Efeitos de grupos substituintes na epoxidação químio-enzimática de cinamatos de etila *para* e *meta* substituídos

Thiago Bergler Bitencourt*[1] (PG), Maria da Graça Nascimento[1] (PQ), Cláudio Eduardo Rodrigues dos Santos[2] (PG) e Áurea Echevarria[2] (PQ) *thiago06br@yahoo.com.br

[1]Departamento de Química – Curso de Pós-Graduação – Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Trindade – Florianópolis – SC – Brasil – 88040-900
[2]Departamento de Química – ICE – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro – Brasil – 23.851-970

Palavras Chave: *epoxidação, lipases, cinamatos.*

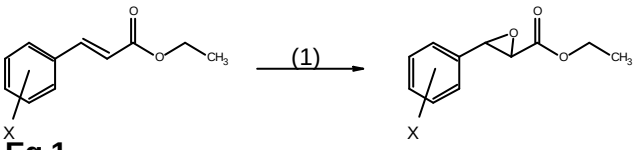
Introdução

Em geral, a epoxidação de olefinas ricas em elétrons é eficiente e o processo é bastante conhecido[1], envolvendo o mecanismo concertado de adição eletrofílica do oxigênio do perácido à ligação dupla carbono-carbono.

Entretanto, olefinas elétron-deficientes requerem na epoxidação um agente nucleofílico tal como HOO^-, t-$BuOO^-$ ou NaClO, requerendo meio alcalino para favorecerer a formação do produto epoxidado. Estas reações são denominadas de "epoxidação nucleofílica".[2]

Neste trabalho, foi avaliada a formação químio-enzimática de epóxidos derivados do cinamato de etila em função dos grupos substituintes no anel aromático. Como biocatalisador foi utilizada a lipase de *Candida antarctica* (Novozym 435 –10000u/g), em sistema bifásico tolueno/tampão fosfato de potássio pH 9,0. (**Eq. 1)**

As conversões (%) em epóxidos foram determinadas por RMN-^{1}H.



Eq.1

X = 4-H, 4-OCH_3, 4-CN, 4-Cl, 4-F, 4-OH, 4-NO_2, 4-CH_3, 3-F, 3-NO_2
(1) = Novozym 435 (150mg), ác. octanóico (10mmol), H_2O_2 30%(1mL), sistema bifásico tolueno/tampão fosfato de potássio pH = 9,0 (10mL 50% v/v)

Resultados e Discussão

A contribuição do efeito eletrônico foi avaliada através do gráfico da conversão em epóxidos para os diversos cinamatos de etila em função das constantes de Hammett dos grupos substituintes (s)[3]. Os resultados estão apresentados na **Figura 1.**

Os resultados demonstraram, que os grupos retiradores de elétrons favorecem a formação do epóxido, formando os produtos em maiores rendimentos.

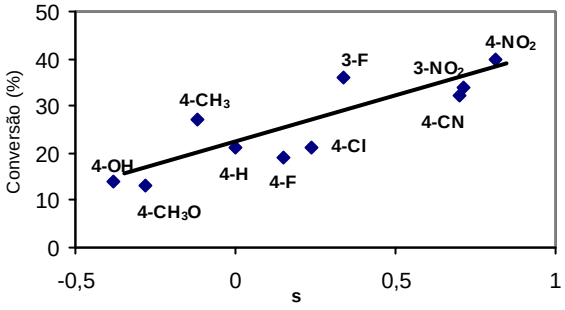


Figura 1. Conversões em epóxido de cinamatos de etila, em função das constantes de substituinte (σ). [Novozym 435 (150mg), 96h, 30°C, 1mL de H_2O_2, tolueno.]

Utilizando tolueno como solvente, obteve-se ? de 19,29, e r = 0,7424. Estes dados apoiam o mecanismo proposto para a epoxidação nucleofílica, pois grupos retiradores diminuem consideravelmente a densidade eletrônica na ligação dupla C=C, favorecendo o ataque nucleofílico do ânion peróxi-carboxilato.[4]

Conclusões

Estes resultados evidenciam que a epoxidação dos cinamatos de etila é bastante influenciada pelos grupos substituintes do anel aromático, e que pode ser realizada em condições relativamente suaves de na presença de um biocatalisador. A análise de correlação apresenta-se como uma ferramenta importante na quantificação dessas predições.

Agradecimentos

UFSC, UFRRJ, CNPq, CAPES e Novozymes.

[1] Kim, C.; Traylor, T. G.; Perrin, C. L.; J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 9513-9516 .
[2] Reed, A. D.; Hegedus, L. S.; J. Org. Chem., 60, 3787-3794,1995.
[3] March, J.; Advanced organic chemistry, 3. Ed., John Wiley & Sons, 1985.
[4] Gárcia Ruano, J. L.; Fajardo, C.; Fraile, A.; Martín, M. R.; J. Org. Chem.,70, 4300-4306, 2005.