍNTESE DE POLIURETANAS A PARTIR DE NOVOS DIÓIS DERIVADOS DA BIOMASSA

Jéssica Ribeiro da Silva

Orientador: Antonio Carlos Bender Burtoloso

Universidade de São Paulo

Jessicaribeiro19@usp.br

Objetivos

As poliuretanas (PUs) são materiais poliméricos que têm uma ampla gama de aplicações em vários campos industriais. A principal produção de PUs ocorre através da reação de poliadição entre diisocianatos e dióis. No entanto, esses materiais de partida são convencionalmente obtidos de fontes derivadas do petróleo. Nos últimos anos, as plataformas moleculares derivadas da biomassa têm se tornado interessantes blocos de construção para a síntese de dióis. Assim, este trabalho teve como objetivo realizar a síntese de novos dióis a partir da reação de substituição nucleofílica entre o derivado da biomassa, 5-(clorometil)furfural (CMF), e diferentes ditióis. Uma vez sintetizados os novos dióis, estes foram utilizados na síntese de poliuretanas contendo átomos de enxofre em suas estruturas.

Métodos e Procedimentos

Síntese geral de dialdeídos:

Em um balão 10 mL, foram adicionados 3 mmol de CMF (3 eq.), 0.4 mmol de $n\text{Bu}_4\text{NI}$ (40 mol%) e 2,5 mL de 2-MeTHF. Em seguida, adicionou-se 1 mmol do ditiol correspondente e 3 mmol de Et_3N (3 eq.). A mistura reacional foi agitada por 18h na temperatura ambiente (t.a.). Após o tempo de reação, evaporou-se o solvente e purificou-se o bruto reacional em coluna cromatográfica empacotada com sílica em gel, utilizando como eluente uma mistura de 7:3 Hexano/AcOEt. O produto seco foi caracterizado utilizando RMN de ^1H e ^{13}C .

Redução geral dos dialdeídos para dióis:

Em um balão de 50 mL, foi adicionado 1 mmol de dialdeído, 2.4 mmol de NaBH_4 e 15 mL de etanol. A solução foi agitada por 2,5 h na temperatura ambiente. Após o tempo de reação, adicionou-se 10 mL de água destilada ao bruto reacional e realizou-se uma extração utilizando AcOEt (5x10 mL). As fases orgânicas foram unidas, lavadas com uma solução saturada de NaCl (10 mL) e secas utilizando Na_2SO_4 . O solvente foi filtrado e evaporado sob pressão reduzida. O bruto obtido foi purificado utilizando coluna cromatográfica empacotada com sílica, utilizando como eluente uma mistura de 1:1 AcOEt/hexano. O produto seco foi caracterizado utilizando RMN de ^1H e ^{13}C .

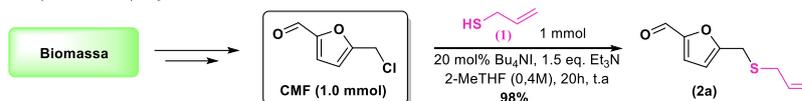
Síntese geral de poliuretanas:

Em um balão de 10 mL, foram adicionados 0,5 mmol de diol, 20 mol% de DBU e 5 mL de THF seco. Em seguida, 0,5 mmol de diisocianato foi adicionado. A mistura obtida reagiu por 18 h em uma temperatura de 40°C. Após o tempo de reação, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o sólido obtido foi lavado com metanol, seco e sua estrutura determinada por métodos espectroscópicos.

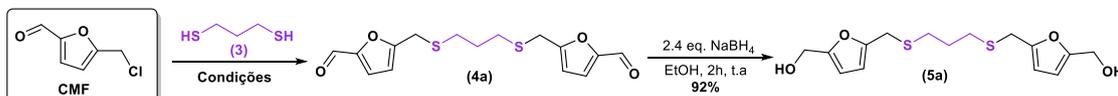
Resultados

Inicialmente, as condições reacionais para a mono-alquilação entre o CMF e o tiol modelo (1) foram avaliadas, com o intuito de se obter o aldeído (2a). Inicialmente, utilizou-se um protocolo já descrito na literatura para a preparação de 2a.³ Nessas condições (10 mol% NaI, 1.5 eq. Et_3N , THF (0,2M), 10h a t.a.),

