

Dessimetração Altamente Estereosseletiva de Derivados de dba catalisada por Ácido de Brønsted.

Eloah P. Ávila* (PG), Vanessa P. Gonçalves (IC), Rodrigo M. da Silva Justo (IC) e Giovanni W. Amarante (PQ).

e-mail: elo.avila@yahoo.com.br

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, São Pedro, Juiz de Fora – MG, CEP: 36036-900.

Palavras Chave: Dessimetração, Adição de Michael, Organocatálise, Ácido de Brønsted.

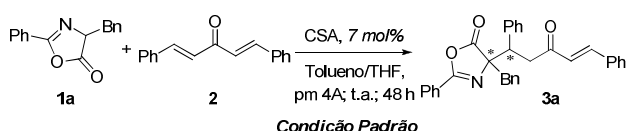
Introdução

A reação de adição de Michael consiste em uma poderosa ferramenta sintética no que diz respeito à formação de uma nova ligação σ C-C. Vários grupos de pesquisas têm dedicado esforços no desenvolvimento dessa reação de forma estereosseletiva. Em 2010, Peters e *col.* descreveram uma reação de adição Michael assimétrica entre derivados de chalconas e azalactonas, catalisada por um paladaciclo.¹ Sendo assim, apresentamos a aplicação de um ácido de Brønsted na dessimetração diastereosseletiva de derivados de dibenzilideno acetona (dba).

Resultados e Discussão

Nossos estudos iniciaram na preparação dos esqueletos azalactônicos² (**1a-c**) e do derivado de dba (**2a**), utilizando protocolos da literatura.

Tabela 1. Otimização das condições de reação e impacto na diastereosseletividade para a Adição de Michael Estereosseletiva.



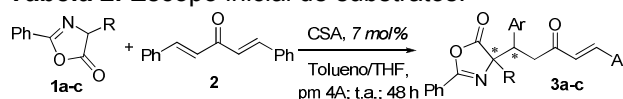
Entrada	Modificação da condição padrão	rd [†]	Conversão (%) [‡]
1	Sem alteração	> 20:1	> 95
2	5 mol% de CSA	nd	~ 60
3	7 mol% de PTSA	nd	~ 60
4	Sem adição de pm 4A	> 20:1	~ 75

[†] Razão diastereoisomérica (rd) e conversão foram avaliadas a partir da análise do espectro de RMN de ¹H do bruto de reação.

Os resultados de otimização desta transformação estão sumarizados na Tabela 1. Para nossa satisfação o uso de 7 mol% de ácido canforssulfônico catalisa a reação, fornecendo o

aduto de Michael **3a** em altas conversões e excelentes diastereosseletividades, > 20:1 rd. Tendo a condição reacional em mãos, avaliamos o escopo da metodologia (Tabela 2).

Tabela 2. Escopo inicial de substratos.



Entrada	R	rd [†]	Produto	Rend. (%)
1	Bn	> 20:1	3a	77
2	Me	> 20:1	3b	80
3	<i>i</i> Bu	> 20:1	3c	74

[†] Razão diastereoisomérica (rd) medida a partir da análise do espectro de RMN de ¹H do bruto de reação.

Diferentes azalactonas foram empregadas e os adutos de Michael foram obtidos em bons rendimentos e altas seletividades. Derivados de dba contendo grupos retiradores e doadores de elétrons serão avaliados nesta condição reacional, bem como outros aceptores de Michael desta classe. Vale ressaltar que os produtos obtidos possuem dois centros estereogênicos consecutivos, sendo um deles quaternário.

Conclusões

Em resumo, apresentamos um ácido de Brønsted envolvido na dessimetração altamente estereosseletiva de derivados de dba. Bons rendimentos e altas seletividades foram obtidos na condição de reação otimizada. Estudos por RMN e por cristalografia estão em andamento para elucidação da estereoquímica relativa, assim como a extensão da metodologia.

Agradecimentos

FAPEMIG, CAPES e UFJF pelo suporte financeiro.

¹ Weber, M.; Jautze, S.; Frey, W.; Peters, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12222.

² Melhado, A. D.; Amarante, G. W.; Wang, Z. J.; Luparia, M.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3517.