

O Paladacilo Hidrossolúvel de Nájera Catalisa a Reação de Mizoroki-Heck com Adutos de Morita-Baylis-Hillman.

Bruno R. Vilachã Ferreira (PG), Fernando Coelho (PQ).

bferreira@iqm.unicamp.br

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

Palavras Chave: Reação Morita-Baylis-Hillman, Reação Mizoroki-Heck, Paladacilos.

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 A reação de Mizoroki-Heck é um método conveniente e simples para a preparação de derivados β -arilados de adutos de MBH. Os paladacilos derivados de oximas introduzidos por Nájera *et al.* são pré-catalisadores livres de fosfinas muito eficientes em variados processos de formação de ligação σ C-C.²

Resultados e Discussão

Nossa investigação iniciou-se com a preparação de uma série de adutos de MBH com diferentes substituintes, de acordo com o método estabelecido em nosso grupo de pesquisa (Tabela 1).

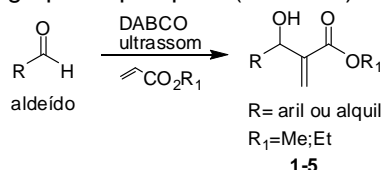
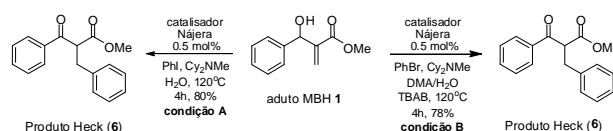


Tabela 1. Reação de MBH na presença de ultrassom

Entrada	Adutos de MBH	(%)
1	1, R = Ph ; R ₁ = Me	75
2	2, R = 4-NO ₂ -Ph ; R ₁ = Me	96
3	3, R = 4-isopropil-Ph; R ₁ = Et	79
4	4, R = 4-CF ₃ -Ph; R ₁ = Et	82
5	5, R = CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃ ; R ₁ = Me	79

Recentemente, desenvolvemos uma abordagem sintética que nos permitiu preparar α -benzil- β -ceto-ésteres, a partir de adutos de MBH, com excelentes rendimentos e alta seletividade na presença de solvente orgânico.³ Após a realização desse estudo investigamos também a potencialidade dos adutos de MBH em reações de Mizoroki-Heck utilizando o paladacilo de Nájera (2^a geração) em água (Tabela 2).

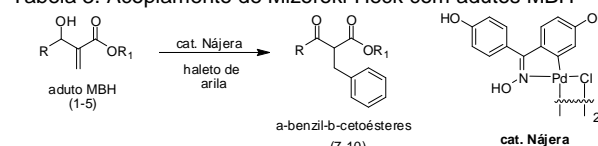
De acordo com a metodologia publicada³ avaliamos, primeiramente, a melhor concentração do catalisador e, em seguida, executamos uma reação de acoplamento modelo, conforme as condições apresentadas no Esquema 1.



Esquema 1. Preparação de α -benzil- β -ceto-ésteres em H₂O e solvente aquoso.

Utilizando a condição A, a reação ocorreu em 4h e com um rendimento de 80%. A condição alternativa (condição B) utilizada para a preparação de α -benzil- β -ceto-ésteres também foi realizada satisfatoriamente. Diante dessa análise, executamos mais alguns exemplos com os adutos de MBH aromáticos substituídos em reações de arilação em meio aquoso (Tabela 3).

Tabela 3. Acoplamento de Mizoroki-Heck com adutos MBH



Entrada	Aduto MBH	Cond. Reacional		Prod. (%)
		ArX	Cond	
1	2	4-iodoanilina	A	7, (81)
2	3	2,4-OMe-PhI	B	8, (95)
3	4	4-CN-PhI	A	9, (82)
4	5	1-iodotolueno	B	10, (70)

Conclusões

Em resumo, o paladacilo de Nájera solúvel em água é um catalisador eficiente para a reação de Heck utilizando adutos de Morita-Baylis-Hillman como substratos. Essa alternativa permite a realização dessa reação em um solvente barato e abundante. Esse é o primeiro relato do uso desse catalisador hidrossolúvel com adutos de Morita-Baylis-Hillman e essa metodologia pode ser considerada como ambientalmente correta para a realização desse tipo de acoplamento.

Agradecimentos

FAPESP 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 Alonso, D. A.; Nájera, C.; Pacheco, M. C. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 172. ³ Ferreira, B. R. V.; Pirovani, R. V.; Souza-Filho, L. G.; Coelho, F. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7712.