

Primeiros exemplos da reação de Heck-Matsuda enantiosseletiva.

Caio C. Oliveira (PG)^{1*}, Ailton G. Salles Jr. (PQ)¹, Carlos Roque Duarte Correia (PQ)¹

*caio.oliveira@iqm.unicamp.br

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

Palavras Chave: Heck-Matsuda, catálise enantiosseletiva, paládio.

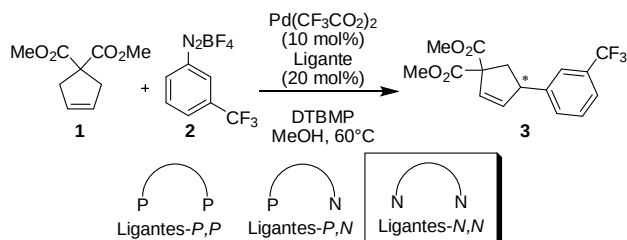
Introdução

A reação de Heck é uma das ferramentas mais utilizadas em síntese orgânica para a formação de ligações C-C, sendo os iodetos e brometos de arila os agentes arilantes mais comuns. Uma variante desta reação, conhecida como Heck-Matsuda, utiliza sais de arenodiazônio como substratos e tem como principal vantagem a capacidade de realizar a arilação de olefinas com natureza eletrônica variadas, de forma excepcional, prática, econômica, em curtos tempos reacionais e com excelente controle régio- e estereoquímico.^{1,2}

Apesar do crescente número de publicações envolvendo esses sais, não existe até o momento na literatura nenhum relato da sua aplicação em reações enantiosseletivas. Uma das justificativas para este fato está relacionada com a incompatibilidade dos sais de diazônio com os ligantes comumente relatados na literatura, as fosfinas. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia enantiosseletiva eficiente para a reação de Heck-Matsuda.

Resultados e Discussão

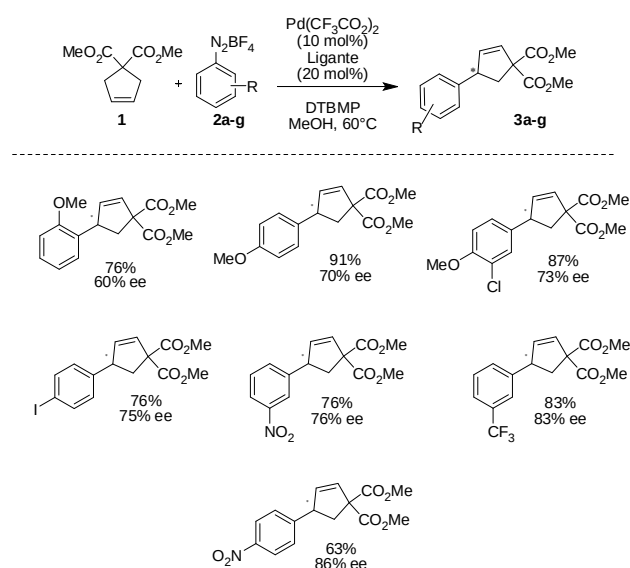
A reação escolhida como modelo foi a arilação da olefina **1** com o sal de arenodiazônio **2**. Após um extenso “screening” de catalisadores, ligantes e bases, a melhor condição reacional encontrada utilizou Pd(CF₃CO₂)₂ (10 mol%), um ligante-*N,N*, 2,6-di-*tert*-butil-4-metil-piridina como base, em metanol a 60°C (**Esquema 1**).



Esquema 1. Reação de Heck-Matsuda enantiosseletiva.

O escopo da reação foi expandido com sucesso para outros sais de arenodiazônio tendo os rendimentos e excessos enantioméricos 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

apresentado valores de moderados a bons em todos os casos. Além disto, os tempos reacionais foram inferiores a 1 hora. Cabe destacar que em nenhum dos exemplos realizados foi observada a migração da dupla ligação o que é frequente quando olefinas não ativadas são utilizadas (**Esquema 2**).



Esquema 2. Exemplos selecionados.

Conclusões

Nesse trabalho foi desenvolvida a primeira metodologia enantiosseletiva para a arilação de olefinas utilizando sais de arenodiazônio. No momento estão sendo realizados experimentos para determinação da estereoquímica absoluta do centro formado e expansão da metodologia para novas olefinas.

Agradecimentos

À Fapesp, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ Taylor, J. G.; Moro, A. V.; Correia, R. C. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1403.

² Felpin, F.-X.; Nassar-Hardy, L.; Le Callonnec, F.; Fouquet, E. *Tetrahedron*, **2011**, 67, 2815.