

# Desenvolvimento de ligantes contendo o anel do tipo imidazolina para aplicações em catálise enantiosseletiva

Fernanda F. Macena<sup>1</sup>(IC) e Elisângela Vinható<sup>1</sup>(PQ)\*

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, Diadema – SP, Brasil. E-mail: evinhato@unifesp.br

Palavras Chave: imidazolina, catálise enantiosseletiva, ligantes quirais, reação nitro-aldol (Henry).

## Introdução

A primeira publicação sobre a utilização de um ligante quiral contendo o anel imidazolina ocorreu em 1989<sup>1</sup>. Desde então, apenas recentemente os ligantes imidazolínicos despertaram interesse e um número considerável de ligantes relacionados já foram aplicados com sucesso em reações estereosseletivas.<sup>2</sup> Esta classe de ligantes é considerada análoga estruturalmente aos ligantes contendo grupos oxazolina, amplamente utilizados em catálise estereosseletiva.

Impulsionados pelos resultados envolvendo as oxazolinas em catálise, decidiu-se no presente trabalho investigar a síntese e avaliação de novos ligantes quirais imidazolínicos (Figura 1) na reação nitro-aldol enantiosseletiva.

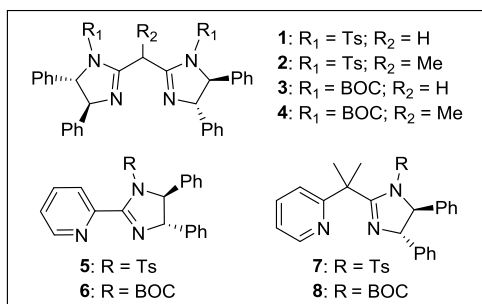


Figura 1- Heterociclos imidazolina.

## Resultados e Discussão

A primeira etapa do trabalho envolveu a síntese do ligante **1** em 56% de rend. (3 etapas) (Esquema 1). Conforme apresentado na Tabela 1, a avaliação preliminar de **1** para a reação nitro-aldol (Henry) forneceu o produto em 40% ee como melhor resultado.

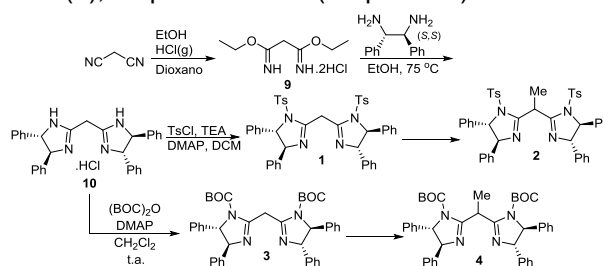
Tabela 1- Reação nitro-aldol<sup>a</sup>

Entrada	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	ee <sup>d</sup> (%)
1	EtOH	23	192	11
2	EtOH	40	48	12
3	THF	23	96 <sup>b</sup>	26
4	THF	23	87 <sup>c</sup>	40

<sup>a</sup> Conversão de 100% medida por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>b</sup> Adição de 5 mol% de DIPEA, <sup>c</sup> Adição de 20 mol% de TEA, <sup>d</sup> A configuração absoluta (S) foi determinada por comparação dos tempos de retenção HPLC descritos na literatura.

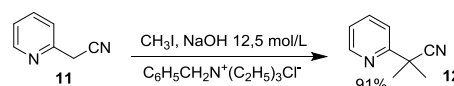
38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Buscando melhores resultados em termos de enantiosseletividade, os demais ligantes idealizados foram sintetizados. Os novos ligantes **2**, **3** e **4** foram sintetizados de forma similar ao ligante **1**, em rendimentos globais de 55% (**2**), 47% (**3**) e 45% (**5**), respectivamente (Esquema 1).



Esquema 1.

O ligante **5** já foi descrito e aplicado com sucesso em algumas reações orgânicas, no entanto, até o momento não foi descrita na catálise de reações nitro-aldol. Sua síntese foi realizada conforme descrito na literatura<sup>3</sup>. O ligante **6** foi obtido de maneira análoga ao **5** em 83% de rendimento global. A primeira etapa da síntese dos ligantes **7** e **8** já foi realizada e o intermediário **12** foi obtido em 91% de rendimento (Esquema 2). Na sequência do trabalho a síntese de **7** e **8** será finalizada e as variáveis envolvendo a aplicação de **1-8** na reação nitro-aldol enantiosseletiva serão estudadas.



Esquema 2.

## Conclusões

Os resultados obtidos até o momento demonstraram que o novo ligante **1** apresenta potencial para catalisar a reação de Henry. A síntese dos oito ligantes idealizados está sendo finalizada. As variáveis na reação de Henry serão avaliadas visando obter produtos combinando elevada enantiosseletividade e bons rendimentos.

## Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq-PIBIC (F.F.M).

<sup>1</sup> Botteghi, C.; Schionato, A.; Chelucci, G.; Brunner, H.; Kürzinger, A.; Obermann, U. J. *Organomet. Chem.* **1989**, 3770, 17-31.

<sup>2</sup> (a) Liu, H.; Du, D.; *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 489-519. (b) Liu, H.; Du, D. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1113-1118.

<sup>3</sup> (a) Fujioka, H.; Murai, K.; Ohba, Y.; Hiramoto, A.; Kita, Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2197. (b) Bastero, A.; Claver, C.; Ruiz, A.; Castillón, S.; Daura, E.; Bo, C.; Zangrando, E. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3747.