

SÍNTESE E USO DE MOLÉCULAS POLICÍCLICAS TENSAS
NA PREPARAÇÃO DE CATALISADORES CATIONICOS
DE RÓDIO PARA HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS
PRÓ-QUIRAIS

Autor: Olyr Celestino Kreutz

- Químico Industrial -

Orientador: Valentim Emílio Uberti Costa

Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química - UFRGS

Porto Alegre, RS, 1994


SÍNTESE E USO DE MOLÉCULAS POLICÍCLICAS TENSAS
NA PREPARAÇÃO DE CATALISADORES CATIONICOS
DE RÓDIO PARA HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS
PRÓ-QUIRAIS

Olyr Celestino Kreutz

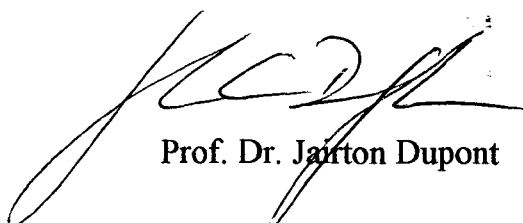
Dissertação submetida ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, sob a orientação do Prof. Dr. Valentim Emílio Uberti Costa.

Porto Alegre, RS, Abril de 1994

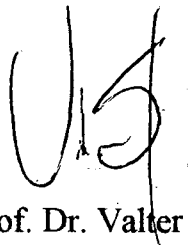
Esta tese foi aprovada pelos Srs.



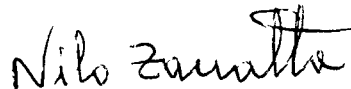
Prof. Dr. Valentim Emilio Uberti Costa



Prof. Dr. Jairton Dupont



Prof. Dr. Valter Stefani



Prof. Dr. Nilo Zanatta

A meus pais Roque Amadeu e Valesca

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Valentim, pela orientação e amizade.

Aos colegas de laboratório K202 pela amizade.

À amiga Evelyn Koeche Schroeder pela valiosa colaboração.

Aos colegas do curso de pós-graduação pelo companheirismo.

A minha irmã e ao meu cunhado pelo incentivo e ajuda.

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont pelo apoio material.

Ao prof. Dr. Ademir Farias Morel e Ubiratan Flores, da UFMSM pelas análises cromatográficas.

Aos funcionários Edson Schwartz de Mello e Mônica Zucolloto, pela execução dos espectros de RMN.

A todos que de uma forma ou de outra auxiliaram na execução deste trabalho, e que não foram nominalmente lembrados.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao CNPq pelo financiamento à pesquisa.

SUMÁRIO

Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Abreviaturas e Símbolos	x
Lista de Ilustrações	xi
Lista de Figuras	xv
1 - Introdução	1
1.1 - Objetivos	1
1.2 - Revisão Bibliográfica	3
1.2.1 - Síntese dos Álcoois	3
1.2.2 - Síntese dos Fosfinitos	16
1.2.3 - Síntese Assimétrica	28
2 - Resultados e Discussão	39
2.1 - Síntese do Catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ a partir do (\pm) exo-norborneol	39
2.1.1 - Síntese do biciclo[2.2.1]hepten-1-exo-difenilfosfinito: NORBOP	39
2.1.2 - Síntese do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$	48
2.1.3 - Hidrogenação do ácido α -acetamidocinâmico usando $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$	49
2.2 - Síntese do Catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ a partir do aldrin	57
2.2.1 - Hidrogenação do aldrin	57
2.2.2 - Decloração do dihidroaldrin (ALH)	62
2.2.3 - Hidroboração-Oxidação do DALH	64

2.2.4 - Síntese do exo, endo-tetraciclo[6.2.1.3 ³ ,6.0 ² ,7]	
dodec-9-difenilfosfinito: DALHOP	67
2.2.5 - Síntese do catalisador [(cod)Rh(DALHOP) ₂] ⁺ BF ₄ ⁻	71
2.2.6 - Hidrogenação do ácido α-acetamidocinâmico	
usando [(cod)Rh(DALHOP) ₂] ⁺ BF ₄ ⁻	73
2.3 - Síntese do Catalisador [(cod)Rh(DISHOP) ₂] ⁺ BF ₄ ⁻	
a partir do isodrin	76
2.3.1 - Hidrogenação do isodrin	76
2.3.2 - Decloração do dihidroisodrin (ISH)	82
2.3.3 - Hidroboração-Oxidação do DISH	85
2.3.4 - Síntese do endo, endo-tetraciclo[6.2.1.3 ³ ,6.0 ² ,7]	
dodec-9-difenilfosfinito: DISHOP	88
2.3.5 - Síntese do catalisador [(cod)Rh(DISHOP) ₂] ⁺ BF ₄ ⁻	92
2.3.6 - Hidrogenação do ácido α-acetamidocinâmico	
usando [(cod)Rh(DISHOP) ₂] ⁺ BF ₄ ⁻	94
3 - Parte Experimental	96
3.1 - Considerações gerais	96
3.2 - Síntese do Catalisador [(cod)Rh(NORBOP) ₂] ⁺ BF ₄ ⁻ a partir do	
(±) exo-norborneol	98
3.2.1 - Adição de cloreto de difenilfosfina ao (±)-exo-norborneol	
(NORBOP)	98
3.2.2 - Oxidação do NORBOP com enxofre (NORBOP(S))	98
3.2.3 - Preparação do catalisador de Rh usando NORBOP	98
3.2.4 - Teste do catalisador [(cod)Rh(NORBOP) ₂] ⁺ BF ₄ ⁻ (solv. metanol)	99
3.2.5 - Teste do catalisador [(cod)Rh(NORBOP) ₂] ⁺ BF ₄ ⁻ (solv. tolueno)	99
3.3 - Síntese do catalisador [(cod)Rh(DALHOP) ₂] ⁺ BF ₄ ⁻ a partir do aldrin	100
3.3.1. - Purificação do aldrin	100
3.3.2 - Hidrogenação do aldrin (ALH)	100
3.3.3 - Decloração do dihidroaldrin (DALH)	100

3.3.4 - Hidroboração-oxidação do dihidroaldrin declorado (DALHOH)	101
3.3.5 - Adição do cloreto de difenilfosfina ao DALHOH (DALHOP)	102
3.3.6 - Oxidação do DALHOP com enxofre (DALHOP(S))	102
3.3.7 - Preparação do catalisador de Rh usando DALHOP	102
3.3.8 - Teste do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ (solv. metanol)	103
3.3.9 - Teste do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ (solv. tolueno)	103
3.4 - Síntese do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ a partir do isodrin	104
3.4.1 - Hidrogenação do isodrin (ISH)	104
3.4.2 - Decloração do dihidroisodrin (DISH)	104
3.4.3 - Hidroboração-oxidação do dihidroisodrin declorado (DISHOH)	105
3.4.4 - Adição do cloreto de difenilfosfina ao DISHOH (DISHOP)	105
3.4.5 - Oxidação do DISHOP com enxofre (DISHOP(S))	106
3.4.6 - Preparação do catalisador de Rh usando DISHOP	106
3.4.7 - Teste do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ (solv. metanol)	106
3.4.8 - Teste do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ (solv. tolueno)	107
4 - Conclusões	108
5 - Sugestões	110
6 - Referências Bibliográficas	111
7 - Anexo	115

RESUMO

Neste trabalho sintetizou-se álcoois de moléculas policíclicas tensas e seus respectivos fosfinitos, cujo esqueleto básico é constituído de norbornanos e compostos endo-endo e exo-endo tetraciclododecanos, com o objetivo de usá-los na preparação de catalisadores catiônicos de Ródio. Utilizou-se o ácido α -acetamidocinâmico, uma olefina pró-quiral, para testar o potencial catalítico dos compostos preparados.

ABSTRACT

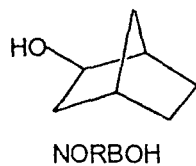
In this work polycyclic alcohols of strained molecules, whose basic structures were made of norbornanes, endo-endo and endo-exo tetracyclic dodecanes compounds, were prepared. Their respective phosphinites were synthesized to be used as ligands in Rhodium cationic catalysts' systems. α acetoamidocinnamic acid, a pro-chiral olefin, was used in order to test the catalytic potential of these prepared compounds.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

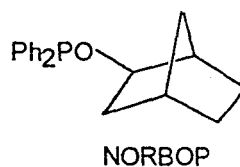
APT - Attached Proton Test
CCD - Cromatografia em Camada Delgada
COSY - Homonuclear Correlation Spectroscopy
COD - Ciclooctadieno
CP - Ciclopentadieno
EE - Éter Etilico
EP - Éter de Petróleo
HCCP - Hexaclorociclopentadieno
HETCOR - Heteronuclear Correlation Spectroscopy
PF - Ponto de Fusão
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
t-BuOH - terc-Butanol
THF - Tetrahydrofurano
TMS - Tetrametilsilano
 δ - Deslocamento Químico em ppm.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

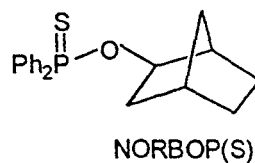
a) (\pm)-exo-norborneol:biciclo[2.2.1]heptan-1-exo-ol: NORBOH



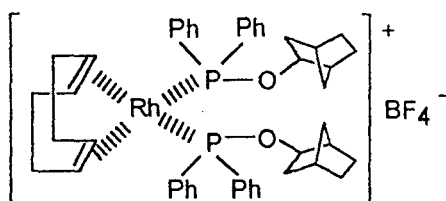
b) (\pm)-biciclo[2.2.1]heptan-1-exo-difenilfosfinito: NORBOP



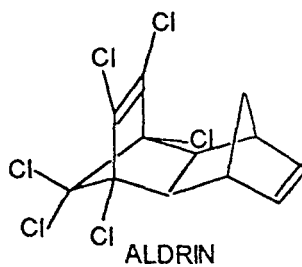
c) (\pm)-biciclo[2.2.1]heptan-1-exo-difeniltiofosfinito: NORBOP(S)



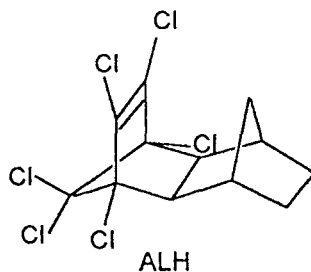
d) (\pm)-[(cod)Rh(NORBOP)₂]⁺BF₄⁻



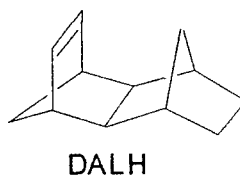
e) 1, 8, 9, 10, 11, 11-hexacloro-exo, endo-tetraciclo[6.2.1.3³,6.0²,7]dodecadi-4,9-eno:
ALDRIN



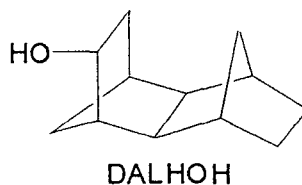
f) 1, 8, 9, 10, 11, 11-hexaclaro-exo, endo-tetraciclo[6.2.1.3³,6.0²,7]dodec-9-eno: ALH



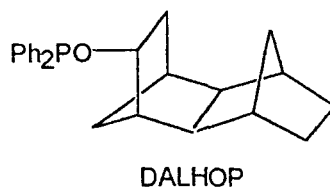
g) exo, endo-tetraciclo[6.2.1.3³,6.0²,7]dodec-9-eno: DALH



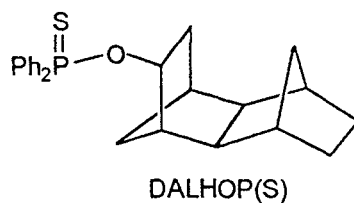
h) (±)-exo, endo-tetraciclo[6.2.1.3³,6.0²,7]dodecan-9-exo-ol: DALHOH



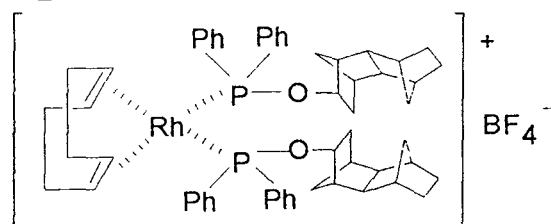
i) (±)-exo, endo-tetraciclo[6.2.1.3³,6.0²,7]dodecan-9-exo-difenilfosfinito: DALHOP



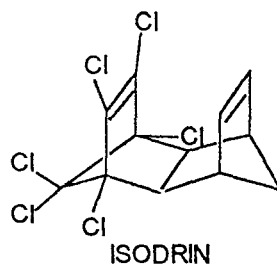
j) (±)-exo, endo-tetraciclo[6.2.1.3³,6.0²,7]dodecan-9-exo-difeniltiofosfinito: DALHOP(S)



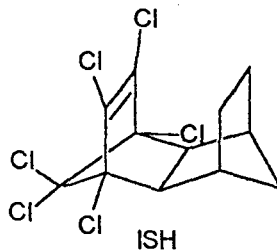
k) $(\pm)\text{-}[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]\text{BF}_4$



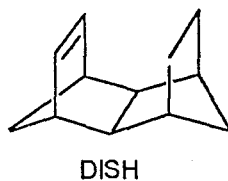
l) 1, 8, 9, 10, 11, 11-hexachloro-endo, endo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecadi-4,9-eno: ISODRIN



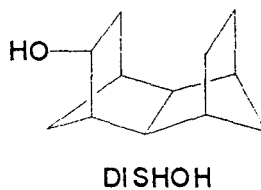
m) 1, 8, 9, 10, 11, 11-hexachloro-endo, endo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-9-eno: ISH



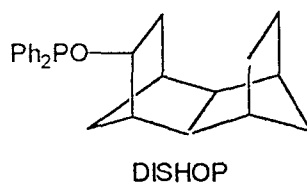
n) endo, endo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-9-eno: DISH



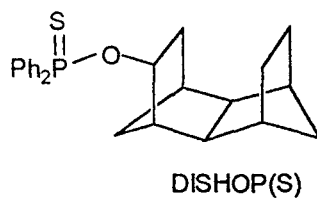
o) (\pm) -endo, endo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-9-ol: DISHOH



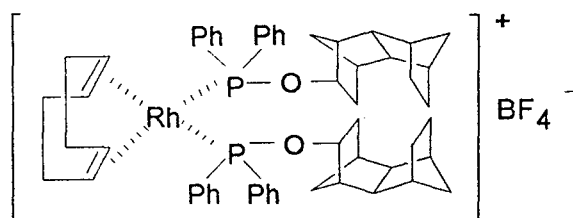
p) (\pm)-endo, endo-tetraciclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-9-difenilfosfinito: DISHOP



q) (\pm)-endo, endo-tetraciclo [6.2.1.3^{3,6}.0^{2,7}] dodecan-9-exo-difeniltiofosfinito: DISHOP(S)



r) (\pm)-[(cod)Rh(DISHOP)₂]BF₄



LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 - Espectro de RMN ^1H do (\pm)-exo-norborneol	40
Fig. 2 - Espectro de APT do (\pm)-exo-norborneol	41
Fig. 3 - Espectro de COSY do (\pm)-exo-norborneol	42
Fig. 4 - Espectro de HETCOR do (\pm)-exo-norborneol	42
Fig. 5 - Espectro de RMN ^1H do NORBOP	43
Fig. 6 - Espectro de APT do NORBOP	44
Fig. 7 - Espectro de RMN ^{31}P do NORBOP	45
Fig. 8 - Espectro de RMN ^{31}P do cloreto de difenilfosfina	45
Fig. 9 - Espectro de APT do NORBOP(S)	47
Fig. 10 - Espectro de RMN ^{31}P do NORBOP(S)	47
Fig. 11 - Espectro de RMN ^{31}P do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$	48
Fig. 12 - Espectro de RMN ^{31}P do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ (expansão)	49
Fig. 13 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico (padrão)	50
Fig. 14 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico (padrão)	51
Fig. 15 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (padrão)	52
Fig. 16 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (padrão)	53
Fig. 17 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (solvente metanol)	54
Fig. 18 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (solvente tolueno)	55
Fig. 19 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (solvente metanol)	55
Fig. 20 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (solvente tolueno)	56
Fig. 21 - Espectro de RMN ^1H do aldrin	58
Fig. 22 - Espectro de APT do aldrin	59
Fig. 23 - Espectro de COSY do aldrin	59
Fig. 24 - Espectro de RMN ^1H do dihidroaldrin	60
Fig. 25 - Espectro de APT do dihidroaldrin	61
Fig. 26 - Espectro de COSY do dihidroaldrin	61
Fig. 27 - Espectro de HETCOR do dihidroaldrin	62

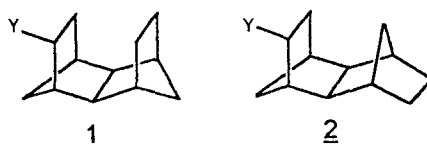
Fig. 28 - Espectro de RMN ^1H do DALH	63
Fig. 29 - Espectro de APT do DALH	64
Fig. 30 - Cromatograma em coluna capilar do DALHOH	65
Fig. 31 - Cromatograma em coluna quiral do DALHOH	65
Fig. 32 - Espectro de RMN ^1H do DALHOH	66
Fig. 33 - Espectro de APT do DALHOH	67
Fig. 34 - Espectro de RMN ^1H do DALHOP	68
Fig. 35 - Espectro de APT do DALHOP	69
Fig. 36 - Espectro de RMN ^{31}P do DALHOP	69
Fig. 37 - Espectro de APT do DALHOP(S)	70
Fig. 38 - Espectro de RMN ^{31}P do DALHOP(S)	71
Fig. 39 - Espectro de RMN ^{31}P do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$	72
Fig. 40 - Espectro de RMN ^{31}P do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ (expansão)	72
Fig. 41 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (solvente metanol)	73
Fig. 42 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (solvente tolueno)	74
Fig. 43 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (metanol)	74
Fig. 44 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (tolueno)	75
Fig. 45 - Espectro de RMN ^1H do isodrin	77
Fig. 46 - Espectro de APT do isodrin	78
Fig. 47 - Espectro de COSY do isodrin	78
Fig. 48 - Espectro de HETCOR do isodrin	79
Fig. 49 - Espectro de RMN ^1H do dihidroisodrin	80
Fig. 50 - Espectro de APT do dihidroisodrin	80
Fig. 51 - Espectro de HETCOR do dihidroisodrin	81
Fig. 52 - Espectro de COSY do dihidroisodrin	82
Fig. 53 - Espectro de RMN ^1H do DISH	83
Fig. 54 - Espectro de APT do DISH	83
Fig. 55 - Espectro de HETCOR do DISH	84
Fig. 56 - Espectro de COSY do DISH	85
Fig. 57 - Cromatograma em coluna capilar do DISHOH	86
Fig. 58 - Cromatograma em coluna quiral do DISHOH	86
Fig. 59 - Espectro de RMN ^1H do DISHOH	87

Fig. 60 - Espectro de APT do DISHOH	88
Fig. 61 - Espectro de RMN ^1H do DISHOP	89
Fig. 62 - Espectro de APT do DISHOP	90
Fig. 63 - Espectro de RMN ^{31}P do DISHOP	90
Fig. 64 - Espectro de APT do DISHOP(S)	91
Fig. 65 - Espectro de RMN ^{31}P do DISHOP(S)	92
Fig. 66 - Espectro de RMN ^{31}P do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$	93
Fig. 67 - Espectro de RMN ^{31}P do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ (expansão)	93
Fig. 68 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (solvente metanol)	94
Fig. 69 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (solvente tolueno)	94
Fig. 70 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (solvente metanol)	95
Fig. 71 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (solvente tolueno)	95

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVOS

Sistemas policíclicos de esqueleto carbônico endo-endo e exo-endo tetraciclododecanos 1 e 2, derivados dos organoclorados "ISODRIN" e "ALDRIN", respectivamente, são sistemas particularmente interessantes por possuírem uma estrutura rígida, apresentando uma série de alterações em relação a cadeias abertas, onde não ocorrem tensões anelares. Nota-se uma variação muito grande em termos de parâmetros relacionados com a geometria, tais como, comprimento das ligações e ângulo diedro, além de existir uma forte interação entre átomos não ligados, próximos espacialmente.



Para esse tipo de estrutura, já foram feitos estudos de RMN ^{13}C e de Mecânica Molecular(1,2), nos quais estão refletidos efeitos estéricos, torsionais, energias de van der Waals e efeito de substituintes. Muitos estudos também foram feitos em relação à síntese desses compostos, em trabalhos amplamente publicados.

Porém, existe um aspecto no estudo destas moléculas, que ainda não foi desenvolvido e merece grande atenção. Devido ao fato delas apresentarem uma estrutura rígida e possuírem carbono quiral, tornam-se alvos potenciais para utilização como grupos ligados ao fósforo, servindo, os mesmos, de ligantes para uso em complexos de Ródio com potencialidade catalítica em reações de hidrogenação.

Portanto, este trabalho pretende:

- Sintetizar álcoois derivados das estruturas policíclicas exo-endo e endo-endo tetraciclododecanos.
 - Obter os fosfinitos a partir dos álcoois sintetizados.
 - Preparar catalisadores catiônicos de Ródio a partir dos fosfinitos.
- Testar a eficiência dos catalisadores preparados, usando-os na hidrogenação de olefinas pró-quirais.

1.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

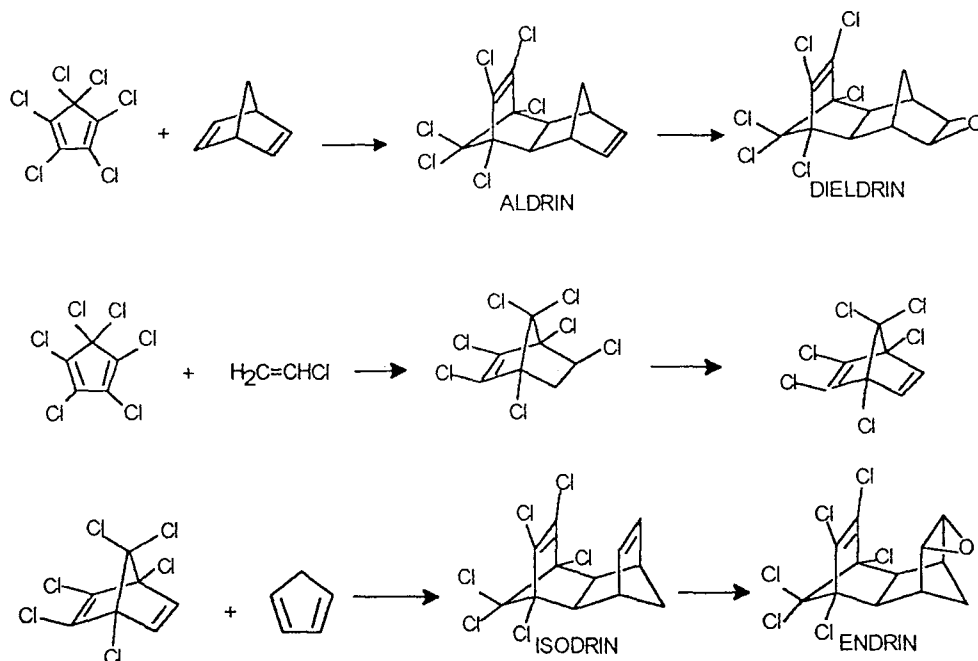
Como este trabalho envolve três aspectos bastante distintos, esta introdução também será dividida em três partes. A primeira parte abordará a síntese dos álcoois, a segunda, a síntese dos fosfinitos, e, a terceira, alguns aspectos da catálise assimétrica, com respeito à catalisadores à base de Ródio, os quais contenham como ligantes compostos de fósforo. A presente revisão pretende contemplar aspectos relevantes da síntese dos compostos, bem como os avanços alcançados durante as pesquisas sobre os mesmos.

1.2.1 - SÍNTESE DOS ÁLCOOIS

A cicloadição [4+2], descoberta por O. Diels e K. Alder⁽³⁾, utilizando o Ciclopentadieno (CP) e seus derivados, deu origem a uma vasta gama de pesquisas nesta área.

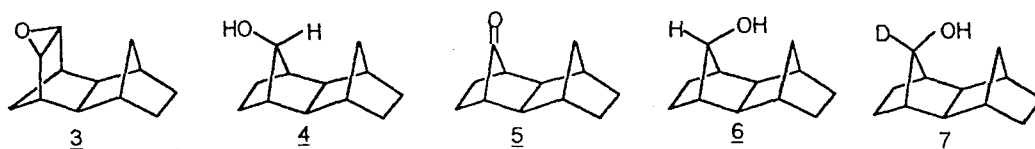
Após estudarem polímeros do CP, K. Alder e G. Stein⁽⁴⁾, descobriram as diferentes possibilidades de fusão dos norbornanos, não conseguindo, porém, assinalar os estereoisômeros produzidos.

A partir do desenvolvimento, na década de 50, dos pesticidas hexaclorados ciclodiênicos "ALDRIN", "DIELDRIN", "ISODRIN", e "ENDRIN", por S. B. Soloway⁽⁵⁾ e por R. E. Lidow⁽⁶⁾ e patenteados pela SHELL DEVELOPMENT CO., usando a reação de Diels-Alder,



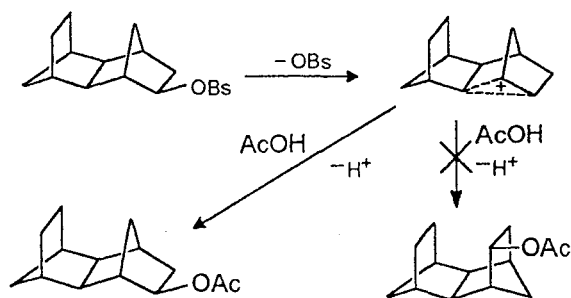
um grande número de pesquisadores começou a estudar reações que envolvem derivados desses compostos. Estes são um bom exemplo da regra da máxima superposição de orbitais de Alder, na qual os efeitos estéricos exercem influência fundamental. Nota-se que, para obter a fusão exo-endo, usa-se o Hexaclorociclopentadieno (HCCP) e o Norbornadieno enquanto que, para conseguir-se a fusão endo-endo, usa-se Hexacloronorbornadieno e CP.

Obtém-se, segundo T. Svenson e S. Winstein⁽⁷⁾ a estrutura exo-exo 4 pelo tratamento do epóxido 3 com LiAlH_4 (1:1). Oxidando-se 4 com Óxido de Cromo/Py, produz-se a cetona 5 que, reduzida com LiAlH_4 ou LiAlD_4 , produz respectivamente 6 ou 7.

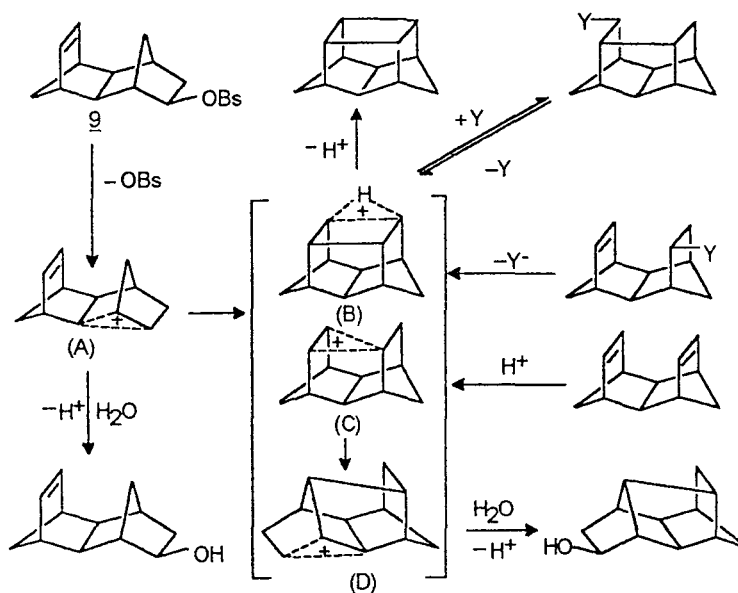


L. de Vries e S. Winstein⁽⁸⁾, em seus estudos sobre rearranjos por solvólise de brosilatos de compostos como 8, verificaram que, a partir de compostos com sistema

exo-endo, obtêm-se produtos exo-endo, não sendo obtidos produtos endo-endo tetracíclicos.

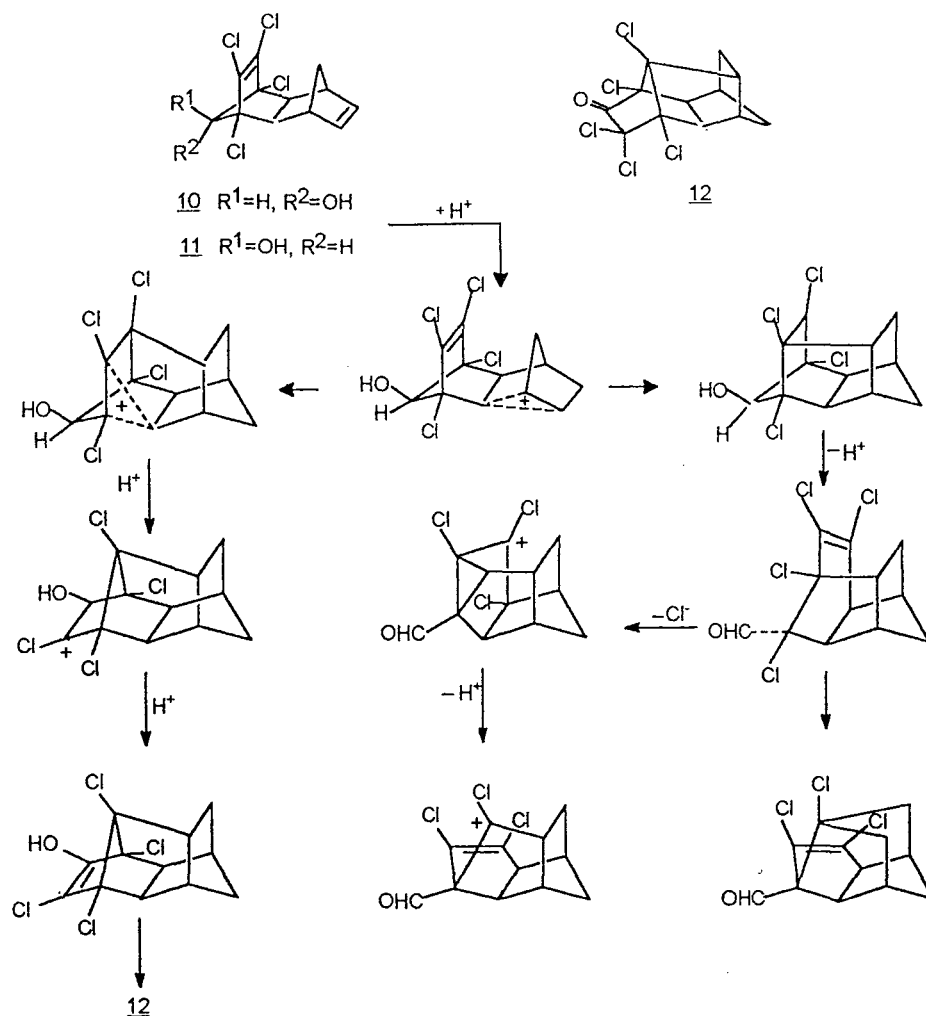


P.Bruck e col.⁽⁹⁾, em suas investigações sobre rearranjos durante a solvólise do brosilato 9, verificaram a formação de compostos tetra e pentacíclicos, devido aos complexos rearranjos dos carbocátions não clássicos A, B, C e D, indicando a facilidade com que os mesmos acontecem.

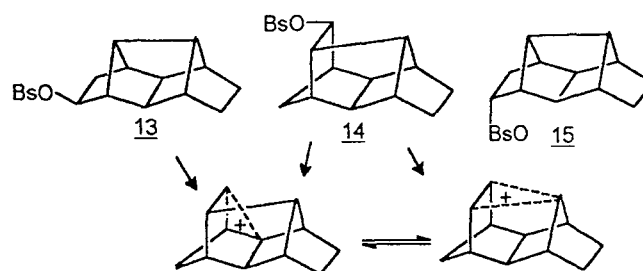


Menos encontrada na literatura⁽¹⁰⁾, a estrutura exo-exo pode também ser obtida diretamente via reações de Diels-Alder, utilizando dicitlopentadieno com excesso de norborneno.

K. A. Mead e col.⁽¹¹⁾ verificaram que os compostos 10 e 11, quando tratados com H₂SO₄/CCl₄, sofrem rearranjos do tipo Wagner-Meerwein:

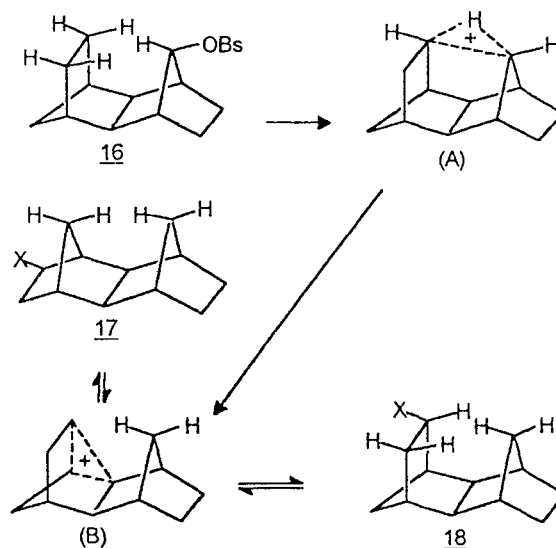


M. A. Battiste e col.(12) estudaram os fatores cinéticos e termodinâmicos que controlam os rearranjos internos do tipo Wagner-Meerwein de compostos do tipo 13, 14 e 15:



Esses compostos são obtidos via Reações de Diels-Alder de 9,10-dihidrofvalenos. Examinando-se o composto 15, descobriu-se uma reatividade fora do comum para esse tipo de derivado de endo-2-norbornila.

S. Winstein e R. L. Hansen⁽¹³⁾ estudaram a solvólise do composto 16:

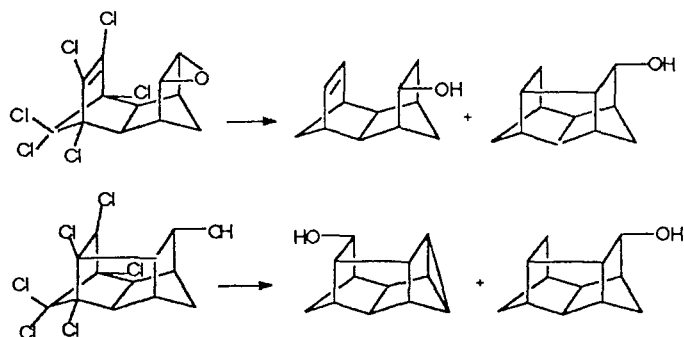


Descobriram que a acetólise de 16 produz uma mistura de 2:8 de 18:17, provavelmente porque o intermediário mais provável é o (B), e este pode gerar (A) ou reagir dando 17, assim como pode reagir também dando 18, em menor proporção.

P. Bruck e col.⁽¹⁴⁾ desenvolveram reações de decloração de organoclorados do tipo do "ISODRIN", utilizando sistema de Li, t-BuOH, THF e refluxo, obtendo vários produtos clorados e declorados, tetra e pentacíclicos.

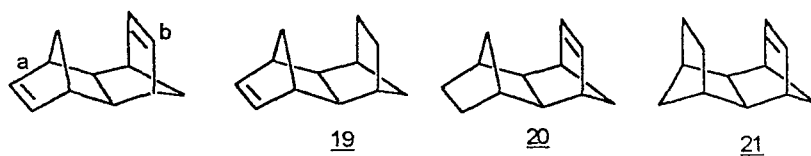
M. E. S. Möllmann⁽²⁾, em sua Dissertação de Mestrado, otimizou condições reacionais para decloração de sistemas policíclicos do tipo do "ALDRIN" e "ISODRIN". Utilizou para tanto, ao invés de refluxo, como citado na literatura, banhos de ultra-som (US) como energia de ativação para efetivar a decloração. Neste processo, o balão reacional é imerso na água do banho, cuja temperatura aumenta em função da sonicação. Utiliza-se atmosfera inerte. Destroi-se o excesso de Li com gelo picado, se necessário. Möllmann tentou vários meios reacionais, tempos e tipos de banhos de ultra-som, sendo o que mais se adaptou, o sistema Li/THF/t-BuOH/US, cujo modelo de ultra-som é citado na parte experimental do presente trabalho. A temperatura do banho deve variar de 20-45°C.

Em sua Tese de Doutorado, P. K. Howe⁽¹⁵⁾ descreve a formação de uma mistura de álcoois nas reações de decloração do "ENDRIN" e do sistema pentacíclico:



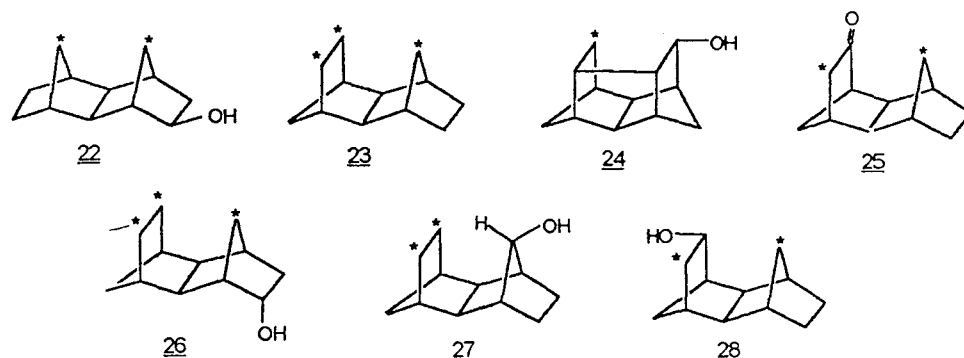
V. E. U. Costa, em sua Tese de Doutorado⁽¹⁾ separa, através da complexação com nitrato de prata e posterior tratamento com amônia, os produtos da dechloração do ENDRIN.

J. K. Stille e D. R. Witherell⁽¹⁶⁾, estudando a velocidade de hidroboração, epoxidação e hidrogenação de endo-exo 19, exo-endo 20 e endo-endo 21, isômeros do 1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidro-1,4,5,8-dimetanonaftaleno,



verificaram que, em geral, a velocidade decresce na ordem $19 > 20 > 21$, como pode ser previsto considerando o aumento do impedimento estérico (H,H) nos estados de transição.

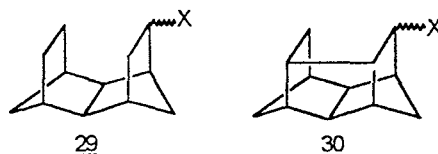
L. de Wries e P. R. Ryason⁽¹⁷⁾ e D. Kivelson e col.⁽¹⁸⁾, reportaram bandas de estiramento C-H no IV, extremamente altas para os sistemas de anéis fundidos 22-28. Nestes compostos, os anéis estão fundidos de forma a forçar a aproximação de dois ou mais "grupos metilênicos", o que causa uma banda de absorção no IV, na região de estiramento C-H de compostos insaturados (ver tabela).



(*) significa "grupo metilênico"

COMPOSTO	cm ⁻¹
<u>22</u>	3040
<u>23</u>	3048
<u>24</u>	3043
<u>25</u>	3039
<u>26</u>	3052
<u>27</u>	3037
<u>28</u>	3048

V. E. U.Costa⁽¹⁾ determinou via RMN ¹³C, os deslocamentos químicos dos carbonos de diversas moléculas do tipo endo-endo tetra 29 e pentacíclicas 30 dodecanos derivados do "ISODRIN":



Costa concluiu que, sendo a RMN ¹³C muito sensível a qualquer modificação que ocorre em sistemas policíclicos, esta sensibilidade é acentuada na proporção que aumenta o número de ciclos de um sistema para um mesmo número de átomos de carbono. Concluiu também que, tanto nos sistemas tetra quanto nos pentacíclicos, o efeito γ -gauche ou anti- γ não tem uma relação sistemática com o ângulo diedro, conforme foi observado por Lambert para sistemas bicíclicos. Portanto, o efeito que normalmente predomina nos deslocamentos químicos dos carbonos nesses compostos é a rigidez das ligações. Esse efeito é que leva a alterações na carga eletrônica dos orbitais "s" e "p" das ligações químicas, e essa variação de densidade eletrônica pode estar minimizando ou mascarando os efeitos de impedimentos estéricos entre átomos próximos espacialmente, em posição γ .

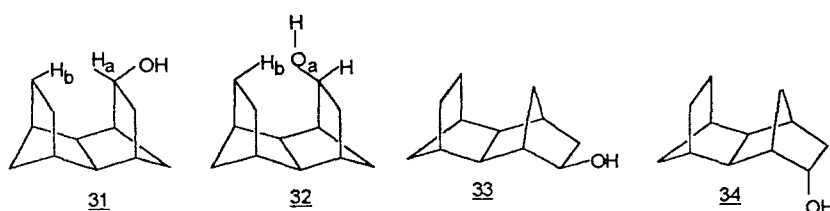
M. E. S. Möllmann⁽²⁾ usando técnicas de RMN a uma e duas dimensões, assinalou os espectros de RMN de ¹H e ¹³C de onze derivados do sistema exo-endo tetraciclo [6.2.1.1³,6.0²,7]dodecano. Examinou também a correlação entre os efeitos estéricos e geométricos e os deslocamentos químicos de RMN ¹³C, através de dados estruturais obtidos por cálculos de Mecânica Molecular (MM2-QCPE programa nº 395), concluindo que o uso de modernas técnicas de RMN a uma e duas dimensões é indispensável para o assinalamento dos espectros de RMN ¹H e ¹³C, devido à

superposição dos sinais, ficando a maior parte das absorções dentro de um envelope. Concluiu também que a Mecânica Molecular desempenha um papel importante no assinalamento de espectros de RMN ^1H , e que consegue estabelecer uma correlação direta entre o deslocamento químico de RMN ^{13}C e os parâmetros geométricos das moléculas.

P. Seidl e col.⁽¹⁹⁾ assinalaram os espectros de ^{13}C de 36 compostos endo, exo-endo e exo-exo tetraciclododecanos, através do uso de técnicas espectroscópicas a uma e duas dimensões. Compararam e discutiram as influências estereoquímicas nos deslocamentos de ^1H e ^{13}C destes compostos, observando somente efeitos δ e ϵ para campo alto.

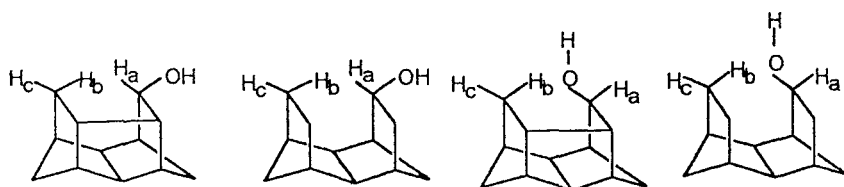
V. E. U. Costa e col.⁽²⁰⁾ interpretaram os espectros de ^1H e ^{13}C do endo, endo-tetraciclo[6.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en-10-ol, usando reagentes de deslocamento e experimentos de HETCOR. Os deslocamentos químicos foram analisados e comparados com análogos tetracíclicos e bicíclicos. Evidenciaram-se efeitos δ e ϵ de 3-5ppm para campo alto.

Os derivados p-bromobenzenossulfonatos dos álcoois epiméricos 31 e 32, foram estudados por P. Carter e S. Winstein⁽²¹⁾ para determinar como a compressão estérica desses sistemas endo-endo bicicloheptano afeta seu comportamento em reações de solvólise. Usaram os derivados p-bromobenzenossulfonatos dos álcoois epiméricos 33 e 34 para efeito de comparação com os anteriores.



Esse estudo representa uma possibilidade de examinar como a compressão estérica interna afeta a química desses compostos. Os estudos de velocidade de solvólise mostram que, para os sistemas com compressão estérica, as ionizações assistidas anquimericamente, as ionizações assistidas por solvólise e as eliminações, demonstram um aumento de velocidade devido a compressão estérica no estado fundamental.

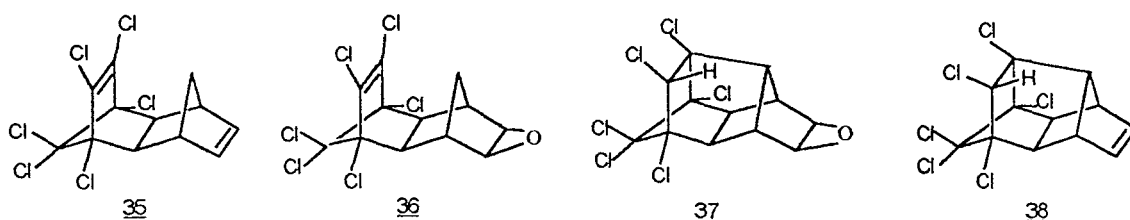
Winstein, S. e col.(22) estudaram o efeito de compressão estérica nos deslocamentos químicos de RMN ^1H das seguintes moléculas:



Observaram que os prótons H_b são fortemente desblindados devido ao efeito da compressão estérica. A grandeza do efeito em H_b varia com a natureza do grupo funcional. O efeito de desblindagem segue a seguinte sequência: $\text{O}^-\text{Na}^+ > ^-\text{OH} > \text{OMe} > \text{OAc} > \text{OBs}$, que está na exata ordem de densidade eletrônica no átomo de oxigênio.

C. W. Bird e col.(23), estudando os estereoisômeros ALDRIN e ISODRIN em condições ácidas, induziram uma série de ciclizações e rearranjos, e compararam, respectivamente, o comportamento dos análogos clorados e declorados.

Como parte de um estudo ambiental, envolvendo o destino dos pesticidas no meio ambiente, J. D. Rosen e D. J. Sutherland(24) estudaram a toxicidade dos produtos obtidos quando o ALDRIN foi exposto à luz solar. Para isso, colocaram o ALDRIN sobre uma placa de Petri coberta com uma placa de quartzo e a expuseram à luz solar durante um mês. Observaram, após esse tempo, que 25% do material havia sublimado. A análise mostrou que os produtos sublimados consistiam em 6,3% de 35, 2,4% de 36, 53% de 37, 37,8% de 38 e 0,5% de um material polimérico.

