

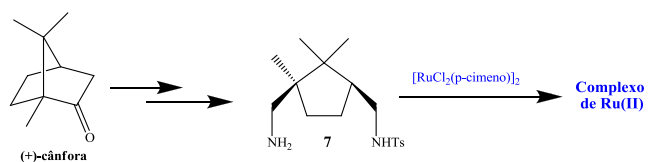
Atualmente, há uma grande demanda por enantiômeros puros, visto que seu emprego na indústria farmacêutica exige que ambos enantiômeros de um composto sejam testados quanto sua atividade biológica e sua toxicidade antes de serem comercializados. Dessa forma, nas últimas décadas, tem sido de grande necessidade para os químicos orgânicos encontrar novos métodos de reações de síntese assimétrica. [1]

Em uma reação assimétrica catalítica, um catalisador quiral é utilizado para a produção de grandes quantidades de um composto opticamente ativo, partindo-se de um precursor quiral ou aquiral. Uma pequena quantidade de material que contenha informação quiral pode gerar uma expressiva quantidade de produto quiral, com alta enantiosseletividade. [1]

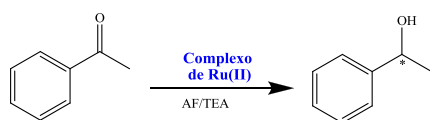
O expressivo crescimento dessa tecnologia originou um enorme potencial econômico no que tange a fabricação de fármacos, agroquímicos, fungicidas, feromônios, aromatizantes e fragrâncias. Em suma, a prática da catálise assimétrica é de grande relevância para uma sociedade sustentável, onde a proteção ambiental é uma preocupação crescente, sendo esse assunto um componente essencial da ciência molecular e tecnológica no século 21. [2]

## OBJETIVO

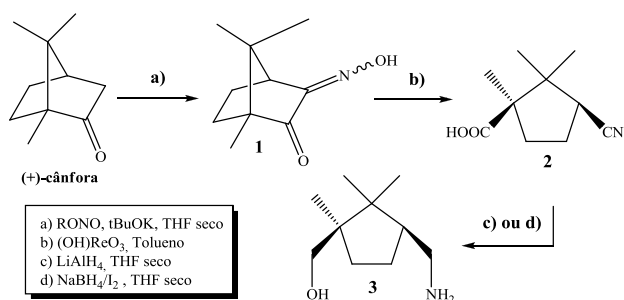
O objetivo do presente trabalho consiste no desenvolvimento de uma série de ligantes bidentados quirais, a partir do precursor natural (+)-cânfora, com o intuito de serem testados na síntese de complexos quirais de Ru(II). Posteriormente, devem ser aplicados em reações de hidrogenação assimétrica de cetonas e iminas por transferência de hidrogênio (ATH), como ilustra o esquema 1. [3]



Esquema 1. Rota sintética desejada para o presente trabalho.

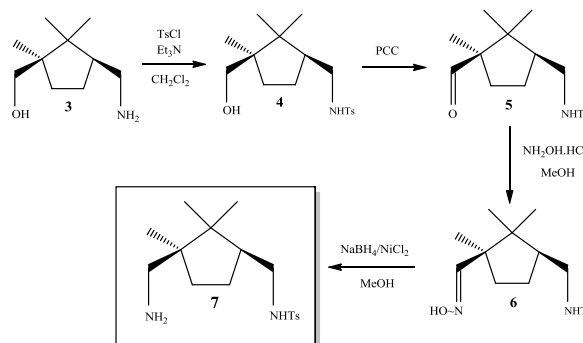


Em trabalho anterior, realizou a síntese do aminoalcoól 3, a partir da (+)-cânfora, segundo o esquema 2. [4]



Esquema 2. Rota sintética para a síntese do aminoalcoól 3.

O esquema 3 mostra a proposta do seguinte trabalho para a síntese do ligante bidentado 7.

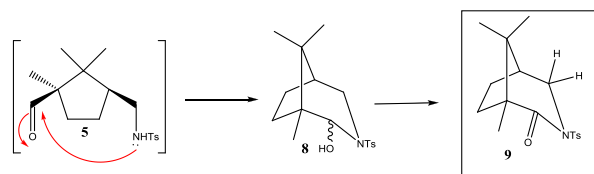


Esquema 3. Rota sintética proposta para o presente trabalho.

## METODOLOGIA

A reação de monotosilação do composto 3, utilizando-se cloreto de tosila e trietilamina, forneceu o aminoalcoól monotosilado 4, com 72% de rendimento. Dando-se sequência a rota proposta no esquema 3, tratou-se o composto 4 com clorocromato de piridínio (PCC) a fim de obter-se o aldeído monotosilado 5 (Esquema 3). No entanto, as análises não se mostraram compatíveis com o produto 5, nos levando a investigar a possibilidade de um novo produto ter sido formado.

As análises de RMN do produto de reação nos levaram a propor a síntese de uma N-Tosil lactama bicíclica, conforme o esquema 4. De acordo com o esquema abaixo, após a formação do aldeído 5, devido à sua alta reatividade, o grupo NHTs realiza uma reação de adição nucleofílica intramolecular ao carbono carbonílico, fornecendo assim o biciclo 8. Posteriormente, este também é oxidado, levando ao suposto composto N-tosil-lactama 9.



Esquema 4. Provável mecanismo de formação do composto N-tosil-lactama.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

As reações procederam com rendimentos moderados a bons, até a síntese de 4. A obtenção do composto 5, apresentou um resultado diferente do esperado, formando um produto não esperado cuja a total caracterização ainda está em andamento. Desta forma, com o intuito de se realizar a síntese da diamina monotosilada 7, uma nova rota alternativa deverá ser proposta.

## REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- [1] Noyori, Ryoji. *Asymmetric catalysis in organic synthesis*. New York: John Wiley, 1994.
- [2] Noyori, R. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 15.
- [3] (a) Martins, J.; Clarkson, G.; Wills, M. *Org. Lett.*, **2009**, vol. 11, 4, 847; (b) Ohkuma, T.; Tsutsumi, K.; Utsumi, N.; Arai, N.; Noyori, R.; Murata, K. *Org. Lett.*, **2007**, 9, 257; (c) Martins, J.; Redondo, M.; Wills, M. *Tetrahedron: Asym.* **2010**, 21, 2258; Cross, D.; Houson, I.; Kawamoto, A.; Wills, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 843; Caamaño, O. *Tetrahedron*, **1994**, 50, 7, 2175
- [4] Luciana Jacques Kray, Trabalho de Conclusão de curso, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Dezembro de 2013.

## AGRADECIMENTOS

Aos Professores José E.D. Martins, Jairton Dupont e ao CNPq e FAPERGS.