

SÍNTESE DE OXIMAS EM MEIO AQUOSO E REGENERAÇÃO DE ALDEÍDOS

RITTER, Marina¹; SOUZA, Alexander²; PEREIRA, Camila³; VENZKE, Dalila⁴; FREITAG, Rogério A.⁵

1 (IC) UFPEL/IQG/DQO – marina.ritter@hotmail.com

2 (IC) UFPEL/IQG/DQO – alexander.souza@hotmail.com

3 (IC) UFPEL/IQG/DQO – milah@pop.com.br

4 (PG) UFPEL/IQG/DQO – dalvenzke@yahoo.com.br

5 (PQ) UFPEL/IQG/DQO – rafreitag@gmail.com

PEREIRA, Claudio M. P.⁶

6 (PQ) UFPEL/IQG/DQO - claudiochemistry@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Oximas são derivados da reação aldeídos e cetonas com cloridrato de hidroxilamina e tem grande aplicação na química orgânica, como por exemplo, a proteção do grupo carbonila em moléculas orgânicas, o que a torna um importante intermediário em rotas sintéticas devido à possibilidade de regeneração de seu substrato. (Ali, 2006 e Kiasat, 2004)

Na literatura são encontrados trabalhos que propõe a síntese de oximas. Um deles é apresentado por Kiasat e colaboradores, que prepararam uma série de oximas a partir da condensação de diferentes aldeídos e cetonas com cloridrato de hidroxilamina na presença de sílica gel e meio livre de solvente, obtendo altos rendimentos. (Kiasat, 2004)

Recentemente, Shaabani e colaboradores (Shaabani, 2006) desenvolveram uma técnica onde a oxima é submetida à irradiação ultrassom juntamente com resina de troca iônica e borato de sódio, obtendo altos rendimentos em curtos tempos de reação.

Considerando a importância dos compostos citados propomos uma técnica onde a oxima é obtida de modo simples, utilizando água como solvente. Em um segundo momento, apresentamos a regeneração do aldeído através de irradiação ultrassom, empregando o etanol como solvente biorenovável.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

Síntese de oximas

Em um balão contendo 5 mL de água deionizada foram adicionados, 0,52 gramas de cloridrato de hidroxilamina, 0,3 gramas de hidróxido de sódio e 5 mmol do aldeído apropriado. Posteriormente a mistura foi submetida a uma temperatura de 80°C por 4 horas e isolada em acetato de etila (3x15 mL), foi lavada com H₂O (3x15 mL) destilada. A fase orgânica foi separada, seca em Na₂SO₄, e o solvente foi evaporado sob vácuo. A reação foi monitorada por placa cromatográfica a cada 30 minutos.

Regeneração de aldeídos:

Em um frasco de formato cilíndrico contendo 2mmol de oxima foram colocados 10 mL de etanol e 1 mL de ácido fosfórico. A mistura foi sonicada em um probe de ultrassom por 30 minutos. O monitoramento da reação foi feito através de cromatografia de camada fina em intervalos de 10 minutos.

Para o isolamento do produto, o mesmo foi diluído em água (5 mL), isolado com acetato de etila (3x10 mL), lavado com água (2x10 mL), solução de bicarbonato de sódio (3x10 mL) e solução saturada de cloreto de sódio (1x10 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente foi evaporado em um evaporador rotativo.

As reações para síntese de oximas e regeneração de aldeídos foram monitoradas por cromatografia gasosa em um aparelho da Shimadzu 2010 equipado com uma coluna HPM-5MS; 0,32 mm x 30 m; com pressão 45,3 kPa e a seguinte programação de temperatura: o forno a 60°C aquecendo a uma taxa de 10°C por minuto até 280°C, permanecendo 10 minutos nessa temperatura; temperatura do injetor detector a 280°C e gás de arraste H₂.

Para a identificação das oximas também se fez o ponto de fusão das mesmas em um aparelho Fiton 430.

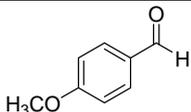
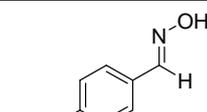
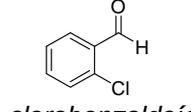
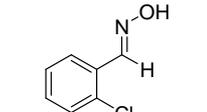
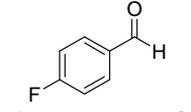
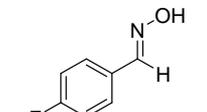
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Síntese de oximas

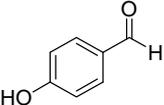
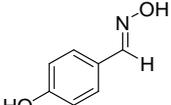
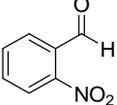
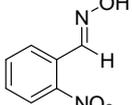
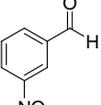
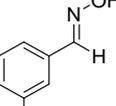
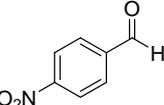
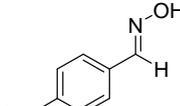
As oximas sintetizadas estão relacionadas na Tabela 1, juntamente com o rendimento de tempo de reação de cada uma delas. A técnica utilizada na preparação destas oximas utiliza como solvente a água, o que torna a reação menos agressiva, além de proporcionar bons rendimentos.