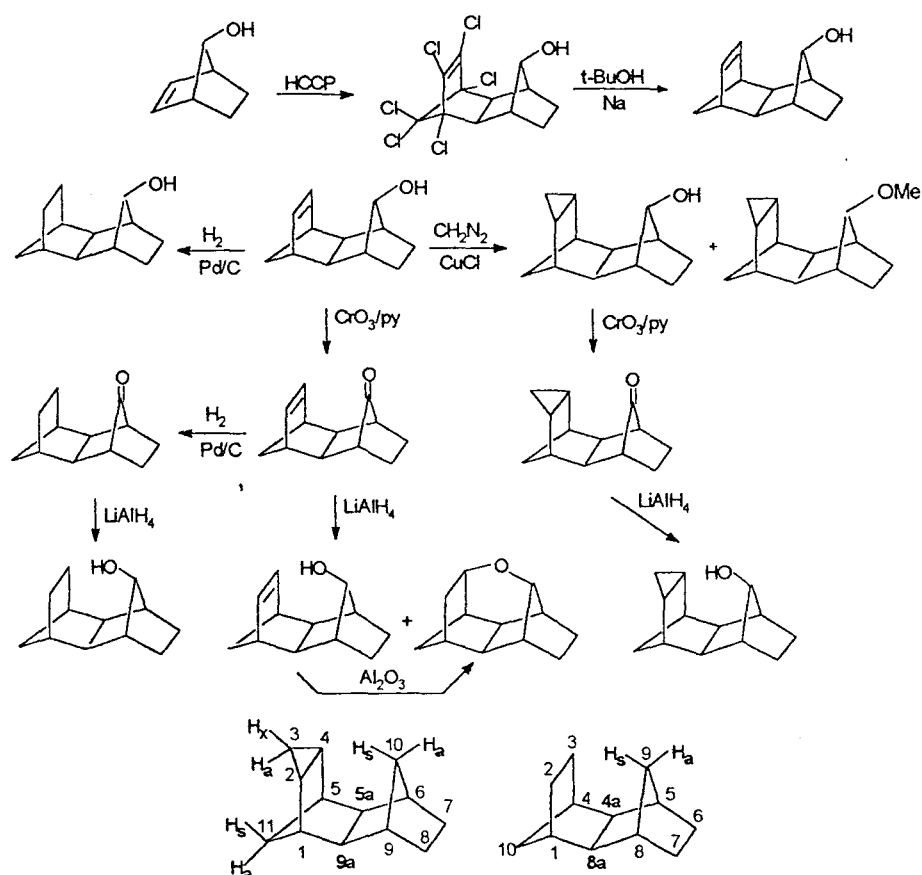


Os produtos não sublimados consistiam em 1,5% de 35, 4,6% de 36, 16% de 37, 1,6% de 38 e 76,3% de material polimérico. Os autores examinaram, ainda, a toxicidade dos compostos, por aplicação dos mesmos na mosca (Musca Doméstica), onde determinaram a DL₅₀, tabelados abaixo:

COMPOSTO	DL 50 (24 horas)	DL 50 (48 horas)
<u>35</u>	0,0144	0,0085
<u>36</u>	0,0098	0,0078
<u>37</u>	0,0083	0,0074
<u>38</u>	0,0069	0,0065
POLÍMERO	0,04	

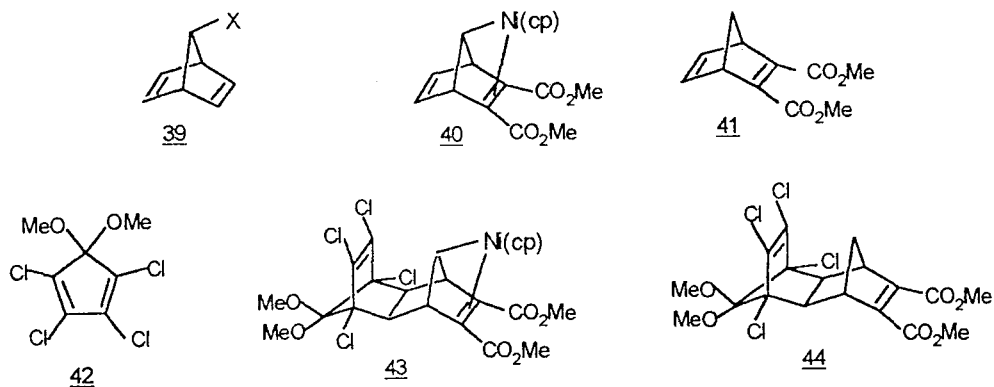
O decréscimo da toxicidade em 24 horas e 48 horas deve-se ao fato de os compostos expressarem diferentemente sua toxicidade, provavelmente devido ao fato de penetrarem mais ou menos rapidamente na pele.

J. Haywood-Farmer e col.(25) sintetizaram uma série de tetraciclododecanos com a finalidade de estudar os efeitos de blindagem ou desblindagem, em RMN ^1H , dos prótons de ponte das fusões exo dos anéis norbornila.



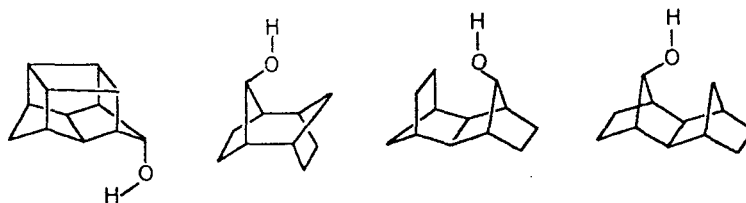
Reportam que os prótons H_s sempre são mais desblindados que os prótons H_a , devido a anisotropia magnética, interações de van der Waals (compressão estérica) e devido ao anel ciclopropano.

M. A. Battiste e col.(26), usando o complexo ciclopentadienil níquel 40 e o norbornadieno dicarboxilato de dimetila 41, reagindo-o com o 1, 2, 3, 4-tetracloro-5,5-dimetoxiciclopentadieno 42, sintetizaram, via reação de Diels-Alder, os compostos 43 e 44. 41 foi usado para comparar a estereoquímica, a regioquímica e a velocidade das reações de Diels-Alder com 40.



Observou-se que ambos os dienófilos, complexado e não complexado, exibem estereosseletividades paralelas na cicloadição com 42. A descoberta de Battiste é interessante pelo fato de que, reagindo-se 42 com 39, para X=OAc, obtém-se a fusão endo-endo⁽²⁷⁾, ao invés da fusão exo-endo, como observado por Battiste neste artigo. A confirmação de todas as estruturas foi feita por Raio X.

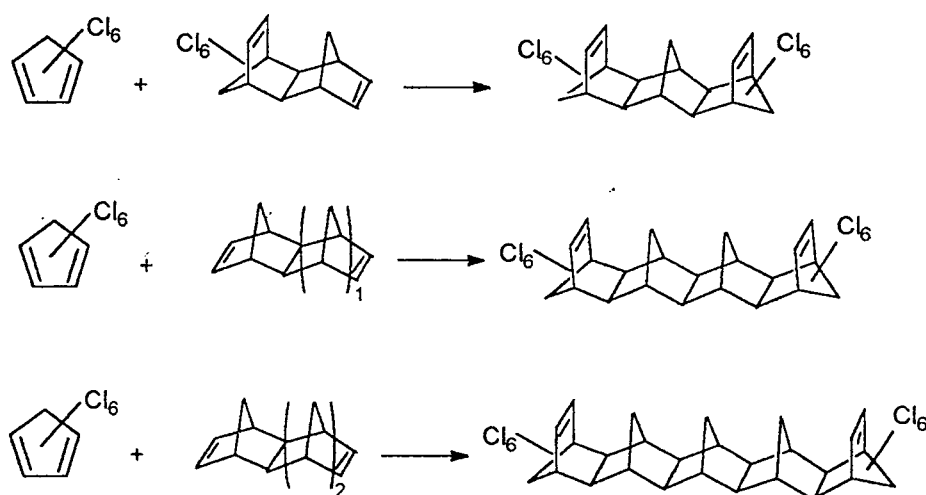
A. E. Dorigo e K. N. Houk⁽²⁸⁾ objetivaram determinar a sensibilidade da velocidade da reação em sistemas cuja tensão os leva a desviarem-se dos ângulos e distâncias ideais para as ligações. Propuseram-se a estudar como a energia do estado de transição era afetada por modificações na geometria. Utilizaram, para tanto, cálculos de OM "ab initio" e MM2 para uma série de moléculas tensionadas como as representadas abaixo.



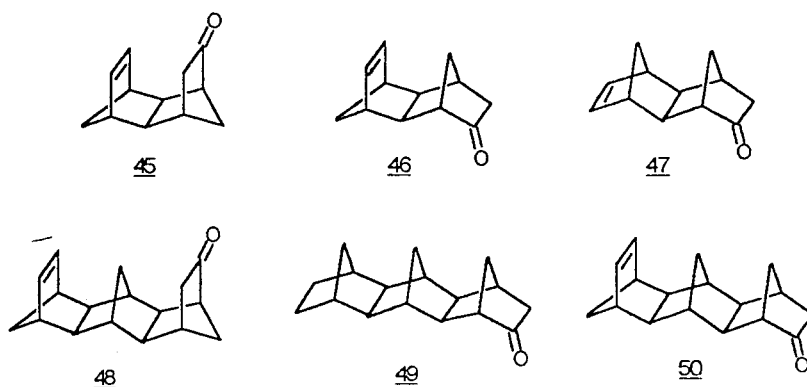
Os autores concluíram que, os cálculos de OM, *ab initio* e MM2 podem prever as energias de ativação relativas para as reações, estando de acordo com os dados

experimentais levantados. Concluem também que a distância entre os grupos que irão reagir não está relacionada diretamente com a reatividade.

N. M. Paddon-Row e col.(29) reportaram, em uma série de artigos, interações orbitales através do espaço e através de ligações. Utilizaram para tanto, dados de espectroscopia fotoeletrônica, com os quais mediram as consequências químicas de interações de orbitais, além de cálculos "ab initio"(30), onde discutiram o papel da hiperconjugação, efeitos através de ligações e interações a longa distância. Os compostos utilizados para tal finalidade possuem várias unidades de ciclopentadieno' arranjadas em diversas sequências endo e exo, sintetizados através de várias reações de Diels-Alder consecutivas onde são adicionadas sucessivas unidades de hexaclorociclopentadieno, que sofrem posterior decloração.



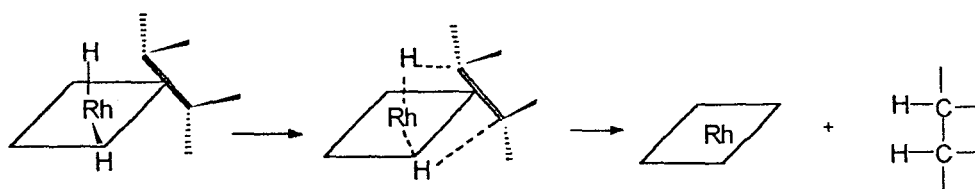
T. A. Robbins e col.(31) sintetizaram uma série de cetonas com esqueletos do tipo dimetanonaftaleno, de configuração endo-endo, 45, exo-endo, 46, e exo-exo, 47, insaturados e seus respectivos saturados. Sintetizaram, ainda, outra série de cetonas com esqueleto trimetanoantraceno, 48, 49 e 50, saturados e insaturados.



Através de RMN ^{13}C , fizeram o assinalamento dos carbonos dos compostos acima mencionados. Evidenciaram a interação orbitalar através do espaço e a interação orbitalar através das ligações, para explicar a blindagem ou a desblindagem dos grupos cromóforos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$.

1.2.2 - SÍNTESE DOS FOSFINITOS

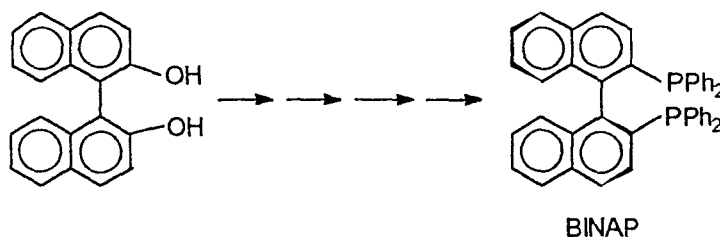
Wilkinson, G. e col.⁽³²⁾, durante seus estudos com o ródio, descobriram o que veio a ser o precursor da mais importante espécie de catalisador homogêneo para hidrogenação, o famoso "catalisador de Wilkinson", $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$, que é obtido adicionando-se um excesso de Ph_3P ao cloreto de Rh(III) hidratado, levado a ebulição com etanol. Forma-se um complexo cristalino verde-escuro, moderadamente solúvel em diclorometano e clorofórmio, fracamente solúvel em benzeno ou tolueno, praticamente insolúvel em éter de petróleo ou hexano. A configuração estrutural do complexo é quadrado planar, comum aos complexos de Rh(I). Os autores estudaram então, algumas propriedades do complexo, investigando a dissociação do mesmo em vários solventes, e as respectivas reações com H_2 , etileno, CO e aldeídos. Em solução homogênea, o complexo é excepcionalmente ativo em reações de catálise de hidrogenação de olefinas isoladas, a uma atmosfera de pressão e temperatura ambiente. Propuseram então um mecanismo para a hidrogenação, no qual o complexo metálico serve de molde onde o hidrogênio e a olefina temporariamente coordenam, antes que ocorra a hidrogenação por transferência. O efeito isotópico baixo ($\text{H}_2/\text{D}_2=0,9$) sugere que a sincronia entre a quebra da ligação Rh-H e a formação da ligação C-H, ocorre no estado de transição, simultâneo, com duas interações de 3 centros 3 elétrons.



W. S. Knowles e M. J. Sabacky⁽³³⁾ reportam pela primeira vez o uso de um ligante fosfínico terciário, opticamente ativo, para o uso em catálise organometálica de hidrogenação assimétrica de olefinas pró-quirais, usando o Rh como metal de transição. A fosfina utilizada foi a (-)-metil-propil-fenilfosfina, cuja pureza ótica girava em torno de 69%. Usando-a na hidrogenação do ácido fenil-acrílico, obtiveram rendimento ótico de

15% e na do ácido itacônico, rendimento ótico de 3%. Ao usarem também o ligante bis-(3metilbutano)-fenilfosfina, um ligante quiral cuja quiralidade é dada pelo radical alquila ligado ao fósforo, concluíram que o efeito da assimetria é menor quando o grupamento alquila é quiral ao invés de a fosfina ser quiral. Contudo, a descoberta de Knowles e Sabacky oferece uma possibilidade ilimitada de síntese de ligantes fosfínicos para uso em catálise para produção de substâncias quirais.

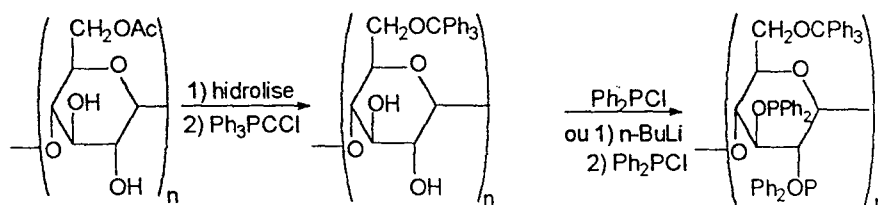
A partir desta descoberta, inúmeros trabalhos têm sido publicados, sobre os mais diversos tipos de ligantes fosfínicos, quirais no fósforo ou na cadeia lateral, alguns levando a excessos enantioméricos altos e outros apenas razoáveis. Alguns exemplos desse tipo de compostos estão citados na seção 1.2.3, pág. 31 e 32. Os pesquisadores não têm poupado esforços na tentativa de conseguir ligantes que possam ser utilizados para vários tipos de substratos, mantendo alta seletividade. Um dos ligantes fosfínicos mais importantes é o Binap⁽³⁴⁾ (2, 2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil), um ligante quiral devido à isomeria atrópica:



Utilizado na hidrogenação de derivados do ácido α -acilaminoacrílico, apresentou altos rendimentos de hidrogenação e pureza ótica beirando os 100% para alguns casos, em condições suaves de temperatura e pressão.

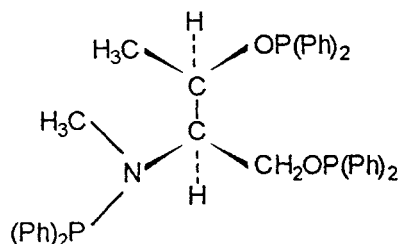
Além da possibilidade de síntese de ligantes fosfínicos (três ligações C-P), existe a possibilidade, entre outras, da síntese de ligantes fosfínicos (duas ligações C-P e uma ligação C-O-P), das quais tratará a presente revisão.

K. Kaneda e col.⁽³⁵⁾ utilizaram a celulose como suporte insolúvel para catalisadores de Pd para hidrogenação. Seu uso é importante por ser uma resina natural e um ligante quiral:



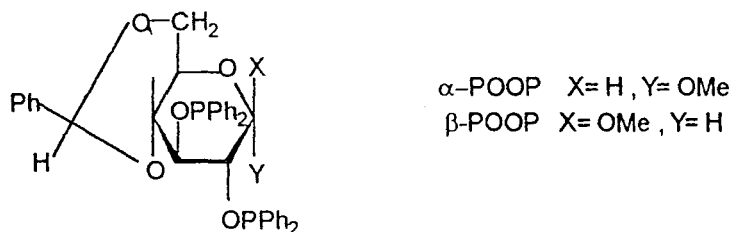
O catalisador de Pd, usando-se complexo fosfínico a base de celulose, mostra grande atividade para hidrogenação de olefinas conjugadas e compostos alílicos, sendo sensível ao impedimento estérico da dupla ligação a ser hidrogenada e ao solvente utilizado. Consegue-se excessos enantioméricos de 95% na hidrogenação do fenilacetileno à estireno.

G. Buono e col.⁽³⁶⁾ reportaram um ligante tridentado, *Threophos* (aminofosfino-fosfinito), a partir da (2S, 3R)-treonina



Testado na síntese catalítica de 3-vinil-ciclohex-1-eno, obteve-se uma pureza ótica beirando os 100%.

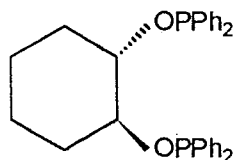
Y. Sugi e W. R. Cullen^(37,38) estudaram a síntese de um ligante fosfínico derivado do açúcar D-glucose. Os compostos 4,6-O-benzilideno-2,3-bis-O-difenilfosfinito- α ou β -D-glucopiranosídeo (α -POOP) ou (β -POOP).



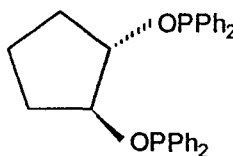
Estes ligantes foram testados em catalisadores de Rh para hidrogenação de ácidos α -acetamidoacrílicos e seus ésteres, conseguindo-se excessos enantioméricos (ee) de 91% para os ácidos e 88% para os ésteres. β -POOP produz excessos enantioméricos maiores pois não possui interações estéricas entre o grupo metila e o grupo PPh₂ vizinho. A

interação estérica reduz a facilidade de acesso do substrato ao metal, diminuindo a seletividade da coordenação na face pró-quiral.

M. Tanaka e I. Ogata⁽³⁹⁾ sintetizaram o d-trans-1,2-bis(difenilfosfinoxi) cicloexano (BDPCH), o qual, testado em reações de hidrogenação enantiosseletiva, gerava produtos com rendimentos óticos moderados.

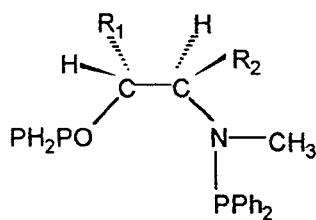
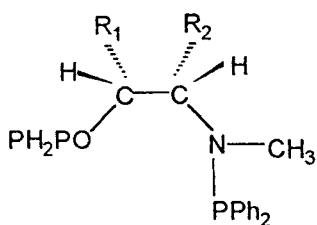


T. Hayashi e col.⁽⁴⁰⁾ sintetizaram o d-trans-1,2-bis(difenilfosfinoxi) ciclopentano, (d-trans BDPCP), como ligante quiral para catalisadores de Rh para hidrogenação enantiosseletiva.



Esse ligante é mais rígido do que o anterior. Quando comparado, em reações de hidrogenação, com o BDPCH, apresenta, em quase todos os casos, excessos enantioméricos maiores.

G. Pracejus e H. Pracejus⁽⁴¹⁾, com a finalidade de estudar como a diferença eletrônica entre a ligação O-P e N-P influenciava a catálise de hidrogenação assimétrica, sintetizaram, através de um β-aminoálcool opticamente ativo, os seguintes compostos:



(1) $R_1 = \text{Ph}$; $R_2 = \text{Me}$ (1R, 2S)

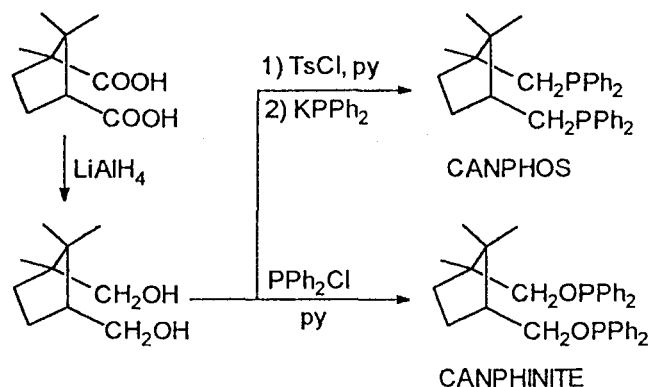
(2) $R_1 = \text{Ph}$; $R_2 = \text{H}$ (1R)

(3) $R_1 = \text{Ph}$; $R_2 = \text{Me}$ (1R, 2R)

(4) $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{Ph}$ (2R)

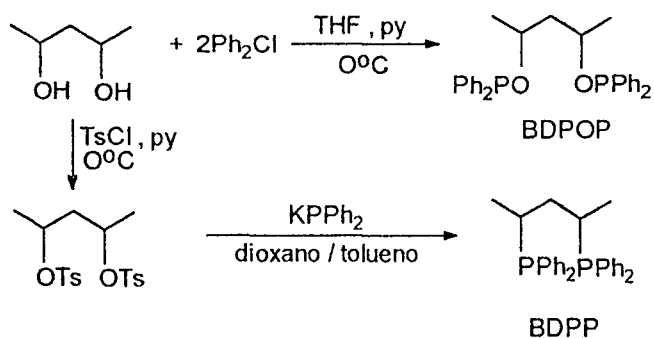
A hidrogenação de olefinas pró-quirais mostrou ser muito afetada pela diferença de polaridade do solvente, devido aos diferentes estados intermediários produzidos e que controlam a seletividade.

T. H. Johnson e col.(42), com o intuito de comparar a performance de fosfinas versus fosfinitos na hidrogenação assimétrica de olefinas pró-quirais contendo grupos carboxílicos ou éster, sintetizaram o CANPHOS e o CANPHINITE, representados abaixo:



Concluíram que, quando a olefina a ser hidrogenada possuía um grupamento carboxílico ou acetamido, a difosfina era um ligante melhor, e, quando a olefina possuía um grupamento éster, o difosfinito dava melhores resultados de indução assimétrica.

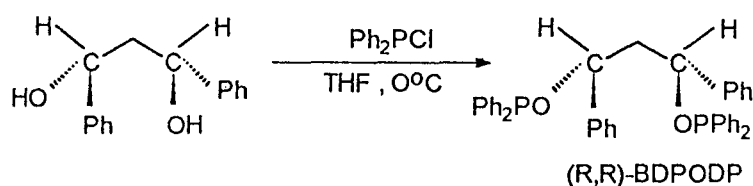
J. Bakos e col.(43) reportaram que o sucesso da hidrogenação assimétrica homogênea de olefinas pró-quirais com complexos de Rh depende fundamentalmente da estrutura do ligante quiral, uma fosfina ou um fosfinito. Três métodos diferentes de preparação desses compostos são utilizados: (a) resolução de uma mistura racêmica, (b) uso de um produto natural quiral, e, (c) hidrogenação assimétrica homogênea. Bakos et alli reportam um novo método que é a catálise de hidrogenação assimétrica heterogênea, para a síntese do ligante quiral. Por esse método, a partir da acetilacetona na presença de catalizador Ni/Raney, modificado com uma solução aquosa de ácido tartárico (os enantiômeros R, R ou S, S, respectivamente) e NaBr, prepararam o (2R, 4S) ou o (2S, 4S) pentanodiol, o qual utilizaram para sintetizar a fosfina ou o fosfinito abaixo:



Os enantiômeros dos fosfinitos obtidos foram testados na catálise de hidrogenação assimétrica homogênea de ácidos acil-amino-cinâmicos, dando rendimentos óticos em torno de 70%, porém as fosfinas (BDPP) não puderam ser obtidas em estado suficientemente puro para uma completa caracterização. Mesmo assim, foi testado o potencial catalítico desses ligantes, os quais, para reações de catálise de hidrogenação enantiosseletiva de olefinas pró-quirais, gerou ee de 37-44%, não se comparando, portanto, a outras difosfinas terciárias.

Em outra síntese, J. Bakos e col.⁽⁴⁴⁾ obtiveram sucesso na síntese do BDPP, o qual, testado em reações de hidrogenação, forneceu rendimentos óticos de até 96% para dehidroaminoácidos.

J. Bakos e col.⁽⁴⁵⁾ sintetizaram o BDPODP, a partir do 1,3-difenil-1,3-propanodiona (dibenzoilmetano), através da mesma técnica usada por J. Bakos e col.⁽⁴⁴⁾



Este, testado em hidrogenação assimétrica mostra ser melhor do que o análogo BDPOP, para hidrogenações de derivados de ácidos α -acilaminoacrílicos, conforme se vê na tabela abaixo:

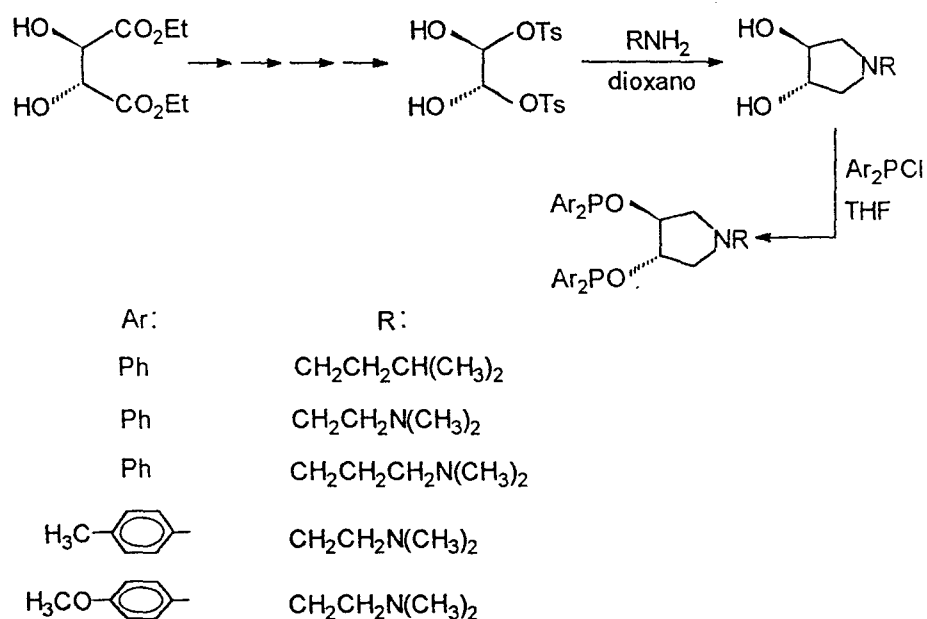
Substrato: (Z)-R'CH=C(NHCOR'')COOR

SUBSTRATO			[Rh(NBD)Cl] ₂ + [Cu(R,R)-(BPODP)Cl] _n	[Rh(NBD)Cl] ₂ + [Cu(R,R)-(BDPOP)Cl] _n
R'	R''	R	Rendimento ótico (%)	Rendimento ótico (%)
Ph	Me	H	96	67
Ph	Ph	H	93	78
Ph	Me	Me	79	48
H	Me	H	77	53

A possível explicação para a obtenção de rendimentos óticos melhores parece estar na conformação mais rígida que o quelato assume, devido à interação das fenilas.

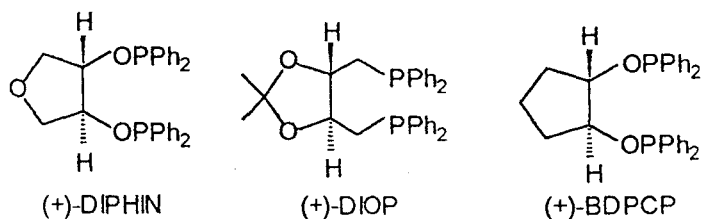
P. Kwintovics e col.⁽⁴⁶⁾, utilizando complexos fosfiníticos do tipo BDPOP e BDPODP, de Rh e Pd, preparados "*in situ*", descobriram que os mesmos catalisavam reações de hidrogenação por transferência, de cetonas pró-quirais, dando rendimentos óticos moderados, descobrindo ainda que complexos de irídio geram rendimentos óticos maiores do que os catalisadores de Rh. A velocidade das reações é afetada pelo ligante, COD (1,5 ciclooctadieno) ou COE (cicloocteno), onde o ligante COD, mais fortemente ligado ao metal, gera rendimentos óticos melhores.

M. Yatagai e col.⁽⁴⁷⁾ introduzem, em estudo feito com ligantes quirais para hidrogenação catalítica assimétrica, o fator eletrônico em conjunto com o fator estérico para discriminar mais precisamente a face pró-quiral dos substratos, pois, estudos anteriores sugeriam que o controle da indução assimétrica era devido somente a fatores estéricos e a estereosseletividade dependia do substrato olefínico. O problema estava em discriminar a face pró-quiral, no caso de substratos complexos, com vários grupos funcionais presentes. Para isso prepararam um ligante fosfinítico quiral com uma ligação pirrolidínica, na qual inseriram vários grupamentos R.



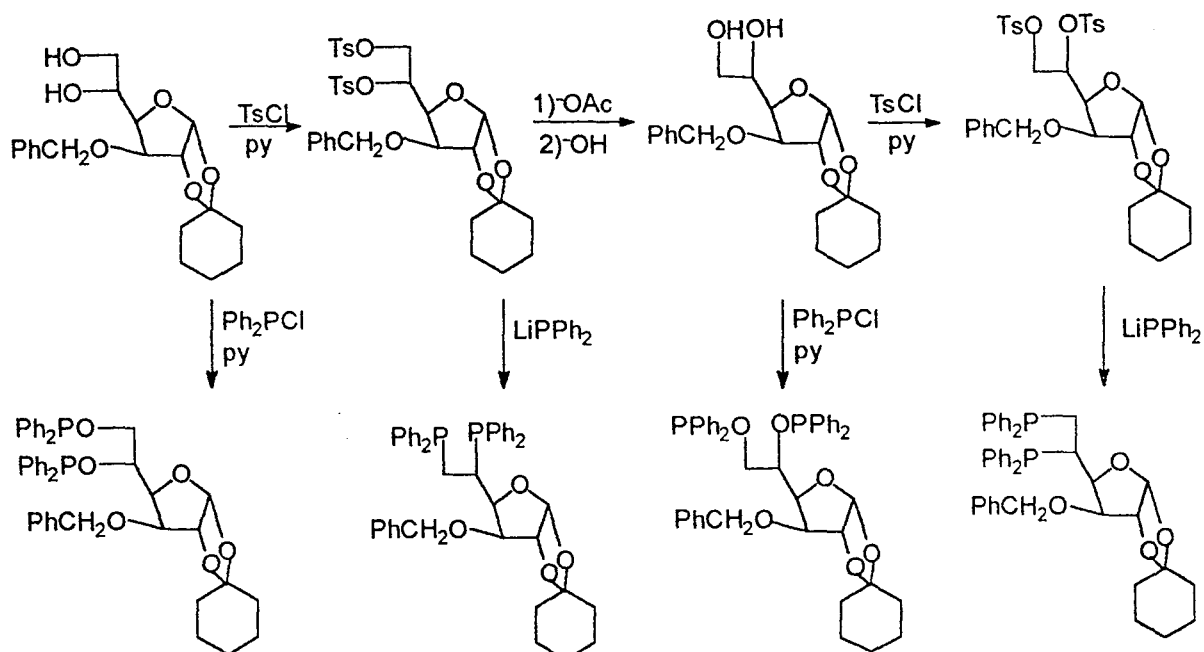
Pelos resultados da hidrogenação, concluíram que a alta estereosseletividade encontrada sugere que há interação eletrostática entre o ligante e o substrato, e que, as interações estéricas auxiliam na discriminação mais precisa da face pró-quiral.

W. R. Jackson e G. C. Lovel⁽⁴⁸⁾ descrevem a síntese de um novo ligante fosfínico (DIPHIN), cuja geometria é semelhante à fosfina conhecida (+)-DIOP e também ao fosfinito BDPCP



Sua síntese envolve várias etapas e parte do ácido (+)-(R, R)-L-tartárico, facilmente adquirido comercialmente. Estudos de hidrogenação e hidroformilação feitos com o ácido α -acetamidocinâmico, seu éster metílico e o α -etil-estireno, revelam comportamento semelhante ao BDPCP, sendo que o comportamento do (+)-DIOP é completamente diferente.

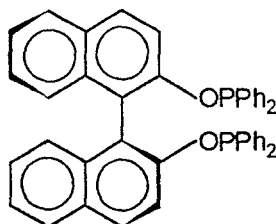
T. Johnson e G. Rangarajan⁽⁴⁹⁾, com o objetivo de sintetizar fosfinitos com efetiva indução assimétrica, exploraram a preparação de bis-fosfinitos de carboidratos, sintetizando também as difosfinas correspondentes para fins de comparação:



Os ligantes foram testados com várias olefinas pró-quirais. As reações mostraram-se muito sensíveis à mudança do solvente, temperatura, contra-íon do catalisador, sendo que

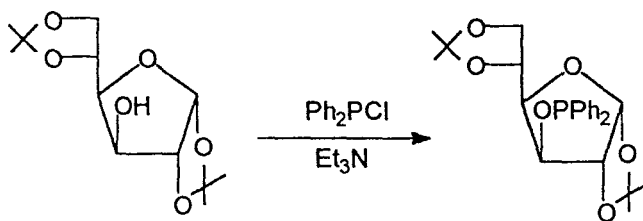
obtiveram o maior excesso enantiomérico quando o íon era BF_4^- , o solvente o THF e a temperatura 0°C .

R. H. Grubs e R. A. de Wries⁽⁵⁰⁾ reportaram um novo tipo de ligante fosfínico quiral, diferente dos comumente apresentados, onde o fósforo é quiral ou algum radical ligado ao fósforo é quiral. O ligante apresentado, cuja quiralidade é resultado da isomeria atropíca, está representado abaixo.

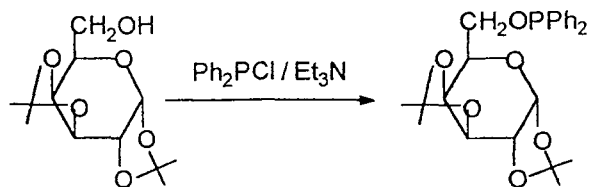


Testado em catálise de hidrogenação assimétrica, mostrou-se ativo nas reações com olefinas pró-quirais contendo grupamentos éster ou ácido carboxílico, porém exige altas pressões e grandes tempos de reação. Esta nova classe de ligantes abre um novo campo na química sintética.

M. Yamashita e col.⁽⁵¹⁾ publicaram a síntese do 1,2:5,6-di-O-isopropilideno-3-O-(difenilfosfino)- α -D-glucofuranose, a partir de 1,2:5,6-di-O-isopropilideno- α -D-glucofuranose, pelo tratamento do mesmo com difenilclorofosfina em trietilamina.

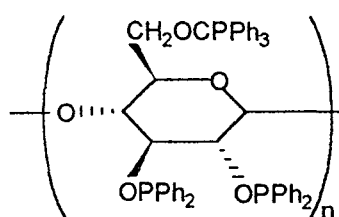


Em geral, sabe-se que, quanto mais perto o centro quiral está do ligante, tanto maior será o rendimento ótico obtido em catálise homogênea de hidrogenação assimétrica. Por isso, muita atenção tem sido dada à síntese de fosfínitos a partir de derivados de carboidratos. A utilização do ligante acima descrito, em reações de hidrogenação de derivados do ácido cinâmico, não gerará rendimentos óticos muito elevados, girando em torno de 7-21%, mas, em outra publicação Yamashita e col.⁽⁵²⁾, utilizando um outro derivado de carboidrato, o 6-O-(difenilfosfino)-1,2:3,4-di-O-isopropirideno- α -D-galactopyranose,



conseguem atingir rendimentos óticos de 67%, provando ser os derivados de carboidratos bons ligantes fosfínicos para catálise de hidrogenação assimétrica homogênea, devido, principalmente, à sua facilidade de obtenção e a presença de centros quirais na molécula.

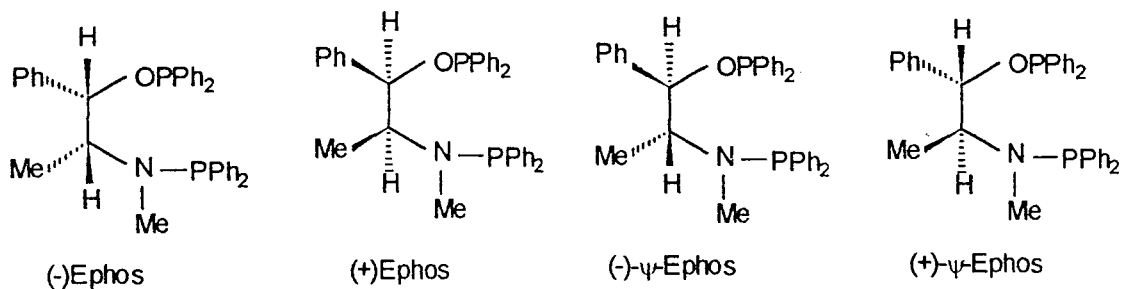
Y. Kawabata e col.⁽⁵³⁾ publicaram a obtenção de um novo ligante fosfínico quiral, o 2,3-O-bis(difenilfosfino)-6-O-trifenilmetilcelulose:



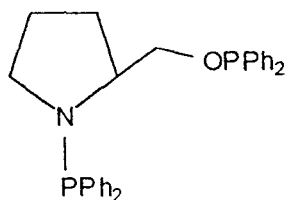
Quando utilizado na hidrogenação do 2-fenil-1-buteno, mostrou rendimentos óticos de até 77%, dependendo do tempo de complexação, tempo de reação, temperatura e razão Ligante/Rh.

M. Petit e col.⁽⁵⁴⁾ reportam a síntese de vários aminofosfino fosfinitos quirais, preparados a partir de clorodifenilfosfina e aminoálcoois óticamente ativos como a efedrina, prolinol e N-metil-fenil-glicinol.

derivados da efedrina

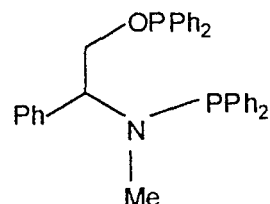


derivado do prolinol



Proliphos

derivado do *N*-metil-fenil-glicinol



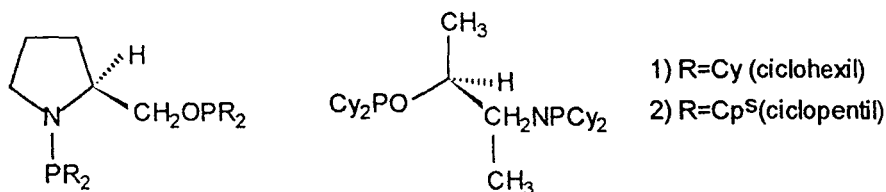
Gliphos

Usados como ligantes em complexos metálicos, esses compostos geram catalisadores que ativam várias reações orgânicas, como, hidrosililação de cetonas, hidrogenação e hidroformilação de alcenos, e, ciclo e codimerização de 1,3-diolefinas. Na hidrogenação do ácido α -acetamidoacrílico, geram rendimentos óticos em torno de 80%.

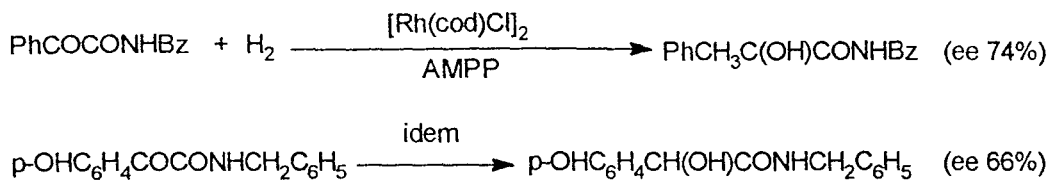
A. Karin e col.(55) sintetizaram uma série de ligantes aminofosfínícos cíclicos e acíclicos. A configuração do produto e a enantiosseletividade foi relacionada à estrutura cíclica ou acíclica dos ligantes, bem como à natureza dos substituintes alquila ou arila da fosfina quelante.

E. Cesaroti e col.(56), partindo de aminoálcoois, sintetizaram uma série de aminofosfinofosfinitos. Um estudo de difração de Raios-X desses compostos mostra que os cristais são monoclinicos. Utilizados na hidrogenação de dehidro-*N*-acetil aminoácidos, dehidro-*N*-benzoil aminoácidos e ácido itacônico, à temperatura ambiente, mostraram-se muito eficientes, apresentando excessos enantioméricos de até 96%.

C. Hatat e col.(57), em uma modificação do procedimento para a síntese de ligantes aminofosfino fosfinito(53,54,55), sintetizaram, a partir de aminoálcoois, peralquil aminofosfino fosfinitos:

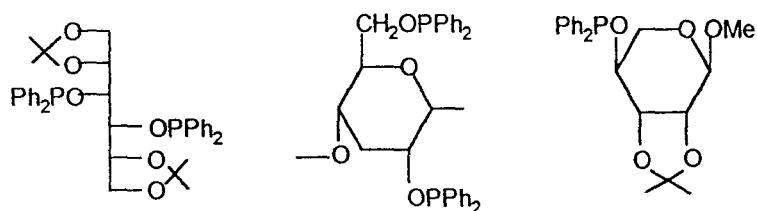


Utilizados na síntese de um catalisador neutro de Rh, demonstraram que se pode obter boa enantiosseletividade e estereosseletividade na redução de *N*-benzil formamida e derivados *p*-OH substituídos:



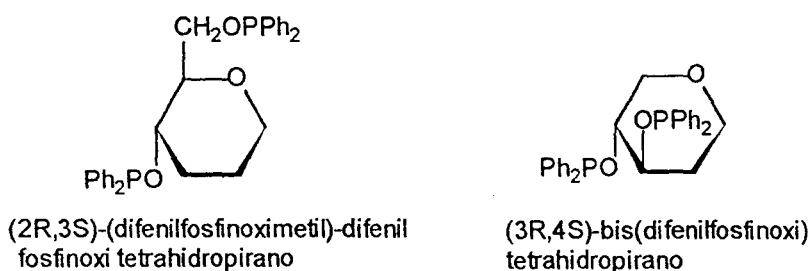
Na catálise de α -cetoésteres, obteve-se excessos enantioméricos de até 80%, dependendo do tempo de reação, relação metal/ligante e o ligante utilizado.

M. Yamashita e col.(58), sintetizaram uma nova série de fosfinitos derivados de carboidratos:



Testados na hidrogenação de olefinas pró-quirais esses fosfinitos geram rendimentos óticos de até 78%, mostrando-se sensíveis ao tamanho do ligante, pois o mesmo, pelo tamanho, não permite à olefina se complexar ao metal.

I. Habus e col.(59) sintetizaram, a partir da D-Glucose e D-Xilose, os ligantes fosfiniticos respectivos, sendo os mesmos usados na catálise enantiosseletiva de hidrogenação do ácido Z- α -acetamidocinâmico. O excesso enantiomérico é dependente da temperatura, e o mais alto alcançado foi de 90% para T=15°C.



1.2.3 - SÍNTESE ASSIMÉTRICA

A síntese assimétrica tem, durante os últimos vinte anos, assumido uma importância crescente em química orgânica devido ao uso cada vez maior de compostos quirais opticamente puros, onde, por exemplo, dos isômeros possíveis, somente um age como droga, nutriente ou essência.

Ao produzir tal tipo de composto, a síntese assimétrica se livra do uso de reagentes opticamente ativos como material de partida, bem como de reagentes para a resolução dos enantiômeros, além de produzir somente o composto desejado, evitando o problema ambiental de ter de se livrar de um resíduo muitas vezes nocivo ao meio ambiente.

Dentro desse campo de pesquisas, a catálise enantiosseletiva sub-estequiométrica tem assumido grande interesse, pois permite a síntese de uma vasta gama de compostos opticamente ativos, usando uma pequena quantidade de catalisador, competindo, desta forma, com processos enzimáticos, no que diz respeito à produção econômica de compostos orgânicos opticamente puros.

Dos dois principais tipos de catálise, homogênea e heterogênea, a última, segundo V. Caplar⁽⁶⁰⁾ et al, que suportam sua afirmativa em J. D. Morrison e col.⁽⁶¹⁾, J. W. Scott e col.⁽⁶²⁾ e D. Valetine e col.⁽⁶³⁾, é de valor limitado, pois, geralmente, leva a rendimentos óticos moderados, apesar de o catalisador heterogêneo ter a grande vantagem de ser facilmente separado do meio reacional e, portanto, reutilizado. Ainda segundo V. Caplar, importantes progressos têm sido feitos após a descoberta dos catalisadores assimétricos homogêneos.

A catálise homogênea⁽⁶⁴⁾ é mais estereosseletiva do que a heterogênea, especialmente no que diz respeito à indução ótica, pois um catalisador homogêneo ideal

apresenta-se, em solução, somente na forma de uma espécie catalítica ativa, a qual pode ser adaptada a um substrato específico. Na catálise heterogênea há a possibilidade de conter diferentes sítios ativos de catálise na superfície do metal, cada qual com sua própria seletividade, resultando em baixa seletividade total.

Esses tipos de catalisadores são geralmente complexos de metais de transição, contendo uma vasta gama de tipos de ligantes quirais, solúveis em solventes orgânicos polares e apolares.

Existem duas formas principais de uso para os catalisadores: "*in situ*" e isoláveis. Frequentemente o catalisador para a síntese enantiosseletiva é preparado "*in situ*" a partir dos assim chamados pró-catalisador e co-catalisador. O pró-catalisador é usualmente um composto estável obtido comercialmente, por exemplo, o $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod=ciclooctadieno) e o $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4$ (nbd=norbornadieno), e o co-catalisador é um ligante quiral sintetizado. Em solução, pró e co-catalisador combinam-se para formar o catalisador ativo, que é preparado minutos antes do uso. Uma grande vantagem desse tipo de catalisador é a possibilidade de mudar-se a relação metal/ligante, no caso de a mesma causar um incremento no rendimento ótico.

Muitas vezes, catalisadores isoláveis são usados na catálise enantiosseletiva. Ocasionalmente podem dar melhores rendimentos óticos. Sua grande vantagem é que eles são mais convenientes para estudos mecanísticos do que os catalisadores "*in situ*", porém, a necessidade de um passo extra, que é a síntese do catalisador a partir do ligante e do metal, é um obstáculo para a sua aplicação rotineira.

Dos inúmeros tipos de ligantes existentes, uma classe muito importante é a formada por compostos que contêm fósforo em sua estrutura. Por ser esta classe de ligantes o objeto do nosso estudo, vamos nos deter um pouco nas características que os mesmos devem possuir para que possam ser considerados bons ligantes.

Como citado anteriormente (seção 1.2.2), após a descoberta de Wilkinson, começou a surgir uma vasta gama de estudos referentes ao uso dessa classe de ligantes na catálise homogênea.

Para entendermos melhor a diversidade dos estudos empreendidos, é necessário termos em mente principalmente dois aspectos:

- tipos de ligantes que contêm fósforo em sua estrutura, e,

- condições que o composto fosforado deve satisfazer para ser considerado um bom ligante quirál.

A classificação dos ligantes que contêm fósforo em sua estrutura⁽⁶⁵⁾ fundamenta-se em critérios tais como a natureza dos átomos ligados ao fósforo, o número de átomos de fósforo na estrutura do ligante e a origem da quiralidade.

Com base na natureza dos átomos ligados ao fósforo trivalente, existem os seguintes tipos principais de ligantes:

- a) Fosfina: composto no qual o fósforo está ligado a três átomos de carbono.
- b) Fosfinito: compostos no qual o fósforo está ligado a dois átomos de carbono e um de oxigênio.
- c) Aminofosfina ou fosfinamida: composto no qual o fósforo está ligado a dois átomos de carbono e um de nitrogênio.
- d) Aminofosfina-fosfinito: composto que possui dois fósforos em sua estrutura (quelato), sendo que, em um deles, existem dois átomos de carbono e um de oxigênio; e, em outro, dois átomos de carbono e um de nitrogênio.

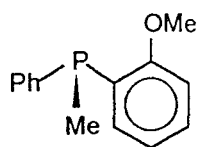
Quanto ao número de átomos de fósforo na estrutura do ligante, os ligantes classificam-se em:

- a) Monofosfina: somente um átomo de fósforo,
- b) Difosfina: dois átomos de fósforo na estrutura, os quais se ligam ao metal na forma de um quelato.

