

Aplicação do catalizador ácido-base SiO₂-SO₃H na enolização produzindo de cetonas α,β-insaturadas via condensação aldólica

Sandro L. Barbosa^{1*} (PQ), Mainara T. Almeida¹ (PG), Myrlene O. Ottone¹ (PG), Maísa C. Santos¹ (PG), Fernando H. M. Costa (PG)¹, Izabela C. B. Moreira (IC)¹, Gabriela R. Hurtado² (PQ), Stanlei I. Klein³ (PQ).

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM. - Rodovia MGT 367- Km 583 nº 5000 - Alto da Jacuba, 39100-000, Diamantina/MG, Brasil; e-mail: sandro.barbosa@ufvjm.edu.br

²Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Instituto de Ciência e Tecnologia, Av. Eng. Francisco José Longo, nº 777, Jardim São Dimas, São José dos Campos, SP, Brasil, CEP 12245-000.

³Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Instituto de Química, R. Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, Araraquara/ SP, Brasil, CEP 14800-900

Palavras Chave: catalisador heterogêneo, meio livre de solvente, enolização, condensação, cetona α,β-insaturada.

Abstract

SiO₂-SO₃H catalyze the aldol condensation of Ketones under microwave irradiation conditions.

Introdução

A condensação aldólica está entre as reações mais importantes para a formação de ligações C-C.¹ Essa é realizada misturando 2 substâncias carbonílicas diferentes ou iguais, em um solvente prótico na presença de ácidos ou bases como catalisadores.² Neste trabalho decidimos implantar uma nova metodologia para o processo de condensação e consequente formação de ligações C-C, o qual se caracteriza pela formação de enolatos em fase sólida, através da aplicação do catalisador SiO₂-SO₃H, o qual se caracteriza pela presença de grupos silanóis (bases de Lewis) e também por grupos sulfônicos (ácidos de Bronsted-Lowry) em sua superfície e poros.

Resultados e Discussão

Nosso grupo de pesquisa tem se destacado, por trabalhos relacionados ao desenvolvimento, síntese e aplicação do SiO₂-SO₃H, em reações de eterificação, esterificação, eterificação esterificação de ácidos carboxílicos e de transesterificação de triacilglicerídeos.³ Buscando explorar a aplicabilidade sintética desta nova mistura catalítica, neste trabalho sintetizamos diversas cetonas α,β-insaturadas, sob condições reacionais que incluíam, reações, em um meio livre de solventes e irradiado por M.O. O processo reacional de condensação "tipo" aldólica foi realizado empregando cetonas, entre as quais destacamos a ciclohexanona, benzofenona, 4-metil-acetofenona e butanona (1 mmol), SiO₂-SO₃H contendo um índice de H⁺ de 1.44 mmol H⁺/g (24% m/m), figura 1.

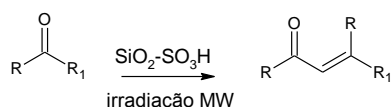


Figura 1: Condensação "tipo aldólica" de cetonas. O processo reacional foi conduzido via irradiação de M.O. durante 5-6 min, sendo este período determinado após processos sequenciais realizados em diferentes tempos, onde iniciamos com 1 min. De reação, partimos para 2 min, até encontrarmos o melhor rendimento via análise por CG/EM (5-6 min). A mistura reacional lavada em éter etílico (20 mL) e posteriormente submetida à agitação por 30 min

com em uma solução saturada de Na₂CO₃. Ao final desse processo, extraída, seca em Na₂SO₄ anidro e o solvente eliminado com o auxílio de um rota- evaporador. O rendimento bruto (CG) foi de 90% e após a purificação, 80%. O catalisador foi submetido a tratamento térmico, (2 h em estufa a temp. de 200°C) e reutilizado novamente em um novo processo de síntese, sendo este procedimento repetido em até 4 vezes, garantindo a viabilidade sintética deste processo e sendo este também um dos grandes diferenciais do uso de catalisador sólido. Estudos de RMN ¹H estão sendo realizados para que possamos em breve determinar o mecanismo envolvido nesse processo de condensação de cetonas em meio sólido. No espectro de massa abaixo, via fragmentação por impacto eletrônico, temos a caracterização de uma das cetonas α,β-insaturadas por nós sintetizadas.

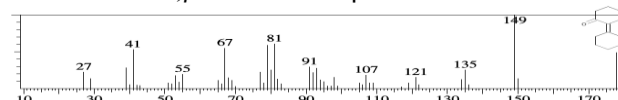


Figura 2: Espectro de massa do 1,1-bi(ciclohexilideno)]-2-ona

Conclusões

Este estudo propiciou o emprego do SiO₂-SO₃H, na formação de novas ligações C-C via condensação, através de um processo "tipo" aldólico e posterior desidratação formado cetonas α,β-insaturadas. Tomamos o cuidado de chamar este processo de "tipo" aldólico, visto que a de formação do enolato e demais etapas ocorre totalmente em meio sólido. A fim de demonstrar que o processo ocorria via enolização, buscamos realiza-lo com a aplicação da benzofenona como reagente, onde não foi observado a formação de nenhum produto. Demonstrando assim ser necessário a presença de hidrogênios em posição alfa a grupos carbonílicos para que a condensação ocorra. Através do desenvolvimento deste trabalho, acreditamos que este novo método possa ser empregado futuramente com sucesso na síntese de importantes intermediários sintéticos ou na síntese de diferentes aceptores de Michael.

Agradecimentos

CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

¹Moss, G. P. *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2193. ²Kronenberg, M. E.; Havinga, E. *Rec. Trav. Chim.* **1965**, *17*, 979. ³Barbosa, S. L.; Ottone, M.; Santos, M. C.; C. Junior, G.; Lima, C. D.; Clososki, G. C.; Lopes, N. P.; Klein, S. I. *Catalysis Communtions* **2015**, *68*, 97-100.