

Investigação de Reações de Ciclização Oxidativa de Mukaiyama em Duplas Gem-dissubstituídas.

Beatriz A. D. Bispo*¹, Tânia M. F. Alves², Fabiana L. Pedrosa¹, Mateus O. Costa¹, Marco Antonio B. Ferreira³.

1. Estudante de IC da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar; *beatrizalves_22@hotmail.com

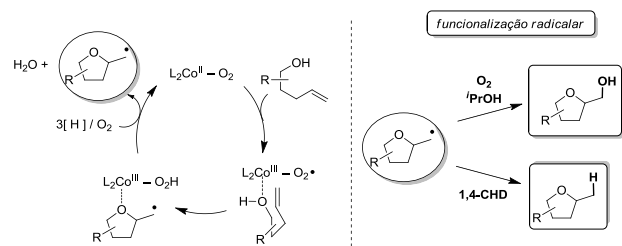
2. Estudante de pós-graduação do Depto.de Química, UFSCar, São Carlos/SP

3. Professor e Pesquisador do Depto.de Química, UFSCar, São Carlos/SP

Palavras Chave: *ciclização oxidativa, catálise, cobalto.*

Introdução

Complexos de Co(II) na presença de O₂ podem catalisar a formação de unidades tetraidrofurano (THF) via reações de ciclização de álcoois bis-homoalílicos.¹ Empregando diferentes condições reacionais, distintas funcionalizações são promovidas sendo proposto um ciclo catalítico similar envolvendo a regeneração do catalisador.²



Neste trabalho, investigou-se, pela primeira vez, o uso de duplas *gem*-dissubstituídas conjugadas.

Resultados e Discussão

Empregou-se neste estudo os catalisadores **2** e **3** (Figura 1).

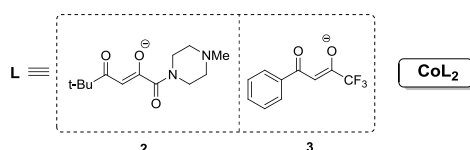


Figura 1. Catalisadores utilizados no estudo

Na presença de *i*PrOH como agente redutor (responsável pela regeneração do catalisador) e o catalisador **2**, espera-se a formação de **4** (Tabela 1), comumente obtido a partir de duplas *gem*-dissubstituídas não conjugadas.¹ Contudo, este produto não foi detectado para nenhuma das olefinas utilizadas (**1a-d**). Tivemos a obtenção dos produtos **5-7** e recuperação parcial dos materiais de partida (Tabela 1). Ademais, a mudança da natureza eletrônica dos grupos conjugados à olefina não afetou significativamente a natureza e o rendimento dos produtos obtidos. Estudos preliminares utilizando 1,4-cicloexadieno (1,4-CHD) como agente redutor conduziu ao produto THF **8** esperado e conversão completa dos materiais de partida **1a** e **1b** (Figura 2). Nestas condições, tivemos aumento na reatividade, mas um baixo rendimento.

Tabela 1. Reações de ciclização utilizando *i*PrOH.

| R | Cat | Produto (rendimento) | | | |
|----|-----|----------------------|----------|----------|----------|
| 1 | 2 | 1a (13%) | 5a (22%) | 7a (23%) | |
| 2* | 2 | 1a (11%) | 5a (21%) | 7a (25%) | |
| 3 | 3 | não reagiu | | | |
| 4 | 2 | 1b (21%) | 5b (30%) | 7b (12%) | |
| 5 | 2 | 1c (15%) | 5c (25%) | 6c (7%) | 7c (12%) |
| 6 | 2 | 1d (30%) | 5d (17%) | - | |

* Uso de MS 4A como aditivo.

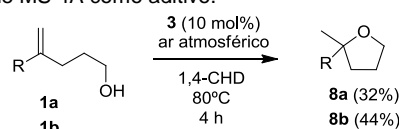


Figura 2. Reações de ciclização utilizando 1,4-CHD.

Conclusões

Observou-se a alteração do curso reacional das reações promovidas por Co(II) e *i*PrOH pela conjugação da dupla ligação. A obtenção dos produtos **5-7** possivelmente origina-se de reações radiculares secundárias. Além disso, o uso de 1,4-CHD promoveu a formação do produto esperado **8**, suprimindo a formação dos produtos **5-7**. Estudos posteriores buscando racionalizar as diferenças mecanísticas relacionado ao uso dos redutores *i*PrOH e 1,4-CHD encontram-se em andamento.

Agradecimentos

FAPESP (2013/02311-3), CAPES, CNPq.

¹ Pérez, B. M.; Schuch, D.; Hartung, J. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3532.

² Schuch, D.; Fries, P.; Dönges, M.; Pérez, B. M.; Hartung, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12918.