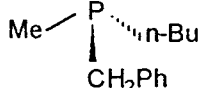
Cabe, ainda, destacar que, para um ligante induzir assimetria é necessário que possua em sua estrutura algum componente óticamente ativo. Este componente pode ser o próprio fósforo, que, contendo três grupos diferentes ligados a ele, é quirál. Outra possibilidade é algum dos grupos ligados ao fósforo possuir um carbono quirál.

A exemplificação de cada um dos tipos de ligantes citados acima seria muito longa, portanto, vamos somente mencionar somente alguns exemplos significativos de cada grupo:

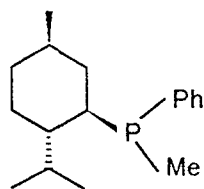
Monofosfinas com fósforo quiral



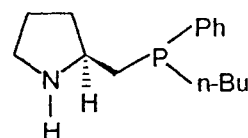
PAMP (66)



(67)

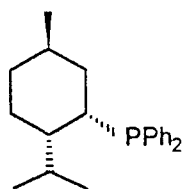


(68)

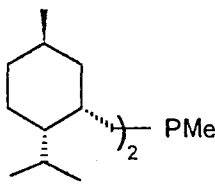


(69)

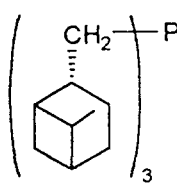
Monofosfinas com cadeia lateral quiral



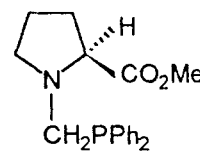
MNDPP (70)



(71)

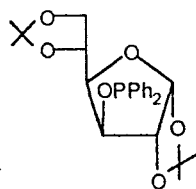


(71)

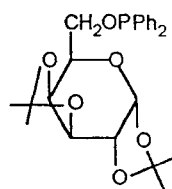


(72)

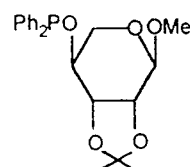
Monofosfinitos com cadeia lateral quiral



(51)

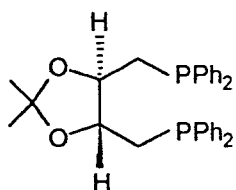


(52)

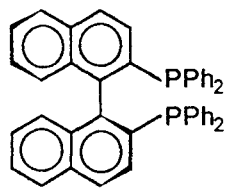


(58)

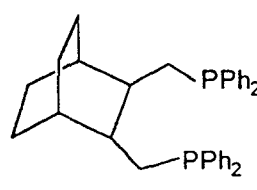
Difosfinas



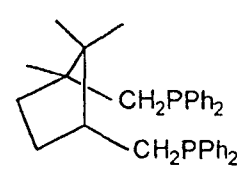
DIOP (73)



BINAP (34)

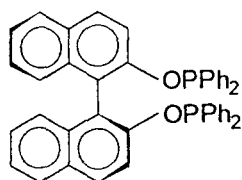


(74)

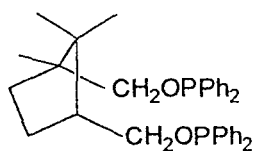


CANPHOS (42)

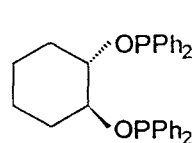
Difosfinitos



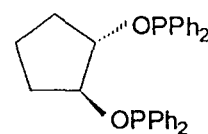
(50)



CANPHINITE (42)

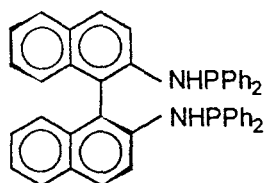


(39)

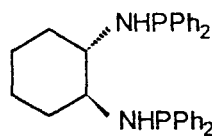


(40)

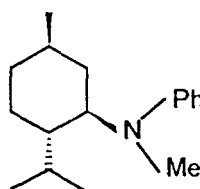
Aminofosfinas ou fosfinamidas



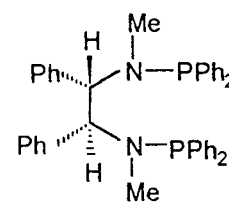
(75)



(76)

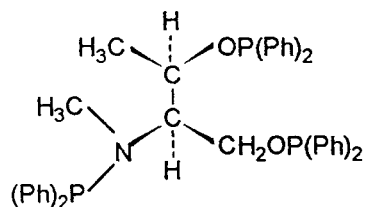


(77)

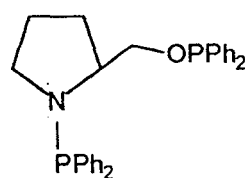


(78)

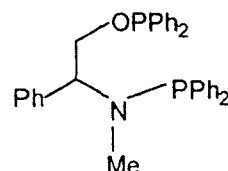
Aminofosfina-fosfinito



(79)



PROLIPOS (79)



GLIPHOS (79)

Entre as condições que o composto fosforado deve satisfazer para ser considerado um bom ligante quiral, cabe mencionar que este deve:

- coordenar-se ao metal durante o passo no qual o centro quiral do substrato é criado, ou seja, não deve atuar meramente como um meio quiral;

- apresentar atividade catalítica razoavelmente melhor em relação ao ligante aquiral, quando o ligante quiral estiver presente;

- a estrutura do ligante deve permitir várias modificações químicas a fim de possibilitar a síntese de variações do ligante, com o objetivo de otimização do mesmo;

(um exemplo dessa condição é o fato de a maioria dos ligantes fosfiníticos possuírem seus análogos fosfinicos.);

- a síntese do ligante deve ser relativamente fácil. Se possível deve-se evitar a resolução de enantiômeros. O material de partida deve ser barato e de fácil obtenção.

Os estudos envolvendo a catálise enantiosseletiva sub-estequiométrica englobam os principais tipos de reações orgânicas conhecidas. H. Brunner⁽⁸⁰⁾, em dois trabalhos, faz boas revisões sobre a síntese enantiosseletiva de compostos orgânicos usando catalisadores de metais de transição, oticamente ativos, em quantidades sub-estequiométricas. Podemos citar como exemplos:

a) Reações de redução:

- Hidrogenação de dehidroaminoácidos e outras olefinas
- Hidrogenação de cetonas e iminas
- Transferência de hidrogênio

b) Reações de oxidação:

- Epoxidação
- Oxidação de sulfetos

c) Formação de ligação Carbono-Carbono:

- Hidroformilação
- Grignard
- Alquilação alílica
- Ciclopropanação
- Reações de Diels-Alder
- Condensação aldólica
- Hidrocianação
- Ciclização de aldeídos insaturados
- Polimerização

Das reações citadas acima, somente algumas, como a reação de hidrogenação de dehidroaminoácidos e outras olefinas, hidrogenação de cetonas e iminas,

hidroformilação e hidrocianação, utilizam catalisadores nos quais os ligantes são compostos fosforados. O metal de transição utilizado não precisa ser necessariamente o Ródio. Existem vários estudos onde o Rutênio é melhor para diversos tipos de reações⁽⁸¹⁾.

Levando-se em conta somente catalisadores de hidrogenação que utilizam Ródio e fosfinas ou fosfinitos em sua estrutura, qualquer tentativa de estabelecer correlações entre parâmetros experimentais e enantiosseletividade, segundo M. Nógrádi⁽⁸²⁾, é uma tarefa polêmica, e a conclusão final é a de que cada sistema catalisador/substrato deve ser otimizado individualmente. Há, porém, algumas condições comuns a todos, quais sejam: apesar de não serem pirofóricos, todos esses compostos são sensíveis ao oxigênio, pois fosfinas e fosfinitos são facilmente oxidados. Mesmo assim, podemos fazer uma breve abordagem sobre as principais condições experimentais e seus efeitos.

Efeito do solvente: Os solventes mais usados são metanol, etanol, benzeno, THF e misturas benzeno/álcool. Os efeitos do solvente são difíceis de prever. Ele pode tanto exercer pouca ou nenhuma influência, quanto mudar drasticamente o resultado da reação⁽⁸³⁾. Portanto, não se pode generalizar, pois, para um mesmo catalisador, o solvente ótimo vai depender do substrato a ser hidrogenado.

Efeito da pressão: Como um dos passos importantes no processo de hidrogenação é a adição oxidativa do H_2 ao complexo quadrado planar de Rh(I) transformando-o em complexo octaédrico de Rh(III), certamente a pressão de hidrogênio é um parâmetro importante a ser analisado. A aceleração da adsorção de hidrogênio sob pressões maiores é bem recebida em sistemas catalíticos à base de Ródio e fosfinas, mas, geralmente, este efeito vem acompanhado da perda da seletividade. O aumento da pressão, muitas vezes, vem seguido da inversão da configuração preferida, numa clara manifestação de competição entre dois mecanismos diferentes. O efeito da pressão também depende, levemente, se o catalisador é neutro ou catiônico⁽⁸⁴⁾.

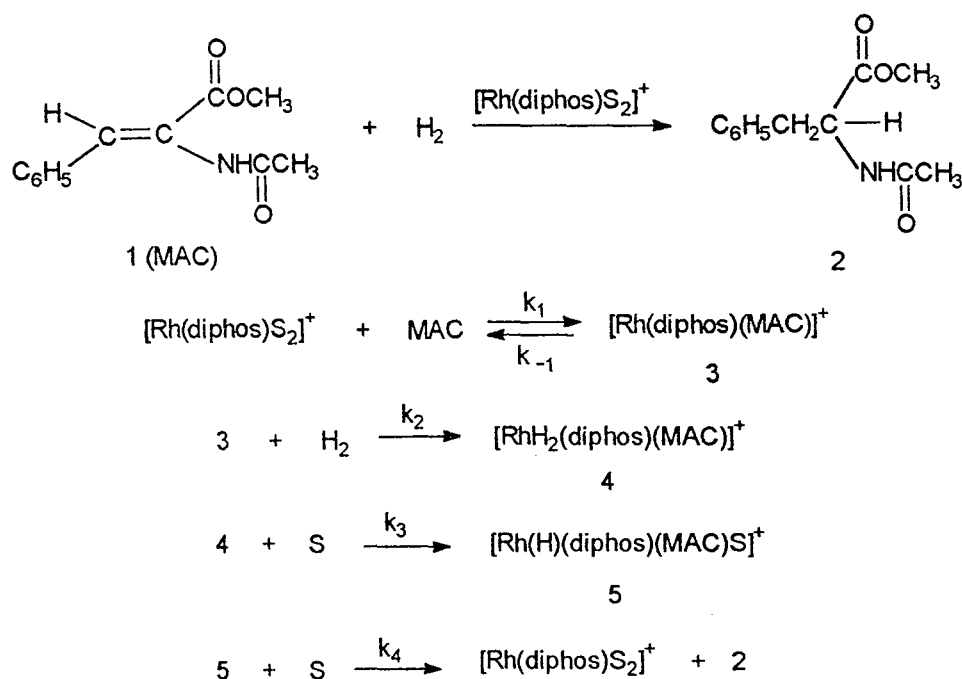
Efeito da temperatura: Existem poucos dados relativos a este efeito, e eles mostram que, geralmente, a seletividade aumenta com a diminuição da temperatura⁽⁸⁵⁾, mesmo que a diminuição da temperatura diminua um pouco a velocidade da reação. Existem, ainda, outros estudos mostrando que o aumento da temperatura provoca um acréscimo da seletividade⁽⁸⁶⁾.

Efeito da adição de uma base: A atenuação da pressão pela adição de uma base é acompanhada de um incremento na enantiosseletividade. A quantidade molar da base, geralmente trietilamina, é determinada experimentalmente⁽⁸⁴⁾. Diferentes catalisadores respondem diferentemente à adição da base, e há casos em que a enantiosseletividade decresce na presença de trietilamina⁽⁸⁷⁾.

Nos últimos anos vários estudos foram feitos na tentativa de elucidar o mecanismo da hidrogenação com esses tipos de catalisadores. Para tanto, variou-se o ligante, o substrato pró-quiral, fizeram-se estudos isotópicos, medidas cinéticas e estudos dos efeitos da temperatura e da pressão.

Esses estudos são dificultados pelo fato de esses compostos serem sensíveis ao ar, prejudicando, portanto, a captura dos intermediários da reação, a fim de caracterizá-los estruturalmente para postulação de um possível mecanismo.

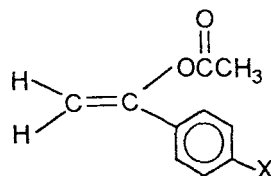
J. Hapern e col.⁽⁸⁸⁾, em seus estudos mecanísticos envolvendo hidrogenação do (Z)- α -acetamidocinamato de etila em metanol, usando $[\text{Rh}(\text{S,S-diphos})\text{S}_2]^+$ onde diphos = 1,2-bis(difenilfosfino)etano e S=solvente, observaram que as mesmas procedem com alta enantiosseletividade e seguem a seqüência mecanística descrita abaixo:



Os intermediários 3 e 5 foram interceptados e caracterizados espectroscopicamente. O composto 3 também foi caracterizado por difração de Raios-X. A temperaturas de -40°C ,

o segundo passo (correspondente a k_2) é determinante da velocidade da reação, ou seja, é o passo correspondente à adição oxidativa do H_2 ao Ródio.

K. E. Koenig e col.⁽⁸⁹⁾, investigando o mecanismo de hidrogenação, fizeram experimentos com o 1-fenil-acetoxieteno para-substituído no anel aromático. A tabela mostra os resultados:



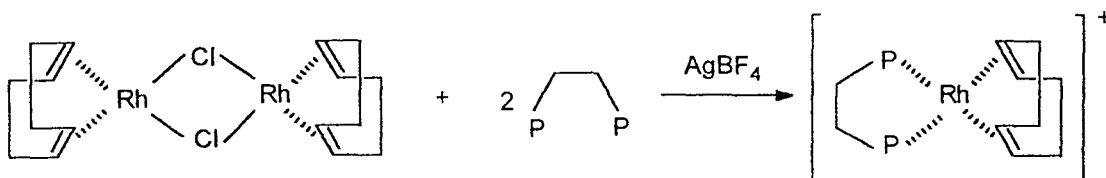
X	Tempo de Reação (h)	conversão (%)	ee (%)
NO ₂	0,75	100	65
H	1,0	100	55
OCH ₃	1,25	70	51

A idéia era estudar o efeito dos grupos geminados à olefina. A presença de grupos insaturados é atribuída geralmente ao fato de ele ser planar reduzindo as repulsões estéricas e fazendo com que a olefina fique mais eletropositiva. Koenig e col. concluíram que a densidade eletrônica da olefina a ser hidrogenada é a responsável pela enantiosseletividade. Compostos pró-quirais que possuem grupos retiradores de elétrons geminados à olefina levam a excessos enantioméricos maiores.

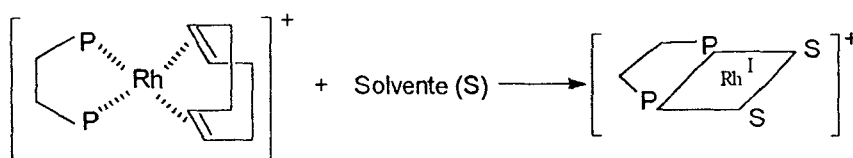
Todos os estudos feitos são não conclusivos, pois cada alteração de condição reacional, temperatura, pressão, ligante ou substrato, mostra uma nova faceta a ser elucidada.

De uma forma geral, sabe-se que a catálise de hidrogenação com complexos catiônicos de Ródio segue os seguintes passos:

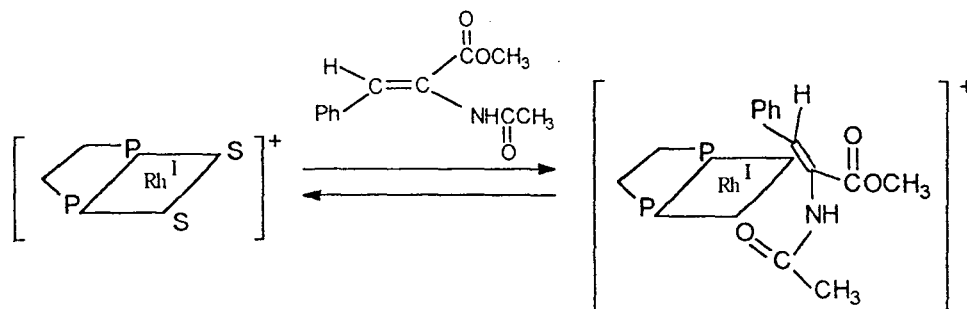
(a) Formação do catalisador a partir do pró e co-catalisador:



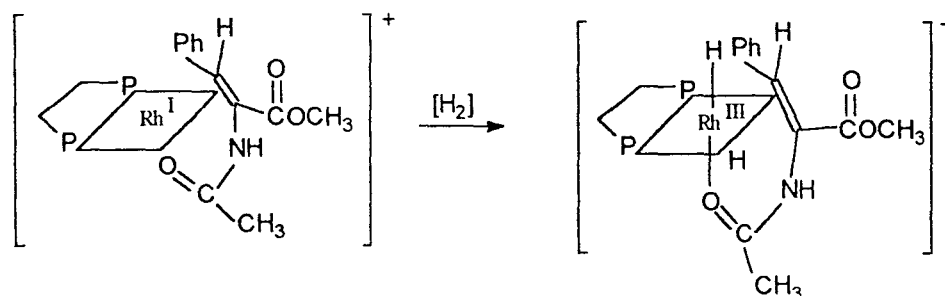
(b) Troca do dieno do catalisador pelo solvente da reação, geralmente um ligante fracamente coordenante:



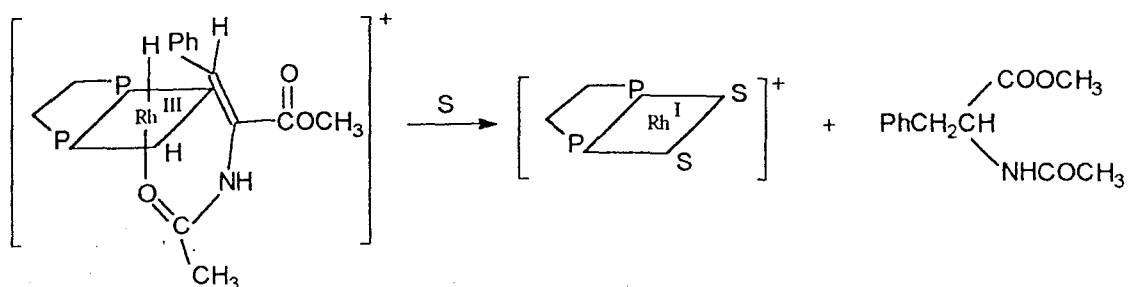
(c) Complexação do substrato pró-quiral:



(d) Adição oxidativa do Hidrogênio:



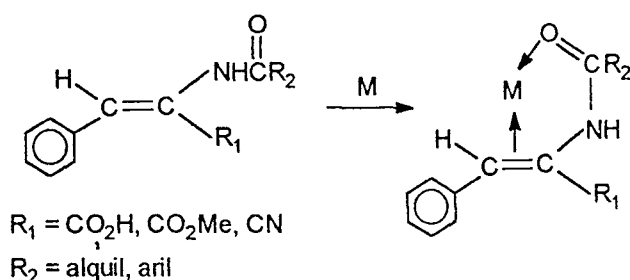
(e) Inserção do Hidrogênio na dupla ligação e eliminação reductiva



A variedade de substratos a ser hidrogenada não é muito grande. Existem certos requisitos para que a olefina pró-quiral possa ser hidrogenada com alta enantiosseletividade, tais como;

- (a) Substituintes NHCOR, OCOR, CH₂COR na posição β a dupla ligação;
- (b) Substituinte eletronegativo na posição α, como CO₂H, COOR, CN, Ph.

Do cumprimento desses requisitos dependerá a habilidade de coordenação da olefina ao metal, como podemos ver abaixo:



Este capítulo pretendeu dar uma idéia da complexidade envolvida nos estudos dos catalisadores sub-estequiométricos para hidrogenação enantiosseletiva. É difícil prever o futuro da catálise assimétrica, pois a mesma é, potencialmente, um dos mais econômicos meios de produção de compostos quirais; por isso, certamente não faltarão cientistas empenhados em desenvolver, cada vez mais, outros sistemas que envolvam substratos de interesse comercial, e mesmo em estabelecer condições que venham competir efetivamente com processos enzimáticos altamente específicos, seletivos e limpos.

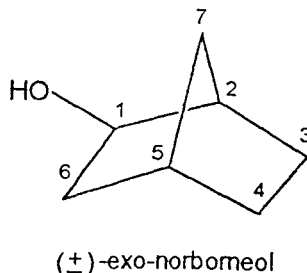
2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está dividido de forma a discutir cada seqüência de reações individualmente. Começou-se com o álcool (\pm)-exo-norborneol (NORBOH), em seguida com o álcool derivado do aldrin (DALHOH), terminando com o álcool derivado do isodrin (DISHOH). Para cada seqüência serão discutidos aspectos relacionados com a síntese dos compostos, dificuldades experimentais, adaptação de novas técnicas, bem como a caracterização dos mesmos.

2.1 - SÍNTESE DO CATALISADOR $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ A PARTIR DO (\pm)-EXO-NORBORNEOL (NORBOH)

2.1.1 - Síntese do biciclo [2.2.1] hepten-1-exo-difenilfosfinito: NORBOP

Partindo-se do (\pm)-exo-norborneol adquirido comercialmente, adicionou-se cloreto de difenilfosfina em meio a uma base de Lewis (piridina tratada) e THF seco, utilizando-se técnicas de manuseio em atmosfera inerte. Percebe-se a formação de precipitado de cloreto de piridínio, indicando que a reação está se processando. Sintetizou-se, assim, o fosfinito correspondente (NORBOP), com rendimentos entre 70% e 80%. Após varias tentativas de purificação do mesmo por passagem através de uma coluna contendo sílica gel, optou-se por não purificar o fosfinito, pois, o mesmo, por oxidar-se facilmente, é de difícil manuseio. O fato de o fosfinito ser um óleo também dificultou sua purificação. Os espectros, portanto, são do bruto da reação. Caracterizou-se o composto através do uso de técnicas de RMN, por comparação com o reagente, o qual passamos a descrever.



O espectro de RMN ^1H do (±)-exo-norborneol (fig.1) apresenta um dublete em 3,75 ppm, referente ao hidrogênio α à hidroxila. Em campo mais alto, de 2,25 ppm à 1,0 ppm observa-se um envelope devido aos acoplamentos múltiplos existentes, característico neste tipo de estrutura.

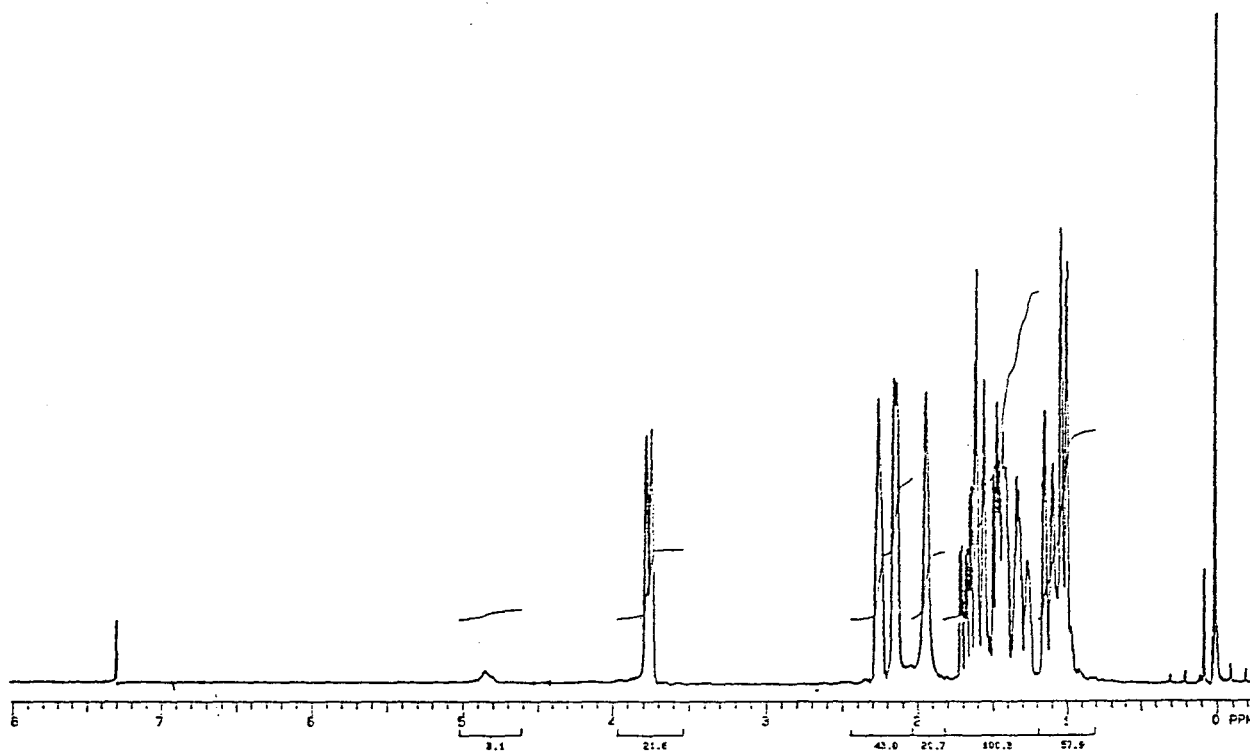


Fig. 1 - Espectro de RMN ^1H do (±)-exo-norborneol

O espectro de APT (fig. 2) apresenta 7 sinais, referentes aos 7 carbonos existentes na molécula, indicando que o produto de partida está puro, nos limites da escala de ressonância (erro de 5%). Observa-se, neste espectro, em 74,8 ppm um sinal de CH,

referente ao carbono C1, ao qual está ligada a hidroxila. Os outros dois CH's presentes na molécula apresentam sinais em 44,2 ppm e 35,3 ppm referentes aos carbonos C2 e C5 respectivamente. Esta atribuição é dada pelo fato de ser o C2 mais desblindado devido a vizinhança com a hidroxila. O sinal de CH₂ em 42,2 ppm refere-se ao carbono C6, também vizinho à hidroxila, portanto mais desblindado que os demais.

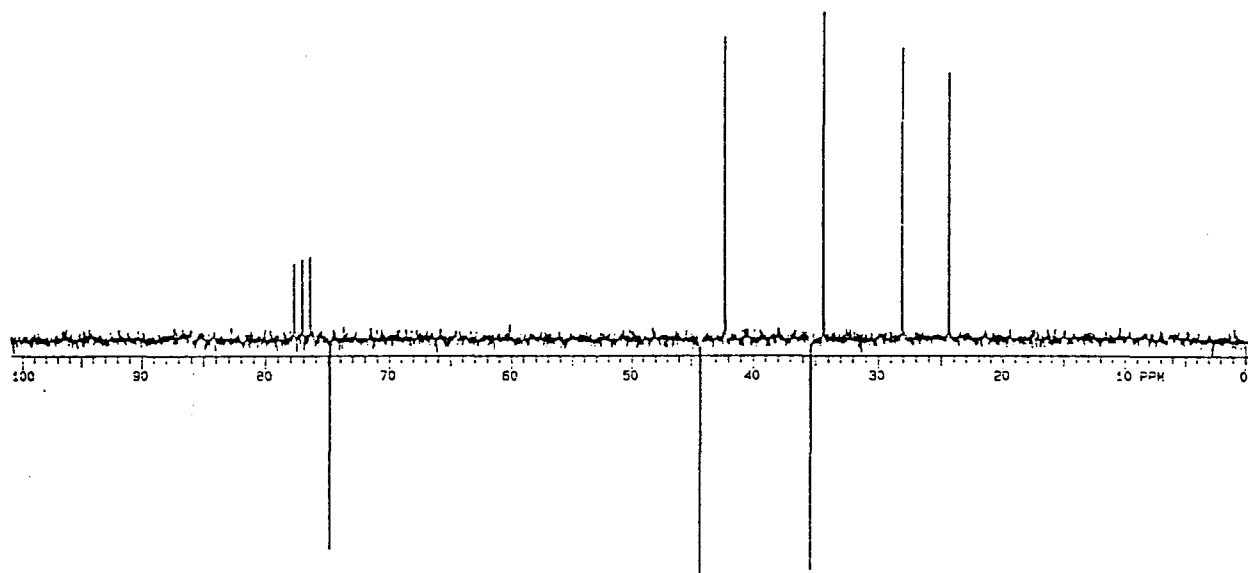


Fig. 2 - Epectro de APT do (±)-exo-norborneol

Através da análise do COSY (fig. 3) e do HETCOR (fig. 4), assinala-se os carbonos C3 e C4 em 28 ppm e 24,4 ppm respectivamente. O sinal em 34,3 ppm refere-se, por exclusão, ao carbono C7.

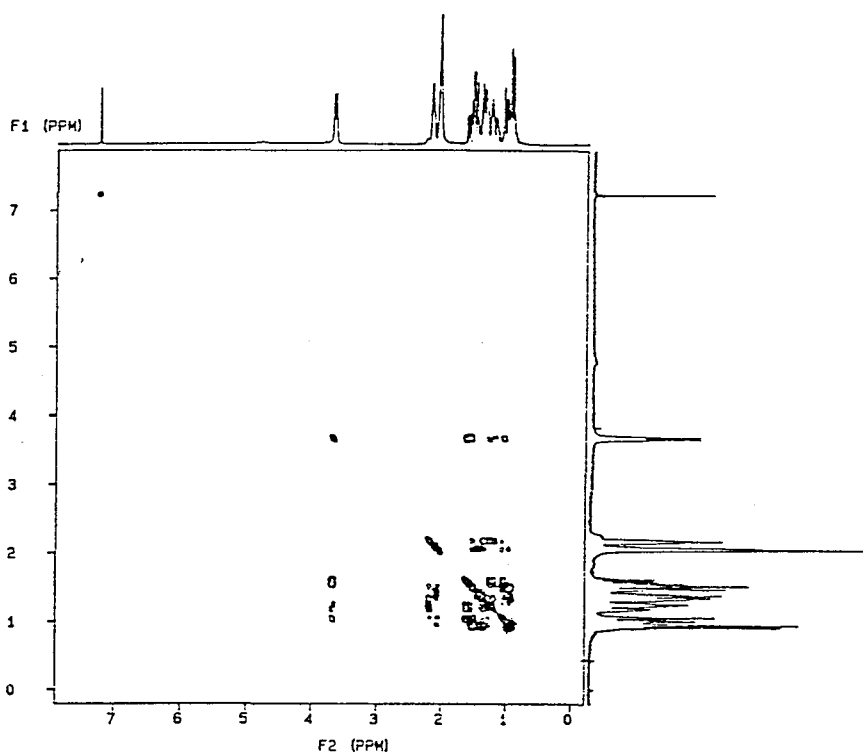


Fig. 3 - Espectro de COSY do (±)-exo-norborneol

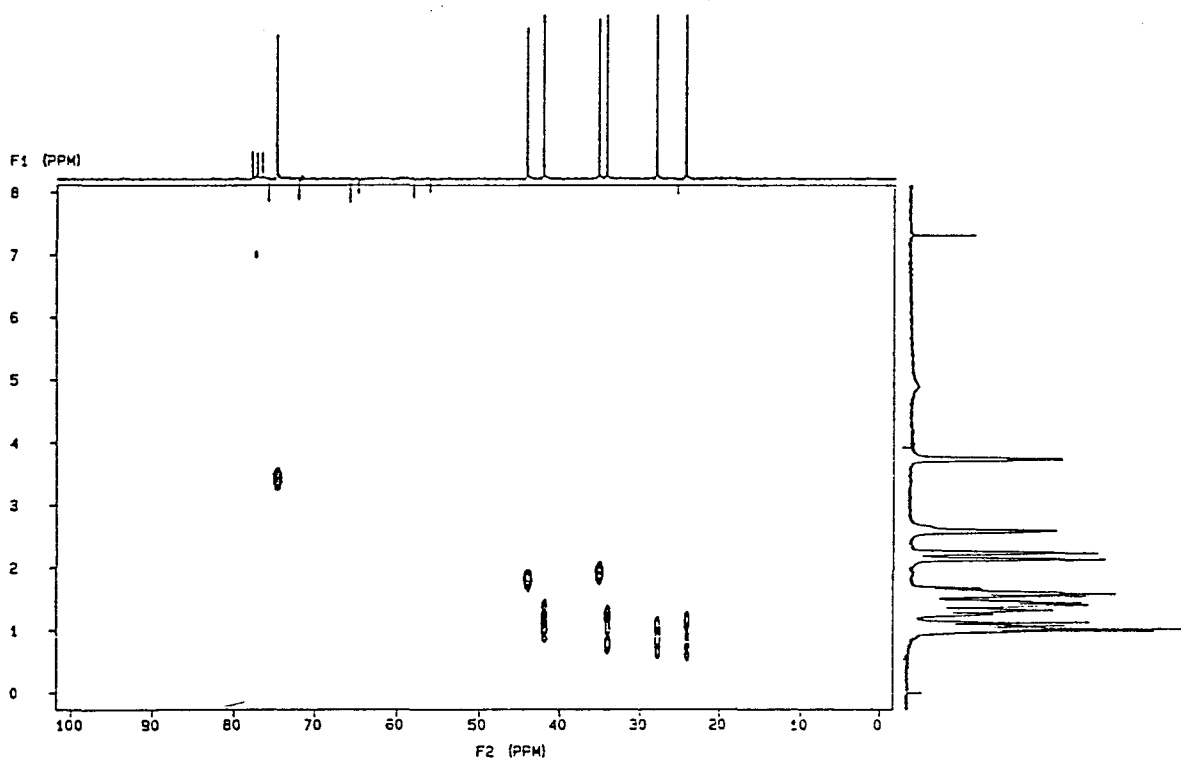
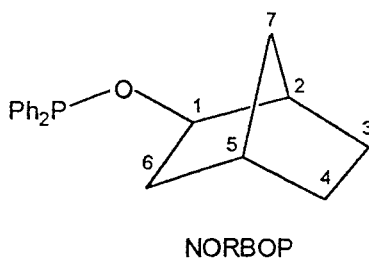


Fig. 4 - Espectro de HETCOR do (±)-exo-norborneol



No espectro de RMN ^1H do fosfinito, NORBOP, (fig. 5), observa-se além do envelope entre 2,5 ppm e 1,0 ppm, e do sinal do hidrogênio α à hidroxila em 3,7 ppm, um sinal referente aos hidrogênios aromáticos, entre 7,9 ppm e 7,2 ppm. Percebe-se que o sinal do hidrogênio α se deslocou, ficando 0,25 ppm mais blindado. O espectro é do bruto da reação, portanto apresenta impurezas, como solvente e excesso de algum dos reagentes. Somente com esta análise não é possível ter-se certeza de haver ocorrido reação.

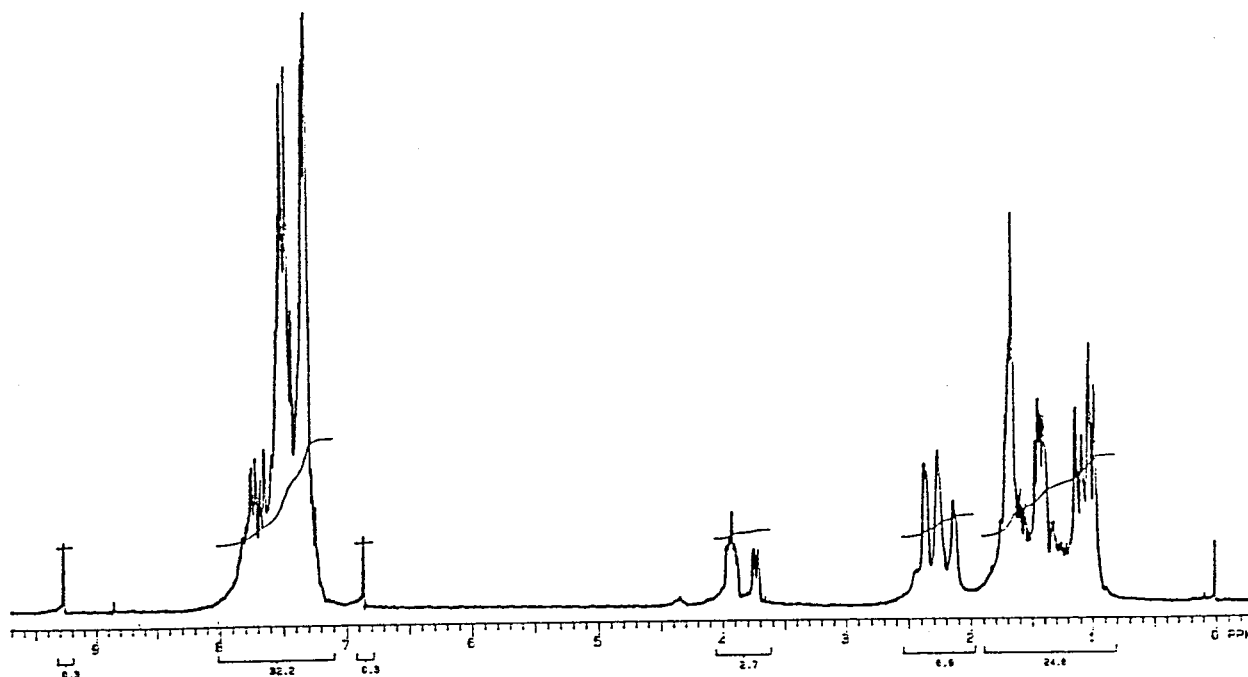


Fig. 5 - Espectro de RMN ^1H do NORBOP

No espectro de APT do fosfinito (fig. 6), além dos sinais referentes aos carbonos C2 a C7, observa-se um dublete em 83,0 ppm referente ao carbono C1 acoplado ao o fósforo, com uma constante de acoplamento $^3J_{C-P}$ de 18,4 Hz. Este sinal, referente ao carbono C1, sofreu uma desblindagem de 8,1 ppm devido a vizinhança com o fósforo. Este deslocamento químico comparado ao álcool de partida e o dublete referente ao acoplamento C-P fornecem indicações suficientes de que ocorreu a reação. Os sinais entre 132,0 ppm e 127,0 ppm referem-se aos carbonos aromáticos presentes no fosfinito. O dublete em 142,6 ppm refere-se aos carbonos quaternários dos anéis aromáticos, os quais acoplam com o fósforo com uma constante de acoplamento $^2J_{C-P}$ de 17,3 Hz.

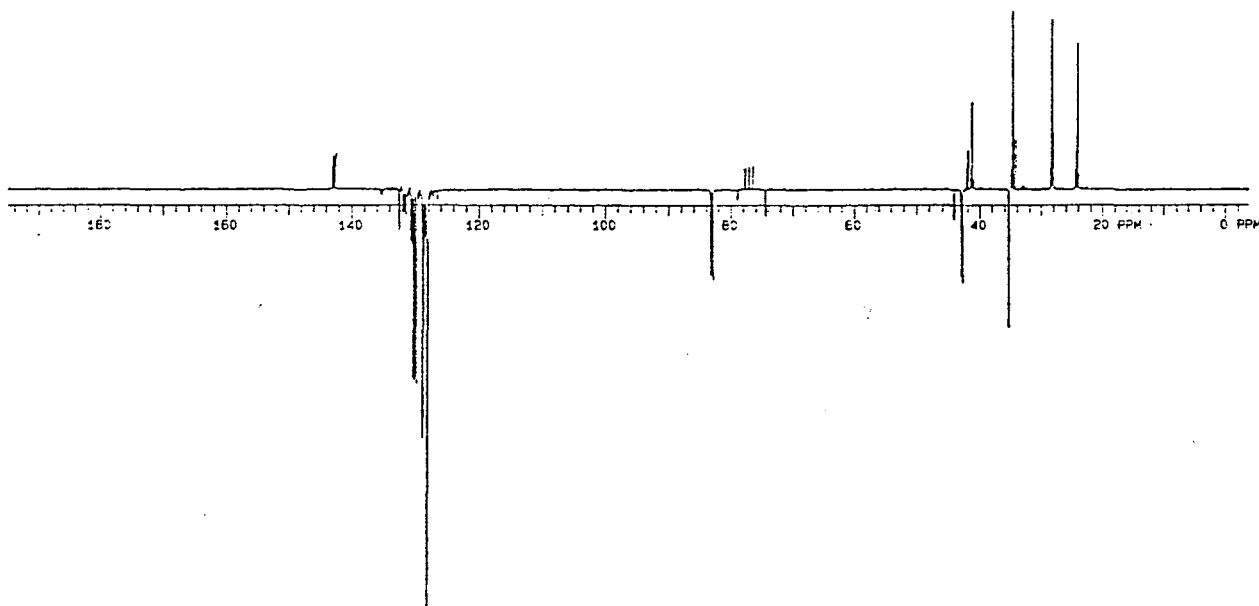


Fig. 6'- Espectro de APT do NORBOP

No espectro de RMN ^{31}P (fig. 7), observa-se um sinal em 105,9 ppm, referente ao fosfinito NORBOP. Os sinais de menor intensidade entre 20 ppm e 40 ppm são, provavelmente, produtos de oxidação. Através de comparação com o espectro de RMN ^{31}P do cloreto de difenilfosfina (fig. 8), tem-se outra indicação de que ocorreu a reação, pois o último apresenta um sinal em 82,1 ppm e o mesmo sinal não aparece no espectro do fosfinito. Comparou-se esses dados com os da literatura, nos quais consta que o deslocamento químico em RMN ^{31}P para os fosfinitos varia na faixa de 90 ppm a 150 ppm.

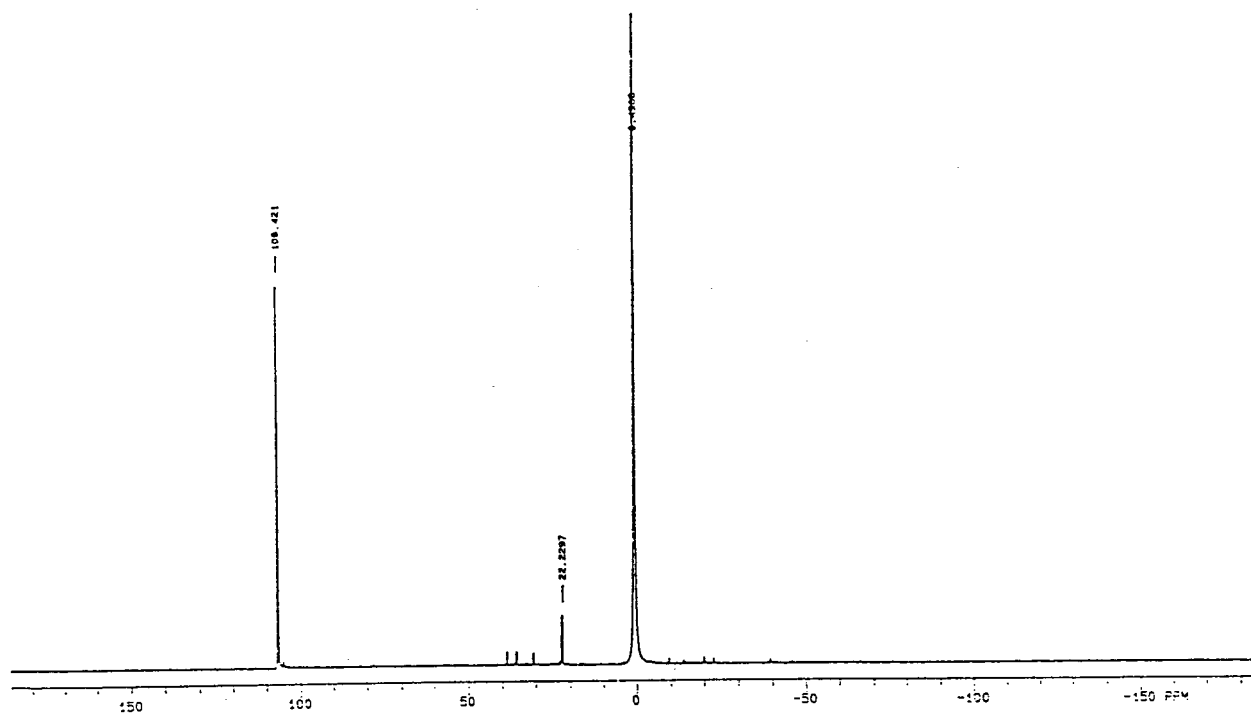


Fig. 7 - Espectro de RMN ^{31}P do NORBOP

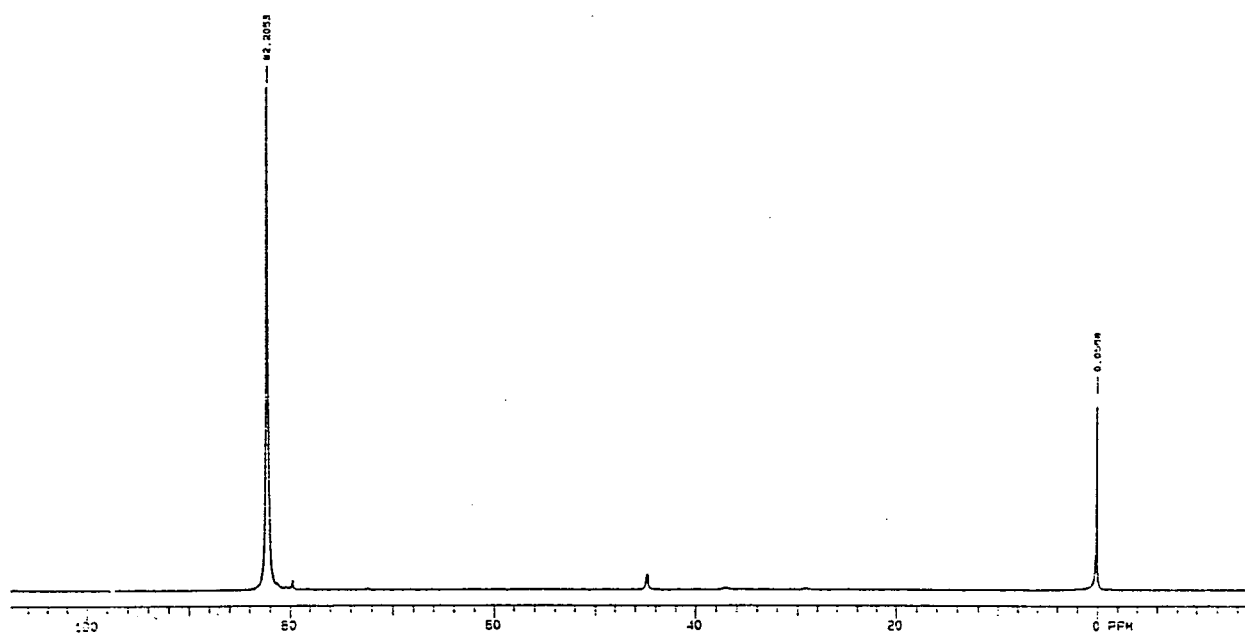
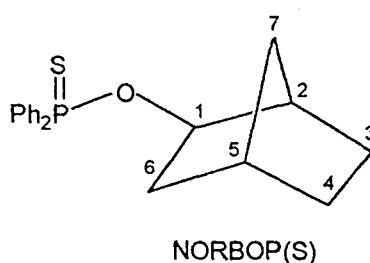


Fig. 8 - Espectro de RMN ^{31}P do Cloreto de Difenilfosfina

O fato de o composto apresentar este deslocamento químico de RMN ^{31}P não permite, no entanto, afirmar-se que se trata do produto esperado, ou seja, o fosfinito não oxidado, com o fósforo trivalente e um par de elétrons livres, necessários para a complexação com o metal

Para comprovar o exposto acima, fez-se uma reação de oxidação do NORBOP utilizando enxofre⁽⁹⁶⁾. O objetivo foi transformar o fósforo trivalente em pentavalente com uma ligação P=S, o qual apresentaria um outro espectro de APT e um deslocamento químico em RMN ^{31}P diferentes dos obtidos inicialmente.



