



# DESSIMETRIZAÇÃO DE OLEFINAS CATALISADA POR Ni(0)

Palavras-Chave: CATÁLISE, NÍQUEL, ISOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Autores(as):

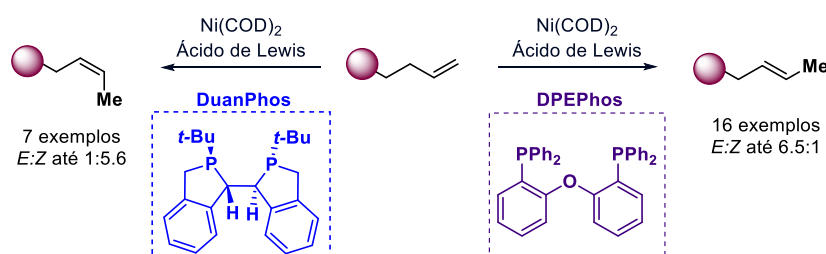
HENRIQUE SOARES DE ALMEIDA, IQ - UNICAMP

EDUARDO JOSÉ DE CARVALHO JÚNIOR, IQ - UNICAMP

Prof. Dr. CAIO COSTA OLIVEIRA, IQ - UNICAMP

## INTRODUÇÃO:

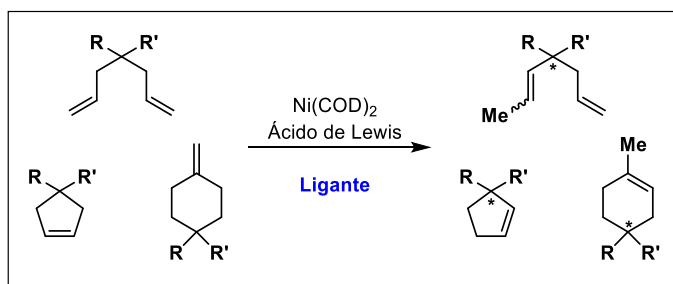
A reação de isomerização de olefinas sob controle cinético catalisada por Ni(0)/Ácido de Lewis, desenvolvida em nosso grupo de pesquisa, é uma metodologia versátil e de alta economia atômica que possibilita agregar valor à olefinas terminais de fácil disponibilidade<sup>1</sup>. A escolha adequada do ligante fosfina permite controlar a estereoquímica do produto: fosfinas de ângulo de mordida grande como DPEPhos levam ao isômero *E*, enquanto fosfinas de ângulo de mordida pequeno como DuanPhos levam ao isômero *Z*<sup>1</sup>. (**Esquema 1**).



**Esquema 1:** Isomerização de olefinas terminais.

O sucesso dessa metodologia motivou o desenvolvimento de um protocolo de dessimetração, visando obter olefinas de maior complexidade, como mostra o **Esquema 2**.

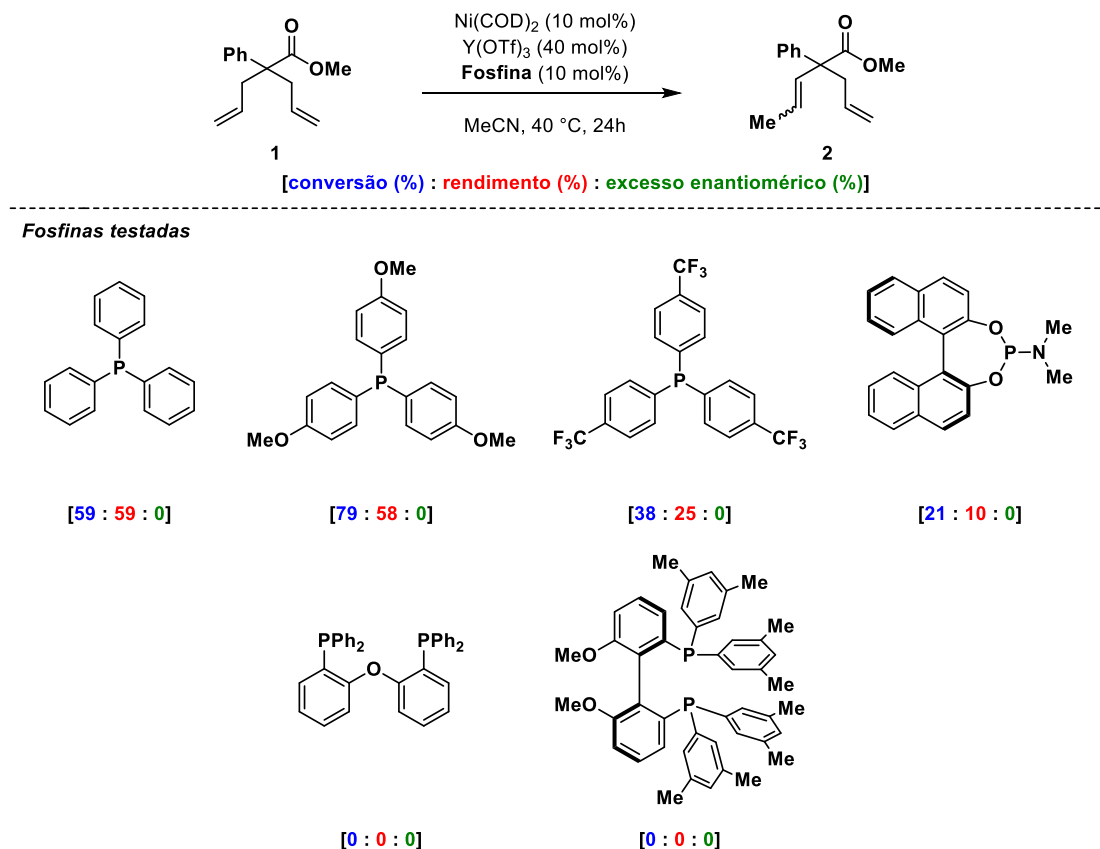
Portanto, o presente resumo visa apresentar os resultados obtidos na busca por uma metodologia eficiente de dessimetração. Para isso, foram avaliados diferentes tipos de substrato, ligantes quirais do tipo fosfina e solventes.



