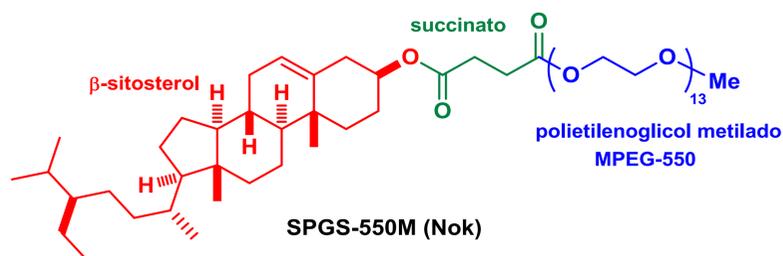
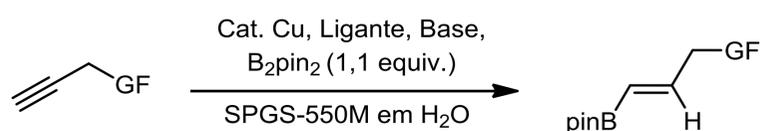


## INTRODUÇÃO

Vinilboronatos são uma importante classe de compostos organoboro e podem ser acessados por hidroboração de alcinos.<sup>1</sup> O desenvolvimento de metodologias para a síntese desses compostos valiosos em condições ambientalmente mais amigáveis são desejadas. Para tanto, é possível a substituição dos tradicionais solventes orgânicos por meio aquoso. Porém, para contornar possíveis problemas de solubilidade emprega-se espécies anfifílicas, como surfactantes, que possuem uma porção lipofílica que funcionará como solvente orgânico, seguida de dissolução em água e auto-montagem em forma nanomicelar. O nanoreatores podem ser formados em meio aquoso funcionando como “frasco reacional”. O surfactante usado nesse trabalho é o SPGS-550M.



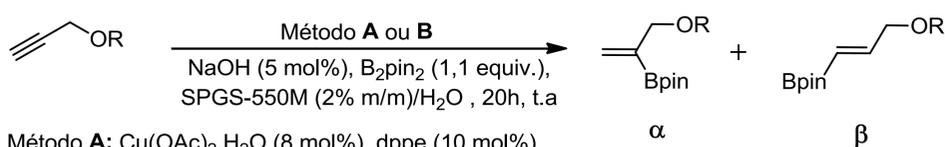
Dessa maneira, reporta-se o estudo sistemático da hidroboração de alcinos propargílicos catalisada por cobre em condições operacionais simples e ambientalmente amigáveis, sem a utilização de solventes orgânicos.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A hidroboração do acetato propargílico foi investigada variando-se a fonte de cobre e o tipo de ligante, na presença de B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub> (1,1 equiv.) e NaOH (5 mol%), à temperatura ambiente, utilizando uma solução de SPGS-550M (2% m/m) como solvente da reação. Após diversos testes, dois sistemas catalíticos foram identificados como ideais, nos quais os produtos α e β podem ser obtidos seletivamente (Tabela 1).

**Tabela 1-** Estudo da hidroboração de alcinos propargílicos oxigenados



Método A: Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (8 mol%), dppe (10 mol%)

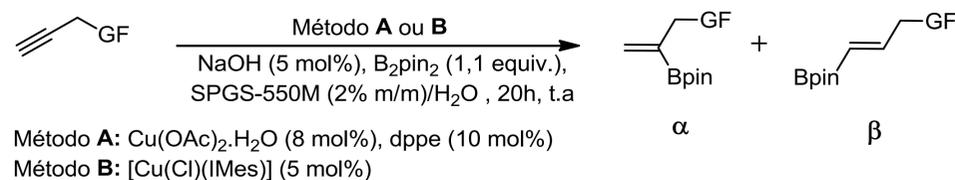
Método B: [Cu(Cl)(IMes)] (5 mol%)

Entrada	R	Método	Rend. (%) <sup>a</sup>	α:β <sup>b</sup>
1	Ac	A	78	09:91
2	Ac	B	75	84:16
3	H	A	20	40:60
4	H	B	46	75:25
5	Ph	A	78	22:78
6	Ph	B	85	78:22
7	Bn	A	88	14:86
8	Bn	B	90	72:28
9	Bz	A	80	33:67
10	Bz	B	87	86:14
11	Boc	A	51	25:75
12	Boc	B	95	94:06
13	TBS	A	78	25:75
14	TBS	B	90	67:33
15	Ts	A ou B	0	-

<sup>a</sup>Após purificação por cromatografia em coluna <sup>b</sup>Determinada por RMN-<sup>1</sup>H.

