

Tópicos de Química Organometálica

Lucca Blois Guimarães

blois@iq.usp.br

Erico Machado

emsouza@usp.br

IQ-USP

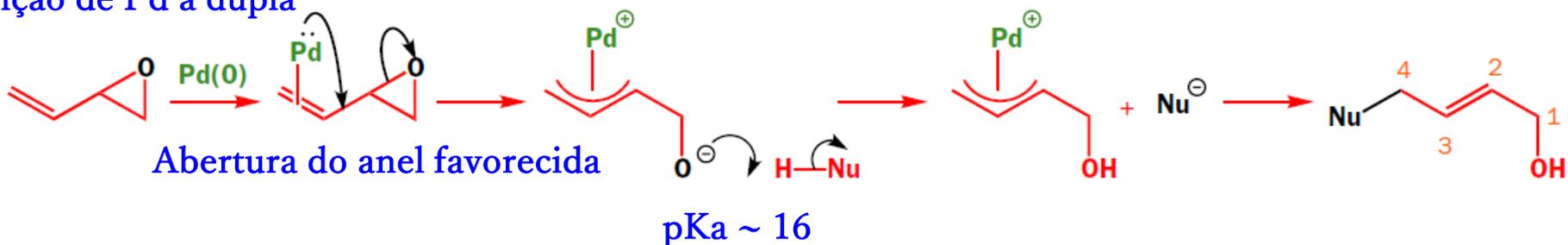
08/11/2019

Tópicos de Química Organometálica

- Alquilação vinílica catalisada por Pd⁰
 - Ativação de epóxidos de vinila
 - Reação dos Carbonatos de Vinila
 - Aplicação em síntese
 - Ciclização intermolecular
- Catálise de Cicloadições com Pd⁰
- Formação de ligações com heteroátomos

Ativação de epóxidos de vinila com Pd⁰

Adição de Pd à dupla

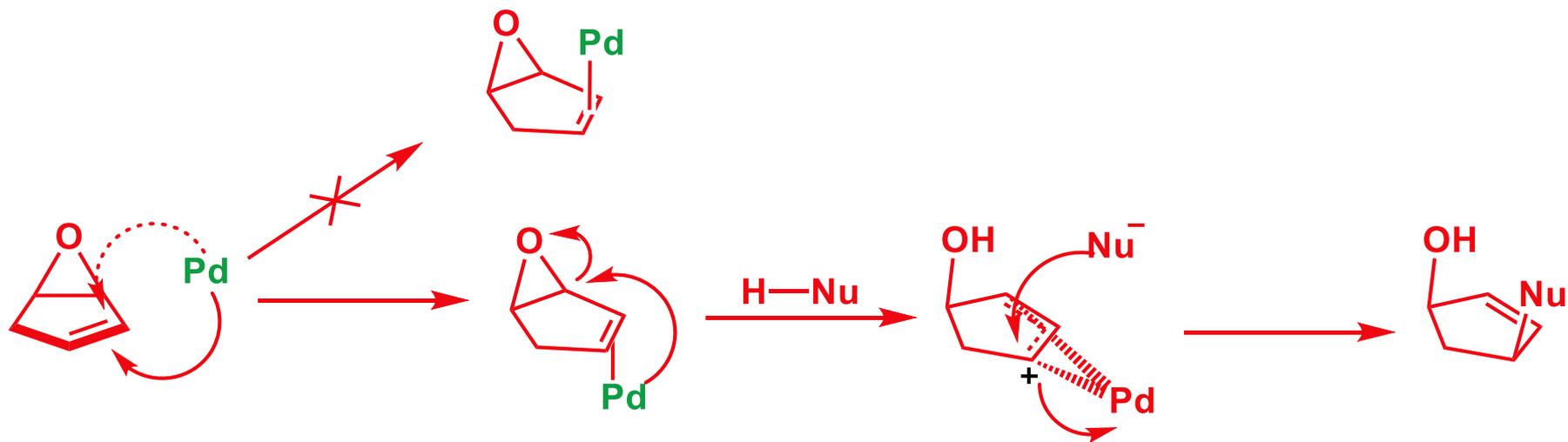
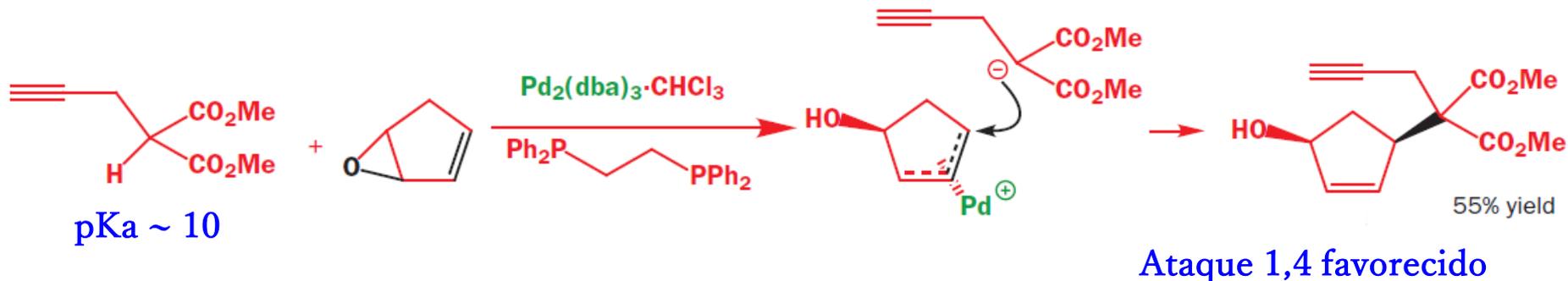


