

Uso de um sal de valência mista de cobre como catalisador da reação de cicloadição entre alcino e azida

Natália Machado Pereira de Oliveira Torres^{1*}(PG), Rosemeire Brondi Alves¹(PQ), Rossimiriam Pereira de Freitas¹ (PQ). *mpotnatalia@gmail.com

¹ Laboratório de Síntese Orgânica, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG.

Palavras Chave: Reação “click”, CuAAC, sal de Chevreul, 1,2,3-triazol.

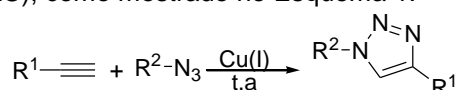
Abstract

Use of a mixed valence copper salt as catalyst for the CuAAC reaction.

Chevreul's salt was prepared and evaluated as catalyst in alkyne-azide cycloadditions.

Introdução

A reação de química “click” mais conhecida é a cicloadição entre um alcino terminal e uma azida orgânica, catalisada por Cu(I), com formação exclusiva de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos (CuAAC), como mostrado no Esquema 1.



Esquema 1. Reação “click”.

A fonte de cobre é variável, apesar de Cu (I) ser o catalisador desta reação, e são inúmeras as combinações possíveis encontradas na literatura. Kung e colaboradores observaram que o uso de um sistema de valência mista Cu (II)/Cu (I) pode melhorar a atividade do sistema catalítico.¹ Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi preparar e empregar como catalisador da reação “click” o sal de Chevreul, que apresenta valência mista Cu (I)/Cu(II)³, com diferentes substratos.

Resultados e Discussão

O sal de Chevreul (Cu₂SO₃·CuSO₃·2H₂O) foi sintetizado por modificações de dois métodos descritos na literatura,^{2,3} sendo caracterizado por FT-IR. O teor de cobre foi determinado por absorção atômica. As reações empregadas para avaliar a atividade do sal de Chevreul envolveram diferentes substratos alcino comerciais ou preparados por reações de alquilação de amins comerciais. Além de diferentes substratos variaram-se também as condições reacionais, como é mostrado na Tabela 1. Resultados preliminares mostram que os melhores resultados foram obtidos para alcinos aminados. A reação onde se usou álcool propargílico como substrato alcino, por exemplo, não levou à formação de triazol nas condições estudadas.

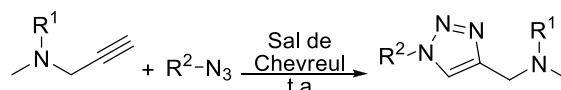


Tabela 1. Reação “click” variando a fonte de cobre, substrato e as condições reacionais.

Reação	R ¹	R ²	Catalisador	Solv.	Equivalentes Cu/Alcino/Azida	T. (h)	Rend. (%)
1	Anth ^a	Ph	CuSO ₄ ·5H ₂ O ^b	Água/DCM	0,20/1,0/1,5	3	95
2	Anth ^a	Ph	Sal de Chevreul ^b	Água/DCM	0,20/1,0/3,0	24	55
3	Naph ^a	Ph	Sal de Chevreul ^b	Água/DCM	0,20/1,0/1,0	3	95
4	Anth ^a	Ph	Sal de Chevreul	Água/DCM	0,20/1,0/3,0	3	62
5	Anth ^a	Ph	Sal de Chevreul	Água/DCM	0,10/1,0/3,0	3	26
6	Anth ^a	Ph	Sal de Chevreul	ACN	0,20/1,0/3,0	5	46

^a α-antraceno; 9-naftaleno

^b ascorbato de sódio

Conclusões

Neste trabalho, o sal de Chevreul Cu₂SO₃·CuSO₃·2H₂O foi preparado, caracterizado e pôde ser empregado como fonte de cobre para catalisar a reação de cicloadição entre alcinos e azidas. A reação ocorre mesmo na ausência de redutor ácido ascórbico. Estudos posteriores devem ser realizados para verificar a aplicabilidade deste sal para diferentes substratos.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPQ e UFMG

¹Kuang, G.-C.; Guha, P. M.; Brotherton, W. S.; Simmons, L. A.; Nguyen, B. T.; Clark, R. J.; Zhu, L. *J. American Chem. Soc.*, **2011**, 35, 13984.

²Inoue, M.; Grijalva, H.; Inoue, M. B. e Fernando, Q. *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, 295, 125.

³Silva, L. A. d.; Andrade, J. B. d.; Toma, H. E. *J. Brazilian Chem. Soc.*, **2002**, 13, 624