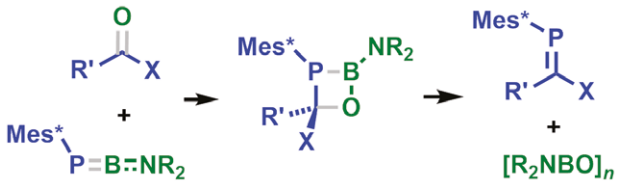
Desenvolvimento de uma **Reação "Fosfa-Bora-Wittig"**

Na reação de Wittig, um aldeído ou cetona é convertido num alceno por meio de uma reação com um ileto de fósforo. Os fosfalcenos (RR'C=PR'') são muito semelhantes aos alcenos. As eletronegatividades do carbono e do fósforo são próximas, o que torna as ligações π C=P estrutural e quimicamente semelhantes aos alcenos, embora com menor diferença de energia entre a HOMO e a LUMO, consequência de uma ligação π 2*p*-3*p* mais fraca. Como a substituição de uma ligação C=C por uma ligação C=P altera as energias das orbitais de fronteira sem polarizar de modo significativo o sistema π, os fosfalcenos são blocos atrativos para a construção de novas moléculas e materiais π-conjugados.

Os fosfalcenos são preparados, geralmente, por métodos que requerem uma ligação σ P–C preexistente. Assim, uma reação análoga à reação de Wittig, que forme a ligação P=C e origine fosfalcenos, pode ser útil. Reagentes "fosfa-Wittig" para este tipo de reação estão disponíveis, mas a reação está menos bem desenvolvida do que a reação de Wittig, os reagentes podem ser difíceis de preparar e a diversidade do substrato pode ser limitada.

Michael J. Cowley (Universidade de Edimburgo, Reino Unido) e colegas desenvolveram uma reação "fosfa-bora-Wittig", na qual o fosfaboreno transiente [Mes*P=BNR$_2$] (Mes*= 2,4,6-tri-*terc*-butilfenil; NR$_2$= 2,2,6,6-tetrametilpiperidina) reage com compostos de carbonilo, originando fosfalcenos do tipo RR'C=PMes* (esquema). O fosfaboreno foi gerado *in situ* a partir de um precursor difosfadiboretano dimérico, e reagiu com diferentes aldeídos, cetonas, ésteres ou amidas, em benzeno a 80 °C, para originar o produto de cicloadição formal [2+2] correspondente, um 1,2,3-fosfaboraoxetano. A adição de $AlBr_3$ levou à abertura de anel pretendida, originando os fosfalcenos correspondentes e $[R_2NBO]_n$ como subproduto.

A reação desenvolvida conduziu à formação de fosfalcenos novos e conhecidos, permitindo, assim, alargar o âmbito das reações do tipo "fosfa-Wittig". De acordo com os investigadores, o seu trabalho continua visando a aplicação desta reação a reagentes com outros substituintes no átomo de fósforo.



Crédito: *ChemistryViews*

>
Ana Paula Esteves
aesteves@quimica.uminho.pt

Fontes

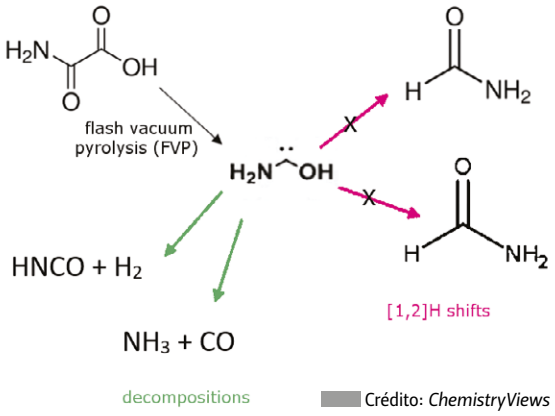
Phospha-Bora-Wittig Reaction Developed, chemistryviews.org/details/news/11316475/Phospha-Bora-Wittig_Reaction_Developed.html (acedido em 04/09/2021).

A. M. Borys, E. F. Rice, G. S. Nichol, M. J. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14065-14070. DOI: 10.1021/jacs.1c06228.

Amino-hidroximetileno

O amino-hidroximetileno (amino-hidroxicarbeno) é um carbeno estabilizado, com relevância astroquímica, e que nunca foi identificado espectroscopicamente. Enquanto que diaminocarbenos e, especialmente, carbenos *N*,*N*-heterocíclicos são usados de forma ubíqua como ligandos e catalisadores, os aminooxicarbenos são muito menos populares, muito provavelmente pela sua reatividade, apesar da elevada entalpia de estabilização isodésmica da espécie "parental" correspondente.

Peter R. Schreiner e colegas (Universidade Justus Liebig, Gießen, Alemanha) geraram, isolaram e caracterizaram o anteriormente desconhecido amino-hidroximetileno em Ar sólido, via pirólise da



Crédito: *ChemistryViews*