

Documentação e Informação em Química

ELVIRA MARIA GASPAR *

Reacções de Nitroarenos e seus Derivados com Reagentes Organomagnesianos

Conteúdos

1. Introdução
 - 1.1 Reagentes Organomagnesianos
 - 1.2 Nitroarenos
2. Reacções de nitroarenos com reagentes organomagnesianos
 - 2.1 Arílicos
 - 2.2 Alquílicos
 - 2.4 Vinílicos
3. Preparação de reagentes organomagnesianos nitro-arílicos
4. Redução de nitroarenos funcionalizados
5. Conclusões e Perspectivas

1. Introdução

1.1 Reagentes Organomagnesianos

Os reagentes organomagnesianos ocupam uma posição central na síntese orgânica, contemplando a necessidade constante de criação selectiva de ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo. Essa necessidade provém da procura contínua de moléculas biologicamente activas para as indústrias farmacêutica e agroquímica. Nos processos de síntese que envolvem reagentes de Grignard são usadas condições relativamente suaves e altamente tolerantes à presença de uma grande variedade de grupos funcionais.^[1]

Em 1849, Frankland sintetizou a primeira molécula organometálica, o dimetilzinco. No entanto, é a Victor Grignard que se devem os maiores avanços nos primórdios da Química Organometálica.^[2] Hoje em dia, a química deste tipo de compostos é já um lugar comum, estando a sua preparação e síntese intensivamente descrita.^[3]

1.2 Nitroarenos

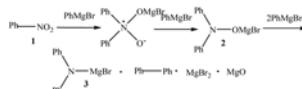
Os substituintes nitro são normalmente introduzidos numa molécula aromática por uma reacção de nitratação. O nitroareno resultante é frequentemente um intermediário chave em síntese orgânica, podendo ser convertido numa série de derivados, nomeadamente em aminas por redução.^[1]

2. Reacções de nitroarenos com reagentes organomagnesianos

As reacções de nitroarenos com reagentes organomagnesianos exemplificam bem a importância destes reagentes, variando mecanisticamente conforme o tipo de substrato.

2.1 Arílicos

A reacção dos nitroarenos com reagentes de Grignard arílicos foi primeiramente investigada por Wieland em 1903. No entanto, apenas Gilman e McCracken^[4] explicaram a formação de difenilamina, fenol e bifenil a partir da reacção de brometo de fenil-magnésio com nitrobenzeno **1**. Segundo estes autores a reacção ocorre através da adição 1,2 do PhMgBr ao grupo nitro, seguida de redução completa até ao derivado de difenilamina **3** via intermediário hidroxilamino **2**.



Esquema 1. Mecanismo da reacção do nitrobenzeno com brometo de fenil-magnésio, proposto por Gilman e McCracken.^[4]

Na realidade, a reacção de nitroarenos com halogenetos de fenil-magnésio ocorre através do mecanismo proposto por Köbrich e seus colaboradores. O reagente de Grignard arílico, adiciona-se a um oxigénio do grupo nitro formando o aducto **4**, que sofre eliminação resultando na formação do composto nitroso **5**. Este sofre adição de outra molécula de reagente. Assim sendo, é a partir deste mecanismo que se forma a diaril hidroxilamino **2a**.^[5a]



Esquema 2. Mecanismo da reacção do nitrobenzeno com cloreto de fenil-magnésio.^[5a]

Este tipo de reacções foi extensamente investigado, com o objectivo de obter uma síntese preparativa de diarilaminas.^[6] No entanto, esta síntese foi desenvolvida apenas em 2002, por Knochel e Sapountzis, uma vez que a reacção anteriormente apresentada oferece algumas dificuldades. Nomeadamente, o intermediário hidroxilamino oxida rapidamente por exposição ao ar.^[7] De facto, a diaril hidroxilamino **2, 2a**, pode ser convertida na correspondente diarilamina **6** por tratamento redutivo com FeCl₂/NaBH₄.^[5b]

* Raquel Gomes
aluna n.º 14072 de Química Aplicada
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Monte de Caparica 2829-516 Caparica
(Portugal)
raquelfgomes@gmail.com

A Disciplina de **Documentação e Informação** é uma disciplina obrigatória, pertencente ao *currículo* da licenciatura em Química Aplicada, ramo Química Orgânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. No plano curricular da licenciatura, a disciplina está incluída no 4.º ano, 1.º semestre; contudo, devido ao sistema de créditos em vigor na Faculdade, é possibilitada a sua frequência aos alunos de qualquer um dos anos da licenciatura. É também uma disciplina opcional para os alunos de todas as outras licenciaturas leccionadas na Faculdade. Alunos da licenciatura em Biologia Celular e Molecular e do ramo de Biotecnologia da licenciatura em Química Aplicada frequentaram a disciplina, com muito sucesso.

A disciplina foi introduzida no *campus* FCT pelo Departamento de Química (DQ) no ano lectivo de 1984/1985, a convite do Prof. Doutor António Nunes dos Santos, então Professor da secção de Eng.ª Química, pelas responsáveis dos Centros de Documentação de quatro instituições, em colaboração – Eng.ª Isabel Reis do LNEC, Eng.ª Maria Odete Henriques da Quimigal, Eng.ª Manuela Azevedo da Petrogal e Eng.ª Gabriela Lopes da JNICT. No ano seguinte, a disciplina foi sub-dividida em duas: “Informação Científica e Técnica” na licenciatura em Eng.ª Química e “Documentação e In-

Figura 1 “Reacções de Nitroarenos e seus Derivados com Reagentes Organomagnesianos”, por Raquel Gomes n.º 14072.

