



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0914757-8 B1

(22) Data do Depósito: 09/07/2009

(45) Data de Concessão: 12/12/2017



(54) Título: PROCESSO PARA A SÍNTESE DE ÁCIDOS OMEGA-AMINO-ALCANÓICOS OU DOS SEUS ÉSTERES, A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS NATURAIS MONOINSATURADOS

(51) Int.Cl.: C07C 227/08; C08G 69/08; C12P 7/40; C07C 229/08

(30) Prioridade Unionista: 10/07/2008 FR 0854709

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE

(72) Inventor(es): JEAN-LUC DUBOIS

“PROCESSO PARA A SÍNTESE DE ÁCIDOS OMEGA-AMINO-ALCANÓICOS OU DOS SEUS ÉSTERES, A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS NATURAIS MONOINSATURADOS”

5 A presente invenção refere-se a um novo processo para a síntese de materiais supramoleculares, assim como aos materiais obtidos e às suas aplicações.

10 A invenção tem em vista um processo para a síntese de ácidos ω -amino-alcanóicos ou dos seus ésteres, a partir de ácidos graxos naturais monoinsaturados, compreendendo pelo menos uma etapa de formação do diácido insaturado correspondente ao ácido graxo de origem.

15 A indústria das poliamidas utiliza toda uma gama de monômeros constituídos por ω -amino-ácidos de cadeia longa, usualmente chamados Nylon, caracterizados pelo comprimento da cadeia de metileno ($-\text{CH}_2$)_n que separa as funções amida $-\text{CO}-\text{NH}_2$. É assim que são conhecidos os Nylon-6, Nylon-6-6, Nylon-6-10, Nylon 7, Nylon 8, Nylon 9, Nylon 11, Nylon 13, etc. Estes polímeros Nylon são muitas vezes, por necessidade de simplificação, denominados PA (para PoliAmida), associando-se o número de átomos de carbono da molécula: Nylon 8 = PA-8, por exemplo.

20 Estes monômeros são fabricados, por exemplo, por via de síntese química, que utilizam notadamente como matéria-prima olefinas em C2 a C4, cicloalcanos ou benzeno, mas também óleo de rícino (Nylon 11), óleo erúcico ou lesquerólico (Nylon 13), etc.

25 A evolução atual em matéria de ambiente conduz, nos domínios da energia e da química, a privilegiar a exploração de matérias-primas naturais oriundas de uma fonte renovável. É a razão pela qual certos trabalhos foram retomados para elaborar, no plano industrial, processos que utilizam ácidos/ésteres graxos como matéria-prima para a fabricação destes monômeros.

Este tipo de abordagem tem poucos exemplos industriais. Um

dos raros exemplos dos processos industriais que utilizam um ácido graxo como matéria-prima é o da fabricação, a partir do ácido ricinoleico extraído do óleo de rícino, do ácido amino-11-undecanóico, que está na base de síntese do Rilsan 11 ®. Este processo é descrito na obra "Les procédés de Petrochimie" de A. Chauvel et al., editado pelas Edições TECHNIP (1986). O ácido amino-11-undecanóico é obtido em várias etapas. A primeira consiste numa metanólise do óleo de rícino em meio básico, produzindo o ricinoleato de metila, que é em seguida submetido a uma pirólise para se obter, por um lado, o heptanaldeído e, por outro lado, o undecilenato de metila. Este último é passado para a forma de ácido por hidrólise. Em seguida, o ácido formado é submetido a uma hidrobromação para dar o ácido ω -bromado, do qual se passa, por aminação, ao ácido amino-11-undecanóico.

Foram realizados numerosos trabalhos para sintetizar o ácido 9-amino-nonanóico ou ácido 9-amino-azelaico, correspondente ao Nylon 9, a partir do ácido oleico, de origem natural.

