

Anàlisi de molècules molt eficients per millorar la síntesis orgànica

07/2008 - Química.

Mitjançant tècniques experimentals i informàtiques, els autors d'aquest treball van analitzar l'eficiència d'alguns grups de molècules, derivades de compostos de pirazol, usades com a pre-catalitzadors en els processos de síntesis orgàniques realitzats amb la reacció de Heck.

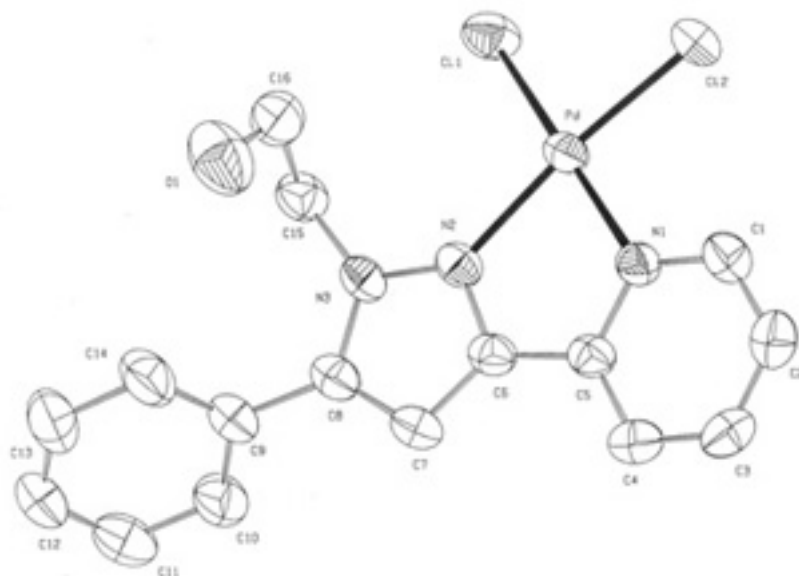
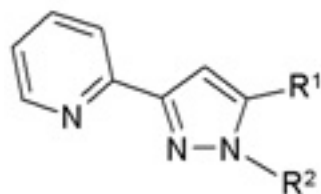


Figura 1. Els lligands piridilpirazole s'han fet servir com pre-catalitzadors en la reacció de Heck entre halurs de fenil i acrilat de tert-butil.

Alguns complexos amb fórmula $[PdCl_2(L)]$, on L és un lligand piridilpirazole (Figura 1), s'han fet servir com pre-catalitzadors en la reacció de Heck entre halurs de fenil i acrilat de tert-butil. La reacció de Heck és una de les reaccions que més utilitzen complexos de Pd(II) com a catalitzadors en síntesis orgàniques [i, ii, iii].

En aquest treball s'utilitzen lligands pirazòlics amb diferents substituents en la posició N1 de l'anell de la pirazole. La síntesi i caracterització d'alguns lligands derivats del piridilpirazole amb diferents substituents en les posicions 3, 5 de l'anell de la pirazole han estat descrits a la bibliografia [iv, v, vi], i les reaccions d'alguns d'aquests lligands amb Pd(II) s'han estudiat en el nostre laboratori [vii, viii, ix]. El problema més comú en la Química de Coordinació dels lligands piridilpirazole a ions metàl·lics, és la baixa solubilitat d'aquests complexos en dissolvents orgànics. La solubilitat augmenta si s'incorporen grups alquil o hidroxialquil en la posició N1 de l'anell de pirazole. En altres articles publicats recentment, nosaltres hem descrit la síntesi i caracterització d'alguns lligands derivats del N-alquil-3,5-pirazole amb grups etil, octil i hidroxietil en la posició N1, i a més hem estudiat la seva reactivitat amb Pd(II).

En els estudis catalítics els millors resultats es van obtenir quan el substituent conté el grup hidroxil (Figura 2) ja que els complexos corresponents donen molt bon resultat com catalitzadors en les reaccions de Heck amb clorobenzè com halur aromàtic. Estudis teòrics han confirmat que la presència de un grup OH en el substituent de N1 afavoreix la dissociació de l'enllaç Pd-X, ja que estabilitza el complex catiònic i termodinàmicament s'afavoreix el procés en absència de molècules de dissolvent coordinades.



1a : R ¹ = Ph	R ² = Hydroxyethyl
1b : R ¹ = Ph	R ² = Octyl
1c : R ¹ = Ph	R ² = Et
1d : R ¹ = Ph	R ² = H
1e : R ¹ = CF ₃	R ² = Hydroxyethyl
1f : R ¹ = CF ₃	R ² = Octyl
1g : R ¹ = CF ₃	R ² = Et
1h : R ¹ = CF ₃	R ² = H
1i : R ¹ = CF ₃	R ² = (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃

Figura 2. En els estudis catalítics els millors resultats es van obtenir quan el substituent conté el grup hidroxil.

Vanessa Montoya **(a)**, Josefina Pons **(a)***, Vicenç Branchadell **(b)**, Jordi García-Antón **(a)**, Xavier Solans **(c)**, Mercè Font-Bardia **(c)** and Josep Ros **(a)**

a) Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193-Bellaterra, Cerdanyola, Spain

b) Departament de Química, Unitat de Química Física, Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193-Bellaterra, Cerdanyola, Spain

c) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Diposits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028-Barcelona, Spain.

Departament de Química

Universitat Autònoma de Barcelona

"Highly efficient pyridylpyrazole ligands for the heck reaction. A combined experimental and computational study". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Branchadell, Vicenc; Garcia-Anton, Jordi; Solans, Xavier; Font-Bardia, Merce; Ros, Josep. ORGANOMETALLICS, 27 (6): 1084-1091 MAR 24 2008.

i R. F. Heck, Palladium Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, London, UK, 1985.

ii R. F. Heck, Pure App. Chem. 50 (1978) 691.

iii R. F. Heck, J. P. Nolley, J. Org. Chem. 12 (1979) 146.

iv J. Casabó, J. Pons, K. S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1989) 1401.

v A. Chadghan, J. Pons, A. Caubet, J. Casabó, J. Ros, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, Polyhedron 19 (2000) 855.

vi V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. Ros, Tetrahedron 61 (2005) 12377.

vii J. A. Pérez, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, Inorg. Chim. Acta 358 (2005) 617.

viii V. Montoya, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, Inorg. Chim. Acta 360 (2007) 625.

ix V. Montoya, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, Organometallics 26 (2007) 3183.