

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ALINE GARCIAS DE VARGAS
BRUNA GRACIOLI

SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DA REAÇÃO DOS
CIANOCOMPOSTOS ACETONITRILA E BENZONITRILA COM
UM AMINOÁLCOOL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO
2013

ALINE GARCIAS DE VARGAS

BRUNA GRACIOLI

**SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DA REAÇÃO DOS CIANOCOMPOSTOS
ACETONITRILA E BENZONITRILA COM UM AMINOÁLCOOL**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Davi Costa Silva.

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Síntese de 2-oxazolina a partir da reação dos cianocompostos acetonitrila e benzonitrila com um aminoálcool** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 1.7 de 2013.

Fizeram parte da banca os professores:

Davi Costa Silva

Sirlei Dias Teixeira

Marlene Capelin Ignoato

DEDICATÓRIA

*Do começo ao fim, às nossas famílias,
amigos e pessoas importantes que
colaboraram e fizeram parte desta etapa
de nossas vidas.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradecemos as nossas famílias por todo o apoio, força e carinho nos dado nos momentos em que mais precisamos.

Gostaríamos também de agradecer enormemente ao nosso orientador, Dr. Davi Costa Silva, pelo incentivo, dedicação e contribuição para que tudo desse certo. A carga de conhecimento adquirida com este trabalho foi muito mais gratificante que qualquer resultado obtido.

À nossa querida amiga Estela Bandeira, pelas inúmeras dicas e conselhos dados durante a elaboração deste trabalho.

Aos nossos amigos em comum e aos outros que, direta ou indiretamente, colaboraram para a elaboração deste trabalho e que também proporcionaram os momentos de descontração e risos em meio ao estresse do dia a dia.

EPÍGRAFE

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Oliver Wendell Holmes Jr.

RESUMO

GRACIOLI, Bruna; VARGAS, Aline G. **Síntese de 2-oxazolina a partir da reação dos cianocompostos acetonitrila e benzonitrila com um aminoálcool**. 2013. 30p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

Este trabalho tem como principal objetivo, fazer uso da síntese orgânica como método para a transformação de uma substância em outra, bem como realizar um estudo das reações químicas que objetivam este método. Esta técnica vem sendo empregada para eliminar a toxicidade de alguns compostos transformando-os em outra substância de interesse comercial ou até para o uso em pesquisas. Neste caso, o produto natural a ser utilizado é a linamarina, presente na mandioca, a qual apresenta em sua estrutura um grupamento nitrila, responsável por liberar ácido cianídrico (tóxico). Dos heterocíclicos nitrogenados os que mais se destacam são as oxazolininas, principalmente a 2-oxazolina que, de acordo com a literatura, pode ser obtida de diferentes formas. Portanto, além de sintetizar um heterocíclico nitrogenado para obter-se como produto final a 2-oxazolina, este trabalho objetiva detalhar os compostos envolvidos na síntese e fazer uso de análises instrumentais para comprová-lo. Foram realizadas duas tentativas de síntese: uma a partir da acetonitrila (oxazolina 1) e outra com a benzonitrila (oxazolina 2), ambas juntamente com um único aminoálcool. Devido há alguns fatores apenas uma das sínteses ocorreu corretamente. Assim pode-se constatar, através das características das reações e das análises nos equipamentos, a obtenção da oxazolina 2.

Palavras-chave: síntese orgânica, compostos nitrogenados, oxazolininas.

ABSTRACTS

GRACIOLI, Bruna; VARGAS, Aline G. **Synthesis of 2-oxazoline from the reaction of cyano compounds acetonitrile and benzonitrile with aminoalcohol**. 2013. 30 p. Work of Course Conclusion (Degree in Chemistry), Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2013.

This work has as main goal, to make use of organic synthesis as a method for the transformation of one substance into another, as well as conduct a study of the chemical reactions that aim this method. This technique has been used to eliminate the toxicity of some compounds transforming them into another substance of commercial interest or even for use in research. In this case, the natural product to be used is the linamarin present in cassava, which has in its structure a cluster nitrile, responsible for releasing hydrogen cyanide (toxic). Of the heterocyclic nitrogen that stand out are oxazolines, especially 2-oxazoline, according to the literature, may be obtained in different ways. Therefore, in addition to synthesizing a heterocyclic nitrogen to obtain as a final product 2-oxazoline, this work aims to detail the compounds involved in the synthesis and use of instrumental analysis to prove it. There were two attempts at the synthesis: one from acetonitrile (1 oxazoline) and the other with benzonitrile (oxazoline 2), both with a single amino. Because there is only one of several factors syntheses occurred correctly. Thus it can be seen, through the characteristics of reactions and analysis on equipment, getting the oxazoline 2.

Keywords: organic synthesis, nitrogenous compounds, oxazolines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas de sistemas oxazolínicos.....	15
Figura 2: Reação de síntese de 2-oxazolína.....	16
Figura 3: Mecanismo de formação de anel 2-oxazolínicos.....	17
Figura 4: Estrutura molecular da linamarina e I otaustralina.....	19
Figura 5: Estrutura da linamarina.....	19
Figura 6: Sistema de refluxo com condensador para síntese das oxazolínicas.....	26
Figura 7: Reação de síntese de 2-oxazolína.....	29
Figura 8: Procedimento de extração por separação de fases.....	30
Figura 9: Molécula de 2,4,4-trimetil-2-oxazolína.....	30
Figura 10: Mecanismo provável para síntese de 2,4,4-trimetil-2-oxazolína.....	31
Figura 11: Molécula de 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolína.....	31
Figura 12: Mecanismo provável para síntese de 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolína...	32
Figura 13: Espectro na região do infravermelho para caracterização da 2,4,4-trimetil-2-oxazolína.....	34
Figura 14: Espectro de infravermelho evidenciando o produto sintetizado (oxazolína 1).....	35
Figura 15: Espectro de infravermelho da molécula de 2,4,4-trimetil-2-oxazolína..	36
Figura 16: Cromatograma referente à oxazolína 2.....	37
Figura 17: Espectro de massas da oxazolína 2 e espectro de massas da molécula 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolína encontrada na biblioteca do CG-EM.....	38
Figura 18: Espectro na região do infravermelho para caracterização da 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolína.....	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 OXAZOLINAS	15
3.1.1 Obtenção.....	16
3.1.2 Preparo a partir da função nitrila	16
3.2 PLANTAS CIANOGENICAS.....	17
3.2.1 Mandioca.....	18
3.2.1.1 Linamarina – decomposição enzimática.....	19
3.2.1.2 Linamarina – toxicidade.....	20
3.2.1.3 Linamarina – Hidrólise ácida	20
3.3 DEMAIS COMPOSTOS ENVOLVIDOS NA SÍNTESE	20
3.3.1 Acetonitrila.....	21
3.3.2 Benzonitrila.....	21
3.3.3 Aminoálcoois	21
3.4 MÉTODOS INSTRUMENTAIS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ...	22
3.4.1 Cromatografia em Camada Delgada (CCD).....	22
3.4.2 Cromatografia Gasosa (CG).....	22
3.4.3 Espectrometria de Massas (EM)	23
3.4.4 Espectrometria no Infravermelho	24
4 METODOLOGIA	25
4.1 SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DE ACETONITRILA E 2-AMINO-2-METIL-1-PROPANOL	25
4.2 PURIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DA ACETONITRILA.....	25
4.3 SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DE BENZONITRILA E 2-AMINO-2-METIL-PROPAN-1-OL	26
4.4 PURIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DA BENZONITRILA	27
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28

5.1 SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DE ACETONITRILA E 2-AMINO-2-METIL-1-PROPANOL	28
5.2 SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DE BENZONITRILA E 2-AMINO-2-METIL-PROPAN-1-OL	29
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS	30
5.3.1 Caracterização da oxazolina 1 por CG-EM	32
5.3.2 Caracterização da oxazolina 1 por IV	33
5.3.3 Caracterização da oxazolina 2 por CG-EM	36
5.3.4 Caracterização da oxazolina 2 por IV	38
5.4 PERSPECTIVAS PARA A SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DA LINAMARINA	40
6 CONCLUSÃO	41
7 REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

A síntese orgânica pode ser facilmente definida como uma sequência de reações químicas, que objetiva a transformação de um composto em outro(s). Porém, na prática, vai muito além. Devido a todo o estudo necessário para que uma síntese orgânica ocorra, quem opera as análises enriquece profundamente seus conhecimentos nas áreas de química em geral, tendo em vista que devem ser feitos estudos detalhados dos compostos envolvidos, da instrumentação e dos fatores que governam as reações.

Atualmente, estão em alta os estudos envolvendo produtos naturais, tal como extração de óleos essenciais ou transformações químicas de alguns componentes das plantas, com a finalidade de inserir no mercado novos recursos em várias áreas, como na indústria farmacêutica, alimentícia, de polímeros e biopolímeros, bem como melhorar as técnicas já empregadas nessas áreas.

Um ponto importante no estudo de produtos naturais é o que envolve a toxicidade dos mesmos, sendo interessante estudar esses princípios tóxicos pensando na conversão dos mesmos em produtos de interesse comercial ou até mesmo para pesquisas.

A proposta inicial deste projeto era a conversão de um princípio tóxico encontrado na mandioca, a linamarina, em um composto atóxico e de importância industrial. A linamarina deve sua toxicidade à presença de um grupamento nitrila em sua estrutura química, que quando metabolizado pelo organismo libera ácido cianídrico.

Estudando alguns heterocíclicos nitrogenados e sua vasta área de aplicações, as oxazolininas foram as que mais chamaram atenção. A 2-oxazolinina, em especial, é largamente utilizada como intermediária em sínteses orgânicas em geral. Ao buscar auxílio na literatura e em trabalhos científicos já publicados, observa-se que há diferentes formas de obtenção das 2-oxazolininas, sendo que uma delas parte da utilização de compostos que contenham um grupamento nitrila (ou cianogênico) em sua estrutura química.

A linamarina seria utilizada como o composto cianogênico na conversão e seria conseguida por outra equipe de pesquisa da universidade, mas não foi possível, pois a forma de extração utilizada não foi eficiente. Devido ao alto custo da linamarina comercial e da dificuldade de encontrar a espécie de mandioca específica

para ser feito o isolamento da linamarina, o trabalho foi modificado e, para substituir a linamarina, foi utilizada a benzonitrila como o composto cianogênico da síntese.

Sendo assim, este trabalho apresenta a tentativa de aliar a síntese de anéis 2-oxazolínicos com a utilização de compostos cianogênicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar anéis 2-oxazolínicos a partir de reações entre cianocompostos e aminoálcoois.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar, aprender e compreender os processos de síntese de 2-oxazolina;
- Conhecer as características dos produtos naturais tóxicos, incentivando o uso de sua propriedade tóxica para a síntese de oxazolininas;
- Realizar a síntese do heterocíclico 2-oxazolina, a partir de acetonitrila e de 2-amino-2-metil-propan-1-ol;
- Realizar a síntese de 2-oxazolina a partir de benzonitrila e 2-amino-2-metil-propan-1-ol;
- Elaborar um possível método de obtenção de 2-oxazolina utilizando a linamarina como composto cianogênico.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 OXAZOLINAS

Em sínteses orgânicas, compostos heterocíclicos são largamente utilizados principalmente pelo fato de permanecerem inertes à maioria dos reagentes. As oxazolininas, bem como pirazóis, imidazóis, triazóis, tetrazóis pertencem a uma classe de heterocíclicos nitrogenados que despertam interesse comercial, científico e biológico (SILVA et al., 2007).