Pode citar-se a obra "n-Nylons, Their Synthesis, Structure and Properties" -1997, Ed. J. Wiley et Sons, cujo capítulo 2.9 (páginas 381 a 389) é consagrado ao 9-Nylon. Este artigo dá a síntese das realizações e trabalhos realizados sobre o assunto. É ali mencionado, na página 384, um processo, que parece ser industrial, desenvolvido no Japão, que utilizam o ácido oleico proveniente do óleo de soja como matéria-prima. A descrição correspondente faz referência à obra de A. Ravve "Organic Chemistry of Macromolecules" (1967) Marcel Dekker, Inc., cuja parte 15 é consagrada às poliamidas e que menciona, na página 279, a existência de um processo como o referido.

Para se completar sobre o estado da técnica na matéria, é preciso citar os numerosos artigos publicados por E. H. Pryde et al, entre 1962 e 1975 no – Journal of the American Oil Chemists' Society - "Aldehydic Materials by the Ozonization of Vegetable Oils", Vol. 39 páginas 496-500; "Pilot Run, Plant Design and Cost Analysis for Reductive Ozonolysis of

Methyl Soyate", vol. 49, páginas 643-648 e "Nylon-9 from Unsaturated Fatty Derivatives: Preparation and Characterization", Vol. 52, páginas 473-477. Estes artigos são essencialmente consagrados à reação de ozonólise redutora do ácido graxo insaturado. Com efeito, como é bem conhecido, assim como
5 foi descrito na enciclopédia Ullmann, 5ª edição, Vol. A8, páginas 523 a 539, que a síntese de diácidos pode ser obtida por degradação oxidante dos ácidos graxos insaturados, é essencial que a reação de oxidação seja realizada em condições mais suaves para bloquear a reação e chegar ao aldeído-ácido CHO-R-COOH precursor do ω -amino-ácido.

10 A invenção tem em vista propor uma nova via de síntese de ω -amino-ácidos de cadeia longa a partir de ácidos graxos naturais provenientes de uma fonte renovável.

A solução proposta consiste em se trabalhar a partir de
matérias-primas constituídas por ácidos graxos monoinsaturados de cadeia
15 longa, naturais. Entende-se por ácido graxo natural um ácido oriundo dos meios vegetal ou animal, incluindo as algas, mais geralmente do reino vegetal, e portanto renovável. Este ácido deve compreender pelo menos 10 e de preferência pelo menos 14 átomos de carbono por molécula e uma insaturação olefínica.

20 Podem citar-se, a título de exemplos dos referidos ácidos, o ácido obtusílico (4-decenóico), o ácido caproleico (9-decenóico), o ácido lauroleico (5-dodecenóico), o ácido lindérico (4-dodecenóico), o ácido miristoleico (cis-9-tetradecenóico), o ácido fisetérico (cis-5-tetradecenóico), o ácido tsuzuico (cis-4-tetradecenóico), o ácido palmitoleico (cis-9-
25 hexadecenóico), os ácidos em C18, oleico (cis-9-octadecenóico), eláidico (trans-9-octadecenóico), petrosselênico (cis-6-octadecenóico), vacênico (cis-11-octadecenóico), os ácidos em C20, o ácido gadoleico (cis-9-icosenóico), gondóico (cis-11-icosenóico) e os ácidos em C22, cetoleico (cis-11-docosenóico) e erúcico (cis-13-docosenóico), ácido em C24 ácido nervônico

(cis-15-tetracosênico).

A lista dos ácidos graxos monoinsaturados naturais com as suas principais características é dada na tabela 1 a seguir.

