

Reação de acoplamento Suzuki-Miyaura de sais organotrifluorboratos de potássio com 2-iodo-ciclohexenona

Jesus M. Pena (PG)^a 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.

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

Palavras Chave: Suzuki-Miyaura, organotrifluorboratos de potássio, 2-iodo-ciclohexenona.

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 este 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 algumas 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 visando o desenvolvimento de novos sistemas metal/ligante que poderiam facilitar a reação de acoplamento, apontam os sais de potássio de organotrifluorboratos como reagentes promissores.³

Resultados e Discussão

Em continuação de nossos estudos da utilização de sais de potássio de organotrifluorboratos e haletos orgânicos em reações de acoplamento cruzado do tipo Suzuki-Miyaura, desenvolvemos uma eficiente metodologia para preparar 2-aryl-ciclohexenonas as quais são intermediários sintéticos úteis para a síntese de diversos produtos naturais e sintéticos que possuem importância biológica. Durante os estudos de otimização da melhor condição reacional, diversas condições foram testadas variando-se o solvente, a base e o catalisador de paládio. O sistema reacional mais eficiente foi: K₂CO₃ como base, PdCl₂ como catalisador, PhBF₃K em dioxano/água como solvente e aquecimento a 80 °C durante 5 horas até o consumo total do material de partida (Figura 1).

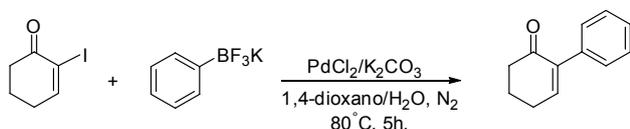


Figura 1. Reação de síntese de α -arilenonas.

Nesta metodologia testamos também reações de acoplamento da 2-iodo-ciclohexenona com sais alquiltrifluorboratos (Figura 2).

Estas reações de acoplamento ocorrem eficientemente e os produtos foram obtidos em bons rendimentos. Todos os produtos foram isolados e caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas.

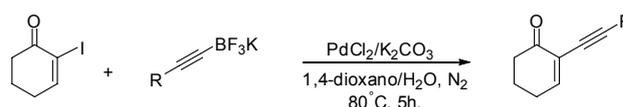


Figura 2. Acoplamento de 2-iodo-ciclohexenona com alquiltrifluorboratos.

Conclusões

Explorou-se a reação de acoplamento do tipo Suzuki-Miyaura de sais de potássio de ariltrifluorboratos com 2-iodo-ciclohexenona na presença de quantidades catalíticas de PdCl₂ em condições reacionais suaves, estabelecendo uma nova e eficiente rota para a síntese de σ -aryl e σ -alquil-*enonas*.

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.