Produto 1,4 favorecido devido à interações estéricas

Não é necessário adicionar base!! – Condições neutras

Estereoquímica da alquilação de epóxidos

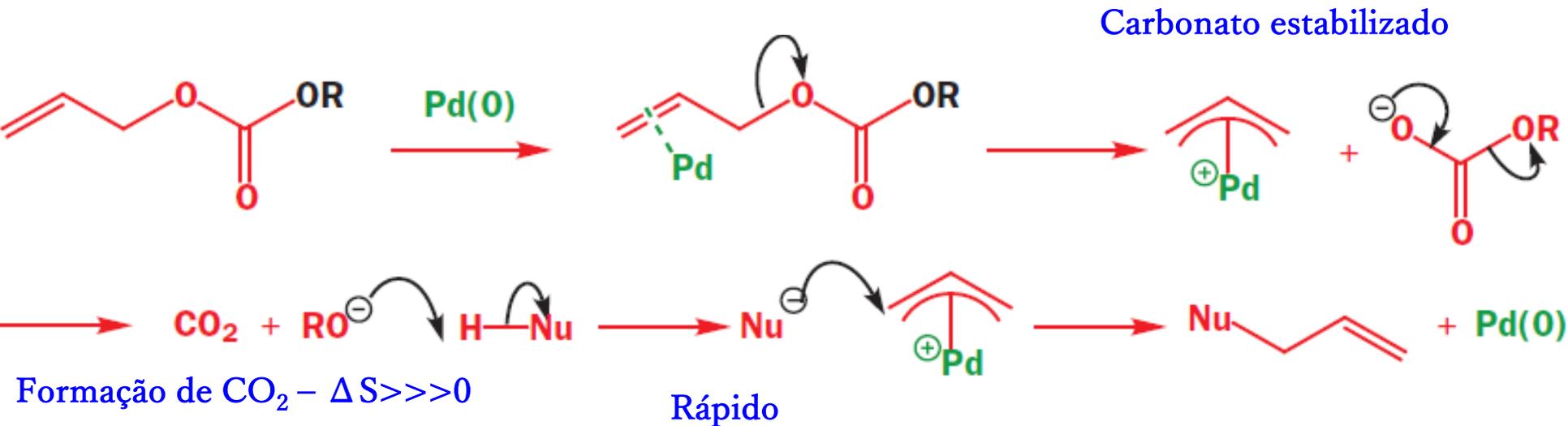
Reação estereosseletiva– adição do Pd preferencial no lado oposto ao epóxido



