

Condensação de Knoevenagel em Água via Irradiação de Micro-ondas

David E. Quintero Jimenez (PG), Irlon M. Ferreira (PG), André L. M. Porto* (PQ)

Laboratório de Química Orgânica e Biocatálise, Instituto de Química de São Carlos, Campus de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. João Dagnone, 1100, Ed. Química Ambiental, J. Santa Angelina, 13563-120, São Carlos, SP, Brasil. derteriom@iqsc.usp.br; almporto@iqsc.usp.br; www.biocatalise.iqsc.usp.br

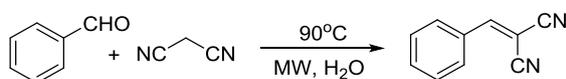
Palavras Chave: Condensação Aldólica; Micro-ondas; Química Verde

Introdução

Reações em condições amigáveis ao meio ambiente estão sendo cada vez mais requeridas a nível mundial devido ao baixo custo, uso de solventes não tóxicos, além de possibilitar ótimos rendimentos e facilidade nos processos de purificação [1]. Uma condensação de Knoevenagel é uma adição nucleofílica de um carbânion a um grupo carbonílico seguida de desidratação fornecendo uma enona α,β -conjugada. Neste trabalho realizou-se a síntese de enonas α,β -conjugadas a partir de aldeídos aromáticos e malonitrila por irradiação micro-ondas.

Resultados e Discussão

Realizou-se a reação de condensação de Knoevenagel partindo-se do benzaldeído e malonitrila via irradiação por micro-ondas e água (Esquema 1).



Esquema 1

Otimizou as condições reacionais, sendo que em 30 minutos a reação forneceu um rendimento de 98% do produto após recristalização. Em seguida determinou o tempo reacional e estudou o efeito dos solventes na reação de condensação de Knoevenagel no reator de micro-ondas (Tabela 1). Para solvente polar prótico (MeOH) e solventes polares apróticos (DMSO e DMF) com elevada constante dielétrica a reação de condensação de Knoevenagel foi bem sucedida. Enquanto que para solventes com baixa constante dielétrica (THF, dioxano e acetona) o rendimento foi baixo (Tabela 1).

Quanto maior o momento dipolar do solvente as interações moleculares são mais favorecidas por irradiação micro-ondas, pois aumenta a cinética na condensação de Knoevenagel que foi acelerada de 4 h (aquecimento convencional em chapa, 85 %) para 30 min (micro-ondas, 98 %) em água (Esquema 1).

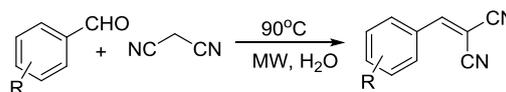
Posteriormente, a melhor condição reacional foi empregada na síntese de uma série de dinitrilas fornecendo ótimos rendimentos (Esquema 2).

Estas dinitrilas estão sendo empregadas na síntese de núcleos tetrazólicos por irradiação micro-ondas [2].

Tabela 1. Efeito dos solventes na condensação de Knoevenagel por irradiação micro-ondas (30 min, 10 W, 90 °C).

Solvente	Constante dielétrica	Rendimento (%)*
DMSO	46,7	93
THF	7,5	59
DMF	38	91
Dioxano	2,3	45
BMIM-BF ₄	10,1	10
Acetona	21	70
Metanol	33	97

*determinado após recristalização.



R = *p*-OMe (98 %), *p*-OH (90 %), *o*-Br (90 %), *m*-Br (96 %), *p*-Br (97 %), *o*-F (95 %), *m*-F (85 %), *p*-F (98 %), *p*-CN (91 %), *p*-Cl (98 %), *m*-NH₂ (88 %), *m*-N₃ (91 %), *m*-NO₂ (91 %), *p*-NO₂ (99 %), *m*-fenoxibenzaldeído (80 %), *p*-*N,N*-dimetilamino (91 %), nicotinaldeído (94 %), *p*-amino-*N*-acetilado (93 %), vanilina (99 %).

Esquema 2.

Conclusões

A metodologia utilizada por irradiação micro-ondas na reação de condensação Knoevenagel forneceu ótimos rendimentos para uma série de dinitrilas em condições ambientais amigáveis.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto do laboratório. A CAPES pela bolsa de Doutorado (DEQJ).

¹Bogdal, D., 1998, "Coumarins - Fast Synthesis by the Knoevenagel Condensation under Microwave Irradiation

²Bram, G.; Loupy, A.; Majdoub, M.; Gutierrez, E.; Ruiz-Hitzky, E.; *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5167.