

Demonstrando a auto-catálise na reação de Morita-Baylis-Hillman: um aduto atuando como fonte de próton.

Thaís Regiani^{1,2*} (PG), Vanessa G. Santos² (PG), Kristerson R. L. Freire¹ (PG), Marla N. Godoi² (PQ), Marcos N. Eberlin² (PQ), Fernando Coelho² (PQ).

tharegiani@iqm.unicamp.br

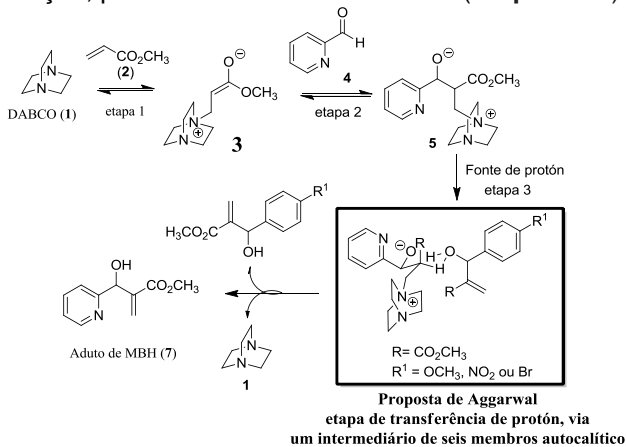
¹ Laboratório de Síntese de Produtos Naturais e Fármacos, UNICAMP, Caixa Postal 6154, Campinas, São Paulo, Brasil. Fax: 19 35213023; Tel: 19 35213085

² Laboratório ThomSon de Espectrometria de Massas, UNICAMP, Caixa Postal 6154, Campinas, São Paulo, Brasil. Fax: 19 35213023; Tel: 19 35213073

Palavras Chave: Estudo mecanístico; Reação de MBH; Electrospray.

Introdução

A reação de MBH destaca-se como uma importante metodologia para formação de ligação C-C e o interesse na sua utilização em versões assimétricas tem crescido na última década.¹ Esta reação apresenta um protocolo reacional simples, mas um mecanismo bastante complexo. Estudos cinéticos sugerem a influência de solventes próticos na etapa lenta da reação, e também o papel do aduto como fonte de próton em um processo autocatalítico.² Nesse trabalho demonstramos, com auxílio da espectrometria de massas, a participação de um aduto de MBH como fonte de prótons nesta reação, promovendo sua autocatálise. (Esquema 1).



Esquema 1. Ciclo catalítico da reação de MBH.

Resultados e Discussão

A reação de MBH entre piridina-2-carbaldeído (4, em excesso) e acrilato de metila (2) na presença de DABCO (1), em MeCN anidra foi utilizada como modelo para o nosso estudo. Um aduto de MBH bromado foi adicionado ao meio para funcionar como fonte de prótons. Alíquotas do meio reacional foram retiradas e analisadas utilizando uma fonte de ionização por *Electrospray* ESI(+)-MS.

O monitoramento da reação através da ESI(+)-MS após apenas 15 minutos (Figura 1) demonstrou a formação das espécies (9 de *m/z* 383 e 10 de *m/z* 469) oriundas da complexação do DABCO e do intermediário reacional aza-enolato com o aduto

bromado, respectivamente. Estão presentes também as espécies (8 de *m/z* 365) gerada pelo ataque nucleofílico do DABCO no sistema α,β -insaturado do aduto bromado e conseqüente perda de uma molécula neutra de água assistida por um aduto de MBH, por um mecanismo S_N2'; o próprio DABCO (1 de *m/z* 113) e o aldeído protonado (4 de *m/z* 290); além do intermediário (3) e do produto da reação (7 de *m/z* 194).

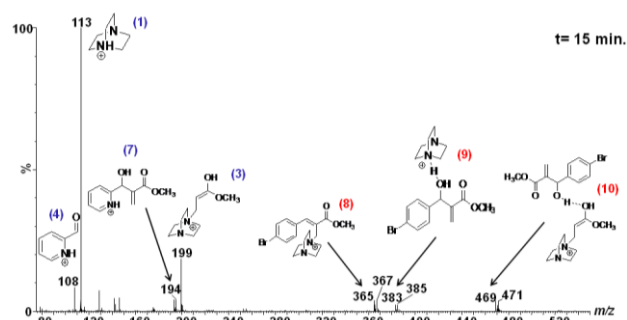


Figura 1. Espectro de ESI(+)-MS da reação de MBH com o aduto de *p*-bromo como fonte de próton.

Em um segundo experimento um aduto de MBH substituído com *p*-metoxi também foi utilizado como fonte de prótons, neste momento foi possível observar o intermediário 6 (Esquema 1), resultante da complexação do alcóxido 5 com o aduto adicionado. E para a caracterização de todos esses complexos foi feito o ESI(+)-MS/MS.

Conclusões

Através da técnica de ionização por *ESI*, foi possível obter as primeiras evidências estruturais para a teoria de que um aduto da reação de MBH, uma vez formado no meio reacional, pode atuar como fonte de prótons na autocatálise da reação de MBH.

Agradecimentos

UNICAMP, INSTITUTO DE QUÍMICA E A CAPES

¹Basavaiah, D.; Reddy, B. S.; Badsara, S. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5447. ²Aggarwal, V. K.; Fulford, S. Y.; Lloyd-Jones, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1706.