Ataque seletivo anti

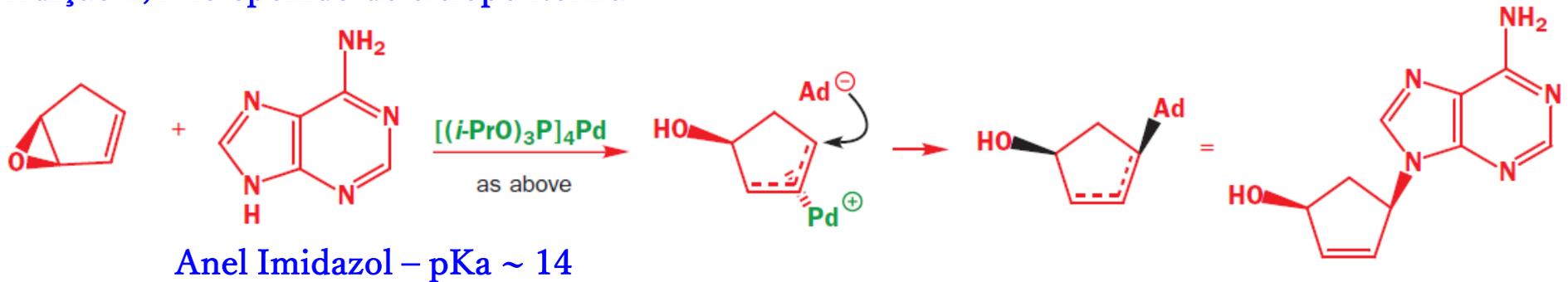
Estereosseletiva cis

Carbonatos de Vinila também podem reagir

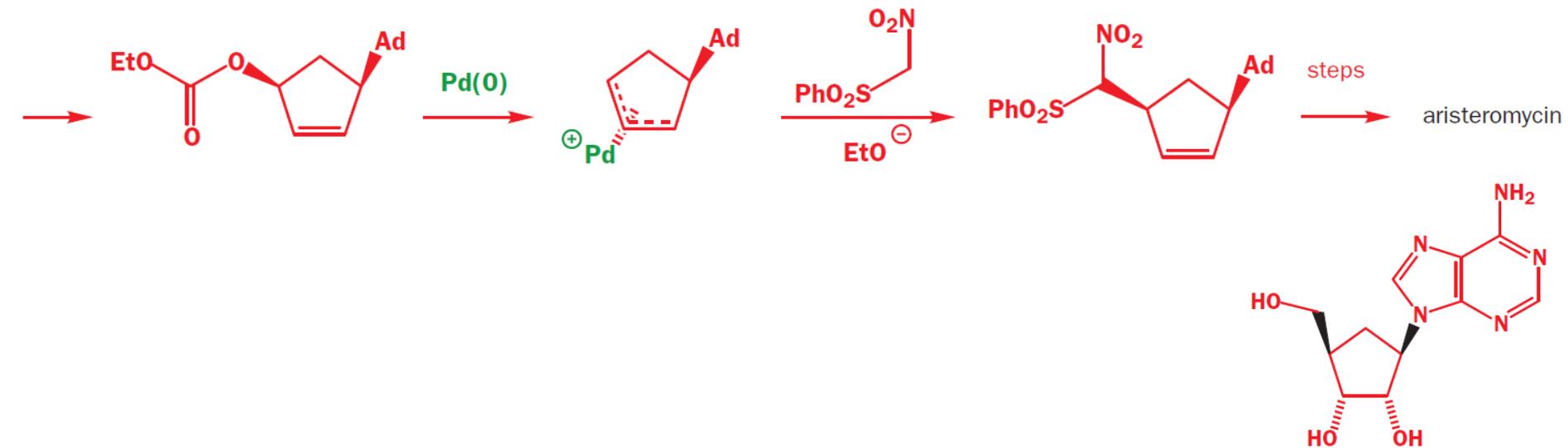


Aplicação – Síntese assimétrica da Aristeromicina

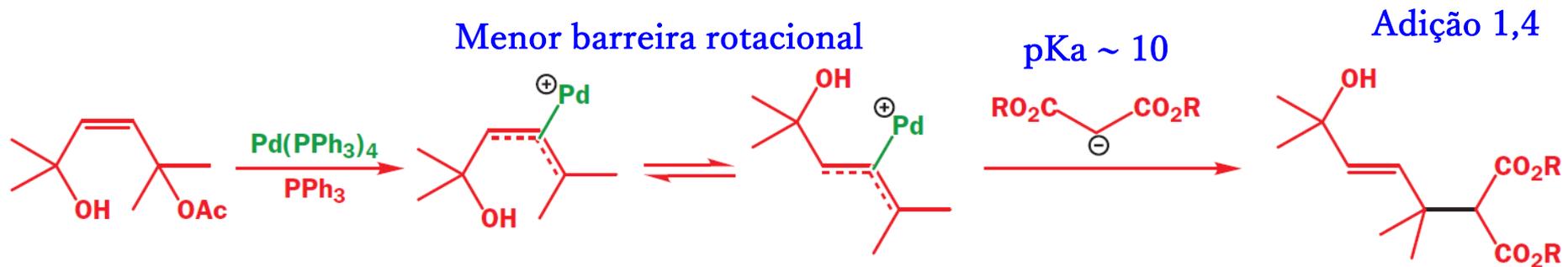
Adição 1,4 no epóxido de ciclopentenila