Esquema 1: Condições ótimas para mono-alkilação



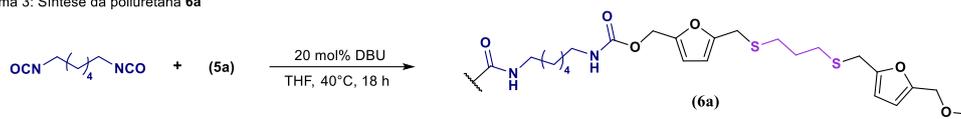
Esquema 2: Condições de síntese para dialdeídos e dióis



Condições Reacionais para síntese de 4a:

A) 1 mmol ditiol (3), 2 eq. CMF, 40 mol% Bu₄NI, 3 eq. Et₃N, MTHF (0,4M), 20h, t.a 4a: 71%
B) 1 mmol ditiol (3), 3 eq. CMF, 40 mol% Bu₄NI, 3 eq. Et₃N, MTHF (0,4M), 20h, t.a 4a: 99%

Esquema 3: Síntese da poliuretana 6a



o aldeído **2a** foi obtido com apenas 7% de rendimento. Tendo em vista esse resultado, novas condições reacionais foram avaliadas, modificando-se o tempo de reação, os solventes, a concentração molar do tiol e empregando diferentes aditivos. Determinou-se que o uso de 2-metil-tetraidrofurano (2-MeTHF) como solvente, juntamente com o uso de iodeto de tetrabutilamônio e trietilamina, forneceu o produto desejado **2a** em 98% de rendimento (Esquema 1).

Com as condições ótimas de reação, realizou-se a síntese do dialdeído **4a**, utilizando o ditiol modelo (**3**) (Esquema 2). Ao utilizar as condições A, obteve-se 71% do produto **4a**. Para aumentar o rendimento de **4a**, aumentou-se a quantidade de CMF para 3 equivalentes, sendo o produto de interesse obtido com 99% de rendimento.

Para a síntese do diol **5a**, realizou-se a redução do dialdeído **4a** utilizando borohidreto de sódio como agente redutor e obteve-se 92% de rendimento do produto desejado **5a**. Utilizando-se o diol **5a**, diisocianato de hexametileno (HMDI) e DBU como catalisador, obteve-se o polímero **6a** (Esquema 3). O polímero **6a** apresentou as propriedades térmicas e massa molecular presentes na Tabela 1.

Tabela 1: características do polímero **7a**

Degradação térmica ^a				Carvão (%)	T _g (°C) ^b	Massa molecular (kDa) ^c
T _{5%} (°C)	T _{15%} (°C)	T _{50%} (°C)				
245	267	313	16	4	4.4	

^[a]Determinado usando curvas de TGA; ^[b]Determinado usando DSC; ^[c]Determinado usando DLS.

Conclusões

Neste trabalho, uma eficiente e inédita metodologia foi desenvolvida para a síntese de novos dialdeídos, utilizando CMF e ditióis. Além dos produtos ilustrados nos esquemas 1, 2 e 3, outros produtos foram sintetizados com excelentes rendimentos. Após a redução eficiente dos dialdeídos, os seus respectivos dióis foram utilizados na síntese de novas poliuretanas, onde apresentaram interessantes propriedades térmicas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pelas bolsas (N^o processo 2023/08708-4 e 2021/06549-0). Agradecemos o apoio do RCGI – *Research Center for Greenhouse Gas Innovation*, Universidade de São Paulo (USP) e patrocinado pela FAPESP (2020/15230-5) e pela Shell Brasil.

Referências

- AKINDOYO, J. O. *et al.* **Rsc Advances**, v.6, n. 115, p. 114453-114482, 2016.
- SUN, D. *et al.* **Green Chemistry**, v. 18, n. 9, p. 2579-2597, 2016.
- KLEIN, L. L.; SHANKLIN, M. S. Total synthesis of (+/-)-dimethyl jaconate. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 53, n. 22, p. 5202-5209, 1988.