

Avaliação de complexos de paládio com iminas e aminas derivadas de bases de Schiff, como catalisadores em reações de Heck e Suzuki

Aretha P. S. Andrade (PG)*, Juliana Y. Kadooca (IC), Renato L. Carvalho (IC), Ângelo de Fátima (PQ), Adão A. Sabino (PQ).

Grupo de Estudos em Química Orgânica e Biológica (GEQOB), Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Pampulha, Belo Horizonte, MG, 31270-901.

* arethaandrade@yahoo.com.br

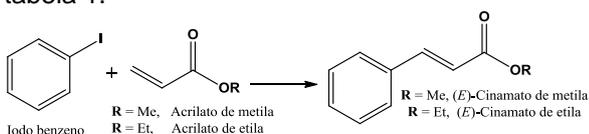
Palavras chave: paládio, bases de Schiff, Reação de Heck

Introdução

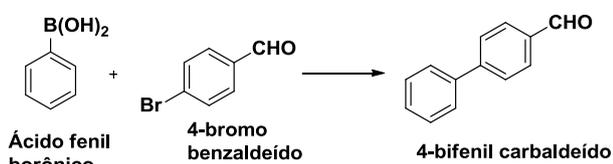
Os acoplamentos C-C promovidos por metais estão entre as ferramentas sintéticas mais importantes para a construção de moléculas orgânicas.¹ Complexos metálicos derivados de bases de Schiff são bem conhecidos na literatura química, sendo muito versáteis em síntese orgânica.² Neste trabalho, o objetivo é avaliar a atividade catalítica de quatro complexos de paládio sintetizados a partir de bases de Schiff nos acoplamentos de Heck e Suzuki.

Resultados e Discussão

Em trabalho anterior³ os quatro complexos de paládio, figura 1, foram sintetizados em bons rendimentos e avaliados com sucesso na reação de Heck entre bromobenzeno e estireno. Agora, os mesmos complexos, figura 1, foram avaliados na reação de Heck, modificando-se a olefina (esquema 1) e na reação de Suzuki (esquema 2). Todas as reações foram monitoradas por cromatografia gasosa, acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), e os resultados obtidos estão agrupados na tabela 1.



Esquema 1. Reação de Heck avaliada.



Esquema 2. Acoplamento de Suzuki avaliado.

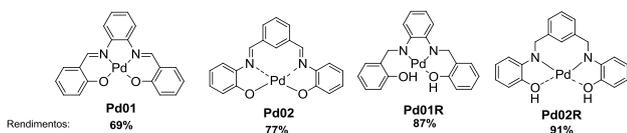


Figura 1. Complexos de paládio sintetizados.

Tabela 1. Resultados dos acoplamentos.

Catalisador	Substrato	Rend (%)	TON ^c
Pd01 ^a		75	2590
Pd02 ^a		90	3110
Pd01R ^a		70	2424
Pd02R ^a		84	2907
Pd01 ^a		90	3086
Pd02 ^a		93	3203
Pd01R ^a		86	2976
Pd02R ^a		62	2141
Pd02 ^b		87	3000
Pd02R ^b		62	2138

Condições: ^a10 mmols de iodobenzeno, 15 mmols de acrilato de etila ou metila, 2,0 mol% de Na₂CO₃ em DMA, 2,9x10⁻² mol% de catalisador, a 140°C por 6h. ^b10mmol. 1,1mmol de ácido fenilborônico, 1,0 mmol de bromo-benzaldeído, 2,0 mol% de K₂CO₃ em metanol, 8,0x10⁻³ mol% de catalisador, a 30°C por 8h. ^cTON: turnover number.

Ao contrário dos resultados obtidos no trabalho anterior³, a reação de Heck com acrilatos não funcionou para bromobenzeno. A atividade catalítica dos complexos também foi inversa, sendo os derivados de iminas melhores do que os derivados de aminas. Esse resultado também pode ser observado para o acoplamento de Suzuki, apesar de apenas dois complexos (Pd02 e Pd02R) terem sido avaliados. Cabe ressaltar que, para ambas as reações, a proporção de catalisador utilizada é menor que as encontradas na literatura.

Conclusões

Os quatro complexos sintetizados se mostraram eficientes para a reação de Heck e para a reação de Suzuki. A diferença de reatividade encontrada, ainda está sendo investigada. No momento outras condições estão sendo avaliadas, assim como um estudo mecanístico sobre os intermediários dessa reação, usando técnicas de espectrometria de massas.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPEMIG à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

- Jain, V.K; Jain, L. *Coord Chem Rev.* **2005**, 249, 3075.
- Abdallah, S. M.; Mohamed, G. G.; Zayed, M. A.; El-Ela, M. S. A. *Spectrochimica Acta (Part A)* **2009**, 73, 833.
- Andrade, A. P. S.; Arantes, L. M.; Kadooca, J. Y.; Carvalho, R. L.; Fatima, A.; Sabino, A. A. 15th BMOS - Brazilian Meeting on Organic Synthesis **2013**, Campos do Jordão, SP.