Os anéis oxazolínicos apresentam uma estrutura interessante que permite formar uma variedade de compostos com propriedades distintas, despertando interesse em muitos campos de aplicações (FRUMP, 1971).

Os sistemas oxazolínicos são heterociclos de cinco membros, tendo em sua estrutura uma dupla ligação, um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio. Ao variar a posição da insaturação pode haver três sistemas diferentes (SILVA, 2010). Isso pode ser observado na Figura 1:

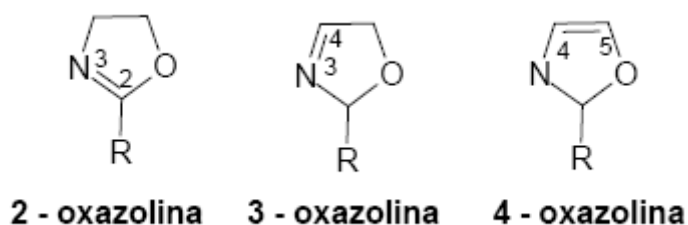


Figura 1: Estruturas de sistemas oxazolínicos.
Fonte: VILLAR, 2008

O fato de possuir um nitrogênio na estrutura faz com que esses anéis tenham caráter básico (FRUMP, 1971).

Sistemas heterocíclicos em geral têm uma vasta área de aplicações. As 2-oxazolininas estão entre os mais versáteis sistemas conhecidos, visto que podem ser utilizados como iniciadores ou intermediários em sínteses orgânicas e no preparo de variados tipos de polímeros (SILVA et al., 2007). Homo e copolímeros obtidos a partir de 2-oxazolininas apresentam aplicações em surfactantes, estabilizadores poliméricos e corantes têxteis (GUIMARÃES, 2000). Um campo de pesquisa interessante que envolve estes heterocíclicos em polímeros é o de fármacos, onde polímeros contendo anéis 2-oxazolínicos, como o poli(2-etil-2-oxazolinina), podem ser utilizados no preparo de micelas com uma superfície funcionalizada, ou seja, o

núcleo contendo o fármaco revestido por algum desses polímeros responde melhor aos estímulos do ambiente (VILLANOVA, 2010).

As 2-oxazolininas também possuem várias aplicações comerciais e industriais, tais como: revestimento de superfícies, inibidores de corrosão, anestésicos, agentes terapêuticos, lubrificantes, fármacos, adesivos, preparação de tintas, plastificantes, cosméticos, entre outros (SILVA et al., 2007).

3.1.1 Obtenção

De modo geral, as reações de ciclização para síntese de heterocíclicos (como a 2-oxazolinina) ocorrem juntamente com a eliminação de componentes de baixo peso molecular (SILVA et al., 2007).

Há diversas formas de obtenção de 2-oxazolininas, sendo o método mais comum (e antigo) a ciclodesidratação por aquecimento de um ácido carboxílico com um β -amino-álcool (VILLAR, 2008). Porém, nessa metodologia as reações devem ocorrer a elevadas temperaturas, não sendo viável para amino-álcoois mais voláteis ou quando se faz presente funções mais sensíveis à condição reacional necessária (OLIVEIRA et al., 1999). Devido às limitações encontradas, foram estudadas e criadas outras formas de obtenção de 2-oxazolininas.

3.1.2 Preparo a partir da função nitrila

Para obtenção da 2-oxazolinina pode ser empregado um método mais prático, que se fundamenta na reação entre α -amino-álcoois e compostos que apresentam o grupamento nitrila em sua estrutura, na presença de um ácido de Lewis (SILVA et al., 2007).

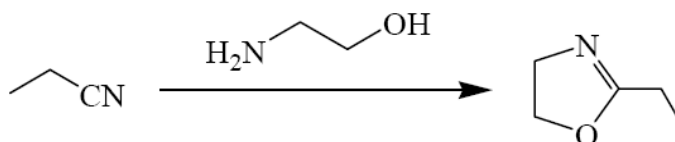


Figura 2: Reação de síntese de 2-oxazolinina.
Fonte: SILVA et al., 2007

O mecanismo de reação dessas moléculas se assemelha ao esquema de Bottini (2006), em que foi utilizado benzonitrila e 2-amino-1-etanol para a síntese de anéis 2-oxazolinínicos (Figura 3):

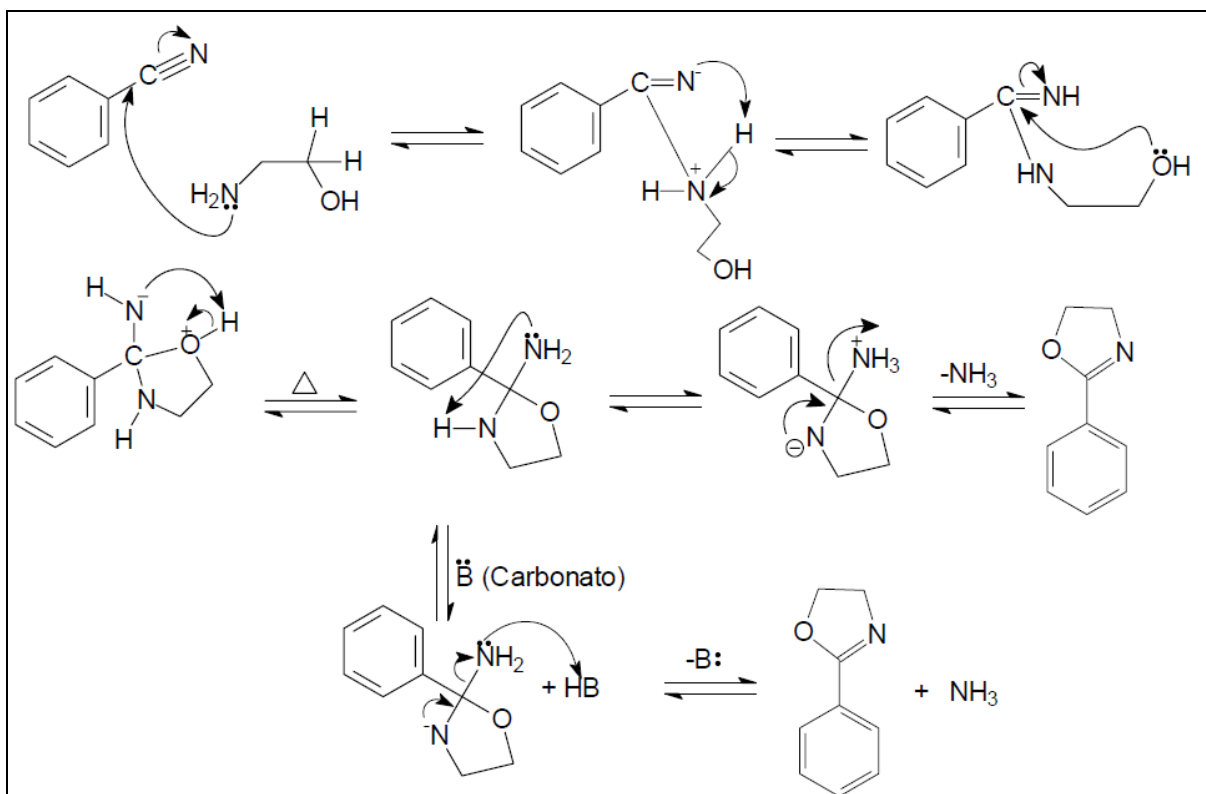


Figura 3: Mecanismo de formação de anel 2-oxazolinico.

Fonte: Bottini, 2006.

Tendo em vista os avanços nos estudos de produtos naturais, torna-se viável buscar compostos provenientes destes para a síntese de 2-oxazolininas. Há diversas plantas, denominadas cianogênicas, que apresentam esse grupamento nitrila em algum de seus componentes.

3.2 PLANTAS CIANOGENICAS

O princípio ativo dessas plantas é o ácido cianídrico (HCN), que fica ligado a carboidratos chamados de glicosídeos cianogênicos, e é liberado por hidrólise. Os glicosídeos cianogênicos são compostos por açúcares e não açúcares que podem ser encontrados em plantas de diversas espécies. Alguns exemplos de plantas cianogênicas são: mandioca, trevo-branco, sorgo, pessegueiro-bravo, entre outras. A concentração de cianocompostos varia dependendo das espécies das plantas e da região onde são cultivadas, pois sofrem influência do clima, das condições de nitrogação do solo, da disponibilidade de água e da idade da planta: quanto mais nova, maior é o teor de glicosídeos cianogênicos presentes (AMORIM et al., 2006).

Nos registros de estudos sobre os glicosídeos cianogênicos, consta que o primeiro glicosídeo cianogênico foi descoberto por Scradler, em 1902, que a partir de folhas de pessegueiro e amêndoas amargas alcançou o ácido prússico. Estes compostos também podem ser considerados como produtos secundários que fazem parte do metabolismo das plantas (AMORIM, 2005).

A toxicidade das plantas cianogênicas se deve ao desligamento do HCN da molécula do carboidrato. Na mastigação, por exemplo, esse carboidrato é hidrolisado por enzimas presentes no próprio tecido da planta. Provavelmente, esse mecanismo faz parte do sistema de defesa das plantas cianogênicas, atuando contra herbívoros, insetos e moluscos (AMORIM et al., 2006). A ingestão ou inalação do HCN, que é o princípio tóxico dessas plantas, acarreta sérios danos à saúde, podendo levar a extremo envenenamento e/ou morte (CHISTÉ et al., 2005). O HCN é uma molécula pequena e apresenta baixo peso molecular, o que contribui para sua rápida absorção e distribuição para os tecidos através da corrente sanguínea (AMORIM et al., 2006).

3.2.1 Mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) é, hoje, uma das raízes mais consumidas no mundo todo, sendo que no Brasil ocupa lugar de destaque na alimentação. A raiz também serve de alimento para os animais e para obtenção de amido, glicose, maltodextrina e manitol. São extremamente ricas em amido, mas deixam a desejar em relação a outros nutrientes, como proteínas e micronutrientes (gorduras, minerais e vitaminas). Após estudos, foi observado que o teor desses nutrientes varia de espécie para espécie (GOMES, 2010).

Este alimento pertence a um grupo de plantas tóxicas que contém os chamados glicosídeos cianogênicos. As espécies de mandioca são definidas como tóxicas por apresentarem compostos cianogênicos dispostos em variadas concentrações em todos os tecidos da planta (CHISTÉ et al., 2005). Pela taxonomia popular, as espécies de mandioca são divididas em mandioca brava e mandioca mansa, sendo que essas definições se baseiam principalmente na toxicidade das mesmas: as bravas apresentam um teor de glicosídeos cianogênicos significativamente maior que as mansas. Enquanto que a mandioca mansa pode ser consumida sem qualquer processamento, as espécies de mandioca brava devem passar por uma

detoxificação intensa, e é consumida apenas sob a forma de farinha, fécula ou outros produtos (VALLE et al., 2004).