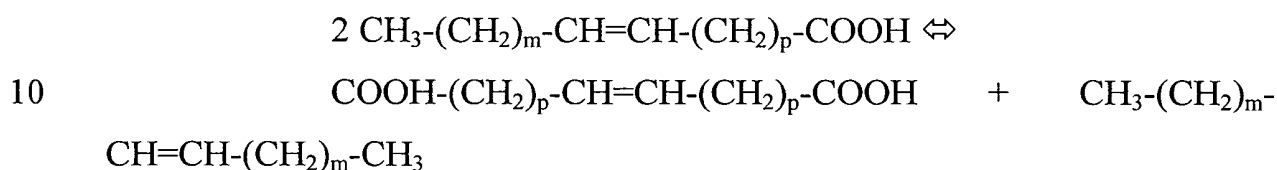
Tabela 1

Nome de acordo com a norma internacional	Nome comum	Designação abreviada	Massa molecular	Ponto de fusão(°C)
cis-4-decenóico	obtusílico	10:1(n-6)	170,3	
cis-9-decenóico	caproleico	10:1(n-1)	170,3	
cis-5-lauroleico	lauroleico	12:1(n-7)	198,4	
cis-4-dodecenóico	lindérico	12:1(n-8)	198,4	
cis-9-tetradecênico	miristoleico	14:1(n-5)	226,4	
cis-5-tetradecênico	fisetérico	14:1(n-9)	226,4	
cis-4-tetradecênico	tsuzuico	14:1(n-10)	226,4	
cis-9-hexadecênico	palmitoleico	16:1(n-7)	254,4	0,5
cis-9-octadecênico	petrosselínico	18:1(n-12)	282,4	30
cis-9-octadecênico	oleico	18:1(n-9)	282,4	16,2
tr-9-octadecênico	eláidico	tr18:1(n-9)	282,4	43,7
cis-11-octadecênico	vacênico	18:1(n-7)	282,4	39
cis-9-icosênico	gadoleico	20:(n-11)	310,5	25
cis-11-icosênico	gondóico	20:1(n-9)	310,5	-
cis-11-docosênico	cetoleico	22:1(n-11)	338,6	
cis-13-docosênico	erúcico	22:1(n-9)	338,6	33,4
cis-15-tetracosênico	nervônico	24:1(n-9)	366,6	39

5 A invenção tem por objeto um processo para a síntese de ácidos ω -amino-alcanóicos ou dos seus ésteres a partir de ácidos graxos naturais monoinsaturados, caracterizado por, em uma primeira etapa, se transformar o ácido graxo natural monoinsaturado com a fórmula geral seguinte $R-(CH_2)_m-CH=CH-(CH_2)_p-COOH$, na qual, R é ou H ou CH_2 , m é 10 um índice de valor compreendido entre 0 e 11 e p é um índice de valor compreendido entre 2 e 13, em α - ω -diácido ou diéster insaturado, seja por reação de homometátese, seja por fermentação, em seguida, em uma segunda

etapa, submete-se o α - ω -diácido ou diéster insaturado formado a uma reação de corte oxidante para formar um só ou dois α - ω -aldeído-ácidos ou ésteres diferentes (conforme o α - ω -diácido ou diéster insaturado é simétrico ou não), de fórmula geral $\text{CHO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, na qual n é igual a m e/ou p , em seguida, por fim em transformar o produto resultante por aminação redutora em ω -amino-ácido de fórmula $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{n+1}-\text{COOH}$.

Quando a primeira etapa é realizada por homometátese, a reação é a seguinte:



e o diácido é separado da olefina por extração, cristalização, decantação ou eventualmente destilação sob vácuo, antes de ser submetido à segunda etapa.

Quando a primeira etapa é realizada por fermentação, o ácido é transformado em diácido: $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH}$ e é extraído do meio de fermentação antes de ser submetido à segunda etapa. Se no caso da fermentação se obtém realmente o diácido, pelo contrário, pela via da homometátese pode-se obter o diácido ou o diéster, de acordo com o produto de partida.

As reações de metátese utilizáveis quando da primeira etapa do processo são conhecidas desde há muito tempo, mesmo que as suas aplicações industriais sejam relativamente limitadas. Pode-se fazer referência, a propósito da sua utilização na transformação dos ácidos (ésteres) graxos, ao artigo de J. C. Mol "Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oil", publicado em Topics in Catalysis Vol. 27, Nos. 1-4, February 2004 (Plenum Publishing Corporation).

