

Reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura de sais de potássio de ariltrifluoroboratos com 5-iodo-1,3-dioxin-4-ona em meio aquoso

Adriano S. Vieira (PG)^a, Mônica F. Z. J. Amaral (PG)^a, Alexandre S. Guarezemini (PG)^c e Hélio A. Stefani (PQ)^{*,a,b}

^aFaculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP - Brasil.

^bDepartamento de Biofísica, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, SP - Brasil.

^cInstituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP - Brasil

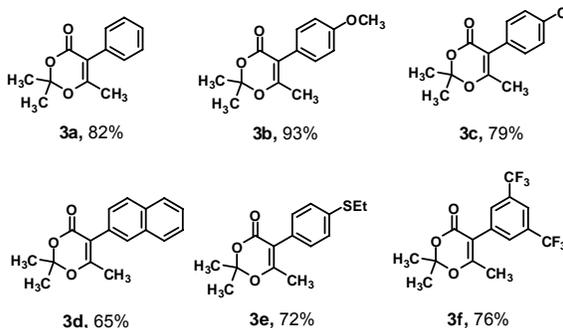
*autor principal. E-mail: hstefani@usp.br

Palavras Chave: Suzuki-Miyaura, organotrifluoroboratos de potássio, 1,3-dioxin-4-ona.

Introdução

A reação de acoplamento cruzado entre haletos orgânicos ou pseudo-haletos com organoboranas, catalisada por paládio, sob condições básicas, é conhecida por Suzuki-Miyaura e é um método altamente versátil para a formação de ligações carbono-carbono e que tolera a presença de vários grupos funcionais.¹ Os compostos organo boro têm várias vantagens em relação aos outros organometálicos, incluindo acessibilidade e facilidade de extração do produto, toxicidade mínima e outros fatores ambientais.² Esforços para melhorar as reações de Suzuki-Miyaura voltados ao desenvolvimento de novos sistemas metal/ligante que poderiam facilitar a reação de acoplamento apontam os sais de potássio de organotrifluoroboratos como reagentes promissores.³

Nesta metodologia o *n*-Bu₄NOH atua simultaneamente como base e como catalisador de transferência de fase. Todos os produtos foram isolados e caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas. Os produtos das reações de acoplamento foram obtidos em bons rendimentos, entre (65 e 93%).



Resultados e Discussão

Em continuação de nossos estudos da utilização de sais de potássio de organotrifluoroboratos e haletos orgânicos em reações de acoplamento cruzado do tipo Suzuki-Miyaura, desenvolvemos uma eficiente metodologia para preparar 5-aryl-1,3-dioxin-4-onas as quais são precursores diretos de compostos α -aryl-1,3-dicarbonílicos. Nos estudos da otimização reacional várias condições foram testadas variando-se o solvente, base e o catalisador de paládio. O sistema catalítico mais eficiente encontrado foi empregando *n*-Bu₄NOH (50%) (3.0 eq) como base, em meio aquoso, Pd₂(dba)₃ (5 mol%) como catalisador e PhBF₃K (1,2 eq). A melhor condição foi aquecimento a 80 °C durante 2 horas até consumo total do material de partida (Figura 1).

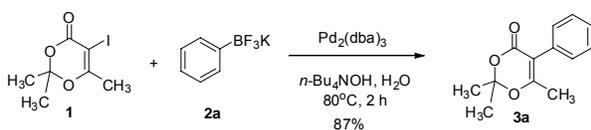


Figura 1. Reação de acoplamento em meio aquoso.

Figura 2. Produtos obtidos.

Conclusões

Explorou-se a reação de acoplamento do tipo Suzuki-Miyaura de sais de potássio de ariltrifluoroboratos com 5-iodo-1,3-dioxin-4-ona na presença de quantidades catalíticas de Pd₂(dba)₃ em condições suaves e meio aquoso, estabelecendo uma nova e eficiente rota para a síntese de precursores de compostos 1,3-dicarbonílicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ Metal-Catalyzed Cross-Coupling reactions; Diederich, F., Stang, P. J., Eds.; Wiley-VHC: Weinheim, Germani, 1998.

² Matteson, D. S. *Stereodirected Synthesis with Organoboranes*; Springer-Verlag: Berlin 1995.

³ (a) Stefani, H. A.; Cella, R.; Vieira, A. S. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3623.

(b) Darses, S.; Genêt, J. -P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 288.