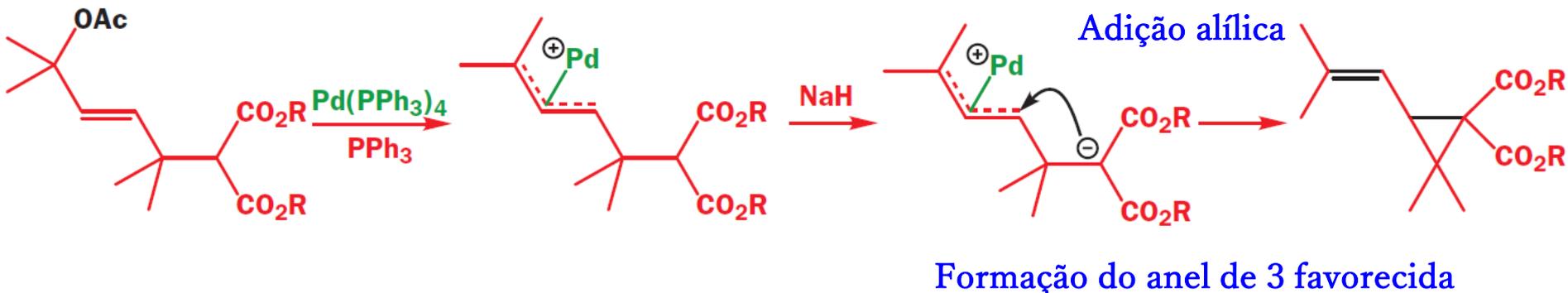
Ativação do álcool por conversão em carbonato



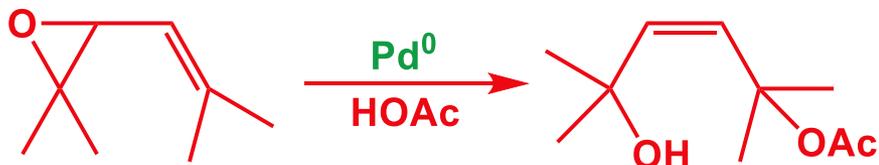
Ciclização Intramolecular catalisada por Pd⁰



Regiosseletividade governada por impedimento estérico

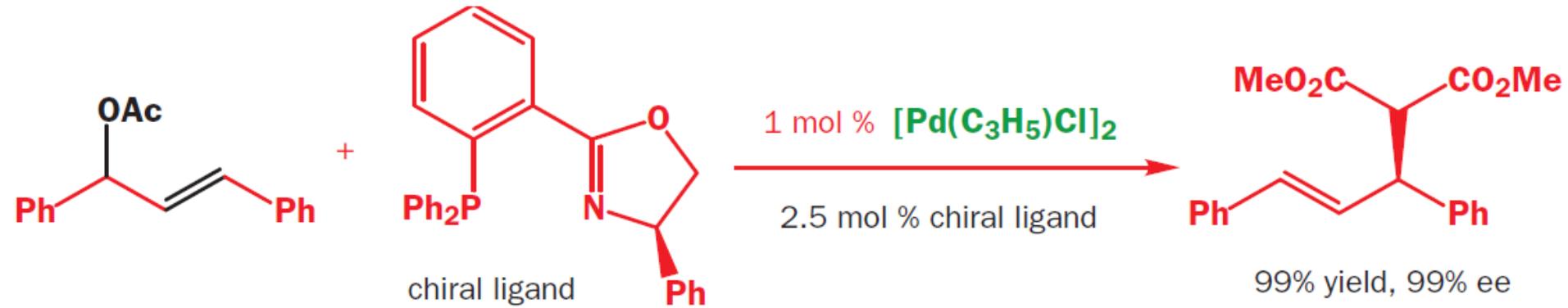


O precursor também pode ser preparado por alquilação alílica !!