A catálise da reação de metátese deu lugar a numerosos trabalhos e ao desenvolvimento de sistemas catalíticos sofisticados. Podem

citar-se, por exemplo, os complexos de tungstênio desenvolvidos por Schrock et al. (J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 2771 ou Basset et al., Angew. Chem., Ed. Engl. 31 (1992) 628. Mais recentemente, apareceram os catalisadores chamados de Grubbs (Grubbs et al., Angew. Chem., Ed. Engl. 34 (1995) 2039 e Organic Lett. 1 (1999) 953) que são complexos de rutênio-benzilideno. Trata-se de catálise homogênea. Foram também desenvolvidos catalisadores heterogêneos à base de metais, tais como rênio, molibdênio e tungstênio, depositados sobre alumínio ou sílica. Por fim, foram realizados trabalhos para a realização de catalisadores imobilizados, quer dizer, catalisadores cujo princípio ativo é o do catalisador homogêneo, notadamente os complexos de rutênio-carbeno, mas que é imobilizado sobre um suporte inativo. O objetivo destes trabalhos é de apreender melhor a seletividade da reação face às reações parasitas entre os reagentes em presença. Incidem não somente sobre a estrutura dos catalisadores, mas igualmente sobre a incidência do meio reativo, e podendo ser introduzidos os aditivos.

No processo da invenção, poderá ser utilizado qualquer catalisador de metátese ativo e seletivo. Serão utilizados, no entanto, de preferência, catalisadores à base de rutênio.

A reação de metátese da primeira etapa é realizada a uma temperatura compreendida entre 20 e 100°C e a uma pressão compreendida entre 1 e 5 bars.

Quando a primeira etapa for realizada por fermentação utiliza-se um microrganismo, tal como uma bactéria, um fungo ou uma levedura que permitia a oxidação do ácido ou do éster graxo da carga. Serão utilizados, de preferência, microrganismos que contêm enzimas do tipo oxigenase, suscetíveis de oxidar a carga, formando uma função trivalente de tipo ácido – COOH ou éster –COOR.

Esta fermentação poderá ser realizada, por exemplo, na presença de uma cepa de *Candida tropicalis* que contenha os enzimas

Cytochrome P450 monooxygenase, tais como os descritos na publicação de W. H. Eschenfeldt et al., "Transformation of Fatty Acids Catalyzed by Cytochrome P450 Monooxygenase Enzymes of *Candida tropicalis*", publicado em Applied and Environmental Microbiology, Oct. 2003 pp. 5992-5999, e nas patentes FR 2.445.374, US 4.474.882, US 3.823.070, US 3.912.586, US 6.660.505, US 6.569.670 e 5.254.466.

A segunda etapa do processo consiste em um corte oxidante da dupla ligação do diácido.

A reação de corte oxidante da dupla ligação, que conduz à formação de funções aldeídos nos dois carbonos da dupla ligação, é igualmente ela própria conhecida. Pode ser realizada por meio de um oxidante forte, tal como KMnO_4 , sob a forma concentrada e ao calor, tal como foi descrito em "Organic Chemistry" de L. G. Wade Jr. 5th Edition, Chapter 8 Reactions of Alkenes. O corte oxidante pode ser efetuado com água oxigenada, como é descrito na patente GB 743491. O artigo de F. Drawert et al., em Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 1, 158-159 (1972) descreve uma via alternativa por irradiação do óleo de girassol. Por outro lado, o artigo de G. S. Zhang et al., em Chinese Chemical Letters, Vol. 5, N.º 2, pp. 105-108 de 1994, indica que é possível efetuar o corte oxidante a partir do diol correspondente ao ácido oleico (ver entrada 29 da tabela). Este corte oxidante é efetuado utilizando-se o clorocromato de amônio como oxidante. Quanto ao diol, é obtido por epoxidação do ácido oleico, seguida de uma hidrólise da ponte epóxi. Pode ser realizada por outros oxidantes, tais como a água oxigenada e mais particularmente o ozônio.