O espectro de APT (fig. 9) apresenta uma modificação no deslocamento químico do carbono C1, o qual, no fosfinito (fig. 6) apresentava um sinal em 83 ppm, com constante de acoplamento $^3J_{\text{C-P}}$ de 18,4 Hz, e neste apresenta um dublete a 80,1 ppm, com constante de acoplamento $^3J_{\text{C-P}}$ de 6,3 Hz. Outra modificação significativa ocorreu com os carbonos quaternários dos anéis aromáticos. Os mesmos possuíam um único deslocamento químico em 142,6 ppm com $^2J_{\text{C-P}}$ de 17,3 Hz no fosfinito. Já no espectro do NORBOP(S), apresentam-se como dois sinais, um com deslocamento químico de 137,3 ppm e $^2J_{\text{C-P}}$ de 4,4 Hz, e outro, com deslocamento químico de 135,0 ppm e $^2J_{\text{C-P}}$ de 4,2 Hz. A diferenciação que se percebe neste composto é devida, provavelmente, à rigidez estrutural imposta pelo enxofre, que inexistia no fosfinito.

Além dessas indicações, o espectro de ^{31}P (fig.10) apresenta um sinal de maior intensidade em 79,7 ppm e outros sinais menores em 73,5 ppm e 31,6 ppm indicando que aconteceu a reação esperada. Também não aparecem sinais em 82,1 ppm e 105,9 ppm referentes ao cloreto de difenilfosfina e ao NORBOP respectivamente.

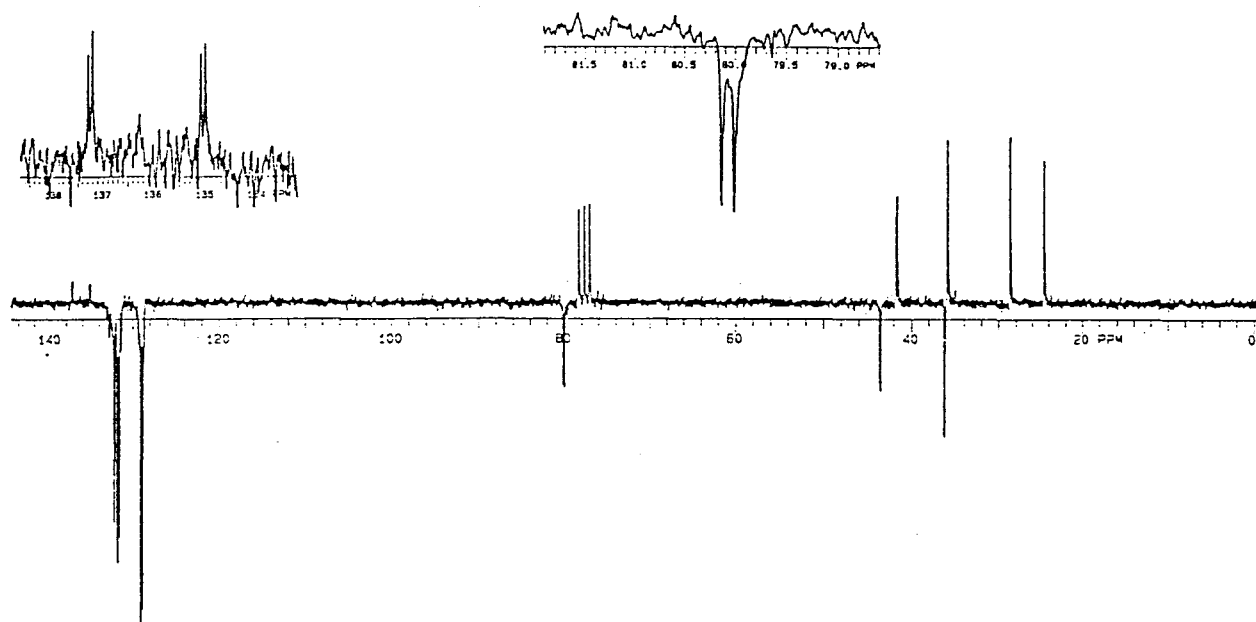


Fig. 9 - Espectro de APT do NORBOP(S)

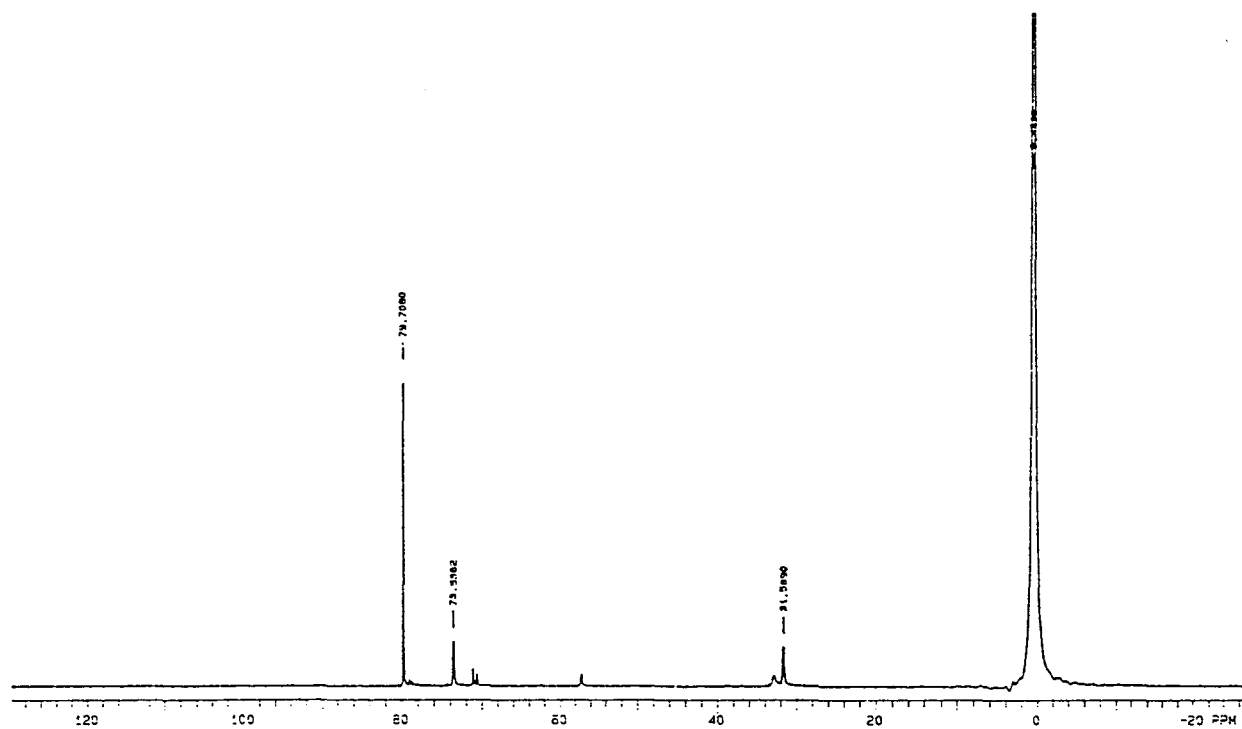


Fig. 10 - Espectro de RMN ³¹P do NORBOP(S)

2.1.2 - Síntese do catalisador $[(cod)Rh(NORBOP)_2]^+BF_4^-$

Os catalisadores catiônicos de ródio envolvem, invariavelmente, a reação entre um precursor catalítico, neste caso o $[(cod)RhCl]_2$, um ligante, (NORBOP), e, um sal de prata. O cátion Ag^+ precipita na forma de cloreto, sendo retirado da reação. O ânion (BF_4^- , ClO_4^- , etc.) serve de contra íon para estabilizar o catalisador catiônico.

Caracteriza-se o catalisador, por monitoramento da reação através de RMN ^{31}P , muito útil neste caso. O espectro (fig. 11 e 12) apresenta dois dubletes, um em 121,2 ppm e outro em 120,6 ppm. A constante de acoplamento para ambos é de 175 Hz e refere-se ao acoplamento 2J do ródio com o fósforo. Devido ao fato de partir-se dos fosfinitos racêmicos, obtêm-se na síntese do catalisador dois pares de diastereoisômeros, quais sejam: ((R)-(R)) e ((R)-(S)) e os seus respectivos enantiômeros ((S)-(S)) e ((S)-(R)), que são os responsáveis pelos dois dubletes que o espectro apresenta. Houve uma desblindagem de 15,1 ppm no deslocamento químico do fósforo, em relação ao do fosfinito.

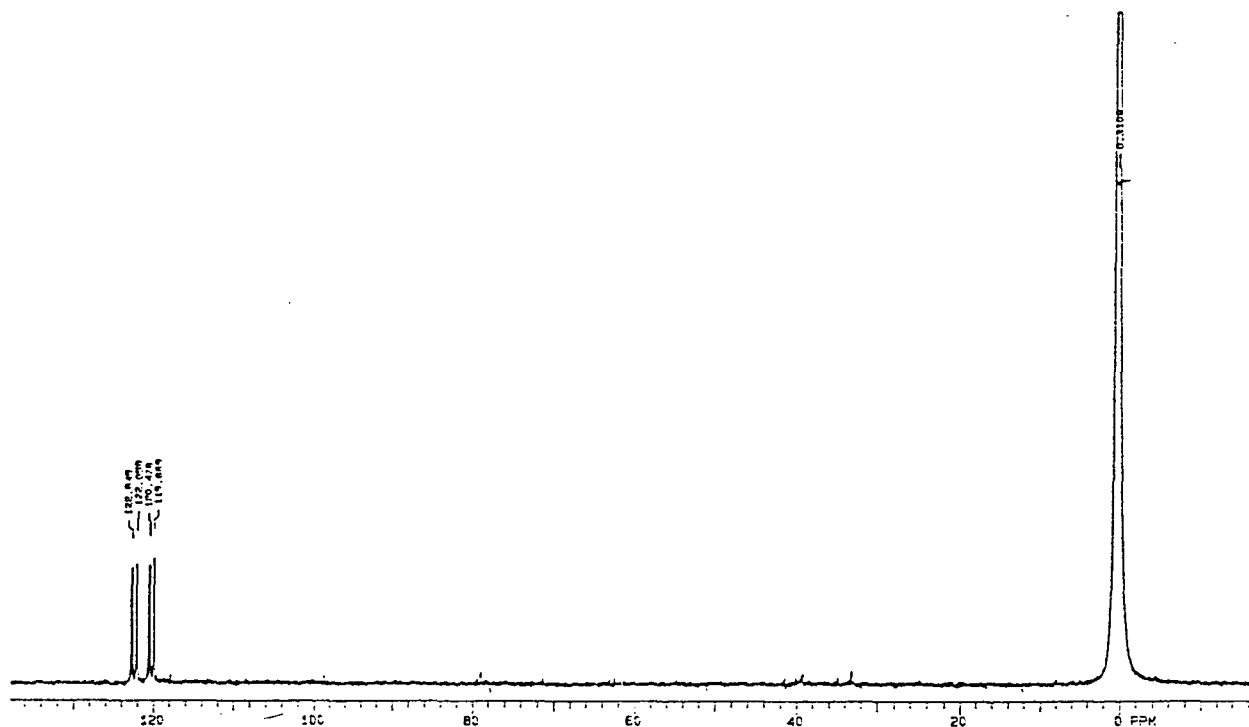


Fig. 11 - Espectro de RMN ^{31}P do catalisador $[(cod)Rh(NORBOP)_2]^+BF_4^-$

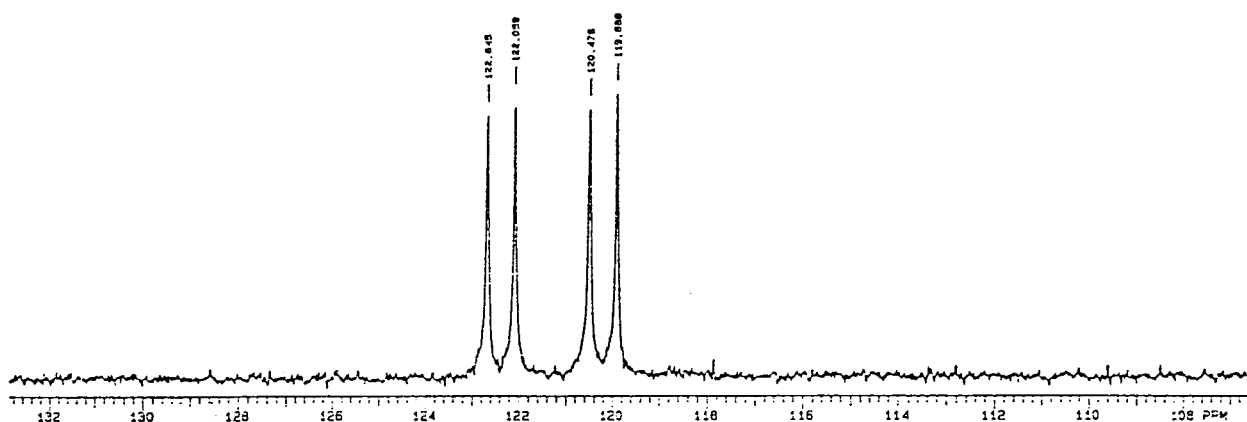
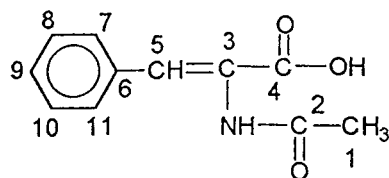


Fig. 12 - Espectro de RMN ^{31}P do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ (expansão)

Esta desblindagem e os dois dubletes demonstram que houve complexação do ligante ao metal. Acompanhou-se a reação por duas horas plotando-se espectros aos 15 minutos, 1/2 hora, 1 hora e 2 horas. Não houve diferença do primeiro ao último espectro, indicando que a complexação do fosfinito ao metal é imediata e se mantém estável durante o tempo analisado, informação esta que será útil quando dos testes catalíticos.

2.1.3 - Hidrogenação do ácido α -acetamidocinâmico usando $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

Utilizou-se o ácido α -acetamidocinâmico para testar a potencialidade catalítica do complexo sintetizado. Fez-se a caracterização do mesmo por comparação com os espectros padrões do ácido α -acetamidocinâmico e do seu respectivo derivado hidrogenado. Para obter-se o padrão do ácido hidrogenado fez-se uma hidrogenação utilizando-se Pd/BaSO₄ como catalisador.



ácido α -acetamidocinâmico

O espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico (fig. 13) apresenta um singlete em 2,1 ppm referente à metila. Os sinais entre 7,6 ppm e 7,3 ppm referem-se aos hidrogênios aromáticos e ao hidrogênio metilênico, desblindado pela presença de um grupamento carboxílico, um grupamento amido, além do próprio anel aromático. Não foi observado sinal para o hidrogênio carboxílico.

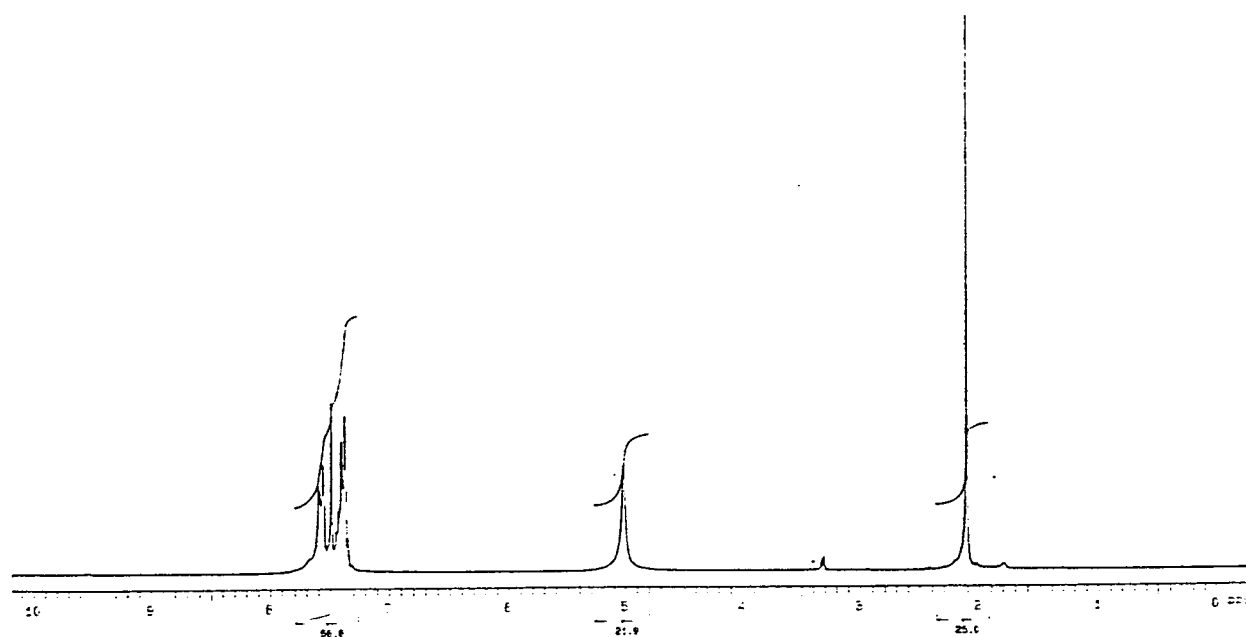


Fig. 13 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico (padrão)

O espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico (fig. 14) apresenta um sinal em 22,5 ppm referente ao carbono C1. O conjunto de sinais entre 50 ppm e 47 ppm referem-se ao metanol deuterado usado como solvente. O sinal em 127 ppm refere-se ao carbono C3, os sinais entre 130,8 ppm e 129,7 ppm referem-se ao carbonos aromáticos C7-C11. O sinal em 134,9 ppm refere-se ao carbono C6. O sinal em 135,5 ppm refere-se ao carbono C5 e os sinais em 173,1 ppm e 168,1 ppm referem-se aos carbonos C2 e C4, respectivamente.

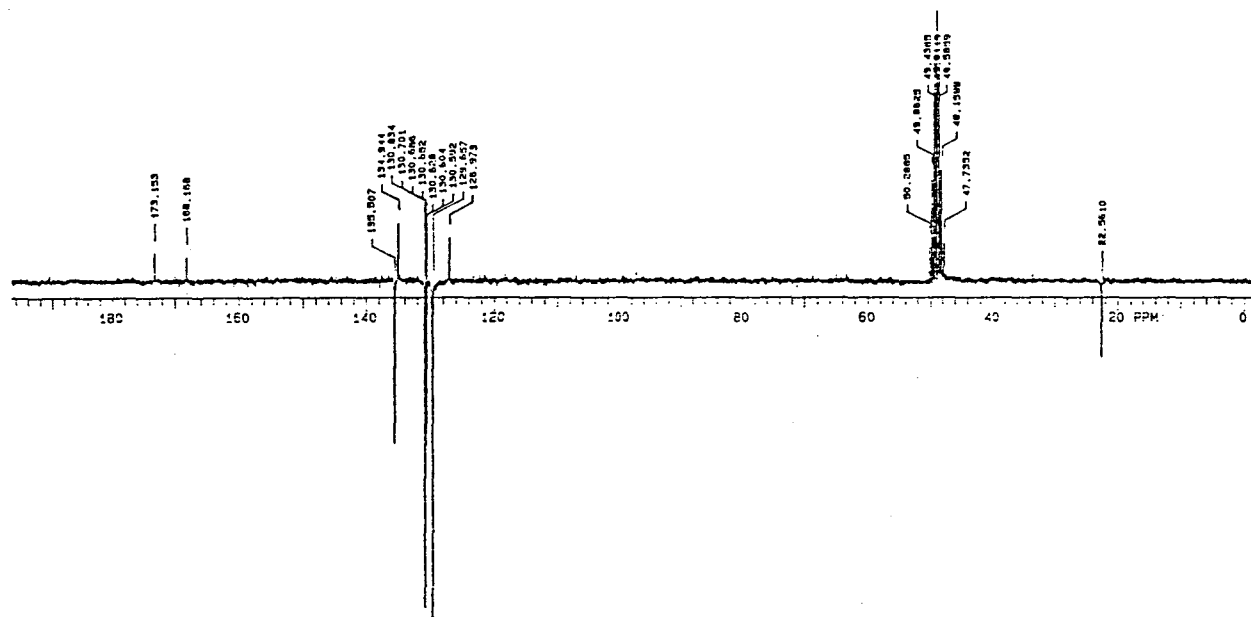
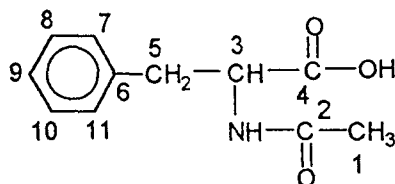


Fig. 14 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico (padrão)



ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado ou N-acetil-fenilalanina

O espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (fig. 15) apresenta um singlete em 1,9 ppm referente ao carbono C1. O singlete a 3,35 ppm

refere-se ao metanol usado como solvente na reação de hidrogenação. Os duplos dubletes em 2,95 ppm e 3,2 ppm correspondem aos hidrogênios do carbono C5 que acoplam com o hidrogênio do carbono C3. O duplo dublete em 4,65 corresponde ao hidrogênio do carbono C3 que acopla com os hidrogênios do carbono C5. O sinal a 5,0 ppm corresponde a água presente já que o composto é muito higroscópico, assim como o solvente deuterado (metanol). Em 7,25 ppm percebe-se o multiplete referente aos hidrogênios aromáticos presentes na estrutura.

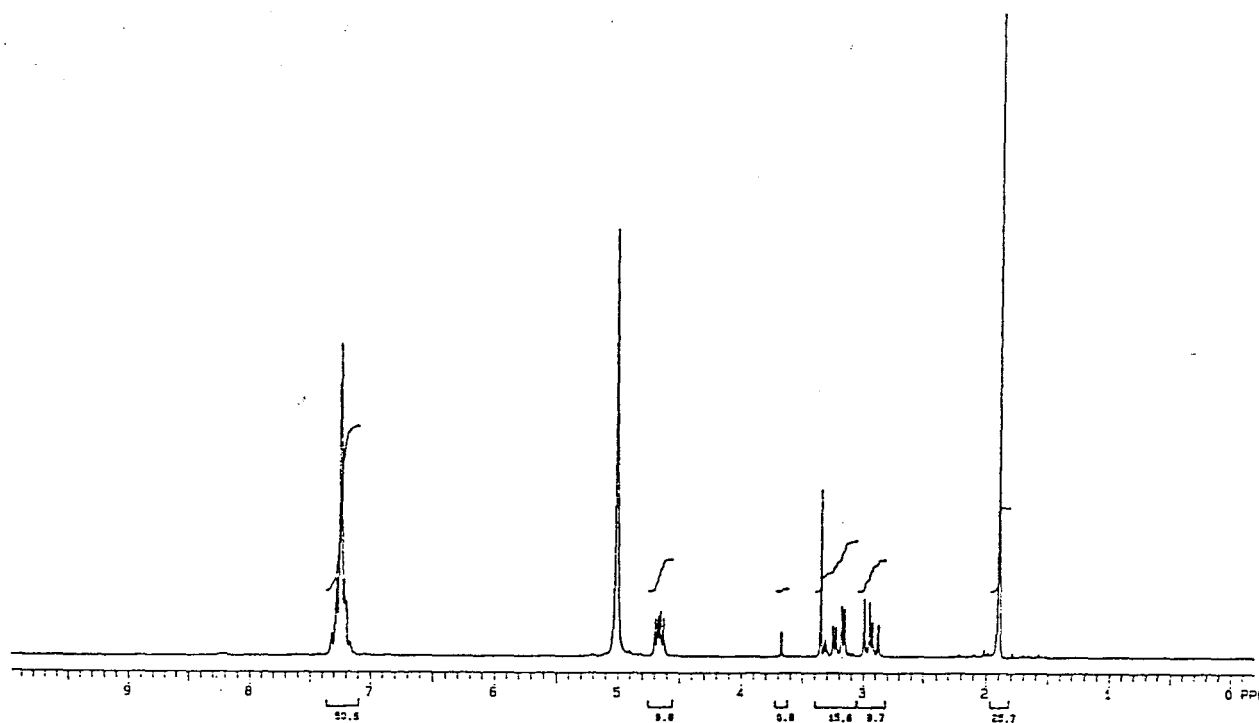


Fig. 15 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (padrão)

O espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (fig. 16) apresenta um sinal em 22,4 ppm referente ao carbono C1. O sinal a 38,5 ppm refere-se ao único CH_2 presente na molécula, o carbono C5. O sinal a 55,2 ppm refere-se ao carbono C3. O sinal a 127,8 ppm refere-se ao carbono aromático C9 e os sinais a 129,5 ppm e 130,2 ppm correspondem aos carbonos C7 e C11, C8 e C10 respectivamente. Os sinais em 174,8 ppm e 173,1 ppm correspondem aos carbonos C4 e C2. A atribuição feita para as carbonilas baseia-se no fato de que o carbono C4 é vizinho ao carbono C3, que sofreu

alteração devido à reação de hidrogenação, sofrendo, portanto, uma variação de deslocamento químico, verificado no espectro. Como a vizinhança do carbono C2 ficou inalterada, o mesmo manteve o deslocamento químico inicial. Ficam assim caracterizados os dois compostos.

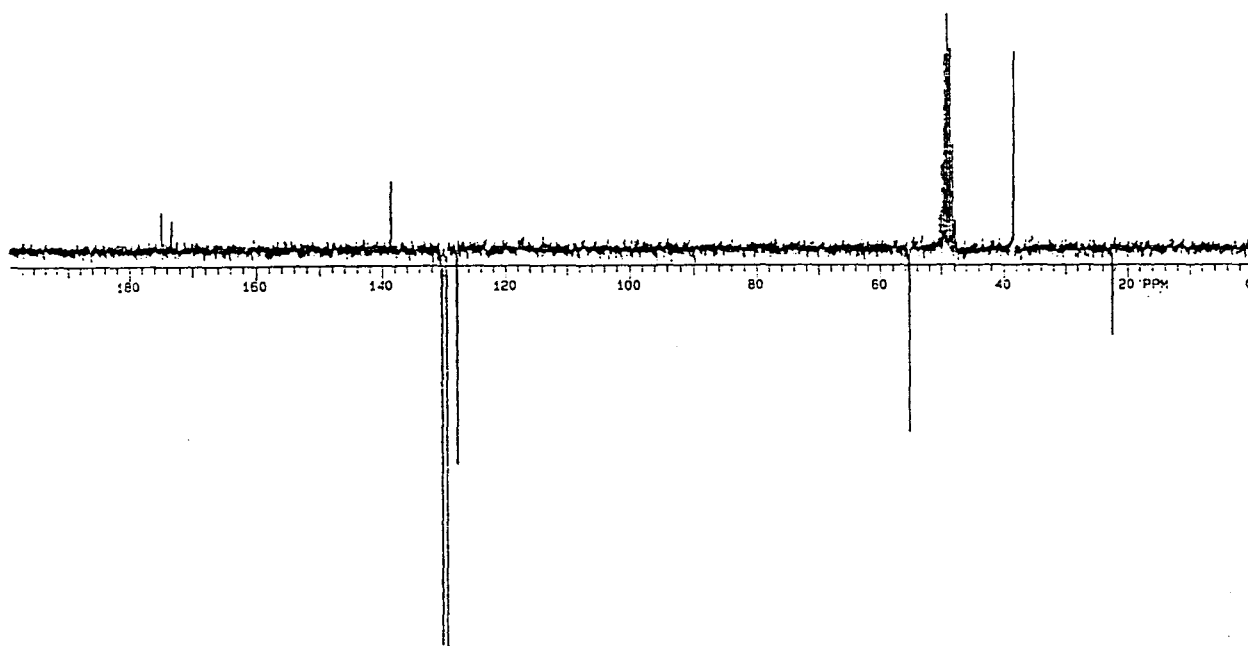


Fig. 16 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado (padrão)

As análises feitas com o produto da hidrogenação usando-se o catalisador sintetizado restringiram-se à comparação dos espectros com seus padrões, já que, qualquer análise polarimétrica ou espectroscópica que revelasse a enantiosseletividade seria infrutífera pois partiu-se dos álcoois na forma racêmica, obtendo-se, portanto, os fosfinitos racêmicos, os quais não induzirão a formação de um enantiômero preferencial para o produto da hidrogenação.

Como foi visto na introdução (seção 1.2.3), um dos fatores que influem na atividade do catalisador é o solvente. Assim, testou-se o catalisador com dois solventes (metanol e tolueno), nas condições citadas na parte experimental (2 atm de H_2 , $50^\circ C$, 5

horas, relação catalisador/substrato 1:10). Após terminada a reação de hidrogenação purificou-se o produto através de extração química com NaOH 10% e neutralização com HCl 10%. O objetivo desta purificação é o de obter-se um produto isento dos contaminantes da reação, quais sejam, o solvente, o COD hidrogenado, resíduos do metal e do fosfinito oxidado. Os espectros de RMN ^1H (fig. 17 e 18), comparados com o da fig. 15, apresentam todos os sinais relativos ao produto da hidrogenação, além de uma pequena contaminação relativa, provavelmente, ao fosfinito e ao solvente da reação. Além da comprovação pelo espectro de ^1H , com o espectro de APT (fig. 19 e 20) pode-se comprovar claramente que a reação ocorreu analisando-se somente os deslocamentos químicos relativos à carbonila do carbono C4, que desloca-se de 168,1 ppm no composto não hidrogenado para 174,8 ppm no composto hidrogenado, idênticos ao padrão. Todos os outros sinais também estão de acordo com o padrão.

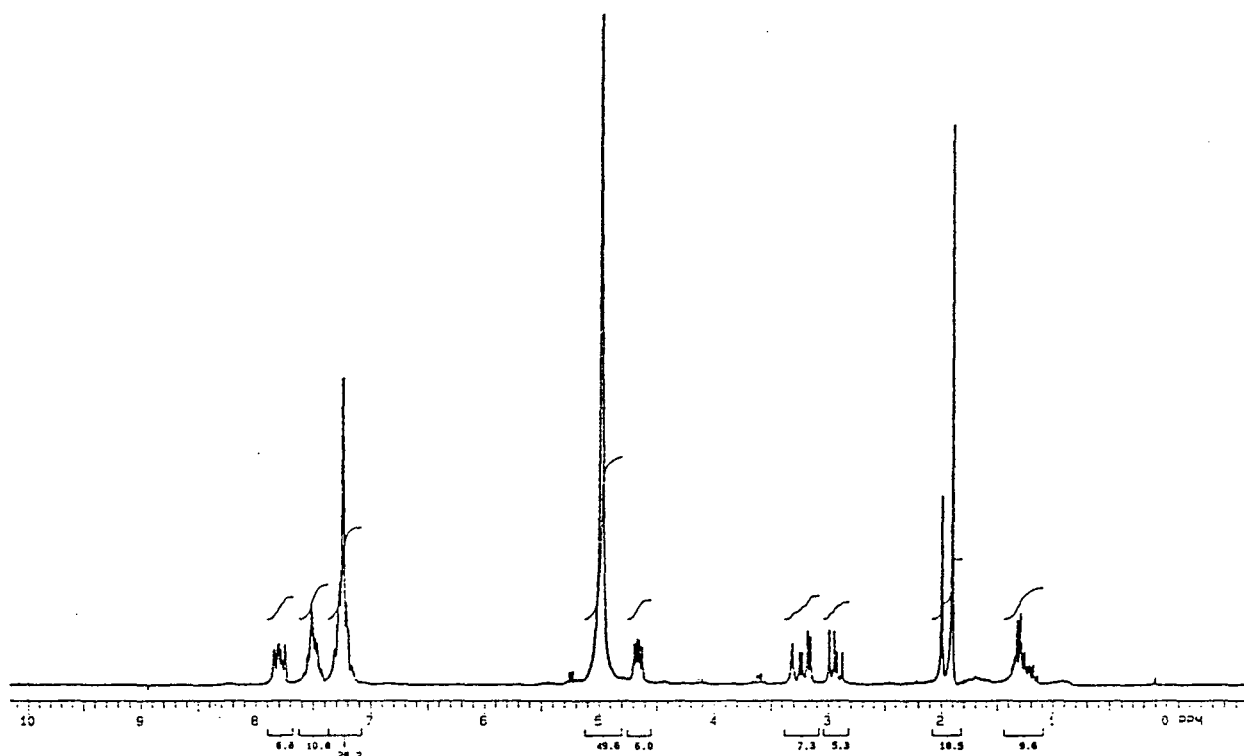


Fig. 17 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado
Solvente - Metanol. Produto purificado

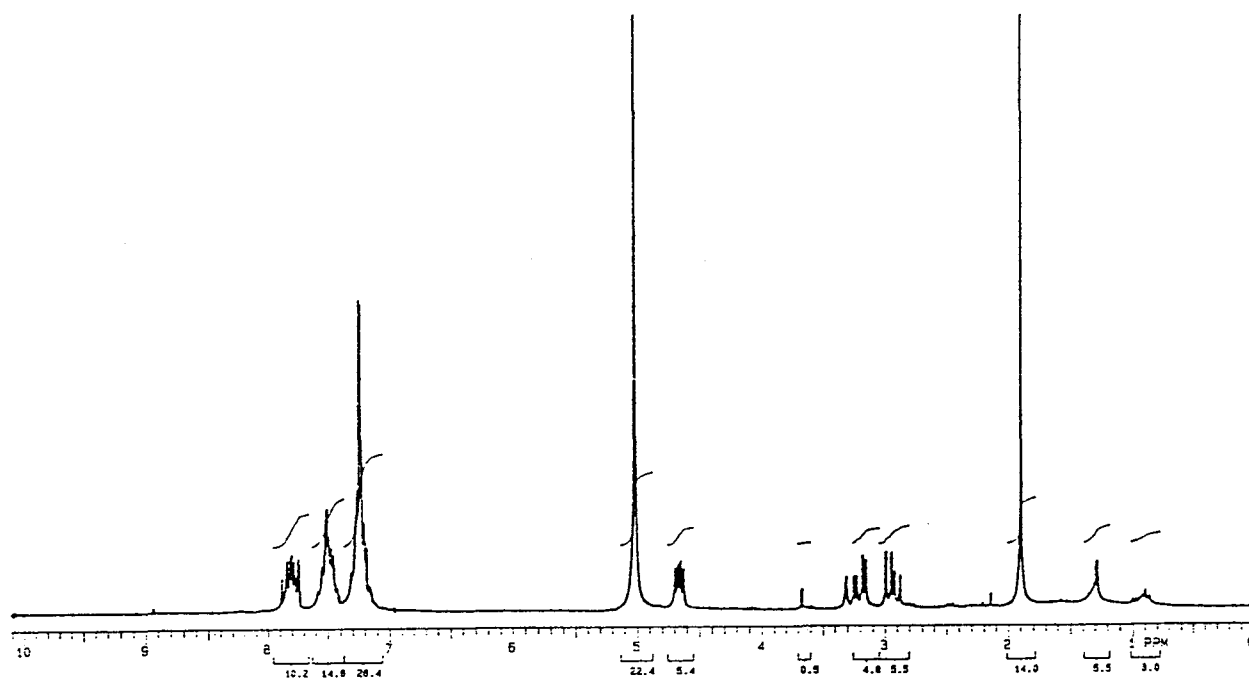


Fig. 18 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado
Solvente - Tolueno. Produto purificado

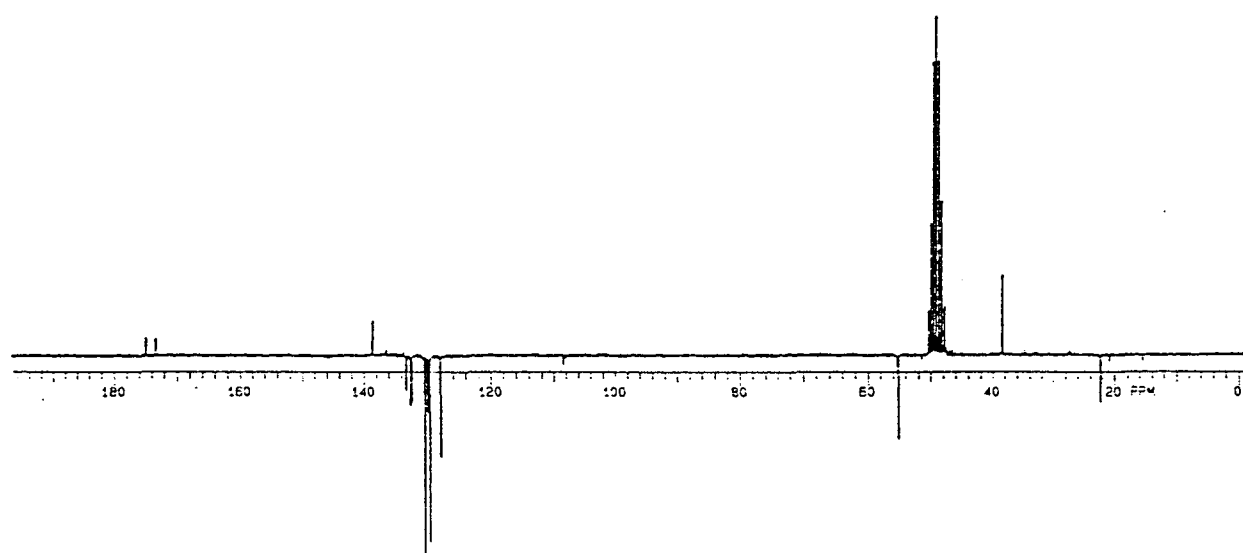


Fig. 19 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado
Solvente - Metanol. Produto purificado

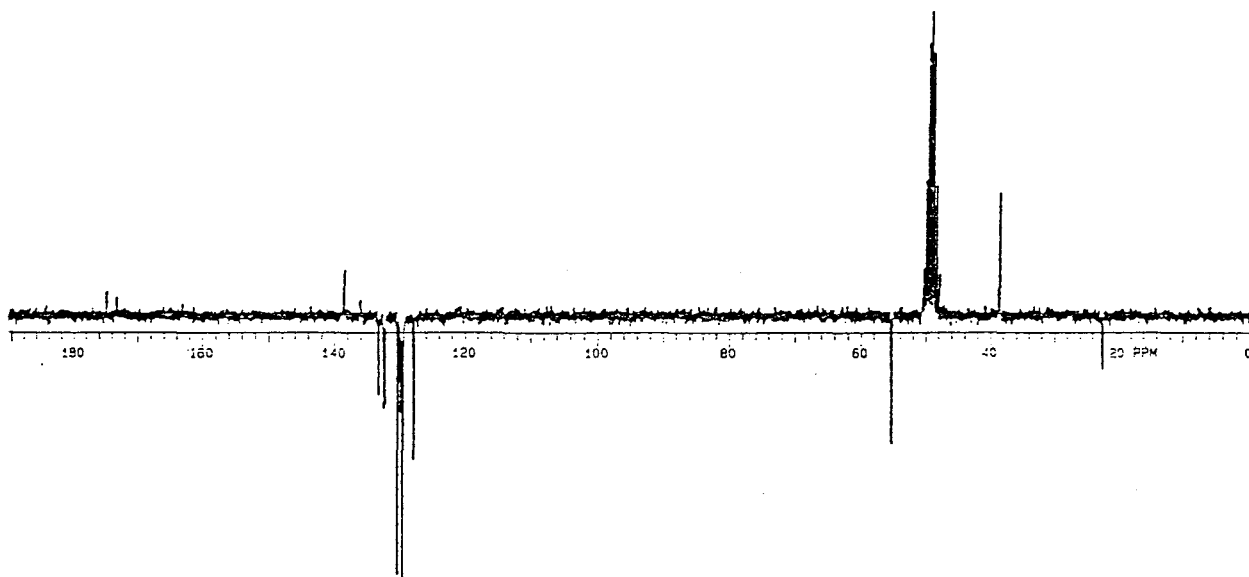


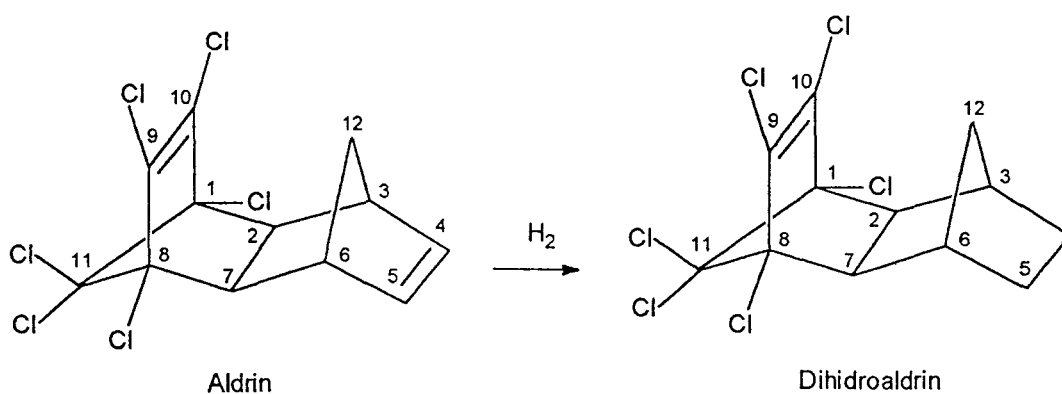
Fig. 20 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado
Solvente - Tolueno. Produto purificado

Para os solventes testados, nas condições estabelecidas, o catalisador apresentou atividade que resultou em conversão completa, demonstrando, a princípio, ser efetivo para hidrogenação dessa classe de olefinas.

2.2 - SÍNTESE DO CATALISADOR $[(cod)Rh(DALHOP)_2]^+BF_4^-$ A PARTIR DO ALDRIN

2.2.1 - Hidrogenação do Aldrin

Reações de hidrogenação são amplamente discutidas na literatura. Nesta técnica utilizou-se Pd/BaSO₄, um catalisador heterogêneo, seletivo para a hidrogenação da dupla ligação não clorada do Aldrin.



A reação ocorre sob condições suaves (2 atm de H₂, 50°C) e é completa, apresentando rendimento de 98%.

Fez-se a caracterização do produto da hidrogenação por comparação com os espectros de RMN ¹H, APT e COSY do Aldrin purificado. Os dois compostos em questão apresentam plano de simetria, apresentando, conseqüentemente, ao invés de 12 sinais de ¹³C, apenas 7 sinais.

O espectro de RMN ^1H do Aldrin (fig. 21) apresenta um sinal em 6,35 ppm referente aos hidrogênios olefinicos 4 e 5. O sinal em 2,94 ppm refere-se aos hidrogênios 3 e 6 como pode ser visto também pelo espectro de COSY (fig. 23). O sinal em 2,75 ppm refere-se aos hidrogênios 2 e 7 e os dubletes em 1,5 ppm e 1,3 ppm referem-se aos hidrogênios 12 e 12', que acoplam entre si com constante de acoplamento, $^1J_{\text{H-H}}$ de 10,8 Hz.

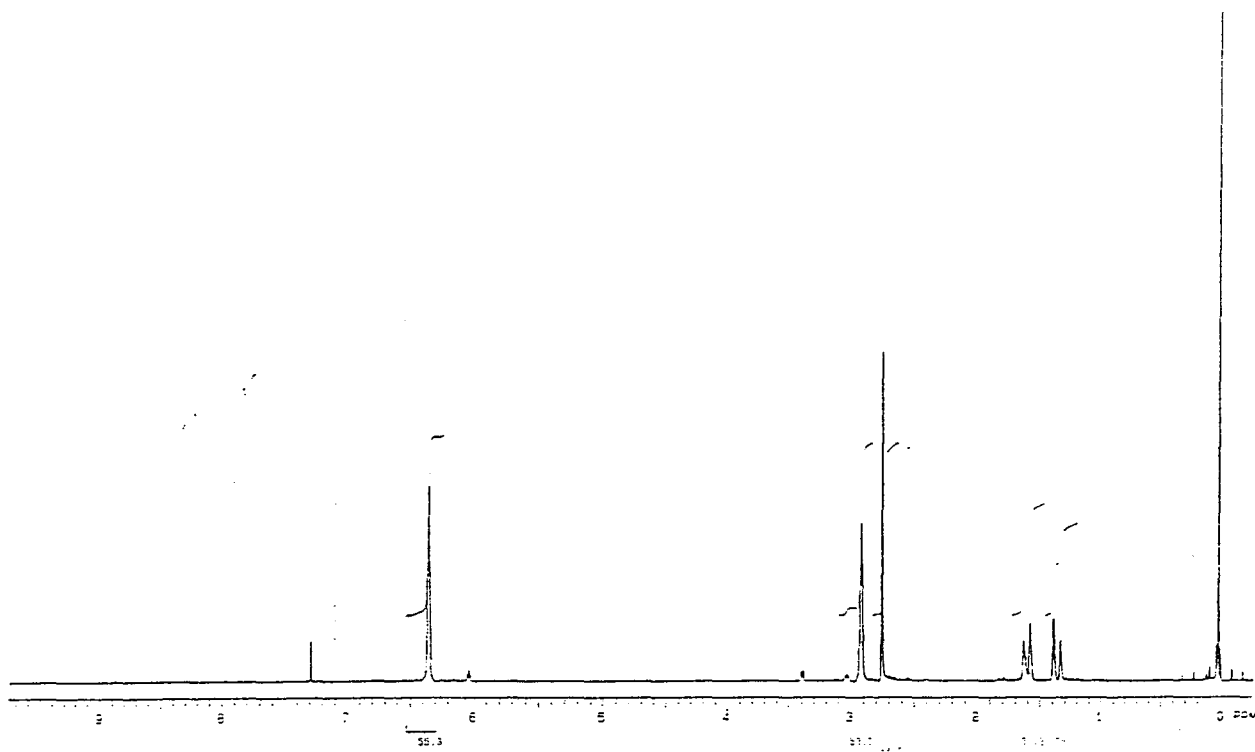


Fig. 21 - Espectro de RMN ^1H do Aldrin

O espectro de APT do Aldrin (fig. 22) apresenta um sinal em 141,0 ppm referente aos carbonos olefinicos C4 e C5. Os sinais em 130,6 ppm, 105,6 ppm e 79,9 ppm referem-se aos carbonos C9 e C10, C11, C1 e C8, respectivamente. O sinal em 54,5 ppm refere-se aos carbonos C2 e C7, mais desblindados devido a vizinhança dos cloros. O sinal em 40,8 ppm refere-se aos carbonos C3 e C6 e o sinal em 40,7 ppm refere-se ao carbono C12. Os carbonos clorados apresentam sinal de intensidade menor devido ao alto tempo de relaxação e a ausência de Efeito Overhauser Nuclear.

