

Avaliação de um novo catalisador de HAT para arilação fotocatalisada de aldeídos

Bruno M. da S. Santos (PG)¹, Fernanda G. Finelli (PQ)*¹

¹Instituto de Pesquisas de Produtos Naturais (IPPN – UFRJ). Av. Carlos Chagas Filho, 373 (CCS) Bloco H Sala H022.

*fergadini@gmail.com

Palavras Chave: HAT, Aldeído, Arilação, Fotocatálise

Introdução

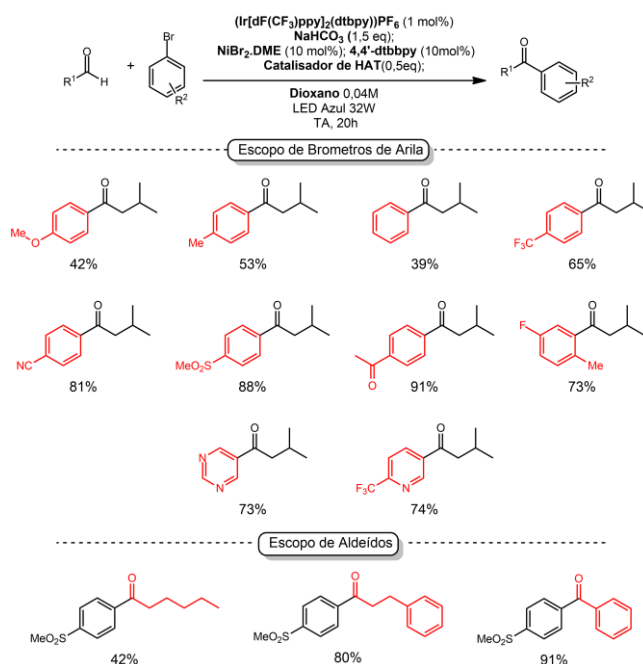
Arilcetonas são estruturas sinteticamente importantes, sendo encontradas em diversos produtos naturais e de interesse farmacêutico. Sua síntese, tradicionalmente, envolve condições reacionais drásticas ou altamente dispendiosas.¹

Recentemente, com o advento da fotocatalise, os grupos de Liu e Macmillan publicaram a síntese extremamente branda dessas estruturas através de aldeídos e brometos de arila, utilizando-se de uma estratégia fotocatalítica para ativação da ligação C-H de aldeídos^{1,2}. Os trabalhos utilizaram um sistema catalítico triplo, envolvendo quinuclidina, ativada *in situ* por um fotocatalisador de irídio, como catalisador de HAT (do inglês, *Hydrogen Atom Transfer*), gerando radicais acila a partir de aldeídos. Esses radicais foram então inseridos em um ciclo de Níquel para acoplamento com brometos de arila. Essa estratégia permitiu a síntese de arilcetonas a partir de diversos aldeídos alifáticos e aromáticos com diversos brometos de arila, apresentando rendimentos de moderados a excelentes.

Contudo, a quinuclidina, apesar de ser usada em pouca quantidade, ainda é uma substância bastante cara, custando mais de mil reais por grama³ e tendo fornecimento limitado. Esses aspectos dificultam o uso desta estratégia em larga escala. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi a avaliação de outro catalisador de HAT, mais econômico e disponível, capaz de promover a mesma reação de forma eficiente.

Resultados e Discussão

Toda a otimização das condições reacionais foi feita utilizando-se como reação modelo aquela entre o isovaleraldeído e 4-bromobenzonitrila. O sistema otimizado é apresentado no esquema 1.[†] Após as etapas de otimização, foi realizado um escopo para verificar a generalidade e compatibilidade do método a diversas estruturas. Os resultados encontrados podem ser observados no esquema 1, demonstrando que o catalisador de HAT é capaz de promover a reação com rendimentos de moderados a excelentes, ativando a ligação C-H de diversos aldeídos para arilação com diversos brometos de arila.



Esquema 1: Escopo de aldeídos e brometos de arila. No esquema são mostrados os rendimentos isolados obtidos para cada caso. Na reação com benzaldeído foram utilizados 10eq do mesmo.

Conclusões

Este trabalho propôs a utilização de um novo catalisador de HAT, capaz de promover a ativação da ligação C-H de aldeídos para síntese de arilcetonas por acoplamento com brometos de arila, catalisado por níquel. O escopo de aldeídos ainda será enriquecido para publicação, bem como um estudo teórico está sendo efetuado em colaboração com o professor Thiago Cardozo (IQ/UFRJ) para a melhor compreensão dos aspectos cinéticos e termodinâmicos envolvidos na reação com este novo catalisador.

Agradecimentos

À FAPERJ, pelo apoio financeiro.

[†]A estrutura do catalisador de HAT permanecerá em sigilo até publicação.

- (1) Zhang, X.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11353.
- (2) Vu, M. D.; Das, M.; Liu, X. W. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 15899.
- (3) Conforme site da Merck, acesso em 29/10/2019.