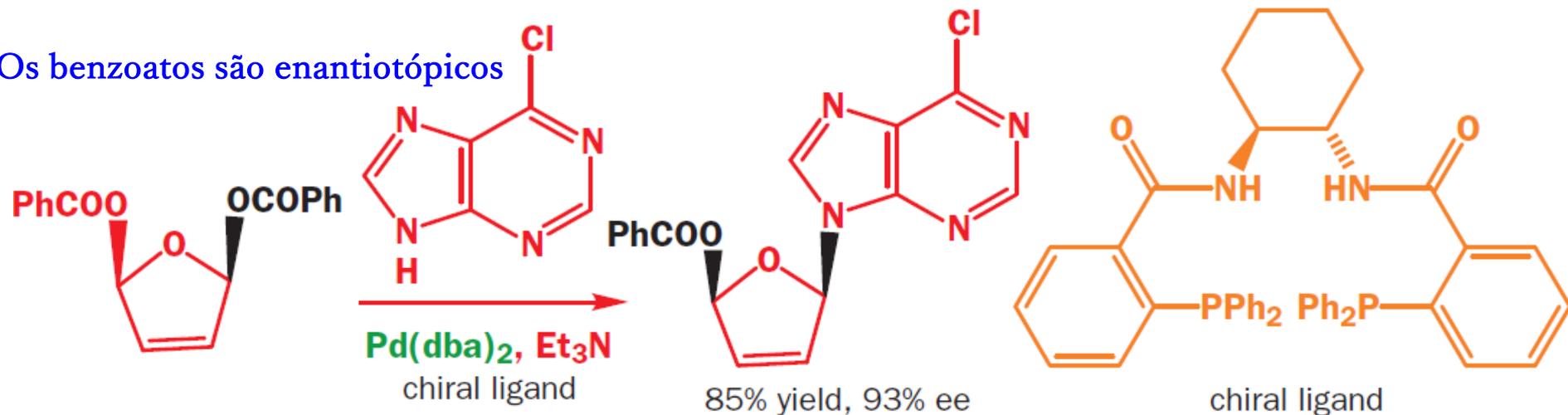


Ligantes quirais favorecem a síntese assimétrica

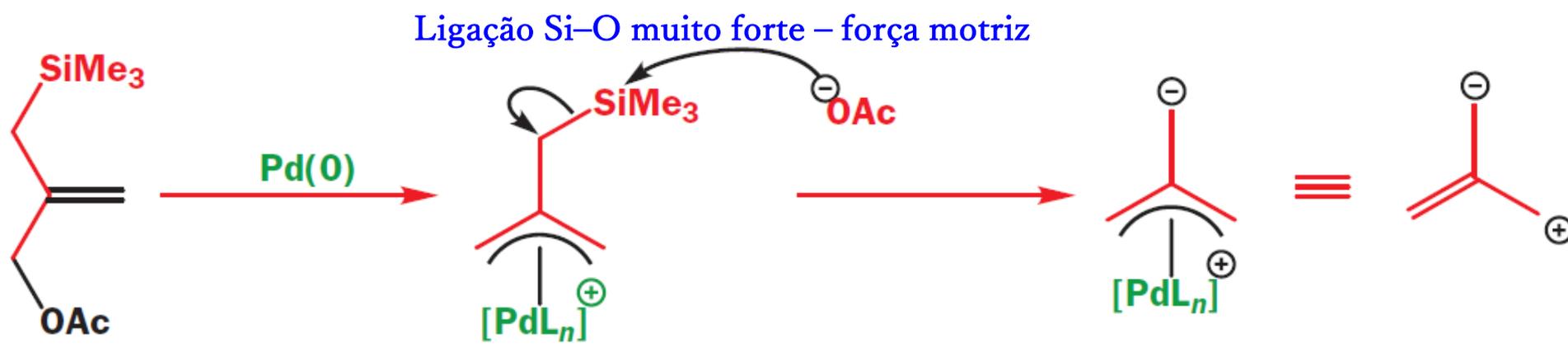
Como na reação de Heck, ligantes opticamente puros podem gerar sínteses assimétricas



