

Aplicação de um complexo quiral de nióbio como catalisador da reação de Henry

Denio Souza Costa (PG),¹ Carlos Kleber Z. Andrade (PQ)*,¹ Antonio L. Braga (PQ)² e Marcio W. Paixão (PD)³

e-mail : ckleber@unb.br

¹Laboratório de Química Metodológica e Orgânica Sintética (LAQMOS), Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP-4478, 70910-970 Brasília-DF, Brasil. ²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil. ³Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

Palavras Chave: catálise assimétrica, reação de Henry, pentacloreto de nióbio, (-)-esparteína.

Introdução

A reação de Henry consiste na adição de um nitroalcano a um grupo carbonila de aldeído ou cetona, gerando um composto nitroálcool, o qual apresenta uma grande versatilidade sintética.¹ A versão enantiosseletiva desta reação tem sido amplamente estudada,² principalmente com o uso de complexos de metais baseados em La, Cu, Zn, Co e Mg. Complexos quirais de nióbio recentemente começaram a ser empregados em catálise assimétrica com enantiosseletividade variando de moderada a boa,³ sendo que estes ainda não foram aplicados na reação de Henry.

Resultados e Discussão

Neste contexto, o alcalóide (-)-esparteína (Figura 1), foi utilizado como ligante quiral. O complexo quiral foi preparado *in situ* pela mistura de NbCl₅ e (-)-esparteína e aplicado na reação de Henry.

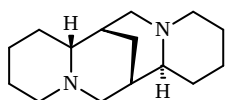


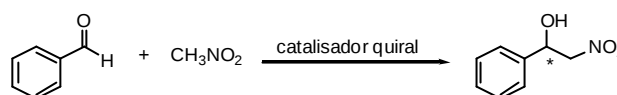
Figura 1: (-)-esparteína

Com o intuito de encontrar as melhores condições reacionais, foram modificadas as quantidades molares dos reagentes e catalisadores, temperatura e ordem de adição dos reagentes.

Alguns dos resultados obtidos estão listados na Tabela 1. A reação ocorre mesmo na ausência de NbCl₅, uma vez que a (-)-esparteína deve funcionar a princípio apenas como base para desprotonação do nitrometano (entrada 10). No entanto, ainda não se sabe se houve indução assimétrica. No **Método A** quando se utilizou NbCl₅ e (-)-esparteína, tanto na proporção 1:1 quanto na proporção 1:2, a reação não ocorreu sem que se utilizasse quantidade catalítica de NEt₃. Esse é um forte indício de que tanto 1 equivalente como também 2 equivalentes de (-)-esparteína podem se ligar ao nióbio.

Entre os solventes empregados, o EtOH foi o que se mostrou mais eficiente, pelos altos rendimentos obtidos (entradas 7-10).

Tabela 1: Reação de Henry: condições estudadas



Condições Reacionais						
Método A						
Entrada	NbCl ₅ (%)	(-)-esparteína (%)	NEt ₃ (%)	Solvente	T (h)	Rendimento (%)
1	20	-	-	CH ₂ Cl ₂	72	-
2	5	5	5	MeOH	3,5	77
3	5	10	10	CH ₃ NO ₂	4	81
4	5	10	10	CH ₂ Cl ₂	4	71
5	5	10	10	PhMe	48	73
6	5	10	10	THF	96	91
7	5	10	10	EtOH	6	92
Método B						
8	5	5	-	EtOH	23	86
9	5	5	-	EtOH	3,5	89
10	-	10	-	EtOH	2	82
11	5	5	-	CH ₃ NO ₂	72	-
12	5	5	-	CH ₂ Cl ₂	72	-
13	5	5	-	PhMe	72	-

Método A: após a formação do complexo, adiciona-se o aldeído e após 5 minutos adiciona-se nitrometano e NEt₃.

Método B: após a formação do complexo, adiciona-se nitrometano e, após alguns minutos, adiciona-se o aldeído.

No **Método B** foi alterada a ordem de adição dos reagentes, ocorrendo nesse caso a prévia complexação do nitrometano. Desse modo, a reação procedeu sem o uso de NEt₃ (entradas 8 e 9).

Conclusões

Vários rendimentos apresentados na **Tabela 1** são melhores que os descritos na literatura, o que mostra a eficiência do complexo de nióbio. A enantiosseletividade está sendo determinada através de HPLC quiral.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, IQ-UnB, FINEP-CTINFRA n°0970/01

¹ Palomo, C.; Oiarbide, M.; Laso, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2561.

² Evans, D.A.; *et.al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 1262.

³ Kobayashi, S.; Arai, K.; Shimizu, H.; Ihori, Y.; Ishitani, H.; Yamashita, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 2.