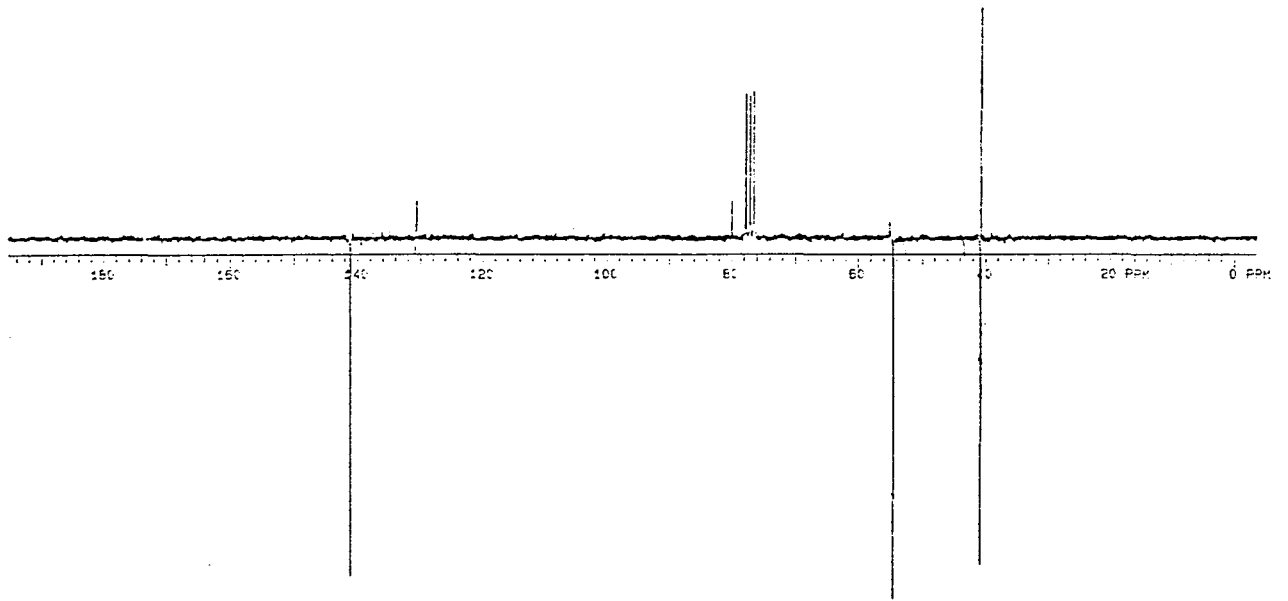


Fig. 22 - Espectro deAPT do Aldrin

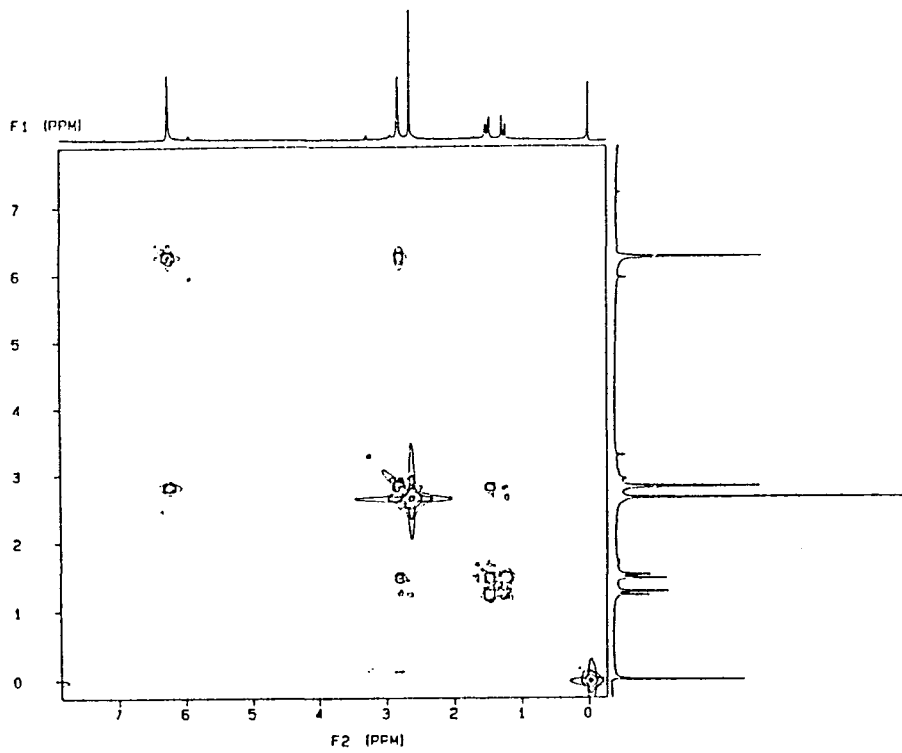


Fig. 23 - Espectro de COSY do Aldrin

No espectro de RMN ^1H do dihidroaldrin (fig. 24) percebe-se o desaparecimento em 6,35 ppm, do sinal referente aos hidrogênios olefinicos do Aldrin. A região entre 2,65 ppm e 0,95 ppm já começa a apresentar-se mais complexa devido aos acoplamentos existentes neste tipo de estrutura.

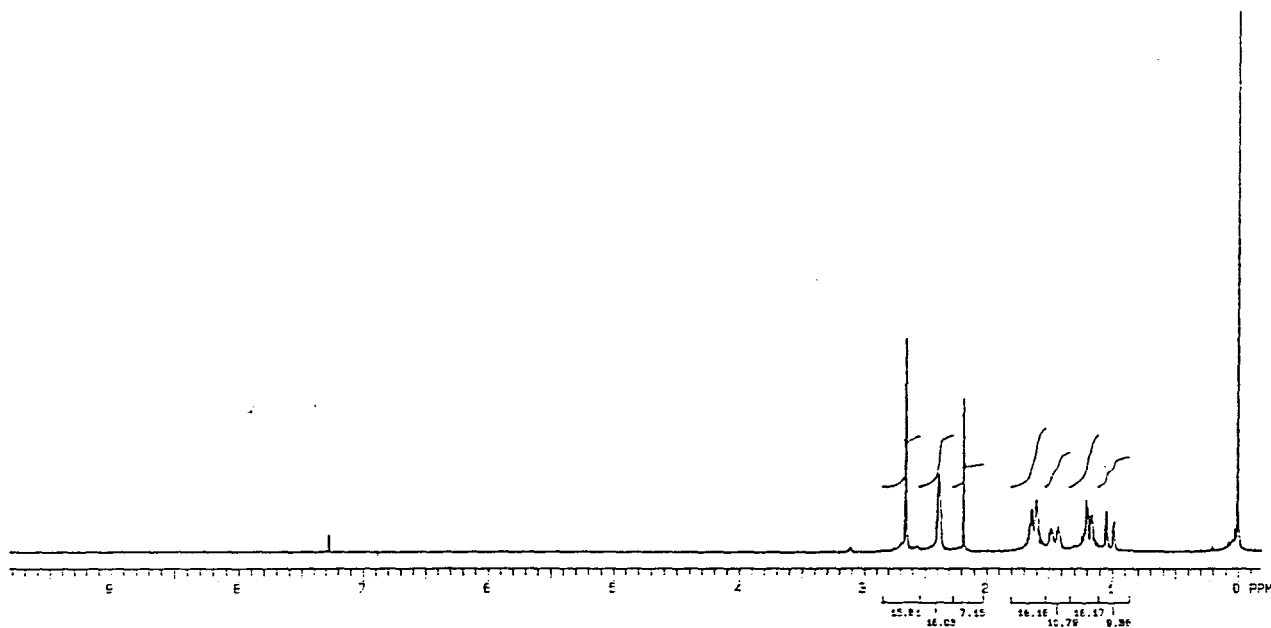


Fig. 24 - Espectro de RMN ^1H do Dihidroaldrin

No espectro de APT (fig 25) do Dihidroaldrin, percebe-se o desaparecimento em 141 ppm do sinal referente aos carbonos olefinicos C4 e C5 e o aparecimento de um sinal em 30,4 ppm referentes aos respectivos CH_2 . Os sinais dos carbonos clorados praticamente não se alteraram em relação aos do Aldrin. O sinal em 56,1 ppm refere-se aos carbonos C2 e C7, desblindados pela presença dos cloros vizinhos. O sinal em 35,8 ppm refere-se aos carbonos C3 e C6 e o sinal em 34,2 ppm refere-se, por exclusão, ao carbono C12. Nota-se uma pequena diferença de deslocamento químico nos carbonos devido à modificação ocorrida, principalmente nos carbonos vizinhos à dupla ligação que foi hidrogenada. Este assinalamento pode ser confirmado pela análise do COSY (fig. 26) e do HETCOR (fig. 27).

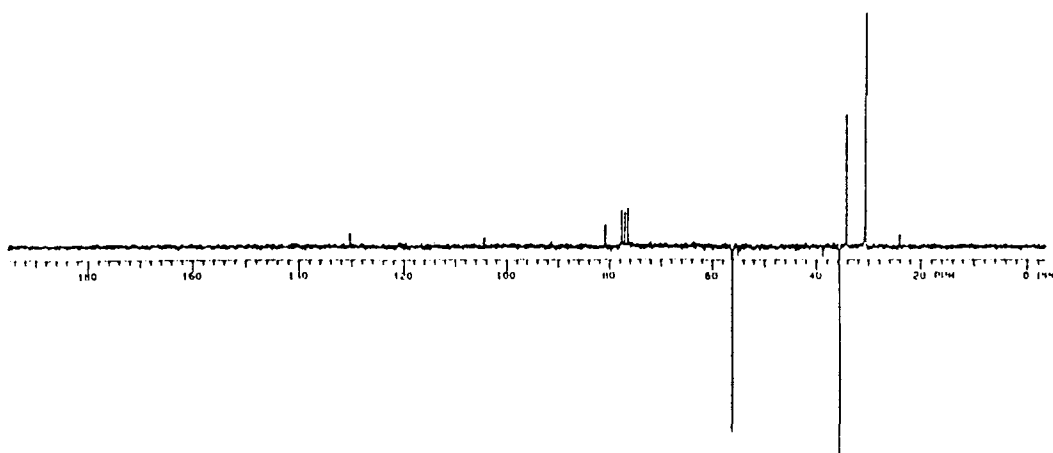


Fig. 25 - Espectro de APT do Dihidroaldrin

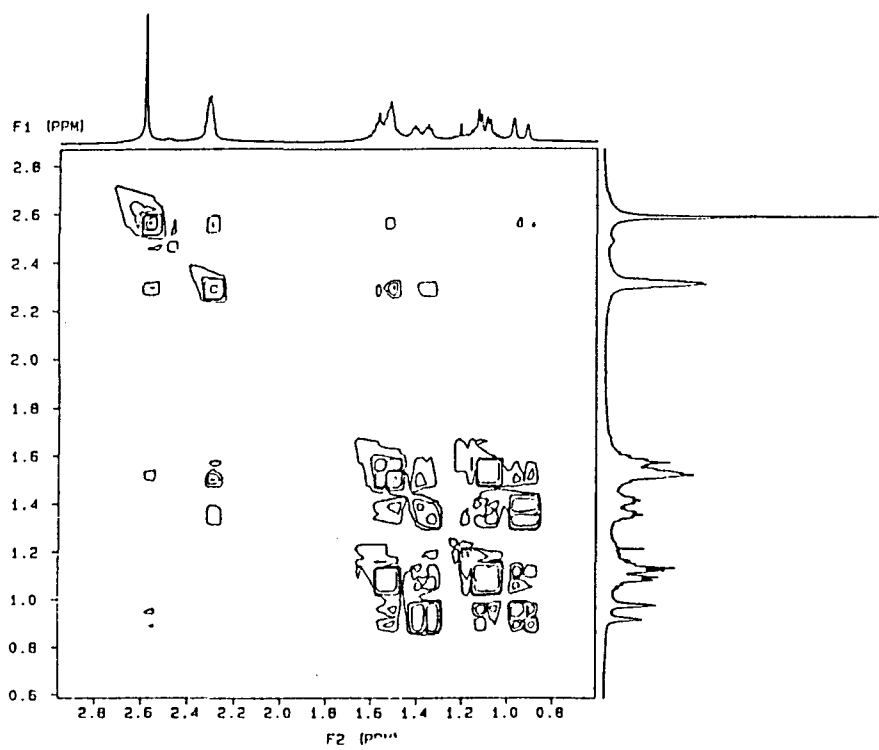


Fig. 26 - Espectro de COSY do Dihidroaldrin

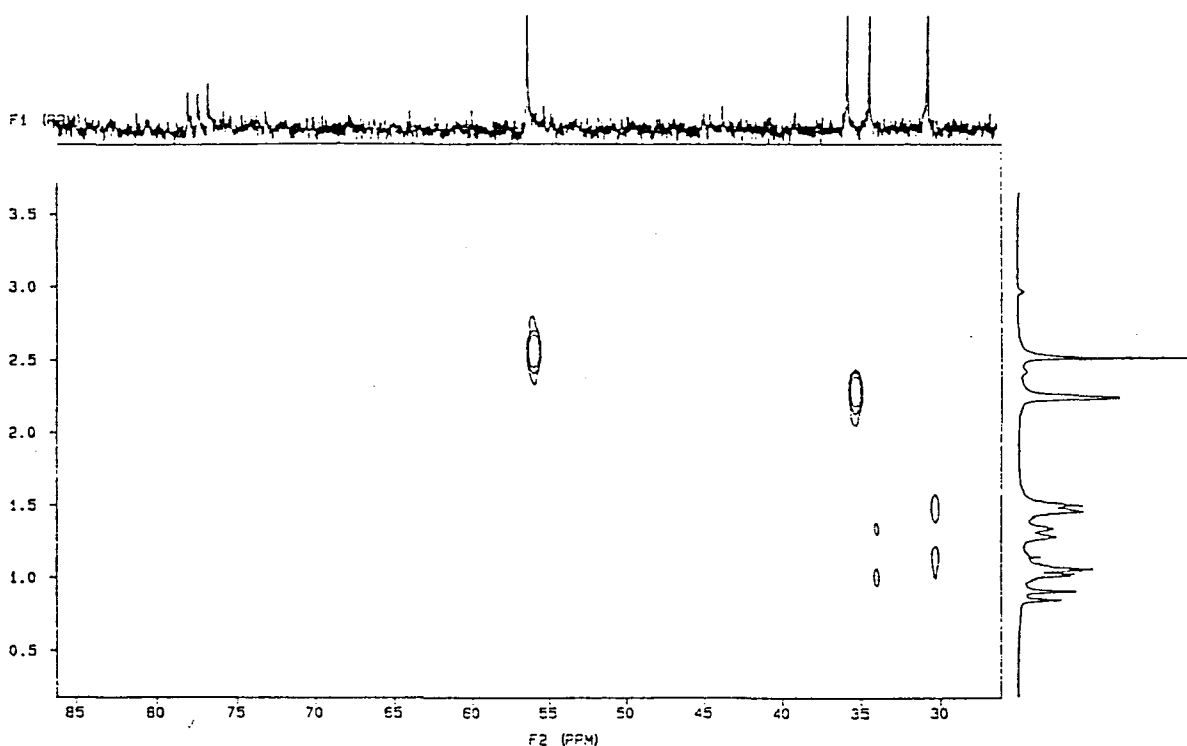
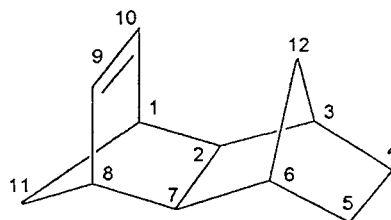


Fig. 27 - Espectro de HETCOR do Dihidroaldrin

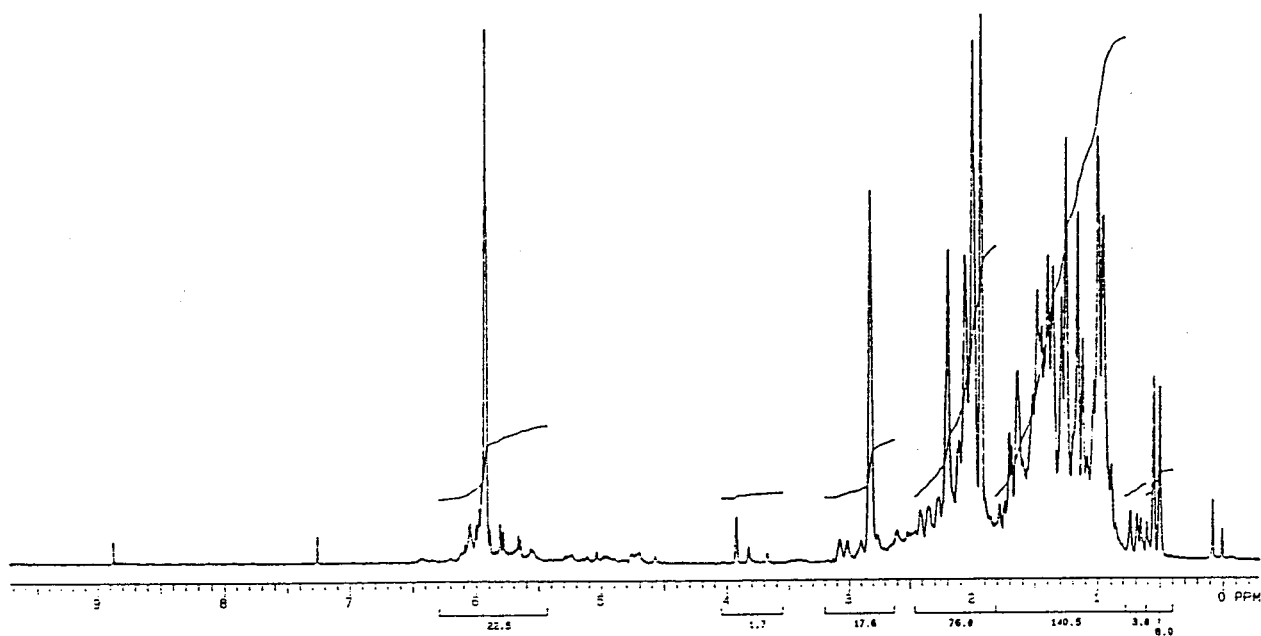
2.2.2 - Decloração do Dihidroaldrin (ALH)

Desenvolveu-se em nosso laboratório uma nova técnica de decloração⁽²⁾. As técnicas usuais envolvem o uso de aquecimento como energia de ativação. Este procedimento causa muitas vezes problemas de decomposição das moléculas a serem decloradas, principalmente no nosso caso, no qual trabalha-se com moléculas policíclicas tensionadas, adutos de Reações de Diels-Alder, podendo, portanto, sofrer retro cicloadições, levando a decomposição do produto ou ao aparecimento de produtos indesejados. Para contornar-se esse problema desenvolveu-se uma técnica que utiliza o Ultra-som⁽²⁾, ao invés do aquecimento, como energia de ativação. A adoção de tal procedimento permite obter-se o produto declorado desejado com rendimentos de 90-95%.



DALH

O espectro de RMN ^1H do DALH (Fig. 28) apresenta novamente em 5,9 ppm um sinal referente aos hidrogênios olefinicos 9 e 10. Em campo alto, a partir de 2,8 ppm observa-se o envelope, característico deste tipo de estrutura, devido aos acoplamentos múltiplos que ocorrem nas mesmas.

Fig. 28 - Espectro de RMN ^1H do DALH

Esta molécula também apresenta plano de simetria, apresentando, portanto, o mesmo número de sinais de ^{13}C que as anteriores. O espectro de APT (fig. 29) apresenta um sinal de carbono olefinico em 135,3 ppm referente aos carbonos C9 e C10. Observa-se o desaparecimento dos sinais referentes aos carbonos clorados (de baixa intensidade), o aparecimento de um sinal de CH alílico em 48,7 ppm correspondendo aos

carbonos C1 e C8 e o aparecimento de um sinal de CH₂ em 53 ppm correspondente ao carbono C11. Percebe-se uma blindagem nos carbonos C2 e C7, que, no espectro do Dihidroaldrin (fig. 25) apresentava um sinal em 56 ppm e no espectro do DALH apresenta um sinal em 46,8 ppm, blindagem essa devido ao desaparecimento do efeito de desblindagem dos cloros dos carbonos vizinhos C1 e C8.

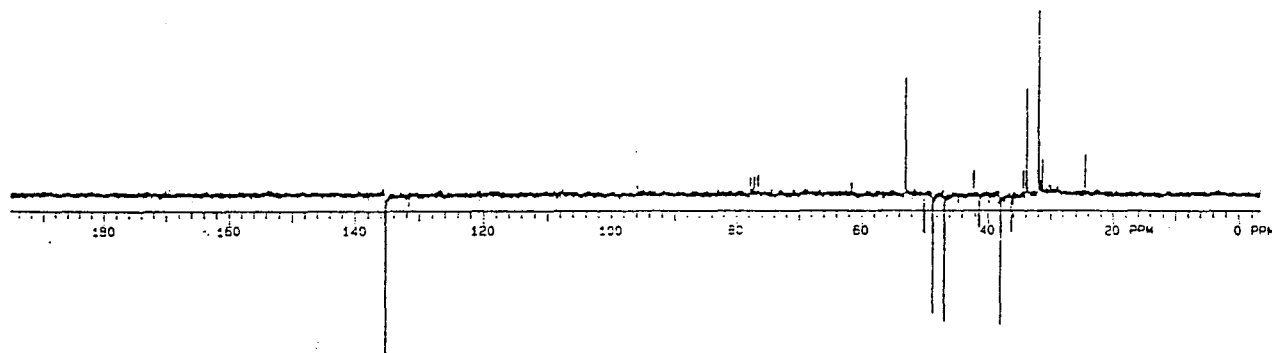
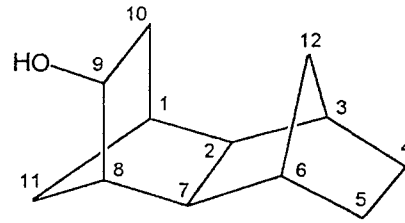


Fig. 29 - Espectro de APT do DALH

2.2.3 - Hidroboração-Oxidação do DALH

Através da otimização das condições reacionais conseguimos melhorar os rendimentos de 23-25%⁽¹⁴⁾ para 60-65% nas reações de derivados do aldrin e isodrin. A grande dificuldade experimental está em obter-se o álcool isento dos boranos, resíduos da reação. Para tal fim, utilizamos cromatografia em coluna com gradientes de solvente EE/EP. O produto final apresentou-se com boa pureza conforme pode ser visto no cromatograma (fig. 30). Sabe-se que, através de hidroboração oxidação sempre obtém-se o álcool no carbono menos substituído. No caso do DALH não existirá preferência já que a molécula é simétrica. Obtém-se assim uma mistura racêmica de álcoois (DALHOH), como pode ser visto no cromatograma em coluna quiral (fig.31).



DALHOH

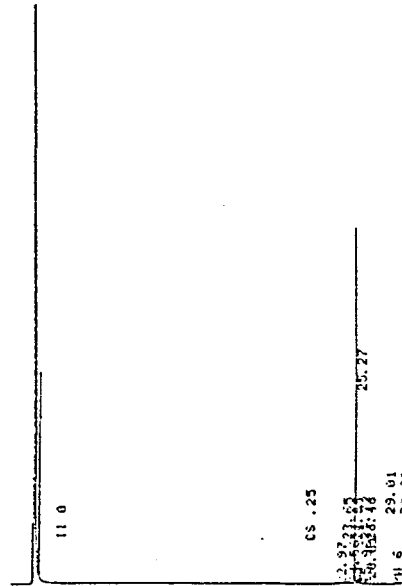


Fig. 30 - Cromatograma em coluna capilar do DALHOH

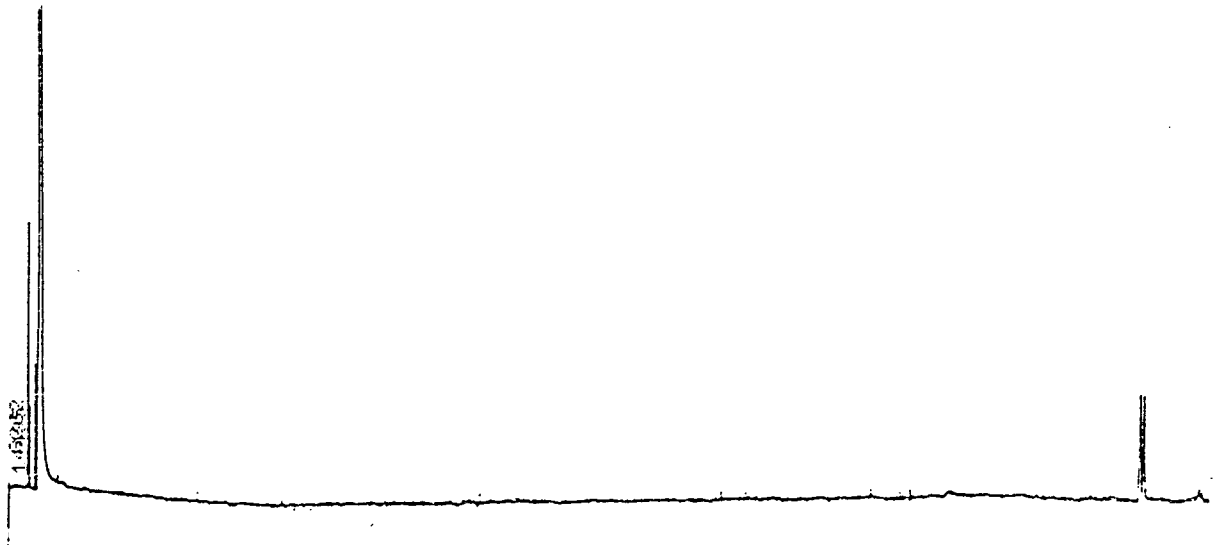


Fig. 31 - Cromatograma em coluna Quiral do DALHOH

No espectro de RMN ^1H (fig. 32) observa-se, além do envelope entre 2,4 ppm e 0,9 ppm, um dubleto em 4,1 ppm referente ao hidrogênio 9, α à hidroxila, por isso, desblindado.

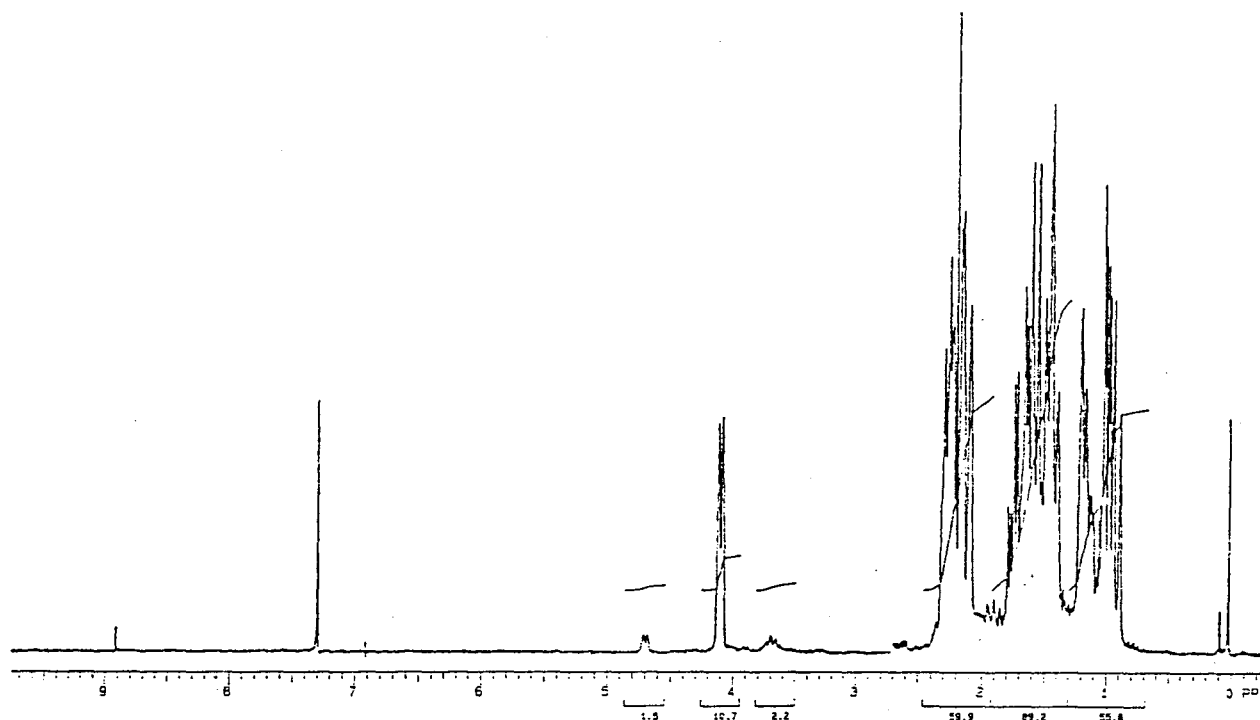


Fig. 32 - Espectro de RMN ^1H do DALHOH

No espectro de APT (fig. 33) percebe-se 12 sinais, indicando que o composto perdeu sua simetria. O número de sinais igual ao número de carbonos dá também a indicação da pureza do composto. De todos os sinais, o único que pode ser assinalado inequivocamente é o a 70,6 ppm, referente ao carbono ao qual está ligada a hidroxila e é o único que interessa para fins de acompanhamento das reações. Os outros carbonos podem ser assinalados com o uso de reagentes de deslocamento, pois encontram-se muito próximos dificultando sua identificação. Poderia-se fazer um assinalamento prévio levando somente em conta os efeitos de blindagem ou desblindagem de grupos substituintes, mas, para este tipo de estrutura existem outros efeitos, como foi visto na revisão(1,2).

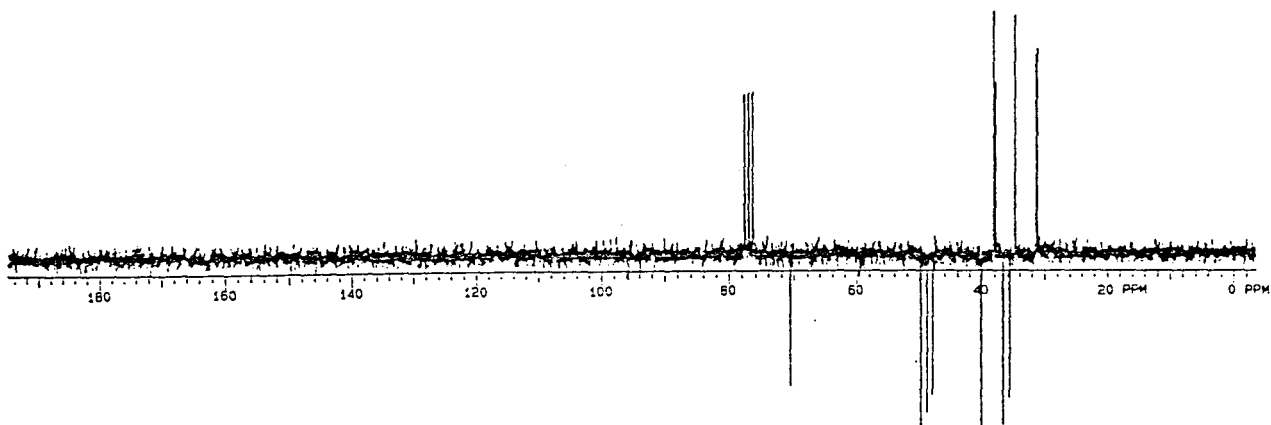
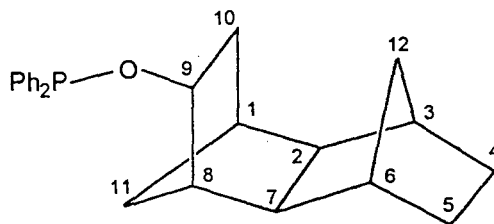


Fig. 33 - Espectro de APT do DALHOH

2.2.4 - Síntese do exo, endo-tetraciclo[6.2.1.3³,6.0²,7]dodec-9-difenilfosfinito: DALHOP

Da mesma forma como foi sintetizado o NORBOP, sintetizou-se o DALHOP a partir do cloreto de difenilfosfina e DALHOH, com bons rendimentos. Houve a mesma dificuldade de purificação, portanto os espectros obtidos foram todos do bruto da reação.



DALHOP

No espectro de RMN ^1H do DALHOP (fig. 34) observa-se o aparecimento de um sinal referente aos hidrogênios aromáticos, entre 8,0 ppm e 7,2 ppm, além dos sinais referentes aos hidrogênios da estrutura policíclica, entre 2,5 ppm e 0,8 ppm e o

sinal do hidrogênio α ao oxigênio em 4,3 ppm, um pouco desblindado em relação ao DALHOH.

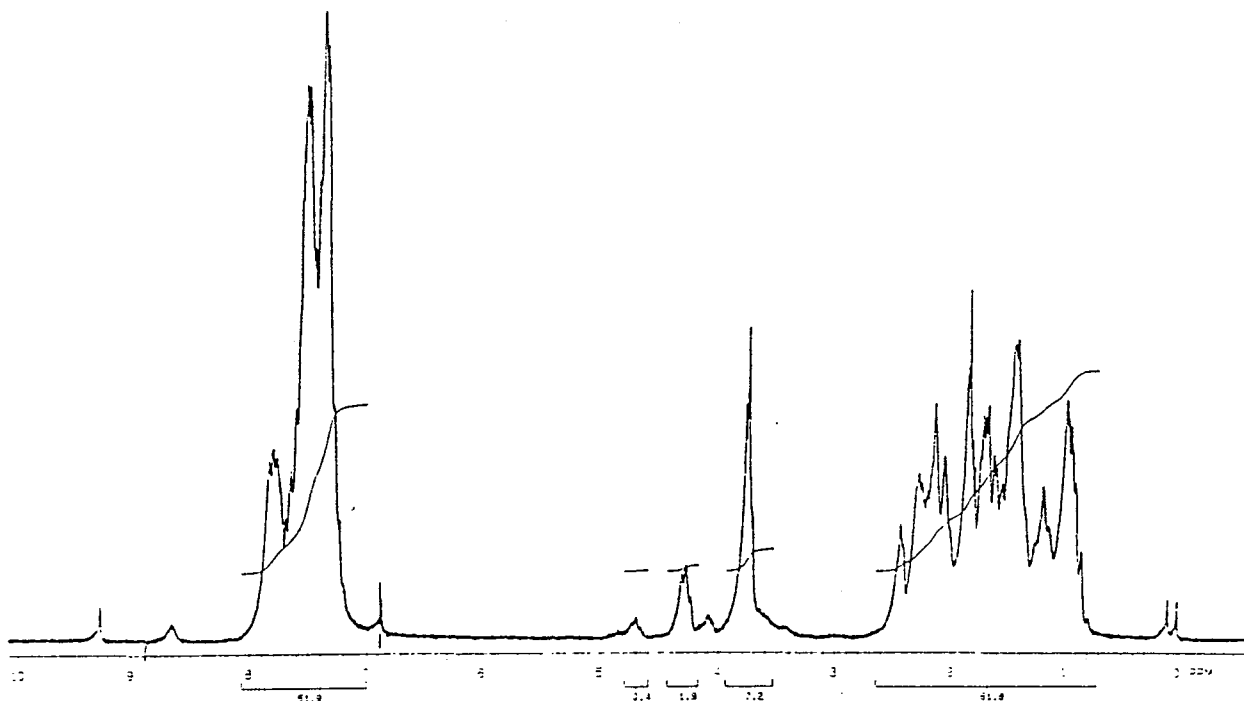


Fig. 34 - Espectro de RMN ^1H do DALHOP

O espectro de APT do DALHOP (fig. 35) apresenta, além dos sinais dos carbonos C1-C8 e C10-C12 na região compreendida entre 50 ppm e 30 ppm, alguns sinais a mais correspondentes ao solvente e a impurezas da reação. O sinal que interessa para a caracterização é o dublete em 79,9 ppm, com $^3\text{J}_{\text{C-P}}$ de 19,4 Hz, referente ao carbono C9, desblindado 9,3 ppm em relação ao carbono C9 do DALHOH. A ocorrência de um dublete e a desblindagem devido a vizinhança com o fósforo é uma indicação de que ocorreu a reação. Na região entre 135,4 ppm e 127,9 ppm encontram-se os sinais dos carbonos aromáticos exceto os carbonos quaternários, os quais, pela vizinhança com o fósforo são mais desblindados e aparecem na forma de um dublete com deslocamento químico de 142,7 ppm e $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ de 16,1 Hz.

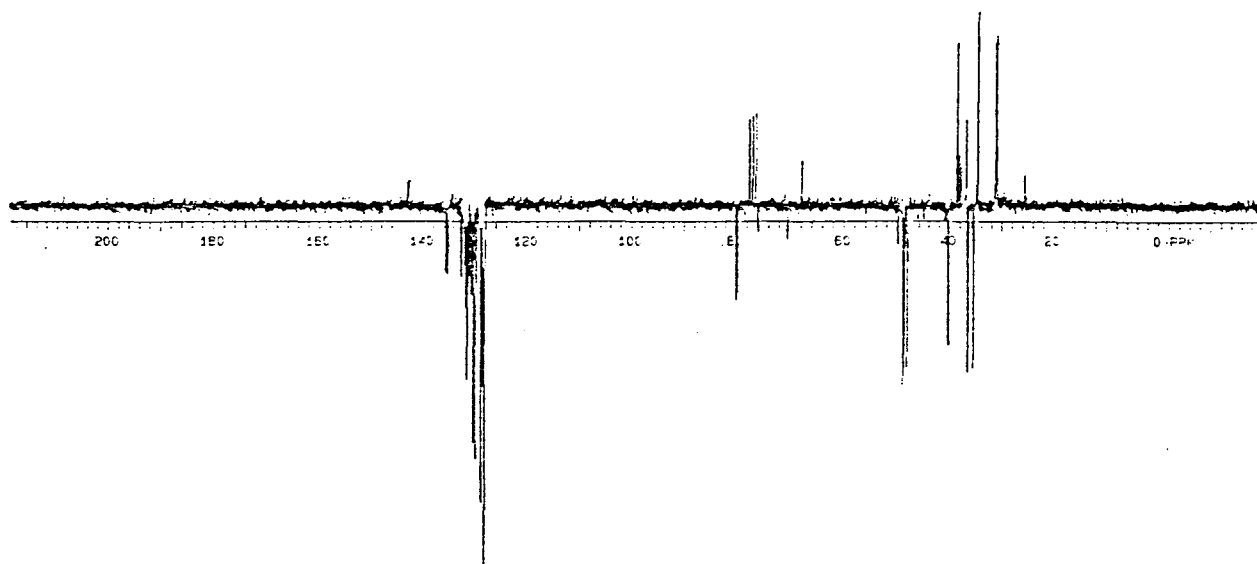


Fig. 35 - Espectro de APT do DALHOP

O espectro de RMN ^{31}P do DALHOP (fig. 36) apresenta um sinal de maior intensidade em 106,1 ppm, além de alguns sinais entre 20 ppm e 40 ppm, provavelmente devido a produtos de oxidação. Comparando-se com o espectro de RMN ^{31}P do cloreto de difenilfosfina (fig. 8) pode-se afirmar que ocorreu a reação esperada pois o espectro do fosfinito não apresenta o sinal correspondente a este espectro.

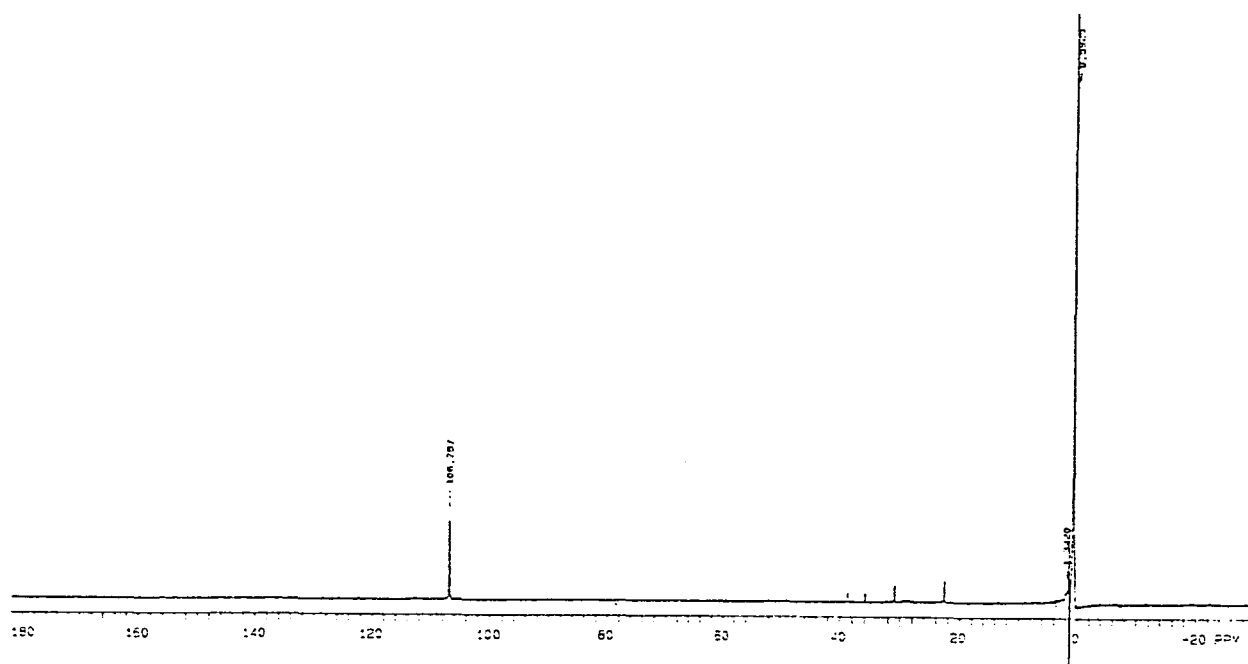
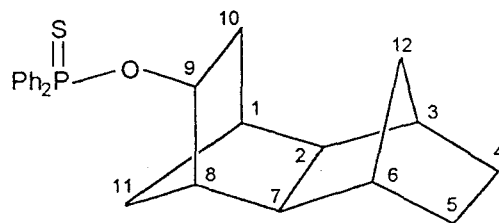


Fig. 36 - Espectro de RMN ^{31}P do DALHOP

Para comprovar que o produto sintetizado era o DALHOP, com o fósforo trivalente e um par de elétrons livres, fez-se a mesma reação de oxidação citada anteriormente, quando da discussão do NORBOP.



DALHOP(S)

O espectro de APT do DALHOP(S) (fig. 37) apresenta os mesmos sinais do DALHOP, com algumas modificações em relação ao deslocamento químico, as quais cabe salientar. O deslocamento químico do carbono C9, passou de um dublete em 79,9 ppm e $^3J_{C-P}$ de 19,4 Hz, para um dublete em 76,2 ppm com $^3J_{C-P}$ de 5,7 Hz. Os carbonos quaternários dos anéis aromáticos também sofreram uma alteração significativa passando de um dublete com deslocamento químico de 142,7 ppm e $^2J_{C-P}$ de 16,1 Hz, para dois dubletes, um com deslocamento químico de 136,8 ppm e $^2J_{C-P}$ de 8,1 Hz e outro com deslocamento químico de 134,6 ppm e $^2J_{C-P}$ de 7,8 Hz. A rigidez estrutural imposta pelo enxofre no composto pentavalente é a responsável, provavelmente, pela diferenciação dos dois sinais nestes carbonos quaternários.

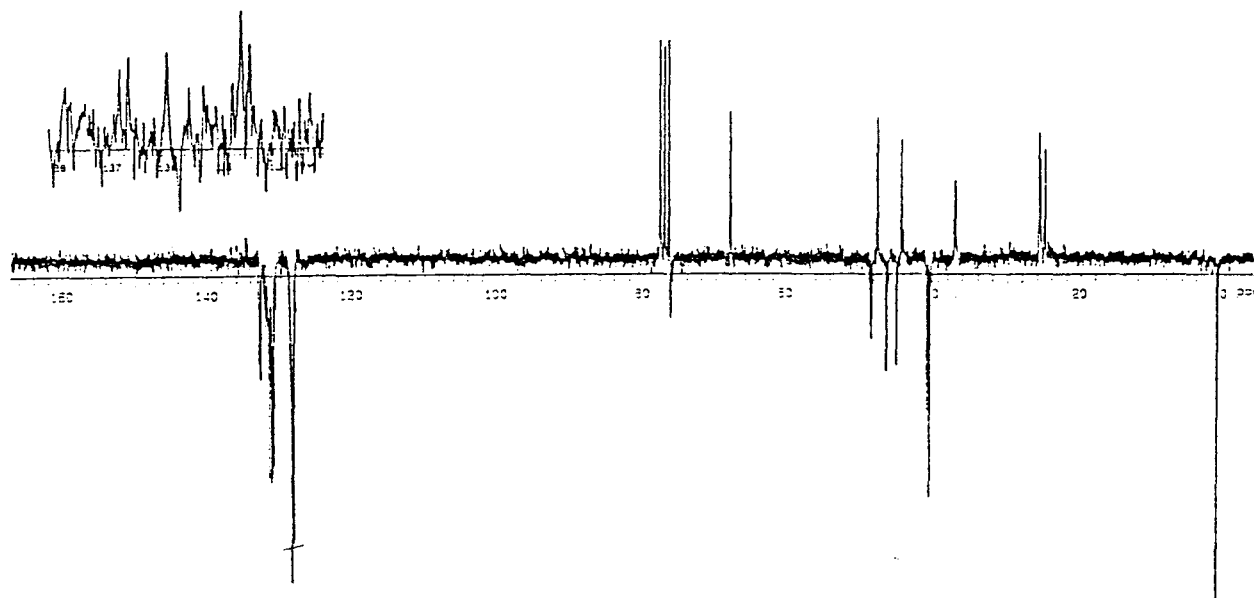


Fig. 37 - Espectro de APT do DALHOP(S)

O espectro de RMN ^{31}P do DALHOP(S) (fig. 38) apresenta outra indicação de que ocorreu a reação, pois observa-se um sinal representativo em 79,6 ppm além de outros menos significativos em 72,6 ppm, 30,7 ppm e 29,3 ppm. Nenhum desses sinais é relativo ao DALHOP (fig. 36) ou ao cloreto de difenilfosfina (fig. 8).

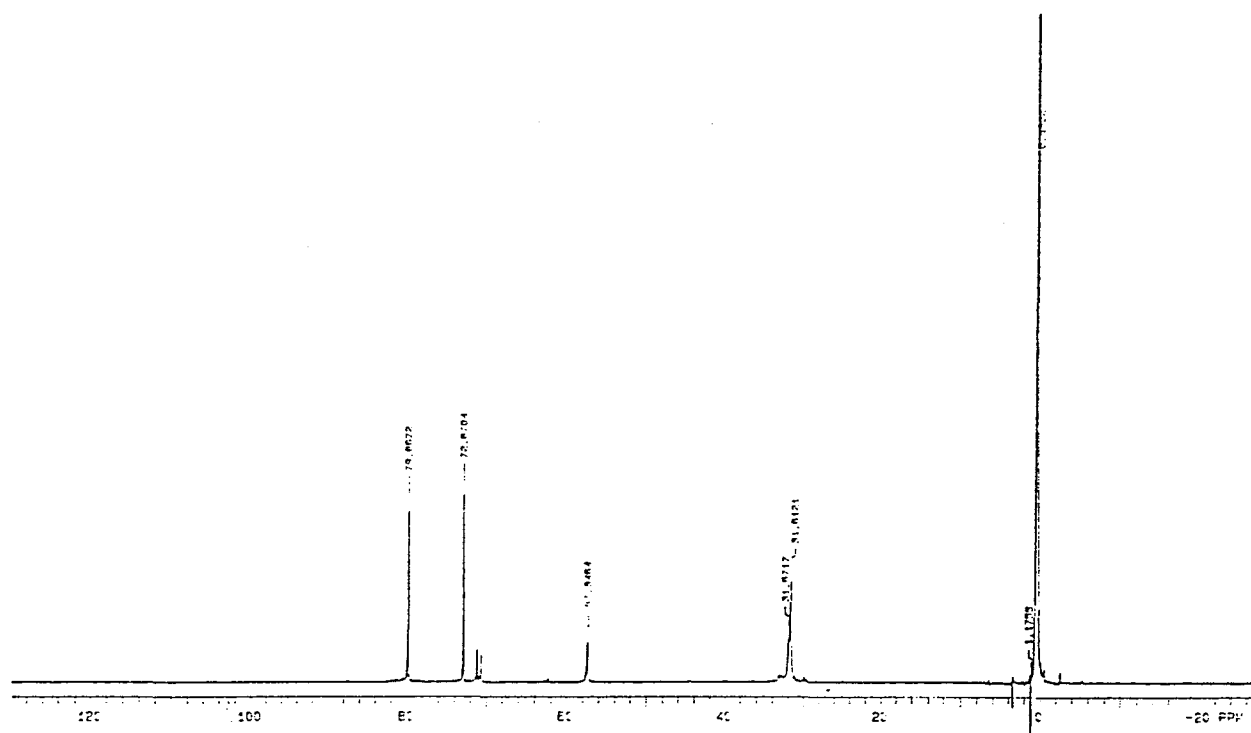


Fig. 38 - Espectro de RMN ^{31}P do DALHOP(S)

2.2.5 - Síntese do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

A síntese e caracterização deste catalisador envolveu a mesma seqüência de passos que a anterior. Fez-se monitoramento da reação por RMN ^{31}P . O espectro (fig. 39 e 40) apresenta dois dubletes, um em 122,2 ppm e outro em 121,6 ppm. A constante de acoplamento para ambos é de 175 Hz e refere-se ao acoplamento ^2J do ródio com o fósforo. A presença dos dois dubletes, como no caso anterior, deve-se ao fato de haver dois pares de diastereoisômeros presentes na amostra analisada. A desblindagem de 16,3 ppm em relação ao deslocamento químico do fosfinito e os dubletes referidos acima indicam que ocorreu a complexação do DALHOP ao metal. Neste espectro observa-se ainda um dublete com deslocamento químico de 116,1 ppm e constante de acoplamento de 174,3 Hz. Este sinal é devido à complexação de somente um fosfinito ao ródio,

portanto não apresenta relação diastereoisomérica e aparece somente um dublete ao invés de dois. Esta complexação parcial pode ser devida à falta de fosfinito para complexação, resultante de uma relação metal/fosfinito menor do que 1:2. Fez-se o acompanhamento da complexação por duas horas plotando-se espectros aos 15 minutos, 1/2 hora, 1 hora e 2 horas, não havendo qualquer modificação durante o tempo analisado.

