

Reação de Friedel-Crafts conjugada sem solvente catalisada por Compósito In/SiO₂. Um rápido acesso à Nitroindolinas

Estéfano R. Vieira^{*1} (IC), Nathaëlle Phaen² (PG) e Dennis Russowsky¹ (PQ)

E-mail: estefano_vieira@hotmail.com

¹ Laboratório de Sínteses Orgânicas, Instituto de Química, Av. Bento Gonçalves 9500, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. ² Institut des Sciences Chimiques, Université de Rennes 1, Rennes, France - Programa UFRGS/Rennes.

Palavras Chave: Indol, Nitroalcenos, Friedel-Crafts, In/SiO₂

Introdução

A reação de Friedel-Crafts é uma ferramenta importante na construção de ligação carbono-carbono e os Nitroalcenos são bons aceptores de Michael e podem fornecer intermediários versáteis nas reações com Indóis.¹ O desenvolvimento de reações sem solvente tem trazido muitas vantagens tanto do ponto de vista operacional como também em aspectos econômicos e ambientais.²

Neste trabalho utilizou-se o compósito In/SiO₂ como catalisador ácido de Lewis heterogêneo na reação de Friedel-Crafts conjugada (FCC) sem solvente entre indóis **1a-c** e nitroalcenos **2a-g** que levou à obtenção das respectivas Nitroindolinas **3a-j** em bons rendimentos e em curtos tempos reacionais (Figura 1).

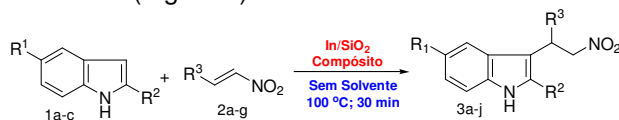


Fig.1. Obtenção de Nitroindolinas em reação sem solvente.

Resultados e Discussão

O compósito In/SiO₂ foi preparado através do método sol-gel com tempo de geleificação de aproximadamente 5 dias. Após este tempo o material vítreo foi triturado e foi tratado termicamente a 120°C (24 h) e depois lavado sucessivamente com H₂O e EtOH e seco a 100 °C por 24 horas. Análise por EDS e Fluorescência de RX mostraram uma proporção de 0,90 mmols de Índio por grama de material compósito.(Figura 2)

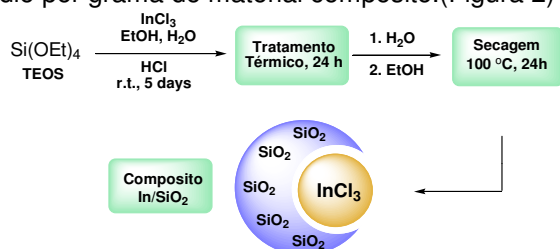


Fig.2. Síntese sol-gel do compósito In/SiO₂.

Na primeira reação foram adicionados em um balão de 25 ml o indol **1a** (1,0 mmol), nitroestireno **2a** (1,0 mmol) e o compósito In/SiO₂ (111 mg, 0,1 mmol – 10 mol%). A mistura reacional foi colocada em banho de silicone previamente aquecida a 100 °C e o curso da reação foi monitorado por CCD. Após 30 minutos a esta temperatura foi observado o consumo total dos reagentes. A reação foi dissolvida em CH₂Cl₂ e filtrada para a separação do catalisador. A análise do produto bruto por ¹H-RMN revelou a formação do produto desejado **3a** em 78% de rendimento com bom grau de pureza (Tabela 1, entrada 1). Diferentes reações com os indóis **1b** e **1c** com nitroestirenos **2b-f** nas mesmas condições foram investigadas. e os respectivos produtos **3b-j** foram obtidos em bons rendimentos. Os resultados são mostrados na Tabela 1, abaixo.

mmol – 10 mol%). A mistura reacional foi colocada em banho de silicone previamente aquecida a 100 °C e o curso da reação foi monitorado por CCD. Após 30 minutos a esta temperatura foi observado o consumo total dos reagentes. A reação foi dissolvida em CH₂Cl₂ e filtrada para a separação do catalisador. A análise do produto bruto por ¹H-RMN revelou a formação do produto desejado **3a** em 78% de rendimento com bom grau de pureza (Tabela 1, entrada 1). Diferentes reações com os indóis **1b** e **1c** com nitroestirenos **2b-f** nas mesmas condições foram investigadas. e os respectivos produtos **3b-j** foram obtidos em bons rendimentos. Os resultados são mostrados na Tabela 1, abaixo.

Tabela. 1. Reação de Friedel-Crafts conjugada sem solvente

Ent.	Indol/R ¹	R ²	Nitroestireno R ₃	R (%)
1	1a / H	H	2a C ₆ H ₅	3a / 75
2	1a / H	H	2b 4-Br-C ₆ H ₄	3b / 80
3	1a / H	H	2c 3,4-(MeO) ₂ -C ₆ H ₃	3c / 82
4	1a / H	H	2d 3,4,5-(MeO) ₃ -C ₆ H ₂	3d / 81
5	1a / H	H	2e 4-N,N(Me) ₂ -C ₆ H ₅	3e / 65
6	1b / Br	H	2a C ₆ H ₅	3f / 78
7	1b / Br	H	2b 4-Br-C ₆ H ₄	3g / 81
8	1b / Br	H	2f Naftil	3h / 88
9	1c / H	Me	2b 4-Br-C ₆ H ₄	3i / 85
10	1c / H	Me	2g 4-(MeO)-C ₆ H ₄	3j / 86

Conclusões

Foi sintetizado o compósito In/SiO₂ através da metodologia Sol-gel e utilizado como catalisador ácido de Lewis heterogêneo. Um protocolo de reação sem solvente foi desenvolvido minimizando custos e impacto ambiental.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro (D.R.) e à FAPESG pela Bolsa de Estudos (E.R.V.)

¹ Bartoli, G.; Di Antonio, G.; Giuli, S.; Marcantoni, E.; Marcolini, M.; Paoletti, M. *Synthesis*, **2008**, 320.

² Toda, F.; Tanaka, *Chem. Rev.*, **2000**, *100* (3), pp 1025–1074