

Síntese de novos ligantes quirais derivados de carboidratos para aplicação em reações substituição alílicas

Mariana F. do C. Cardoso ¹ (IC), Sabrina B. Ferreira ² (PG), Vitor F. Ferreira ¹ (PQ)

ceguito@vm.uff.br

¹ -Universidade Federal Fluminense, Inst. de Química, Dept. de Química Orgânica, Campus do Valonguinho, 24020-150, Niterói, RJ; ² -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Inst. de Química, LABRMN, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ

Palavras Chave: carboidratos, ligantes, substituição assimétrica

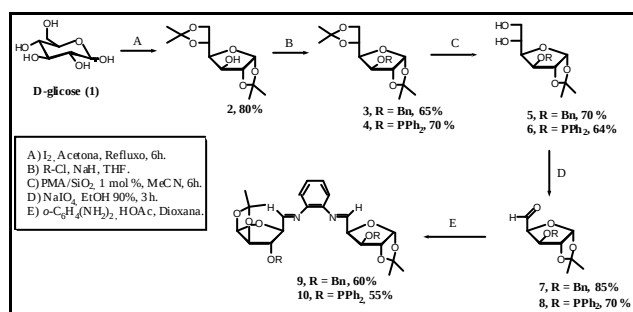
Introdução

A reação de substituição alílica catalisada por complexos de metais de transição, como os de paládio, é reconhecida como sendo uma das reações mais úteis para a formação de ligações C-C devido a sua vasta aplicabilidade e facilidade de manipulação. Esta reação foi descoberta por Tsuji em 1965¹ e posteriormente outros grupos de pesquisas desenvolveram um processo catalítico em que acetatos e halogenetos alílicos reagem com nucleófilos sob catálise de complexos de Pd⁰, onde o Pd(PPh₃)₄ é o catalisador mais popular.

Um número restrito de ligantes quirais baseados em carboidratos tem sido estudado em reações de substituição alílica assimétrica catalisada por paládio².

Resultados e Discussão

O esquema geral para obtenção dos ligantes **9** e **10** seguirá de uma forma geral a rota abaixo, a partir da D-glicose **1** que será transformada em 4 etapas nos seus derivados considerados chaves **7** e **8** para a preparação dos ligantes quirais **9** e **10**.

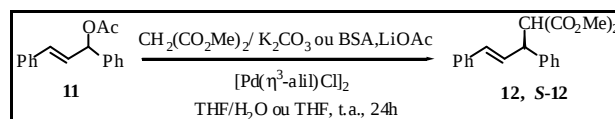


Esquema 1: Rota sintética para preparação de **9** e **10**

As sínteses dos ligantes quirais substituídos com benzil e diafenilfosfina foram realizadas a partir da D-glicose **1**. A etapa inicial envolveu a transformação de **1** em seu diacetônio **2** com 80% de rendimento. A seguinte consistiu em substituir a hidroxila de C-3 por um radical benzila (ou difenilfosfina) no derivado **2**

com brometo de benzila e NaH obtendo-se os derivados **3** e **4** com

65% e 70% de rendimento, respectivamente. Tendo-se em mãos **3** e **4**, procedeu-se a remoção seletiva do grupo isopropilideno que protege as hidroxilas dos carbonos C5 e C6 usando ácido fosfomolibdico adsorvido em gel de sílica, obtendo-se **5** e **6** com 70 e 64% de rendimentos. Então, fez-se a clivagem oxidativa da ligação C5-C6 usando NaIO₄ em EtOH 90% (V/V), gerando **7** e **8** com 85 e 70% de rendimentos. Para a obtenção dos produtos finais foram realizadas as reações entre os aldeídos e a o-fenilenodiamina obtendo-se **9** e **10** em 60 e 55% de rendimentos. Os rendimentos totais das sínteses dos ligantes quirais **9** e **10** foram de 72 e 68%, respectivamente. Para avaliação da eficiência dos novos ligantes quirais **9** e **10** está sendo implementada a reação de alquilação alílica do acetato alílico **11** com o ânion do malonato de metila catalisada por Pd⁰ para a síntese de **12** (Esquema 2)³.



Esquema 2: Substituição alílica catalisada por **9** ou **10**

Conclusões

Os resultados obtidos nas sínteses dos ligantes quirais, até o momento, são satisfatórios, estando dentro de nosso planejamento, o que nos deixa otimistas quanto aos resultados que serão obtidos nas reações de alquilação alílica.

Agradecimentos

CNPQ, FAPERJ, CAPES e UFF

- (a) Tsuji, J. J. *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 197. (b) Tsuji, J. J. *Organomet. Chem.* **1986**, 300, 281. (c) Tsuji, J.; Takashashi, H.; Morikawa, M. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 4387.

2. Diéguez, M.; Pàmies, O.; Claver, C. J. *Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2257.
3. Konovetz, A.; Glegola, K.; Penciu, A.; Framery, E.; Jubault, P.; Goux-Henry, C.; Pietrusiewicz, K. M.; Quirion, J.-C. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2005**, 16, 3183.