

Hidrotalcitas como Catalisadores Básicos Heterogêneos na Síntese Multicomponente de γ -Nitroésteres.



Débora Zeni Vargas (IC) e Dennis Russowsky (PQ)

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS

INTRODUÇÃO

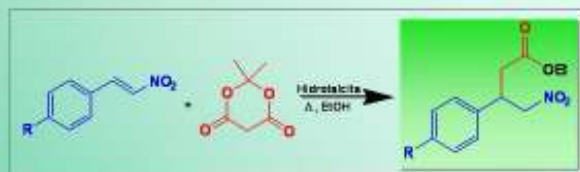
Os γ -Nitroésteres são precursores dos ácidos γ -Aminobutíricos (GABA), os quais atuam como neurotransmissores importantes no sistema nervoso central. A ausência ou a diminuição dos níveis de GABA no organismo humano tem sido relacionado com vários distúrbios neurológicos, como o Mal de Alzheimer.

Devido ao arranjo estrutural característico das Hidrotalcitas, sua superfície exibe propriedades básicas de Bronsted, podendo atuar em reações orgânicas como por exemplo, nas condensações Aldólicas, reações do tipo Knoevenagel e Reações de Michael e Henry.¹

Neste trabalho investigamos a utilização de Hidrotalcitas como catalisador básico na reação de Michael entre o ácido de Meldrum e nitroolefinas, que resulta na síntese de γ -Nitroéster- β -Aril-substituídos.

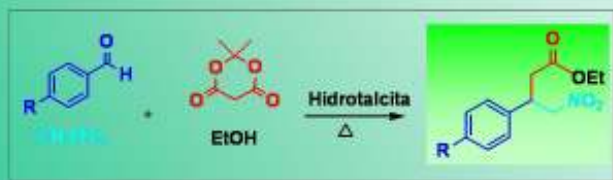
RESULTADOS E DISCUSSÕES

As nitroolefinas 1a e 1b foram sintetizadas por métodos descritos na literatura e foram reagidas com o Ac. De Meldrum (2) em condições de refluxo por 24 horas. Após tratamento usual, os γ -nitroésteres 6a e 6b foram isolados ambos com 85% de rendimento. (Esquema 1, veja Tabela 1, entradas 1 e 2, respectivamente)



Esquema 1. Síntese de γ -Nitroésteres

Visto que os nitroestirenos podem ser preparados através da reação de nitrometano e aldeídos, decidimos investigar uma variante multicomponente catalisada por Hidrotalcita para a preparação dos γ -nitroésteres em uma única etapa (Esquema 2).



Esquema 2. Versão multicomponente para síntese de γ -Nitroésteres

Em um primeiro experimento investigou-se a reação do benzaldeído (1mmol), nitrometano (17 mmol) e ácido de Meldrum (1 mmol) com 50 mg de HT em Etanol² como solvente sob aquecimento (Tabela 1, entrada 3). Em seguida passou-se a investigar o uso de outros aldeídos aromáticos.

TABELA 1

Tabela 1: Síntese dos Compostos γ -Nitro-Ésteres

Entrada	R	Temp. (°C)	T(h)	Rend. (%)
1	H	refluxo	24	85
2	Cl	refluxo	24	85
3	H	refluxo	24	58
4	Cl	refluxo	24	60
5	OMe	refluxo	24	50

A reação com benzaldeído permitiu o isolamento do produto desejado em 58% de rendimento depois de purificado por coluna cromatográfica (Entrada 3).

Também foi investigada a reação multicomponente com 4-cloro-benzaldeído, sendo o seu rendimento de 60% (Entrada 4) e com 4-metóxi-benzaldeído, sendo o seu rendimento de 50% (Entrada 5).

CONCLUSÕES

A utilização de Hidrotalcita como catalisador básico heterogêneo em reações do tipo Michael se mostraram como uma alternativa viável e limpa na síntese de γ -nitroésteres.

A sua aplicação na versão tetracomponente também foi eficiente, entretanto com rendimentos menores.

As reações multicomponentes tem como principais vantagens em relação ao procedimento em etapas, menor tempo operacional e menor custo total.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Ono, Y. *J.Catal.* 2003, 216, 408.
- 2 - Kshirsagar, S. W.; Patil, N. R.; Samant, S. D.; *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 2924

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS e CNPq pelo auxílio financeiro. D.Z.V. agradece ao CNPq pela Bolsa de Iniciação Científica.

