

Hidrogenação Assimétrica de Carbonilas Próquirais utilizando Complexo de Ródio(I) e 4,5-pineno-2,2'-bipiridilpiridina

Hélio Rubens Simoni (IC), Andréa Santos Liu (PG), Milton Beltrame Júnior (PQ), Liu Yao Cho (PQ)*

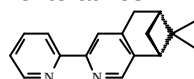
Grupo de Química Orgânica, IP&D - UNIVAP, Av. Shishima Hifumi 2911, São José dos Campos- SP,

*e-mail : liu@univap.br

Palavras Chave: catálise assimétrica, complexo de ródio(I), 2,2'-bipiridilpiridina

Introdução

Alguns trabalhos têm apresentado vários complexos de Ródio(I) como catalisadores na hidrogenação de substratos orgânicos insaturados (olefinas e cetonas). Estes complexos, juntamente com ligantes quirais, são interessantes por promoverem a indução assimétrica. Neste trabalho, o complexo cloro (cicloocta-1,5-dieno) de ródio(I) e o ligante quiral 4,5-pineno-2,2'-bipiridilpiridina (abaixo) foram utilizados na hidrogenação assimétrica de diferentes cetonas próquirais para a obtenção de álcoois opticamente ativos.

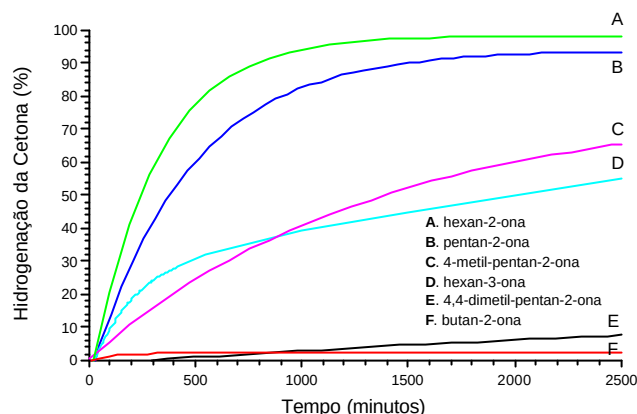


Ligante quiral

Resultados e Discussão

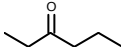
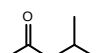
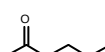
As reações foram realizadas adicionando 40mL de propan-2-ol a um balão contendo $8,0 \times 10^{-3}$ mmols do dímero cloro(cicloocta-1,5-dieno) de ródio(I), $[\text{Rh}(\text{Oct})\text{Cl}]_2$, e $3,2 \times 10^{-2}$ mmols do 4,5-pineno-2,2'-bipiridilpiridina. A solução foi deaerada com fluxo de argônio por 30 minutos e aquecida até 60°C. Foram adicionados lentamente 8,0 mmols da cetona próquiral: A) hexan-2-ona, B) pentan-2-ona, C) 4-metil-pentan-2-ona, D) hexan-2-ona, E) 4,4-dimetil-pentan-2-ona, F) butan-2-ona. Acrescentou-se $9,6 \times 10^{-2}$ mmols de KOH e o progresso da reação foi acompanhado por c.g.l (coluna quiral CycloDex-B). Estas reações foram feitas em duplicatas.

Traçaram-se curvas exponenciais para os pontos obtidos do cromatógrafo conforme a figura: hidrogenação da Cetona (%) vs. Tempo (minutos).



Os resultados podem ser observados na tabela. Os excessos enantioméricos (ee) dos álcoois provenientes da redução de (B) e (F) foram comparados aos padrões disponíveis no mercado e tiveram suas configurações absolutas determinadas como 14,3% (ee) S e 12,3% (ee) R, respectivamente. Não foram encontrados padrões para os demais.

Este estudo mostrou que a presença de grupos volumosos nos dois lados da carbonila aumenta o rendimento do álcool dicamente ativo, no caso da hexan-3-ol 98,1% de ee. Mas, mantendo-se um grupo metil e aumentando de tamanho o outro lado da carbonila, parece não afetar muito no rendimento óptico. Os resultados mostraram valores entre 9,5% e 16,2% de ee

Cetona próquiral	Rendimento da hidrogenação	Excesso enantiomérico (ee)
 (A)	97,6%	98,1%
 (B)	93,9%	14,3% S
 (C)	77,4%	9,5%
 (D)	98,2%	16,2%
 (E)	22,8%	11,5%
 (F)	2,4%	12,3% R

As cetonas (E) e (F) apresentaram baixo rendimento em relação aos demais. Supõe-se que a

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

4,4-dimetil-pentan-2-ona, por ser muito volumoso tem dificuldades para se aproximar do complexo ativado hidreto de Ródio pentacoordenado e no caso da butan-2-ona, pode sofrer competição com o solvente propan-2-ol diminuindo a velocidade de reação.

Conclusões

Grupos volumosos ligados a carbonila podem afetar na indução assimétrica deste sistema catalítico. O rendimento ótico poderá ser melhorado com a utilização de grupos maiores em relação ao metil.

Agradecimentos

FAPESP

¹Blaser, H.U., *Tetrahedron.: Asymmetry* **1991**, 6, 843.

²Moutet, J.C.; Cho, L.Y.; Toia, C.D.; Menage, S.; Riesgo, E.C.; Thummel, R.P., *New J. Chem.*, **1999**, 23, 939.