

# OBTENÇÃO DE ALQUINÓIS QUIRAIS ATRAVÉS DA ADIÇÃO ESTEREOSSELETIVA DE REAGENTES ORGANOZINCO A ALDEÍDOS.

Ricardo Labes<sup>1\*</sup> (PG), Francisco A. Marques<sup>1</sup> (PQ), Celso L. Wosch<sup>1</sup> (PQ), Palimecio G. Guerrero Junior<sup>2</sup> (PG), Cesar A. Lenz<sup>3</sup> (PQ).

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Jardim das Américas, 81531-990 – Curitiba - PR, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Química e Biologia, DAQBi, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, PR

<sup>3</sup> Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, Cidade Industrial 81350-010, Curitiba – PR.

\*labes@ufpr.br

**Palavras Chave:** Adição estereosseletiva, Organozinco, Alquinóis, Oxazolinás, Ligantes.

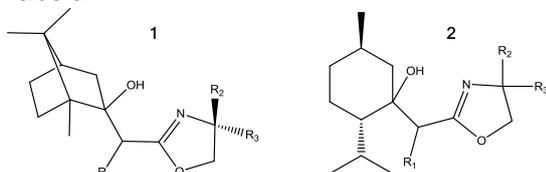
## Introdução

Álcoois acetilênicos constituem uma classe de compostos de grande interesse, pois são intermediários de síntese muito versáteis, sendo utilizados para a obtenção de uma série de produtos quirais.<sup>1</sup>

Em geral, reagentes organozinco apresentam baixa reatividade frente a compostos carbonilados, mas sua reatividade pode ser aumentada utilizando ligantes apropriados. Vários exemplos de adição estereosseletiva de alquinos a compostos carbonilados, utilizando dietilzinco e ligantes quirais, têm sido relatados. Trabalhos realizados pelo grupo na adição de dietilzinco a aldeídos, utilizando β-hidroxioxazolinás como ligantes quirais, levaram a obtenção de álcoois secundários em excesso enantiomérico de até 94%.<sup>2</sup> O presente trabalho apresenta os resultados preliminares referente ao estudo envolvendo a adição estereosseletiva de ânions acetilênicos de zinco a aldeídos, utilizando β-hidroxioxazolinás quirais.

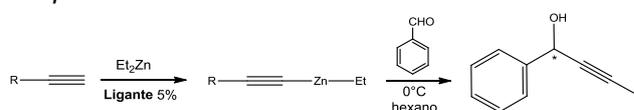
## Resultados e Discussão

As oxazolinás foram obtidas a partir da reação clássica de um ácido carboxílico, com um aminoálcool. O ânion de lítio da oxazoliná foi gerado utilizando-se solução de *n*-BuLi em hexano, o qual foi adicionado às cetonas naturais cânfora e mentona. As β-hidroxioxazolinás obtidas (**Figura 1**) foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, e utilizadas na adição estereosseletiva de alquinos a aldeídos; para tal uma mistura de hexano contendo um equivalente de alquino, um equivalente de dietilzinco, e 5% molar da β-hidroxioxazoliná foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente, e então benzaldeído adicionado a 0° C. Os resultados estão expressos na **Tabela 1**.



**Figura 1** – β-hidroxioxazolinás sintetizadas.

**Tabela 1-** Resultados obtidos na adição de alquinos ao *p*-clorobenzaldeído.



Ligante	Fenilacetileno		Pentino	
	Rend.(%)	e.e.(%)	Rend.(%)	e.e.(%)
<b>1a</b> -R <sub>1</sub> ,R <sub>2</sub> ,R <sub>3</sub> =H, <i>i</i> -pr,H	90	50	75	73
<b>1b</b> -R <sub>1</sub> ,R <sub>2</sub> ,R <sub>3</sub> =H,Me,Me	88	30	70	22,2
<b>1c</b> -R <sub>1</sub> ,R <sub>2</sub> ,R <sub>3</sub> =Me,Me,Me	87	49,5	69	26
<b>2a</b> -R <sub>1</sub> ,R <sub>2</sub> ,R <sub>3</sub> =Me,Me,Me	-	-	64	15
<b>2b</b> - R <sub>1</sub> ,R <sub>2</sub> ,R <sub>3</sub> =H,H, <i>i</i> -pr	44	9	46	8

O ligante **1a** foi o que melhor induziu estereosseletividade na adição. Estudos envolvendo cálculos computacionais para explicar as estereosseletividades obtidas estão em andamento.

## Conclusões

Ânions acetilênicos de zinco foram adicionados estereosseletivamente a aldeídos utilizando-se as β-hidroxioxazolinás sintetizadas em excessos enantioméricos de 73%.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq/INCT - Controle Biorracional de Insetos Pragas, CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Trost, B. M.; Weiss, A. H. *Adv Synth. Catal.* **2009**, *351*, 963.

<sup>2</sup> Wosch C.L. et al. *BMOS*, **14**, **2011**. Brazilia. Chiral β-Hydroxyalkyloxazolines as Ligands in the Enantioselective Addition of Diethylzinc to Aldehydes.