

Zif-8 como catalisador eficiente para a reação de Knoevenagel- Doebner na síntese de ácidos cinâmicos

Amanda A. N. Gomes (IC)^{1*}, Luis P. A. Silva (PG)¹, Angela B. S. M. Assis (IC)², Cintya D. E. S. Barbosa (PQ)², Rodrigo S. Viana (PQ)² e Dimas J. P. Lima (PQ)¹

amanda.gomes@iqb.com.br *

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia: Laboratório de Química Orgânica aplicada a Materiais e Compostos Bioativos (LMC)¹ e Laboratório de Materiais Luminescentes e Estudos Ambientais (LUMIAM)².

Palavras Chave: catalisador, benzaldeído, Knoevenagel.

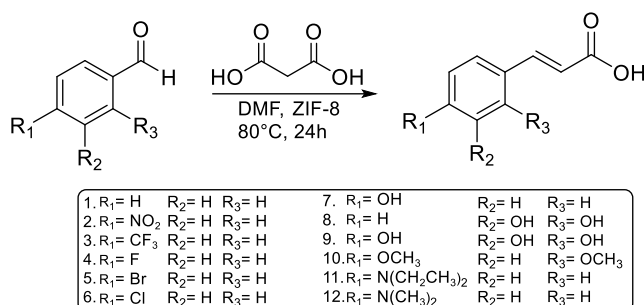
Introdução

A condensação de Knoevenagel-Doebner é uma reação importante em síntese orgânica na formação de ácidos α,β -insaturados (ácido cinâmico) a partir de aldeídos e ácido malônico catalisado por base. Esses ácidos cinâmicos, além de intermediários em síntese orgânica, são moléculas bioativas. Apesar do uso de catalisadores homogêneos de bases orgânicas como piridina, piperidina e 4-dimetilaminopiridina proporcionarem altos rendimentos para a reação Knoevenagel-Doebner, são tóxicos. Diante disso, catalisadores heterogêneos como zeólitas, líquidos iônicos e redes metal-orgânicas, incluindo a ZIF-8, vêm sendo desenvolvidos.^{1,2} A ZIF-8 é um catalisador heterogêneo que possui propriedades únicas como estabilidade térmica e química, elevado volume de poros e área superficial, o que possibilita que o material funcione em uma ampla faixa de temperatura, o que é apropriado para aplicações catalíticas.² O presente trabalho relata a síntese de derivados de ácido carboxílico α,β -insaturados por meio da condensação de Knoevenagel-Doebner entre derivados de benzaldeído e o ácido malônico utilizando ZIF-8 como catalisador de base sólida heterogênea reutilizável sob condições mais suaves.

Metodologia, Resultados e Discussão

Inicialmente, foi feita a síntese do catalisador heterogêneo ZIF-8. Foi adicionado 0,812 g de 2-metilimidazol a um béquer, e em outro béquer foi adicionado 0,750 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Aos dois béqueres, foi colocado 50mL de metanol sob agitação durante 10 minutos. Em seguida, a solução de 2-metilimidazol é adicionada a solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sob agitação constante por 10 minutos. A mistura é deixada em repouso durante 24 horas. Depois de 24 horas, é feita a centrifugação a 10.000 rpm por 10 minutos para separar o precipitado da solução. O sobrenadante é descartado e é feita a lavagem do precipitado 3 vezes com metanol para remover impurezas e resíduos solúveis, para cada lavagem, a solução é agitada e centrifugada. Após a lavagem final, é removido o máximo de metanol possível e o precipitado é deixado em repouso para secagem completa.

Esquema 1. Reação de Knoevenagel-Doebner catalisada por Zif-8.



Após a obtenção do catalisador, utilizou-se a ZIF-8 para reação e obtenção dos ácidos cinâmicos. A um tubo de vidro, foram adicionados 17 mg (15% mmol) de ZIF-8, 0,5 mmol do derivado de benzaldeído, 104,06 mg (1 mmol) de ácido malônico e 0,5 mL de DMF. A mistura foi mantida sob agitação por 20h a 80 °C. Por fim, foi adicionado acetato de etila e a fase orgânica lavada 10 x 20 mL com água destilada. O ácido cinâmico foi obtido após a fase orgânica ser concentrada em evaporador rotativo (tabela 1). Não foi necessário realizar etapa de purificação.

Tabela 1. Produtos formados na condensação de Knoevenagel-Doebner entre ácido malônico e os análogos do benzaldeído na presença da ZIF-8.

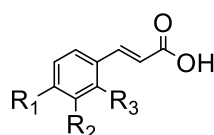
Produto	Pro.	Substituintes Eletroretiradores	%	Pro.	Substituintes Eletrodoadores	%
	1.	R ₁ = H R ₂ = H R ₃ = H	72	7.	R ₁ = OH R ₂ = H R ₃ = H	23
	2.	R ₁ = NO ₂ R ₂ = H R ₃ = H	80	8.	R ₁ = H R ₂ = OH R ₃ = OH	98
	3.	R ₁ = CF ₃ R ₂ = H R ₃ = H	78	9.	R ₁ = OH R ₂ = OH R ₃ = OH	70
	4.	R ₁ = F R ₂ = H R ₃ = H	89	10.	R ₁ = OCH ₃ R ₂ = H R ₃ = OCH ₃	71
	5.	R ₁ = Br R ₂ = H R ₃ = H	70	11.	R ₁ = N(CH ₂ CH ₃) ₂ R ₂ = H R ₃ = H	34
	6.	R ₁ = Cl R ₂ = H R ₃ = H	84	12.	R ₁ = N(CH ₃) ₂ R ₂ = H R ₃ = H	20

Figura 1 - Espectro de RMN ¹H produto 2.

