

Epoxidação de Cetonas α,β -insaturadas usando o sistema Uréia- H_2O_2 -Alumina

Hugo S. Braibante* (PQ), Mara E. Fortes Braibante (PQ), Onésimo Giacomolli Jr (IC), Alessandra Schopf da Silveira (IC).
e-mail: hugots@quimica.ufsm.br.

Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química-97119-900- Santa Maria RS

Palavras Chave: Suporte sólido, epoxidação, Cetonas α,β -insaturadas.

Introdução

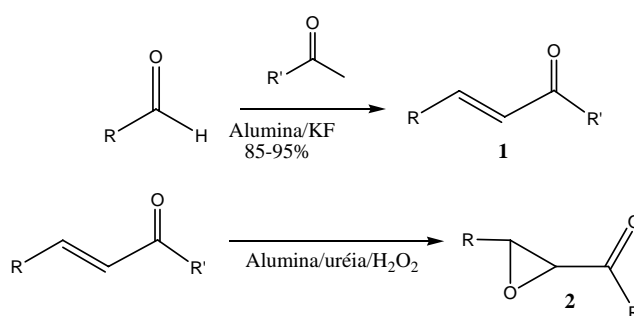
A reação de condensação seguida da epoxidação é uma estratégia importante para o químico sintético, tanto na arquitetura molecular como nas propriedades conferidas aos intermediários e produtos. Entre os agentes para epoxidação a solução aquosa de H_2O_2 é o oxidante ideal, pelo custo, pela segurança e por formar água como subproduto. Nosso grupo avaliou o uso de suportes sólidos básicos como argilas aniônicas do tipo hidrotalcita¹, em combinação com vários oxidantes.

Epoxidação de cetonas α,β -insaturadas², de alcenos e alcoóis alílicos vêm sendo efetuada usando o complexo uréia-peróxido de hidrogênio (UHP), que pode ser obtido pela recristalização da uréia em peróxido de hidrogênio aquoso. Fatores como a dificuldade da obtenção do UHP em laboratório, a difícil determinação do teor de peróxido e o custo do reagente comercial, levaram nosso grupo investigar metodologias de reações sob suporte sólido para adsorção do substrato (alumina) e como sistema para epoxidação a mistura uréia-peróxido de hidrogênio.

Resultados e Discussão

Neste trabalho descrevemos a obtenção e posterior epoxidação de cetonas α,β -insaturadas utilizando alumina. O substrato para epoxidação foi obtido pela condensação entre aldeídos aromáticos e cetonas em alumina com bons rendimentos². A reação de epoxidação, empregando o sistema alumina/uréia/ H_2O_2 (usando ou não ultra-som) foi eficiente para os substratos utilizados, exceto para a benzoquinona. O procedimento utilizado na epoxidação de 1a-d foi efetuado impregnando 900 mg de Alumina básica com 1g de uréia e 700 mg de H_2O_2 . O substrato (2mmol) foi dissolvido em uma mistura de etanol (10 mL) e água (4 mL). A reação ficou sob agitação a 25°C durante 15 horas. (Quando usamos ultra-som (frequência 40 kHz) o tempo de reação foi de 90 minutos³). A mistura reacional foi filtrada e evaporada obtendo-se um resíduo que foi transferido para um funil de extração, dissolvido em 15 mL de diclorometano, lavado com água (10 mL) e seco com Na_2SO_4 . O filtrado foi concentrado a

vácuo e purificado por cromatografia flash (hexano/éter etílico 4:1 v/v) (rendimento 80-90%). Estes resultados remetem para a necessidade de identificarmos o agente de epoxidação, sugerimos duas possibilidades o complexo $H_2NCONH_2\cdots O-OH$ ou $Al-O-OH^4$, visto que na ausência de alumina foi recuperado o reagente de partida.



Esquema reacional

Tabela – Rendimentos da epoxidação (2)

2	R	R'	Rdto (%)
a	Ph	Ph	90
b	Ph	Me	78
c	p-MeO-Ph	Ph	90
d	p-MeO-Ph	Me	82
e	Benzoquinona		-

Conclusões

O sistema uréia-peróxido de hidrogênio adsorvido em alumina mostrou-se eficiente para a epoxidação de cetonas α,β -insaturadas. Entre as vantagens desta metodologia destacamos a facilidade no isolamento, o baixo custo, o uso de temperatura ambiente, redução do tempo de reação usando ultra-som rendimentos obtidos. Os compostos obtidos foram identificados por RMN 1H e ^{13}C .

Agradecimentos

PIBIC, CNPq.

¹ Braibante, H.T.S., Braibante, M.E.F., Tavares, L.C. e Zanata, M., 33^{ra} RA da SBQ, QO-139, 2010.

² Marques, F.A.; Simonelli, F.Santos A.A. e Wendler E.P. *Lett.in Org. Chem.* 2004, 1, 47.

³ Taiping Hou, Shihong Li, Wei Liu, Ke Tao, Feihu Zao, Haoyu Zao, Hong Jin, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009), 304.

⁴ J. E. Leffler and D. W. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 480.