

Investigação da Indução Assimétrica em Reações Aldólicas empregando Enolatos de Boro de Metilcetonas Quirais.

Sávio Moita Pinheiro¹ (PG), Andrea Maria Aguilar² (PQ), Luiz Carlos Dias¹ (PQ)*
ldias@iqm.unicamp.br

1. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, C.P. 6154, CEP 13084-971, Campinas-SP

2. Departamento de Ciências Exatas e da Terra, UNIFESP, Campus Diadema - SP

Palavras Chave: Reação Aldólica, Metilcetona Quiral, Indução Assimétrica.

Introdução

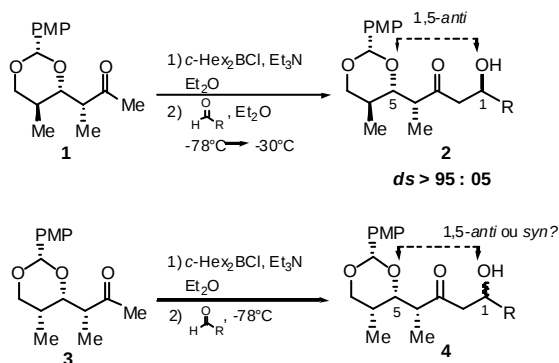
A reação aldólica é uma metodologia importante para a formação da ligação C–C com alto controle da estereoquímica dos centros estereogênicos criados. Vários exemplos descritos na literatura aplicam esta reação na síntese de fragmentos com alta complexidade estrutural.¹

Trabalhos anteriores desenvolvidos por nosso grupo de pesquisas mostraram que excelentes níveis de diastereosseletividade foram obtidos na reação entre o enolato de boro da metilcetona **1** e aldeídos quirais e aquirais (Esquema 1).²⁻⁴

Considerando estes resultados, decidimos preparar a metilcetona **3** investigar a influência do centro estereogênico na posição ? (gama) na indução assimétrica promovida pelo enolato de boro correspondente (Esquema 1).

Resultados e Discussão

A reação aldólica entre o enolato de boro da metilcetona **3** e aldeídos aquirais mostrou níveis de diastereosseletividades que variaram entre moderados a excelentes (Tabela 1).



Esquema 1

A partir dos dados da tabela 1, observa-se claramente a influência do estereocentro-? do enolato de boro da metilcetona **3** sobre a diastereosseletividade da reação. A inversão do centro supracitado reduziu consideravelmente o nível da diastereosseletividade nos adutos de aldol gerados quando se compara as cetona **1** e **3**.

A determinação da estereoquímica dos produtos de aldol encontra-se em andamento. Entretanto,

baseando-se em propostas para o estado de transição a partir de cálculos teóricos, é esperada a formação do aduto de aldol com estereoquímica 1,5-anti.⁵

Tabela 1. Comparação entre os resultados obtidos para a metilcetona **3** e a literatura

R	Metilcetona 1		Metilcetona 3	
	Rend. (%)	Ds	Rend. (%)	Ds
^t Pr	77	> 95:5	94	84:16
Me	89	> 95:5	65	89:11
Et	-	-	51	88:12
CH ₂ CH ₂ Ph	-	-	94	90:10
CH=CH ₂	-	-	72	86:14
C(Me)=CH ₂	75	> 95:5	89	78:22
Ph	77	> 95:5	69	72:28
<i>p</i> -Ph-OMe	-	-	70	86:14
<i>p</i> -Ph-F	-	-	59	86:14
<i>p</i> -Ph-NO ₂	-	-	55	>95:5
<i>m</i> -C ₆ H ₄ OBn	82	> 95:5	-	-

Conclusões

Bons níveis de seletividade foram obtidos na reação aldólica do enolato de boro gerado a partir da metilcetona **3** e aldeídos aquirais. Os resultados obtidos evidenciam uma necessidade de avaliar o nível de indução assimétrica promovido por uma metilcetona similar contendo apenas os estereocentros-α e -β com relação syn.

Agradecimentos

Fapesp, CNPq e CAPES

1 Dias, L.C.; Aguilar, A. M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 451.

2 Dias, L.C.; Baú, R. Z.; de Sousa, M.A.; Zukerman-Schpector, J. *Org. Lett.* **2002** 4, 4325.

3 Dias, L.C.; Aguilar, A.M.; Salles Jr, A.G.; Steil, L.J.; Roush, W.R. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10461.

4 Dias, L.C.; Aguilar, A.M. *Org. Lett.* **2006**, 8, 4629.