As espécies de mandioca apresentam dois glicosídeos cianogênicos, sendo eles a linamarina e a lotaustralina, os quais ocorrem no vegetal na proporção de 93:7 (GOMES, 2010).

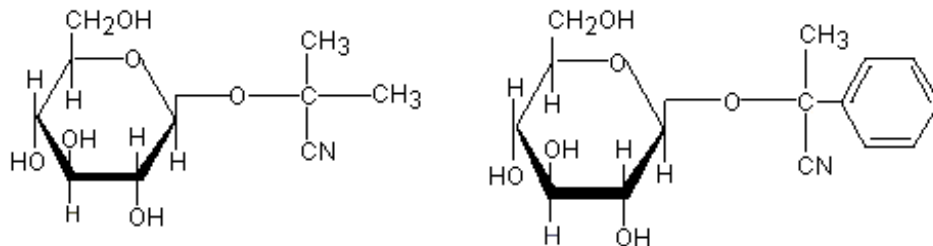


Figura 4: Estrutura molecular da linamarina e lotaustralina, respectivamente.

Fonte: CONCISE..., 2004

3.2.1.1 Linamarina – decomposição enzimática

O glicosídeo cianogênico presente em maior quantidade na mandioca é a linamarina (Figura 5), e a enzima responsável por degradar esse cianocomposto é chamada de linamarase, a qual age sobre a linamarina e libera o HCN presente na mesma (CHISTÉ et al., 2005).

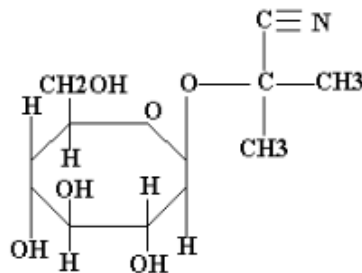


Figura 5: Estrutura da linamarina.

Fonte: CEREDA, 1996.

A linamarina está mais concentrada nas folhas e na raiz da mandioca. Apesar do fato de a linamarina e a linamarase (enzima responsável pela sua “quebra”) estarem ambas presentes no vegetal, a hidrólise da linamarina só ocorre efetivamente quando o tecido vegetal é rasurado, pois só então o glicosídeo e sua respectiva enzima entram em contato (CHISTÉ et al., 2005).

Na agricultura, variados tipos de culturas sofrem com o aparecimento de vermes e outros nematóides. Estudos recentes mostram que a manipueira (resíduo

líquido após a prensa da mandioca na fabricação de farinha e fécula) tem ação nematicida (anti-vermes), e que com aplicações de manipueira diluída em água a 50% é possível controlar certos tipos de nematóides. Essa ação nematicida da manipueira ocorre devido aos glicosídeos cianogênicos presentes em sua composição – como a linamarina. Quando hidrolisada, além de ácido cianídrico, a linamarina libera gás cianídrico, o qual é tóxico aos microrganismos que atacam plantações (NASU, 2008).

3.2.1.2 Linamarina – toxicidade

Conforme dito anteriormente, a toxicidade da linamarina se deve ao HCN contido na mesma. O ácido cianídrico é uma substância que pode ser encontrada em fase líquida incolor ou no estado gasoso, com odor ligeiramente característico de amêndoas. Este também possui solubilidade em água e etanol (CONCISE..., 2004). A dose letal de cianetos para os animais é de 1 mg/kg de peso vivo (CEREDA & MATTOS, 1996). Segundo Onabowale (1992 apud CHISTÉ & COHEN, 2008, p.5), a detoxificação do HCN da mandioca pode ser feita por processos fermentativos e/ou por hidrólise ácida, sendo que essa última é a que apresenta maior eficiência.

3.2.1.3 Linamarina – Hidrólise ácida

Na obtenção por hidrólise ácida, a manipueira, resíduo líquido contendo os glicosídeos cianogênicos, é acidificada e misturada a alguns solventes. Esse extrato é filtrado e o material sólido é tratado com lavagens utilizando etanol, seguido da evaporação desse solvente e cristalização a frio da linamarina (MCMAHON et al., 1995). Apesar de a extração da linamarina por hidrólise ácida ser um processo lento, é interessante estudar essa e outras formas de utilização desse componente tóxico que está presente em grande escala nos resíduos industriais.

3.3 DEMAIS COMPOSTOS ENVOLVIDOS NA SÍNTESE

A síntese de anéis 2-oxazolínicos pode partir de compostos cianogênicos, como a acetonitrila, em reação com aminoálcoois. Sendo assim, é interessante estudar e conhecer algumas características desses reagentes.

3.3.1 Acetonitrila

A acetonitrila, de fórmula molecular CH_3CN , é também conhecida por cianeto de metila e apresenta como características ser translúcida e inflamável, com pontos de fusão e de ebulição igual a -45°C e $81,6^\circ\text{C}$, respectivamente. Nitrilas, em geral, são utilizadas na síntese de uma variedade de compostos, porém, a acetonitrila é utilizada principalmente como solvente na Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Esse composto apresenta alta toxicidade, visto que seu metabolismo resulta na formação de íons cianeto (CN^-) e tiocianato (SCN^-) (BRACHT, 2011).

3.3.2 Benzonitrila

A benzonitrila é um composto químico que possui fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ com um odor que caracteriza amêndoas doces. É um composto aromático orgânico incolor. Esta substância pode ser preparada através da reação de cianeto de sódio com bromobenzeno ou pela desidratação de benzamida (CETESB, 2013). Apresenta temperatura de ebulição igual a 190°C (MERCK, 2013).

3.3.3 Aminoálcoois

Os aminoálcoois são reagentes bastante versáteis em sínteses orgânicas, podendo ser utilizados como intermediários sintéticos e como ligantes para catalisadores de transição. Variando a posição dos grupamentos amina e álcool na cadeia carbônica encontra-se diferentes classes de aminoálcoois e, por sua vez, com propriedades distintas (AGUILAR, 2005). Entre os aminoálcoois de maior interesse estão: 2-amino-2-metil-propan-1-ol, 2-amino-2-metil-propan-1,3-diol, 2-amino-2-etil-propan-1,3-diol e 2-amino-2-hidroximetil-propan-1,3-diol (FRUMP, 1971).

Na obtenção de 2-oxazolinas, para reagir com um grupamento nitrila, utiliza-se α -aminoálcoois. Segundo Silva et al. (2007), esta reação resulta na incorporação de anéis de 2-oxazolina na estrutura que continha a nitrila.

3.4 MÉTODOS INSTRUMENTAIS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

Devido ao grande destaque que a química analítica tem como ciência fundamental para a determinação de compostos químicos, as técnicas analíticas instrumentais vêm ganhando mais espaço com os avanços tecnológicos. Estas técnicas se dividem em três áreas principais: cromatografia, eletroquímica e espectroscopia, as quais podem ser caracterizadas de acordo com suas particularidades e pela detecção ou quantificação de substâncias químicas específicas (VAZ, 2010).

Cabe ressaltar que a escolha do método é um dos mais importantes pontos que deve ser levado em consideração antes da análise. Os métodos se diferenciam quanto ao tipo de informação que se quer obter, exatidão e precisão, interferências analíticas e contaminações, e, também, quanto ao tempo e custo de cada análise (CEOTTO, 2009).

3.4.1 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Quando se pretende a separação rápida de compostos juntamente com a identificação visual dos mesmos, a CCD é a técnica cromatográfica mais simples e eficiente. Essa técnica consiste na separação dos componentes de uma mistura através da migração diferencial sobre uma camada delgada de uma substância adsorvente retida sobre uma superfície plana. A separação consiste fundamentalmente na polaridade dos compostos presentes. Para tal, podem ser utilizadas substâncias de polaridades diferentes para constituir a fase móvel, também chamada de eluente, propiciando uma melhor separação dos componentes da amostra. A técnica de CCD tem se mostrado de grande valor no acompanhamento de sínteses orgânicas, principalmente por sua rápida execução, sua repetitividade e o custo não elevado (COLLINS et al., 2006).

3.4.2 Cromatografia Gasosa (CG)

Esta técnica de separação baseia-se na volatilização de uma amostra para posterior separação da mesma entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). A CG tem um poder de resolução excelente, podendo ser

analisadas dezenas de substâncias de uma mesma amostra, e seu uso acentuado se deve, também, aos baixos limites de detecção e a necessidade de pequenas quantidades de amostra (COLLINS et al., 2006).

3.4.3 Espectrometria de Massas (EM)

A Espectrometria de Massas se fundamenta na ionização de compostos, em que os íons são fragmentados em uma razão massa/carga (m/z) e o número de íons correspondente a cada razão m/z é registrado na forma de espectro. Na técnica de ionização por impacto de elétrons (EI), o equipamento bombardeia com um feixe de elétrons de alta energia moléculas que estão na fase vapor e registra o espectro dos íons positivos, depois de separados na base da razão m/z . É comum encontrar os espectrômetros de massas acoplados a algum equipamento cromatográfico, como cromatógrafo a gás (CG-EM) ou a cromatógrafo a líquido (CL-EM). A análise dos espectros de massas é muito útil para elucidação de estruturas de amostras desconhecidas. Para compostos conhecidos, uma busca computadorizada compara os espectros gerados na análise com uma biblioteca de espectros de massas. Os espectros de massas EI são normalmente registrados como um gráfico de abundância dos íons no eixo y, contra a razão m/z no eixo x. O pico do íon positivo em m/z , que é geralmente o último, corresponde à molécula intacta (M) com um elétron a menos, o qual é retirado pelo impacto do feixe de elétrons e é designado como o pico do íon molecular (SILVERSTEIN et al., 2007).

O método de ionização por impacto de elétrons (EI) é a técnica mais utilizada de geração de íons para a espectrometria de massas. As moléculas da amostra são bombardeadas na fase gás com elétrons de alta energia, que removem um elétron da molécula de amostra para produzir um cátion-radical, conhecido como íon molecular. A quebra das ligações é muito reprodutível, o que a torna característica do composto. Além disso, o processo de fragmentação é “previsível”, o que permite o aproveitamento do grande potencial de elucidação de estruturas que têm a espectrometria de massas. Se alguns dos íons moleculares permanecerem intactos durante um tempo suficientemente longo para alcançar o detector, observa-se um pico correspondente ao íon molecular. É importante localizar esse pico, pois é ele que fornece o peso molecular do composto (SILVERSTEIN et al., 2007).

3.4.4 Espectrometria no Infravermelho

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. Mesmo sendo de rápida discussão teórica, torna-se claro que uma molécula muito simples pode resultar em um espectro muito complexo. A correlação pico a pico é uma evidência para a identidade das amostras. Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência. A presença dessas bandas características de cada grupo permite a obtenção de informações estruturais úteis, e é neste fato que se baseia a identificação de estruturas. A utilização do espectro de infravermelho em conjunto com outros dados espectrais determina a estrutura molecular de um composto desconhecido (SILVERSTEIN et al., 2007).