**Esquema 2:** Dessimetração de olefinas.

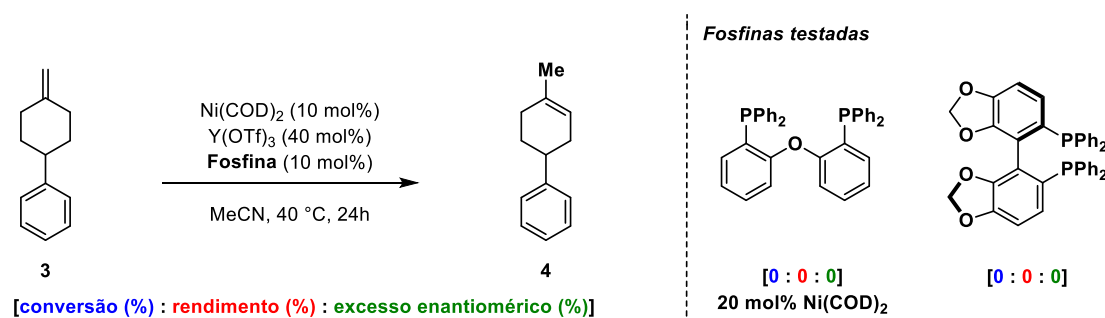
## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Primeiramente, foi sintetizado o substrato bis alílico **1**, para o qual foi observado transposição de apenas uma das ligações duplas, fornecendo **2** de maneira racêmica. No entanto, não houve conversão quando fosfinas bidentadas foram utilizadas. O **Esquema 3** resume os testes realizados



