

Aplicação dos Adutos de Morita-Baylis-Hillman em Reações Sequenciais com o Sistema Catalítico Paládio/Norborneno.

Bruno R. Vilachã Ferreira^{1*} (PG), Marta Catellani² (PQ), Fernando Coelho¹ (PQ)
*bferreira@iqm.unicamp.br

¹ Instituto de Química – UNICAMP – Depto. de Química Orgânica – C. Postal 6154 – 13084-971 – Campinas, SP.

² Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università degli Studi di Parma – Parma, Italia.

Palavras Chave: Reação Morita-Baylis-Hillman, Reação Mizoroki-Heck, Reação Suzuki, Paladaciclo, Norborneno. do norborneno/ácido fenil borônico e nenhuma mudança significativa foi observada.

Introdução

Nas últimas duas décadas, a reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH) sofreu modificações consideráveis no que se diz respeito à velocidade reacional e aplicações sintéticas.¹ Em geral, os métodos catalíticos usando a química do paládio são muito eficientes na formação de ligação C-C e suportam diferentes grupos funcionais. As reações de acoplamentos catalisadas por paládio estão sendo extensivamente aplicadas na reação de Morita-Baylis-Hillman. Neste trabalho apresentamos alguns exemplos de aplicação de adutos de MBH em reações sequenciais que combinam o paládio como catalisador inorgânico e norborneno, uma olefina tensionada, como catalisador orgânico para formar produtos altamente funcionalizados.

Resultados e Discussão

Nossa estratégia iniciou-se com a preparação dos adutos de MBH, de acordo com o método estabelecido em nosso grupo de pesquisa (tabela 1).²

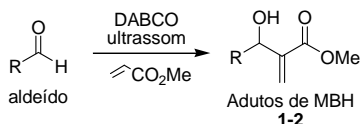
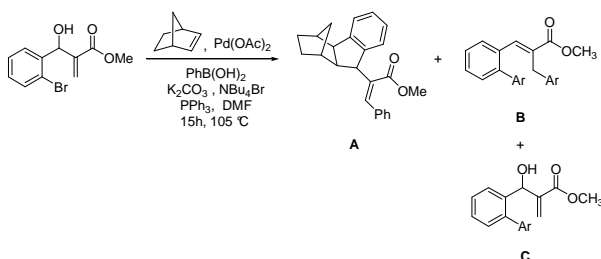


Tabela 1. Reação de MBH na presença de ultrassom.

Entrada	Adutos de MBH	(%)
1	1, R= 2-Br-Ph	92
2	2, R= 2-Br-4-OMe-Ph	74

Tendo os adutos em mãos, realizamos as reações sequenciais na presença de norborneno e ácido fenil borônico,³ conforme a tabela 2.



Esquema 1. Reação sequencial catalisada por paládio.

Com o intuito de aumentar os rendimentos dos produtos obtidos, variamos as proporções molares

Tabela 2. Reação de MBH na presença de norborneno.

Entrada	Rendimento (%)		
	Produto A	Produto B	Produto C
1	15	5	5
2	18	5	5

No entanto, realizamos as reações sem a presença do norborneno e os resultados estão apresentados abaixo:

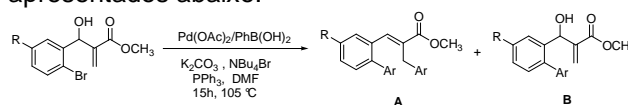


Tabela 3. Reação de MBH na presença de PhB(OH)₂.

Entrada	R	Rendimento (%)	
		Produto A	Produto B
1	H	41	3
2	OCH ₃	24	18

Conforme a tabela 3, a formação do produto de acoplamento Heck-Suzuki, seguido de β-hidróxi-eliminação (A), e o aduto de Suzuki (B) apresentaram também baixos rendimentos.

Conclusões

Em resumo, evidenciamos a formação de um composto policíclico e do produto de acoplamento Heck-Suzuki a partir do aduto de MBH com o sistema catalítico Pd(OAc)₂/norborneno, embora em baixo rendimento. De acordo com a experiência em nosso laboratório,⁴ estudos utilizando o sistema catalítico paladaciclos de Nájera/norborneno já estão sendo realizados a fim de otimizar essa reação sequencial.

Agradecimentos

CAPES e UNICAMP.

¹ Santos, L. S.; Pavam, C. H.; Almeida, W. P.; Coelho, F.; Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4330. ² Coelho, F.; Almeida, W. P.; Veronese, D.; Lopes, E. C. S.; Silveira, G. P. C.; Rossi, R. C.; Pavam, C. H. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 7437. ³ Catellani, M.; Motti, M.; Della Ca', N. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1512. ⁴ Ferreira, B. R.V.; Pirovani, R. V.; Souza-Filho, L. G.; Coelho, F. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7712.