

**CATALIZATORI ENANTIOSELECTIVI ȘI NANOSTRUCURAȚI PROVENIȚI DIN COMPLECȘI  
CARBONIL-METAL-AROMATICI**  
Contractul de cercetare nr. 179/1.10.2007

Elementul de originalitate al prezentului proiect constă în elaborarea unor complecși tricarbonil-metal-aromatici (TMA) chirali, optic puri, care pot servi drept catalizatori enantioselectivi. În consecință este vizată prezentarea structurală, sinteza, caracterizarea structurală și stereochemică a mai multor tipuri de complecși TMA chirali precum și testarea potențialelor activități catalitice enantioselective.

În conformitate cu planul de lucru aprobat pentru anul 2007 au fost: obținute următoarele rezultate

**1.Sinteza și caracterizarea structurală și stereochemică a unor liganzi cu stereocentru**

Este descrisă obținerea unor liganzi cu stereocentru fără prochiralitate planară și funcțiuni hidroxi-, acetoxi- și amino-precum și liganzi posedând pe lângă stereocentru și funcțiunile enumerate mai sus și un element de prochiralitate planară rezultat din substituirea în pozițiile 2,5 cu grupe metil și respectiv metoxi. O ultimă categorie include liganzi cu doi stereocentri echivalenți. În acest mod se asigură îndeplinirea atât a obiectivului 2 din anul 2007 cât și a unor obiective din 2008 și 2009.

**1.1.Sinteza liganzilor chirali cu stereocentru**

Sintezele au fost efectuate urmând, de regulă, o metodologie care implică obținerea compușilor chirali înții în varianta racemică. O astfel de procedură este mult mai ieftină și necesită reactivi banali fiind totodată utilă pentru încercări preliminare (verificarea mersului reacțiilor, înregistrarea proprietăților fizico-structurale).

În etapa a doua au fost elaborate metodele de sinteză ale compușilor optic puri corespunzători și a fost verificată puritatea optică (exces enantiomeric, e.e).

*Compușii cu structură de alcooli și acetații* corespunzători au fost sintetizați, în varianta racemică prin secvența de reacții constând în acetilarea compusului aromatic, reducerea acetofenonelor cu  $\text{LiAlH}_4$  la 1-feniletanolii corespunzători urmate de esterificarea cu anhidridă acetică în piridină la acetoxi derivații

Pentru obținerea 1-feniletanolului optic activ s-a recurs la reducerea acetofenonei cu diboran în prezența *S-Z*-oxaborolidinei<sup>2</sup> iar pentru alcoolii optic activi 2b și 2c a fost efectuată reducerea enantioselectivă a cetonelor corespunzătoare în prezența reactivului (-)-diizopinocampfenilboranului<sup>3</sup>.

Într-o variantă alternativă, alcoolii au fost obținuți cu purități optice de 85-90% prin hidroliza enzimatică (PLE) a acetaților racemici corespunzători după o metodă descrisă în literatură<sup>4</sup>

*Compușii cu structură de 1-feniletilamina* au fost obținuți în variantă racemică din cetonele corespunzătoare la tratare cu formiat de amoniu (reacție Leukart) sau prin reducerea cu  $\text{LiAlH}_4$ <sup>5</sup> a oximei provenite de la cetonă<sup>6</sup>. Pentru obținerea compușilor optic activi din această serie s-a apelat atât la metoda scindării amestecului racemic utilizând ca auxiliar chiral sulfat acid de (-)- mentil<sup>7</sup> sau prin reducerea oximei cu *S-Z*-oxaborolidină<sup>2</sup>.

**1.2. Caracterizarea structurală prin metode fizice moderne a liganzilor obținuți**

Toți compușii sintetizați au fost riguros caracterizați prin următoarele metode fizice: *Spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN; Spectroscopie <sup>13</sup>C-RMN; Spectroscopie FT-IR; Analiza GC-MS*

**1.3. Caracterizarea stereochemică a liganzilor obținuți**

Compușii optic activi obținuți au fost caracterizați prin determinarea excesului enantiomeric prin următoarele metode:

*Determinarea rotației specifice  $[\alpha]_D^{20}$ ; Determinarea e.e prin gaz-cromatografie enantioselectivă;  
Determinarea e.e prin cromatografie HPLC; Determinarea e.e prin spectrometrie <sup>1</sup>H-RMN*

**2.1.Sinteza complecșilor TMA prin complexare directă sau prin reacții de condensare stereoselectivă**

*Sinteza compușilor TMA optic activi prin complexare directă* a fost realizată prin încălzirea la reflux (diglim, 150 °C) a liganzului optic activ cu cromhexacarbonil (sau molibden hexacarbonil)<sup>8</sup>.

*Sinteza complexilor TMA prin condensare stereoselectivă* urmează procedura elaborată în laboratorul nostru constând în condensarea catalizată de acizi a complexilor de acetați benzilici cu arene reactive.<sup>9</sup> În cadrul prezentului obiectiv a fost utilizată pentru sinteza complexilor.

**2.2. Caracterizarea structurală a complexilor obținuți** este făcută prin metodele și cu echipamentele descrise în secțiunea 1.2 de mai sus.

**2.3. Caracterizarea stereochemică a complexilor optic activi** este făcută după metodologia descrisă în secțiunea 1.3. de mai sus.

## **BIBLIOGRAFIE**

1. S.Roșca, "Catalizatori enantioselectivi și nanostructurați proveniți din complecși carbonil-metal-aromatici" cerere de finanțare pentru proiecte de cercetare exploratorie, CNCSIS, **2007**.
- 2 E.J.Corey, R.E. Bakshi, S.Shibata, C-P. Chen, V.K.Singh, *J.Am.Chem.Soc.*, **1987**, *109*, 7925..
3. (a) H.C.Brown, J.Chandrasecharan, P.V.Ramachandran, *J.Am.Chem.Soc.*, **1988**, *110*, 1539; (b) P.V. Ramachandran, B.Gong, H.C.Brown, J.S.Francisco, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 2603.
4. E.J.Toone, J.B.Jones, *Tetrahedron Asymmetry*, **1991**, *2*, 207; **1991**, *2*, 1041.
5. D.D.Davey, W.C.Lumma Jr, *J.Org.Chem.*, **1989**, *54*, 3211.
6. A.S.Demir, O.Sesenoglu, *Helv.Chim.Acta*, **2003**, *86*, 91.
7. A.P.Terentiev, V.M.Potapov, *Zhur. Obschei.Khim.*, **1957**, *27*, 1092.
8. B.Nicholls, M.Whiting, *J.Chem.Soc.*, **1959**, 551.
9. S.Roșca, R.Stan, S.I.Roșca, *Rev.Roum.Chim.*, **2002**, *47*, 409.