Podendo obter seletivamente os regioisômeros α e β (Tabela 1), avaliou-se o escopo da reação para diferentes alcinos propargílicos e homopropargílicos. Dentre esses, testou-se os alcinos homopropargílicos CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>2</sub>Boc e alcinos propargílicos contendo grupos funcionais nitrogenados e de enxofre (Tabela 2).

**Tabela 2-** Estudo da hidroboração de diferentes alcinos propargílicos



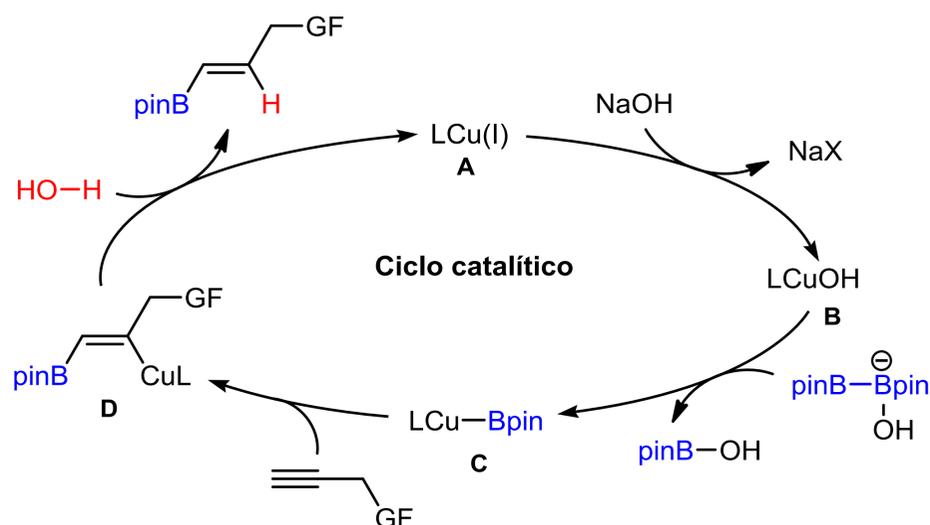
Método A: Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (8 mol%), dppe (10 mol%)

Método B: [Cu(Cl)(IMes)] (5 mol%)

Entrada	FG	Método	Rend. (%) <sup>a</sup>	α:β <sup>b</sup>
1	CH <sub>2</sub> OH	A	<20	04:96
2	CH <sub>2</sub> OH	B	<20	08:92
3	CH <sub>2</sub> OBoc	A	34	28:72
4	CH <sub>2</sub> OBoc	B	50	32:68
5	NH <sub>2</sub>	A ou B	0	-
6	NMe <sub>2</sub>	A ou B	0	-
7 <sup>c</sup>	NMeBn	A	58	05:95
8 <sup>c</sup>	NMeBn	B	71	05:95
9 <sup>d</sup>	NHBoc	A	43	50:50
10 <sup>d</sup>	NHBoc	B	85	82:18
11	NMeTs	A	68	50:50
12	NMeTs	B	60	65:35
13	SPh	A	78	15:85
14 <sup>d</sup>	SPh	B	87	67:33

<sup>a</sup>Após purificação por cromatografia em coluna. <sup>b</sup>Determinada por RMN-<sup>1</sup>H do bruto. <sup>c</sup>Tempo de reação de 2h. <sup>d</sup>15 mol% de NaOH foi utilizado.

O ciclo catalítico proposto para a hidroboração catalisada por cobre é mostrado abaixo.



## CONCLUSÃO

Em resumo, foi desenvolvida uma hidroboração de alcinos propargílicos catalisada por cobre em água, em condições operacionalmente simples e ecologicamente amigáveis, que foi possibilitada pela utilização de quantidades pequenas de SPGS-550M, como surfactante.<sup>2</sup> A reação suportou uma gama de alcinos propargílicos e foram desenvolvidas metodologias para obtenção seletiva de produtos de α e β borilação.

## REFERÊNCIAS

- 1-K. Semba, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 2183.
- 2-J. S. da Costa, R. K. Braun, P. A. Horn, D. S. Lüdtkke, A. V. Moro, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 59935.