É preciso, no entanto, evitar que a reação de oxidação seja completa, porque, como foi indicado acima, a oxidação de um ácido insaturado é a via de síntese bem conhecida para a fabricação de diácidos. Há, portanto, a necessidade de se preverem condições operatórias tais que se pare na função aldeído. É a razão pela qual, quando dos trabalhos descritos na

técnica anterior, houve o interesse numa reação de oxidação associada a uma redução, muitas vezes a hidrogenação, dos produtos de oxigenação, muito geralmente obtida por ozonólise. As condições de oxidação devem portanto ser realizadas em condições mais moderadas, para assim se controlar melhor o processo, trabalhando-se na presença de hidrogênio associado a um catalisador e/ou de um agente redutor suave. É esta reação que se denomina ozonólise redutora.

A reação de ozonólise foi objeto de trabalhos importantes, que permitiram desenvolver um mecanismo reativo chamado "Criegee" (segundo o artigo "Aldehydic Materials by the Ozonization of Vegetable Oils", vol. 39, páginas 496-500, citado acima) marcado pela formação de um ozonide.

A primeira fase da ozonólise redutora pode ser realizada em diferentes meio solventes. Se for realizado em fase aquosa, o ácido graxo insaturado está presente sob a forma de uma emulsão água em óleo. Pode ser realizada em um solvente de tipo álcool, metanol, etanol, propanol, butanol, metoxietanol, ciclo-hexanol, álcool benzílico; no caso em que a ozonólise é realizada sobre o éster graxo, será vantajoso utilizar o álcool R-OH correspondente ao éster graxo. Foi igualmente proposto por Chris Schwartz, Joseph Raible, Kyle Mott e Patrick H. Dussault, Tetrahedron 62 (2006), pp. 10747-10752, utilizar o DMSO como meio solvente. Ao meio solvente álcool, é muitas vezes conveniente associar um ácido orgânico, em geral o ácido acético, que deverá estar presente, em geral, sob a forma de uma mistura equimolecular com o álcool.

A segunda fase da ozonólise redutora vai consistir numa redução do ozonide, que pode ser realizada com zinco no ácido acético, numa hidrogenação na presença de um catalisador de hidrogenação (Pd, por exemplo) ou com o auxílio de um agente redutor, tal como, por exemplo, o sulfeto de dimetila (DMS).

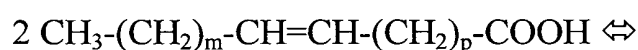
A variante preferida de realização desta etapa é a ozonólise

reduzora, que poderá ser realizada na presença de zinco metálico, sob a forma de pó, ou ainda de preferência na presença de sulfeto de dimetila (DMS: CH₃-S-CH₃); com efeito, este DMS é transformado, durante a ozonólise redutora, em DMSO, solvente largamente utilizado pela indústria.

5 Por fim, a aminaçãõ redutora da função aldeído em amina primária é bem conhecida dos peritos na técnica. A aminaçãõ redutora do ácido 9-oxononanóico obtido, para formar o ácido amino-9-nonanóico, pode ser efetuada de acordo com numerosos métodos, catalíticos ou enzimáticos, e, por exemplo, de acordo com o método descrito no pedido de patente US
10 5,973,208.

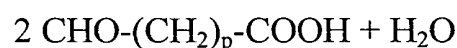
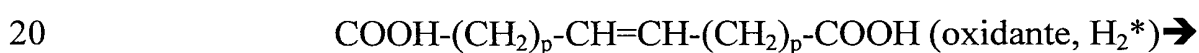
Os mecanismos reativos do processo, nas suas duas versões, podem ser resumidos como se segue:

- 1ª etapa: homometátese: formação do diácido graxo



15 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_p-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH} + \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$ seguida eventualmente de uma esterificação após a eliminação da olefina

- 2ª etapa: após a eliminação da olefina: corte oxidante (ozonólise redutora)



H₂* simboliza, na reação 3, o acoplamento de uma oxidação seguida de uma redução.

