

## Redução eletroquímica de $\alpha$ -bromoésteres e compostos carbonílicos em cela de cavidade.

Carlos André de Souza<sup>1</sup> (PG), Madalena C. C. Areias<sup>1</sup> (PQ), Marcelo Navarro<sup>1</sup> (PQ), Lothar W. Bieber<sup>1\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Departamento de Química Fundamental, CCEN-UFPE, Cidade Universitária, 50740-540, Recife-PE, Brasil. \*bieberlothar@hotmail.com.br.

Palavras Chave: Reações de Reformatsky, redução eletroquímica, bromoésteres, eletrossíntese orgânica.

### Introdução

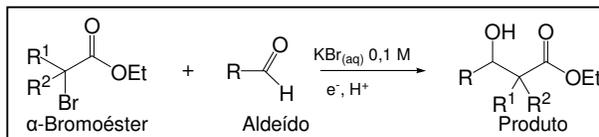
Compostos carbonílicos  $\beta$ -hidroxilados podem ser preparados através da reação de Reformatsky. Esta reação vem sendo estudada desde 1887 e consiste na mistura de um  $\alpha$ -haloéster, aldeído, solvente orgânico e zinco metálico em pó<sup>1</sup>. Trabalhos recentes na literatura sobre essa reação numa versão eletroquímica foram desenvolvidos e vários parâmetros estudados. Em 2003, o 2-bromo-isobutirato de etila e benzaldeído foram eletrolisados numa cela de dois compartimentos a potencial controlado para redução dos reagentes<sup>2</sup>. Pesquisas publicadas em 2008, sobre a reação eletroquímica de Reformatsky de bromoésteres e aldeídos<sup>3</sup> foram realizadas numa cela de cavidade constituída por grafite em pó prensado sobre um bastão de grafite (cátodo). Os reagentes são diretamente adicionados ao grafite sem a necessidade de solvente orgânico, onde sofrem eletrólise. Esta cela proporciona um aumento no rendimento dos produtos em comparação a cela de dois compartimentos. Neste trabalho foi estudado a influência da estrutura dos reagentes  $\alpha$ -bromoésteres e aldeídos na reação eletroquímica em cela de cavidade (figura 1).

### Resultados e Discussão

Foram realizadas voltametrias de varredura linear de  $\alpha$ -bromoésteres e aldeídos, separadamente e em mistura na proporção de 1:1 com velocidade de 0,1 mV/s para determinar seus potenciais de redução. A voltametria de 0,2 mmol do reagente 2-bromopropionato de etila exibe uma onda de redução em -0,96V, enquanto que para 0,2 mmol de 2-bromoisobutirato de etila apresentou onda de redução em -0,91V. O benzaldeído e cinamaldeído exibiram, respectivamente, potenciais de redução de -1,31V e -1,10V. As voltametrias do hidrocinaldeído e 3-metil-2-butenal foram realizadas, mas não foi possível observar as ondas de redução devido à dificuldade dos mesmos em sofrerem redução. As eletrólises foram realizadas em potencial controlado de -1,0V para todos os experimentos. O bromoéster terciário é reduzido a um radical mais estável e acopla com aldeídos aromáticos de maneira mais eficiente do que com aldeído alifático (Linhas 4, 6 e 7), enquanto que o 2-

bromo-propionato de etila forma produtos em menor proporção devido a sua menor estabilidade (Linhas 1 e 3). O benzaldeído e cinamaldeído reagem melhor com bromoésteres terciários e secundários devido à presença de ligações duplas conjugadas que estabilizam os intermediários (Linhas 4 e 6).

**Figura 1.** Reação eletroquímica de Reformatsky em cela de cavidade.



**Tabela 1.** Proporção cromatográfica do produto de acoplamento.

| Linha | E/V Ag/AgCl | Bromoéster                                 | Aldeído                                 | Produto |
|-------|-------------|--|---|---------|
| 1     | -1,0        | R <sup>1</sup> = Me<br>R <sup>2</sup> = H  | R = Ph-                                 | 30,0    |
| 2     | -1,0        | R <sup>1</sup> = Me<br>R <sup>2</sup> = H  | R = PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | 3,0     |
| 3     | -1,0        | R <sup>1</sup> = Me<br>R <sup>2</sup> = H  | R = PhCH=CH-                            | 26,5    |
| 4     | -1,0        | R <sup>1</sup> = Me<br>R <sup>2</sup> = Me | R = Ph-                                 | 51,5    |
| 5     | -1,0        | R <sup>1</sup> = Me<br>R <sup>2</sup> = Me | R = PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - | 7,1     |
| 6     | -1,0        | R <sup>1</sup> = Me<br>R <sup>2</sup> = Me | R = PhCH=CH-                            | 47,6    |
| 7     | -1,0        | R <sup>1</sup> = Me<br>R <sup>2</sup> = Me | R = (CH <sub>3</sub> )C=CH-             | 17,4    |

\* 0,4 mmol do  $\alpha$ -Bromoéster, 0,2 mmol do aldeído, 8 mL de eletrólito de suporte (solução aquosa de KBr 0,1 M). Após 3 h de eletrólise os produtos foram extraídos por adição de 5 mL de CHCl<sub>3</sub> e 1 mL de HCl 1 M.

### Conclusões

Bromoésteres terciários acoplam com maior facilidade do que os secundários. Benzaldeído e cinamaldeído são mais reativos que hidrocinaldeído e 3-metil-2-butenal.

### Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa e auxílio financeiro.

<sup>1</sup>Reformatsky, S.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 1210;

<sup>2</sup>Areias, M. C. C., Bieber, L. W., Navarro, M. Diniz, F. B.: *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 558, 125;

<sup>3</sup>Areias, M. C. C., Navarro, M., Bieber, L. W., Diniz, F. B., Leonel, E., Cachet-Vivier, C., Nedelec, J-Y. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 6477.