Os benzoatos são enantiotópicos

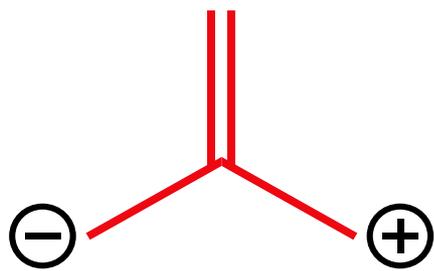


Catálise de cicloadições [3+2] com Pd⁰

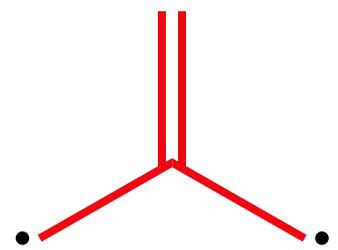


2-Acetato de 2-[(trimetilsilil)metil]-1-propenila

Trimetilenometano

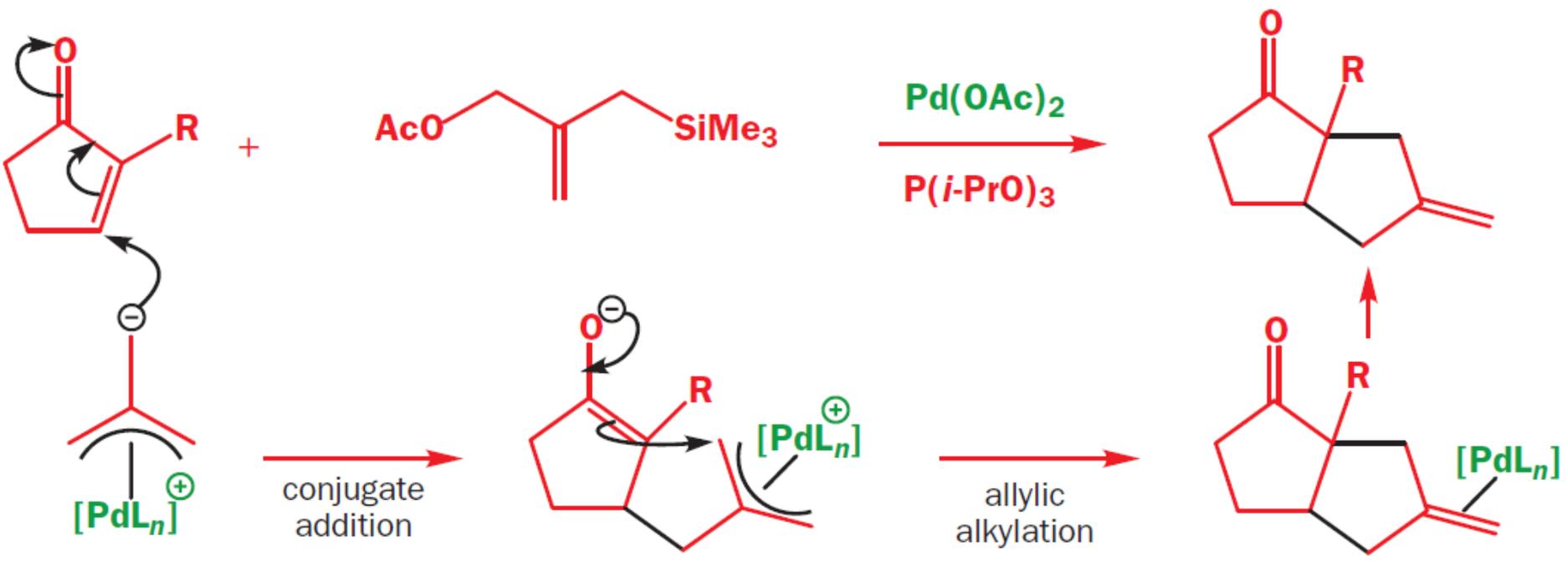


Singlete – participa de cicloadições [3+2] catalisadas por Pd⁰



Triplete – participa de cicloadições [3+2] normais