Para que haja a interpretação de um espectro de infravermelho são necessários alguns requisitos como a resolução adequada do espectro com intensidade razoável. Além disso, deve-se utilizar um composto razoavelmente puro, um método de manipulação especificado, o qual se em solução é necessário a indicação da concentração da solução, do solvente e do passo óptico da célula utilizada (SILVERSTEIN et al., 2007).

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DE ACETONITRILA E 2-AMINO-2-METIL-1-PROPANOL

Para realizar a síntese de 2-oxazolinas partindo de um cianocomposto, Bottini (2006) utilizou como nitrila a benzonitrila, como aminoálcool o 2-amino-2-metilpropan-1-ol e como catalisador o K_2CO_3 , reagindo na presença dos poliálcoois etilenoglicol e glicerol. Neste trabalho primeiramente foi utilizada a acetonitrila, que apresenta menor custo, como composto que apresenta o grupamento nitrila. Tendo base na metodologia de Bottini (2006), foi preparada a 2-oxazolina fazendo a mistura de 0,30 mL (3,13 mmol) de 2-amino-2-metilpropan-1-ol, 0,07 g de $CaCO_3$ (catalisador), 1,05 mL de etilenoglicol e 0,6 mL de glicerina em um balão de fundo redondo com duas aberturas, aquecendo em uma chapa de aquecimento e deixando sob refluxo com um condensador (Figura 5). Aos 60 °C foi adicionado 0,25 mL (4,8 mmol) de acetonitrila. O sistema de refluxo foi mantido por 8 horas, mantendo a temperatura em torno de 75 °C. Decorrido esse tempo, foi adicionado à mistura 30 mL de água, seguida da adição de 20 mL de hexano, a fim de separar as fases em aquosa e orgânica. Depois de separada, à fase aquosa foi repetido o procedimento de extração com hexano: 3 x 20 mL. As fases orgânicas foram reunidas e secas com 1 g de Na_2SO_4 anidro. Foi adicionado 1 g de carvão ativado, deixando sob agitação por 25 minutos para remoção de resíduos. A mistura foi filtrada e o filtrado foi levado ao rotaevaporador.

4.2 PURIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DA ACETONITRILA

Nesta etapa os produtos orgânicos obtidos foram novamente submetidos a uma secagem com 2 g de Na_2SO_4 anidro por um período de três dias. Após o processo de secagem, procedeu-se a filtração, juntamente com 2 g de BaO, o qual fornece um meio quelante que impede a quebra da molécula do produto sintetizado, modificando a estrutura do mesmo. Os produtos orgânicos foram armazenados por cinco dias.

4.3 SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DE BENZONITRILA E 2-AMINO-2-METIL-PROPAN-1-OL

Também seguindo a metodologia de Bottini (2006), foi utilizada benzonitrila comercial e 2-amino-2-metil-propan-1-ol para a síntese de anéis oxazolínicos. Para tal, foi colocado 0,3 mL (3,13 mmol) de 2-amino-2-metil-propan-1-ol em um balão de fundo redondo com duas aberturas, juntamente com 0,35 mL (3,4 mmol) de benzonitrila, 0,07 g de CaCO_3 , 1,05 mL de etilenoglicol e 0,6 mL de glicerina. Foi montado um sistema de refluxo com condensador sobre uma chapa de aquecimento (Figura 6), que permaneceu ligado durante 8 horas ininterruptas. A temperatura se estabilizou em torno de 65 °C. Após desligar o sistema, foi adicionado à mistura 15 mL de água, seguida da adição de 10 mL de hexano. Depois de separada, à fase aquosa foi repetido o procedimento de extração com hexano: 3 x 10 mL. As fases orgânicas foram reunidas e secas com 1 g de Na_2SO_4 anidro. Foi adicionado 1 g de carvão ativado, deixando sob agitação por 25 minutos para remoção de resíduos. A mistura foi filtrada e o filtrado foi levado ao rotaevaporador.



Figura 6: Sistema de refluxo com condensador para síntese das oxazolininas.
Fonte: Própria.

4.4 PURIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DA BENZONITRILA

Esta etapa é feita analogamente ao item 4.2.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS

A caracterização dos compostos sintetizados foi feita por análises de Espectroscopia em Infravermelho (IV) – Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Frontier – e por Cromatografia Gasosa em um Varian 431-GC acoplado ao Espectrômetro de Massas Varian 210-MS IT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DE ACETONITRILA E 2-AMINO-2-METIL-1-PROPANOL

A tentativa de síntese de 2-oxazolina pela reação entre acetonitrila e 2-amino-2-metil-propan-1-ol resultou em uma substância incolor e com leve odor característico das oxazolinias. O aminoálcool e o composto que apresenta a nitrila reagem na mesma proporção (1:1), porém, por questões de custo e para obter o melhor rendimento possível, deixou-se em excesso a acetonitrila, um reagente de baixo custo e acessível.

A reação foi acompanhada por placas de Cromatografia em Camada Delgada (CCD), tendo como eluentes o hexano e a acetonitrila na proporção de 9:1 e 9,5:0,5. No acompanhamento por CCD foi visualizado que o produto em reação se apresentava pouco nítido na placa, ou seja, o produto volatilizava e não era possível identificá-lo na placa, dando a entender que a reação não estivesse ocorrendo da maneira correta. É provável que isso tenha ocorrido, primeiramente, por erros no controle da temperatura. Após a adição da acetonitrila a 60 °C, a temperatura atingiu 92 °C e assim permaneceu por algum tempo, o que pode ter prejudicado a reação, visto que o ponto de ebulição da acetonitrila é 81 °C. Apesar disso, já era possível notar o odor característico de oxazolinias.

Após algum tempo depois que a reação estava ocorrendo, a temperatura permaneceu constante em torno de 75 °C, em refluxo. A partir daí teve-se o cuidado de não elevar a temperatura, devido a volatilidade da acetonitrila. Como a síntese não pôde ser acompanhada de perto todo o tempo e houve interrupção da reação no período da noite, em alguns momentos a temperatura estava muito baixa, o que também pode ter influenciado a má identificação das oxazolinias.

Ao completar 8 horas de reação, foi realizada a extração do produto com um procedimento de separação de fases, conforme descrito na metodologia (item 4.1). Como o papel filtro utilizado apresentava poros muito grandes, a fase orgânica foi filtrada sem vácuo para que as partículas de carvão não passassem para o filtrado. O filtrado foi levado ao rotaevaporador para a evaporação do solvente (hexano).

Não houve necessidade das etapas de purificação dos produtos, uma vez que as amostras não seriam armazenadas por longo período de tempo, pois os produtos

foram analisados assim que foram sintetizados, não sendo necessário o armazenamento.

5.2 SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DE BENZONITRILA E 2-AMINO-2-METIL-PROPAN-1-OL

Na reação envolvendo a mistura de benzonitrila e 2-amino-2-metil-propan-1-ol foi observado desde o início que estava ocorrendo a formação de oxazolinas, primeiramente pelo odor característico e, com o passar do tempo, a mistura foi assumindo coloração arroxeada, conforme esperado (Figura 7).



Figura 7: Reação de síntese de 2-oxazolina.
Fonte: Própria.

A reação ocorre na proporção de 1:1. Porém, na tentativa de obter maior rendimento, foi deixado em excesso 0,02 mL de benzonitrila por ser o reagente de menor custo. O acompanhamento também foi feito por CCD, a cada 2 horas, com os eluentes hexano e acetonitrila (9,5:0,5), sendo observado que a intensidade da cor do produto em reação ficava mais forte na placa com o passar do tempo.

A reação não foi interrompida em nenhum momento e a síntese destas oxazolininas foi acompanhada de perto todo o tempo, havendo um maior controle na temperatura da reação. A temperatura de refluxo ficou em torno de 65 °C.

Depois de 8 horas de reação foi feita a extração do produto por separação de fases conforme descrito no item 4.3. O esquema pode ser visualizado na Figura 8.

Devido aos poros muito grandes do papel filtro, a fase orgânica foi filtrada sem vácuo para que as partículas de carvão não passassem para o filtrado. O filtrado foi levado ao rotaevaporador para que o solvente (hexano) fosse evaporado.

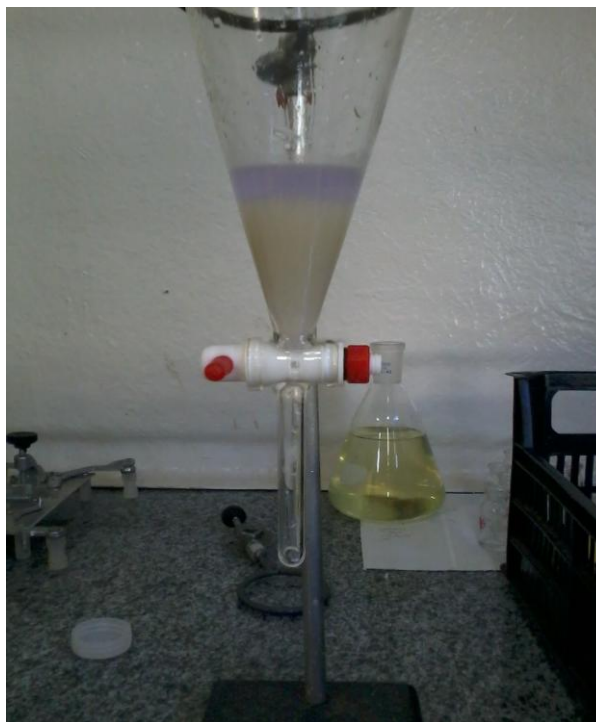


Figura 8: Procedimento de extração por separação de fases.
Fonte: Própria.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SINTETIZADOS

A primeira síntese realizada (oxazolina 1), a partir da acetonitrila, deveria formar a 2,4,4-trimetil-2-oxazolina (Figura 9). Esse composto apresenta peso molecular igual a 113,16 g/mol, densidade de 0,887 g/cm³ e ponto de ebulição de 112-113 °C (SIGMA-ALDRICH, 2013).

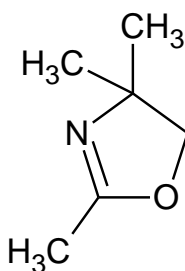


Figura 9: Molécula de 2,4,4-trimetil-2-oxazolina.
Fonte: ACD/Labs,2010.

