

Síntese de ésteres cinâmicos em água utilizando a reação de Heck-Matsuda.

Julia H. Bormio Nunes^{*1} (IC), Caio C. Oliveira¹ (PG), Fernanda G. Finelli¹ (PQ), Carlos R. D. Correia¹ (PQ), ^{*juliahbn@gmail.com}

¹ Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP – Instituto de Química – 13083-970– Campinas-SP, Brasil

Palavras Chave: cinamatos, Heck-Matsuda, paládio.

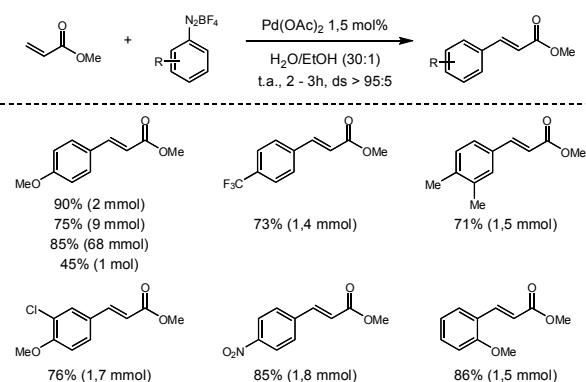
Introdução

A reação de Heck-Matsuda consiste na formação de uma ligação C-C catalisada por paládio, utilizando sais de arenodiazônio como agentes arilantes de olefinas¹. Apesar da comprovada eficiência desta reação, existe na literatura um mito de que esses sais são explosivos e não podem ser utilizados em meio aquoso. A experiência do nosso grupo comprova que os tetrafluorboratos de arenodiazônio são estáveis e podem ser utilizados em escala multigramas².

Nesse trabalho, apresentamos as sínteses de diferentes ésteres cinâmicos através da reação de Heck-Matsuda utilizando água como solvente. Além disso, os produtos obtidos foram aplicados em estudos modelo para a redução de sistemas α,β -insaturados diarilados empregando paládio e organosilanos.

Resultados e Discussão

As sínteses dos ésteres cinâmicos em água foram realizadas em escalas de 2 mmol a 1 mol, a partir de 1,2 equivalentes de acrilato de metila e diferentes sais de arenodiazônio (**Esquema 1**).



Esquema 1. Síntese dos ésteres cinâmicos

Essas reações são simples e limpas, sendo que os ésteres cinâmicos são obtidos em excelentes rendimentos e diastereosseletividades e não necessitam purificação por coluna cromatográfica. Os adutos de Heck acima foram submetidos a novas reações de Heck-Matsuda, utilizando $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 7,5 mol%, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (30:1) a 80 °C, 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

forneendo os produtos desejados com rendimentos de moderados a excelentes.

A redução quimio- e estereosseletiva de sistemas α,β -insaturados substituídos é uma excelente metodologia para a construção de centros terciários. Nosso grupo de pesquisas vem estudando o emprego de diferentes catalisadores de paládio e organosilanos como uma metodologia alternativa para reduzir sistemas α,β -insaturados diarilados, com a possibilidade de desenvolvimento de versões assimétricas. O 3,3-bis(4-metoxifenil)acrilato de metila, preparado em grande escala neste trabalho, foi escolhido como substrato modelo para essas investigações (**Esquema 2 e Tabela 1**).

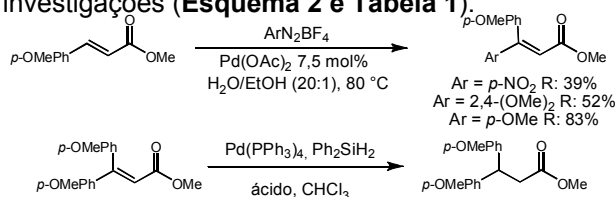


Tabela 1. Reduções do cinamato diarilado

Entrada	Ácido	Temp.	Tempo	Resultados
1 ^a	HOAc	0 °C	1h	NP, 95% MP
2 ^b	ZnCl ₂	t. a.	48h	49%, 25% MP
3 ^c	ZnCl ₂	t. a.	48h	30%, 33% MP
4 ^b	ZnCl ₂	t. a.	72h	32%, 46% MP
5 ^b	ZnCl ₂	refluxo	48h	33%
6 ^b	Zn(OTf) ₂	t. a.	48h	MP

a $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 5 mol%, Et_3SiH , formação de Pd black, b As reações foram realizadas utilizando 0,75 equiv de ZnCl_2 , 1,7 equiv de organosilano e 2 mol% de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, c 1,5 equiv de ZnCl_2

Conclusões

A metodologia desenvolvida para a preparação dos ésteres cinâmicos é bastante eficiente e ambientalmente amigável, podendo ser realizada inclusive com 1 mol do sal de diazônio. A reação de arilação e a redução destes cinamatos, ambas catalisadas por paládio, ainda encontram-se sob investigação visando aumentar o escopo e otimizar as condições reacionais.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, UNICAMP e LASSO.

¹ Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009.

² Taylor, J. G.; Moro, A. V.; Correia, C. R. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 1403.