Ao comparar o ponto de fusão de cada oxima encontrado experimentalmente com o respectivo encontrado na literatura, observou-se uma grande proximidade entre eles, o que indica que realmente obteve-se o produto esperado. Para confirmar a formação dos produtos, os compostos foram submetidos à análise em um cromatografo a gás descrito anteriormente.

Tabela 1: Síntese de oximas.

Aldeído	Oxima	PF (literatura) (°C)	PF (experimental) (°C)	Tempo (horas)	Rend. (%)
 <i>p</i> -anisaldeído		60 ^a	59-61	4	86
 2-clorobenzaldeído		73-76 ^b	70-73	4	75
 4-fluorobenzaldeído		82-85 ^b	81-83	4	78

continuação da Tabela 1

 4-hidroxi-benzaldeído		68-70 ^c	68-70	4	68
 2-nitrobenzaldeído		89-92 ^b	89-91	4	71
 3-nitrobenzaldeído		123-125 ^b	121-124	4	63
 4-nitrobenzaldeído		132-134 ^b	96-99	4	64

^a (Mirzaei, 2008)

^b (Sigma-Aldrich, 2007-2008)

^c (Mokhtari, 2009)

Quanto à regeneração de aldeídos, ainda estão sendo realizados testes para a melhor aplicação da técnica. Até agora foram regenerados o p-anisaldeído e o 4-fluorbenzaldeído (Tabela 2).

Esta reação é vantajosa, pois o solvente utilizado é o etanol, que além de ter baixo custo é pouco tóxico e utiliza o ultrassom, que acelera o processo de reação.

Para analisar o produto obtido utilizou-se cromatografia a gás, comparando-se os picos do aldeído utilizado para a síntese da oxima com o aldeído regenerado, obtendo-se conformidade entre estes picos, sendo possível confirmar que a regeneração do aldeído ocorreu.

Tabela 2: Regeneração de aldeídos.

Aldeído regenerado	Tempo (minutos)	Rendimento (%)
p-anisaldeído	30	65
4-fluorbenzaldeído	30	70

4 CONCLUSÕES

Em relação às oximas, observa-se que os pontos de fusão dos produtos sintetizados são muito próximos ao valor encontrado na literatura, indicando a formação dos mesmos. Os cromatogramas apresentaram apenas um pico característico, comprovando a existência e pureza destas.

Para confirmar a regeneração dos aldeídos, os mesmos foram analisados por cromatografia a gás, onde foram comparados um aldeído padrão

com o regenerado, obtendo-se conformidade entre os picos. Desta forma conclui-se que o método utilizado é eficaz na regeneração de aldeídos.

Os resultados obtidos são bastante satisfatórios, não só pelos bons rendimentos, mas principalmente pelo estudo de técnicas que utilizem reagentes menos agressivos ao meio ambiente e de baixo custo.

5 REFERÊNCIAS

1. ALI, Mohammed Hasmad; GREENE, Stacie; WIGGIN, Candence J.; KHAN, Saira. Oxidative Cleavage of Oximes with Silica-Gel-Supported Chromic Acid in Nonaqueous Media. **Synthetic Communications**, Missouri, v. 36, p. 1761-1767, 2006.
2. KIASAT, Ali Reza; KAZEMI, Foad; NOURBAKHS, Kazem. A Clean Conversion of Carbonyl Compounds to Oximes Using Silica Gel Supported Hydroxylamine Hydrochloride. **Synthetic Communications**, Ahvaz, v. 179, p. 1193-1196, 2004.
3. SHAABANI, Ahmed; RAHMATI, Abbas; NADERI, Soheila. Ultrasound-Promoted Rapid Oxidative Cleavage of Oximes with NaBrO₃/Ion Exchange Resin. **Synthetic Communications**, Tehran, v. 17, p. 4035-4042, 2007.
4. MIRZAEI, Yousef Rastgar; TABRIZI, Samad Bavili; EDJLALI, Laden. Synthesis of novel 2-alkyl-5-{4-[(3-alkylisoxazol-5-yl)methoxy]phenyl}-2H-tetrazoles. **ChemSusChem**, Tabriz, v. 55, n. 3, p. 554-561, 2008.
5. Sigma-Aldrich. **Handbook of Fine Chemicals**. USA: Aldrich, 2007-2008.
6. MOKHTARI, Javad; NAIMI-JAMAL, Mohammad R.; HAMZEALI, Hamideh ; DEKAMIN, Mohemmed G. ; KAUPP, Gerd. 6 Kneading ball-milling and stoichiometric melts for the quantitative derivatization of carbonyl compounds with gas-solid recovery. **ChemSusChem**, Tehran, v. 2, n.3, p. 248-254, 2009.