

# OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS DE REAÇÕES DE HECK CATALISADAS POR COMPLEXOS DE PALÁDIO

Renan Zorzatto de Moraes (IC)\*, Vanderlei I. de Paula (PG), Regina Buffon (PQ)

INSTITUTO DE QUÍMICA – UNICAMP

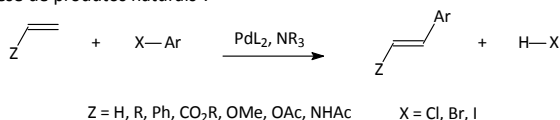
CNPq - FAPESP

Palavras-chave: Reação de Heck, Paládio, Catálise

\*g082644@iqm.unicamp.br

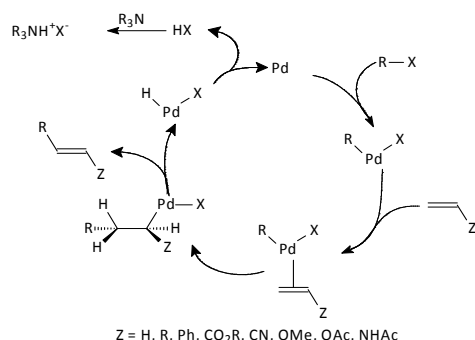
## INTRODUÇÃO

A reação de Heck<sup>1</sup> compõe uma série de reações catalíticas de acoplamento carbono-carbono com grande utilidade na moderna síntese orgânica. Baseando-se no acoplamento de alcenos e compostos eletrofílicos, possui especial versatilidade na síntese de produtos naturais<sup>2</sup>.



Neste trabalho, pretende-se otimizar as condições reacionais para o acoplamento de Heck e testar catalisadores de paládio contendo fosfinas derivadas de ciclofosfazeno.

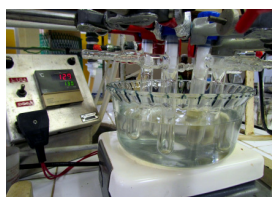
O seguinte ciclo catalítico é proposto para a reação<sup>2</sup>.



## METODOLOGIA

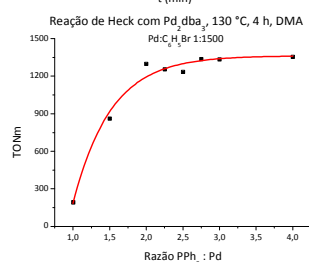
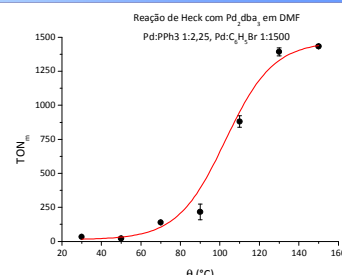
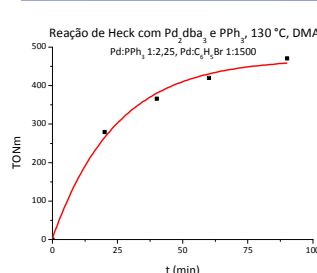


1. 2mL DMA
2. 400µL Estireno
3. 475µL N,N-dicicloexilmetilamina
4. 210µL Bromobenzeno
5. 100µL Decaídronaftaleno
6. 130°C - 4h
7. Análise CG-FID



As reações foram conduzidas em reatores de vidro fechados, em atmosfera inerte de argônio. Os substratos reagidos foram bromobenzeno e estireno, a base escolhida para o processo foi a N,N-dicicloexilmetilamina. Como padrão interno para as análises por cromatografia gasosa foi usado decaídronaftaleno. O catalisador comercial consistiu de tris(dibenzenilacetona)dipaládio(0) (Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>) dissolvido em N,N-dimetilacetamida (DMA) e reagido com trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>). Esta espécie foi comparada com diferentes catalisadores baseados em ciclofosfazeno preparadas em laboratório. Foram moduladas as condições de razão de fosfina, tempo, temperatura, natureza do solvente e do ligante fosfina.

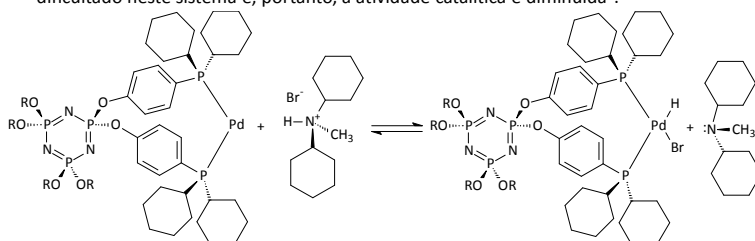
## RESULTADOS E DISCUSSÃO



Os gráficos exibem as condições ótimas de trabalho para a reação de Heck com um sistema comercial Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> e PPh<sub>3</sub>, estabelecendo a melhor condição em 4 h de reação, a 130 °C e razão PPh<sub>3</sub>:Pd 2,5:1.

O uso de catalisadores baseados em ciclofosfazeno, entretanto, revelou que, nas condições empregadas, a reação de Heck é dificultada. Tal afirmação é embasada na obtenção de *turnovers* inferiores a 300 mesmo em solventes distintos (DMA, tolueno e dioxano), em temperaturas variadas (130, 110 e 90 °C) e com o uso de trietilamina.

Um estudo foi conduzido contendo o sal de amônio, provindo da reação entre a amina do sistema e ácido bromídrico, e o catalisador baseado em ciclofosfazeno dissolvido em dioxano na presença da base utilizada nos testes catalíticos. A análise por RMN de <sup>1</sup>H sugeriu a presença de um hidreto metálico (δ:-14), evidenciando que o processo de eliminação reductiva, responsável pela regeneração do catalisador, é dificultado neste sistema e, portanto, a atividade catalítica é diminuída<sup>3</sup>.



## CONCLUSÕES

Os estudos reacionais mostraram que a relação 2,5:1,PPh<sub>3</sub>:Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> apresenta a maior atividade catalítica nas condições reacionais empregadas. Ainda, o uso de catalisadores baseados em ciclofosfazeno nas mesmas condições torna-se inviável, uma vez que a eliminação reductiva é desfavorecida e o catalisador não é regenerado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Heck, R. F.; Nolley, J. P., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
- <sup>2</sup> Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.
- <sup>3</sup> Hills, I. D.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13178.