

Novos Organocatalisadores Heterogêneos Tiazolidina-Montmorilonita Aplicados em Reações Aldólicas Diretas Assimétricas.

Caroline G. Jacoby¹ (IC), Tales S. Daitx¹ (IC), Raoní S. Rambo^{*1} (PG), Raquel S. Mauler¹ (PQ), Paulo H. Schneider¹ (PQ).

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, CEP: 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil.
*ratoufrgs@ibest.com.br

Palavras Chave: organocatálise assimétrica, catálise heterogênea, montmorilonita, aldol.

Introdução

A organocatálise é atualmente reconhecida como o "terceiro pilar" da síntese orgânica por sua eficiência e versatilidade, principalmente na síntese estereosseletiva, tendo sido desenvolvidas mais de 300 reações nesta área.¹ Porém, na maioria dos casos, sua aplicação em larga escala é limitada por conta da alta carga necessária, dificuldade em recuperação e reutilização.² Assim, a fim de contornar essas limitações, apresentamos neste trabalho a incorporação de organocatalisadores tiazolidina-amida (Tzl-amida), previamente sintetizados e estudados³, à argila montmorilonita (MMT) e sua posterior aplicação em reações aldólicas assimétricas.

Resultados e Discussão

Argilas como a montmorilonita possuem uma carga negativa global e cátions, como sódio e potássio, enclausurados nos espaços interlamelares. Usualmente, estes cátions podem ser substituídos por outros, agregando assim interessantes propriedades à argila.⁴ Deste modo, a incorporação do organocatalisador à MMT foi facilmente realizada através da troca iônica entre estes (Figura 1).

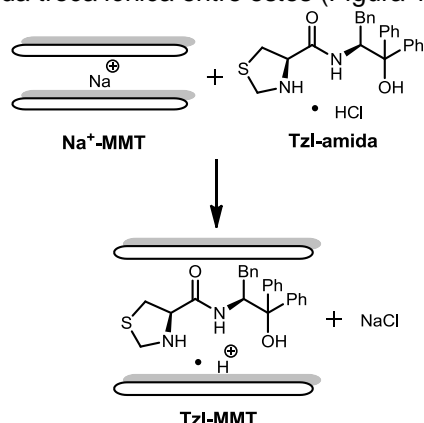
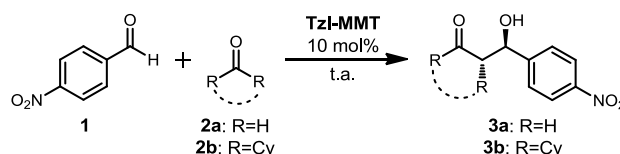


Figura 1. Síntese do catalisador heterogêneo Tzl-MMT.

O sólido obtido, após análise e caracterização por DRX, RMN e TGA, foi testado a fim de avaliar seu potencial como catalisador assimétrico. Escolhemos como reação teste a adição aldólica entre 4-nitrobenzaldeído e acetona e ciclohexanona (Tabela

1). Ao analisarmos a influência do meio reacional pudemos observar uma sensível relação entre os resultados obtidos e o solvente utilizado. A utilização de quantidades equivalentes de solução aquosa saturada de NaCl e acetona levou ao excelente ee de 96%. A utilização de sol. sat. ao invés de apenas ciclohexanona como solvente elevou o ee para 95% e *rd* para 9:1.

Tabela 1. Aplicação do catalisador Tzl-MMT em reações aldólicas assimétricas.



| Reação | Cetona | Solvente | Rend (%) ^a | <i>rd</i> ^b | ee (%) ^c |
|----------------|--------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| 1 ^d | 2a | NaCl(aq. sat.) ^f | 15 | - | 88 |
| 2 ^d | 2a | NaCl(aq. sat.) ^g | 45 | - | 96 |
| 3 ^e | 2b | 2b | 66 | 2:1 | 77 |
| 4 ^e | 2b | NaCl(aq. sat.) ^f | 29 | 9:1 | 95 |

a) Produto isolado. b) Determinada por ¹H RMN. c) Determinado por HPLC usando fase estacionária quiral. d) Agitação à t.a. por 48h. e) Agitação à t.a. por 120h. f) NaCl(aq. sat.) 4:1 cetona (v/v). g) NaCl(aq. sat.) 1:1 cetona (v/v).

Cabe resaltar que os excelentes resultados prévios obtidos são superiores aos já apresentados na literatura.⁴

Conclusões

Por fim, o composto híbrido Tzl-MMT foi aplicado como organocatalisador assimétrico na reação aldólica direta entre aldeídos e cetonas. Os excelentes resultados obtidos o colocam como promissor catalisador heterogêneo para reações assimétricas organocatalisadas.

Agradecimentos

Os autores são gratos à UFRGS, CAPES, CNPq, INCT-CMN e FAPERGS pelo suporte financeiro.

¹(a) MacMillan, D. W. C. *Nature* **2008**, *455*, 304. (b) Dondoni, A.; Massi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4638.

²Riente, P.; Yadav, J.; Pericàs, M. A.; *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3668.

³Rambo, R. S.; Schneider, P. H. *Tetrahedron: Asym.* **2010**, *21*, 2254.

⁴Srivastava, V.; Vaultier, M.; *ChemCatChem* **2009**, *1*, 94.