

Estudo de uma Reação do tipo Morita-Baylis-Hillman em CO₂ Supercrítico.

Rafael Frascino Cassaro (PG)^{1*}, Luiz A. S. Vale (PG)¹, Rogério A. Gariani (PQ)¹, Reinaldo Camino Bazito (PQ)¹.

*rafael_frascino@hotmail.com

¹Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental (GPQVA) Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP) Caixa postal 2600077 CEP:05508-000 - São Paulo - SP - Brasil.

Palavras Chave: Morita-Baylis-Hillman, Fluido supercrítico, CO₂ supercrítico.

Introdução

A reação de Morita Baylis-Hillman pode ser definida como uma reação que resulta na formação de uma ligação carbono-carbono entre carbonos eletrofílicos sp² (geralmente um aldeído) e a posição α de uma olefina contendo um grupo retirador de elétrons, ativada por um catalisador.

Esta reação é régio, quimio e estereosseletiva; requer condições brandas e providencia moléculas que, podem permitir o acesso a importantes intermediários sintéticos. O tempo desta reação pode variar de alguns minutos até 30 dias¹.

Os fluidos supercríticos (SCF) são solventes alternativos: possuem propriedades similares de gases e líquidos simultaneamente. O CO₂ no seu estado supercrítico (CO₂-SC), é barato, abundante, atóxico, não inflamável e é facilmente removido do sistema, além de apresentar um ponto crítico acessível². A reação de MBH já foi estudada em algumas situações em CO₂-sc³

O objetivo deste trabalho é aprofundar a investigação do efeito da substituição de solventes orgânicos tradicionais por CO₂-sc na reação de Morita Baylis-Hillman, na presença de catalisadores apropriados, líquidos-iônicos ou água.

Resultados e Discussão

Inicialmente vários parâmetros foram testados para esta reação em busca das melhores condições. Foram variadas temperatura, pressão, tempo de reação, catalisador utilizado, presença ou não de líquido iônico, presença ou não de doadores de prótons e controle de pH.

A formação do produto foi observada por CCD, enquanto a conversão da reação esta sendo acompanhada por cromatografia gasosa, comparando-se o sinal do p-nitrobenzaldeído com o aduto de MBH gerado.

Figura 1. Reação de Baylis-Hillman

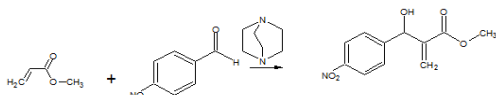


Tabela 1. Reação de Baylis-Hillman

Reação	Tempo horas	Temperatura °C	Pressão bar	Catalisador	Líquido iônico	Doador de prótons	Taxa de conversão %
001	1.00	40	100	Trifenil fosfato	X	X	-
002	1.00	40	100	DBU	X	X	-----
003	1.00	40	100	DBN	X	X	-----
004	1.00	40	100	DBACO	X	X	-----
Reação realizada fora do reator com solventes orgânicos para a obtenção do aduto puro							
006	2.30	40	100	DBACO	X	X	-----
007	20.00	40	100	DBACO	X	X	10
008	2.30	40	100	DBACO	[BHM][PF ₆]	X	57.2
009	2.30	80	100	DBACO	X	X	68.8
010	2.30	40	250	DBACO	X	X	60.5
011	2.30	40	100	Hexametileno tetramina	X	X	-
012	2.30	100	250	DBACO	X	X	22.3
013	2.30	100	250	DBACO	[BHM][PF ₆]	X	-
014	2.30	80	100	DBACO	[BHM][PF ₆]	Metanol	-
015	2.30	80	100	DBACO	X	Metanol	38
016	2.30	80	100	DBACO	X	Metanol	72
017	2.30	80	100	DBACO	X	Água	50.5
018	2.30	80	100	DBACO	X	Água	80.5
019	2.30	40	100	DBACO	X	Água	13
020	2.30	40	100	DBACO	X	Tempo de fosfato pH 7	24
021	2.30	80	100	DBACO	X	Tempo de fosfato pH 7	72.8
022	2.30	80	100	DBACO	X	Tempo de acetato pH 5	80.3
023	2.30	80	100	DBACO	X	Tempo de bicarbonato pH 9	52.2

*Reagentes: Acrilato de metila (MM=86g/mol) 2,5 equivalentes + P-Nitrobenzaldeído (MM=152g/mol) 1 equivalente

Conclusões

Através destes experimentos foi possível avaliar o efeito das diversas variáveis no rendimento da reação. Foi possível concluir que a presença de água como doador de prótons com altas temperaturas e pressões próximas do ponto crítico geram os melhores resultados, diferentes do reportado na literatura³.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES e Instituto dos Estudos do Meio Ambiente

¹ Coelho, F. e Almeida, W. *Quim. Nova.* **2000**, *23*, 98.

² Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J. L.; DeSimone, J. M. *Chem Rev* **1999**, *99*, 543

³ Rayner C. M.; *Organic Process Research & Development* **2007**, *11*, 121-132