

Epoxidação de (R)-Carvona com H₂O₂ catalisada por Ga(NO₃)₃

Andressa Vidal Müller^{1*} (IC), Matheus Eduardo dos Santos Araújo¹ (IC), Wagner Alves Carvalho¹ (PQ), Dalmo Mandelli¹ (PQ). *andressa.vmuller@gmail.com

CCNH – Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC. Rua Santa Adélia, 166. Bairro Bangu. Santo André - SP – Brasil.

Palavras Chave: epoxidação, catálise, carvona, química-verde.

Introdução

A epoxidação de carvona foi descrita na literatura, utilizando H₂O₂ como oxidante e Al³⁺ como catalisador [1]. Recentemente foi mostrado que sistemas à base de Ga³⁺ catalisam a epoxidação de cicloocteno [2]. Neste estudo, foi avaliada a epoxidação de carvona por H₂O₂, utilizando Ga(NO₃)₃ como catalisador, testando-se dois solventes diferentes, acetato de etila (EtOAc) e tetrahydrofurano (THF), e comparando-se resultados com o uso de Al(NO₃)₃.

Resultados e Discussão

Para os testes catalíticos, realizados a 80°C, adicionou-se em um balão de 25 mL carvona (0,4 mol L⁻¹), CH₃NO₂ (0,2 mol L⁻¹, padrão interno para cromatografia a gás) e solvente (EtOAc ou THF, para volume final total de 5 mL). Em seguida, foi adicionada ao balão uma solução recém-preparada de catalisador (0,02 mol L⁻¹) em H₂O₂ (4 mol L⁻¹, 70% aquoso). Aliquotas retiradas em diferentes tempos foram analisadas por cromatografia a gás. A caracterização dos compostos formados foi feita por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas. Foram detectados dois produtos principais, conforme Figura 1.

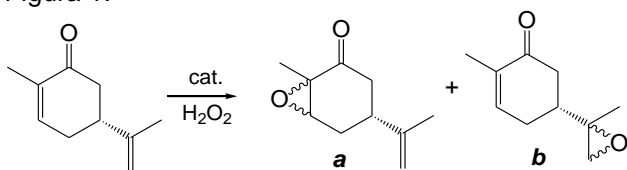


Figura 1. Produtos obtidos na epoxidação de carvona

Na Figura 2, são mostrados os rendimentos obtidos para o epóxido interno **a** e externo **b**, em 3 h de reação, utilizando os diferentes solventes e catalisadores. O epóxido interno **a** foi o produto majoritário, com rendimentos de até 40% após 3 h utilizando-se THF como solvente. O Ga³⁺ é mais ativo que o Al³⁺, principalmente no início da reação. O uso de EtOAc leva a um forte decréscimo no rendimento, caindo para cerca de 15%. De acordo com mecanismo proposto na literatura [1], a epoxidação para este produto ocorre por via nucleofílica (espécies ⁻OOH, oriundas da troca de

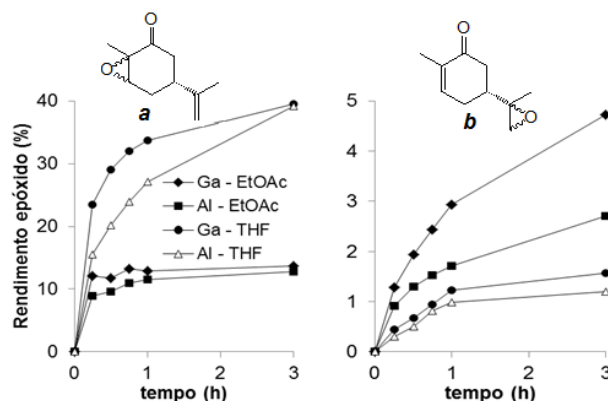


Figura 2. Rendimentos para produtos de epoxidação de carvona

prótons entre o peróxido e as moléculas de água da segunda esfera de coordenação do íon metálico). Estas espécies devem ser mais estabilizadas em THF que em EtOAc. O epóxido externo **b** foi obtido em quantidades bem menores. EtOAc foi o melhor solvente e o Ga³⁺ bem mais ativo que o Al³⁺, levando ao dobro de rendimento (5% e 2,5%, respectivamente). Recentemente foi mostrado que Ga³⁺ possui maior capacidade geradora de radicais hidroxila •OH, que devem estar envolvidos neste processo [3]. Rendimentos menores foram obtidos utilizando-se THF como solvente. O THF é um sequestrador de radicais [1], o que novamente sugere que a formação do epóxido **b** produto ocorra por meio de espécies •OH, conforme proposto na literatura para sistemas à base de Al³⁺ [1].

Conclusões

O Ga(NO₃)₃ é um catalisador ativo na epoxidação de carvona utilizando H₂O₂ como oxidante, assim como o Al(NO₃)₃. O epóxido interno, formado na dupla ligação mais deficiente em elétrons, é o produto majoritariamente formado nesse sistema.

Agradecimentos

CNPq (472130/2012-9, 303828/2010-2), FAPESP (2013/12805-3) e UFABC.

¹ Rinaldi, R., de Oliveira, H. F. N., Schumann, H., Schuchardt, U. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 307, 1

² Mandelli, D., Busto, R. V., Carvalho, W. A., Shulpin, G. B., Pescarmona, P. P., Silva, C. A. R. 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, São Paulo, **2011**, PO61, p. 85.

³ Novikov, A. S., Kuznetsov, M. L., Pombeiro, A., Bokach, N. A., Shul'pin, G. B., *ACS Catal.* **2013**, 3, 1195.