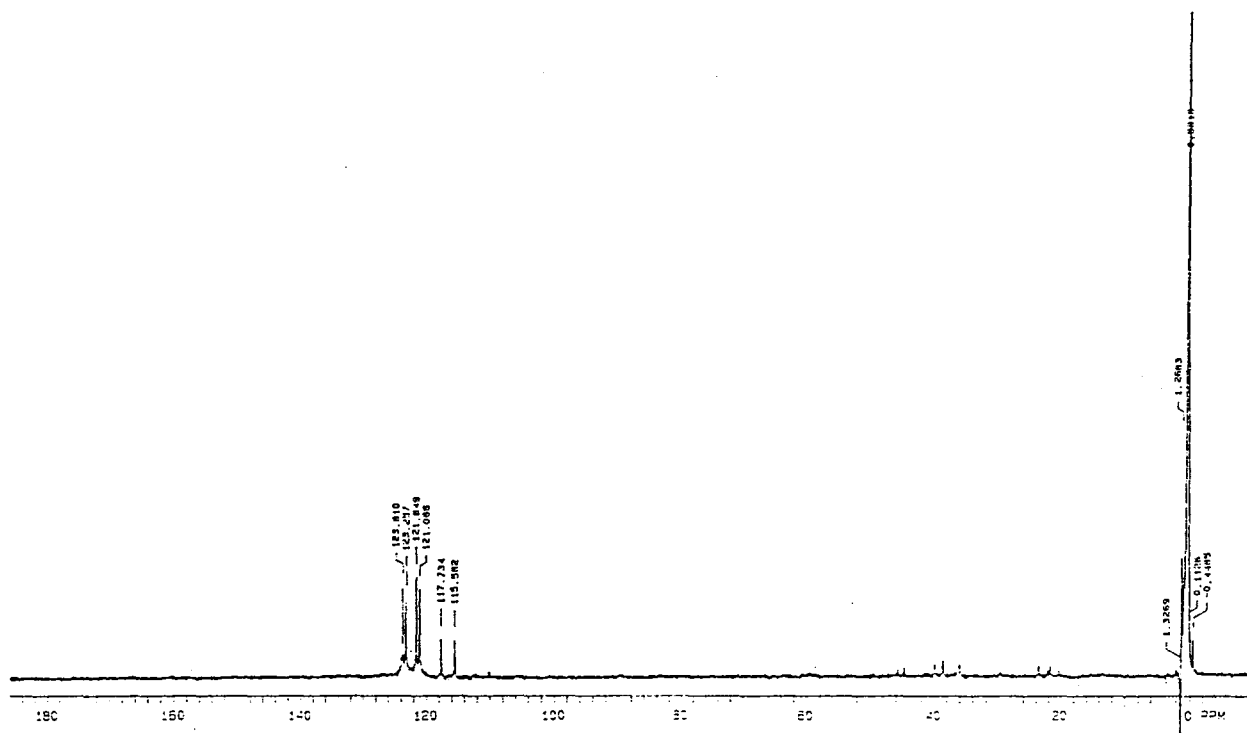


Fig. 39 - Espectro de RMN ^{31}P do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

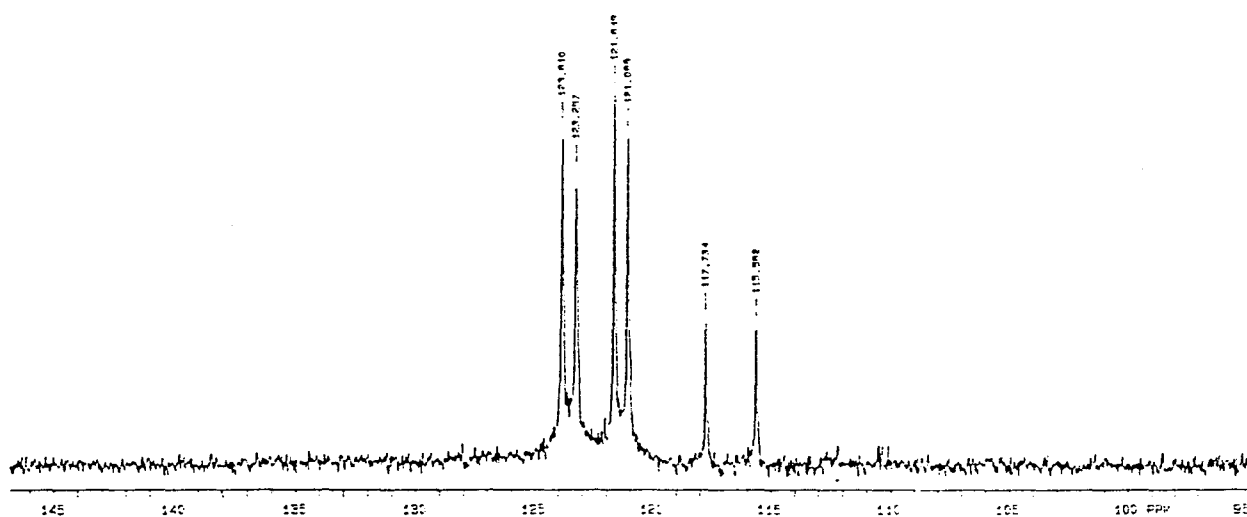


Fig. 40 - Espectro de RMN ^{31}P do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$
(expansão)

2.2.6 - Hidrogenação do ácido α -acetamidocinâmico usando $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

Testou-se a potencialidade catalítica do complexo usando-o na hidrogenação do ácido α -acetamidocinâmico. Adotou-se o mesmo procedimento citado anteriormente para os testes com o NORBOP. Fez-se a caracterização do produto da hidrogenação por comparação com os padrões (fig. 13-16), pg. 50-53..

As hidrogenações, para os solventes testados e nas condições estabelecidas, foram efetivas, como pode-se observar pelos espectros de RMN ^1H (fig. 41 e 42) e APT (fig. 43 e 44) abaixo, demonstrando serem os catalisadores sintetizados, próprios para hidrogenação de olefinas pró-quirais.

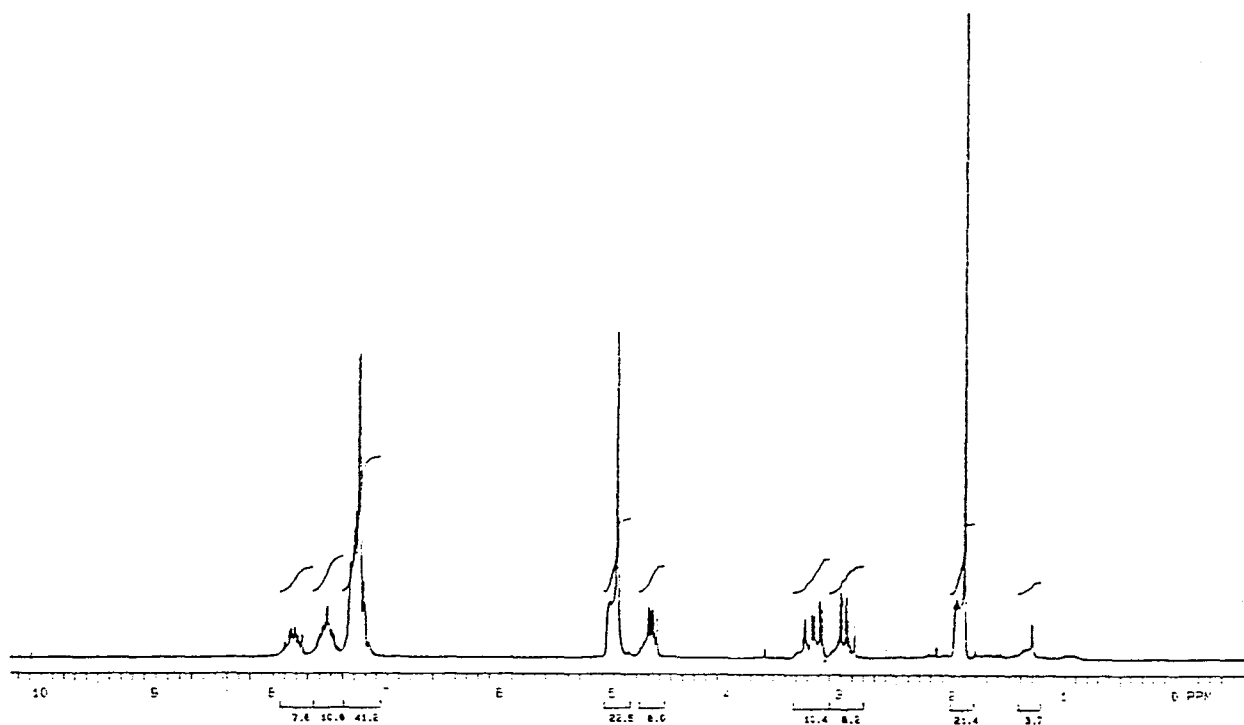


Fig. 41 - Espectro de RMN ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado
Solvente - Metanol. Produto purificado

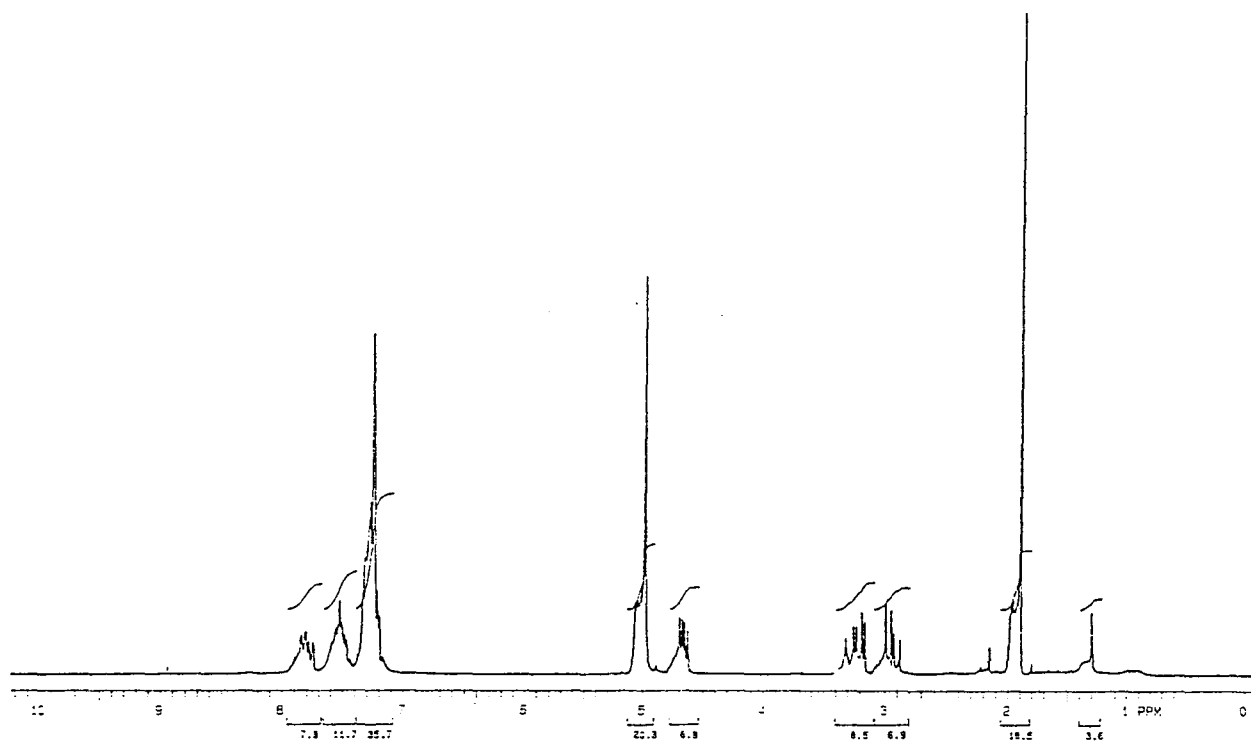


Fig. 42 - Espectro de RMN ¹H do ácido α -acetamidocinâmico hydrogenado
Solvente - Tolueno. Produto purificado

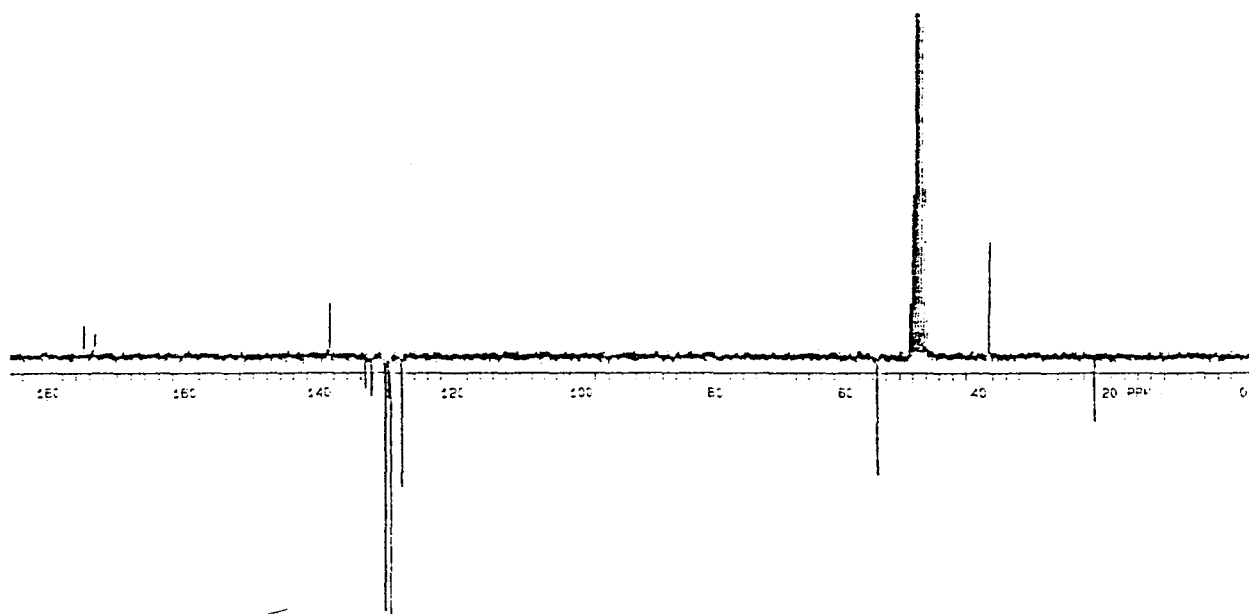


Fig. 43 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hydrogenado
Solvente - Metanol. Produto purificado

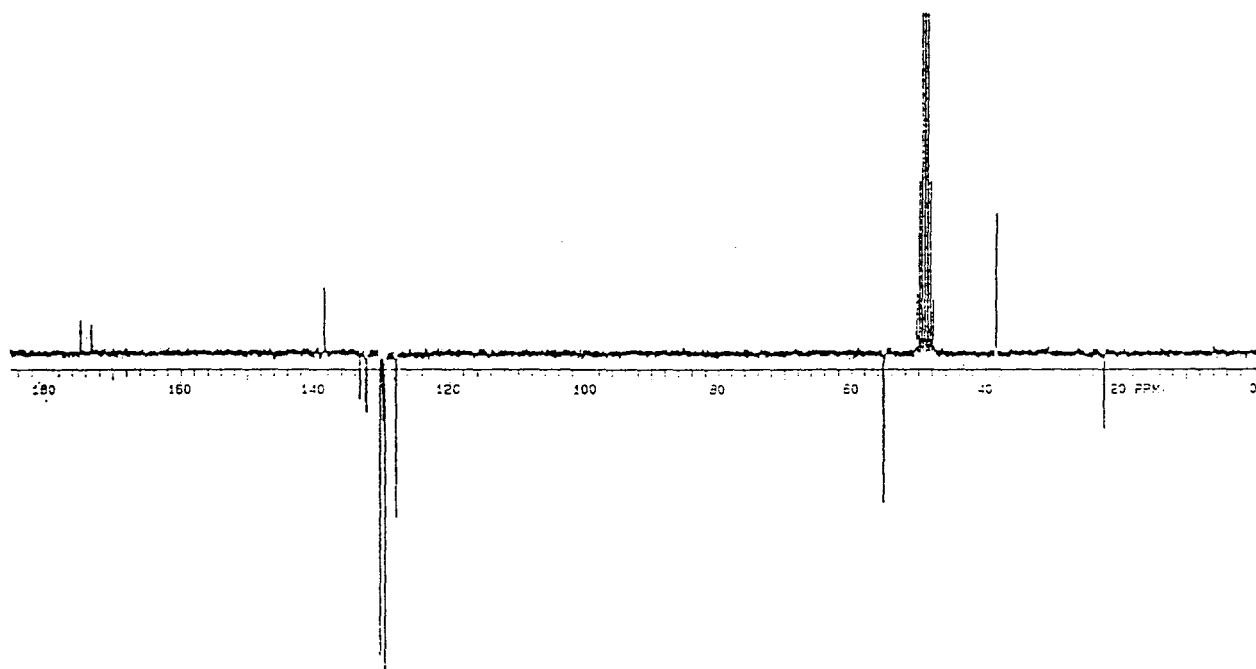
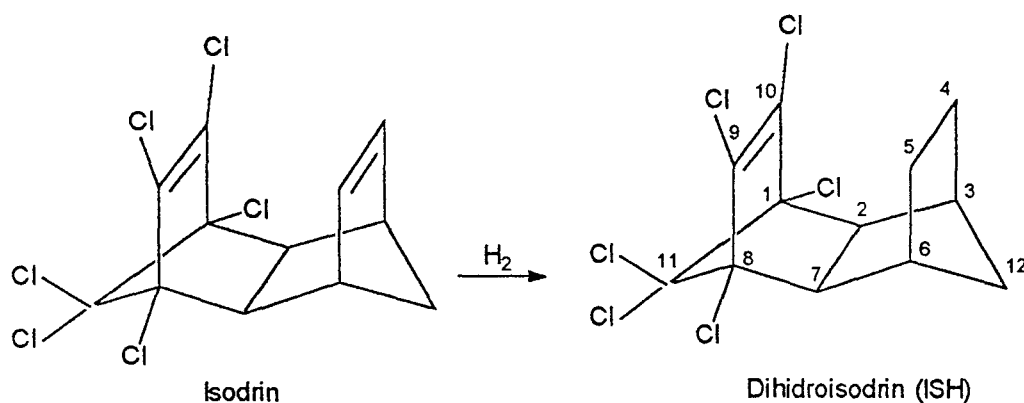


Fig. 44 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado
Solvente - Tolueno. Produto purificado

2.3 - SÍNTESE DO CATALISADOR [(cod)Rh(DISHOP)₂]⁺BF₄⁻ A PARTIR DO ISODRIN

2.3.1 - Hidrogenação do Isodrin

Fez-se, da mesma forma como para o aldrin, a hidrogenação do isodrin. Constatou-se que esta reação, comparada com a do aldrin ocorre com maior dificuldade devido ao maior impedimento estérico, conforme J. K. Stille e D. R. Witherell⁽¹⁶⁾ já previram, porém, com a temperatura e pressão utilizados, ela é completa nos dois casos. Caracteriza-se o dihidroisodrin por comparação com o isodrin, obtido comercialmente.



No espectro de RMN ¹H do isodrin (fig. 45) observa-se um singlete em 5,95 ppm, referente aos hidrogênios olefinicos 4 e 5. Em 3,3 ppm observa-se um singlete referente aos hidrogênios 2 e 7 e em 2,95 ppm aos hidrogênios alílicos 3 e 6. O dublete

em 1,5 ppm e 1,7 ppm referem-se aos hidrogênios 12 e 12' que acoplam entre si. A constante de acoplamento $^1J_{H-H}$ é de 8,55Hz.

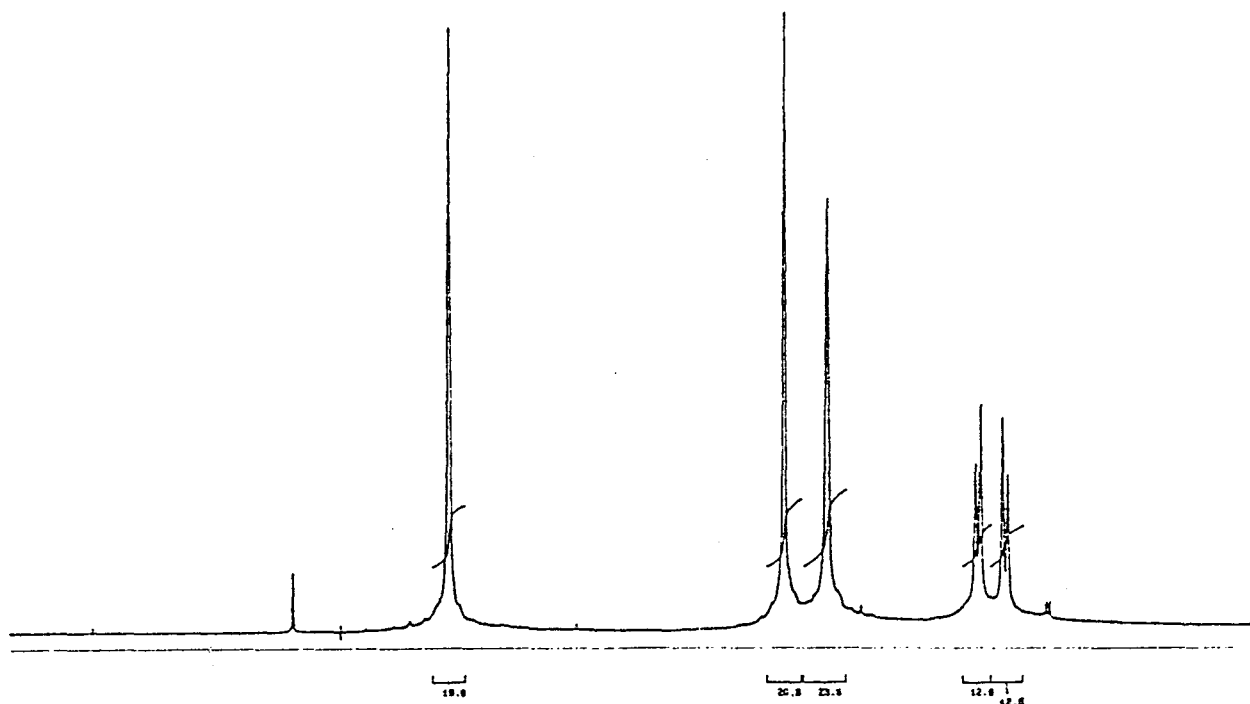


Fig. 45 - Espectro de RMN 1H do Isodrin

O espectro de APT do isodrin (fig. 46) dá uma indicação da pureza do produto. Percebe-se somente 7 sinais, pois, assim como o aldrin, o mesmo possui simetria. Neste espectro assinala-se os carbonos C4 e C5 em 130, 8 ppm. Os sinais em 129,2 ppm, 107,5 ppm e 80,3 ppm correspondem aos carbonos C9 e C10, C11, C1 e C8, respectivamente. Fez-se este assinalamento porque os carbonos C9 e C10 são mais desblindados por serem olefinicos. O carbono C11 está ligado a dois cloros, portanto mais desblindado do que C1 e C8. Todos têm sinais de baixa intensidade devido ao alto tempo de relaxação e ausência de Efeito Overhauser Nuclear.

Pela análise do COSY (fig. 47) e do HETCOR (fig. 48), assinala-se inequivocamente os sinais em 55,1 ppm, 52,6 ppm e 43,9 ppm como sendo referentes aos carbonos C12, C2 e C7, C3 e C6, respectivamente.

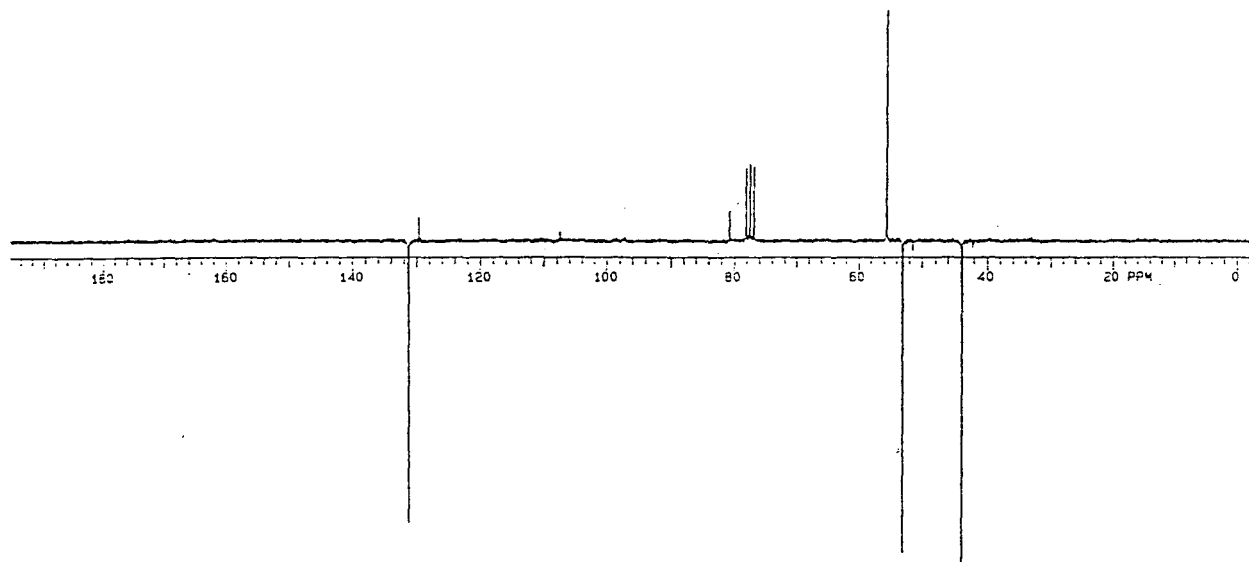


Fig. 46 - Espectro de APT do Isodrin

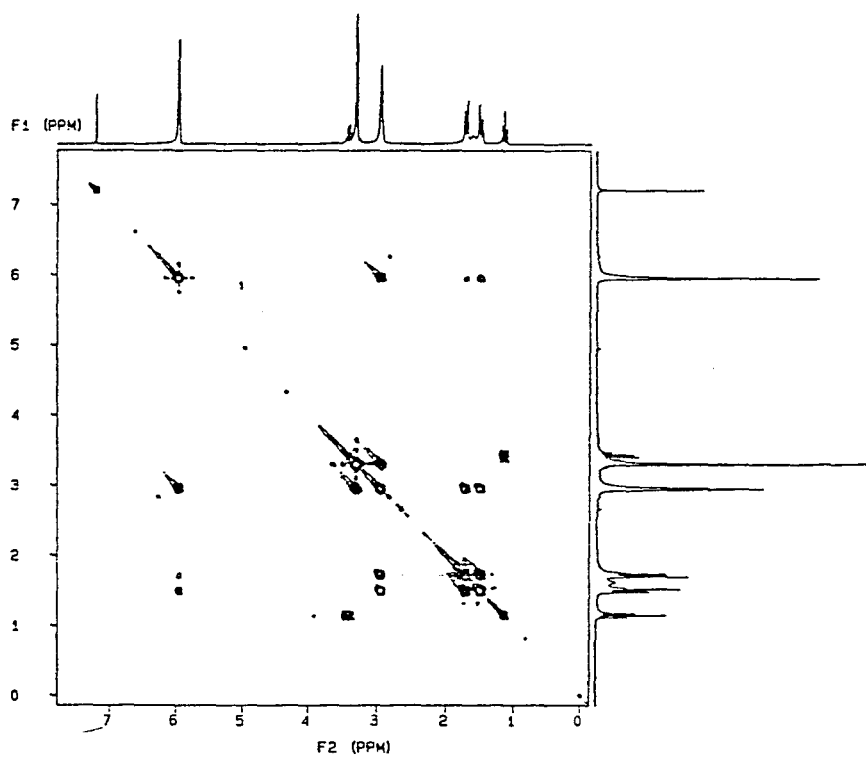


Fig. 47 - Espectro de COSY do Isodrin

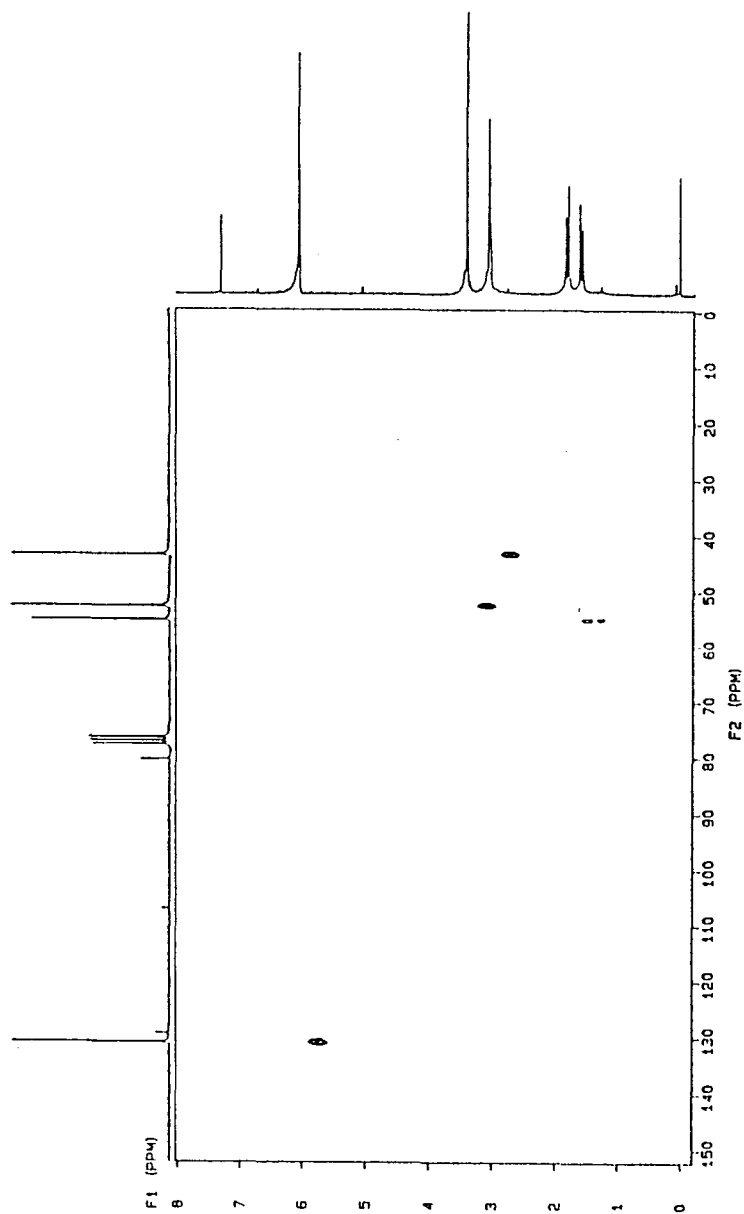


Fig. 48 - Espetro de HETCOR do Isodrin

O espectro de RMN ^1H do dihidroisodrin (fig. 49) apresenta-se mais complicado devido ao padrão de acoplamento complexo existente neste tipo de estrutura. O importante neste espectro é o desaparecimento do sinal em 5,95 ppm, referente aos hidrogênios olefinicos, indicando que ocorreu a reação.

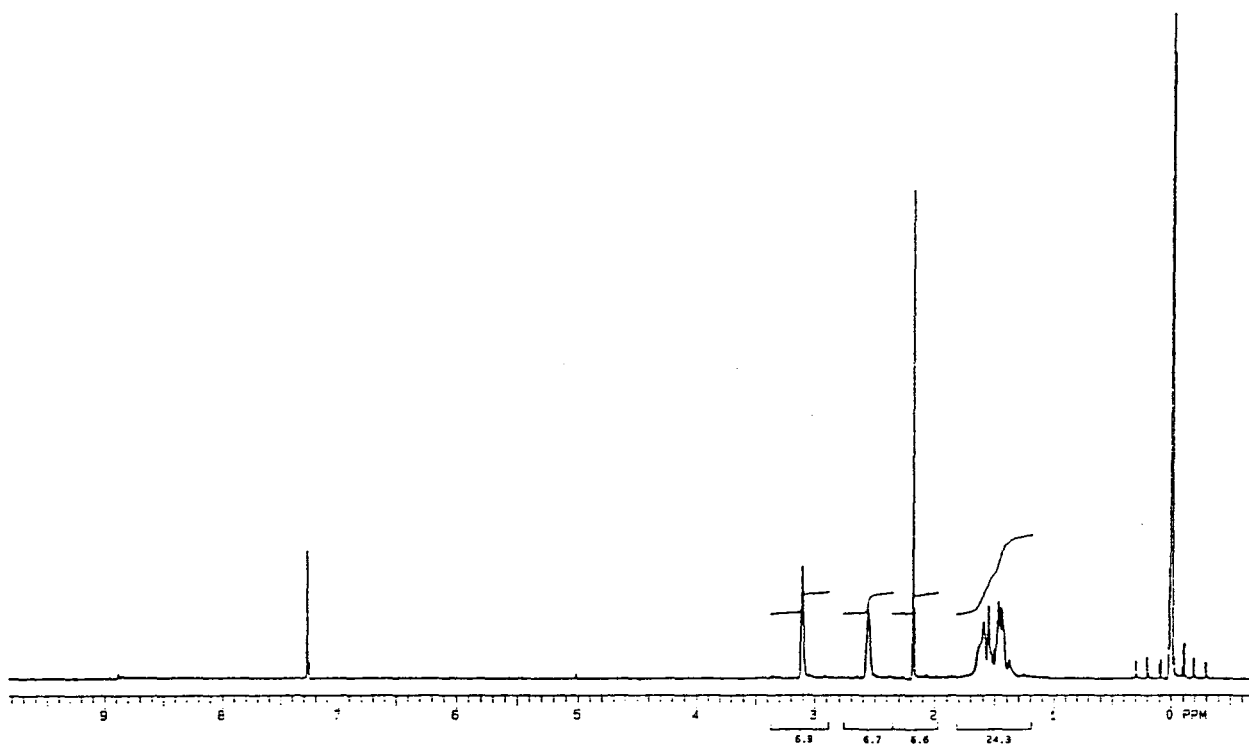


Fig. 49 - Espectro de RMN ¹H do Dihidroisodrin

No espectro de APT (fig. 50) percebe-se o desaparecimento do sinal em 130,8 ppm referente aos carbonos olefinicos C4 e C5 e o aparecimento de um sinal em 24,0 ppm referente aos mesmos carbonos.

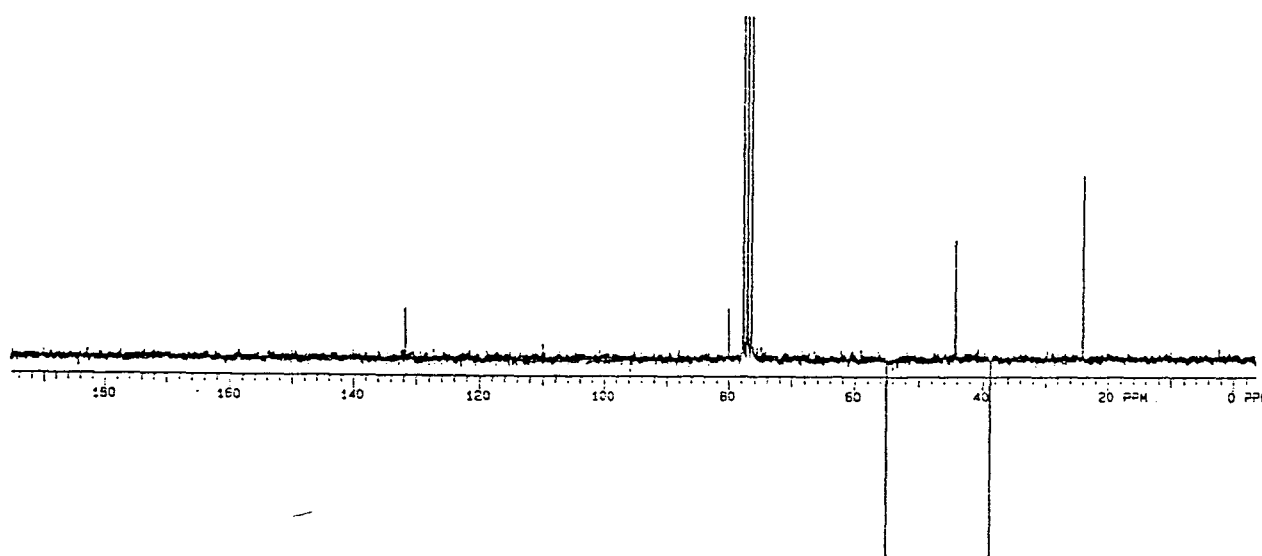


Fig. 50 - Espectro de APT do Dihidroisodrin

Atribui-se este deslocamento químico aos carbonos C4 e C5, por análise do HETCOR (fig. 51) e do COSY (fig. 52), o qual dá também indicações de que o sinal em 55 ppm refere-se aos carbonos C2 e C7, o sinal em 44,2 ppm refere-se ao carbono C12 e o sinal em 38,7 ppm refere-se aos carbonos C3 e C6. Percebe-se uma blindagem de 5,2 ppm para os carbonos C3 e C6, devido a vizinhança com os carbonos olefinicos, agora hidrogenados. A maior blindagem, de 10,9 ppm, ocorreu no carbono C12, devido ao efeito de anisotropia de deslocamento químico causado pela dupla ligação.

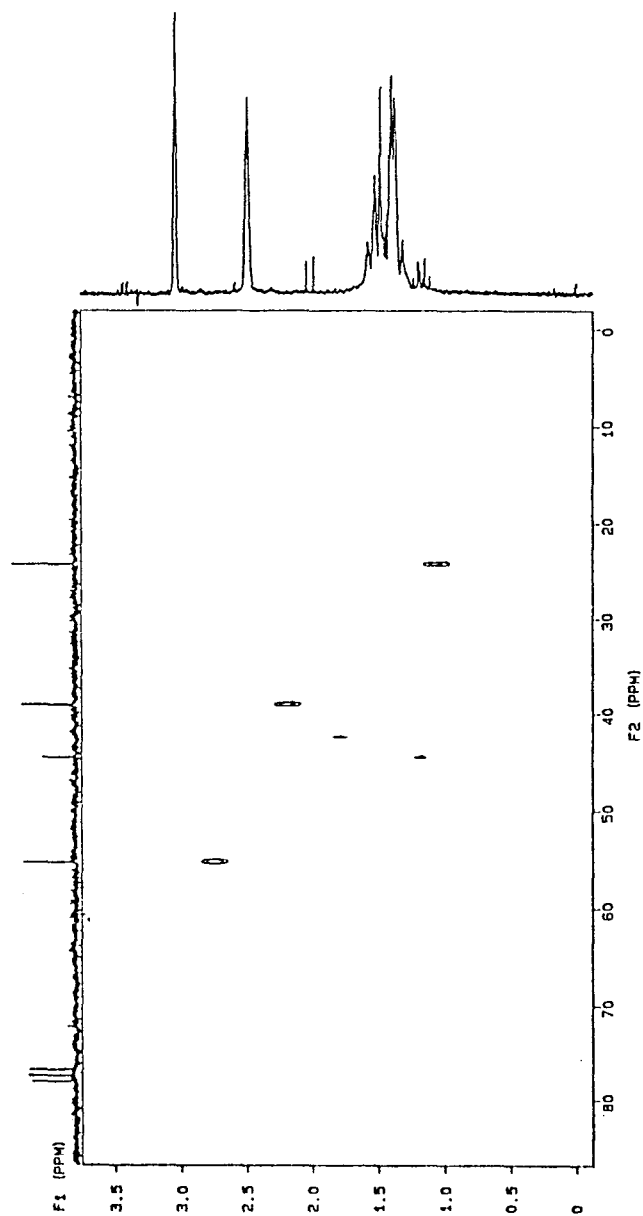


Fig. 51 - Espectro de HETCOR do Dihidroisodrin

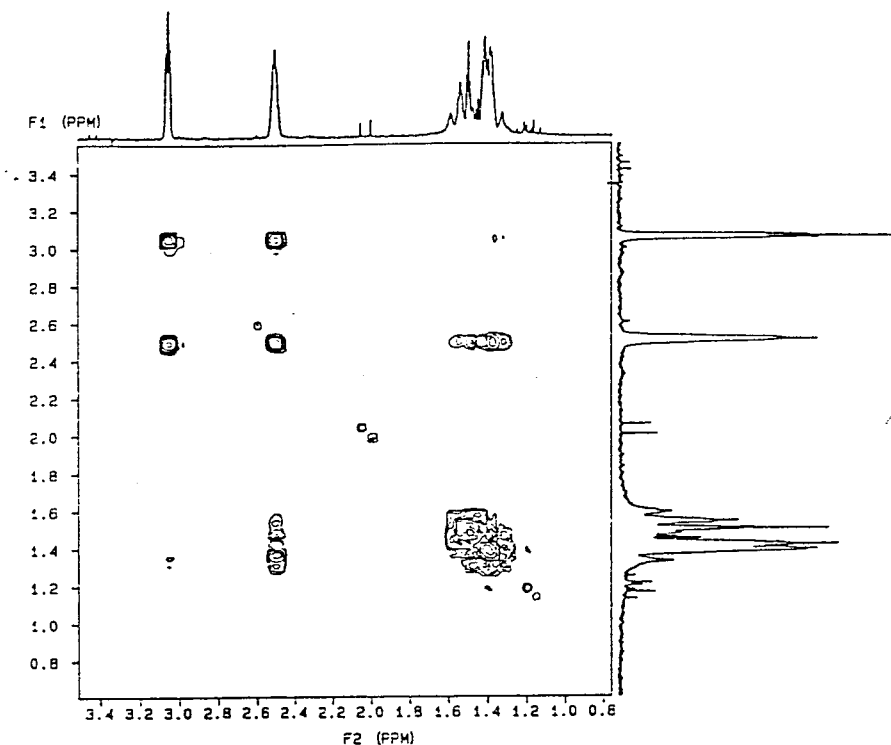
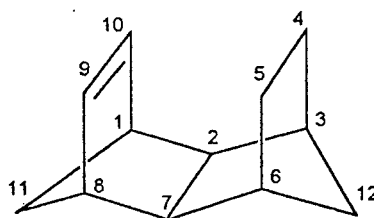


Fig. 52 - Espectro de COSY do Dihidroisodrin

2.3.2 - Decloração do Dihidroisodrin (ISH)

Utilizando-se a mesma técnica citada para decloração do ALH (seção 2.2.2), pg. 62, procedeu-se a decloração do ISH, com rendimentos entre 90% e 95% e produto com boa pureza, como pode ser visto nos espectros abaixo.



DISH

O espectro de RMN ^1H do dihidroisodrin declorado (fig. 53) apresenta novamente em 6,0 ppm um sinal referente aos hidrogênios olefinicos 9 e 10. Entre 2,7 ppm e 1,2 ppm encontram-se todos os outros hidrogênios na forma de múltiplos acoplamentos.

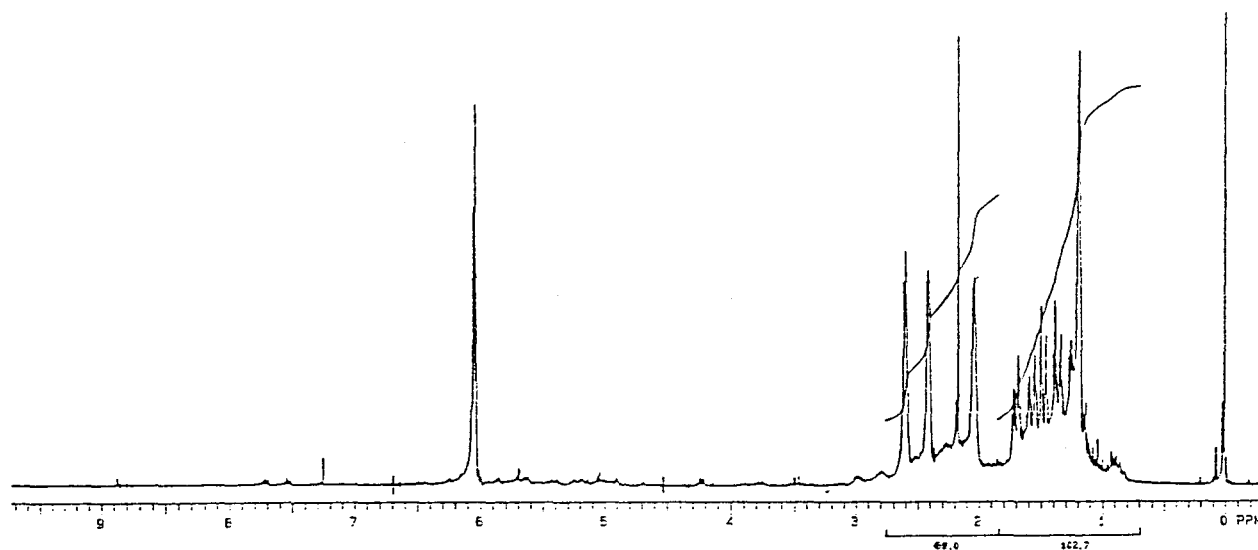


Fig. 53 - Espectro de RMN ^1H do DISH

O espectro de APT (fig. 54) apresenta 7 sinais de carbono indicando que a molécula é simétrica. O sinal em 131,5 ppm refere-se aos carbonos olefinicos C9 e C10. Desaparecem os sinais dos carbonos clorados (de baixa intensidade).

