



E0446

REDUÇÕES DE FERROCENIL-CETONAS POR TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO ASSIMÉTRICA (THA) CATALISADAS POR COMPLEXOS QUIRAIS DE RUTÊNIO

Fabrizio Mazzeo (Bolsista PIBIC/CNPq), Cleber V. Ursini e Prof. Dr. José Augusto R. Rodrigues (Orientador), Instituto de Química - IQ, UNICAMP

Inúmeras sínteses de candidatos a drogas e ligantes para catálise assimétrica fazem uso de 1-ferrocenil-álcoois enantiomericamente enriquecidos. Em virtude da existência de poucos métodos sintéticos convenientes para prepará-los, explorou-se a redução de 1-ferrocenil-cetonas por THA, como alternativa para suas sínteses. As aril-cetonas, acetilferroceno (1a), propionilferroceno (1b), α -cloroacetilferroceno (1c) e α -azidoacetilferroceno (1d), foram sintetizadas a partir da acilação do ferroceno com anidridos ou cloretos de ácidos ou por substituição halogênio-azida. Tais substratos submetidos a THA com o sistema 2-PrOH e Rull-efedrina resultaram em baixas conversões. Entretanto, ao se utilizar o azeótropo HCOOH/Et₃N e Ru-(R,R)-Ts-DPEN, obteve-se ganho nas conversões, com destaques para 1a, 1c e 1d, onde foram observados rendimentos consideráveis (65%) e excelentes excessos enantioméricos (>99%). Provavelmente a eletronegatividade dos ligantes em 1c e 1d facilitou a redução da carbonila, o que não ocorreu com 1b, onde o maior volume da cadeia dificultou a coordenação ao sítio catalítico. A melhora da conversão utilizando HCOOH/Et₃N e Rull-diamina pode ser justificada pela liberação de CO₂, que desloca o equilíbrio no sentido dos produtos. Logo, a THA de ferrocenilcetonas catalisada por Rull demonstrou potencial para substituir os métodos trabalhosos de obtenção de ferrocenil-álcoois com alta pureza ótica.

Hidrogenação - Ferroceno - Rutênio