

Investigações iniciais sobre o mecanismo da reação multicomponente para a formação de γ -nitroésteres.

Jéssica C. da Silva*¹ (IC) Caroline R. Montes D'Oca¹ (PG), Celso C. Moro² (PQ) e Dennis Russowsky¹ (PQ). E-mail: jessika.cs1991@gmail.com

¹ Laboratório Sínteses Orgânicas, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

² Laboratório de Sólidos e Superfícies, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

Palavras Chave: Reações multicomponentes, γ -nitroésteres, ácido de Meldrum, hidrotalcitas.

Introdução

As reações multicomponentes (MCR) são processos de excelência no âmbito da economia atômica e facilidade operacional. Estas reações ocorrem em eventos concomitantes ou sequenciais, envolvendo ou não a formação de intermediários em equilíbrio, sendo apenas a etapa final um processo irreversível.¹ Em trabalho anterior, foi apresentada uma nova reação multicomponente catalisada por hidrotalcita para a síntese de γ -nitroésteres (**1**)² que permitiu a sua transformação nos fármacos Fenibut (**2a**) e Baclofen (**2b**, Figura 1).

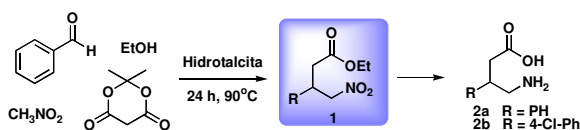


Fig. 1. Síntese de γ -nitroésteres via MCR.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, apresentamos as nossas primeiras considerações sobre a formação de intermediários nesta nova reação multicomponente bem como as implicações mecanísticas decorrentes. Devido ao fato de que as Hidrotalcitas exibem propriedades bifuncionais básicas e ácidas e que a reação do ácido de Meldrum (**4**) com nitroestireno (**3**), na presença de Hidrotalcita leva à formação do γ -nitroéster **1**, decidimos investigar a reação na presença de uma amina terciária mimetizando a função de base de Bronsted da Hidrotalcita (Figura 2).

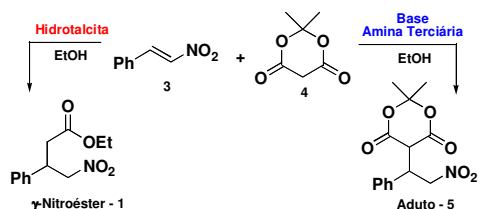


Fig. 2. Reações de adição 1,4 para a síntese do aduto **5**

Em todos os casos, o aduto **5** foi formado com rendimentos acima de 95%, estimados por ¹H RMN. É importante ressaltar que não foi observada a 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

formação do γ -nitroéster **1**. Os resultados são mostrados na Tabela 1, abaixo.

Tabela 1. Variações de Base para formação do Aduto **5**.

Ent.	Bases	T (h)	Temp. (°C)	Rend. (%) [*]
1	DIPEA	24	95	95
2	DIPEA	8	95	92
3	DIPEA	24	25	90
4	DABCO	24	25	94
5	DABCO	5	25	93
6	DABCO	3	50	90
7	DBU	24	25	60
8	Et ₃ N	24	25	94

^{*}Determinado por ¹H RMN

Com base nestes resultados, foi possível concluir que a Hidrotalcita desempenha outras funções além de promover a adição conjugada 1,4 do tipo Michael. Em seguida, o aduto **5** foi submetido a condições de refluxo em etanol na presença de hidrotalcita por 24h. Sob estas condições, o nitroéster **1** foi obtido em 95% de rendimento (Figura. 3)

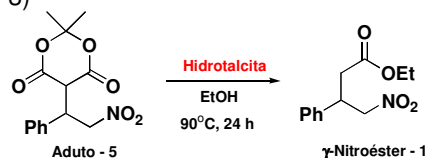


Figura 3. Síntese do nitroéster **1** na presença de HT.

Conclusões

Estes resultados evidenciam que o aduto **5** pode ter sido formado *in situ* durante o curso da reação multicomponente. Sugere-se também a formação do nitroestireno **3** a partir da reação de nitrometano com benzaldeído via reação de Henry.

Agradecimentos

Ao CNPq, FAPERGS e à CAPES pelo auxílio financeiro e Bolsas de Estudo.

¹ Zhu, J.; Bienaym, H. in *Multicomponent Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

² Russowsky, D. et al. 35ª RASBQ, Florianópolis, SC, Brasil, 2010.