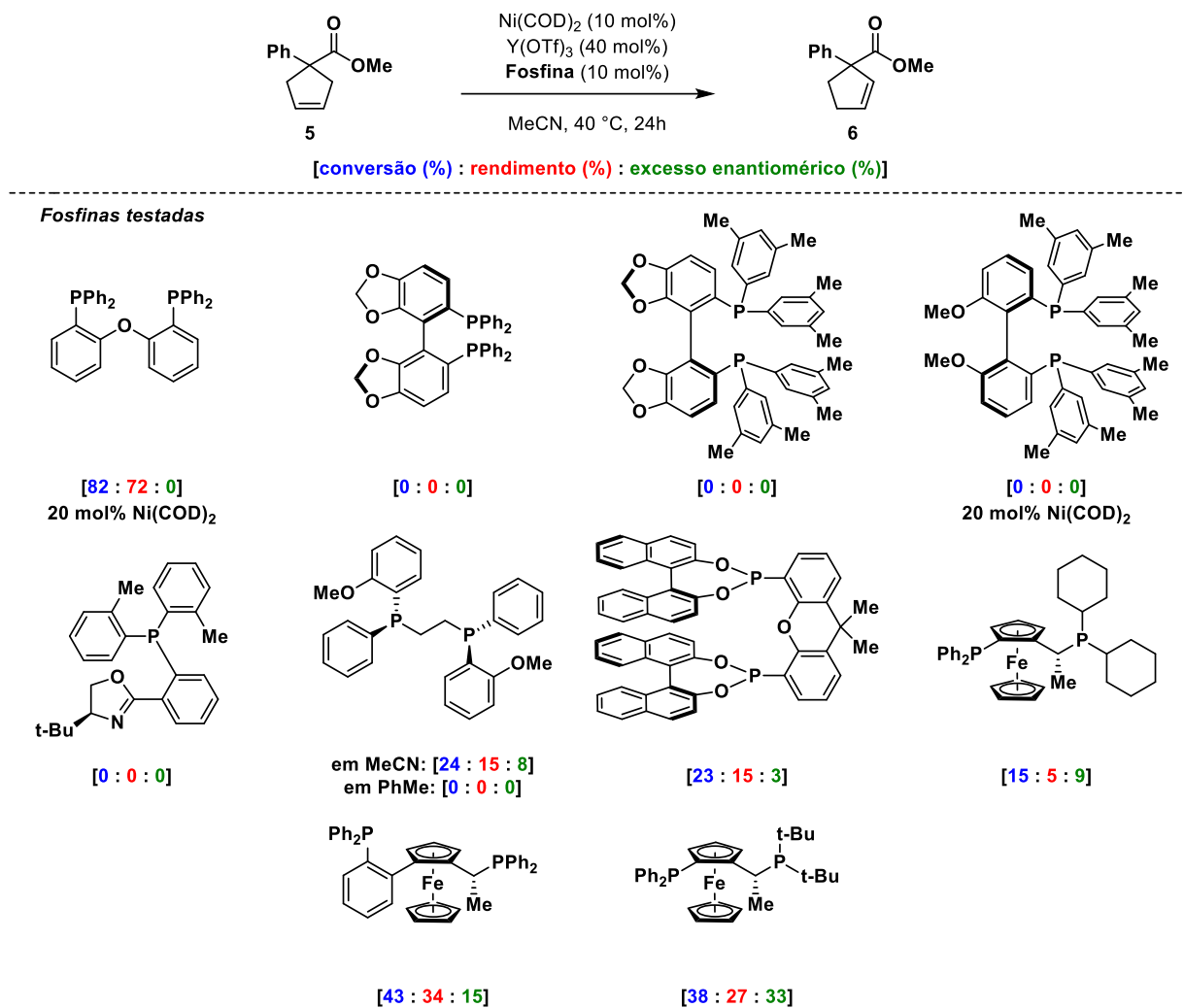
**Esquema 3:** Ligantes testados para substrato 1.

Os resultados insatisfatórios obtidos utilizando-se fosfinas bidentadas motivaram a troca de substrato para uma olefina exocíclica **3**, obtida pela reação de Wittig com a cetona correspondente. No entanto, não foi observada isomerização para esse substrato, o que pode ser racionalizado considerando a preferência eletrônica do Ni(0) por olefinas pobres em elétrons<sup>1</sup>, uma vez que a estrutura **3** possui uma dupla ligação 1,1-dissubstituída com grupos alquil doadores, o que a torna rica em elétrons (**Esquema 4**).



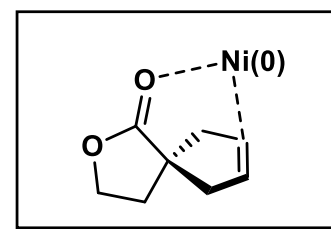
**Esquema 4:** Ligantes testados para substrato 3.

Diante do insucesso com o substrato **3**, foi sintetizada a olefina endocíclica **5** por meio da reação de metátese empregando-se **1**. A isomerização de **5** utilizando DPEPhos forneceu o produto racêmico e testes posteriores com ligantes quirais forneceram os primeiros resultados na busca por uma metodologia enantiosseletiva (**Esquema 5**).

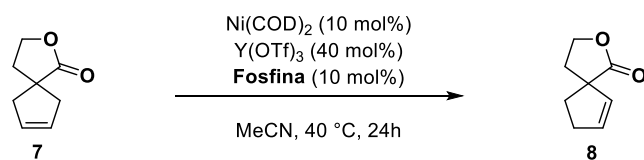


**Esquema 5:** Ligantes testados para substrato **5**.

De modo a avaliar se o grupo carbonila poderia agir como grupo diretor e orientar o processo para apenas uma das faces da olefina, o que poderia ter um efeito benéfico nos valores de excesso enantiomérico (**Figura 1**), foi sintetizado o substrato **7**, o qual apresenta maior rigidez conformacional no grupo carbonila. Utilizando-se majoritariamente os ligantes da família Josiphos, os quais forneceram os melhores resultados com o substrato **5**, foram obtidos os resultados presentes no **Esquema 6**:

