

Síntese e Aplicação de Novos Organocatalisadores em Reações de Epoxidação de Aldeídos α,β -Insaturados em Meio Aquoso

Anna Maria Deobald^{a*} (PG), Arlene Gonçalves Corrêa^a (PQ), Márcio Weber Paixão^a (PQ)

^a Laboratório de Síntese de Produtos Naturais "Prof. Dr. José Tércio B. Ferreira", Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

* annamaria.de@gmail.com

Palavras Chave: organocatálise, epoxidação, síntese assimétrica, aldeídos, meio aquoso.

Introdução

A síntese enantiosseletiva de compostos orgânicos quirais é um importante campo de estudo para químicos sintéticos.¹ A organocatálise é uma ferramenta importante na síntese de blocos estruturais sob condições que obedecem aos princípios da Química Verde. No presente trabalho, destacamos a síntese de novos organocatalisadores derivados da prolina (aminoácido natural) e sua aplicação na síntese enantiosseletiva de epoxialdeídos. Estes compostos são amplamente empregados como intermediários na síntese de produtos naturais biologicamente ativos (Figura 1).²

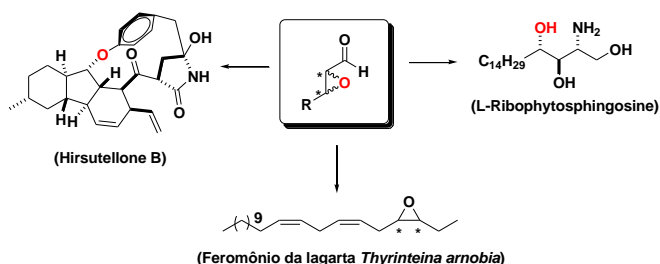
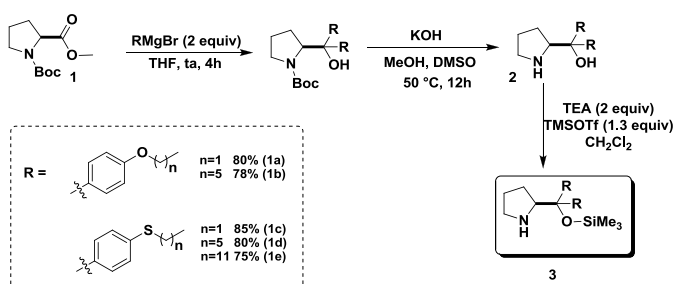


Figura 1. Aplicações dos epoxialdeídos como blocos sintéticos.

Resultados e Discussão

Os catalisadores foram preparados conforme a rota sintética exibida no Esquema 2.



Esquema 2. Rota sintética utilizada para síntese dos novos organocatalisadores.

O *N*-Boc éster **1** foi reduzido aos aminoálcoois correspondentes por reação com reagentes de Grignard (gerados a partir dos respectivos haletos sintetizados) levando aos β -aminoálcoois **2**. O grupo 34^{a} Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

de proteção Boc foi removido e os compostos foram tratados com TMSOTf à temperatura ambiente gerando os catalisadores com rendimentos globais que variaram de 75 a 85%.

Testes iniciais destes catalisadores na reação de epoxidação do *trans*-cinamaldeído foram realizados. Com exceção do catalisador **1a**, os demais renderam o epoxialdeído em rendimentos bons e excessos enantioméricos (ee) elevados. (Figura 4). O catalisador **1d** destacou-se dos demais levando a formação do produto com ee de 98%. Cabe ressaltar que os ee descritos são para o diastereoisômero obtido em maior quantidade (representado na figura 4) e os rendimentos para a mistura dos estereoisômeros.

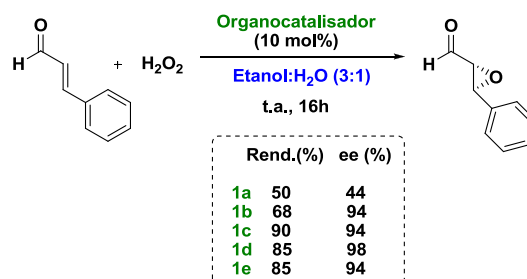


Figura 4. Reação de epoxidação do *trans*-cinamaldeído.

Conclusões

Os novos organocatalisadores foram obtidos por meio de uma rota sintética simples e eficientemente aplicados na síntese enantiosseletiva de epoxialdeídos. Nossos esforços agora estão concentrados na determinação das condições reacionais ótimas, para posteriormente aplicá-las a diferentes aldeídos α,β -insaturados.

Agradecimentos

FAPESP (09/07281-0 e 10/07664-3), CNPq.

¹ Noyori, R.; Kitamura, M. *Modern Synthetic Methods*, Springer, Berlin, p. 115.

² (a) Jiang, H.; Elsner, P.; Jensen, K. L.; Falcicchio, A.; Marcos, V.; Jørgensen, K. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6741. (b) Nicolaou, K. C.; Sarlah, D.; Wu, T. R.; Zhan, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6878. (c) Du, Y.; Zheng, J.; Wang, Z.; Jiang, L.; Ruan, Y.; Huang, P. *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 4619.