

# Novos Organocatalisadores Heterogêneos Tiazolidina-Montmorilonita Aplicados em Reações Aldólicas Diretas Assimétricas.

Caroline G. Jacoby<sup>1</sup> (IC), Tales S. Daitx<sup>1</sup> (IC), Raoní S. Rambo<sup>\*1</sup> (PG), Raquel S. Mauler<sup>1</sup> (PQ), Paulo H. Schneider<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, CEP: 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil.  
\*ratoufrgs@ibest.com.br

Palavras Chave: organocatálise assimétrica, catálise heterogênea, montmorilonita, aldol.

## Introdução

A organocatálise é atualmente reconhecida como o "terceiro pilar" da síntese orgânica por sua eficiência e versatilidade, principalmente na síntese estereosseletiva, tendo sido desenvolvidas mais de 300 reações nesta área.<sup>1</sup> Porém, na maioria dos casos, sua aplicação em larga escala é limitada por conta da alta carga necessária, dificuldade em recuperação e reutilização.<sup>2</sup> Assim, a fim de contornar essas limitações, apresentamos neste trabalho a incorporação de organocatalisadores tiazolidina-amida (Tzl-amida), previamente sintetizados e estudados<sup>3</sup>, à argila montmorilonita (MMT) e sua posterior aplicação em reações aldólicas assimétricas.

## Resultados e Discussão

Argilas como a montmorilonita possuem uma carga negativa global e cátions, como sódio e potássio, enclausurados nos espaços interlamelares. Usualmente, estes cátions podem ser substituídos por outros, agregando assim interessantes propriedades à argila.<sup>4</sup> Deste modo, a incorporação do organocatalisador à MMT foi facilmente realizada através da troca iônica entre estes (Figura 1).

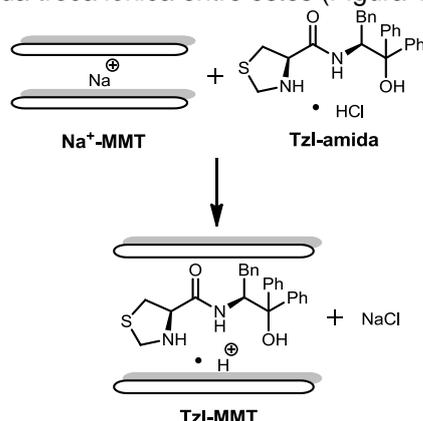
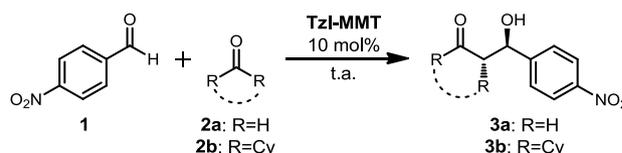


Figura 1. Síntese do catalisador heterogêneo Tzl-MMT.

O sólido obtido, após análise e caracterização por DRX, RMN e TGA, foi testado a fim de avaliar seu potencial como catalisador assimétrico. Escolhemos como reação teste a adição aldólica entre 4-nitrobenzaldeído e acetona e ciclohexanona (Tabela

1). Ao analisarmos a influência do meio reacional pudemos observar uma sensível relação entre os resultados obtidos e o solvente utilizado. A utilização de quantidades equivalentes de solução aquosa saturada de NaCl e acetona levou ao excelente ee de 96%. A utilização de sol. sat. ao invés de apenas ciclohexanona como solvente elevou o ee para 95% e *rd* para 9:1.

Tabela 1. Aplicação do catalisador Tzl-MMT em reações aldólicas assimétricas.



Reação	Cetona	Solvente	Rend (%) <sup>a</sup>	<i>rd</i> <sup>b</sup>	ee (%) <sup>c</sup>
1 <sup>d</sup>	2a	NaCl(aq. sat.) <sup>f</sup>	15	-	88
2 <sup>d</sup>	2a	NaCl(aq. sat.) <sup>g</sup>	45	-	96
3 <sup>e</sup>	2b	2b	66	2:1	77
4 <sup>e</sup>	2b	NaCl(aq. sat.) <sup>f</sup>	29	9:1	95

a) Produto isolado. b) Determinada por <sup>1</sup>H RMN. c) Determinado por HPLC usando fase estacionária quiral. d) Agitação à t.a. por 48h. e) Agitação à t.a. por 120h. f) NaCl(aq. sat.) 4:1 cetona (v/v). g) NaCl(aq. sat.) 1:1 cetona (v/v).

Cabe resaltar que os excelentes resultados prévios obtidos são superiores aos já apresentados na literatura.<sup>4</sup>

## Conclusões

Por fim, o composto híbrido Tzl-MMT foi aplicado como organocatalisador assimétrico na reação aldólica direta entre aldeídos e cetonas. Os excelentes resultados obtidos o colocam como promissor catalisador heterogêneo para reações assimétricas organocatalisadas.

## Agradecimentos

Os autores são gratos à UFRGS, CAPES, CNPq, INCT-CMN e FAPERGS pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup>(a) MacMillan, D. W. C. *Nature* **2008**, *455*, 304. (b) Dondoni, A.; Massi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4638.

<sup>2</sup>Riente, P.; Yadav, J.; Pericàs, M. A.; *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3668.

<sup>3</sup>Rambo, R. S.; Schneider, P. H. *Tetrahedron: Asym.* **2010**, *21*, 2254.

<sup>4</sup>Srivastava, V.; Vaultier, M.; *ChemCatChem* **2009**, *1*, 94.