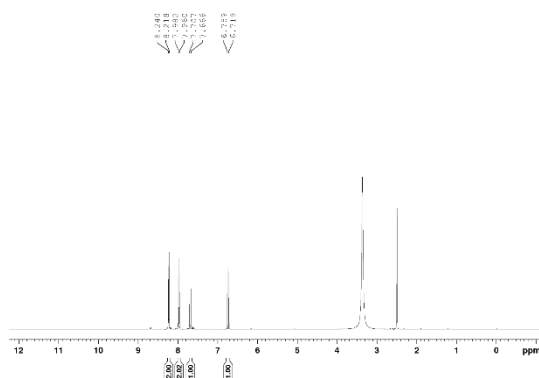


Figura 2 - Espectro de RMN ¹³C (DEPTQ) do produto 2.

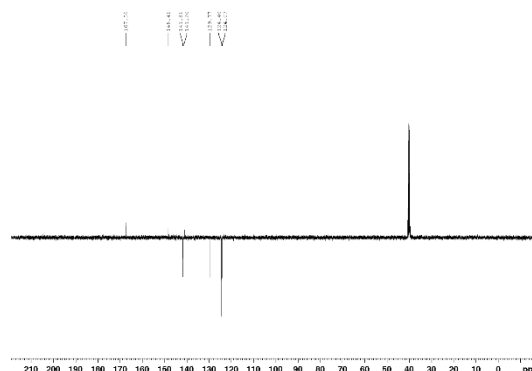


Figura 3 - Espectro FTIR do produto 2. do

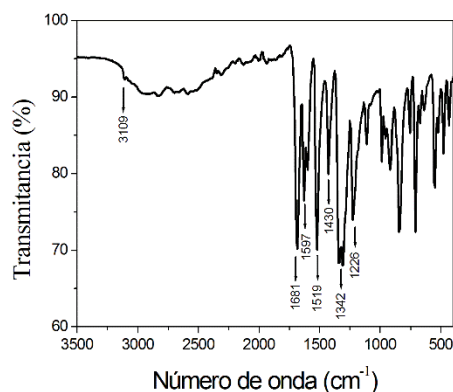


Tabela 2 - Principais bandas de absorção produto 2.

Frequência (cm ⁻¹)	Banda de absorção
3109	ν C-H (Aromático)
1681	ν C=O (ácido)
1597 e 1430	ν C=C (Aromático)
1519 e 1342	ν NO ₂ (aromático)
1226	ν C-O (ácido)

Os resultados preliminares obtidos são apresentados na tabela 1. Até o momento, foram utilizados, como reagentes de partida, os derivados de benzaldeído com substituintes eletroretiradores e eletrodoadores, exceto benzaldeído. Os produtos foram obtidos com bons rendimentos, com exceção dos produtos 7, 11 e 12 que apresentaram 23%, 34% e 20% de rendimento, respectivamente. Os parâmetros reacionais como temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação, ainda estão em otimização. Em relação aos substituintes na posição *para*, observa-se que os benzaldeídos contendo substituintes eletroretiradores proporcionaram produtos com maiores rendimentos frente aqueles com eletrodoadores, o que está relacionado com o aumento da reatividade do grupo carbonílico (benzaldeídos com grupos eletroretiradores) frente ao ataque do íon enolato. Os produtos foram caracterizados pelas técnicas de RMN¹H, RMN¹³C e FTIR. Os espectros de RMN¹H (figura 1) e RMN¹³C (figura 2) mostram os sinais de todos os hidrogênios e carbono, respectivamente, do composto 2. Além disso, o espectro de FTIR e tabela 2 mostram as principais bandas de absorção que confirmam a presença da carbonila (1681 cm⁻¹) e do grupo nitro (1519 e 1342 cm⁻¹) na molécula do composto 2.

Conclusões

O trabalho mostrou estratégia suave e alternativa, com bons rendimentos e sem necessidade de purificações, para obtenção de derivados do ácido cinâmico utilizando ZIF-8 como catalisador heterogêneo frente aos catalisadores homogêneos ainda utilizados. Os parâmetros da ZIF-8 (estabilidade e reutilização) e da reação (proporção do catalisador, tempo de reação e diferentes solventes) estão em curso.

Agradecimentos

LMC, LUMIAM, CNPq, CAPES, PPGQB, IQB-UFAL

Referências

- [1] Ambuu, N.; Hariharam, S.; Dhakshinamoorthy, A. *Molecular Catalysis*. **2020**, *484*, 110704.
- [2] Appaturi, J. N.; Ratti, R.; Phoon, B. L.; Batagarawa, S. M.; Din, I. U.; Selvaraj, M.; Ramalingam, R. J. *The Royal Society of Chemistry*. **2021**, *50*, 4445-4469.



63º Congresso Brasileiro de Química
05 a 08 de novembro de 2024
Salvador - BA