

INTRODUÇÃO

A organocatálise visa a realização de reações químicas e obtenção de produtos enantiomericamente enriquecidos através da utilização de quantidades subestequiométricas de compostos orgânicos e sem utilização de metal¹.

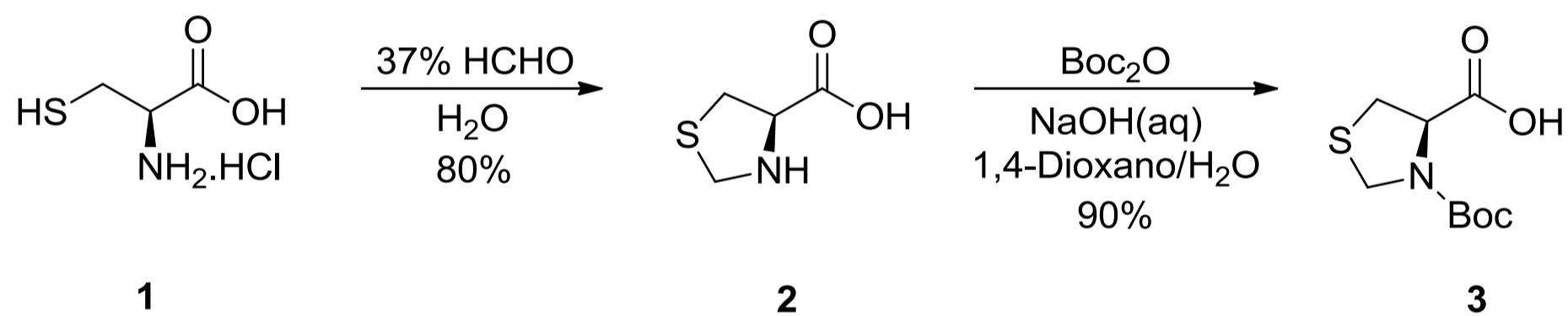
O objetivo do trabalho é a síntese de novos organocatalisadores tiazolidina-carboxamida, a partir de *L*-aminoácidos, e sua aplicação em reações de adição aldólica direta assimétrica entre cetonas e aldeídos. Pretende-se determinar as melhores condições reacionais e relacionar os diferentes substituintes dos organocatalisadores com seu potencial de indução assimétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

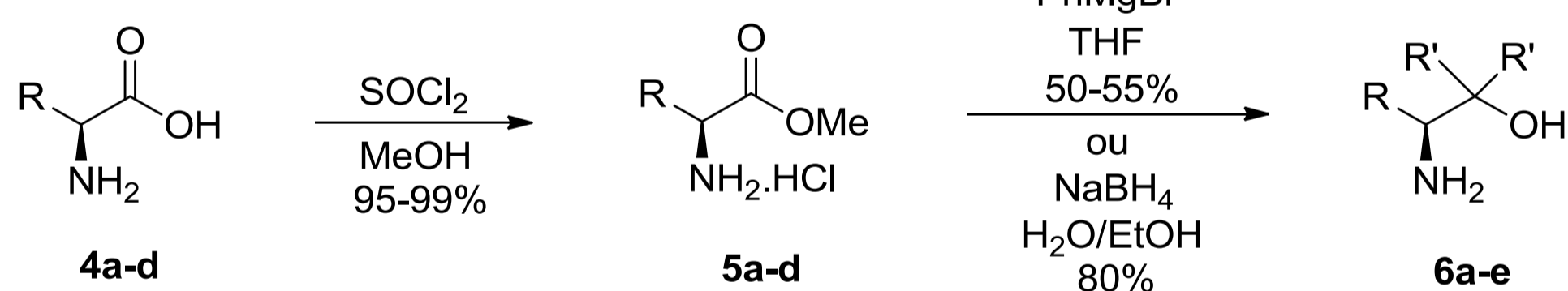
Síntese dos organocatalisadores

Os organocatalisadores foram obtidos com bons rendimentos através de uma rota sintética simples e convergente², a partir de transformações de *L*-aminoácidos, materiais de partida de baixo custo e fácil obtenção.