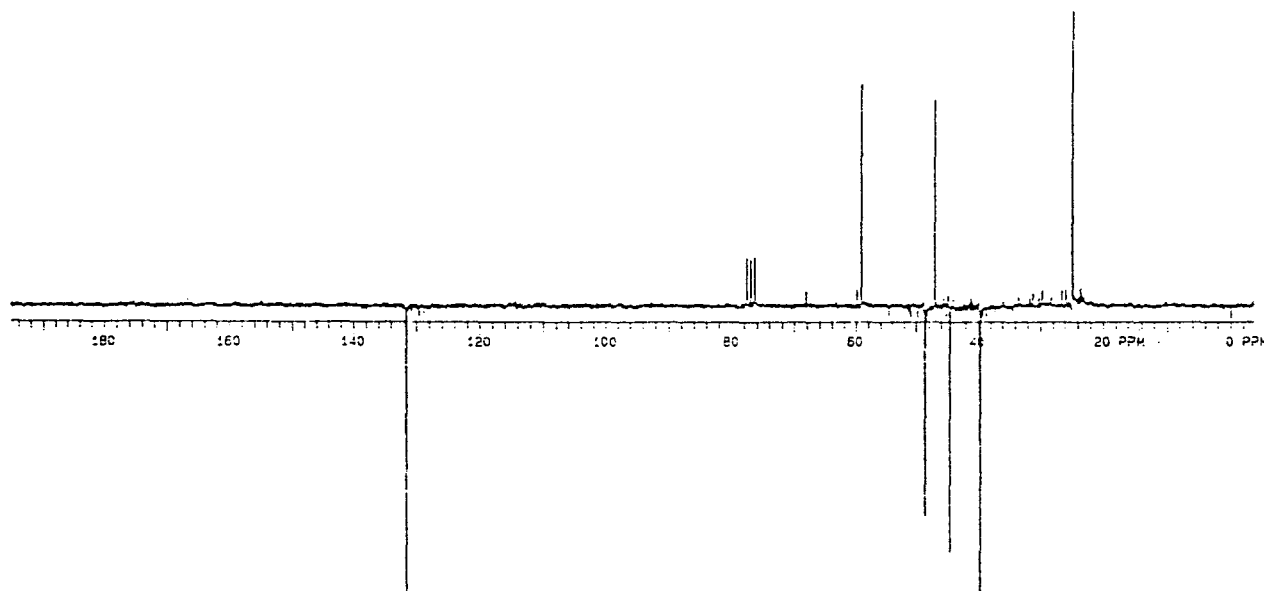


Fig. 54 - Espectro de APT do DISH

Pela análise do HETCOR (fig. 55) e do COSY (fig. 56) pode-se atribuir o sinal em 25,0 ppm, assim como no APT do dihidroisidrin (fig. 50), aos carbonos C4 e C5 e o sinal em 39,7 ppm aos carbonos C3 e C6. Através da mesma análise, assinala-se em 44,6 ppm os carbonos C1 e C8, blindados pela ausência da vizinhança com os cloros e em 48,6 ppm os carbonos C2 e C7, anteriormente desblindados por serem clorados. Os sinais em 47,1 ppm e em 59,1 ppm referem-se, respectivamente, aos carbonos C12 e C11.

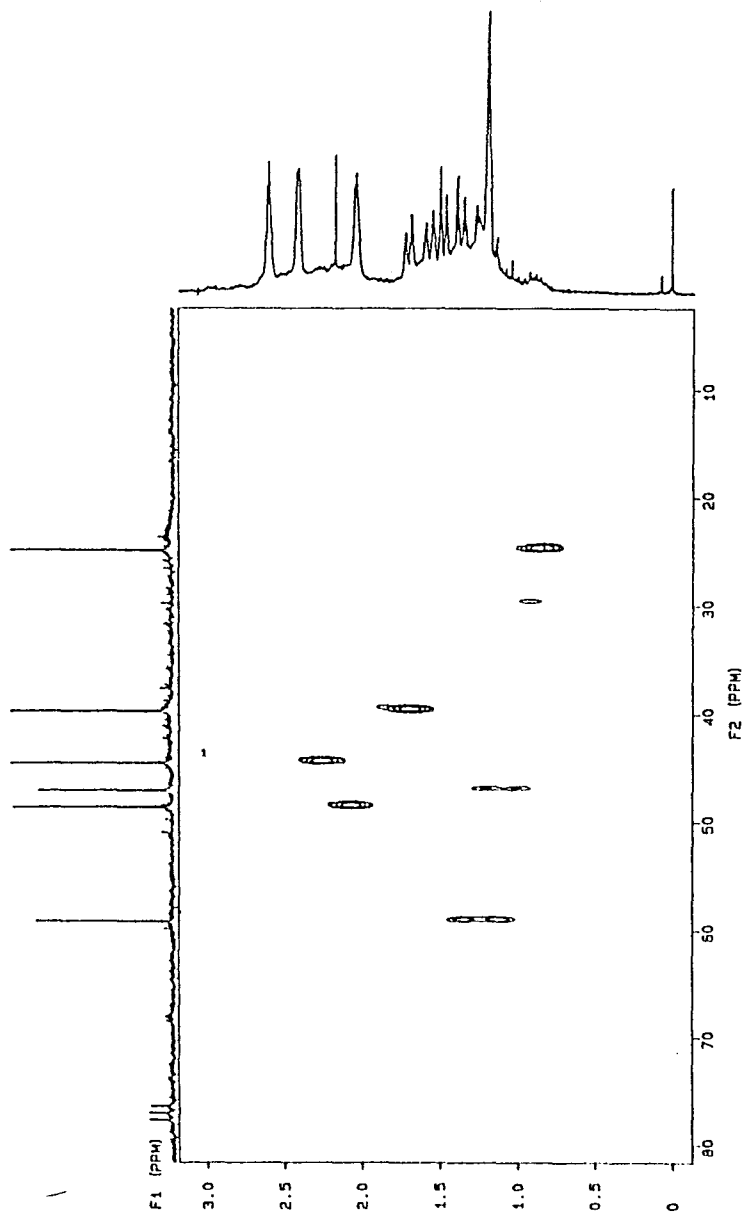


Fig. 55 - Espectro de HETCOR do DISH

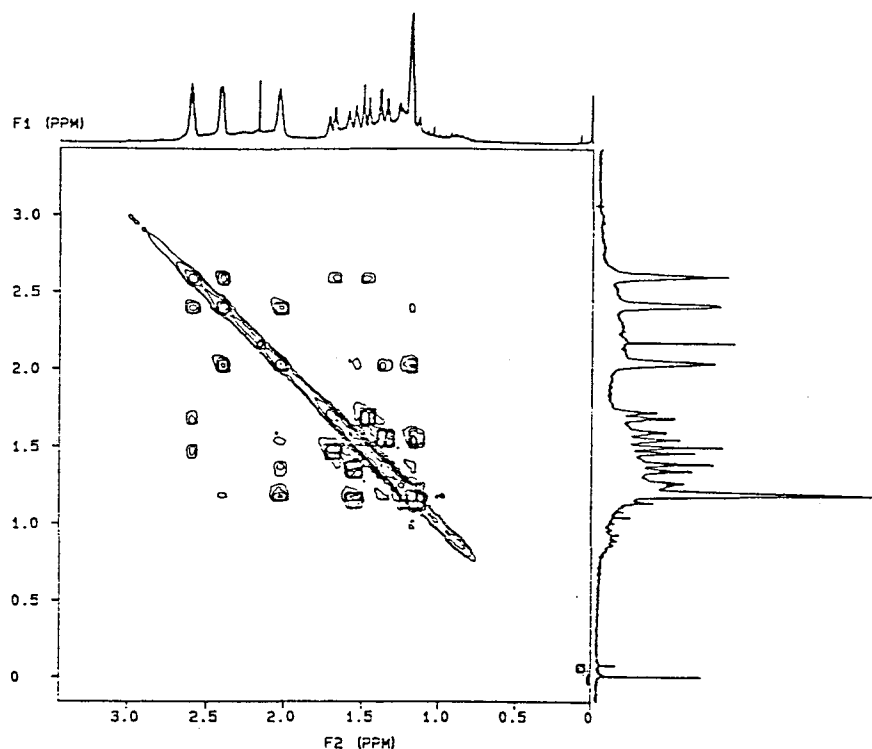
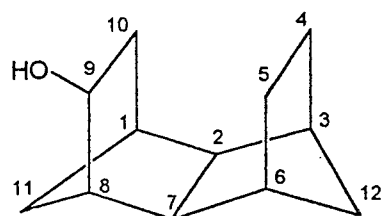


Fig. 56 - Espectro de COSY do DISH

2.3.3 - Hidroboração-Oxidação do DISH

Nesta reação, usando-se a mesma metodologia que para a anterior, conseguiu-se melhores rendimentos, se comparados com a literatura⁽⁹²⁾. Percebeu-se uma maior dificuldade nesta reação refletida num menor rendimento (com relação a anterior (DALHOH)), devido ao maior impedimento estérico desta molécula⁽¹⁶⁾. A pureza do produto pode ser verificada pelo cromatograma em coluna capilar (fig. 57). Verifica-se também a formação de uma mistura racêmica comprovada pelo cromatograma em coluna quiral (fig. 58).



DISHOH

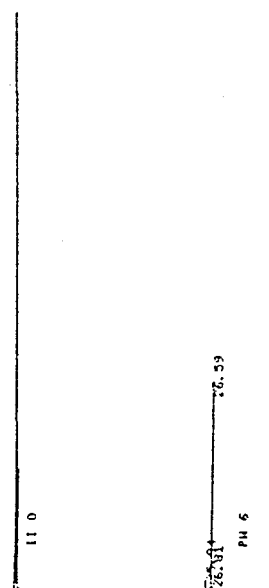


Fig. 57 - Cromatograma em coluna capilar do DISHOH

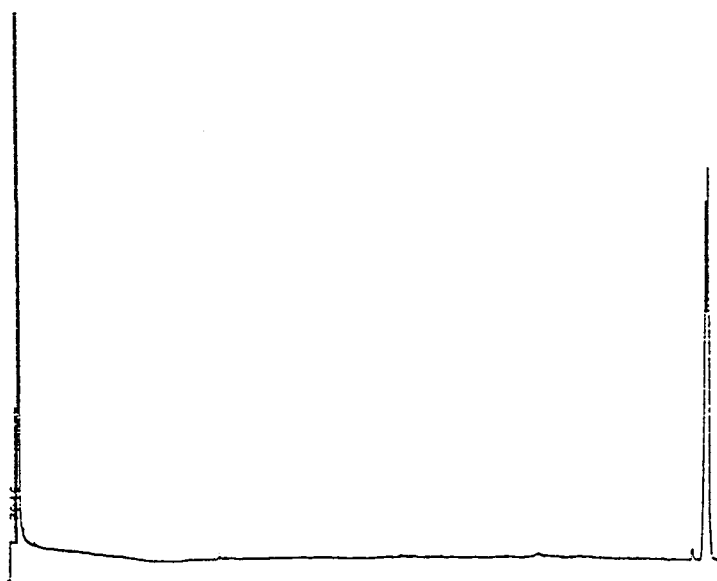


Fig. 58 - Cromatograma em coluna quiral do DISHOH

No espectro de RMN ^1H do álcool (DISHOH) (fig. 59), observa-se um sinal em 4,6 ppm referente ao hidrogênio 9, α a hidroxila. Entre 2,7 ppm e 1,1 ppm encontra-se o envelope característico deste tipo de estrutura.

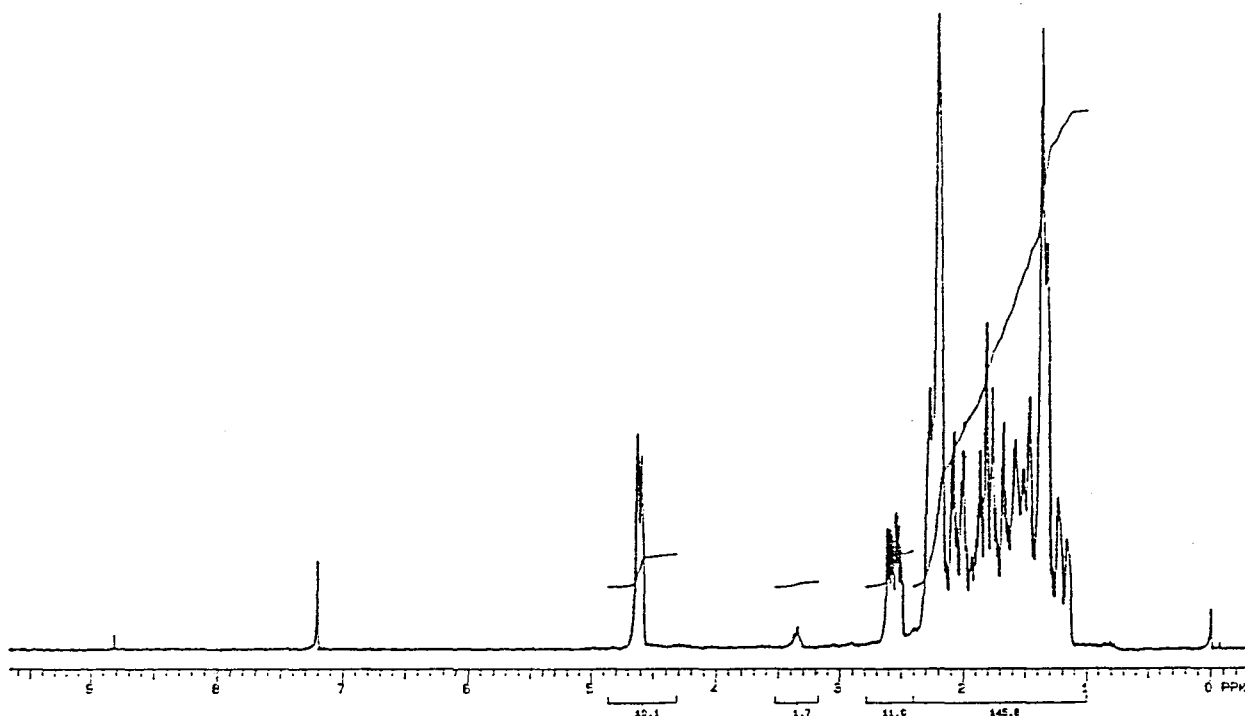


Fig. 59 - Espectro de RMN ^1H do DISHOH

No espectro de APT (fig. 60) percebe-se a presença de doze sinais indicando a pureza do composto e que o mesmo perdeu sua simetria, sendo, portanto, o número de sinais igual ao número de carbonos. O sinal a 70,1 ppm corresponde ao carbono ao qual esta ligada a hidroxila (C9), por isso desblindado. Para fins de acompanhamento de reação esse é o único carbono que interessa. Da mesma forma que para o DALHOH, o assinalamento inequívoco dos outros carbonos depende do uso de reagentes de deslocamento.

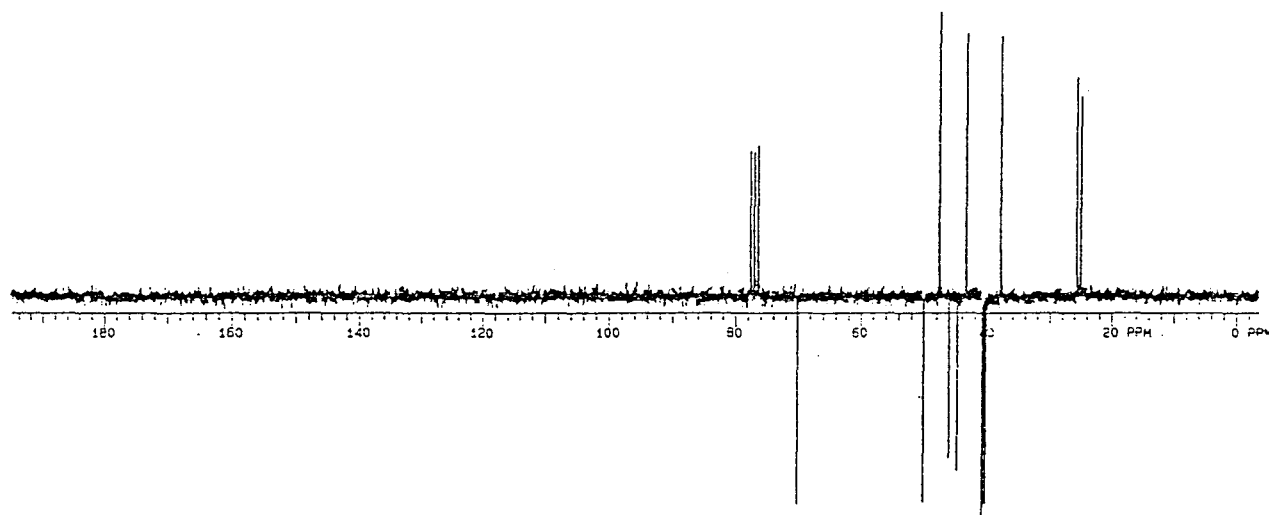
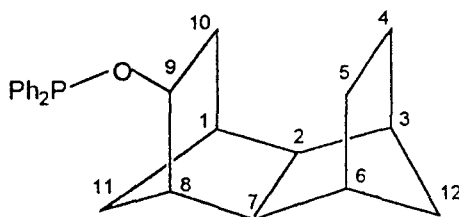


Fig. 60 - Espectro de APT do DISHOH

2.3.4 - Síntese do endo, endo-tetraciclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-exo-9-difenilfosfinito: DISHOP

Esta síntese envolveu a mesma sequência de reações que as anteriores tendo-se a mesma dificuldade de obtenção do composto puro, optando-se por fazer a análise do bruto da reação.



DISHOP

O espectro de RMN ^1H (fig. 61) apresenta os sinais característicos do envelope tetracíclico entre 2,5 ppm e 0,8 ppm. O sinal em 4,85 ppm refere-se ao hidrogênio 9, um pouco desblindado em relação ao do álcool, devido a presença do fósforo. O sinal entre 7,9 ppm e 7,1 ppm refere-se aos hidrogênios dos anéis aromáticos presentes na estrutura.

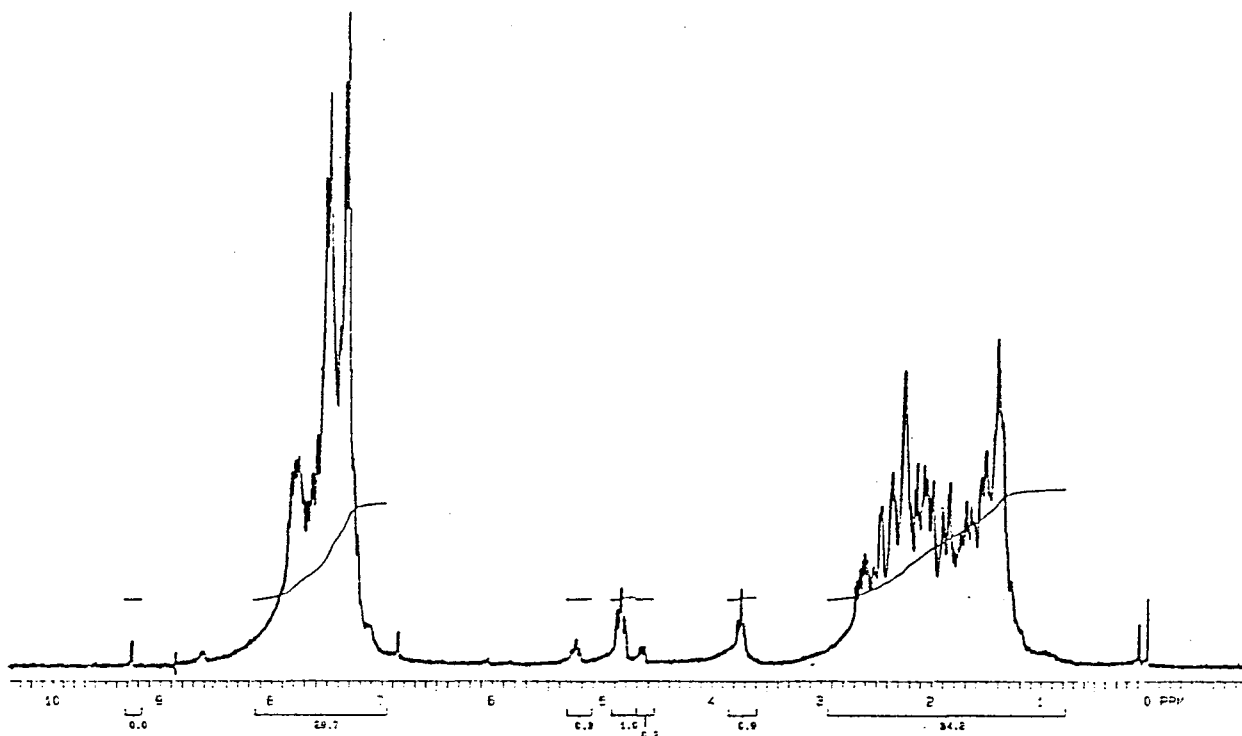


Fig. 61 - Espectro de RMN ^1H do DISHOP

O espectro de APT (fig. 62) apresenta, além dos sinais dos carbonos C1-C8 e C10 a C12, um dublete em 79,5 ppm e constante de acoplamento $^3\text{J}_{\text{C-P}}$ de 19,8 Hz, referente ao carbono C9, que sofreu uma desblindagem de 9,4 ppm devido a vizinhança com o fósforo. Existem outros sinais que não os da estrutura policíclica, relativos ao solvente e a algum produto de decomposição. Os sinais entre 135,5 ppm e 128 ppm referem-se aos carbonos aromáticos, exceto os quaternários, que aparecem na forma de um dublete, mais desblindados, em 142,5 ppm, com constante de acoplamento $^2\text{J}_{\text{C-P}}$ de 17 Hz. Pode-se afirmar que ocorreu reação devido a desblindagem ocorrida no carbono C9 e a mudança de deslocamento químico sofrida pelos outros carbonos da estrutura policíclica.

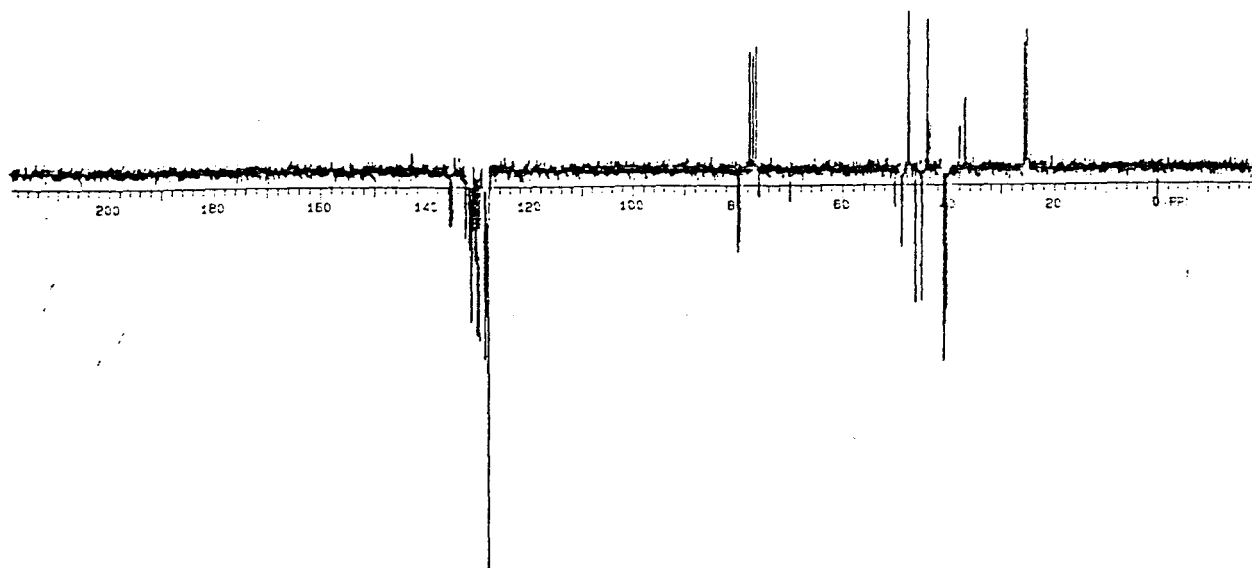


Fig. 62 - Espectro de APT do DISHOP

O espectro de RMN ^{31}P do DISHOP (fig. 63) apresenta um sinal em 106 ppm referente ao produto esperado. Os sinais de menor intensidade entre 20 ppm e 40 ppm são, provavelmente, produtos de oxidação. Por comparação com o espectro de RMN ^{31}P do cloreto de difenilfosfina (fig. 8) pode-se afirmar que ocorreu a reação pois o espectro do DISHOP não apresenta o sinal correspondente a este composto.

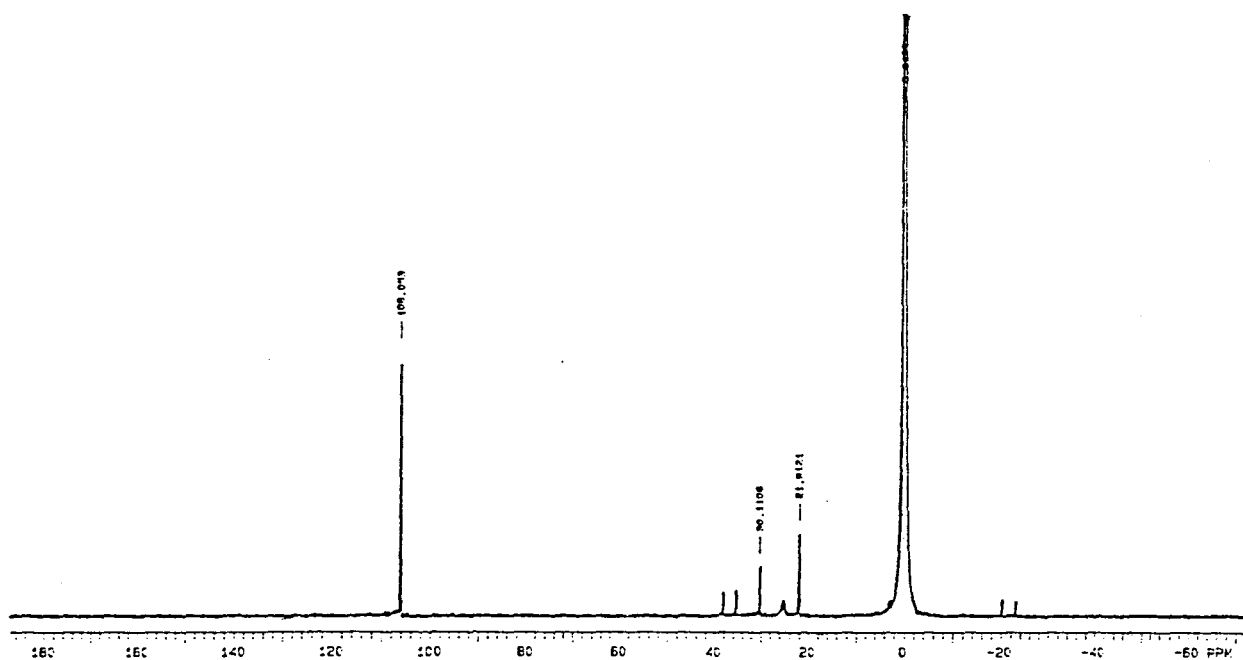
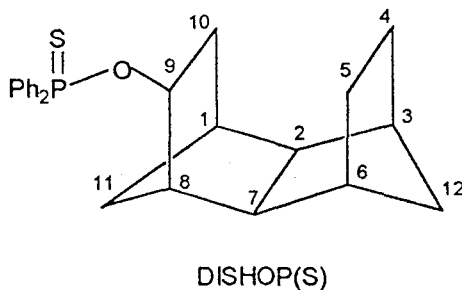


Fig. 63 - Espectro de RMN ^{31}P do DISHOP

Da mesma forma como foi feito anteriormente, fez-se uma reação de oxidação com enxofre para comprovar se o composto DISHOP era de fósforo trivalente com um par de elétrons ou fósforo pentavalente.



Comprovando a expectativa, o espectro de APT do DISHOP(S) (fig. 64) apresenta, ao invés de um dublete em 142,5 ppm com constante de acoplamento $^2J_{C-P}$ de 17 Hz, dois dubletes referentes aos carbonos quaternários do anel aromático, um em 136,6 ppm com constante de acoplamento $^2J_{C-P}$ de 6,9 Hz e outro em 134,4 ppm com constante de acoplamento $^2J_{C-P}$ de 6,8 ppm. O carbono C9 apresentou uma modificação de deslocamento químico, passando de 79,5 ppm para 76,5 ppm, porém não se percebe o acoplamento $^3J_{C-P}$. O fato de mudar o deslocamento químico do carbono C9 e a presença de dois dubletes para os carbonos quaternários indicam que a reação ocorreu.

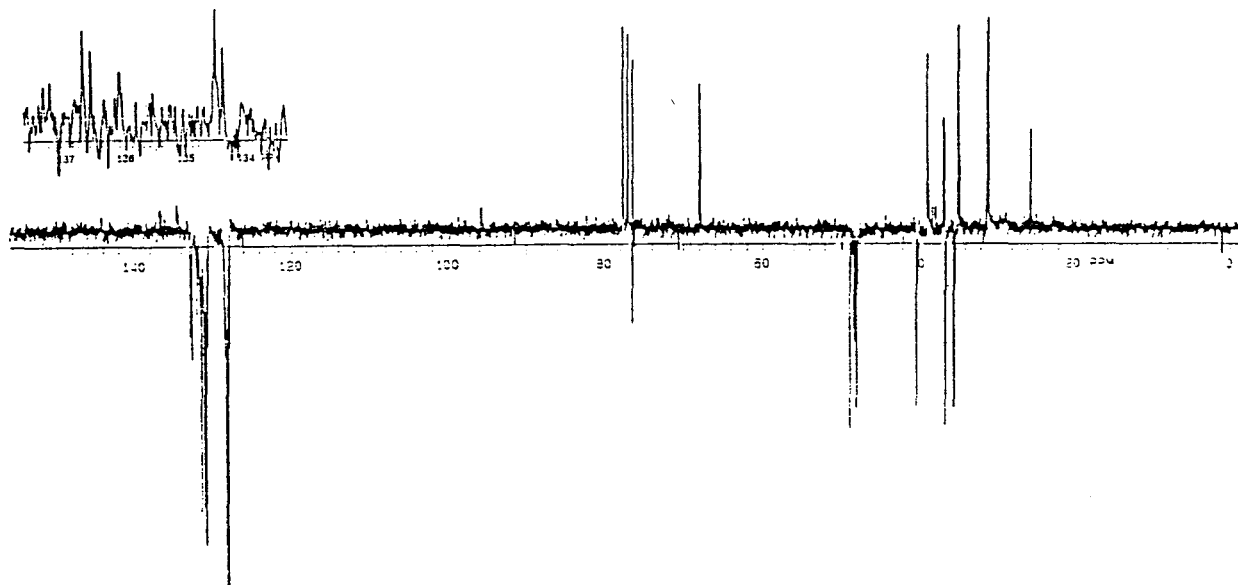


Fig. 64 - Espectro de APT do DISHOP(S)

O espectro de ^{31}P do DISHOP(S) (fig. 65) apresenta um sinal intenso em 79,5 ppm e outros de menor intensidade em 71,9 ppm, 30,7 ppm e 29,2 ppm, não sendo nenhum desses sinais referentes ao fosfinito (fig. 63) ou ao cloreto de difenilfosfina (fig. 8), apresentando outra indicação de que a reação ocorreu.

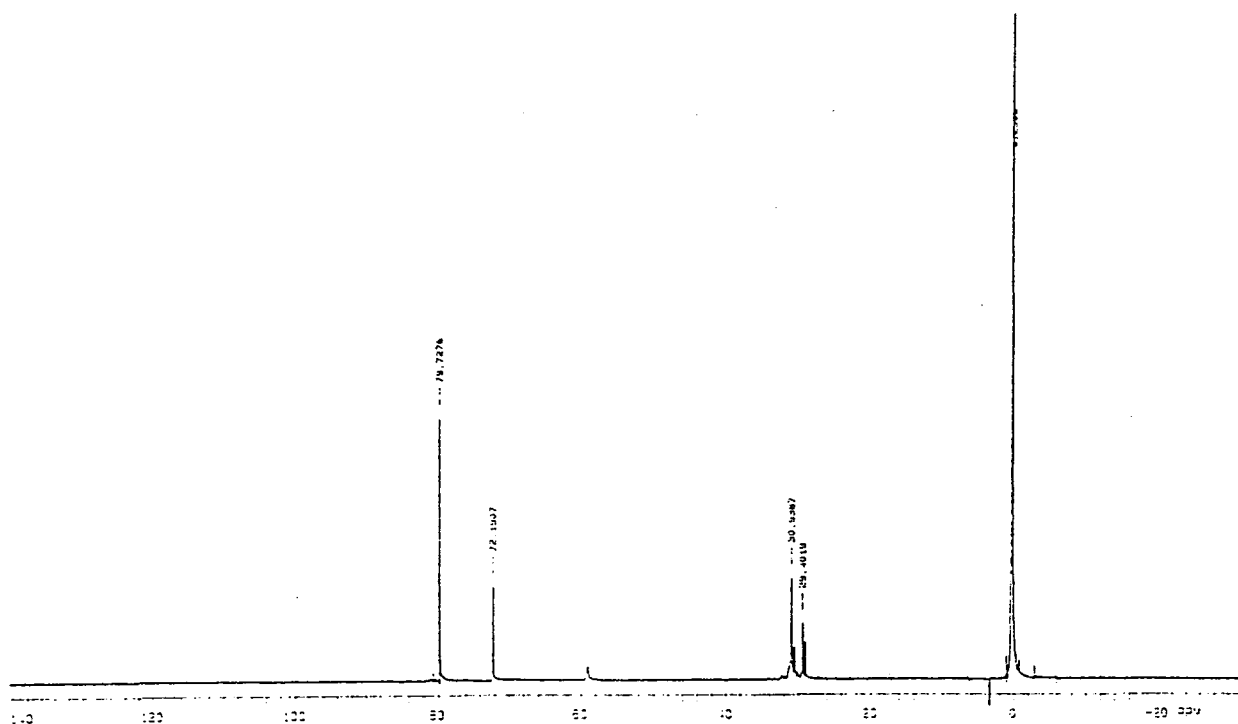


Fig. 65 - Espectro de RMN ^{31}P do DISHOP(S)

2.3.5 - Síntese do catalisador $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

Através da sequência de passos descrita nas seções anteriores, sintetizou-se este catalisador, o qual também foi monitorado por RMN ^{31}P . Este espectro (fig. 66 e 67) apresenta dois dubletes, um em 121,6 ppm e outro em 121,2 ppm, ambos com constante de acoplamento 2J de 175,6 Hz referente ao acoplamento 2J do ródio com o fósforo. Também neste caso, como partiu-se de uma mistura racêmica de fosfinitos obtêm-se dois pares de diastereoisômeros, responsáveis pelos dois dubletes. A desblindagem de 16,1 ppm e os dois dubletes indicam que ocorreu a complexação do fosfinito ao metal. Existe também neste espectro um dublete de menor intensidade em 116,3 ppm com constante de

acoplamento de 175,6 Hz referente, provavelmente, à complexação de somente um fosfinito ao ródio devido a baixa relação metal/fosfinito. Da mesma forma que para os catalisadores anteriores, fez-se o acompanhamento da complexação por duas horas plotando-se espectros aos 15 minutos, 1/2 hora, 1 hora e 2 horas. Não houve qualquer modificação durante o tempo analisado.

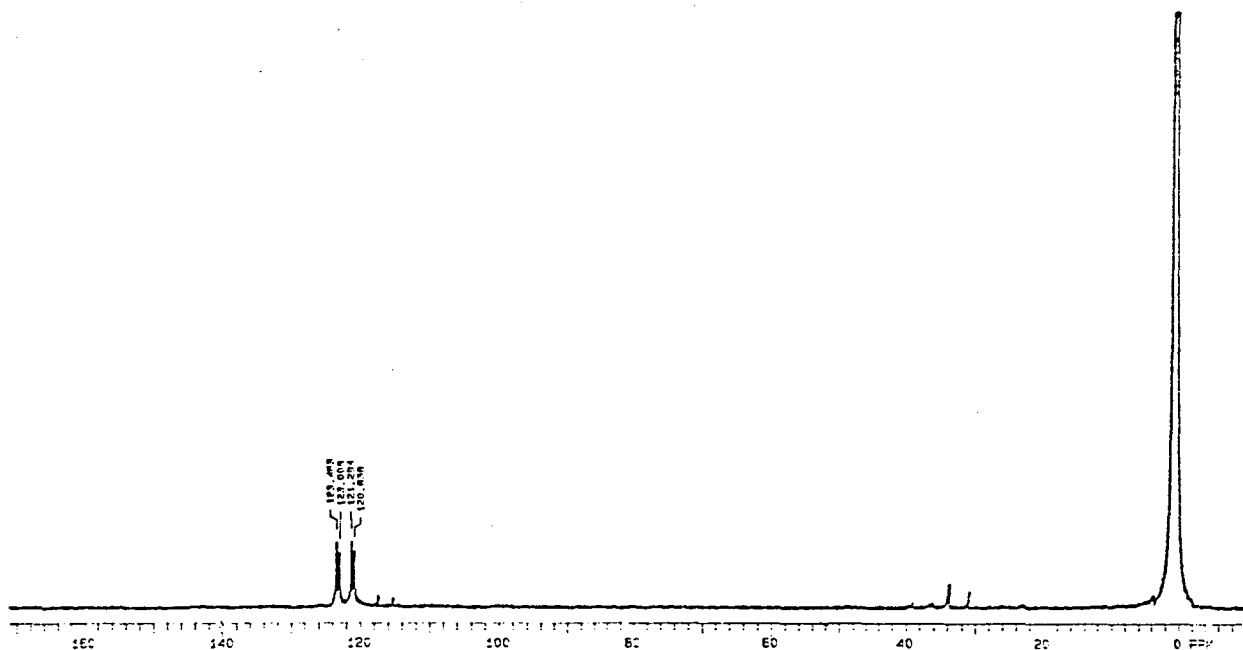


Fig. 66 - Espectro de RMN ^{31}P do $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

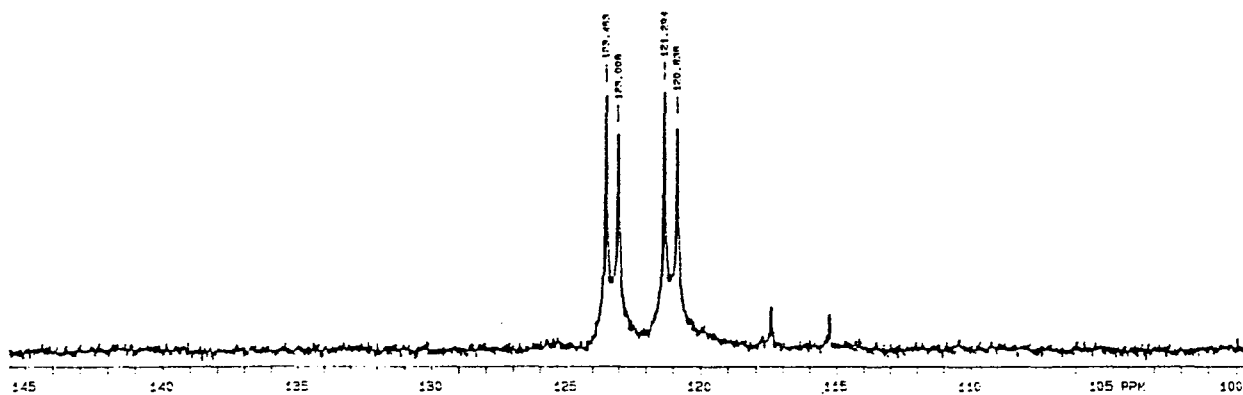


Fig. 67 - Espectro de RMN ^{31}P do $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ (expansão)

2.3.6 - Hidrogenação do ácido α -acetamidocinâmico usando $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

Com os mesmos procedimentos adotados anteriormente testou-se este complexo na catálise de hidrogenação do ácido α -acetamidocinâmico. Pelos espectros das fig. 68 a 71 pode-se afirmar que as reações foram efetivas, usando-se, para tanto, comparação com os espectros padrões (fig. 13-16), pg. 50-53.

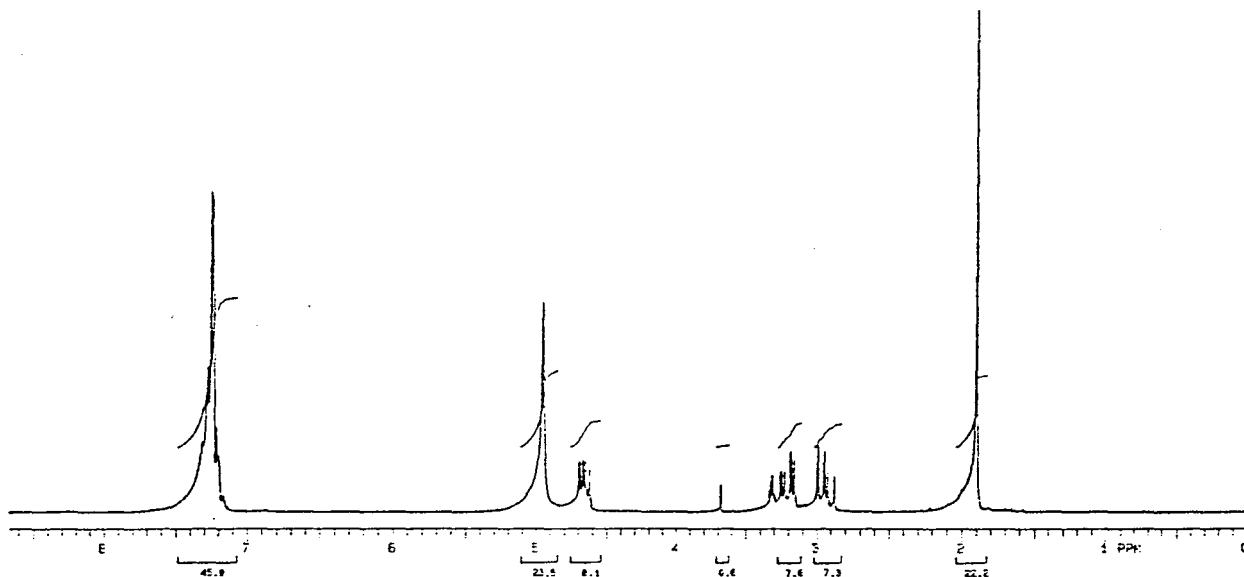


Fig. 68 - Espectro de ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado
Solvente - Metanol. Produto purificado

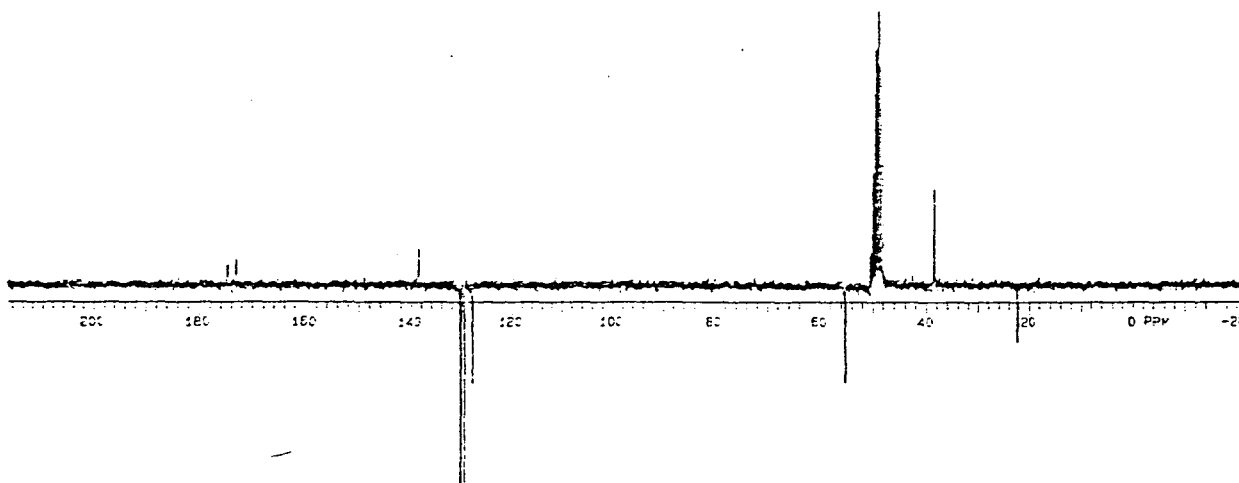


Fig. 69 - Espectro de ^1H do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado
Solvente - Tolueno. Produto purificado

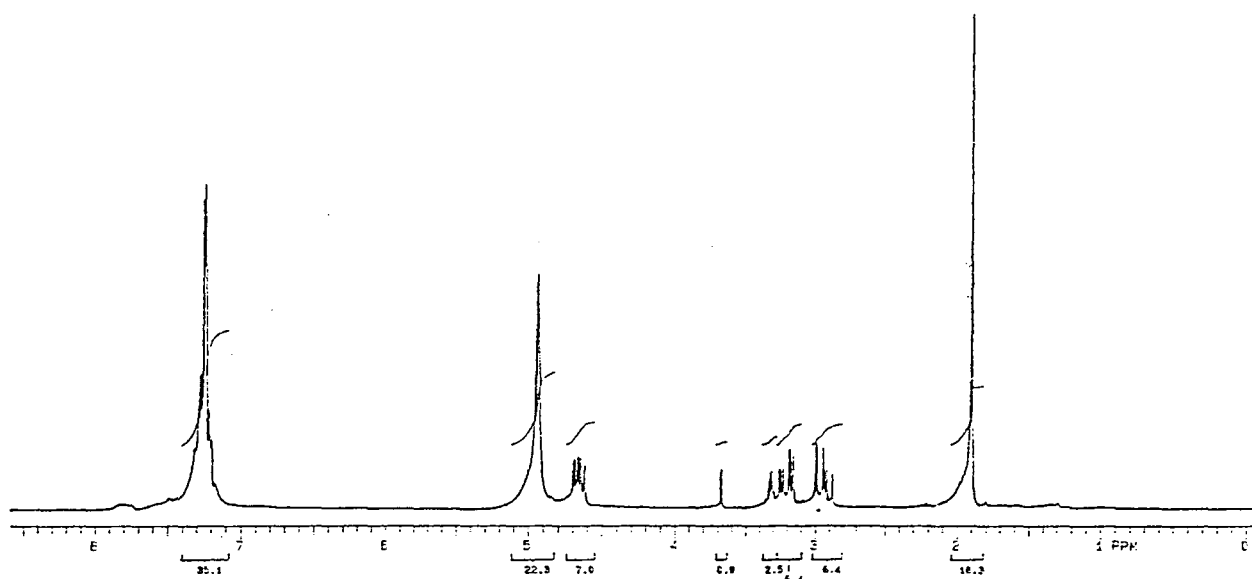


Fig. 70 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado
Solvente - Metanol. Produto purificado

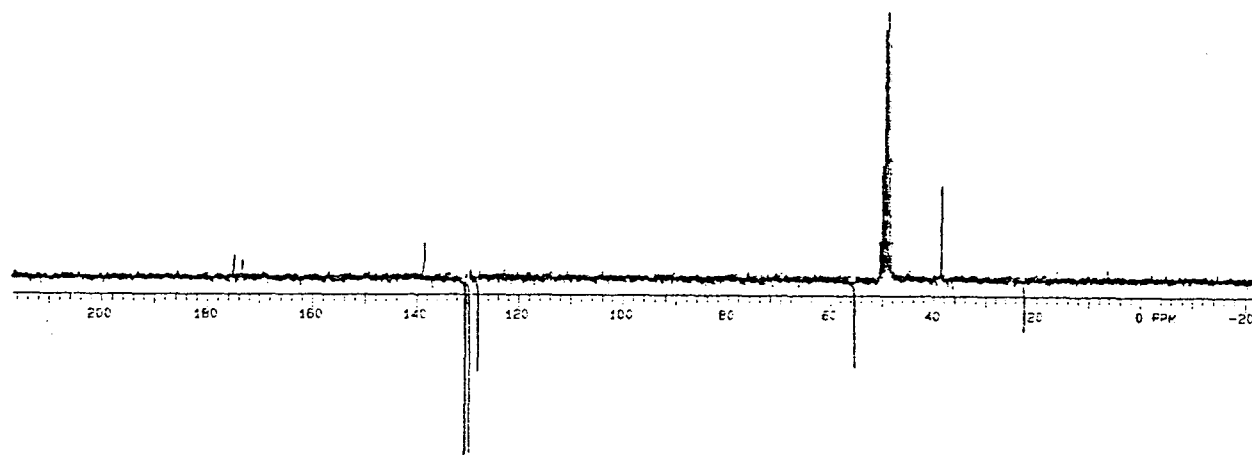


Fig. 71 - Espectro de APT do ácido α -acetamidocinâmico hidrogenado
Solvente - Tolueno. Produto purificado

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

As análises dos produtos obtidos foram todas realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Os solventes usados nas sínteses foram purificados, de acordo com a necessidade, seguindo-se procedimentos descritos em literatura específica⁽⁹⁰⁾.

