

Síntese de aminoálcoois quirais para aplicação em catálise assimétrica

Antonio L. Braga (PQ)*, Eduardo E. Alberto (PG), Marcelo de Godoi (PG), Vanessa do Nascimento (IC)

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil.

* e-mail: albraga@quimica.ufsm.br

Palavras Chave: Aminoálcool, quiralidade, catálise.

Introdução

A preparação de novos e eficientes ligantes enantiomericamente puros, capazes de conferir um meio quiral a metais para catálise assimétrica é, atualmente, um dos maiores desafios da química orgânica sintética¹. Entre as reações assimétricas mais importantes destacam-se as mostradas abaixo, Figura 1, onde a partir de substâncias aquirais são obtidos compostos opticamente ativos utilizando-se ligantes ou catalisadores quirais.

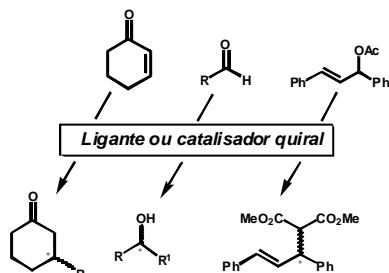
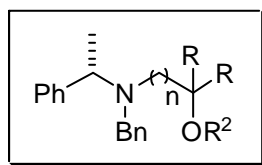


Figura 1: Reações assimétricas.

Resultados e Discussão

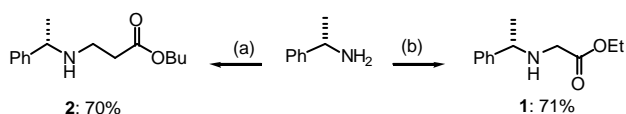
Neste trabalho foram sintetizados em poucos passos reacionais aminoálcoois quirais **1a-c** e **2a-c**. Estes compostos serão utilizados como catalisadores em reações enantiosseletivas envolvendo metais, tais como substituição alílica catalisada por paládio,³ e adição de dietilzinc a aldeídos.⁴



- 1a:** n = 1; R = H; R² = H
- 1b:** n = 1; R = Ph; R² = H
- 1c:** n = 1; R = H; R² = PPh₂
- 2a:** n = 2; R = H; R² = H
- 2b:** n = 2; R = Ph; R² = H
- 2c:** n = 2; R = H; R² = PPh₂

Figura 2: Aminoálcoois quirais sintetizados.

A primeira etapa na obtenção dos ligantes **1a-c** e **2a-c** foi realizada mediante a monoalquilação da S – alfa – metil benzilamina,² conforme Esquema 1.

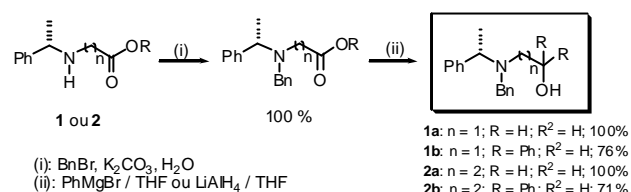


(a): B(OH)₃, acrilato de butila, H₂O.

(b): Cs₂CO₃, bromoacetato de etila, THF.

Esquema 1: Síntese dos intermediários 1 e 2.

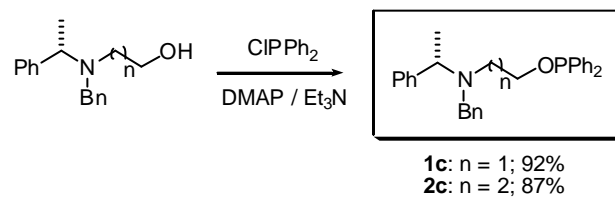
A partir dos compostos **1** e **2**, realizou-se a síntese de diferentes ligantes, mostrados no Esquema 2.



- 1a:** n = 1; R = H; R² = H; 100%
- 1b:** n = 1; R = Ph; R² = H; 76%
- 2a:** n = 2; R = H; R² = H; 100%
- 2b:** n = 2; R = Ph; R² = H; 71%

Esquema 2. Síntese dos ligantes 1a-b e 2a-b.

Posteriormente ainda foram sintetizados derivados dos aminoálcoois contendo fósforo, através da reação entre os ligantes **1a** ou **2a**, previamente preparados, com ClPPh₂ (Esquema 3)



- 1c:** n = 1; 92%
- 2c:** n = 2; 87%

Esquema 3 Síntese dos derivados de fósforo 1c e 2c.

Conclusões

A característica modular dos compostos sintetizados permitiu a obtenção de uma série de ligantes quirais. Esta propriedade intrínseca desses ligantes nos permitirá uma avaliação profunda dos mesmos, quando aplicados como catalisadores em reações assimétricas. A partir dos resultados obtidos será possível analisar a influência das modificações propostas para cada estrutura e propor mudanças estruturais a fim de encontrar um ligante com desempenho superior.

Agradecimentos

CNPq, FAPERGS e CAPES.

¹Trost, B. M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5813.

²(a) Chaudhuri, M. K.; Hussain, S.; Kantam, M. L.; Neelime, B. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8329. (b) Jung, K. W.; Schmidt, S. E.; Nagle, A. S.; Salvatore, R. N. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1893.

³ Braga, A. L.; Vargas, F.; Sehnem, J. A.; Wessjhoann, L. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *21*, 4993.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

⁴ Braga, A. L.; Alves, E. F.; Silveira, C. C.; Zeni, G.; Appelt, H. R.; Wessjohann, L. A. *Synthesis* **2005**, 588.