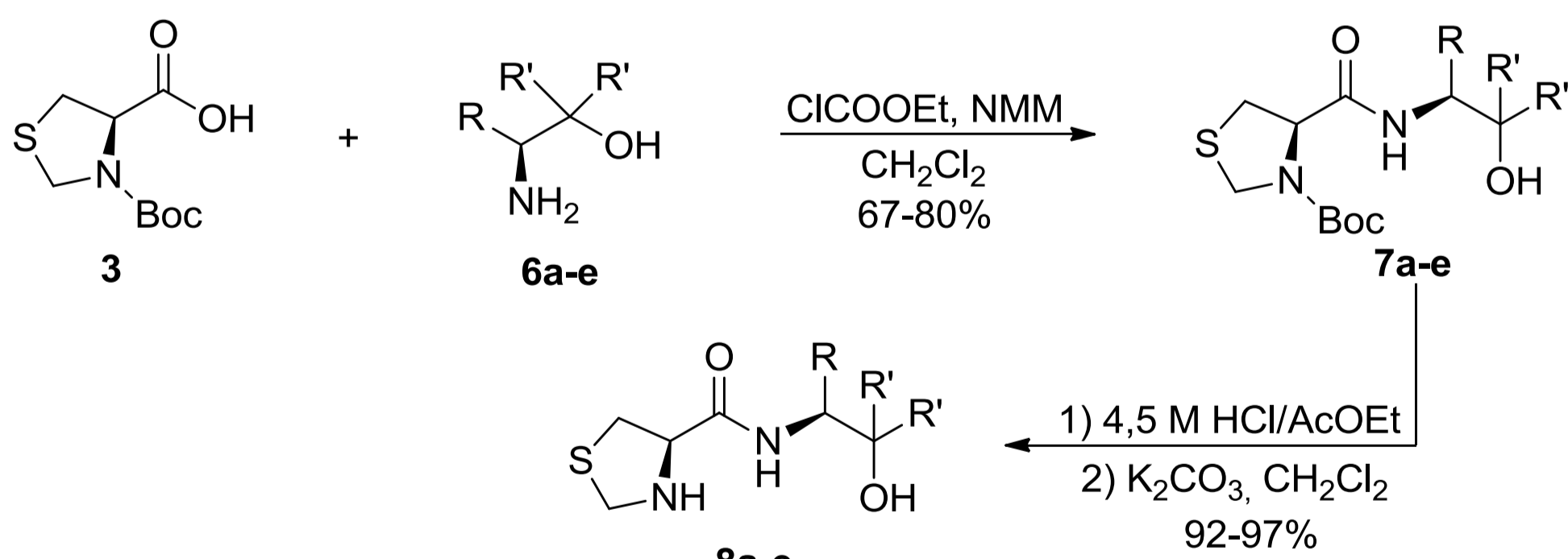
Passo 1:



Passo 2:



Passo 3:

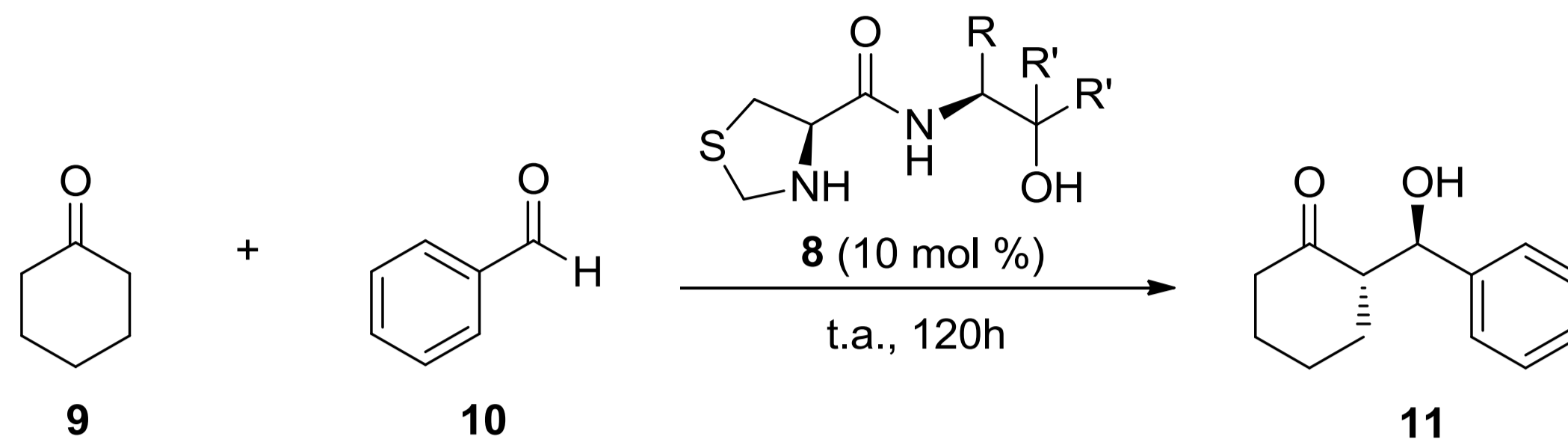


- 8a) R = Bn, R' = Ph
8b) R = *i*-Pr, R' = Ph
8c) R = CH₂SH, R' = Ph
8d) R = CH₂CH₂SCH₃, R' = Ph
8e) R = Bn, R' = H

