

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS PARA A REAÇÃO DE SONOGASHIRA UTILIZANDO COMPLEXOS DE PALÁDIO DERIVADOS DE CICLOFOSFAZENOS SUBSTITUÍDOS

Renan Zorzatto de Morais (IC)*, Regina Buffon (PQ)

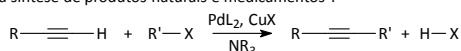
INSTITUTO DE QUÍMICA – UNICAMP

CNPq - FAPESP

Palavras-chave: Reação de Sonogashira, Ciclofosfazeno, Catálise
*g082644@iqm.unicamp.br

INTRODUÇÃO

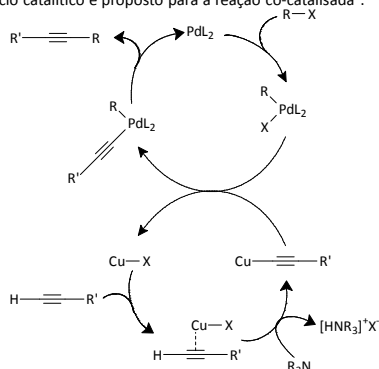
No conjunto de reações de acoplamento carbono-carbono, a reação de Sonogashira¹ se mostra altamente versátil, já que produz um alcino interno como produto, que pode ser aproveitado de diferentes formas na química orgânica, em especial, na síntese de produtos naturais e medicamentos².



X = Cl, Br, I

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

O seguinte ciclo catalítico é proposto para a reação co-catalisada².



METODOLOGIA

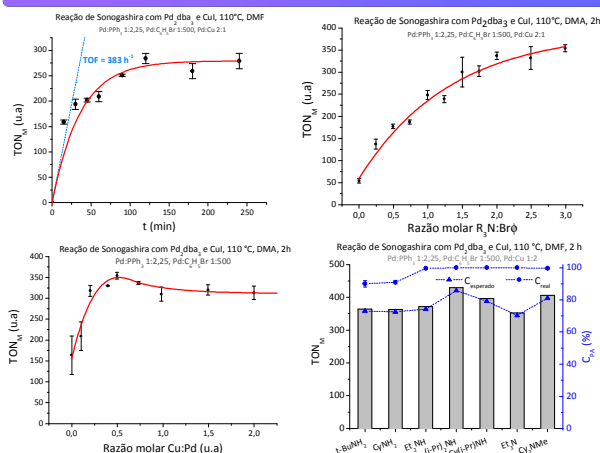


- 2mL DMF
- 170µL fenilacetileno
- 110µL bromobenzeno
- 660µL N,N-diciclohexilmetilamina
- 100µL decaidronaftaleno
- Catalisador e co-catalisador
- 110°C - 2h
- Análise GC-FID



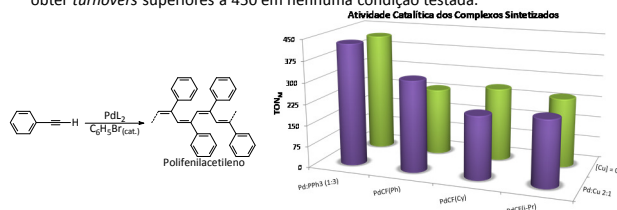
As reações foram conduzidas em reatores de vidro fechados, em atmosfera inerte de argônio. Os substratos reagidos foram bromobenzeno e fenilacetileno, a base escolhida para o processo foi a N,N-diciclohexilmetilamina. Como padrão interno para as análises por cromatografia gasosa foi usado decaidronaftaleno. O catalisador comercial consistiu de tris(dibenzenidilacetona)dipaládio(0) (Pd₂dba₃) dissolvido em N,N-dimetilformamida (DMF) e reagido com trifenilfosfina (PPh₃). O co-catalisador é composto por uma solução de iodeto de cobre(I) (CuI) em DMA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



Os gráficos exibem as condições ótimas de trabalho para a reação de Sonogashira com o sistema comercial Pd₂dba₃ e PPh₃, estabelecendo a melhor condição em 2 h de reação, e razões molares Pd:Cu 2:1 e NR₃:C₆H₅Br 3:1 com diisopropilamina como base.

O padrão de consumo de substratos evidencia a ocorrência de uma reação lateral envolvendo o alcino. Tal processo é devido à polimerização de fenilacetileno catalisada pelo complexo de paládio imediatamente anterior à transmetalização³, como evidencia o seguinte esquema. A esta segunda reação se atribui o fato de não se obter turnovers superiores a 450 em nenhuma condição testada.



CONCLUSÕES

Os ensaios realizados demonstraram que um sistema bimetalico Pd-Cu é capaz de realizar a reação de Sonogashira com seletividade de até 70%; entretanto, uma reação lateral de polimerização dificulta tal conversão. As espécies derivadas de ciclofosfazeno apresentaram boas atividades catalíticas, mesmo em sistemas isentos de cobre, sendo, entretanto, inferiores ao sistema Pd:PPh₃ 1:3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Sonogashira, K.; Tohda, Y., Hagihara, N., *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16(50), 4467.
- Chinchilla, R., Nájera, C., *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874.
- Li, K.; Wei, G.; Darkwa, J.; Pollack, S. K., *Macromolecules*, **2002**, 35(12), 4573.