

Síntese de algumas 2-[(N-fenil)aminometil]ciclohexanonas quirais.

Rodrigo H. S. GARCIA (IC)^{*1}, Aline R. de OLIVEIRA (IC)¹, Danilo U. FIGUEIREDO (IC)¹, Érica C. SILVA (IC)¹, Gian P.G. FRESCHI (PQ)¹, Andrelson W. RINALDI (PQ)¹, Nelson Luís C. DOMINGUES (PQ)¹.

1. GQMA – Grupo de Química e Microbiologia Aplicada – Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahúm km 12 P.O.Box 533, CEP 79804-970 – Dourados-MS-Brasil
e-mail: rodrigogarcia_qi@hotmail.com

Palavras Chave: Mannich, oxazolidinas, catalisadores quirais.

Introdução

A reação de Mannich é a reação que introduz um grupo aminometila na posição α ao grupamento carbonila. Tal reação apresenta inúmeras aplicações em química orgânica. As bases de Mannich resultantes desta reação apresentam particular interesse biológico como analgésicos e antibióticos [1]. Uma das vantagens da reação de Mannich é que este tipo de reação não necessita de condições drásticas, pois na maioria das vezes é realizada em temperatura ambiente. Esta facilidade torna vasto o emprego da reação de Mannich.

Visando obter bases de Mannich utilizando catalisadores quirais orgânicos e sabedor da poucas descrições deste tipo de catalisador na literatura, o projeto tem como objetivo a utilização das oxazolidinas como catalisadores quirais, juntamente com a descrição energética da mesma via estudo de cálculos teóricos voltados para previsão enantiomérica.

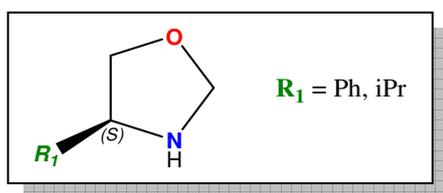
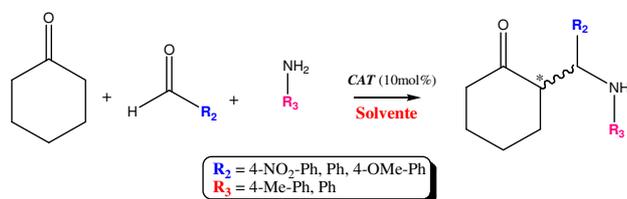


Figura 1. Estrutura geral das oxazolidinas utilizadas como catalisadores nas reações de Mannich.

Resultados e Discussão



Esquema 1. Esquema geral reacional para a síntese das bases de Mannich.

A reação foi executada utilizando anilina ou toluidina (1,0 mmol), ciclohexanona (2,6 mmol), benzaldeído ou para-nitrobenzaldeído (1,1 mmol) e o catalisador (0,1 mol) à temperatura ambiente por 4 dias. Foram testados os seguintes solventes:

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

dimetilsulfoxido, tetrahydrofurano e hexano e os resultados estão abaixo apresentados.

Tabela 1. Descrição dos compostos, produtos, solventes e rendimentos para as reações de Mannich.

R ₁	R ₂	R ₃	Solvente	Rend (%)
- ^a	4-NO ₂ -Ph	Ph	DMSO	- ^b
i-Prop	4-NO ₂ -Ph	Ph	Hexano	- ^c
Ph	4-NO ₂ -Ph	Ph	DMSO	62
i-Prop	4-NO ₂ -Ph	Ph	DMSO	72
i-Prop	Ph	4-Me-Ph	DMSO	52
Ph	Ph	Ph	THF	- ^a
i-Prop	Ph	Ph	DMSO	40
Ph	Ph	Ph	DMSO	56

^a. Não foi utilizado nenhum catalisador (branco).

^b. Não foi obtido nenhum rendimento.

^c. Não foi possível determinar o rendimento.

Foi observado que utilizando-se o dimetilsulfoxido (DMSO) como solvente obtivemos o composto em maior rendimento, pois o solvente teve um papel importantíssimo na estabilização do estado de transição da reação. Isto ficou evidente quando foi realizado a otimização [HF 6-31G(d,p)] dos estados de transição e intermediários (iminas e enaminas correspondentes tanto em fase gasosa quanto em meio de DMSO que indicou uma menor energia para todos em DMSO.

No tocante às oxazolidinas empregadas como catalisadores orgânicos nas reações de Mannich, ficou evidente a eficiência destes compostos como catalisadores.

Conclusões

Ficou comprovado a eficiência do emprego das oxazolidinas como catalisadores orgânicos para as reações de Mannich e que estas reações se processam de maneira mais efetiva em solventes polares tendo em vista seus intermediários e estados de transição serem mais estabilizados nestes meios do que em fase gasosa.

Agradecimentos



[1]. C. Mannich, W. KrGsche, *Arch. Pharm.* **1912**, 250, 647.