

Síntese de epóxidos via reação de Darzens

Tatiana López Fernández¹(IC), Andréa Luzia F. de Souza¹ (PQ),

Pedro Henrique Fregadolli² (PG) e O. A. C. Antunes^{1*} (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro - RJ

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – Maringá - PR

*e-mail: Octavio@ig.ufrj.br

Palavras Chave: Epóxidos, Darzens, Líquido iônico.

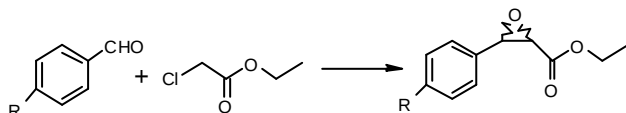
Introdução

A reação de Darzens fornece ésteres glicídicos (α,β epoxiésteres) a partir da reação com α -haloésteres, na presença de bases, sobre aldeídos ou cetonas¹. Diversos trabalhos reportam a obtenção de epóxidos via Reação de Darzens utilizando catalisadores de transferência de fase².

Líquido iônico é um sal, geralmente, líquido a temperatura ambiente, que pode ser utilizado como solvente por ter diversas vantagens em relação aos solventes convencionais, pois não é volátil nem inflamável, possui estabilidade térmica, alta polaridade, além de poder ser reciclado e reutilizado³. Um dos líquidos iônicos mais utilizados são os imidazolinícos, tais como [BMIM][Cl] e o [HMIM][Cl]. O presente trabalho visa a síntese de epóxidos em THF, utilizando os líquidos iônicos anteriormente citados como catalisadores de transferência de fase, via reação de Darzens, para posterior resolução enzimática destes, por lipases.

Resultados e Discussão

Para a formação dos epóxidos desejados utilizamos benzaldeído (**1a**), 4-anisalaldeído (**2a**), 4-bromo-benzaldeído (**3a**) e 4-nitrobenzalaldeído (**4a**), α -cloro-acetato de etila, NaOH, [BMIM][Cl] e [HMIM][Cl] como catalisadores de transferência de fase e THF como solvente, mostrados no Esquema 1. O benzaldeído foi utilizado como padrão.



R: H, OMe, NO₂, Br

Esquema 1. Reação de Darzens entre aldeídos substituídos e haloésteres

Procedimento geral para a síntese dos epóxidos: Em um balão de 25 mL, contendo o solvente (2 mL), aldeído (1 mmol) e α -cloro-acetato de etila (1,2 mmol), NaOH (1,2 mmol) e 0,2 eq do CTF, à temperatura ambiente. A extração dos produtos foi realizada utilizando-se acetato de etila (3x5mL) e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (CG-MS) e RMN de ¹H e ¹³C.

Tabela 1. Reação de Darzens de aldeídos substituídos e haloéster em t.a. por 24h.

entrada	aldeído	CTF	% (Conv.)*
1	1a	[BMIM][Cl]	16:40
2	1a	[HMIM][Cl]	19:54
3	2a	[BMIM][Cl]	4:8
4	2a	[HMIM][Cl]	5:10
5	3a	[BMIM][Cl]	41:53
6	3a	[HMIM][Cl]	45:50
7	4a	[BMIM][Cl]	30:65
8	4a	[HMIM][Cl]	40:55

* Conversão, relação entre os isômeros *cis* e *trans*, respectivamente. Determinada por cromatografia gasosa

Reações de Darzens entre benzaldeído (**1a**), utilizado como padrão, e α -cloro-acetato de etila em THF e líquidos iônicos como CTF foram obtidos epóxidos com moderadas conversões (entradas 1 e 2). O mesmo aconteceu nas reações do anisalaldeído (**2a**) e haloéster (entradas 3 e 4). Ao utilizarmos 4-nitrobenzalaldeído (**3a**) foram obtidas boas conversões, assim como 4-bromo-benzaldeído (**4a**) (entrada 5 e 6 e, 7 e 8, respectivamente). Devido a esses resultados, verificamos que grupos retiradores de elétrons (grupo NO₂ e Br) facilitam a formação do produto, enquanto que grupos doadores (OMe) desativam o anel dificultando a formação dos epóxidos.

Conclusões

Obtivemos os epóxidos desejados através das reações de Darzens em THF e líquido iônico como CTF, com baixas a boas conversões. Apesar das conversões, esta é uma nova metodologia para a obtenção de epóxidos, via reação de Darzens

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPERJ pelo suporte financeiro.

¹ Pergola, R.D.; Di Battista, P.; *Synth.Comm.* **1984**, 14(2), 121.

² Arai, Shigeru; Suzuki, Yukari; Tokumaru, K.; Shioiri, T.; *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 833.

³ Welton, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459.

⁴ Wang, Z. T.; Xu, L.; Xin, C. e Wang, H.; *Helv.Chim. Acta*, **2004**, 87, 1958.