

O uso do sistema K10-Prolina na obtenção de Imidazóis Substituídos.

Hugo T. S. Braibante*(PQ), Mara E. F. Braibante (PQ), Cassiano B. Schmidt (IC).

hugots09@gmail.com

Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria RS.

Palavras Chave: K10-Prolina, Imidazol, suporte sólido.

Abstract

“The use of K10-Proline system to obtain substituted imidazole.”

A simple and versatile synthesis of substituted imidazoles is achieved by cyclo-condensation of 1,2-diketone, aldehyde and ammonium acetate using K10/L-proline as catalyst. The advantages of this methodology are high yields, low cost catalyst, easy work-up and purification of products.

Introdução

No estudo de metodologias usando suporte sólido, K10, na obtenção de enamino compostos, nosso grupo usou Prolina adsorvida em K-10¹, por nós denominada como “ClayPro”. A L-Prolina como catalisador apresenta resultados promissores na reação de Michael, como indutor assimétrico em reações de condensação, na reação de Hantzsch, nas reações multicomponentes (MCR) e também na obtenção de imidazóis.² Outras possíveis alternativas na obtenção de imidazóis são: refluxo em ácido acético, H₂SO₄/SiO₂,³ InCl₃.3H₂O, nitrato de cério (CAN),^{4a} e NiCl₂.6H₂O/Al₂O₃.^{4b} entre outras destacamos a obtenção de imidazol derivados da β-lapachona usando K10/MO.⁵ No presente trabalho descrevemos uma nova metodologia para a obtenção de imidazóis 2,4,5-trissubstituídos usando a L-Prolina como organocatalisador suportada em K10.

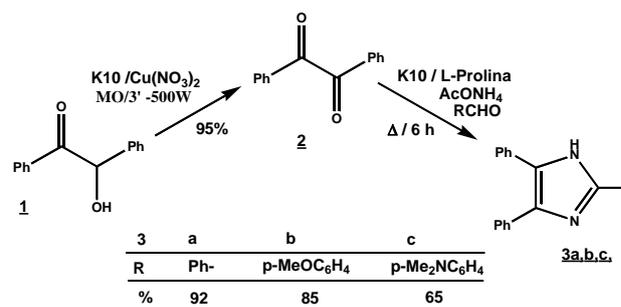
Resultados e Discussão

No sentido de avaliar a metodologia de reações em suporte sólido empregando o organocatalisador L-Prolina utilizamos as reações de ciclo-condensação de 1,2-dicetonas. O sistema dicarbonílico, foi obtido pela oxidação da benzoína (**1**) usando o sistema *claycop* (K10/Cu(NO₃)₂ em MO (*Esquema 1*). A Benzil (**2**) foi obtida com 95% de rendimento, e empregada posteriormente na reação de ciclo-condensação com acetato de amônio e aldeídos, como Benzaldeído (a), Anisalaldeído (b) e o *p*-N-dimetil benzaldeído (c). O suporte sólido foi preparado pela impregnação do K10 com L-Prolina de maneira que cada 500 mg do suporte contenha 0,15 mmol da L-Prolina. As reações em escala milimolar foram testadas sob refluxo em metanol, variando-se o tempo de 6 a 10 h, sendo o menor tempo usado na otimização, obtendo-se o imidazol correspondente (**3a-c**). Efetuamos a reação sob irradiação de micro-

ondas (3x2'; P = 270 e 360 W), mas nestas condições houve a formação de mistura não isolada.

Procedimento: Em um Balão de 50 mL colocou-se, benzil (1 mmol), aldeído (1 mmol) e acetato de amônio (2 mmol), diluídos em metanol (5 mL). Adicionou-se à mistura K10/L-Prolina (500 mg, equivalente a 15 mol % de L-prolina) que foi colocada em refluxo por 6 h. Após filtrar em funil de Hirsch, lavar o suporte com diclorometano (DCM), concentrar o volume, o resíduo foi diluído com água e extraído com DCM. A fase orgânica foi seca e removido o solvente sob vácuo.

Os produtos foram recristalizados em etanol e caracterizados por P.F. e RMN ¹H (CDCl₃/DMSO)



Esquema 1. Obtenção de Imidazóis usando K10 / L-prolina

Conclusões

O emprego do sistema K10/L-prolina como catalisador mostrou ser uma nova e versátil metodologia para a obtenção de imidazóis tri-substituídos. Esta reação multicomponente de ciclo-condensação entre Benzil, acetato de amônio e aldeídos, leva a formação de triazóis substituídos tendo como vantagens desta metodologia rendimentos elevados, catalisador de baixo custo, fácil work-up e fácil purificação dos produtos.

Agradecimentos

FIPE - UFSM

¹ Braibante, H. T. S.; Braibante, M. E. F.; Sossmeier, T.; Carmo, R.; XIX Encontro de Química da Região Sul SBQ.

² Samai, S.; Nandi, G.; Singh, P.; Singh, M.S.; *Tetrahedron*, **2009**, 65, 10155.

³ Shaabani, A.; Rahmati, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 249, 246.

⁴ (a) Sharma, S. D.; Hazarika, P.; Konwar, D. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 2216; (b) Sangshetti, J. N.; Kokare, N. D.; Kothrkar, S. A.; Shinde, D. B. *J. Chem. Sci.* **2008**, 120, 463.

⁵ Silva, A.R.; Ferreira, A. B*; Bernardes, B.O.; Costa, R.L.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2008**, 19, 1230-1233.