$NbCl_5$ como catalisador em reações de Diels-Alder de furano com diferentes dienófilos

Deborah A. dos Santos* (PG)[1], Valdemar Lacerda Jr. (PQ)[1,2], Ludmila Rocha (IC)[1], Reginaldo B. dos Santos (PQ)[1,2], Sandro J. Greco (PQ)[1,2], Eustáquio V. R. de Castro (PQ)[2], Álvaro C. Neto (PQ)[1,2].
E-mail: deborah.araujo89@gmail.com

[1] *Laboratório de Pesquisas em Química Orgânica,* [2]*LabPetro, Departamento de Química-CCE/UFES, Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, CEP 29075-910, Vitória, ES.*

Palavras Chave: *pentacloreto de nióbio, Diels-Alder.*

Introdução

Poucas reações podem competir com a reação de Diels-Alder em relação ao grau de complexidade estrutural que pode ser atingido em apenas uma etapa sintética.[1]

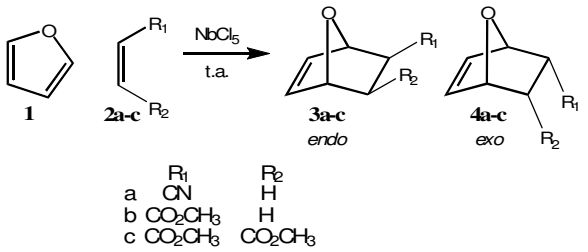
O furano é um intermediário valioso para a síntese orgânica. Ele é frequentemente utilizado como dieno em reações de Diels-Alder fornecendo o sistema funcionalizado 7-oxabiciclo[2.2.1]hept-5-enil, intermediário na síntese de diversos produtos naturais.[1,2] Entretanto, o grande problema encontrado nestas reações é a baixa reatividade do furano, que reage apenas com alguns dienófilos deficientes em elétrons, requerendo o uso de altas pressões ou catálise de ácido de Lewis.[3]

O $NbCl_5$ é conhecido como ácido de Lewis de força elevada e sua atividade como catalisador é reconhecida em diversas reações orgânicas.[4,5]

Neste trabalho o $NbCl_5$ foi avaliado como catalisador em reações de Diels-Alder do furano (**1**) com acrilonitrila **2a**, acrilato de metila **2b** e malonato de dimetila **2c** como dienófilos, que foram escolhidos por conter grupos retiradores de elétrons, o que favorece a reação.

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em temperatura ambiente com furano (10 mmol) variando os dienófilos (9mmol), os tempos reacionais e a proporção do catalisador, conforme Tabela 1.



Esquema 1. Reação de Diels-Alder com o furano (**1**) e diferentes dienófilos **2a-c**.

Os produtos obtidos foram identificados por espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{13}C e a estéreoquímica dos adutos (*endo* ou *exo*) será determinada futuramente pelas constantes de acoplamento.

O produto da reação com o malonato de dimetila se apresentou como um sólido, cujo ponto de fusão não pôde ser determinado, pois houve degradação do produto.

Tabela 1. Variantes das reações de Diels-Alder e respectivos rendimentos.

	Dienófilo	$NbCl_5$ (mol%)	Tempo reacional (h)	Rendimento (%)
1	**2a**	0	24	0
2		0,5	48	4,2
3		2,5	24	14,7
4	**2b**	0	24	0
5		0,5	48	2,0
6		2,5	24	15,6
7	**2c**	0	24	0
8		0,5	48	0,6
9		2,5	24	2,2

Apesar dos baixos rendimentos, observou-se que o $NbCl_5$ foi ativo nas reações de Diels-Alder com o furano. O aumento da proporção do catalisador resultou em rendimentos maiores, sobretudo nas reações com o acrilato de metila e acrilonitrila.

Os estudos dessas reações catalisadas pelo $NbCl_5$ iniciaram-se recentemente, portanto, a busca pelas melhores condições reacionais ainda estão em andamento.

Conclusões

As reações de Diels-Alder apresentaram conversão com a presença do $NbCl_5$, aumentando com o aumento da proporção do catalisador. A reação com o malonato de dimetila apresentou os menores rendimentos em relação aos outros dienófilos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CBMM, CNPq, FAPES, FACITEC e LabPetro-DQUI/UFES.

[1] Kappe, O. C.; Murphree, S. S.; Padwa, A. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14179-14233.
[2] Sternbach, D. D.; Rossana, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5853-5854.
[3] Brion, F. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5299-5302.
[4] Constantino, M. G.; Lacerda Jr., L.; Aragão, V. *Molecules* **2001**, *6*, 770-776.
[5] Wang, R. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2071-2073.