

SÍNTESE DE LIGANTES QUIRAIS BIDENTADOS A PARTIR DA CÂNFORA E SUA AVALIAÇÃO COMO INDUTORES DE QUIRALIDADE

Luciana Jacques Kray (IC), José Eduardo Damas Martins (PQ)*, Jairton Dupont (PQ)

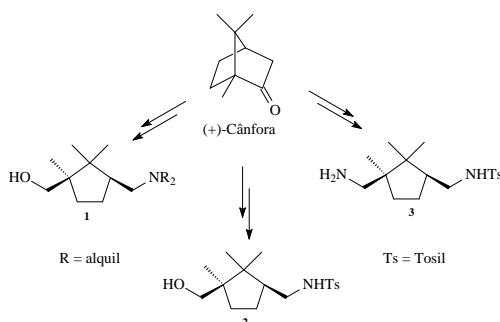
Laboratory of Molecular Catalysis (LAMOCA), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av., Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501-970,

*Porto Alegre-RS-Brasil, *jedamas@ufrgs.br

A síntese de ligantes quirais bem definidos tornou-se de extrema importância no cenário mundial. [1] A atual necessidade de compostos quirais, principalmente pelo enfoque farmacêutico, promove a busca por esses produtos com alto grau de pureza enantiomérica, uma vez que houve a conscientização que os receptores dos organismos vivos são quirais e interpretam diferentemente um par de enantiômeros. [2] Assim, a preocupação em evitar os malefícios causados por essa má interpretação e a demanda gerada pelas indústrias fizeram com que diversos pesquisadores direcionassem seus estudos nesse sentido. [3] Dessa forma, a catálise assimétrica surgiu como solução para o desenvolvimento de moléculas quirais. [4]

OBJETIVO

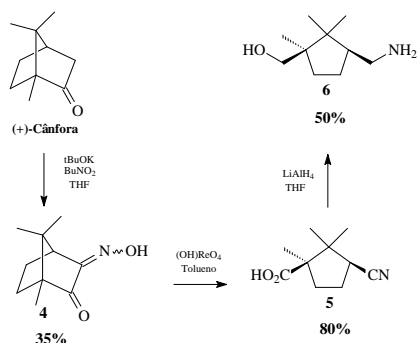
O objetivo desse trabalho consiste na síntese de ligantes bidentados quirais inéditos por meio de uma rota sintética com origem no produto natural (+)-cânfora (Esquema 1). Tem-se também como objetivo a avaliação desses ligantes em reações de indução de quiralidade, como a adição enantiosseletiva de diel zinco ao benzaldeído e a hidrogenação assimétrica por transferência de hidrogênio de cetonas aromáticas.



Esquema 1. Aminoálcoois e diaminas monossiladas derivadas da (+)-Cânfora

METODOLOGIA

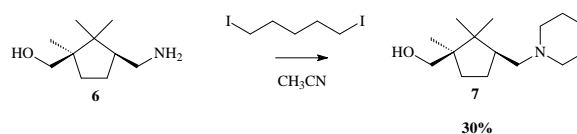
Inicialmente realizou-se a α -oximação da cânfora, originando o composto 4. Realizou-se então o procedimento de abertura do biciclo fornecendo o produto 5 com 80% de rendimento. Após, tratou-se 5 com LiAlH_4 obtendo-se desta forma o aminoálcool 6, com 50% de rendimento (Esquema 2).



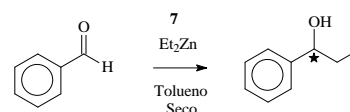
Esquema 2. Rota sintética para síntese do ligante bidentado quiral

A partir do composto 6, realizou-se a dialquilação do grupo amino com diiodopentano em acetonitrila, fornecendo o composto 7 com 30% de rendimento (Esquema 3). Esse último foi testado na reação de adição enantiosseletiva de

diel zinco ao benzaldeído, porém não apresentou seletividade, conforme o esquema 4.

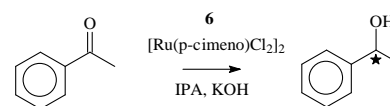


Esquema 3. Dialquilação do composto 6



Esquema 4. Adição enantiosseletiva de diel zinco ao benzaldeído utilizando 7 como caralizador quiral

O composto 6 também foi testado como catalisador na reação de hidrogenação assimétrica da acetofenona via transferência de hidrogênio, mas também não apresentou resultado positivo (Esquema 5).



Esquema 5. Hidrogenação assimétrica da acetofenona via transferência de hidrogênio

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As reações procederam com rendimentos moderados a bons, até a síntese de 5. A obtenção de 6, apesar de ocupar grande parte de nossos esforços, foi realizada com sucesso. O objetivo, no momento, concentra-se na otimização dos resultados e na síntese de 2, 3 e outros intermediários bidentados. Futuramente, espera-se realizar a síntese dos complexos de Ru(II) com esses ligantes a fim de utilizá-los como catalisador na reação de hidrogenação assimétrica de cetonas aromáticas via transferência de hidrogênio.

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- [1] (a) Martins, J. E. D.; Clarkson, G.; Wills, M. *Org. Lett.*, **2009**, vol. 11, 4, 847; (b) Ohkuma, T.; Tsutsumi, K.; Utsumi, N.; Arai, N.; Noyori, R.; Murata, K. *Org. Lett.*, **2007**, 9, 257; (c) Martins, J. E. D.; Redondo, M.; Wills, M. *Tetrahedron: Asym.* **2010**, 21, 2258; (d) Cross, D.; Houson, I.; Kawamoto, A.; Wills, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 843; (e) Caamaño, O.; Fernández, F.; Gómez, G.; Nieto, I. *Tetrahedron*, **1994**, 50, 7, 2175
- [2] (a) Noyori, R. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 15; (b) McCarthy, M.; Guiry, P. J. *Tetrahedron*. **2001**, 57, 3809; (c) Genet, J. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 908;
- [3] (a) Noyori, Ryoji. *Asymmetric catalysis in organic synthesis*. New York: John Wiley, **1994**; (b) Dieguez, M.; Pamies, O.; Ruiz, A.; Diaz, Y.; Castillon, S.; Claver, C. *Coor. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2165; (c) Genet, J. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 908;
- [4] (a) Sung, D.; Hodge, P.; Stratford, P. *Chem. Soc. Perkin Trans.* **1999**, 1, 1463; (b) McCarthy, M.; Guiry, P. J. *Tetrahedron*. **2001**, 57, 3809;
- [5] (a) Martins, J. E. D.; Wills, M. *Tetrahedron: Asym.* **2008**, 19, 1250; (b) Martins, J. E. D.; Mehlecke, C. M.; Gamba, M.; Costa, V. E. U. *Tetrahedron: Asym.* **2006**, 17, 1817.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont, ao CNPq e FAPERGS