

Reação de acoplamento seletiva entre 2,6-diiodoanisóis e alcinos terminais catalisada por Pd(PPh₃)₂Cl₂ e CuI.

Allan F. C. Rossini¹ (IC), Carlise Frota¹ (PG) e Cristiano Raminelli^{2,*} (PQ)¹Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS²Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP

*raminelli@unifesp.br

Palavras Chave: acoplamento, paládio, seletividade

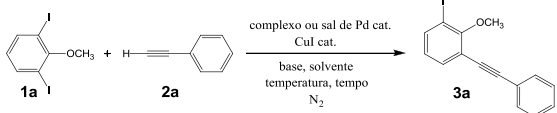
Introdução

A reação de acoplamento cruzado entre haletos de arila e acetilenos terminais catalisada por complexos de paládio e sais de cobre (I) consiste em uma eficiente ferramenta sintética para formação de ligações C-C resultando em compostos acetilênicos dissustituídos.¹ Em conformidade, neste resumo apresentamos nossos resultados preliminares envolvendo a reação de acoplamento seletiva entre 2,6-diiodoanisóis e alcinos terminais, catalisada por Pd(PPh₃)₂Cl₂ e CuI, na formação de 2-iodo-6-alquinilanisóis.

Resultados e Discussão

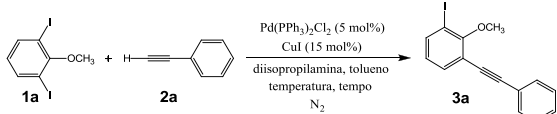
Inicialmente utilizamos 1,3-diiodo-2-metoxibenzeno (**1a**) na reação de acoplamento com fenilacetileno (**2a**), empregando complexo ou sal de paládio e CuI como catalisadores variando as condições reacionais, na tentativa de obter seletivamente o produto de monoacoplamento **3a** (Tabela 1).

Tabela 1. Síntese do composto **3a**.

								
exp.	complexo ou sal de Pd (mol%)	CuI (mol%)	2a (equiv)	base (equiv)	solv.	temp. (°C)	tempo (h)	rend. isolado (%)
1	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (10)	10	1,5	NEt ₃ (2)	MeCN	50	24	41
2	Pd(OAc) ₂ (5)	5	1,5	NEt ₃ (2)	MeCN	50	24	43
3	Pd(PPh ₃) ₄ (10)	10	1,5	NEt ₃ (2)	THF	60	24	37
4	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (5)	15	2	(1)	tolueno	t.a.	12	68

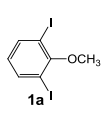
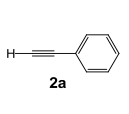
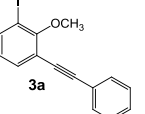
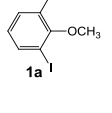
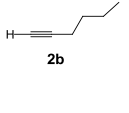
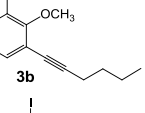
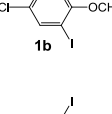
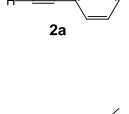
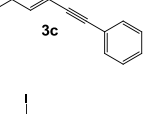
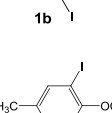
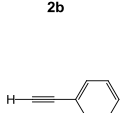
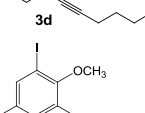
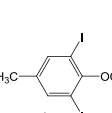
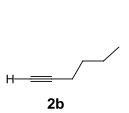
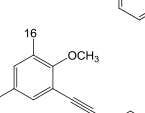
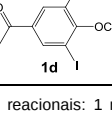
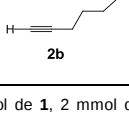
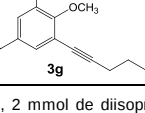
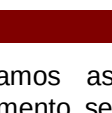
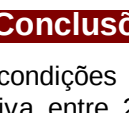
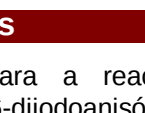
Visando o aumento do rendimento para a reação de formação do produto de monoacoplamento **3a** (Tabela 1, exp. 4), trabalho subsequente focou a otimização das condições reacionais para a transformação (Tabela 2).

Tabela 2. Otimização das condições para a síntese do composto **3a**.

					
exp.	2a (equiv)	diisopropilamina (equiv)	temp. (°C)	tempo (h)	rend. isolado (%)
1	1	1	t.a.	12	42
2	1,5	1	t.a.	12	57
3	2	1	t.a.	12	68
4	2	2	t.a.	12	82
5	2	2	50	12	71
6	2	2	t.a.	24	81

Fazendo uso das condições reacionais otimizadas para a reação de acoplamento cruzado seletiva entre 2,6-diiodoanisóis (**1**) e alcinos terminais (**2**), Tabela 2, exp. 4, sintetizamos alguns 2-iodo-6-alquinilanisóis (**3**) (Tabela 3).

Tabela 3. Síntese de 2-iodo-6-alquinilanisóis (**3**).^a

exp.	2,6-diiodoanisól (1)	alcino terminal (2)	produto de monoacoplamento (3)	rend. isolado (%)
1				82
2				89
3				95
4				93
5				70
6				68
7				85

^aCondições reacionais: 1 mmol de **1**, 2 mmol de **2**, 2 mmol de diisopropilamina, 5 mol% de Pd(PPh₃)₂Cl₂ e 15 mol% de CuI foram agitados a temperatura ambiente sob atmosfera de nitrogênio por 12 h.

Conclusões

Otimizamos as condições para a reação de acoplamento seletiva entre 2,6-diiodoanisóis (**1**) e alcinos terminais (**2**), catalisada por paládio e cobre, que resultou na formação de 2-iodo-6-(alquinil)anisóis (**3**) em bons rendimentos.

Agradecimentos

Ao CNPq e a FUNDECT pelo suporte financeiro.

¹ Sonogashira, K. Em *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Negishi, E. (Ed.), Wiley: Nova York, 2002, v. 2.