

Reação de inserção O-H catalisada por cloreto de rutênio a partir de compostos α -diazocarbonilados e ácidos carboxílicos ou álcoois

Taíssa A. Costin (PG)*, Luiz G. Dutra (PG), Marcus M. Sá (PQ)

*taissacostin@yahoo.com.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-900

Palavras Chave: Reação de inserção, diazo compostos, cloreto de rutênio.

Introdução

Uma grande variedade de transformações utiliza compostos diazo carbonilados como intermediários versáteis em síntese orgânica, entre as quais se destacam as reações de substituição, ciclopropanação, cicloadição e inserção X-H (onde X = C, N, O).¹

Nas reações de inserção O-H empregando compostos α -diazocarbonilados são utilizados catalisadores metálicos, como sais de Rh(II), para a formação de espécies reativas (chamadas de metalo-carbenóides) a partir da eliminação de N₂. Recentemente, catalisadores de Ru(III) eficientes e seletivos para reações de inserção X-H também têm sido estudados.²

O presente trabalho visa o desenvolvimento de uma metodologia simples e seletiva para a reação de inserção O-H entre α -diazocarbonilados e alguns substratos funcionalizados, como derivados de ácidos carboxílicos e álcoois, utilizando cloreto de rutênio (RuCl₃.xH₂O; R\$ 199,00/grama)³ como catalisador de menor custo em substituição ao acetato de ródio (Rh₂(OAc)₄; R\$ 1.715,00/grama).³

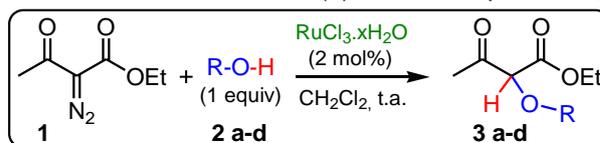
Resultados e Discussão

Para estabelecer as condições reacionais da reação de inserção O-H, escolheu-se o α -diazocetoacetato de etila (**1**) como modelo de reagente diazo carbonilado, o qual foi preparado a partir da reação de transferência de diazo catalisada por peneira molecular 4A em THF, de acordo com a metodologia desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa.^{4,5}

Inicialmente, testou-se a reação de **1** com ácido crotônico (**2a**) e RuCl₃.xH₂O como catalisador em CH₂Cl₂ à t.a. A reação foi acompanhada por CCD e após ser evidenciado o consumo do material de partida diluiu-se a mistura com CH₂Cl₂ e a fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaHCO₃ e brine. A análise do espectro de RMN ¹H do produto bruto de inserção O-H confirmou que o diéster esperado **3a** foi obtido com alto grau de pureza (Tabela 1).

De forma a estudar o escopo desta condição reacional, o procedimento foi estendido para outros substratos funcionalizados, incluindo um ácido carboxílico β,γ -insaturado (**2b**) e um β -halogenado (**2c**), além do álcool alílico (**2d**).

Tabela 1. Reação de inserção O-H a partir de α -diazocetoacetato de etila (**1**) catalisado por RuCl₃.



#	R-O-H	Tempo (h)	Conversão (%) ⁱ
a		92	> 95 (55) ⁱⁱ
b		90	30
c		93	25
d		95	40

ⁱ Conversão (%) foi determinada por RMN ¹H.

ⁱⁱ Rendimento obtido (> 95% de pureza).

Para os produtos de reação de inserção O-H correspondentes (**3b-d**), será necessária uma prévia purificação por coluna cromatográfica para o isolamento dos produtos. As condições reacionais visando a redução do tempo e a otimização dos rendimentos ainda estão sendo estudadas, já que foi observado que o *work-up* aquoso tem levado à perda de massa e a consequente redução nos rendimentos.

Conclusões

A reação de inserção O-H a partir do α -diazocetoacetato de etila (**1**) utilizando RuCl₃.xH₂O como catalisador demonstrou ser simples, fácil e seletiva, sendo conduzida sob condições brandas. Entretanto, o tratamento reacional necessita de modificações para que proporcione melhores rendimentos. Por fim, o intuito é continuar avaliando o desempenho de outros derivados funcionalizados.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ, DQ/UFSC, INCT-Catálise

¹ Wee, A. G. H. *Curr. Org. Synth.* **2006**, *3*, 499.

² Austeri, M.; Rix, D.; Zeghida, W.; Lacour, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1394.

³ Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>. Acesso em 29/01/2014.

⁴ Dutra, L. G.; Saibert, C.; Sá, M. M. *4th International IUPAC Conference on Green Chemistry 2012*, Foz do Iguaçu/PR, p. 221.

⁵ Dutra, L. G.; Saibert, C.; Vicentini, D. S.; Sá, M. M., manuscrito aceito para publicação.