

Obtenção de ferrocenilálcoois quirais através de reduções enantiosseletivas de ferrocenilcetonas por transferência de hidrogênio.

Cleber Vinicius Ursini^{1*} (PQ), Fabrizio Mazzeo² (IC), José Augusto Rosário Rodrigues² (PQ).

¹Faculdade de Química, CEATEC, PUC-Campinas, Rod. Dom Pedro I, km 136, Parque das Universidades, CEP 13086-900, Campinas-SP, clebervu@yahoo.com.br; ²Instituto de Química, UNICAMP, Cidade Universitária "Zeferino Vaz", CEP 13084-971, Campinas-SP, jauugusto@iqm.unicamp.br.

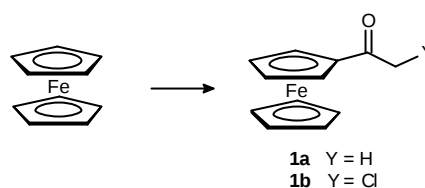
Palavras Chave: ferrocenil, transferência de hidrogênio, redução enantiosseletiva.

Introdução

Derivados do ferroceno são explorados em diversas áreas, desde materiais até a química bio-organometálica. Uma de suas aplicações mais promissoras está no desenvolvimento de ligantes quirais para uso em catálise.¹ A síntese desses ligantes geralmente se inicia através de ferrocenilálcoois com alta pureza ótica.¹ O método mais eficiente empregado para a obtenção desses álcoois é a redução de ferrocenilcetonas com borano na presença de oxazaborolidinas quirais como catalisadores (10 a 30 mol%).² Visando uma metodologia alternativa para a obtenção de ferrocenilálcoois com altos excessos enantioméricos (ee), realizamos reduções de ferrocenilcetonas por transferência de hidrogênio assimétrica (THA) catalisadas por complexos de rutênio(II)-benzeno contendo ligantes bidentados como auxiliares quirais.³

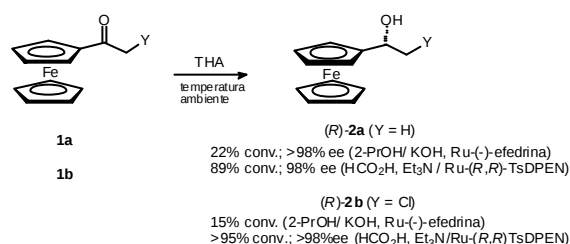
Resultados e Discussão

As ferrocenilcetonas **1a** e **1b** foram preparadas a partir do ferroceno através de acilações utilizando anidrido acético e ácido fosfórico (**1a**) ou cloreto de α -cloroacetila e $AlCl_3$ (**1b**), respectivamente (Esquema 1). As cetonas **1a** e **1b** foram submetidas à THA utilizando 2-PrOH ou ác. fórmico/ Et_3N como doadores de hidrogênio. Para as reações utilizando 2-PrOH, foi empregado o sistema catalítico proveniente de $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$, (-)-efedrina e KOH. As reações com $HCOOH/Et_3N$, utilizaram o sistema catalítico proveniente de $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$, (R,R)-TsDPEN e Et_3N . Ambos os sistemas geraram os ferrocenilálcoois (R)-**2a** e (R)-**2b** com ótimos ees ($\geq 98\%$ ee). Em relação ao sistema com 2-PrOH, as conversões foram insatisfatórias (próximas de 10-20%), porém boas conversão e rendimentos foram conseguidos com o azeótropo $HCOOH/Et_3N$: conversões acima de 89%, com rendimentos de produtos isolados próximos de 70% (Esquema 2). As melhores conversões observadas para as reduções com $HCOOH$ se devem provavelmente a formação e liberação de CO_2 como um dos produtos, não permitindo a reação reversa.³



condições: Y = H: anidrido acético, H_3PO_4 , 100°C, 10 min
Y = Cl: $CH_2ClCOCl$, $AlCl_3$, éter etílico.

Esquema 1



Esquema 2

Conclusões

A transferência de hidrogênio utilizando ácido fórmico como doador de hidrogênio é uma alternativa simples e eficiente para a síntese assimétrica de (R)-1-ferroceniletanol, (R)-**2a**, e (R)-2-cloro-1-ferroceniletanol, (R)-**2b**, com bons rendimentos e altas purezas óticas.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro. Também agradecemos ao Prof. Dr. Gilson H. M. Dias pelo uso de equipamentos e instalações.

¹ Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*; VCH: Weinheim, 1995.

² Wright, J.; Frambes, L.; Reeves, P. J. *Organomet. Chem.* **1994**, 476, 215-217.

³ (a) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102.
(b) Noyori, R.; Yamakawa, M.; Hashiguchi, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931-7944.