

Emprego de algumas oxazolidinas quirais como catalisadores na reação de Mannich.

Rodrigo H. S. GARCIA (IC)*, Aline R. de OLIVEIRA (IC), Danilo U. FIGUEIREDO (IC), Érica C. SILVA (IC), Ana C. S. L (PG), Diany L. S. dos Reis (IC), Bruna S. R. Aranha (IC), Andreilson W. RINALDI (PQ), Nelson Luís C. DOMINGUES (PQ).

e-mail: rodrigogarcia_qi@hotmail.com

LMH- Laboratório de Materiais Híbridos - Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahúm km 12 P.O.Box 533, CEP 79804-970 – Dourados-MS-Brasil.

Palavras Chave: Reação de Mannich, oxazolidina.

Introdução

Várias são as metodologias sintéticas para a obtenção da ligação carbono-carbono. Dentre estas a reação de Mannich vem se destacando no âmbito científico como sendo uma das mais empregadas. Muitos são os aspectos para tal acontecimento, todavia, um dos principais é que a reação pode ser executada em condições amenas^[1]. Esta reação proporciona compostos denominados β -aminocarbonílicos, também conhecidos como bases de Mannich. As bases de Mannich resultantes desta reação apresentam particular interesse biológico como analgésicos e antibióticos^[2]. O presente trabalho visa à síntese estereosseletiva, a princípio de β -aminocetonas derivados da heptanona, utilizando, como catalisador orgânico as oxazolidinas e será verificada, utilizando essa metodologia, a eficiência da reação no que tange o tipo de catalisador e o solvente, como apresenta a Figura 1.

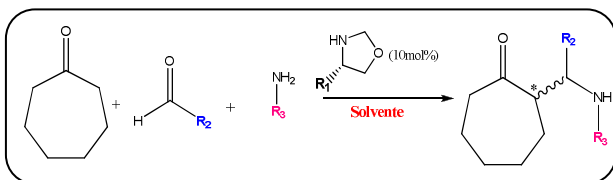


Figura 1: Metodologia geral para síntese dos compostos β -aminocarbonílicos.

Resultados e Discussão

A reação foi executada utilizando anilina ou p-toluidina (1,0 eq.mol), cicloheptanona (2,0 eq.mol), benzaldeído ou paraformaldeído (1,1 eq.mol) juntamente como o catalisador (0,1 eq.mol) à temperatura ambiente. O tempo reacional variou de 4 dias quando executada em meio de DMSO, THF ou Hexano e 2 dias quando utilizado metanol como solvente. Os resultados estão apresentados na (Tabela 1) através dos quais podemos concluir que a utilização da oxazolidina é fator determinante para a obtenção do produto. A principal meta foi realizar a otimização reacional, onde buscou-se determinar o meio reacional mais adequado para a síntese e o tipo de catalisador que proporciona um maior rendimento.

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Através das sínteses já realizadas pode-se concluir que a utilização do metanol (MeOH) como solvente proporcionou um ganho em rendimento juntamente com uma diminuição do tempo reacional o que torna ainda mais eficiente e útil tal mecanismo reacional.

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

R ₁	R ₂	R ₃	Solvente	Rend (%)
- ^a	Ph	Ph	Hexano	^b
i-Prop	Ph	Ph	DMSO	40
Bz	Ph	Ph	Metanol	84
i-Prop	Ph	Ph	Metanol	82
Bz	Ph	Ph	THF	^c
i-Prop	Ph	4-Me-Ph	Metanol	72
Bz	Ph	4-Me-Ph	Metanol	82
i-Prop	H	Ph	Metanol	84
i-Prop	H	4-Me-Ph	Metanol	86

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

^b. Não foi obtido nenhum rendimento.

Tal efeito foi observado anteriormente em estudos utilizando cálculos teóricos para obtenção das β -aminocetonas provenientes da ciclohexanona^[3]. Os dados de cálculos teóricos indicaram uma diminuição energética para os intermediários quando da utilização do metanol como solvente frente aos demais.

Conclusões

Conclui-se que tal catalisador foi eficiente frente a este tipo de reação e que o metanol proporciona um ganho em tempo reacional juntamente com um ganho em rendimento reacional.

Agradecimentos



¹. Reddy, B. M., Patil, M. K., Reddy, B. T; *Catal Lett* **2008**.

². Mannich C., KrGsche W., *Arch. Pharm.* **1912**, 250, 647.

³ Garcia, R. H. S., sínteses de algumas 2-[(N-fenil)aminometil]ciclohexanonas quirais. 33ª RASBQ, 2010.