

Aplicação de um novo complexo de lantanídeo quiral na adição enantioselectiva de TMSCN a aldeídos

Juliana A. Vale* (PG), W.M.Faustino(PG), P. H. Menezes (PQ), J. V. Comasseto(PQ) e G. F.de Sá

julianadqf@yahoo.com.br

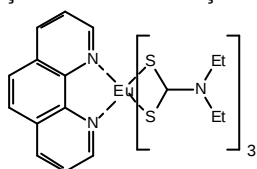
Departamento de Química Fundamental –UFPE Recife - PE 50740-540.

Palavras Chave: lantanídeo, cianodrina, catálise assimétrica

Introdução

Complexos quirais de íons lantanídeos vem sendo amplamente aplicados em reações de adição enantioselectiva¹. Usualmente, estes complexos são preparados a partir dos ligantes quirais apropriados com haletos, alcóxidos, cianetos e triflatos de íons lantanídeos.

Neste trabalho, é descrita uma nova metodologia para a preparação de um catalisador quiral a partir do complexo de Eu(III) com ditiocarbamato (**1**) e a sua posterior aplicação na cianossilação de aldeídos.



1

Figura 1: Complexo dietilditiocarbamato de európio

Resultados e Discussão

A reação do complexo **1** com L-fenilalanina N-tosilada em CH₃CN, levou à formação de um novo complexo luminescente. O uso do complexo **1** apresenta importantes vantagens em relação a outros sistemas:

- É estável, anidro e de fácil manipulação;
- O ligante ditiocarbamato pode ser facilmente substituído por ligantes oxigenados e/ou nitrogenados e,
- Torna-se luminescente e incolor quando substituído por vários tipos de ligantes, pois o mesmo atua como supressor da luminescência do íon Eu(III).

Em uma primeira investigação, usando o catalisador quiral oriundo da reação entre **1** e L-fenilalanina N-tosilada (AA), o benzaldeído foi convertido na cianodrina correspondente, via reação com TMSCN (Figura 2).

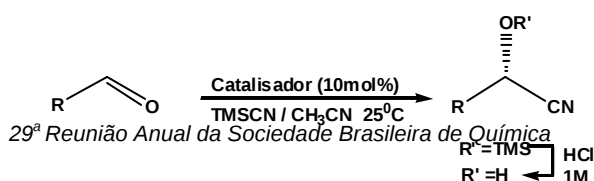


Figura 2: Adição de TMSCN a aldeídos

A proporção **1**:AA e a influência do solvente na reação de cianossilação de benzaldeído foram estudadas. Os resultados estão mostrados na tabela 1.

Tabela 1 Efeito da proporção 1:AA e do solvente na adição de TMSCN a benzaldeído catalisado pelo complexo quiral

	AA:1	Solvente	Rend(%)	Ee(%)
1	1:1	CH ₃ CN	70	46
2	2:1	CH ₃ CN	72	80
3	3:1	CH ₃ CN	85	85
4	3:1	CH ₂ Cl ₂	86	74
5	3:1	THF	80	72,5
6	3:1	PhCH ₃	79	64,5

Condições: 10mol% catalisador; 3 horas de reação e os ee's determinados através da transformação no ésteres de Mosher correspondentes seguido de RMN ¹⁹F.

Elevados excessos enantioméricos (ee) de cianodrinhas foram obtidos quando a proporção **1**:AA foi 1:3 em CH₃CN (item 3, tabela 1). Estas condições foram aplicadas na reação com outros aldeídos. Os resultados estão mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Adição de TMSCN a diversos aldeídos catalisado pelo complexo quiral.

	R	Tempo (h)	Rend(%)	Ee(%) (Config)
1	C ₆ H ₅	3.0	85	85 (S)
2	Naftil	3.0	87	85 (S)
3	2-furil	2.5	90	99 (S)
4	4-NO ₂ -C ₆ H ₅	2.0	93	99 (S)
5	2-NO ₂ -C ₆ H ₅	2.0	90	99 (S)
6	4-EtO-C ₆ H ₅	3.5	89	89 (S)
7	4-Br-C ₆ H ₅	12	45	30 (S)
8	n-C ₆ H ₁₃	5	60	23 (S)

Conclusões

Um novo complexo quiral de Eu(III) foi aplicado eficientemente como catalisador na reação de adição enantioselectiva de TMSCN a aldeídos. A aplicação de outros ligantes quirais e de outros íons lantanídeos estão em desenvolvimento em nosso laboratório.

Agradecimentos

CNPq, FACEPE, IMMC-CNPq.