Quando necessário, o acompanhamento das reações foi feito usando-se cromatografia em camada delgada (CCD) em sílica-gel. Usou-se, na purificação dos produtos, unicamente cromatografia em coluna, segundo especificações indicadas nas respectivas técnicas experimentais.

Todas as operações, envolvendo compostos de fósforo e compostos de metais de transição, foram desenvolvidas em atmosfera de argônio ou nitrogênio. Os solventes para essa finalidade foram destilados sobre sódio/benzofenona, em atmosfera de nitrogênio.

Devido ao fato de os compostos organoclorados serem reconhecidamente tóxicos, sua manipulação exigiu cuidados especiais, que envolveram procedimentos de segurança adequados, como o uso de luvas de borracha e capela de exaustão para seu manuseio, sendo feita, após o uso, a descontaminação da vidraria utilizada. Para tanto, utilizou-se a rotina de lavar o material utilizado com acetona, descartando a mesma como resíduo clorado.

Os pontos de fusão não estão corrigidos.

O aparelho de ultra-som (US) utilizado foi um THORNTON, modelo T14, com 40 kHz de frequência e 90 W de potência, fornecendo 0,27 W/cm².

Os análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), incluindo-se as técnicas a uma e duas dimensões, foram realizadas em aparelho VARIAN VXR200 com campo de 4,7T. Os espectros de ¹H foram obtidos em 200 MHz, ¹³C em 50 MHz e ³¹P em 80 MHz. Utilizou-se, para tanto, tubos de 5 mm de diâmetro e CDCl₃ ou CD₃OD como solvente, tendo-se como referência o sinal do Tetrametilsilano (TMS) ou o sinal do CDCl₃, para RMN ¹H e ¹³C, e H₃PO₄ a 85% para RMN ³¹P. Nos espectros em que se utiliza o CD₃OD, o mesmo também foi usado como referência. Os experimentos de RMN foram obtidos utilizando-se os programas padrão do equipamento, alterando-se somente o número de pulsos com a finalidade de diminuir a relação sinal ruído. Os programas padrão encontram-se em anexo. Todos os espectros de ¹³C e ³¹P foram obtidos desacloplando-se os prótons.

As análises cromatográficas foram feitas em cromatógrafo gasoso CARLO ERBA Série Mega 5300, utilizando-se coluna OV-17, de 50m e 32 μm, para análise da pureza dos compostos e coluna LIDOPEN E (3-butilil-2,6-pentil-γ-ciclodextrina) de 25m e 0,25mm para detecção da mistura racêmica.

Obteve-se espectros de IV para todos os produtos não fosforados porém os mesmos não apresentam dados significativos para a análise que nos propusemos a fazer. Os espectros de IV dos compostos fosforados e dos catalisadores não foram obtidos, pois os mesmos são sensíveis ao ar.

Os procedimentos para pesagem e transferência de reagentes em condições de atmosfera inerte serão descritos na primeira técnica que os utilize. Para as outras sínteses que necessitam este tipo de procedimento, fica implícito que o mesmo também foi utilizado.

3.2 - SÍNTESE DO CATALISADOR [(cod)Rh(NORBOP)₂]⁺BF₄⁻ A PARTIR DO (±) EXO-NORBORNEOL

3.2.1- ADIÇÃO DE CLORETO DE DIFENILFOSFINA AO (±)-EXO-NORBORNEOL

Seguindo-se técnica descrita em literatura⁽⁹⁵⁾, com pequenas alterações, utilizou-se o seguinte procedimento:

Em vidraria específica para manuseio de reagente e solventes em atmosfera inerte (balão schlenk), adicionou-se 1,0 g (8,9 mmóis) de (±)-exo-norborneol. Fez-se vácuo/argônio e fechou-se o sistema com septo de borracha. Adicionou-se através de seringa, 0,72 ml (8,9 mmóis) de piridina. Em seguida, também através de seringa, adicionou-se lentamente 1,6 ml (8,9 mmóis) de cloreto de difenilfosfina. Deixou-se reagir por 48 horas à temperatura ambiente. Filtrou-se o cloreto de piridínio formado, percolando-se por um filtro de schlenk contendo sílica-gel, previamente inertizado com vácuo/argônio. Evaporou-se o solvente sob vácuo e em atmosfera inerte. Rendimento 2,2 g de NORBOP (83%). RMN ¹H fig. 5, APT fig. 6, RMN ³¹P fig.7.

3.2.2 - OXIDAÇÃO DO NORBOP COM ENXOFRE⁽⁹⁶⁾

Com vidraria específica para manuseio de compostos em atmosfera inerte (balão schlenk), montou-se um sistema de refluxo. Com sistema de vácuo/argônio inertizou-se o sistema. Ao balão adicionou-se 0,1 g de NORBOP (0,34 mmóis), 0,022 g de enxofre (0,68 mmóis) e 15 ml de diclorometano seco. Deixou-se sob refluxo por uma hora e evaporou-se o solvente sob vácuo e atmosfera inerte. APT fig. 9, RMN ³¹P fig. 10.

3.2.3 - PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE Rh USANDO NORBOP

Em vidraria específica para manuseio de reagente e solventes em atmosfera inerte (balão schlenk) previamente evacuado com sistema de vácuo/argônio, adicionou-se

0,06 g de NORBOP (0,2 mmóis), os quais dissolveu-se em CDCl_3 , pois o mesmo é o solvente usado para as análises de RMN. Em seguida, adicionou-se 0,025 g (0,05 mmóis) de $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ e 0,02 g (0,1 mmóis) de AgBF_4 , os quais foram pesados sob atmosfera inerte utilizando-se a técnica de pesagem por diferença (pesa-se primeiramente o frasco vazio e, após, com a amostra a ser pesada, até conseguir-se a massa desejada). Para a transferência do material sólido para o balão de reação utilizou-se um funil invertido conectado a uma mangueira de argônio, simulando uma câmara de luvas. Deixou-se reagir, sob agitação, por 15 minutos. Observou-se a formação de um precipitado de AgCl , indicando que a reação de formação do $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ havia acontecido. Filtrou-se o AgCl em funil de schlenk evacuado. RMN ^{31}P fig. 11 e 12.

3.2.4 - TESTE DO CATALISADOR $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

Em um reator para hidrogenação adicionou-se 20 ml de metanol seco, 0,065 g (0,22 mmóis) de NORBOP, 0,027 g (0,055 mmóis) de $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, 0,022 g (0,11 mmóis) de AgBF_4 e 0,113 g (0,55 mmóis) de ácido- α -acetamidocinâmico, sendo que a pesagem do material e a transferência seguiu a técnica descrita anteriormente. Fechou-se o reator sob atmosfera inerte, purgando-o em seguida com H_2 . Carregou-se o mesmo com 2 atm de hidrogênio, deixando-se a reação sob agitação por 5 horas a 50°C . Filtrou-se o catalisador e evaporou-se o solvente. Purificou-se o ácido- α -acetamidocinâmico por extração química, com NaOH 10% e posterior neutralização com HCl 10%. Rendimento 0,09 g (79%). RMN ^1H fig. 17, APT fig. 19.

3.2.5- TESTE DO CATALISADOR $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{NORBOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

Em um reator para hidrogenação adicionou-se 20 ml de tolueno seco, 0,065 g (0,22 mmóis) de NORBOP, 0,027 g (0,055 mmóis) de $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, 0,022 g (0,11 mmóis) de AgBF_4 e 0,225 g (1,1 mmóis) de ácido- α -acetamidocinâmico. Fechou-se o reator sob atmosfera inerte, purgando-o em seguida com H_2 . Carregou-se o mesmo com 2 atm de hidrogênio, deixando-se a reação sob agitação por 5 horas a 50°C . Filtrou-se o catalisador e evaporou-se o solvente. Purificou-se o ácido- α -acetamidocinâmico por

extração química, com NaOH 10% e posterior neutralização com HCl 10%. Rendimento 0,087 g (76%). RMN ^1H fig. 18, APT fig. 20.

3.3 - SÍNTESE DO CATALISADOR $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

A PARTIR DO ALDRIN

3.3.1 - PURIFICAÇÃO DO ALDRIN

Preparou-se uma coluna para cromatografia utilizando-se 100 g de sílica-gel suspensas em 200 ml de éter de petróleo. Impregnou-se 10 g de aldrin técnico (grau de pureza 95%) em 15 g de sílica-gel e adicionou-se no topo da coluna. Eluiu-se com éter de petróleo, coletando-se frações de 20 ml cada, que, depois de identificadas por CCD, foram juntadas e evaporado o solvente, produzindo-se um sólido branco. O rendimento da purificação foi de 9,5g (95%). PF encontrado 98-99°C (literatura⁽⁹¹⁾ 100-101°C). RMN ^1H fig. 21, APT fig. 22, COSY fig. 23.

3.3.2 - HIDROGENAÇÃO DO ALDRIN

Fez-se a reação seguindo-se técnica descrita na literatura⁽²⁾, com pequenas modificações:

Em um reator próprio para hidrogenação, colocou-se 6 g (16,44 mmóis) de aldrin purificado, 0,3 g de Pd/BaSO₄ a 10% e 20 ml de acetato de etila. Purgou-se o reator, carregou-se com 2 atm de H₂ e aqueceu-se a 50°C. Utilizou-se agitação magnética para homogeneizar a mistura. Recarregou-se o sistema com H₂, sempre que necessário, para conservar-se a pressão inicial, mantendo-se a reação por cinco horas. Filtrou-se o catalisador e evaporou-se o solvente. Rendimento 5,9 g (98%) de DIHIDROALDRIN (ALH). PF encontrado 74-75°C, (literatura⁽⁹¹⁾ 76-77°C). RMN ^1H fig. 24, APT fig. 25, COSY fig. 26, HETCOR fig. 27.

3.3.3 - DECLORAÇÃO DO DIHIDROALDRIN (ALH)

Utilizando-se a técnica⁽⁹²⁾ otimizada por M. E. S Möllmann⁽²⁾, seguiu-se o seguinte procedimento:

Em um balão de 250 ml, tritubulado, munido de condensador de refluxo, em cuja saída adapta-se um borbulhador, entrada para gás e funil de adição com equalizador de pressão, colocou-se 60 ml de tetrahidrofurano (THF) seco. Cortou-se 1,4 g (200 mmóis) de lítio em pequenas aparas, adicionando-o ao balão. Adicionou-se, em seguida, 9,5 ml (100 mmóis) de t-butanol. Ligou-se a sonicação (US). Pelo funil de adição, adicionou-se, lentamente, 3,0 g (8,2 mmóis) de ALH, solubilizados em 10 ml de THF. Seguiu-se sonicação por 5 horas, mantendo-se fluxo constante de N₂, e a temperatura do banho do US entre 25-40°C. Destruuiu-se, em seguida, o excesso de lítio com gelo moído, tendo-se o cuidado de manter a atmosfera inerte e o balão em banho de gelo. Procedeu-se a extração da mistura reacional, com éter etílico, sendo a fase orgânica exaustivamente lavada com água, com a finalidade de retirar-se o excesso de t-butanol. Secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente. Rendimento 1,24g (95%) de DALH. PE 86°C/6mm⁽⁹³⁾. RMN ¹H fig. 28, APT fig. 29.

3.3.4 - HIDROBORAÇÃO-OXIDAÇÃO DO DIHIDROALDRIN DECLORADO (DALH)

Seguindo-se técnica descrita em literatura⁽⁹⁴⁾, com pequenas modificações, utilizou-se o seguinte procedimento:

Em um balão de 250 ml, tritubulado, munido de condensador de refluxo, em cuja saída adaptou-se um borbulhador, entrada para gás e funil de adição com equalizador de pressão, adicionou-se 50 ml de THF, juntamente com 3,3 g (20,5 mmóis) de DALH e 1,9 g (49,4 mmóis) de NaBH₄. Mantendo-se fluxo de gás inerte e balão em banho de gelo, adicionou-se, lentamente, 5,5 ml (44,7 mmóis) de BF₃. Eterato previamente destilado. Agitou-se magneticamente a mistura reacional por duas horas, mantendo-se a temperatura entre 70-80°C. Após, deixou-se reagir por mais duas horas à temperatura

ambiente. Em seguida, com o objetivo de destruir o excesso de NaBH_4 , adicionou-se 20 ml de água, cuidadosamente, com o balão sob banho de gelo. Adicionou-se então, 2,2 ml de H_2O_2 30%, seguidos de 2,2 ml de NaOH 3M. Aqueceu-se por mais uma hora a 30-60°C, mantendo-se a agitação. Extraiu-se com éter etílico. Purificou-se o produto bruto em coluna cromatográfica, com sílica-gel Kieselgel 60 como suporte e um gradiente de éter de petróleo/éter etílico como eluente. Coletam-se frações de 20 ml cada. O produto aparece quando o gradiente EE/EP estiver em 20%. Rendimento 2,54g (69%) de DALHOH. PF encontrado 85-86°C. Cromatogramas fig. 30 e 31, RMN ^1H fig. 32, APT fig. 33.

3.3.5 - ADIÇÃO DE CLORETO DE DIFENILFOSFINA AO DALHOH

Seguindo-se técnica descrita em literatura⁽⁹⁵⁾, com pequenas alterações, utilizou-se o seguinte procedimento:

Em vidraria específica para manuseio de reagente e solventes em atmosfera inerte (balão de schlenk), adicionou-se 0,5 g (2,8 mmóis) de DALHOH e 0,23 ml (2,8 mmóis) de piridina. Em seguida, adicionou-se lentamente 0,5 ml (2,8 mmóis) de cloreto de difenilfosfina. Deixou-se reagir por 48 horas à temperatura ambiente. Filtrou-se o cloreto de pirídínio formado, percolando-se por um filtro de schlenk contendo sílica-gel. Evaporou-se o solvente. Rendimento 0,77 g de DALHOP (76%). RMN ^1H fig. 34, APT fig. 35, RMN ^{31}P fig. 36.

3.3.6 - OXIDAÇÃO DO DALHOP COM ENXOFRE⁽⁹⁶⁾

Com vidraria específica para manuseio de compostos em atmosfera inerte, montou-se um sistema de refluxo. Ao balão adicionou-se 0,1 g de DALHOP (0,28 mmóis), 0,018 g de enxofre (0,56 mmóis) e 15 ml de diclorometano seco. Deixou-se sob refluxo por uma hora e evaporou-se o solvente. APT fig. 37, RMN ^{31}P fig. 38.

3.3.7 - PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE Rh USANDO DALHOP

Em vidraria específica para manuseio de reagente e solventes em atmosfera inerte (balão de schlenk), adicionou-se 0,072 g de DALHOP (0,20 mmóis), os quais dissolveu-se em CDCl_3 , pois o mesmo é o solvente usado para as análises de RMN. Em seguida, adicionou-se 0,025 g (0,05 mmóis) de $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ e 0,02 g (0,1 mmóis) de AgBF_4 . Deixou-se reagir, com agitação, por 15 minutos. Observou-se a formação de um precipitado de AgCl , indicando que a reação de formação do $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ havia acontecido. Filtrou-se o AgCl . RMN ^{31}P fig. 39 e 40

3.3.8 - TESTE DO CATALISADOR $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

Em um reator para hidrogenação adicionou-se 20 ml de metanol seco, 0,08 g (0,22 mmóis) de DALHOP, 0,027 g (0,055 mmóis) de $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, 0,022 g (0,11 mmóis) de AgBF_4 e 0,113 g (0,55 mmóis) de ácido- α -acetamidocinâmico. Fechou-se o reator sob atmosfera inerte, purgando-o em seguida com H_2 . Carregou-se o mesmo com 2 atm de hidrogênio, deixando-se a reação sob agitação por 5 horas a 50°C . Filtrou-se o catalisador e evaporou-se o solvente. Purificou-se o ácido- α -acetamidocinâmico hidrogenado por extração química, com NaOH 10% e posterior neutralização com HCl 10%. Rendimento 0,09 g (80%). RMN ^1H fig. 41, APT fig. 43.

3.3.9 - TESTE DO CATALISADOR $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DALHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

Em um reator para hidrogenação adicionou-se 20 ml de tolueno seco, 0,08 g (0,22 mmóis) de DALHOP, 0,027 g (0,055 mmóis) de $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, 0,022 g (0,11 mmóis) de AgBF_4 e 0,113 g (0,55 mmóis) de ácido- α -acetamidocinâmico. Fechou-se o reator sob atmosfera inerte, purgando-o em seguida com H_2 . Carregou-se o mesmo com 2 atm de hidrogênio, deixando-se a reação sob agitação por 5 horas a 50°C . Filtrou-se o catalisador e evaporou-se o solvente. Purificou-se o ácido- α -acetamidocinâmico hidrogenado por extração química, com NaOH 10% e posterior neutralização com HCl 10%. Rendimento 0,085 g (75%). RMN ^1H fig. 42, APT fig. 44.

3.4 - SÍNTESE DO CATALISADOR [(cod)Rh(DISHOP)₂]⁺BF₄⁻

A PARTIR DO ISODRIN

3.4.1 - HIDROGENAÇÃO DO ISODRIN

Fez-se a reação seguindo-se técnica descrita na literatura⁽²⁾, com pequenas modificações:

Em um reator próprio para hidrogenação, colocou-se 6 g (16,44 mmóis) de isodrin, 0,3 g de Pd/BaSO₄ a 10% e 20 ml de acetato de etila. Purgou-se o reator, carregou-se com 2 atm de H₂ e aqueceu-se a 50°C. Utilizou-se agitação magnética para homogeneizar a mistura. Recarregou-se o sistema com H₂, sempre que necessário, para conservar-se a pressão inicial, mantendo-se a reação por cinco horas. Filtrou-se o catalisador e evaporou-se o solvente. Rendimento 5,8g (96%) de dihidroisodrin (ISH). (isodrin: RMN ¹H fig. 45, APT fig. 46, COSY fig. 47, HETCOR fig. 48). Dihidroisodrin: RMN ¹H fig. 49, APT fig. 50, HETCOR fig. 51, COSY fig. 52.

3.4.2 - DECLORAÇÃO DO DIHIDROISODRIN (ISH)

Utilizando-se técnica⁽⁹²⁾ otimizada por Möllmann, M. E. S⁽²⁾, seguiu-se o seguinte procedimento.

Em um balão de 250 ml, tritubulado, munido de condensador de refluxo, em cuja saída adaptou-se um borbulhador, entrada para gás e funil de adição com equalizador de pressão, adicionou-se 60 ml de tetrahidrofurano (THF) seco. Cortou-se 1,4 g (200 mmóis) de lítio em pequenas aparas, adicionando-se ao balão. Adicionou-se em seguida, 9,5 ml (100 mmóis) de t-butanol. Ligou-se a sonicação (US). Pelo funil de adição, adicionou-se, lentamente, 3 g (8,2 mmóis) de ISH, solubilizado em 10 ml de THF. Seguiu-se sonicação por 5 horas, mantendo-se fluxo constante de N₂, e a temperatura do banho do US entre 25-40°C. Destruiu-se, em seguida, o excesso de lítio com gelo moído, tendo-se o cuidado de manter a atmosfera inerte e o balão em banho de gelo. Procedeu-se a extração da mistura reacional, com éter etílico, sendo a fase orgânica exaustivamente

lavada com água, com a finalidade de retirar-se o excesso de t-butanol. Secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente. Rendimento 1,24g (94 %) de DISH. PE 105°C/22mm⁽⁹²⁾. RMN ¹H fig. 53, APT fig. 54, HETCOR fig. 55, COSY fig. 56.

3.4.3 - HIDROBORAÇÃO-OXIDAÇÃO DO DIHIDROISODRIN DECLORADO (DISH)

Seguindo-se técnica descrita em literatura⁽⁹⁴⁾, com pequenas modificações, utilizou-se o seguinte procedimento:

Em um balão de 250 ml, tritubulado, munido de condensador de refluxo, em cuja saída adaptou-se um borbulhador, entrada para gás e funil de adição com equalizador de pressão, adicionou-se 50 ml de THF, juntamente com 3,3 g (20,6 mmóis) de DISH e 1,87 g (49,4 mmóis) de NaBH₄. Mantendo-se fluxo de gás inerte e balão em banho de gelo, adicionou-se, lentamente, 5,5 ml (44,72 mmóis) de BF₃·Eterato previamente destilado. Agitou-se magneticamente a mistura reacional por duas horas, mantendo a temperatura entre 70-80°C. Após, deixou-se reagir mais duas horas à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 20 ml de água, cuidadosamente, com o balão sob banho de gelo. Adicionou-se então, 2,2 ml de H₂O₂ 30%, seguidos de 2,2 ml de NaOH 3M. Aqueceu-se por mais uma hora a 30-60°C, mantendo-se a agitação. Extraiu-se com éter etílico. Purificou-se o produto bruto em coluna cromatográfica, com sílica-gel Kieselgel 60 como suporte e um gradiente de éter de petróleo/éter etílico como eluente. Coletou-se frações de 20 ml cada. O produto aparece quando o gradiente EE/EP estiver em 20% de EE. Rendimento 2,4 g (65%) de DISHOH. PF encontrado 101-102°C, (literatura⁽⁹²⁾ 102°C). Cromatogramas fig. 57 e 58. RMN ¹H fig. 59, APT fig. 60.

3.4.4 - ADIÇÃO DE CLORETO DE DIFENILFOSFINA AO DISHOP

Seguindo-se técnica descrita em literatura⁽⁹⁵⁾, com pequenas alterações, utilizou-se o seguinte procedimento:

Em vidraria específica para manuseio de reagente e solventes em atmosfera inerte (balão de schlenk), adicionou-se 0,5 g (2,8 mmóis) de DISHOH e 0,22 ml (2,8 mmóis) de piridina. Em seguida, adicionou-se lentamente 0,5 ml (2,8 mmóis) de cloreto de difenilfosfina. Deixou-se reagir por 48 horas à temperatura ambiente. Filtrou-se o cloreto de piridínio formado, percolando-se por um filtro de schlenk contendo sílica-gel. Evaporou-se o solvente. Rendimento 0,72 g de DISHOP (71%). RMN ^1H fig. 61, APT fig. 62, RMN ^{31}P fig. 63.

3.4.5 - OXIDAÇÃO DO DISHOP COM ENXOFRE⁽⁹⁶⁾

Com vidraria específica para manuseio de compostos em atmosfera inerte (balão de schlenk), montou-se um sistema de refluxo. Ao balão adicionou-se 0,1 g de DISHOP (0,28 mmóis), 0,018 g de enxofre (0,56 mmóis) e 15 ml de diclorometano seco. Deixou-se sob refluxo por uma hora e evaporou-se o solvente. APT fig. 64, RMN ^{31}P fig. 65.

3.4.6 - PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE Rh USANDO DISHOP

Em vidraria específica para manuseio de reagente e solventes em atmosfera inerte (balão de schlenk), adicionou-se 0,072 g de DISHOP (0,20 mmóis), os quais dissolveu-se em CDCl_3 , pois o mesmo é o solvente usado para as análises de RMN. Em seguida, adicionou-se 0,025 g (0,05 mmóis) de $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ e 0,02 g (0,1 mmóis) de AgBF_4 . Deixou-se reagir, com agitação, por 15 minutos. Observou-se a formação de um precipitado de AgCl , indicando que a reação de formação do $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$ havia acontecido. Filtrou-se o AgCl . RMN ^{31}P fig. 66 e 67.

3.4.7 - TESTE DO CATALISADOR $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

Em um reator para hidrogenação adicionou-se 20 ml de metanol seco, 0,08 g (0,22 mmóis) de DISHOP, 0,027 g (0,055 mmóis) de $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, 0,022 g (0,11

mmóis) de AgBF_4 e 0,113 g (0,55 mmóis) de ácido- α -acetamidocinâmico. Fechou-se o reator sob atmosfera inerte, purgando-o em seguida com H_2 . Carregou-se o mesmo com 2 atm de hidrogênio, deixando-se a reação sob agitação por 5 horas a 50°C . Filtrou-se o catalisador e evaporou-se o solvente. Purificou-se o ácido- α -acetamidocinâmico hidrogenado por extração química, com NaOH 10% e posterior neutralização com HCl 10%. Rendimento 0,08 g (71%). RMN ^1H fig. 68, APT fig. 70.

3.4.8 - TESTE DO CATALISADOR $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{DISHOP})_2]^+\text{BF}_4^-$

Em um reator para hidrogenação adicionou-se 20 ml de tolueno seco, 0,08 g (0,22 mmóis) de DISHOP, 0,027 g (0,055 mmóis) de $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$, 0,022 g (0,11 mmóis) de AgBF_4 e 0,113 g (0,55 mmóis) de ácido- α -acetamidocinâmico. Fechou-se o reator sob atmosfera inerte, purgando-o em seguida com H_2 . Carregou-se o mesmo com 2 atm de hidrogênio, deixando-se a reação sob agitação por 5 horas a 50°C . Filtrou-se o catalisador e evaporou-se o solvente. Purificou-se o ácido- α -acetamidocinâmico por extração química, com NaOH 10% e posterior neutralização com HCl 10%. Rendimento 0,08 g (71%). RMN ^1H fig. 69, APT fig. 71.

4 - CONCLUSÕES

Através de reações de hidroboração-oxidação puderam ser preparados os álcoois DALHOH e DISHOH, em sua forma racêmica e com rendimentos superiores aos descritos na literatura.

Os fosfinitos obtidos ainda não haviam sido descritos na literatura, portanto, todos os dados referentes a eles, desde a síntese até sua caracterização espectroscópica são inéditos. A preparação e a caracterização dos complexos de Ródio usando-se esses compostos também representam novas informações científicas, pois ainda não se dispunha de dados de manipulação experimental sobre os mesmos.

A eficiência na catálise homogênea de hidrogenação de olefinas usando os complexos sintetizados era até então desconhecida, e, na medida que seu uso mostrou potencialidade para esse tipo de reação, abre-se um novo campo de pesquisa para esse tipo de estruturas policíclicas.

Comparando-se as três séries: fosfinito, fosfinito oxidado com enxofre e catalisador, em termos de deslocamento químico de RMN ^{31}P , pode-se concluir que, para uma mesma função, a RMN ^{31}P não foi sensível para diferenciar os sistemas sintetizados, uma vez que, todos apresentam valores de δ muito próximos.

A RMN ^{31}P foi uma técnica essencial para a confirmação inequívoca dos intermediários obtidos, desde a determinação do grau de pureza até a determinação do número de valência do fósforo, pois a variação de deslocamento químico ocorrida quando se transformou o fosfinito em tiofosfinito pelo tratamento com enxofre, confirmou que o fósforo se encontrava no estado trivalente.

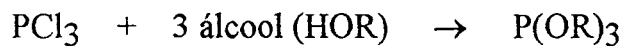
Observou-se, além disso, que esta técnica foi definitiva na detecção dos diastereoisômeros dos complexos de ródio sintetizados, uma vez que foi observada claramente a presença de dois dubletes, correspondentes aos pares de enantiômeros RR-SS e RS-SR.

O monitoramento da síntese dos catalisadores por RMN ^{31}P permitiu o acompanhamento da formação do complexo catalítico, além de possibilitar a determinação da estabilidade dos mesmos.

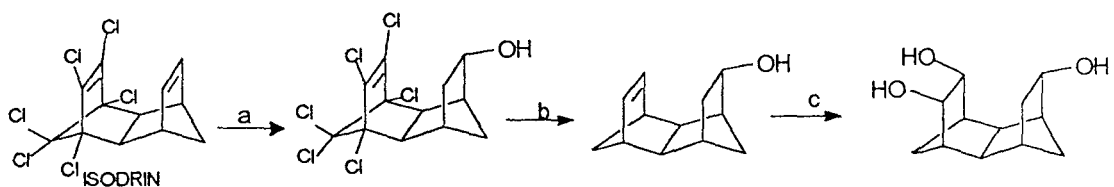
5 - SUGESTÕES

Utilizar para a síntese dos fosfinitos os álcoois policíclicos resolvidos enantiomericamente, usando para tanto técnicas usuais como a formação de diastereoisômeros com o ácido tartárico, ou, resolução através do uso de enzimas. Esta última envolve o uso de estearases cujo princípio é a velocidade diferenciada de formação do éster, para o enantiômero R ou S, devido às interações estéricas com a enzima utilizada.

Sintetizar fosfinitos com três grupos policíclicos quirais, seguindo o esquema abaixo:



Sintetizar álcoois polifuncionais conforme a sequência de reações abaixo e usá-los na preparação de fosfinitos para uso como ligantes na síntese de catalisadores de ródio, paládio, rutênio ou outro metal de transição. Testar os complexos na catálise de outras reações que não as de hidrogenação de olefinas pró-quirais, como por exemplo: hidrocianação, hidroformilação, hidrogenação de cetonas e iminas, etc.



a) Hidroboração-oxidação

b) Decloração

c) KMnO_4 dil.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) V. E. U. Costa, *Tese de Doutorado*, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, (1989).
- 2) M. E. S. Möllmann, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, (1992).
- 3) O. Diels e K. Alder, *Ann*, **460**, 98 (1928).
- 4) K. Alder e G. Stein, *Angew. Chem.*, **47**, 837 (1934).
- 5) B. Solway, U.S. Pat. 2, 676, 131, Apr. 20 (1954).
- 6) R. E. Lidov, U.S. Pat. 2, 635, 977, Apr. 21 (1953).
- 7) T. Svenson e S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2336 (1972).
- 8) L. de Wries e S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5363 (1960).
- 9) P. Bruck; D. Thompson e S. Winstein, *Chem & Ind*, **21**, 590 (1960).
- 10) Jauch, R., Moll, K. K., Ramhold, K. e Roschka, E., Ger. (East) DD 208, 341 (ClCO7Cl 3/68), May 02 (1984), Appl. 243, 140 Sept. 09 (1982).
- 11) K. A. Mead, K. Mackenzie e P. Woodward, *J. C. S. Perkin II*, 571 (1982).
- 12) M. A. Battiste, J. F. Timberlake; L. A. Pakette; C. R. Degenhardt; J. T. Martin; E. Hedaya, T. M. Su e S. Theodorpus, *J. C. S. Chem. Comm.* 941 (1977).
- 13) S. Winstein e R. L. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6206 (1960).
- 14) P. Bruck, D. Thompson e S. Winstein, *Chem & Ind*, **9**, 405, (1960).
- 15) P. K. Howe, *Tese de Doutorado*, California, USA, (1972).
- 16) J. K. Stille e D. R. Witherell, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2188 (1964).
- 17) L. de vries e P. R. Ryason, *J. Org. Chem.*, **26**, 61 (1961).
- 18) D. Kivelson, S. Winstein, P. Bruck e L. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2938 (1961).
- 19) P. R. Seidl, K. Z. Leal, V. E. U. Costa e M. E. S. Möllman, *Magn. Reson. in Chem.*, **31** (1993) em fase de impressão.
- 20) V. E. U. Costa, P. R. Seidl, K. Z. Leal e N. D. Poli, *Magn. Reson. in Chem.*, **28**, 869 (1990).
- 21) P. Carter e S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2171, (1972).
- 22) S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet e J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5247 (1965).
- 23) C. W. Bird, R. C. Cockson e E. Crundell, *J. C. S.*, 4809 (1961).
- 24) J. D. Rosen e D. J. Sutherland, *Bull. of Env. Contamination & Toxicology*, **2**(1) (1967)
- 25) J. Haywood-Farmer, H. Malkus e M. A. Battiste, *J. Am. Chem Soc.*, **94**, 2209 (1972).

- 26) M. A. Battiste, B. G. Griggs Jr., D. Sackett, J. M. Coxon e P. J. Steel, *J. of Organomet. Chem.*, **330**, 437 (1987).
- 27) L. T. Byrne, A. R. Rye e D. Wege, *Austr. J. Chem.*, **27**, 1961 (1974).
- 28) A. E. Dorigo e K. N. Houk, *J. Org. Chem.*, **53**, 1650 (1988).
- 29) M. N. Padon-Row, H. K. Patney, R. S. Brown, K. N. Houk, *J. A. Chem. Soc.*, **103**, 5575 (1981).
- 30) M. N. Padon-Row, E. Cotsaris, H. K. Patney, *Tetr. Lett.*, **42**, 1779 (1986)
- 31) T. A. Robbins, V. V. Toan, J. W. Givens, III e D. A. Lightner, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10799 (1992).
- 32) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young e G. Wilkinson. *J. C. S. (A)*, 1711 (1966).
- 33) W. S. Knowles e M. J. Sabacky, *Chem. Comm.*, 1445 (1968).
- 34) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7932 (1980).
- 35) K. Kaneda, H. Yamamoto, T. Imenaka e S. Teranishi, *J. of Molec. Cat.*, **29**, 99 (1985).
- 36) G. Buono, C. Siv, G. Peifer, C. Triantaphilydes, P. Denis, A. Mortreux e F. Petit, *J. of Org. Chem.*, **50**, 1782 (1985).
- 37) Y. Sugi e W. R. Cullen, *Chem. Lett.*, 39 (1979).
- 38) Y. Sugi e W. R. Cullen, *Tetr. Lett.*, **19**, 1635 (1978).
- 39) M. Tanaka e I. Ogata, *J. C. S. Chem. Comm.* 735 (1975).
- 40) T. Hayashi, M. Tanaka e I. Ogata, *Tetr. Lett.*, **3**, 295 (1977).
- 41) G. Pracejus e H. Pracejus, *J. of Molec. Cat.*, **24**, 227 (1984).
- 42) T. H. Johnson, D. K. Pretzer, S. Thomen, V. J. K. Chaffin e G. Rangarajan, *J. of Org. Chem.*, **44**, 1878 (1979).
- 43) J. Bakos, I. Tóth e L. Márkó, *J. of Org. Chem.*, **46**, 5427 (1981).
- 44) J. Bakos, I. Tóth, B. Heil e L. Markó, *J. of Organomet. Chem.*, **279**, 23 (1985).
- 45) J. Bakos, I. Tóth e B. Heil, *Tetr. Lett.*, **25**, 4965 (1984).
- 46) B. Kvintovicks, J. Bakos e B. Heil, *J. of Molec. Cat.*, **32**, 111 (1985).
- 47) a) M. Ytagai, M. Zama, T. Yamagishi e M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 739 (1983).
b) M. Ytagai, M. Zama, T. Yamagishi e M. Hida, *Chem. Lett.*, 1203 (1983).
c) M. Ytagai, T. Yamagishi e M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57** 823 (1984).
- 48) W. R. Jackson e C. G. Lovel, *Austr. J. Chem.* **35**, 2069 (1982).
- 49) T. H. Johnson e G. Rangarajan, *J. of Org. Chem.*, **45**, 62, (1980).
- 50) R. H. Grubbs e R. A. de Vries, *Tetr. Lett.*, **22**, 1789 (1977).

- 51) M. Yamashita, M. Kobayashi, M Sugiura, K. Tsunekawa, T. Oshikawa, S. Inokawa e Y. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 175 (1986).
- 52) M. Yamashita, K. Hiramatsu, M. Yamada, N. Suzuki e S. Inokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2917 (1982).
- 53) Y. Kawabata, M. Tanaka e I. Ogata, *Chem. Lett.*, 1213 (1976).
- 54) M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, G. Buono e G. Peiffer, *Nouv. J. de Chim.*, **7**, 593 (1983).
- 55) a) A. Karin, A. Mortreux e F. Petit, *J. of Organomet. Chem.*, **312**, 375 (1986).
b) A. Karin, A. Mortreux, F. Petit, G. Buono, G. Peiffer e C. Siv, *J. of Organomet. Chem.*, **317**, 93 (1986).
- 56) E. Cesaroti, A. Chiesa, G. Ciani e A. Sironi, *J. of Organomet. Chem.*, **251**, 79 (1983).
- 57) C. Hatat, A. Karin, N. Kokel, A Mortreux e F. Petit, *Tetr. Lett.*, **29**, 3675, (1988).
- 58) M. Yamashita, M. Naoi, H. Imoto e T. Oshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 942 (1989).
- 59) I. Habus, Z. Rasa e V. Sunjic, *J. Molec. Catal.*, **42**, 173 (1987).
- 60) V. Caplar, G. Comisso e V. Sunjic, *Synth.*, **85** (1981).
- 61) J. D. Morrison, H. S. Mosher, *Assymetric Organic Reactions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.
- 62) J. W. Scott, D. valentine Jr., *Science*, **184**, 943 (1974).
- 63) D. Valentine Jr., J. W. Scott, *Synth.*, 329 (1978).
- 64) H. Brunner, *Top. Stereochem.*, 129 (1992).
- 65) J. D. Morrison, *Assymetric Synthesis*, v.5, cap. 1, Academic Press INC., EUA (1985).
- 66) W. Dumont, J. L. Poulin, T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8295 (1973).
- 67) D. P. Young, W. E. McEven, P. C. Velez, J. W. Johnson, C. A. Vaderwerf, *Tetr. Lett.*, 359 (1964).
- 68) D. Valentine Jr. J. F. Blount, K. Toth, *J. Org. Chem.*, **45**, 3691 (1980).
- 69) I. Kinoshita, K. Kashiwabara, J. Fujita, *Chem. Lett.* 831 (1977).
- 70) J. D. Morrison, W. F. Masler, *J. Org. Chem.*, **39**, 270 (1974).
- 71) B. Bogdanovic, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 954 (1973).
- 72) K. Kellner, A. Tzschach, Z. Nagy-Magos, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **193**, 307 (1980).
- 73) H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6429 (1972).
- 74) T. P. Dang, J. C. Poulin, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, **91**, 105 (1975).

- 75) S. Miyano, M. Nawa, N. hashimoto, *Chem. Lett.*, 729 (1980).
- 76) K. Hanaki, F. Kashiwabara, J. Fujita, *Chem. Lett.* 489 (1978).
- 77) G. Buono, G. Peiffer, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 939 (1980).
- 78) M. Fiorini, G. M. Giongo, *J. Molec. Catal.* 7, 411 (1980).
- 79) M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, G. Buono, G. Peifer, *Nouv. J. Chim.*, 7, 593 (1983).
- 80) a) H. Brunner, *Synth.*, 645 (1988).
b) H. Brunner, *Top. Stereochem.*, 129 (1992).
- 81) K. Inoguchi, S. Sakubara, K. Achiwa, *Synlett*, 169 (1991).
- 82) M. N6grádi, *Stereoselective Synth.*, VHC, cap. 2, West Germany, 1987.
- 83) T. P. Dang, H. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 481 (1971).
- 84) I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, *J. Org. Chem.*, 45, 4728 (1980).
- 85) Sugi e W. R. Cullen, *Tetr. Lett.*, 1635 (1978). b) J. Halpern, *Pure Apl. Chem.*, 55, 99 (1983).
- 86) D. Sinou, *Tetr. Lett.*, 2987 (1881).
- 87) K. Achiwa, *Chem. Lett.* 777 (1978).
- 88) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5952 (1980).
- 89) K. E. Koenig, G. L. Bachman, B. D. Vineyard, *J. Org. Chem.* 45, 2362 (1980).
- 90) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd edition, Pergamon Press, Canada (1988).
- 91) T. Svensson e S. Winstein *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 2336 (1972).
- 92) P. Bruck, D. Thompson, S. Winstein, *Chem. & Ind.*, London, 405 (1960).
- 93) J. K. Stille e D. R. Witherell, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2188 (1964).
- 94) H. C. Brown, e G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2544 (1961).
- 95) A maioria das referências da seção 2.2
- 96) F. Gorla, L. M. Venanzi, A. Albinati, *Organomet.*, 13, 43 (1994).

7 - ANEXO

VARIAN XL-200
 STANDARD 1H OBSERVE
 EXP1 PULSE SEQUENCE: STD1H
 DATE 28-03-94
 SOLVENT CDCL3
 FILE H

OBSERVE PROTON
 FREQUENCY 200.057 MHZ
 SPECTRAL WIDTH 4000.0 HZ
 ACQ. TIME 3.744 SEC
 PULSE WIDTH 45 DEGREES
 AMBIENT TEMPERATURE
 NO. REPETITIONS 16
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FT SIZE 32K
 DISPLAY
 WIDTH OF PLOT 10.0 PPM
 START OF PLOT 0.0 PPM
 TOTAL TIME 1.0 MINUTES

ACQUISITION			PROCESSING	
SFRQ	200.1	DATE	SE	NOT USED
TN	1.750	SOLUNT	LB	NOT USED
SW	4000.0	CDCL3	RE	NOT USED
AT	3.744	FILE	CD	NOT USED
NP	29952		CCD	NOT USED
BS	16	DECOUPLING	AF	NOT USED
SS	0	DN	FN	NOT USED
PW	9.5	DO	MATH	I
P1	0	DM	WERR	
D1	0	DHP	WEXP	
D2	0	DLP	WBS	
TO	1000	HOMO	WNT	
NT	16			
CT	0	FLAGS		
		IL	SPECIAL	
		IN	TEMP	NOT USED
		DP	PW90	19.0
		HS		
		ALOCK		

VARIAN XL-200
13C OBSERVE
EXP3 PULSE SEQUENCE: APT
DATE 28-03-94
SOLVENT CDCL3
FILE APT

APT PULSE SEQUENCE
OBSERVE CARBON
FREQUENCY 50.309 MHZ
SPECTRAL WIDTH 12004.8 HZ
ACQ. TIME 1.495 SEC
EVOLUTION DELAY 7.0 MSEC
PULSE WIDTH 45 DEGREES
FIRST PULSE 180 DEGREES
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 3000
DECOUPLE PROTON
LOW POWER 4 DB
WALTZ-16 MODULATED
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 1.0 HZ
FT SIZE 64K
DISPLAY
WIDTH OF PLOT 200.0 PPM
START OF PLOT 0.0 PPM

ACQUISITION
SFRQ 50.3
TN 13.750
SW 10000.0
AT 1.498
NP 29952
BS 16
SS 0
PW 6.0
P1 24.0
D1 0
D2 7.00E-3
TO 100
NT 512
CT 0

DATE 28-03-94
SOLVNT CDCL3
FILE APT

DECOUPLING
DN 1.750
DO 200
DM YNY
DMM S
DMF 9400
DHP NOT USED
DLP 4

FLAGS
IL N
IN N
DP N
HS NN
ALOCK N
USER

PROCESSING
SE 0.318
LB 1.000
RE NOT USED
CD NOT USED
CCD NOT USED
AF NOT USED
FN NOT USED
MATH I
WERR
WEXP APTAPH
WBS
WNT

SPECIAL
TEMP NOT USED
PW90 12.0
D3 1.00E-3

VARIAN XL-200
STANDARD 1H OBSERVE
EXPS PULSE SEQUENCE: STD1H
DATE 24-03-94
SOLVENT CDCL3
FILE COSY

OBSERVE PROTON
FREQUENCY 200.058 MHZ
SPECTRAL WIDTH 4000.0 HZ
ACQ. TIME 3.744 SEC
PULSE WIDTH 45 DEGREES
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 32
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
FT SIZE 32K
DISPLAY
WIDTH OF PLOT 10.0 PPM
START OF PLOT 0.0 PPM
TOTAL TIME 2.0 MINUTES

ACQUISITION

SFRQ 200.1
TN 1.750
SW 4000.0
AT 0.256
NP 2048
BS 16
SS 2
PW 19.0
P1 19.0
D1 1.000
D2 0
TO 1000
NT 16
CT 0

2D ACQUISITION

SW2 4000.0
NI 256

DATE 28-03-94
SOLVNT CDCL3
FILE COSY

DECOUPLING

DN 1.750
DO 200
DM NNN
DHP NOT USED
DLP 14
HOMO N

FLAGS

IL N
IN N
DP N
HS NN
ALOCK N
USER

PROCESSING

SE NOT USED
LB NOT USED
RE 0.016
CD NOT USED
CCD NOT USED
AF 0.064
FN 2048
MATH I
FN2 2048
SE2 NOT USED
LB2 NOT USED
RE2 0.004
CD2 NOT USED
CCD2 NOT USED
AF2 0.016
WERR STOP
WEXP D02D
WBS STOP
WNT STOP

SPECIAL

TEMP NOT USED
PW90 19.0
D3 0

VARIAN XL-200
 13C OBSERVE
 EXP7 PULSE SEQUENCE: HETCOR
 DATE 10-02-94
 SOLVENT CDCL3
 FILE HETCOR

HETCOR PULSE SEQUENCE
 OBSERVE CARBON
 FREQUENCY 50.309 MHZ
 1D SPECTRAL WIDTH (F2) 6887.1 HZ
 2D SPECTRAL WIDTH (F1) 1848.8 HZ
 ACQ. TIME 74.3 MSEC
 RELAXATION DELAY 1.0 SEC
 PULSE WIDTH 90 DEGREES
 AMBIENT TEMPERATURE
 NO. REPETITIONS 64
 NO. INCREMENTS 256
 DECOUPLE PROTON
 LOW POWER 4 DB
 WALTZ-16 MODULATED
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 PSEUDO-ECHO SHAPED
 FT SIZE 1K X 256
 TOTAL TIME 5 HOURS
 18.2 MINUTES

ACQUISITION
 SFRQ 50.3
 TN 13.750
 SW 6887.1
 AT 0.074
 NP 1024
 BS 16
 SS 1
 PW 12.0
 P1 0
 D1 1.000
 D2 0
 TO -500
 NT 64
 CT 64
 J1XH 140.0
 JNXH 0

2D ACQUISITION
 SW2 1848.8
 NI 256

DATE 10-02-94
 SOLVNT CDCL3
 FILE HETCOR

DECOUPLING
 DN 1.750
 DO 0
 DM NNY
 DMM CCS
 DMF 9400
 DHP NOT USED
 DLP 4
 PP 101.0

FLAGS
 IL N
 IN N
 DP Y
 HS NN
 ALOCK N
 PRESAT N
 HMULT N
 USER

PROCESSING
 SE NOT USED
 LB NOT USED
 RE 0.005
 CD NOT USED
 CCD NOT USED
 AF 0.019
 FN 1024
 MATH I
 FN2 256
 SE2 NOT USED
 LB2 NOT USED
 RE2 0.004
 CD2 NOT USED
 CCD2 NOT USED
 AF2 0.017
 WERR STOP
 WEXP DO2D
 WBS STOP
 WNT STOP

SPECIAL
 TEMP NOT USED
 PW90 12.0

SURVEY PHOSPHORUS PARAMETERS
EXPI PULSE SEQUENCE: S2PUL
DATE 28-03-94
SOLVENT CDCL3
FILE P

OBSERVE PHOSPHORUS
FREQUENCY 80.984 MHZ
SPECTRAL WIDTH 50000.0 HZ
ACQ. TIME 0.6 SEC
PULSE WIDTH 45 DEGREES
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 128
DECOUPLE PROTON
LEVEL 64.0 HIGH POWER
WALTZ-16 MODULATED
CONTINUOUS DECOUPLING
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 1.0 HZ
FT SIZE 64K
DISPLAY
WIDTH OF PLOT 9999.4 HZ
START OF PLOT 0.0 HZ
TOTAL TIME 1.3 MINUTES

ACQUISITION
SFRQ 81.0
TN 31.000
SW 50000.0
AT 0.600
NP 60032
BS 64
SS 0
PW 10.0
P1 0
D1 0
D2 0
TO 0
NT 128
CT 0

DATE 28-03-94
SOLVNT CDCL3
FILE P

DECOUPLING
DN 1.750
DO 200
DM YYY
DMM S
DMF 9900
DHP 64.0
DLP 0

FLAGS
IL N
IN N
DP N
HS NN
ALOCK N
USER

PROCESSING
SE 0.318
LB 1.000
RE NOT USED
CD NOT USED
CCD NOT USED
AF NOT USED
FN NOT USED
MATH I
WERR
WEXP
WBS
WNT

SPECIAL
TEMP NOT USED
PWS0 20.0

123.474P
WP

0 P
SP

200
VS

-149.4
LP

52.1
RP