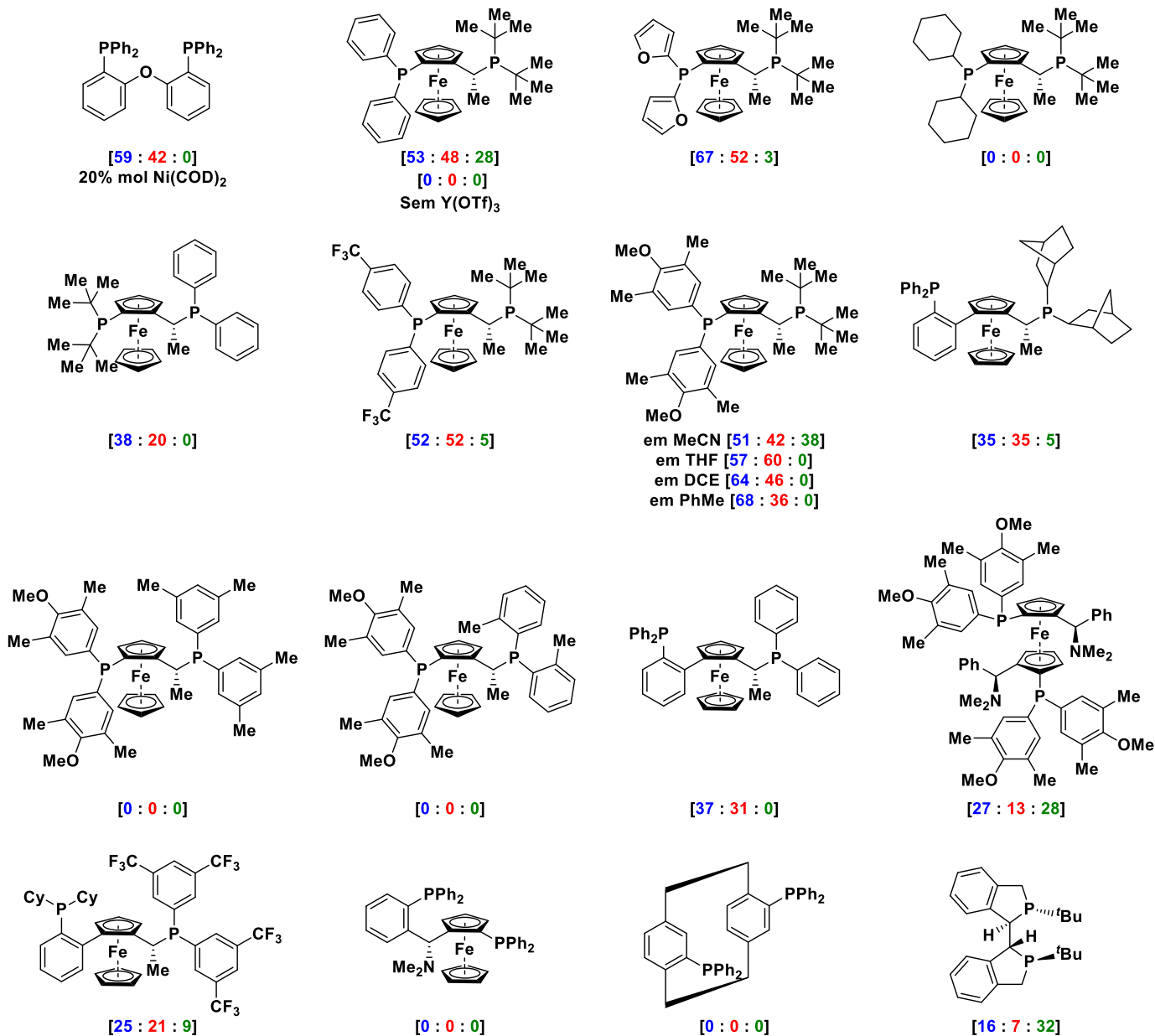


**Figura 1:** Hipótese: carbonila agindo como grupo diretor



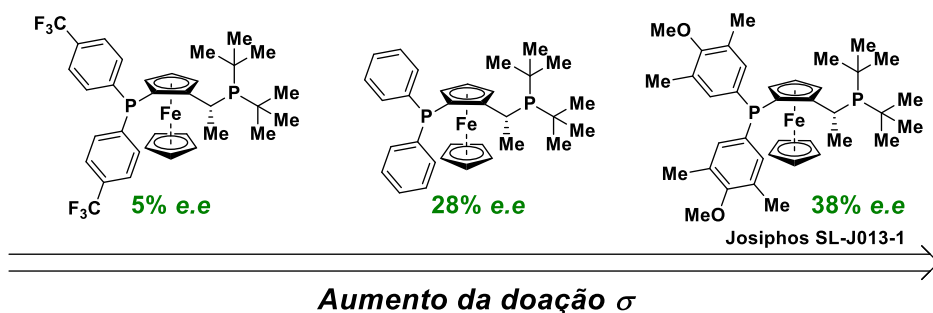
[Conversão (%) : Rendimento (%) : Excesso enantiomérico (%)]