Para a formação da 2,4,4-trimetil-2-oxazolina, o provável mecanismo de síntese desta molécula pode ser observado na Figura 10:

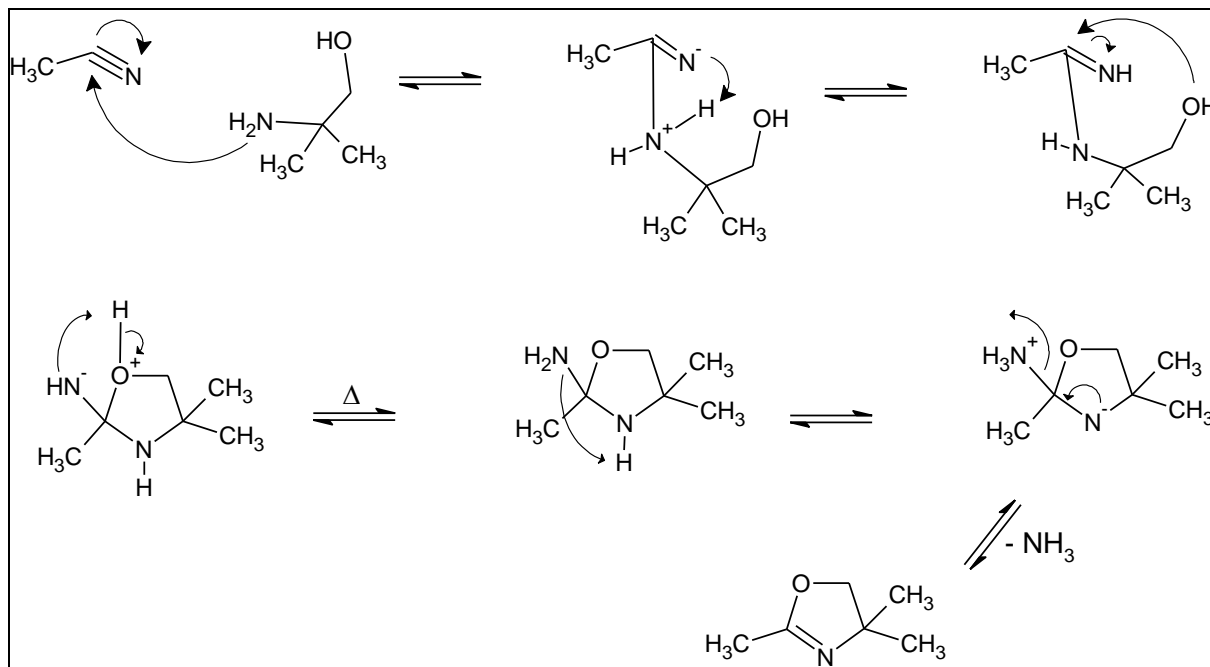


Figura 10: Mecanismo provável para síntese de 2,4,4-trimetil-2-oxazolina.
Fonte: ACD/Labs, 2010.

Na síntese a partir da benzonitrila (oxazolina 2), a molécula a ser formada era a 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolina (Figura 11), com peso molecular igual a 175,23 g/mol, densidade de 1,025 g/cm³ e pontos de fusão e ebulição iguais a 20-24 e 124 °C, respectivamente (CHEMBLINK, 2013).

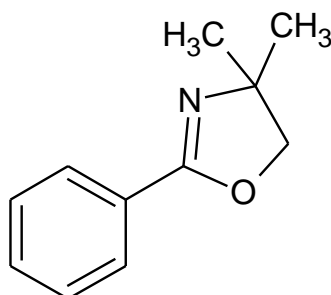


Figura 11: Molécula de 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolina.
Fonte: ACD/Labs, 2010.

O mecanismo mais provável que explica a formação da 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolina está representado na Figura 12:

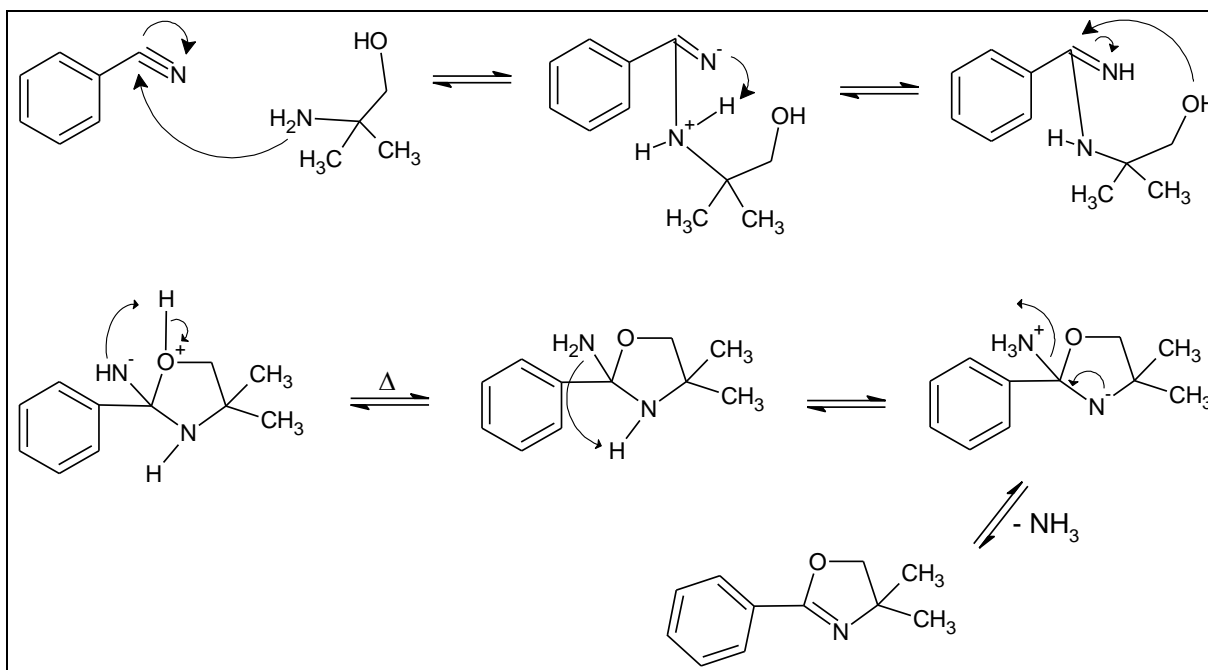


Figura 12: Mecanismo provável para síntese de 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolina.
Fonte: ACD/Labs, 2010.

5.3.1 Caracterização da oxazolina 1 por CG-EM

Para a caracterização da molécula de oxazolina 1 (2,4,4-trimetil-2-oxazolina), antes da injeção das amostras foi feita a diluição das mesmas, adicionando-se 5 μL de diclorometano. A corrida iniciou em 60 $^{\circ}\text{C}$. Após 1 minuto, a temperatura foi aumentada de 60 para 240 $^{\circ}\text{C}$ a uma velocidade de 3 $^{\circ}\text{C}$ por minuto, mantendo-se a temperatura final de 240 $^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos. O tempo total da análise no equipamento foi de 71 minutos. Utilizou-se coluna capilar apolar (modelo VF-5ms), de 30 m de comprimento, 0,25 mm de espessura externa e 0,25 μm de espessura interna.

Devido ao uso das mesmas condições metodológicas nas sínteses para a obtenção das duas moléculas (oxazolina 1 e oxazolina 2) esperava-se um comportamento semelhante das mesmas representado nos espectros, porém a caracterização se fez possível somente em um caso. Percebeu-se que a utilização do mesmo método não foi eficaz o suficiente para representar a molécula da oxazolina 1 no espectro de massas quanto para a da oxazolina 2, pois apresentou um espectro mal resolvido e de difícil compreensão. Portanto, a molécula de oxazolina 1 não pôde ser comprovada pelo espectro de massas obtido. Além das condições metodológicas, existem outros aspectos interferentes para a não

constatação da molécula em questão no espectro: o tempo de síntese, que foi realizado em vários intervalos, temperatura da síntese, visto que houve momentos em que a temperatura se elevava demais, e o preparo da amostra (concentração da substância) antes injeção da mesma no equipamento.

Contudo, outros fatores podem ser levados em consideração para acreditar-se que houve a formação da molécula de oxazolina no decorrer da síntese. Fatores estes como as propriedades organolépticas da substância, principalmente seu odor característico, mesmo assim isto não é suficiente para caracterizá-la.

5.3.2 Caracterização da oxazolina 1 por IV

Na caracterização da oxazolina 1 (2,4,4-trimetil-2-oxazolina) por radiação em infravermelho, as amostras analisadas foram a acetonitrila, o 2-amino-2-metil-1-propanol e o produto sintetizado. Todas as amostras eram líquidas e foram dissolvidas no solvente diclorometano, o qual também foi utilizado para análise do branco. Como condições de análise, o espectro foi gerado na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , para melhor resolução foram feitas 64 acumulações (varreduras) e as amostras foram acomodadas em cela de brometo de potássio (KBr). O espectro pode ser visualizado na Figura 13, no qual foram sobrepostas as curvas dos reagentes e do produto formado.

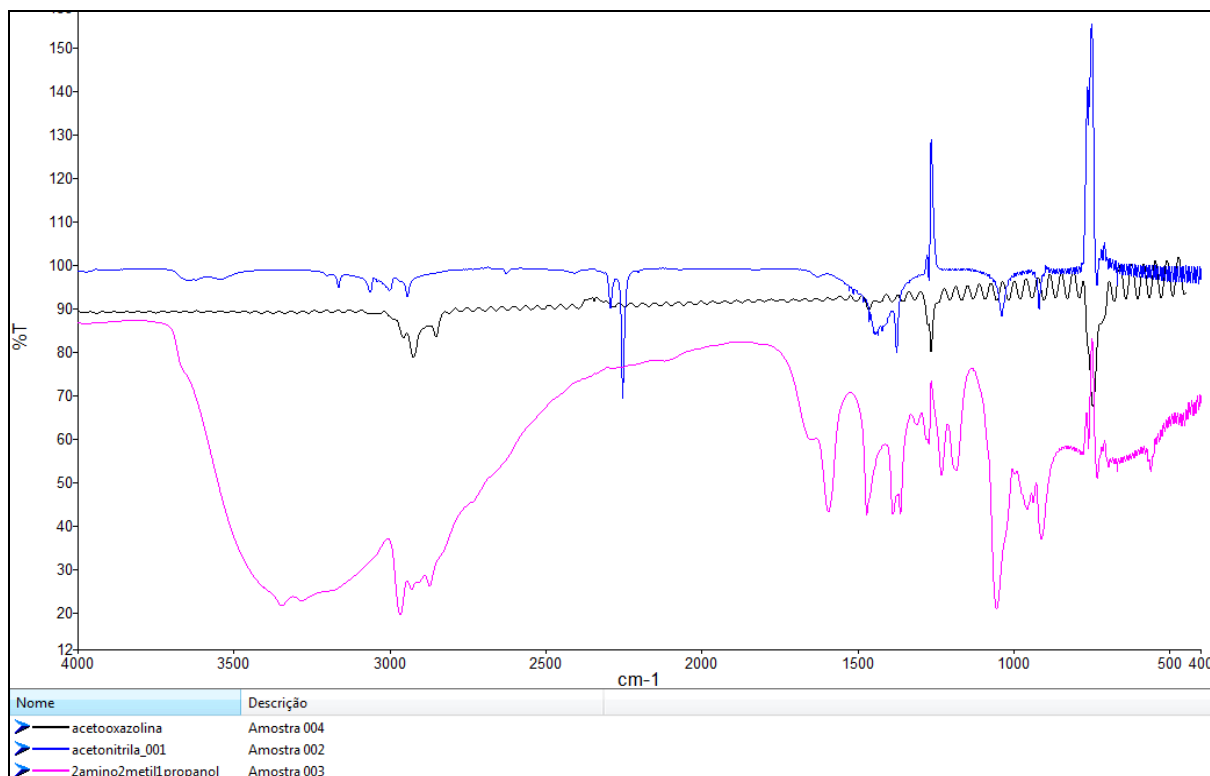


Figura 13: Espectro na região do infravermelho para caracterização da 2,4,4-trimetil-2-oxazolina.

