

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

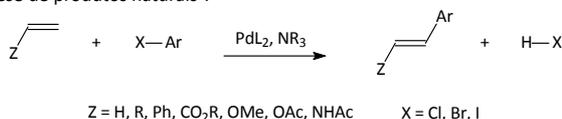
CNPq - FAPESP

Palavras-chave: Reação de Heck, Paládio, Catálise

*g082644@iqm.unicamp.br

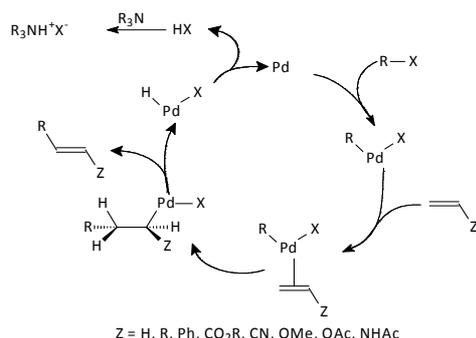
INTRODUÇÃO

A reação de Heck¹ 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 naturais².

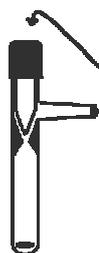


Neste trabalho, pretende-se otimizar as condições reacionais para o acoplamento de Heck e testar catalisadores de paládio contendo fosfinas derivadas de ciclofosfazeno.

O seguinte ciclo catalítico é proposto para a reação².



METODOLOGIA

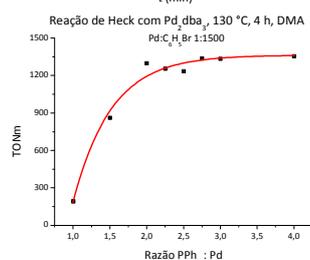
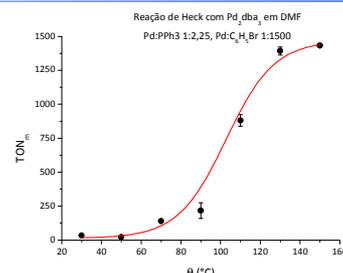
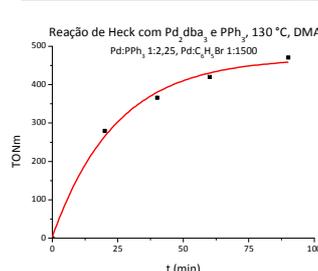


- 1- 2mL DMA
- 2- 400µL Estireno
- 3- 475µL N,N-dicicloexilmetilamina
- 4- 210µL Bromobezeno
- 5- 100µL Decaidronaftaleno
- 6- 130°C - 4h
- 7- Análise CG-FID



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 decaidronaftaleno. O catalisador comercial consistiu de tris(dibenzenilacetona)dipaládio(0) (Pd₂dba₃) dissolvido em N,N-dimetilacetamida (DMA) e reagido com trifenilfosfina (PPh₃). 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.

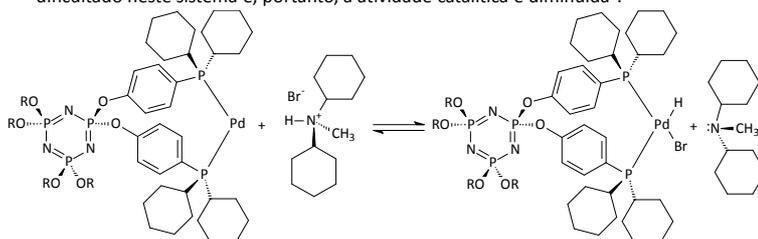
RESULTADOS E DISCUSSÃO



Os gráficos exibem as condições ótimas de trabalho para a reação de Heck com um sistema comercial Pd₂dba₃ e PPh₃, estabelecendo a melhor condição em 4 h de reação, a 130 °C e razão PPh₃: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 ¹H 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 diminuída³.



CONCLUSÕES

Os estudos reacionais mostraram que a relação 2,5:1, PPh₃:Pd₂dba₃ 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

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