- 3ª etapa: aminaçãõ redutora



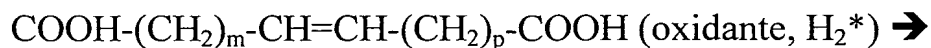
e no caso da fermentação,

- 1ª etapa: fermentação: formação do diácido graxo

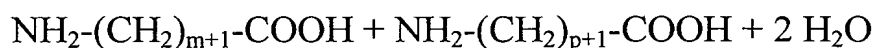
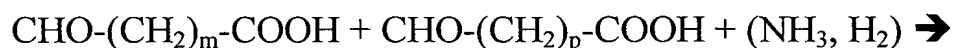


$\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH}$, seguida eventualmente de uma esterificação

- 2ª etapa: após a extração do diácido: corte oxidante (ozonólise redutora)



- 3ª etapa: aminação redutora



Quando a primeira etapa de fermentação ou de homometátese/eliminação de olefina é seguida de uma esterificação, depois das etapas de corte oxidante e de aminação redutora, obtém-se uma éster-amina que pode ser destilada e polimerizada diretamente (produção de metanol) ou hidrolisada a amino-ácido e em seguida polimerizada.

É assim que, aplicando estes mecanismos reativos aos diversos ácidos graxos indicados na Tabela 1, é suscetível de se produzir os seguintes produtos.

PA 9 pela via da homometátese do ácido caproleico.

O ácido lauroleico conduz pela via da homometátese ao PA 5, e pela via da fermentação a uma mistura de PA 5 e de PA 7, que não apresentam propriedades especialmente interessantes na aplicação em polimerização.

O ácido lindérico conduz pela via da homometátese ao PA 4, e pela via da fermentação a uma mistura de PA 4 e PA 8, pouco interessante.

O ácido miristoleico conduz pela via da homometátese ao PA 9, e pela via da fermentação a uma mistura de PA 9 e PA 5.

O ácido fisetérico conduz pela via da homometátese ao PA 5, e pela via da fermentação a uma mistura de PA 5 e PA 9.

O ácido tsuzuico conduz pela via da homometátese ao PA 4, e pela via da fermentação a uma mistura de PA 4 e PA 10.

O ácido palmitoleico conduz pela via da homometátese ao PA 9 e pela via da fermentação a uma mistura de PA 9 e PA 7.

O ácido petrossélico conduz pela via da homometátese ao PA 6 e pela via da fermentação a uma mistura de PA 6 e PA 12.

5 Os ácidos leicos conduzem pelas 2 vias ao PA 9, com duplo rendimento, porque é o único produto que pode ser obtido.

O ácido vacênico conduz pela via da homometátese ao PA 11, e pela via da fermentação a uma mistura de PA 11 e PA 7.

10 O ácido gadoleico conduz pela via da homometátese ao PA 9 e pela via da fermentação a uma mistura de PA 9 e PA 11.

O ácido gondóico conduz pela via da homometátese ao PA 11 e pela via da fermentação a uma mistura de PA 9 e PA 11.

O ácido cetoleico conduz pelas 2 vias ao PA 11, com duplo rendimento.

15 O ácido erúcico conduz pela via da homometátese ao PA 13 e pela via da fermentação a uma mistura de PA 13 e PA 9.

O ácido nervônico conduz pela via da homometátese ao PA 15 e por fermentação a uma mistura de PA 15 e PA 9.

20 Assim, como se pode observar, o processo aplicado a certos ácidos graxos naturais, os ácidos graxos insaturados simétricos ($m = p$) permite obter desempenhos, rendimentos bastante excepcionais, na medida em que, com uma só molécula de ácido graxo, se obtêm 2 moléculas de ω -aminoácidos. Trata-se dos ácidos amino-9-nonanóico (PA 9), provenientes dos ácidos em C-18 oleicos, e de amino-11-undecanóico (PA 11) proveniente
25 do ácido cetoleico, que constituem monômeros de polimerização particularmente interessantes.