**Fosfinas testadas**



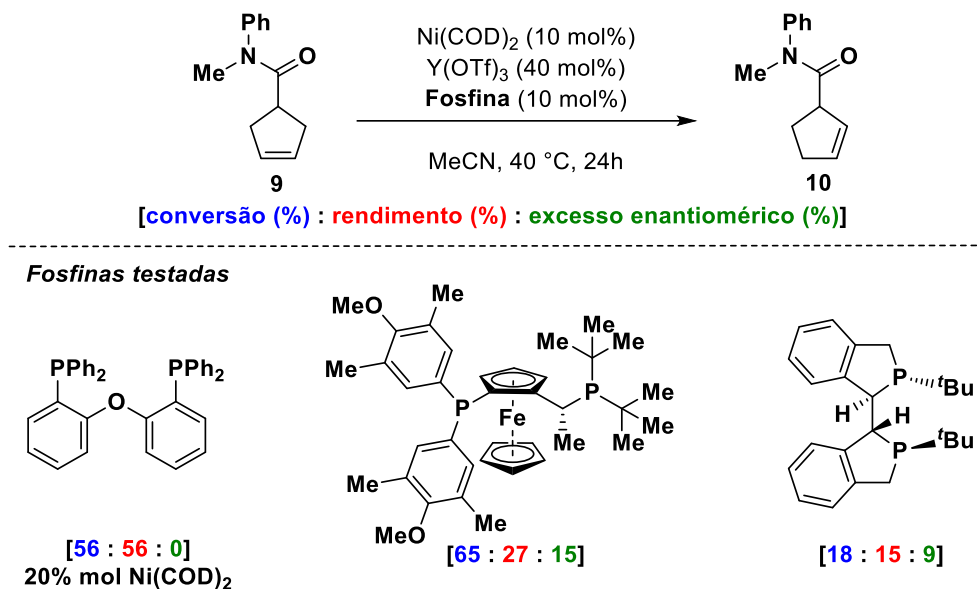
**Esquema 6:** Ligantes testados para substrato 7.

Foi possível observar uma influência das propriedades eletrônicas das fosfinas nos valores de excesso enantiomérico encontrados. Fosfinas mais  $\sigma$  doadoras apresentaram os melhores valores de enantiosseleção, com destaque para o ligante Josiphos SL-J013-1, que foi capaz de fornecer o produto de isomerização com 38% de excesso enantiomérico (Figura 2).



**Figura 2:** Correlação entre o caráter  $\sigma$  doador da fosfina e o excesso enantiomérico para o substrato 7.

Por fim, de modo a avaliar se um substrato com carbono alfa carbonílico terciário forneceria maiores valores de excesso enantiomérico, devido a pronunciada diferença estérica entre o grupo carbonila e o hidrogênio<sup>2</sup>, foi sintetizado o substrato **9**. É interessante destacar que, empregando-se DPEPhos e DuanPhos, foi observada a formação exclusiva do produto de monotransposição **10** (produto cinético). No entanto, os valores de enantiosseletividade observados foram insatisfatórios (**Esquema 7**).



**Esquema 7:** Ligantes testados para substrato 9.

## CONCLUSÕES:

O sucesso da isomerização de olefinas catalisada por Ni(0)/Ácido de Lewis de maneira racêmica em substratos derivados do ciclopenteno abre caminho para o desenvolvimento de uma metodologia enantiosseletiva. Os resultados com ligantes quirais aqui relatados apontam para a viabilidade dessa transformação, embora ainda sejam necessários trabalhos posteriores para otimização.

## BIBLIOGRAFIA

1. Carvalho-Junior, E. J.; Oliveira, C. Nickel-Catalyzed Double Bond Transposition under Kinetic Control. *ChemRxiv*. **2022**, <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-w9n02>.
2. Zeng, X. P.; Cao, Z. Y.; Wang, Y. H.; Zhou, F.; Zhou, J. Catalytic Enantioselective Desymmetrization Reactions to All-Carbon Quaternary Stereocenters. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 7330-7396.