Segundo Silverstein et al. (2007), as nitrilas alifáticas, como a acetonitrila (representada em azul na Figura 13), absorvem radiação na faixa de 2260 e 2240 cm^{-1} . Nesse espectro gerado, pode ser observado que apareceu uma banda de média intensidade em aproximadamente 2250 cm^{-1} devido ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$. Ainda observando a curva da acetonitrila, podem ser visualizadas bandas de fraca intensidade devido ao estiramento das ligações C-H, proveniente da metila, na região próxima a 3003 e 2944 cm^{-1} .

Os aminoálcoois, como o nome já diz, apresentam um grupamento álcool, ou seja, tem uma hidroxila (-OH) em sua molécula, e um grupamento amino (-NH₂). De acordo com Silverstein et al. (2007), essa deformação do OH é visualizada na faixa entre 3600 e 3000 cm^{-1} e o grupamento amino apresenta uma banda larga e intensa entre 3100 e 2600 cm^{-1} . Essas duas características podem ser visualizadas na Figura 13, na curva do 2-amino-2-metil-1-propanol (curva rosa).

O produto sintetizado (oxazolina 1) está representado no espectro pela curva de cor púrpura na Figura 14.

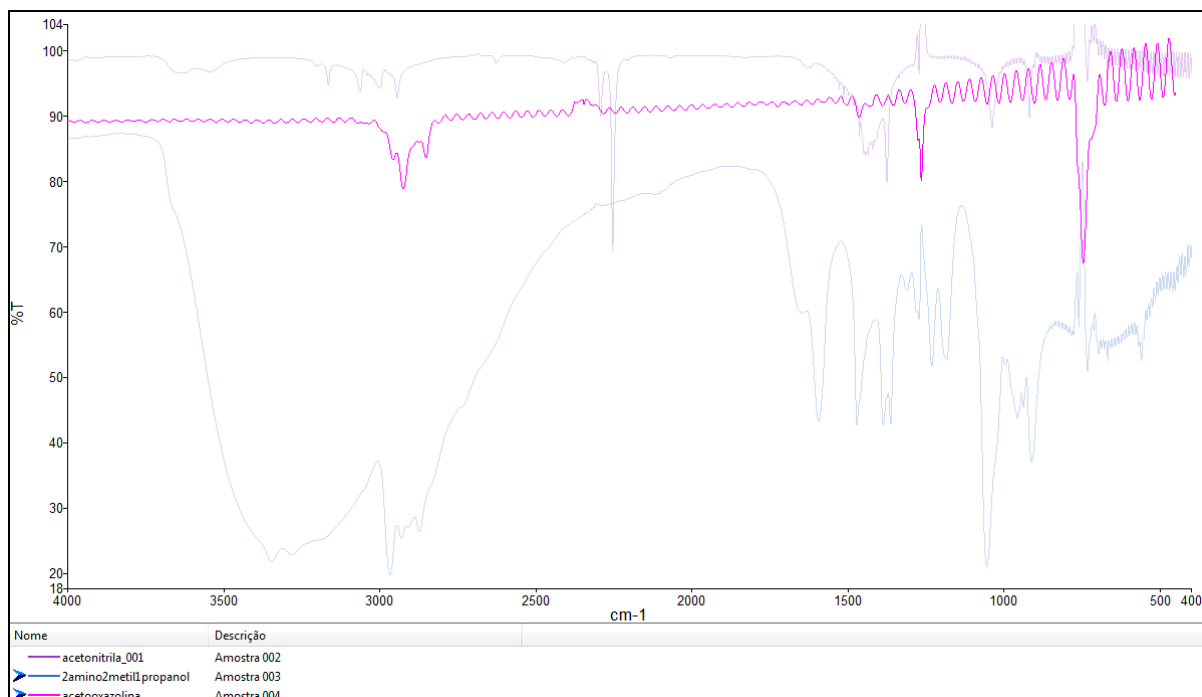


Figura 14: Espectro de infravermelho evidenciando o produto sintetizado (oxazolina 1).

Nota-se que na curva da oxazolina 1 não aparece o pico agudo característico do grupamento nitrila ($C\equiv N$) em 2250 cm^{-1} e nem a banda larga e intensa que caracteriza os aminoálcoois na região entre 3500 e 2500 cm^{-1} , dando a entender que a acetoneitrila reagiu por completo na síntese. Porém, na região próxima a 1680 cm^{-1} , que é onde ocorrem as deformações C-O, não há picos que caracterizem essa ligação entre carbono e oxigênio, levando a conclusão de que a acetoneitrila, juntamente com o aminoálcool, não formaram o anel oxazolínico desejado e que esse reagente foi volatilizado durante a reação.

De acordo com Silverstein et al.(2007), o pico localizado entre 1342 e 1266 cm^{-1} presente na Figura 14, refere-se a uma absorção pequena de deformação axial de C-N. O pico de maior intensidade encontrado no espectro da oxazolina 1 encontra-se aproximadamente na faixa 761 cm^{-1} , porém esta região representa apenas as deformações angulares de C-H, não caracterizando, portanto, um anel oxazolínico.

Utilizando o banco de dados Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) foi possível encontrar o espectro de infravermelho da 2,4,4-trimetil-2-oxazolina (Figura 15), a qual era a molécula esperada na síntese realizada. Assim, é possível compará-lo com o espectro obtido do produto sintetizado (oxazolina 1).

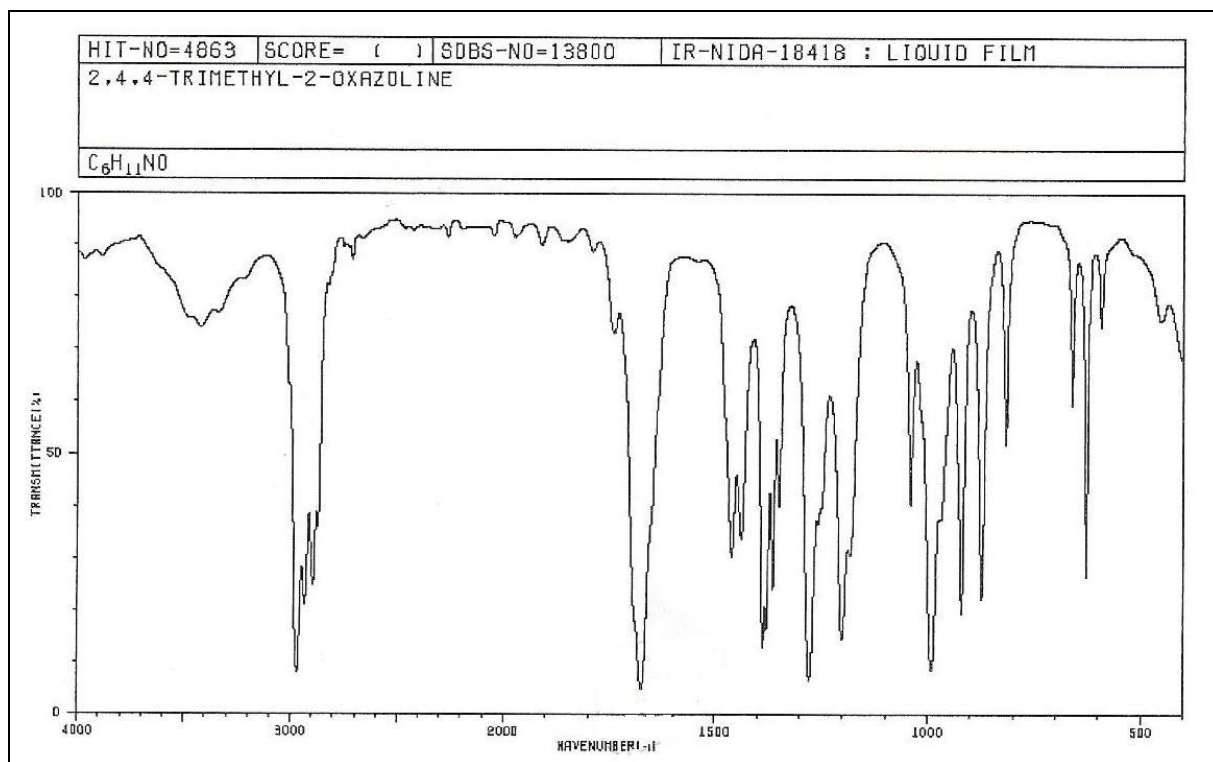


Figura 15: Espectro de infravermelho da molécula de 2,4,4-trimetil-2-oxazolina.
Fonte: SBDS, 2013.

Através da comparação com o espectro encontrado no banco de dados é possível analisar os picos de maior evidência encontrados na molécula sintetizada. No banco de dados nota-se o principal pico que caracteriza a formação de uma oxazolina, que é resultante da deformação da ligação entre C-O na região próxima a 1680 cm^{-1} .

Porém, o único pico aceitável para comparação da amostra com o banco de dados é um de baixa intensidade, na Figura 14, apontado na faixa entre 2958 e 2750 cm^{-1} . A diferença na intensidade em relação a esse mesmo pico do banco de dados (Figura 15) pode ter ocorrido devido à baixa concentração a que a amostra foi analisada. Nessa região é onde ocorrem as deformações axiais das ligações C-H, mas essas ligações C-H não caracterizam um anel oxazolínico.

5.3.3 Caracterização da oxazolina 2 por CG-EM

A oxazolina 2 (4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolina) foi analisada no CG-EM sob as mesmas condições da oxazolina 1. Como resultado foi obtido um cromatograma (Figura 16) que apresenta o pico característico da molécula sintetizada. No

cromatograma pode ser visualizado um gráfico bem resolvido e com a saída do composto de interesse em, aproximadamente, 21 minutos do tempo de corrida.