Como é natural, o critério econômico, a par dos desempenhos técnicos, tem um papel preponderante. Alguns destes ácidos estão largamente disponíveis, o que lhes confere uma vantagem inegável, desde já porque são

suscetíveis de conduzir a um monômero industrializável.

Entre estes ácidos podem citar-se o ácido caproleico, o ácido miristoleico, o ácido palmitoleico e os ácidos oleicos que levam todos ao PA-9.

5 PODE observar-se igualmente que o processo realizado na sua variante de fermentação permite, com alguns outros ácidos graxos naturais, obter misturas de ω -aminoácidos de estruturas próximas e/ou complementares, misturas que são suscetíveis de ser polimerizadas, conduzindo a desempenhos análogos aos obtidos com os monômeros puros.

Podem-se citar-se, a este propósito:

10 o ácido miristoleico que conduz a uma mistura de PA-5 e PA-9,
o ácido palmitoleico, que conduz a uma mistura de PA-7 e PA-9,
o ácido vacênico, que conduz a uma mistura de PA-7 e PA-11
o ácido gadoleico, que conduz a uma mistura de PA-9 e PA-11,
o ácido gondoleico, que conduz a uma mistura de PA-9 e PA-11, e
15 o ácido erúxico, que conduz a uma mistura de PA 9 e PA 13.

O processo da invenção é ilustrado pelos exemplos a seguir.

Exemplo 1: Via da fermentação aplicada ao ácido oleico

1ª etapa:

20 Neste exemplo é utilizada uma levedura que contém pelo menos um enzima oxigenase. A levedura é cultivada a $\text{pH} = 7$, em um meio de água deionizada que contém sorbitol, oligoelementos, ureia e ácido oleico. A mistura é em seguida esterilizada a 120°C durante 15 minutos. É em seguida inoculada no meio de cultura uma cepa de levedura. A cultura é mantida a 30°C . É adicionada, de forma contínua, uma solução de soda para manter o meio a um pH de 7,0 a 7,5.
25 Depois de 48 horas de cultura, o diácido insaturado é recuperado por extração com éter dietílico. Após a eliminação do solvente por evaporação, são recuperados cristais que, após a recristalização, têm um ponto de fusão de 69°C , quer dizer, equivalente ao descrito para o diácido 9-octadecenodióico.

2ª etapa:

O diácido 9-octadecenodióico da primeira etapa é posto em solução em pentano saturado de ozônio e submetido a uma ozonólise redutora. Este exemplo ilustra o corte oxidante do diácido em C18 proveniente do exemplo 1 por ozonólise redutora.

5 É dissolvido 1 mg do diéster do ácido oleico, 1,18-octadeca-9-enoato de dimetila, em 2 ml de pentano saturado de ozônio e arrefecido previamente a -70°C . O pentano é evaporado sob corrente de nitrogênio e é adicionado 1 ml de DMS ao ozonide obtido. Depois de 30 minutos, o excesso de DMS é evaporado sob corrente de nitrogênio. O produto é dissolvido numa
10 pequena quantidade de éter e é analisado.

O rendimento em éster 9-oxononanoato de metila é de 82% molar.

3ª etapa:

O composto proveniente da segunda etapa, de fórmula $\text{CHO}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, o ácido 9-oxononanoico, é submetido a uma aminação redutora
15 nas seguintes condições.

Numa autoclave de aço inoxidável, de 500 ml, vertem-se 50 g de aldeído-éster, 50 ml de amoníaco líquido, 125 ml de álcool e 6 g de níquel de Raney.

O hidrogênio é introduzido a uma pressão de 100 a 150
20 atmosferas e a autoclave é aquecida a $100-110^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas. Por arrefecimento, o hidrogênio e o amoníaco são evacuados, o conteúdo é trasfegado (com sifão) e a autoclave é lavada com álcool. O conteúdo da autoclave e o álcool de lavagem são reunidos, enxugados em um Büchner e colocados em um aparelho de destilação sob vácuo, na presença de nitrogênio. O álcool e o amoníaco são
25 evacuados com trompa de água, e em seguida com bomba de palhetas. O aminoéster bruto, colorido, é colocado numa ampola com bromo, com vista à sua destilação no aparelho descrito.

