

Reações de Diels Alder de ésteres metílicos do ácido cinâmico e ciclopentadieno em um solvente verde

Bruna R. Vieira¹ (IC), Jonas Gruber¹ (PQ), Fernanda F. Camilo^{*2} (PQ)

¹Instituto de Química da Universidade de São Paulo. ²Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema

Email: fcamilo@unifesp.br

Palavras Chave: *Diels-Alder, líquidos iônicos, cinamatos de metila.*

Introdução

A reação de Diels-Alder é um método eficaz para preparar compostos orgânicos com um anel de seis membros. Desde a sua descoberta em 1928, vários grupos têm dedicado sua pesquisa a novos métodos de síntese para melhorar o rendimento e a seletividade (regio e estereo) desta cicloadição, incluindo a busca de novos catalisadores ou solventes alternativos¹.

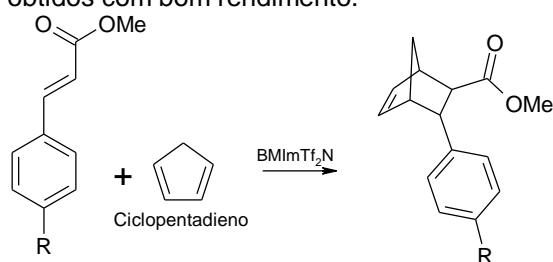
Líquidos iônicos, sais iônicos líquidos a temperatura ambiente, são interessantes solventes para conduzir reações de Diels-Alder já que tem excelente capacidade solubilizante, são polares, apresentam alta estabilidade química, e tem pressão de vapor negligenciável.

Nesse contexto, neste trabalho estudaram-se reações de Diels Alder entre ciclopentadieno e ésteres do ácido cinâmico *p*-substituídos (Figura 1) em um líquido iônico.

Resultados e Discussão

As reações de Diels-Alder realizadas a temperatura ambiente, envolvendo os cinco dienófilos (compostos de 1 a 5) apresentados na Figura 1 e ciclopentadieno, utilizando como solvente o líquido iônico bis(trifluorometanossulfonil)amídeto de 1-metilimidazólio (BMImTf₂N), não conduziram à formação dos adutos de Diels-Alder.

Entretanto, quando essas reações foram realizadas sob refluxo por 32 horas, com adição periódica de ciclopentadieno a cada 8 horas, na presença de BMImTf₂N todos os adutos desejados foram obtidos com bom rendimento.



(1) R=H; (2) R=OMe; (3) R=Me
(4) R=Cl; (5) R=NO₂

Figura 1. Reação Diels-Alder em estudo

A determinação do rendimento e da quantidade de adutos *endo:exo* foram estimadas a partir dos

espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H (RMN ¹H) e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Rendimentos e proporções *endo:exo* reportados na literatura² e os obtidos na presença de BMImTf₂N para as reações da Fig. 1.

Dienófilo	Solventes			
	Acetona/tolueno		BMImTf ₂ N	
	Rendimento	<i>endo:exo</i>	Rendimento	<i>endo:exo</i>
R=H	10%	44:56	94%	50:50
R=NO ₂	89%	28:72	100%	36:64
R=OMe	0	---	50%	56:44
R=Cl	Não relatado	---	96%	46:54
R=Me	Não relatado	---	80%	43:57

Os rendimentos encontrados são coerentes com a ordem de reatividade esperada de cinamatos de metila *p*-substituídos frente à ciclopentadieno que é: NO₂ > Cl > H > Me > OMe. A proporção *endo:exo* que é de 1:1 na reação entre cinamato de metila e ciclopentadieno também é influenciada pelos substituintes. No caso dos sacadores de elétrons, a proporção do aduto *endo* torna-se minoritária enquanto que com grupos doadores ele acaba predominando.

Conclusões

O líquido iônico (BMImTf₂N) mostrou-se um bom solvente para a reação de Diels-Alder entre cinamatos de metila *p*-substituídos e ciclopentadieno. Comparando com os resultados da literatura², pode-se notar uma melhora acentuada nos rendimentos dessas reações na presença de líquido iônico.

Agradecimentos

Agradecemos a CNPq pelas bolsas e auxílio financeiro.

¹ Yanai, H.; Ogura, H.; Taguchi, T. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3657.

² Rondstedt Jr, C. S.; Ver Nooy, C. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 4878.