

Estudo da arilação enantio- e regioseletiva de dióis olefínicos via reação de Heck-Matsuda

Carlise Frota¹ (PG) e Carlos R. D. Correia^{1*} (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, R. Josué de Castro s/n. Campinas, São Paulo, Brasil.

*e-mail: roque@iqm.unicamp.br

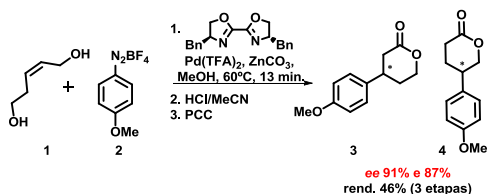
Palavras Chave: Heck-Matsuda, catálise enantiosseletiva; regioseletividade

Introdução

A reação de Heck-Matsuda é uma ferramenta muito útil para formação de ligações carbono-carbono e sua recente versão enantiosseletiva intermolecular tem desempenhado um papel importante no acesso eficiente a moléculas enantiomericamente enriquecidas.^{1,2} Neste contexto, este trabalho visa demonstrar a viabilidade deste método para síntese enantio- e regioseletiva de δ -lactona ariladas.

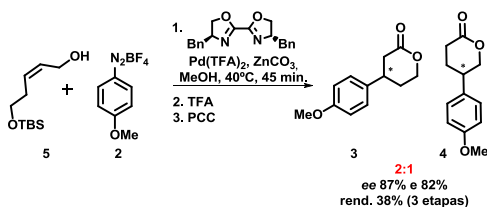
Resultados e Discussão

Inicialmente foi avaliada a regioseletividade na arilação da olefina **1**. Resultados iniciais indicaram formação dos produtos **3** e **4** na proporção de 1:1 (**Esquema 1**).



Esquema 1. Reação de Heck-Matsuda enantiosseletiva (HME) a partir do diol **1**.

Visando aumentar a regioseletividade da reação, protegemos uma das hidroxilas com o grupo TBS, obtendo as lactonas **3** e **4** na proporção de 2:1, em rendimento de 38% para três etapas. (**Esquema 2**).



Esquema 2. Reação de HME do diol protegido.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos com o uso de diferentes ligantes, mantendo-se fixas as condições utilizadas no Esquema 2 (**Tabela 1**).

Tabela 1. Avaliação de ligantes na reação de Heck.

Exp.	Ligante	r.d ^a (3:4)	e.e (3 e 4) (%)	Rendimento ^b (3 etapas) (%)
1		2:1	78 e 72	20
2		3:1	32 e 30	30
3		3:1	92 e 89	45
4		3:1	88 e 83	42

a) razão diastereoisomérica determinada por RMN de ¹H b) rendimento isolado da mistura de lactonas.

O melhor resultado é apresentado na entrada 3, com rendimento de 45% para as três etapas, regioseletividade de 3:1 e ótimos excessos enantioméricos. Neste estágio do trabalho estamos nos esforçando para um melhor entendimento da regioseleção desta reação variando, por exemplo, a hidroxila protegida assim como o aumento da cadeia.

Conclusões

A regioseletividade da reação de Heck-Matsuda mostrou-se sensível a reações de proteção das hidroxilas no diol **1** e no tipo de ligante empregado, resultando nas δ -lactona ariladas com bons rendimentos globais e ótimos excessos enantioméricos.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e Capes.

¹ Werner, E. W.; Mei, T.-S.; Burckle, A. J.; Sigman, M. S. *Science* **2012**, *338*, 1455–1458.

² Oliveira, C. C.; Angnes, R. A.; Correia, C. R. D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4373–4375.