O aminoéster destilado (38g) é ligeiramente colorido. O rendimento é de 76% molar.

O aminoéster pode eventualmente ser diretamente polimerizado à poliamida-9, por aquecimento sob vácuo, para recuperar o metanol produzido.

Pode-se polimerizar também o aminoácido. Para o efeito, procede-se a uma hidrólise do amino-éster. O amino-9-nonanoato de metila, obtido a partir de 28 g de aldeído-éster, é colocado numa ampola com bromo, para cair gota a gota em um balão de três tubuladuras, de 2 litros, encimado por uma longa coluna de destilação, e contendo um litro de água a ferver. O refluxo é regulado de maneira a destilar o metanol formado, o que permite seguir a reação; a hidrólise dura de 4 a 5 horas para o éster metílico. Quando a reação está terminada, filtra-se a quente e evapora-se a água. Obtém-se um produto difícil de secar em dessecador, ao passo que, lavando-se o produto úmido com acetona e secando-o no dessecador, se recolhem 20 g de ácido aminado bruto incolor.

Exemplo 2: Via da homometátese aplicada ao ácido oleico

1ª etapa:

Este exemplo ilustra a segunda etapa (facultativa) da homometátese do ácido oleico ao diácido de fórmula $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$.

Para esta segunda etapa, utiliza-se o catalisador complexo bis-piridina-ruténio (8), descrito na publicação de Chen-Xi Bai et al., *Tetrahedron Letters*, 46 (2005) 7225-7228. A reação é efetuada em tolueno, a uma temperatura de 50°C e durante 12 horas, sob uma pressão de 100 kPa, extraído-se no decurso da reação o etileno formado. O rendimento de diácido 9-octadecenodióico é de 85 % molar.

Este produto é submetido ao tratamento das segunda e terceira etapas descritas acima e obtém-se o ácido amino-11-undecenóico.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a síntese de ácidos ω -amino-alcanóicos ou dos seus ésteres, a partir de ácidos graxos naturais monoinsaturados, caracterizado pelo fato de que , em numa primeira etapa, transforma-se o

5 ácido graxo natural monoinsaturado, de fórmula geral seguinte $R-(CH_2)_m-CH=CH-(CH_2)_p-COOH$, na qual, R é ou H ou CH_3 , m é um índice de valor compreendido entre 0 e 11 e p é um índice de valor compreendido entre 2 e 13, em α - ω -diácido ou diéster insaturado, seja por reação de homometátese, seja por fermentação, em seguida, em uma segunda etapa, submete-se o α - ω -

10 diácido ou diéster insaturado formado a uma reação de corte oxidante para formar um só ou dois α - ω -aldeído-ácidos ou ésteres diferentes, de fórmula geral $CHO-(CH_2)_n-COOH$, na qual n é igual a m e/ou a p, em seguida, por fim, transforma-se o produto resultante, por aminação redutora, em ω -amino-ácido de fórmula $NH_2-(CH_2)_{n+1}-COOH$.

15 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o diácido proveniente da primeira etapa ser submetido a uma ozonólise em um meio solvente e em condições redutoras.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que as condições redutoras são fornecidas pelo hidrogênio

20 associado a zinco metálico.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que as condições redutoras são fornecidas por sulfeto de dimetila.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa é realizada por

25 homometátese do ácido graxo.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a reação de metátese é realizada a uma temperatura compreendida entre 20 e 100°C e a uma pressão compreendida entre 1 e 5 bars na presença de catalisadores à base de rutênio.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa é realizada por fermentação do ácido graxo.

5 8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a fermentação é realizada na presença de microrganismos que contêm enzimas de tipo oxigenase suscetíveis de oxidar a carga, formando uma função trivalente de tipo ácido -COOH ou éster -COOR .

10 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que diácido obtido na sequência da primeira etapa é submetido a uma esterificação.