

Palladium Catalyzed Oxyarylation of Olefins Using Silver Carbonate as Base. Probing its Mechanism by Electrospray Ionization Mass Spectrometry

Camilla D. Buarque,^{1*} (PG) Vagner D. Pinho,¹ (PG) Boniek Gontijo Vaz,² (PG) Marcos N. Eberlin^{2*} (PQ), Alcides J. M. da Silva,¹ (PQ) Paulo R. R. Costa¹ (PQ). lqb@nppn.ufrj.br

¹Laboratório de Química Bioorgânica (LQB), Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais, Centro de Ciência e Saúde, Bl H, Ilha da Cidade Universitária, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil, 21941-590.

²Laboratório ThoMSon de Espectrometria de Massas, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 13083-970, CP 6154 Brazil

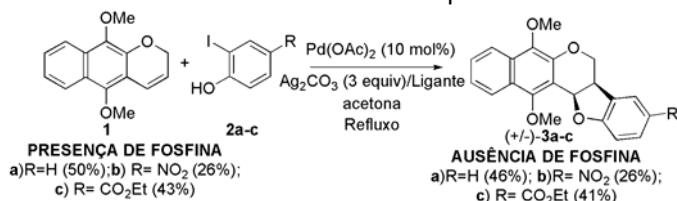
Palavras Chave: Oxa-Heck, orto-iodofenóis, pterocarpanos, paládio catalítico, espectrometria de massas

Introdução

O mecanismo de reação de Heck, uma das reações mais versáteis e industrialmente importante de acoplamento carbono-carbono catalisado por paládio vem sendo amplamente investigado¹, entretanto apenas poucos protocolos são descritos para a reação de oxiarilação (oxa-Heck). Esta aproximação vem sendo utilizada para preparar produtos naturais ou sintéticos tais quais pterocarpanos, coumestanos e seus derivados tais quais pterocarpanoquinonas bioativas, com atividade anticâncer.²

Resultados e Discussão

A reação entre a olefina **1** e orto-iodofenóis **2a-c** foram investigadas empregando 10 mol% de Pd(OAc)₂, Ag₂CO₃ (3 equiv) em acetona na presença e na ausência de fosfina sob refluxo e os rendimentos estão descritos no esquema 1.



Esquema 1. Oxiarilação da olefina **1** com orto-iodofenóis **2a-c**.

Objetivando ganhar informação mecanística ao interceptar os intermediários catiônicos na presença de íons prata, a reação entre **1** e orto-iodofenol **2a** foi monitorada via infusão direta ESI-MS e sua versão tandem (ESI-MS/MS) no modo íon positivo na ausência de fosfina e as espécies catiônicas de paládio **4** de *m/z* 480, **5** de *m/z* 439 e **6** de *m/z* 345 foram detectadas e posteriormente caracterizada por ESI-MS/MS (Figura 1). Os intermediários cíclicos são propostos com base na literatura e

podem justificar a formação de pterocarpanos com seletividade *cis*.

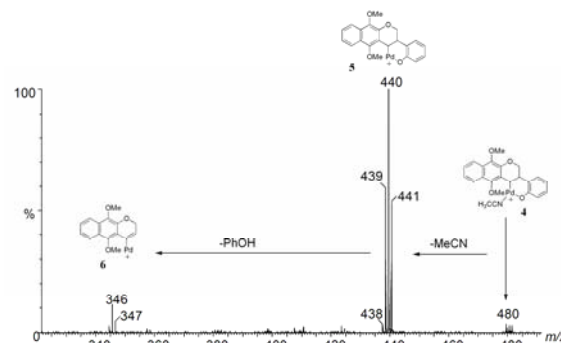


Figura 1: ESI(+)-MS/MS of **4** “fished” a partir da mistura reacional entre **1** e **2a** na presença de Pd(OAc)₂ and Ag₂CO₃ in acetone.

Conclusões

A reação de oxiarilação entre uma olefina rica em elétrons e orto-iodofenol foi acompanhada na presença de Ag₂CO₃ em acetona, sob refluxo. Estas condições favorecem o mecanismo catiônico e os principais intermediários de paládio foram interceptados e caracterizados por ESI-MS e ESI-MS/MS. Esta intervenção de intermediários catiônicos é demonstrada pela primeira vez em reações de oxiarilação.

Agradecimentos

A Central Analítica do NPPN-UFRJ, CAPES, CNPq and PRONEX

¹ Knowles, J. P.; Whiting, A. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2007**, 5, 31.

² da Silva, A. J. M.; Netto, C.D.; Pacienza-Lima, W.; Torres- Santos, E.C.; Rossi-Bergman, B.; Maurel, S.; Valentin, A.; Costa, P. R. R. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 176

³ Emrich, D.E. Larock, R.C. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3756.