OVERVIEW

Overview	1
1. Introduction	1
2. Interactions in catenanes.....	2
2.1 Van der Waals interactions.....	2
2.2 Hydrophobic interactions	2
2.3 Hydrogen bonding	2
2.4 Donor-acceptor interactions	3
2.5 Transition metal coordination.....	4
3. Synthetic approaches towards catenanes4	
3.1 Statistical threading approach.....	4
3.2 The Möbius strip approach.....	4
3.3 Directed synthesis of catenanes.....	5
3.4 Templated synthesis of catenanes..	6
References	13

1. INTRODUCTION

Organic synthesis has always tried to devise means of achieving the building of molecular systems as the result of the sequential formation of covalent bonds.^[1] However, this approach is rapidly drawing to an end, as the search for more advanced molecular topologies has firmly established itself amongst the chemical community. Furthermore, even the best nowadays chemists can not hope to build molecular systems analogous to those found in Nature, or develop the rapidly developing molecular devices (MDs)^[2,3], only with the current tools available for covalent bond forming.

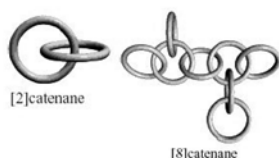


Figure 1 → Examples of the structure of catenanes. (Examples taken from ref.22)

Unfortunately, the synthetic chemist finds himself limited by the power of the synthetic tools available to him.^[4] This happens because nowadays a synthetic chemist has available a set of techniques and knowledge that he would not have a few years ago, which implies that nowadays' tools should allow the synthetic chemist to come up with newer and never before achieved molecular topologies. Most of these new and amazing topologies fit into a group of compounds known as interlocked molecules.

Interlocked molecules consist of two or more components mechanically linked together.^[5,6,7,8] One of the simplest examples of such a class of compounds are catenanes (Figure 1). Catenanes are molecules constituted by mutually interlocked rings, that can only be separated by the cleavage of at least one covalent bond^[2,9,10]. Due to this property, catenanes are seen as molecular aggregates and not supramolecular ones.^[11] Another property of these rings is that they have no covalent bond between them but a mechanical bond instead.

Examples of such structures have been found in nature (Figure 2) in molecules such as DNA^[4], but it was not until the 1960's that their synthesis in the laboratory was first reported.^[10]

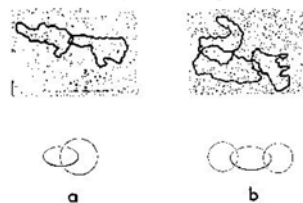


Figure 2 → Electron micrographs of gyrase-produced DNA catenanes. Both pictures were taken from ref. 4.

It is the aim of this review to present a perspective of the synthetic

mais relevantes em Segurança Química, sabem qual a estrutura de uma patente, consultaram patentes, sabem distinguir os diferentes serviços de indexação, aprenderam a utilizá-los e sabem concretamente a diferença existente ao utilizá-los numa pesquisa científica; tiveram contacto com literatura cinzenta e qual a sua relevância, pesquisaram teses e dissertações, artigos de revisão, comunicações, *full-papers*, *proceedings*; distinguem a sua organização. Tomaram contacto com o processo de publicação científica – desde a organização dos resultados até à publicação, incluindo o processo de avaliação (*referee*, editor). Aprenderam a avaliar a importância de uma publicação – factor de impacto das revistas, número de citações das publicações. Finalmente, aprenderam a organizar e a apresentar informação científica através da execução de um trabalho de revisão de um tema que escolheram. O impacto de tal aprendizagem é imediato, refletindo-se no modo como passam a elaborar e expor temas, relatórios e trabalhos das outras disciplinas.

Nos últimos 2 anos a disciplina sofreu um incremento qualitativo muito positivo devido aos recursos *online* concedidos pela Fundação para a Ciência e Tecnologia – *Web of Knowledge*, *B-on*, Portais de editores, *ISI Proceedings*, *Current Contents*, *Journal Citation Reports*, etc... com o acesso, em aula, às fontes e serviços de informação ou seja, ao conhecimento.

A disciplina tem os seus principais conteúdos na *internet*: www.dq.fct.unl.pt/cadeiras/docinf. A consulta dos trabalhos, entrada “Trabalhos TP” permite verificar a aprendizagem alcançada pelos alunos na disciplina e sua importância; as figuras 1 e 2 ilustram dois trabalhos de alunos da licenciatura em Química Aplicada. Para ilustrar a importância que a disciplina tem para os alunos, refiro uma citação de um aluno do ano lectivo 2003/2004 :

“Knowledge is of two kinds: we know ourselves, or we know where we can find”, citação de André Filipe Costa, aluno n.º 12022 em “Líquidos iónicos & as suas aplicações na reacção de Diels-Alder”.

formação” na licenciatura em Química Aplicada.

Os objectivos da disciplina são:

1. Inventariar, descrever e dar a conhecer de forma sistematizada os tipos de fontes de informação mais relevantes – em especial no âmbito da Química Orgânica, dada a natureza dos alunos.
2. Orientar os alunos na selecção e exploração das fontes e serviços de informação.

3. Iniciar os alunos na “arte” da escrita científica.

Quando iniciam a disciplina, os alunos apenas tiveram contacto com livros de texto e, em alguns casos, com 1 ou 2 artigos científicos que utilizaram para reproduzir a parte experimental. Quando terminam a disciplina os alunos sabem distinguir as diferentes fontes e serviços de informação, a sua importância e como localizar, aprenderam a pesquisar no *Beilstein*, no *Chemical Abstracts*, conhecem bem as fontes de informação