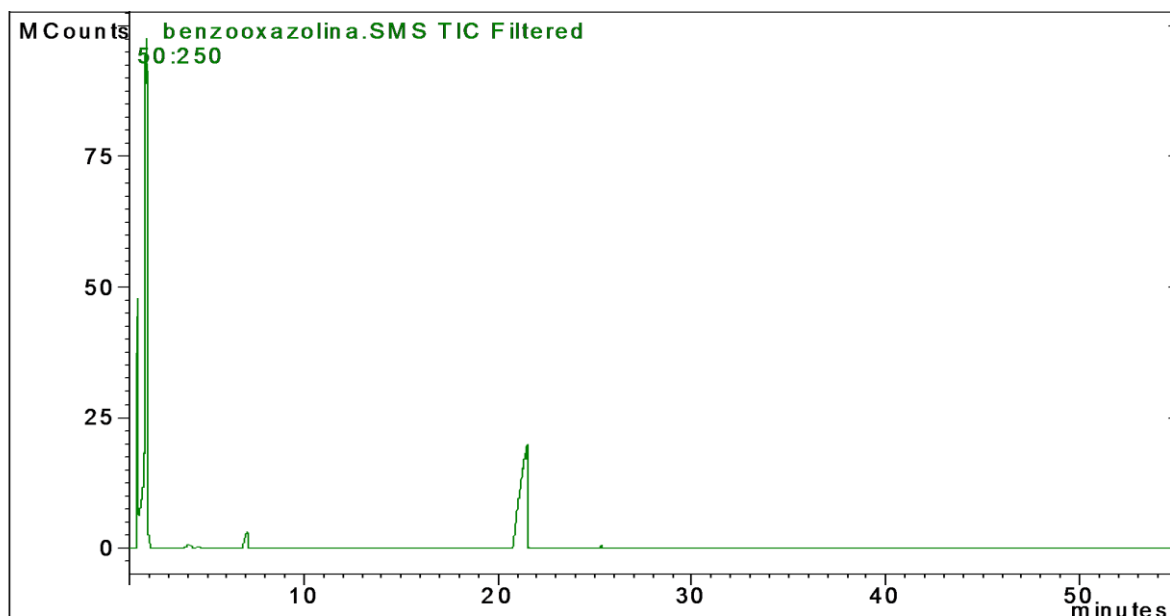


Figura 16: Cromatograma referente à oxazolina 2.

Na mesma análise pôde ser obtido, também, um espectro de massas bem resolvido e com picos bem definidos, o qual mostra a sequência de fragmentações do composto e que podem ser facilmente reconhecidas.

Segundo Silverstein et al. (2007), geralmente o pico do íon molecular (último pico do espectro) fornece o peso molecular do composto. Sendo assim, pode ser observado no espectro obtido (Figura 17) que o peso molecular da amostra era de 175 g/mol, sendo coerente com o peso molecular da 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolina.

Um dos picos que vale ressaltar é o fragmento na m/z 77, o qual corresponde ao peso molecular do anel benzênico que foi separado do restante da molécula. Outro ponto interessante é o pico base, o qual corresponde ao fragmento mais estável do composto. O pico base da amostra analisada era o fragmento na m/z 160, ou seja, o íon fragmentado apresentava massa de 160 g/mol, correspondendo a exatos 15 g/mol a menos que o peso molecular do composto (175 g/mol). Essa é a massa da fragmentação de um radical metil (CH_3).

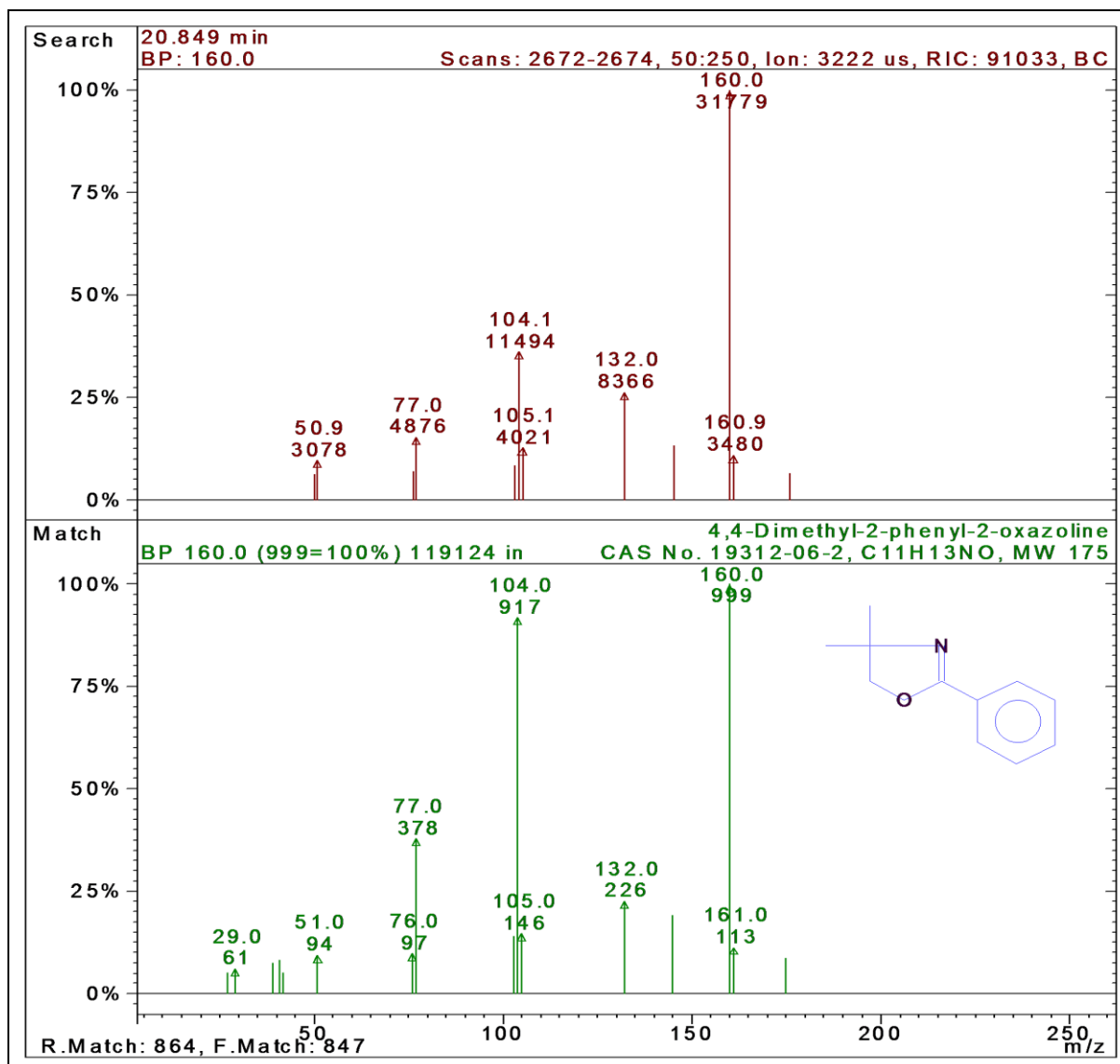


Figura 17: Espectro de massas da oxazolinona 2 (em vermelho) e espectro de massas da molécula 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolinona (em verde) encontrada na biblioteca do CG-EM.

5.3.4 Caracterização da oxazolinona 2 por IV

A caracterização da oxazolinona 2 por radiação no infravermelho foi feita sob as mesmas condições da oxazolinona 1. Na figura 18 podem ser visualizadas as curvas dos reagentes e da amostra sobrepostas para melhor análise do espectro.

A curva do aminoálcool (rosa) é a mesma da Figura 13, pois nesta síntese também foi utilizado o 2-amino-2-metil-propan-1-ol. De acordo com Silverstein et al. (2007), a deformação do grupamento OH pode ser visualizado na faixa entre 3600 e 3000 cm^{-1} enquanto que o grupamento amino apresenta uma banda larga e intensa

entre 3100 e 2600 cm^{-1} . Essas duas características do aminoálcool podem ser visualizadas na Figura 18, representado pela curva cor de rosa.

Segundo Silverstein et al. (2007), as nitrilas aromáticas, por apresentarem ligações conjugadas, têm sua frequência de absorção reduzida para 2240 a 2222 cm^{-1} e um aumento na intensidade da absorção. Essa característica pode ser observada na curva da benzonitrila representada pela cor alaranjada da Figura 18.

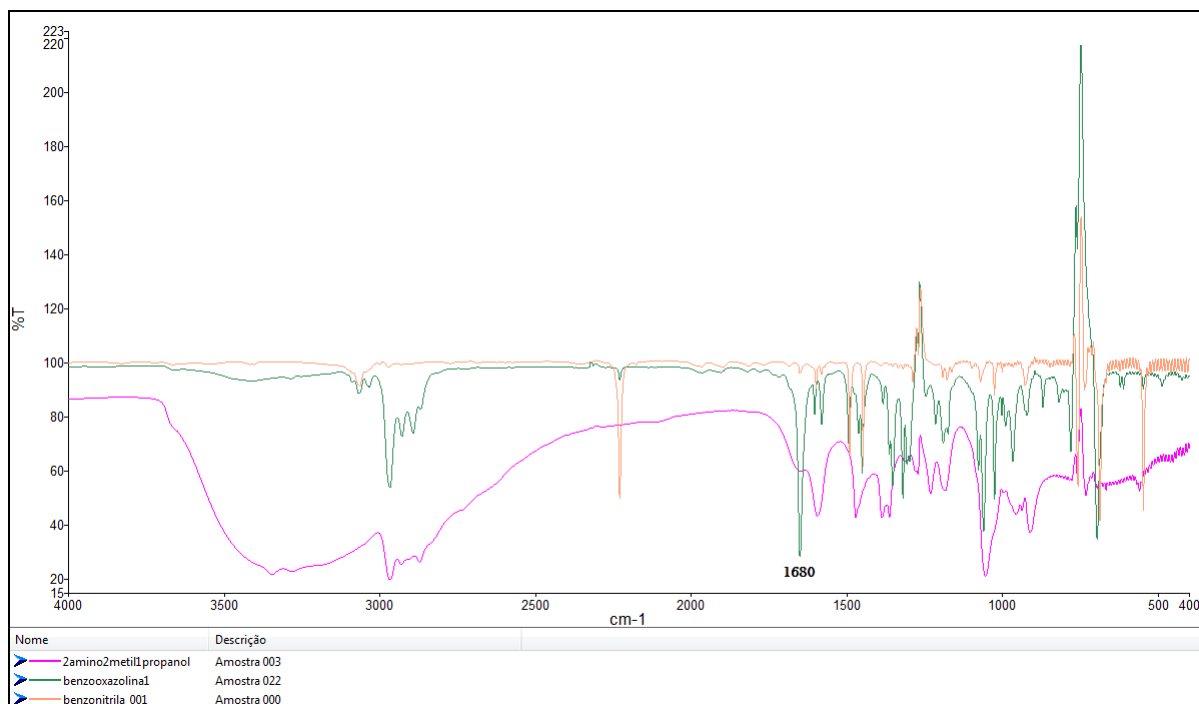


Figura 18: Espectro na região do infravermelho para caracterização da 4,4-dimetil-2-fenil-2-oxazolina.

A curva da oxazolina 2, representada pela curva verde na Figura 18, apresentou o principal pico característico da formação de um anel oxazolinico: o estiramento C-O na região próxima a 1680 cm^{-1} . Pode ser notado, também, que a benzonitrila e o aminoálcool não reagiram por completo na síntese, pois a curva da oxazolina 2 apresenta os picos característicos de seus dois reagentes, apesar da baixa intensidade. Esses picos característicos dos reagentes estão na região entre 3100 e 2600 cm^{-1} (do aminoálcool) e na região entre 2240 e 2222 cm^{-1} (da benzonitrila).

