

Emprego de duplas *gem*-dissubstituídas conjugadas em reações de ciclização oxidativa de Mukaiyama catalisadas por Co(II).

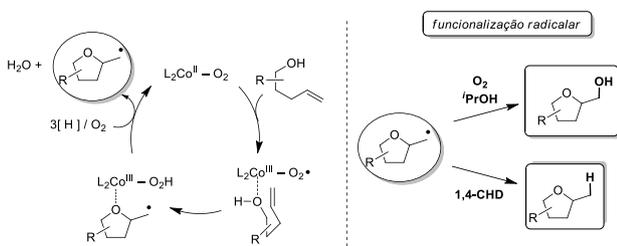
Beatriz A. D. Bispo (IC), Tânia M. F. Alves (PG), Fabiana L. Pedrosa (IC), Mateus O. Costa (IC), Marco Antonio B. Ferreira* (PQ)

Universidade Federal de São Carlos – CCET – Departamento de Química. Rod. Washington Luis, km 235 - São Carlos - SP - BR - CEP:13565-905. marcoantbf@gmail.com

Palavras Chave: ciclização oxidativa, catálise, cobalto.

Introdução

Complexos de Co(II) na presença de O₂ podem catalisar a formação de unidades tetraidrofurano (THF) via reações de ciclização de álcoois bis-homoalílicos.¹ Empregando diferentes condições reacionais, distintas funcionalizações são promovidas sendo proposto um ciclo catalítico similar envolvendo a regeneração do catalisador.²



Neste trabalho, investigou-se, pela primeira vez, o uso de duplas *gem*-dissubstituídas conjugadas.

Resultados e Discussão

Empregou-se neste estudo os catalisadores **2** e **3** (Figura 1).

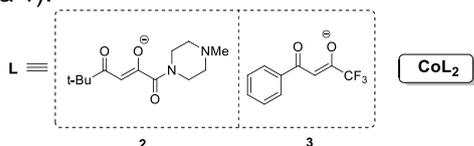


Figura 1. Catalisadores utilizados no estudo.

Na presença de *i*PrOH como agente redutor (responsável pela regeneração do catalisador) e o catalisador **2**, espera-se a formação de **4** (Tabela 1), comumente obtido a partir de duplas *gem*-dissubstituídas não conjugadas.¹ Contudo, este produto não foi detectado para nenhuma das olefinas utilizadas (**1a-d**). Tivemos a obtenção dos produtos **5-7** e recuperação parcial dos materiais de partida (Tabela 1). Ademais, a mudança da natureza eletrônica dos grupos conjugados à olefina não afetou significativamente a natureza e o rendimento dos produtos obtidos. Estudos preliminares utilizando 1,4-cicloexadieno (1,4-CHD) como agente redutor conduziu ao produto THF **8** esperado e conversão completa dos materiais de partida **1a** e **1b** (Figura 2). Nestas condições, tivemos aumento na reatividade, mas um baixo rendimento.

Tabela 1. Reações de ciclização utilizando *i*PrOH.

R	Cat	Produto (rendimento)			
1	2	1a (13%)	5a (22%)	7a (23%)	
2*	2	1a (11%)	5a (21%)	7a (25%)	
3	3	não reagiu			
4	2	1b (21%)	5b (30%)	7b (12%)	
5	2	1c (15%)	5c (25%)	6c (7%)	7c (12%)
6	2	1d (30%)	5d (17%)	-	

* Uso de MS 4A como aditivo.

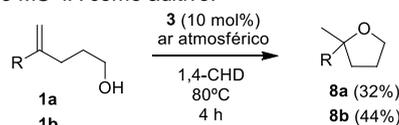


Figura 2. Reações de ciclização utilizando 1,4-CHD.

Conclusões

Observou-se a alteração do curso reacional das reações promovidas por Co(II) e *i*PrOH pela conjugação da dupla ligação. A obtenção dos produtos **5-7** possivelmente origina-se de reações radiculares secundárias. Além disso, o uso de 1,4-CHD promoveu a formação do produto esperado **8**, suprimindo a formação dos produtos **5-7**. Estudos posteriores buscando racionalizar as diferenças mecânicas relacionado ao uso dos redutores *i*PrOH e 1,4-CHD encontram-se em andamento.

Agradecimentos

FAPESP (2013/02311-3), CAPES, CNPq.

¹ Pérez, B. M.; Schuch, D.; Hartung, J. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3532.

² Schuch, D.; Fries, P.; Dönges, M.; Pérez, B. M.; Hartung, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12918.