

Estudo Preliminar de uma Reação Aldólica Modelo em CO₂ Supercrítico

Rodrigo S. Heyder (IC)*, Rogério A. Gariani (PG) e Reinaldo C. Bazito (PQ)

Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental (GPQVA) Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP)
Caixa postal 26077 CEP 05513-970 - São Paulo - SP - Brasil

*rodrigorsh@gmail.com

Palavras Chave: Reação aldólica, organocatálise, CO₂ supercrítico, Líquido Iônico

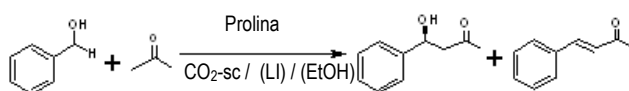
Introdução

As reações aldólicas, ou seja, a reação entre dois compostos carbonílicos, um nucleófilo, geralmente um enolato ou similar e um eletrófilo, geralmente um aldeído ou cetona, gerando um composto β-hidroxi-carbonílico, são muito importantes para a produção de blocos quirais, através de síntese enantiosseletiva.

Uma das alternativas que vem sendo explorada na síntese enantiosseletiva é a organocatálise, ou seja, a utilização de moléculas quirais de baixo peso molecular, obtidas de fonte natural (*chiral pool*), baratas, atóxicas e amplamente disponíveis na natureza.

Neste trabalho estudamos a organocatálise de uma reação aldólica modelo (benzaldeído com acetona, catalisada por prolina) em dióxido de carbono supercrítico (sc-CO₂), na presença ou ausência de um líquido iônico. Nesse sistema bifásico o CO₂-sc proporciona melhores características de transporte e o líquido iônico atua como modificador de solubilidade (proporcionando um meio polar para a reação).¹

Resultados e Discussão



Esquema 1. Reação Aldólica modelo catalisada por prolina em CO₂-sc usada neste estudo.

Foram estudadas diversas condições reacionais, incluindo diferentes pressões, temperaturas e composições do meio (presença ou não de líquido iônico ou etanol, diferentes proporções entre reagentes e catalisador, etc) (Tabela 1).

Utilizou-se prolina como catalisador, em um reator para altas pressões da Thartech. Neste primeiro estudo exploratório, empregou-se a Cromatografia em Camada Delgada (CCD) para análise dos produtos obtidos, através de padrões previamente sintetizados por rotas convencionais².

Os resultados obtidos estão listados na Tabela 1. A composição do sistema é indicada esquematicamente, usando A=Benzaldeído, B=Acetona, C=Prolina, D=[BMIM][PF₆] (líquido iônico hexafluorofosfato de butil-metil-imidazólio), E=Etanol e F=[EMIM][Ac] (líquido iônico acetato de etil-metil-imidazólio)

Tabela 1. Resultados preliminares (por CCD) para a reação aldólica modelo em sc-CO₂.

Condições Reacionais A=Benzaldeído/B=Acetona/ C=Prolina/ D=[BMIM][PF ₆]/ E= Etanol/F=[EMIM][Ac]	Produto β-hidroxi- carbonílico	Produto Eliminação
Reação 1 (P=240bar/T=40°C/t=2:00h) 1eqv.A / 5eqv.B / 1eqv.C		X
Reação 2 (P=100bar/T=40°C/t=2:00h) 1eqv.A / 5eqv.B / 1eqv.C / 1eqv.D		X
Reação 3 (P=240bar/T=40°C/t=2:00h) 1eqv.A / 5eqv.B / 1eqv.C / 1eqv.D		X
Reação 4 (P=100bar/T=80°C/t=2:00h) 1eqv.A / 5eqv.B / 1eqv.C / 1eqv.D	X	X (Majoritário)
Reação 5 (P=240bar/T=80°C/t=2:00h) 1eqv.A / 5eqv.B / 1eqv.C / 1eqv.D		X
Reação 6* (P=240bar/T=80°C/t=2:00h) 1eqv.A / 5eqv. B / 1eqv.C / 1eqv.D		X
Reação 7* (P=240bar/T=80°C/t=2:00h) 1eqv.A / 5eqv.B / 1eqv.C / 1eqv.D /5eqv.E	X	X (Majoritário)
Reação 8 (P=240bar/T=40°C/t=2:00h) 1eqv.A / 5eqv.B / 1eqv.C /17,5eqv.E	X	X (Majoritário)
Reação 9 (P=240bar/T=40°C/t=2:00h) 1eqv.A / 5eqv.B / 1eqv.C / 1eqv.F	X	X (Majoritário)

*Adição de benzaldeído após 20min. de reação.

Conclusões

A reação aldólica estudada gerou o produto β-hidroxi-carbonílico (principalmente na presença de líquido iônico e de etanol) ou o produto de eliminação. Após essa fase exploratória, estamos otimizando as condições reacionais para obtenção do produto β-hidroxi-carbonílico e estudando a estereosseletividade da reação (por HPLC quiral).

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, INCT de Estudos do Meio Ambiente.

¹ Sheldon, R. A.; et al.; *J. Chem. Eng.* **2005**, *50*, 173-176.

² Chimni, S. S.; Mahajan, D.; *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 5019-5025.