5.4 PERSPECTIVAS PARA A SÍNTESE DE 2-OXAZOLINA A PARTIR DA LINAMARINA

Como na segunda síntese realizada foram obtidos resultados positivos em relação à formação do anel 2-oxazolínico, e na primeira é provável que o mesmo só não foi caracterizado por erros práticos, é plausível a tentativa de sintetizar outra molécula de 2-oxazolina a partir do cianocomposto natural extraído da mandioca – a linamarina. Neste procedimento poderá ocorrer a substituição dos compostos nitrilados utilizados nas sínteses anteriores (acetonitrila e benzonitrila) pela linamarina. O método pode ser seguido da mesma maneira, apenas substituindo a acetonitrila e benzonitrila pelo produto natural. Conforme houver disponibilidade dos dois reagentes (nitrila e aminoálcool), pode ser utilizado um deles em excesso para tentar uma maior eficiência na conversão. Como não há uma certeza do rendimento da síntese, é recomendado utilizar baixas quantidades dos reagentes tendo em vista seu alto custo.

6 CONCLUSÃO

As reações de síntese orgânica em geral têm uma ampla área de aplicações, principalmente pelo grande número de compostos que podem ser obtidos devido a versatilidade das moléculas.

No trabalho realizado, o qual envolvia a síntese de duas moléculas diferentes contendo anéis oxazolínicos, é certo que apenas uma das reações correu da maneira correta após as análises de caracterização que foram realizadas em equipamentos de alta confiabilidade.

A molécula esperada pela reação da acetonitrila com um aminoálcool não foi identificada pelos equipamentos, contudo, durante e após a reação era possível perceber um odor característico de oxazolininas, levando a conclusão de que esta pode ter sido formada em uma proporção muito pequena e que seu manuseio foi inadequado, levando a perder parte do composto de interesse formado.

Já a reação envolvendo a benzonitrila com um aminoálcool se mostrou coerente do início da síntese até o momento das análises instrumentais, sendo que os equipamentos mostraram os resultados esperados que foram encontrados na literatura e em um banco de dados.

Por fim, é válido ressaltar a possibilidade de converter o princípio tóxico de um composto encontrado na mandioca – a linamarina – em uma molécula oxazolílica, visto que sua estrutura apresenta o grupamento nitrila, que é a parte reativa da molécula na formação das 2-oxazolininas.

7 REFERÊNCIAS

ACD/Labs. **ACD/ChemSketch Freeware**. 2010. Disponível em: <<http://www.acdlabs.com/resources/freeware/>>. Acesso em: 17 set. 2013.

AGUILAR, Camila P.; HALFEN, Renato A. P. Preparação de ligantes bidentados quirais (1,4-amino álcool e 1,4-dióis) com aplicação em síntese orgânica. In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17., 2005, Porto Alegre. **Livro de resumos**. Porto Alegre: UFRGS, 2005. p. 109. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/35493>>. Acesso em: 03 jun. 2012.

AMORIM, Sara L. **Intoxicação experimental por *Manihot glaziovii* Muel Arg. em caprinos na Paraíba**. 2005. 54f. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária de Pequenos Ruminantes) – Universidade Federal de Campina Grande, Patos, 2005. Disponível em: <http://www.cstr.ufcg.edu.br/ppgm/dissertacoes/dissert_sara.pdf>. Acesso em: 01 jun. 2012.

AMORIM, Sara L.; MEDEIROS, Rosane M. T.; RIET-CORREA, Franklin. Intoxicação por Plantas Cianogênicas no Brasil. **Ciência Animal**, Patos. v.16, n.1, p.17-26, jun. 2006. Disponível em: <<http://www.uece.br/cienciaanimal/dmdocuments/Artigo2.2006.1.pdf>>. Acesso em: 01 jun. 2012.

BOTTINI, Rúbia C. R. **Emprego de oxazolinias S,N - doadoras na preparação de complexos de interesse bioinorgânico**. 2006. 177 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/handle/1884/14052>>. Acesso em 19 jun. 2012.

BRACHT, Fabrício. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos - Acetonitrila. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro. v.3, n.1, p.51-52, abr. 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/128/156>>. Acesso em 08 jun. 2012.

CEOTTO, Caio S. **Comparação de técnicas analíticas para determinação de elementos traço em soluções de amostras ambientais**. 2009. 43f. Monografia de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009. Disponível em: <<http://www.cce.ufes.br/dqui/lqa/extra/LINK%20MONO%201.pdf>>. Acesso em 02 set. 2013.

CEREDA, Marney P.; MATTOS, M. C. Y. Linamarin – the toxic compound of cassava. **Journal of Venomous Animals and Toxins**, Botucatu, v2, n1, 1996. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-79301996000100002>. Acesso em 02 jun. 2012.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação de produtos químicos**. Avenida Prof. Frederico Hermann Jr.,345. 2013. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/benzonitrila > Acesso em 15 ago. 2013.

CHEMBLINK - Online Database of Chemicals from Around the World. **4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-oxazoline**. Disponível em: <<http://www.chemblink.com/products/19312-06-2.htm>>. Acesso em: 08 ago. 2013.

CHISTÉ, Renan C.; COHEN, Kelly O. Determinação de cianeto total nas farinhas de mandioca do grupo seca e d'água comercializadas na cidade de Belém-PA. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, Ponta Grossa, v.2, n.2, p. 96-102, 2008. Disponível em: <revistas.utfpr.edu.br/pg/index.php/rbta/article/download/287/255>. Acesso em: 02 jun. 2012.

CHISTÉ, Renan C.; COHEN, Kelly O.; OLIVEIRA, Suzy S. Determinação de cianeto durante as etapas de processamento da farinha de mandioca do grupo seca. In: III SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTIFICA DA UFRA E IX DA EMBRAPA AMAZÔNIA ORIENTAL, 2005, Belém. **Anais eletrônicos...** Belém, 2005. Disponível em: <http://www.artigocientifico.com.br/uploads/artc_1166151172_39.pdf>. Acesso em: 01 jun. 2012.

COLLINS, Carol H.; BRAGA, Gilberto L.; BONATO, Pierina S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2006.

CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT 61. Hydrogen cyanide and cyanides: human health aspects. 2004, Genebra. **Anais eletrônicos...** Genebra: world health organization, 2004. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad61.htm#2.0>>. Acesso em: 14 jun. 2012.

FRUMP; John A. Oxazolines. Their preparation, reactions, and applications. **Chemical Reviews**. Washington, DC, v.71, n.5, p.483-505, jun. 1971. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr60273a003>>. Acesso em 19 jun. 2012.

GOMES, Pollyanna T. C. **Avaliação de características nutricionais da mandioca e de seus híbridos interespecíficos**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição Humana) – Universidade de Brasília, Brasília, 2010. Disponível em: <http://repositorio.bce.unb.br/bitstream/10482/7599/1/2010_PollyannaTeresaCiriloGomes.pdf>. Acesso em: 02 mai. 2012.

GUIMARÃES, Pedro I. C. Estudo da influência dos iniciadores na polimerização da 2-fenil-2-oxazolona. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.10, n.4, dez. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-1428200000400010&script=sci_arttext>. Acesso em 01 jun. 2012.

MCMAHON, Jennifer M.; WHITE, Wanda L.B.; SAYRE, Richard T.; Cyanogenesis in cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Journal of Experimental Botany**. Oxford, v.46, p.731-741, 1995. Disponível em: <<http://jxb.oxfordjournals.org/content/46/7/731.short>>. Acesso em: 06 out. 2012.

MERCK. **Benzonitrile**. Disponível em: <http://www.merckmillipore.com/portugal/chemicals/benzonitrile/MDA_CHEM-801800/p_uid>. Acesso em: 02 set. 2013.

NASU, Erica G. C. **Composição química da manipueira e sua potencialidade no controle de *Meloidogyne incognita* em tomateiro no oeste do Paraná**. 2008. 74f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2008. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/tede/tde_arquivos/3/TDE-2009-06-26T074209Z-298/Publico/Erica%20das%20Gracas%20Carvalho%20Nasu.pdf>. Acesso em 02 jun. 2012.

OLIVEIRA, Alfredo R. M.; SIMONELLI, Fábio; MARQUES, Francisco A.; CLOSOSKI, Giuliano C.; OLIVEIRA, Maria A. F. C. 2-oxazolinas quirais: algumas aplicações como indutores de assimetria em reações orgânicas. **Química Nova**, São Paulo, v.22, n.6, dez. 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000600013>. Acesso em 13 abr. 2012.

SIGMA-ALDRICH. **2,4,4-trimethyl-2-oxazoline**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/178748?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 02 set. 2013.

SILVA, Odemar C.; COSTA, Thiago S.; GUIMARÃES, Pedro I. C.; DIAS, Ayres G.; LEITE, Marcia C. A. M. Polímeros heterocíclicos nitrogenados obtidos a partir da modificação química da poliacrilonitrila. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 9.,

2007, Campina Grande. **Anais eletrônicos...** Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/cd/cbpoll/2007/PDF/627.pdf>>. Acesso em 15 abr. 2012.

SILVA, Raphael H. S. C. **Síntese e Polimerização da 2-fenil-2-oxazolina assistidas por micro-ondas**. 2010. 152 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ninjaquimica.xpg.com.br/geral_files/82_dissertacao_ppgq_rhscs.pdf>. Acesso em 15 abr. 2012.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – Instituto de Biociências. **Plantas Tóxicas**. Disponível em: <http://felix.ib.usp.br/bib141/Textos_Aulas/T6_PT.PDF>. Acesso em: 01 jun. 2012.

VALLE, Teresa L.; CARVALHO, Cássia R. L.; RAMOS, Maria T. B.; MÜHLEN, Gilda S.; VILLELA, Omar V. Conteúdo cianogênico em progênies de mandioca originadas do cruzamento de variedades mansas e bravas. **Revista Bragantia**, Campinas, v.63, n.2, p.221-226, mai. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/brag/v63n2/21371.pdf>>. Acesso em 02 jun. 2012.

VAZ, Sílvio Jr. Análise Química Instrumental e sua Aplicação em Controle de Qualidade de Biocombustíveis. **Circular Técnica 03**. Embrapa – Agroenergia (DF). Brasília, ISSN 2177-4420, dez. 2010. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/872917/1/CIT03.pdf>> Acesso em 19 ago. 2013.

VILLANOVA, Janaína C. O.; ORÉFICE, Rodrigo L.; CUNHA, Armando S. Aplicações Farmacêuticas de Polímeros. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.20, n.1, p.51-64, mar, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282010000100012>. Acesso em 06 out. 2012.

VILLAR, José A. F. P. **Estudos e aplicações de Aza-Enolatos de Zinco derivados de 2-oxazolinas funcionalizadas**. 2008. 259 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br:8080/dspace/handle/1884/21452?show=full>>. Acesso em: 02 jun. 2012.