

Síntese de orto-hidroxiacetofenona com catálise heterogênea assistida por microondas

Nathália Simone (PG)*, Flávia Camargo Alves Figueiredo (PQ), Leonardo José Steil (PQ), nathalia.simone@ufabc.edu.br

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo.

Palavras Chave: *orto-hidroxiacetofenona, catálise heterogênea, radiação de microondas*

Introdução

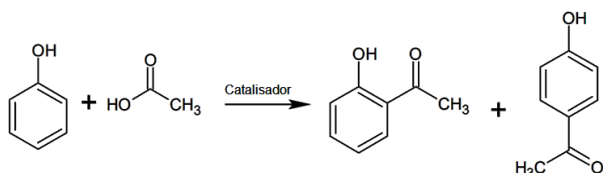
A orto-hidroxiacetofenona é um importante intermediário na síntese de fármacos, dentre eles a 4-hidroxicumarina e Varfarina, ambos utilizados como anticoagulantes¹. Este composto pode ser obtido com maior seletividade a partir do rearranjo de Fries do acetato de fenila em fase gasosa utilizando-se catalisadores sólidos, gerando, porém, diversos subprodutos².

Os catalisadores em fase sólida podem ser preparados por imobilização da espécie ativa em suportes sólidos, denominados catalisadores suportados. Neste processo, uma ou mais espécies cataliticamente ativas são depositadas sobre um suporte com elevada área superficial, permitindo que os componentes ativos estejam altamente dispersos e estáveis termicamente³.

O presente trabalho propõe a síntese regioseletiva da orto-hidroxiacetofenona a partir da reação entre fenol e ácido acético. Pretende-se promover a reação por irradiação de microondas, avaliando-se as condições reacionais. Além disso, catalisadores em fase sólida, suportados ou não, serão empregados, dentre eles, argilas montmorilonitas, argilas pilarizadas e resinas de troca iônica.

Resultados e Discussão

Visando a obtenção de padrões reacionais e para que as condições do aquecimento por microondas fossem determinadas, optou-se por realizar testes promovendo a reação de orto-acilação de fenol com ácido acético utilizando $ZnCl_2$ como catalisador em quantidades equimolares, como descrito na literatura⁴ (Esquema 1).



Esquema 1. Acilação do Fenol

Determinou-se, então, que a potência de 228 W irradiada por 30 segundos com três repetições foi suficiente para alcançar o ponto máximo de conversão sem carbonização do meio reacional.

Nesta reação observou-se, por meio da análise de espectroscopia de RMN de 1H , a formação de orto-hidroxiacetofenona e para-hidroxiacetofenona, sendo a primeira obtida em quantidade ligeiramente maior.

Vislumbrando a possibilidade de aplicar esta reação num processo em fluxo contínuo, a utilização de catalisadores em fase sólida se mostra como uma alternativa bastante atraente. Nas reações, utilizou-se uma argila pilarizada com alumínio, as argilas montmorilonitas KSF e K10, a argila natural NT25, e as resinas de troca catiônica Amberlyst® 15 e Amberlyst® 36. Nestas reações, empregaram-se as condições estabelecidas previamente: potência de 228 W irradiada por três intervalos de 30 segundos, e uma proporção resina/fenol 1:1,7 (m/m).

Somente a resina de troca catiônica Amberlyst® 15 promoveu a acilação do fenol, sendo regioseletiva para a orto-hidroxiacetofenona, e formando apenas traços de para-hidroxiacetofenona.

Uma das características mais pertinentes de catalisadores em fase sólida é a possibilidade de reutilização. No entanto, a reutilização desta resina na reação entre fenol e ácido acético, sem tratamento prévio, mostrou-se ineficiente.

Conclusões

A reação entre fenol e ácido acético induzida por microondas, quando catalisada por cloreto de zinco, levou à formação de uma mistura dos isômeros orto- e para-hidroxiacetofenona. Dentre os ácidos em fase sólida testados, somente a resina ácida Amberlyst® 15 levou à formação de produto, observando-se alta seletividade na formação do isômero orto-hidroxiacetofenona.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFABC e ao CNPq.

¹ Commarieu, A.; Hoelderich, W.; Laffitte, J. A.; Dupont, M.-P., *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2002**, 182, 137-141.

² Borzatta, V.; Busca, G.; Poluzzi, E.; Rossetti, V.; Trombetta, M.; Vaccari, A., *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 257, 85-95.

³ Ertl, G.; Knozinger, H.; Weitkamp, J. *Preparation of solid catalysts*. Weinheim: WileyNCH, **1999**.

⁴ Naiemi, H.; Moradi, L., *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 43, 1756-1758.