Catálise de cicloadições [3+2] com Pd⁰



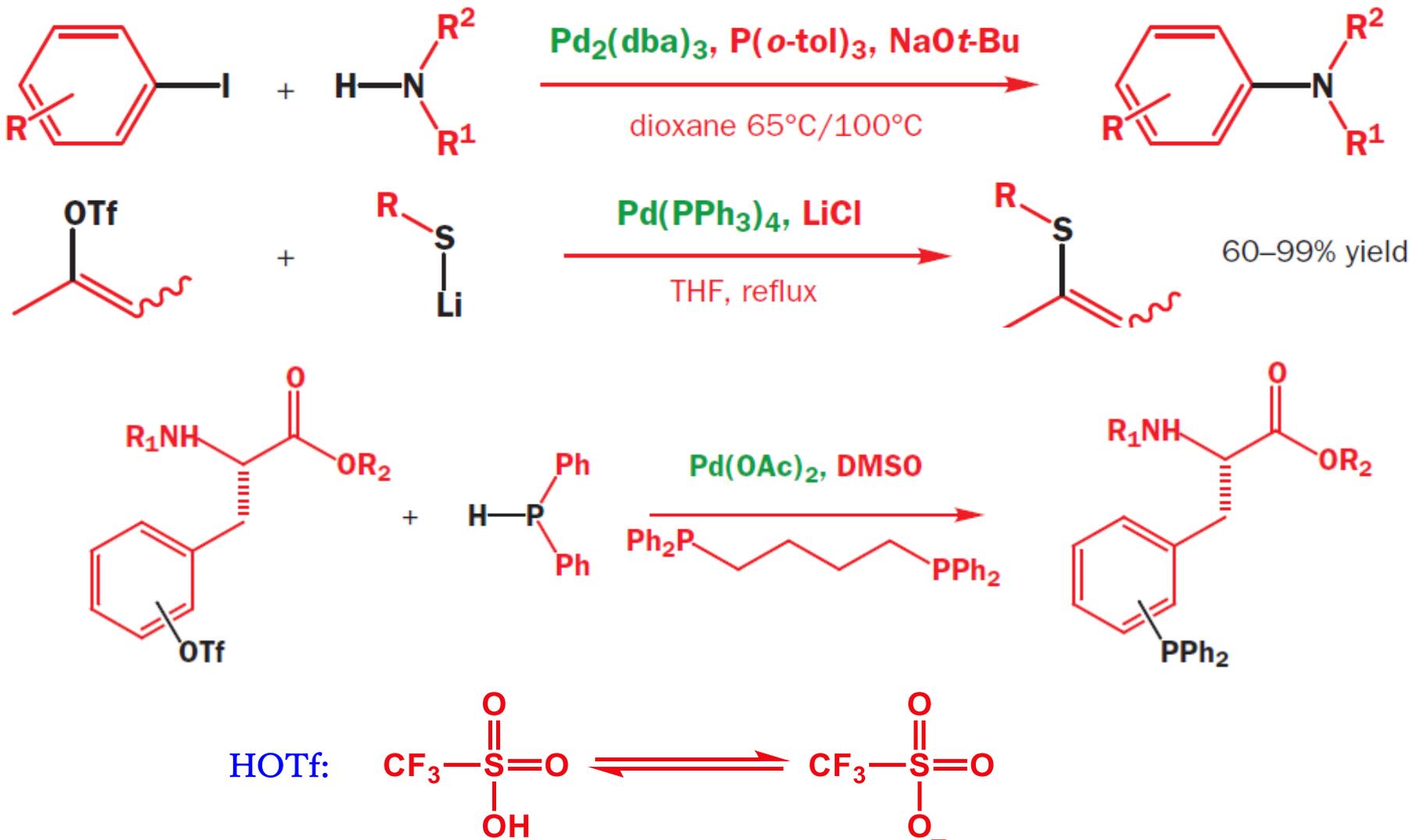
Primeiramente ocorre uma adição 1,4

Grupo Metileno em EXO com R

Esta reação NÃO é uma cicloadição formal!!

Uso de Pd⁰ na formação de ligações com heteroátomos

Catálise com Pd⁰ possibilita substituição nucleofílica em substratos alílicos e aromáticos



Uso de Pd⁰ na formação de ligações com heteroátomos

