

## Catálise bifuncional na reação de Morita-Baylis-Hillman.

Juliana C. Gomes (PG), Manoel T. Rodrigues Jr (PQ) e Fernando Coelho (PQ)

coelho@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas, SP

Palavras Chave: Morita-Baylis-Hillman, imidazol, organocatálise.

### Introdução

A reação de Morita-Baylis-Hillman geralmente é catalisada por aminas terciárias ou fosfinas.<sup>1</sup> Neste trabalho testamos o DPI [6,7-diidro-5H-pirrol [1,2]imidazol (1)] como um novo catalisador para a reação de MBH. O DPI (1) pode atuar como um catalisador bifuncional, pois contém um centro que pode atuar como uma base de Lewis e um outro que pode atuar como ácido de Brønsted. Estas características o transformam em um bom candidato para catalisar a reação de MBH, inclusive em uma versão assimétrica (Figura 1).<sup>2</sup>

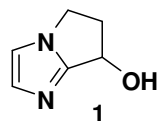
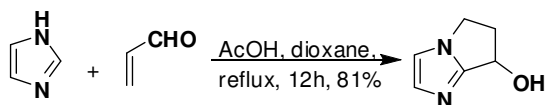


Figura 1. Estrutura DPI (1).

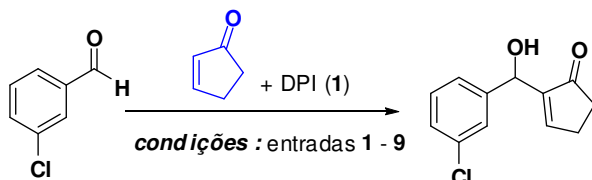
### Resultados e Discussão

DPI (1) foi sintetizado através de uma mistura de imidazol e acroleína (Esquema 1) em 81% de rendimento.



Esquema 1. Síntese do DPI (1).

A reação entre a 2-ciclopentenona e a 2-ciclohexenona foi escolhida como modelo para nosso estudo. Essas reações fornecem adutos que podem ser facilmente usados para novas transformações. As condições de otimização estão resumidas na Tabela 1. A melhor condição encontrada utiliza como solvente H<sub>2</sub>O/SDS (10 mol%) e fornece o aduto de MBH, em 81% de rendimento, após 96 hs de reação.

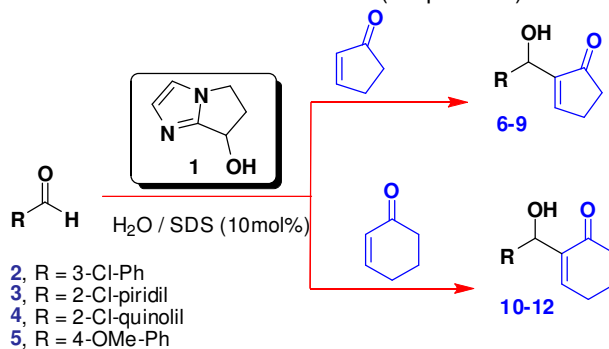


Esquema 2. Otimização da reação de MBH.

Tabela 1. Otimização da reação de MBH catalisada por 1

| Entrada | Condições                               | Tempo(dias) | Rendimento* (%) |
|---------|-----------------------------------------|-------------|-----------------|
| 1       | THF/H <sub>2</sub> O (1: 4)             | 6           | 90              |
| 2       | THF/H <sub>2</sub> O (1: 1)             | 6           | 46              |
| 3       | THF/H <sub>2</sub> O (4: 1)             | 6           | 28              |
| 4       | H <sub>2</sub> O                        | 9           | -               |
| 5       | MeOH                                    | 6           | 33              |
| 6       | DMF                                     | 6           | -               |
| 7       | DMF/H <sub>2</sub> O (1: 4)             | 6           | 77              |
| 8       | H <sub>2</sub> O/ [bmim]PF <sub>6</sub> | 6           | 78              |
| 9       | H <sub>2</sub> O/ SDS (10mol%)          | 4           | 81              |

Com base nisso, os adutos de MBH **6-12** foram preparados através da reação entre os aldeídos **4-7** com a 2-ciclopentenona ou 2-ciclohexenona, com rendimentos variando de 70-90% (Esquema 3).



Esquema 3. Preparação dos adutos de MBH.

### Conclusões

Baseado nos resultados preliminares, DPI parece ser um catalisador interessante para a reação de MBH. Vários adutos podem ser obtidos em bons rendimentos. Ambos enantiômeros desse catalisador podem ser preparados facilmente por resolução química ou biocatálise o que possibilita sua utilização em uma versão assimétrica.

### Agradecimentos

À Fapesp e ao CNPq pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup> Basavaiah, A. J. Rao and T. Satyanarayana, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 811. <sup>2</sup> Zhang, W.; Jia, J.; Xie, F.; Zhang, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15939.