

Adição Tipo Michael de Compostos 1,3-Dicarbonílicos à Nitroestirenos Catalisadas por Hidrotalcitas.

Valquiria Broll^{1*} (IC), Celso Camilo Moro² (PQ) e Dennis Russowsky¹ (PQ)

valbroll@yahoo.com.br

¹-Laboratório de Síntese Orgânica e Materiais Inteligentes – Inst. De Química, UFRGS, RS, Brasil.

²-Departamento de Química Inorgânica – Inst. De Química, UFRGS, RS, Brasil.

Palavras Chave: Reação de Michael, Nitroestirenos, Hidrotalcitas.

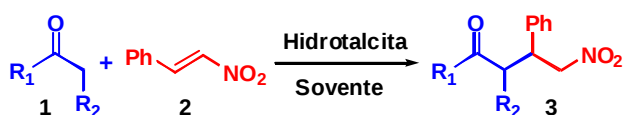
Introdução

Hidrotalcitas (HTs) ou Hidróxidos Duplos Lamelares (LDH) são compostos argilo-minerais (Clays) aniônicos derivados do mineral lamelar Brucita - $Mg(OH)_2$ – onde os cátions Mg^{2+} estão centrados em uma estrutura octaédrica com ânions OH^- ocupando os vértices do octaédrio. A substituição parcial de cátions Mg^{2+} por cátions metálicos trivalentes produz lamelas positivamente carregadas que são compensadas pela presença de ânions nas camadas interlamelares. O material que contém Mg^{2+} e Al^{3+} na lamela correspondente a Brucita e ânions carbonato nos espaços interlamelares é conhecido como Hidrotalcita.¹

Devido ao arranjo estrutural característico destes materiais, sua superfície exibe propriedades básicas de Bronsted e por isso é considerado um material básico sólido podendo atuar em reações orgânicas catalisadas por bases.²

Resultados e Discussão

Neste trabalho investigou-se a habilidade da Hidrotalcita como catalisador básico sólido e heterogêneo na reação de adição de Michel entre compostos 1,3-dicarbonílicos e nitroestirenos visando a síntese de compostos γ -nitrocarbonílicos que podem constituir-se em intermediários avançados na síntese de compostos ntrogenados (Esquema 1).



Esquema 1. Adição de Michael em Nitroestirenos catalisada por Hidrotalcitas.

O primeiro exemplo estudado foi à reação da acetilacetona (1,1 mmol) com nitroestireno (1,0 mmol) na presença da hidrotalcita (50 mg) em tolueno como solvente. Um solvente apolar foi escolhido com o objetivo de acentuar as propriedades básicas de Bronsted da HT. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada

delgada e após 24 horas à temperatura ambiente foi observado o consumo total do nitroestireno. Filtração em coluna de Sílica Gel permitiu isolar o produto desejado em 97% de rendimento (Tabela 1). As mesmas condições foram estendidas para a reação com o acetoacetato de etila e acetoacetato de metila, obtendo-se nos dois casos, uma mistura de diastereoisômeros na proporção de 2:1.

Tabela 1. Síntese dos Compostos γ -nitrocarbonílicos

Ent.	R ¹	R ²	Solv.	T (h)	Temp. (°C)	Rend. (%)
1	Me	Me	Tolueno	24	T.A.	97
2	OEt	Me	Tolueno	24	T.A.	76
3	OMe	Me	Tolueno	24	T.A.	82
4	OEt	OEt	Tolueno	48	T.A.	-
5	OEt	OEt	Tolueno	13	Refluxo	13
6	OEt	OEt	CH ₃ CN	10	Refluxo	72
7	-(CH ₂) ₃ -		Tolueno	4	T.A.	Mist. Compl.
8	-CH ₂ (CMe ₂)CH ₂ -		Tolueno	4	T.A.	Mist. Compl.

A reação com malonato de dietila em tolueno não ocorreu à temperatura ambiente e nem sob refluxo. O uso de CH₃CN como solvente em condições de refluxo levou à obtenção do produto desejado. As reações com 1,3-ciclohexanodiona e dimedona mostraram a formação de uma mistura complexa de produtos que não foram identificados.

Conclusões

Hidrotalcitas se mostraram efetivas como catalisadores heterogêneos básicos de Bronsted na promoção de reações de adição do tipo Michael entre compostos 1,3-dicarbonílicos e nitroestirenos.

A facilidade de isolamento e purificação dos produtos são pontos importantes desta metodologia.

Agradecimentos

V.B. agradece a FAPERGS pela Balsa de Iniciação Científica.

¹ Figueiras, F. *Topics in Catalysis* **2004**, 29, 189.

² Shoudary, B.M.; Madhi, S.; Showdari, N.S.; Kantan, M.L.; Sreedhar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14127..