Aplicação em organocatálise

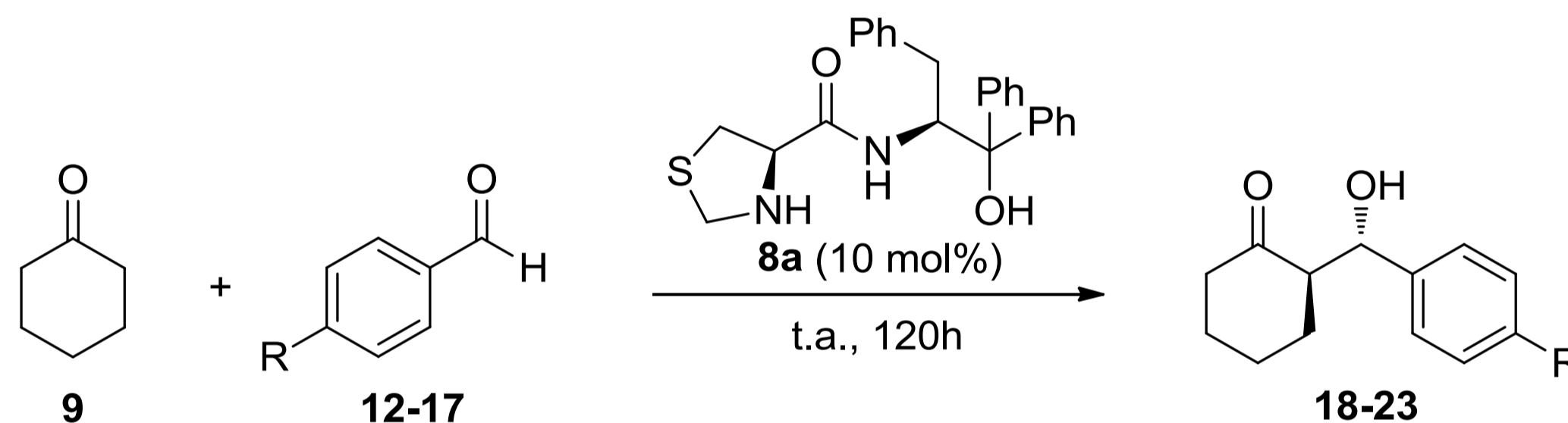
Os compostos foram testados como organocatalisadores na reação de adição aldólica direta entre diferentes cetonas e aldeídos. Baseando-se em trabalhos anteriores,² para a otimização das condições reacionais foi escolhida como reação padrão a adição de ciclohexanona ao benzaldeído, utilizando o composto **8a** como organocatalisador. Foram estabelecidas como melhores condições reacionais 120h, à temperatura ambiente, com 10 mol% de catalisador e utilizando como solvente NaCl_(sat) 1:1 Ciclohexanona.

A seguir, os outros compostos obtidos (**8b-d**) foram testados na mesma reação, obtendo-se rendimentos de até 78%, *e.e.* excelentes de até 99% e ótimas *r.d.* de até 98:2.



Exemplo	Catalisador	Rendimento (%)	<i>e.e.</i> (%)	<i>r.d.</i>
1	8a	78	99	91:9
2	8b	75	92	91:9
3	8c	46	90	95:5
4	8d	35	94	98:2
5	8e	25	64	97:3

Em seguida, foi variado o escopo de aldeídos utilizados, investigando-se a influência de seus substituintes no rendimento e estereosseletividade das reações, obtendo-se todos os produtos com excessos enantioméricos maiores que 97%.



Exemplo	R	Rendimento (%)	<i>e.e.</i> (%)	<i>r.d.</i>
1	NO ₂	85	98	94:6
2	Cl	84	99	96:4
3	Br	60	99	98:2
4	CN	93	98	90:10
5	Me	23	99	97:3
6	OMe	13	97	89:11

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Ao longo do trabalho foram desenvolvidos novos ligantes quirais, com altos rendimentos globais, que se mostraram catalisadores eficientes em reações assimétricas, levando a formação do produto de adição aldólica direta entre a ciclohexanona e diferentes aldeídos com altos rendimentos (93%), excelentes excessos enantioméricos (99%) e ótimas razões diastereoisoméricas (98:2).

Posteriormente, pretende-se desenvolver novos ligantes quirais, relacionando as modificações na estrutura com sua atividade catalítica. Pretende-se, também, suportar os compostos obtidos, investigando a reciclagem e reutilização dos mesmos. E, ainda, avaliar a versatilidade dos ligantes, testando-os em diferentes reações assimétricas, como reação de Mannich, adição de Michael e α -alquilação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Dalko, P. I., Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138.
- (a) Singh, V. K. *et al Org. Lett.* **2006**, *8* (18), 4097. (b) Schneider, P. H. *et al Tetrahedron: Asym.* **2010**, *21*, 2254.

AGRADECIMENTOS