

Estudo da reação de Heck em fase gasosa por ESI-MS/MS.

Adão A. Sabino¹ (PQ)*, Angelo H. L. Machado² (PG)*, Carlos Roque D. Correia² (PQ), Marcos N. Eberlin²(PQ).

¹Departamento de Química, UFMG, CEP 31270-901, e-mail: sabino@qui.ufmg.br

²Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, cp 6154, CEP 13083-970, e-mail: eberlin@iqm.unicamp.br

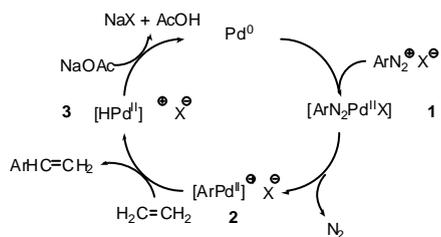
Palavras Chave: Reação de Heck, Sal de Diazônio, ESI-MS/MS.

Introdução

A ionização por eletrospray (ESI)¹ expandiu o universo de moléculas que podem ser analisadas por MS, incluindo moléculas de alta polaridade, alta complexidade molecular e alta massa. A técnica de ESI é conhecida pela eficiência em transferir íons da fase condensada para a fase gasosa de forma suave. Essa característica torna a técnica adequada para a interceptação de espécies transientes formadas em solução, permitindo o estudo da reatividade dessas espécies em fase gasosa. Nesse trabalho utilizamos essa ferramenta para promover a reação de Heck em fase gasosa e estudar a reatividade dos intermediários formados.

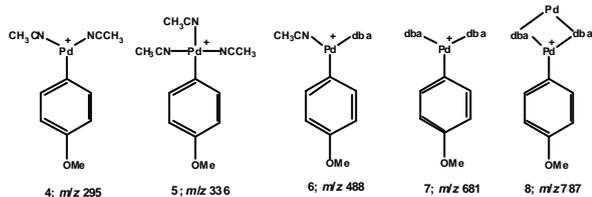
Resultados e Discussão

A reação de Heck com sais de diazônio foi inicialmente usada por Heck e posteriormente estudada por Matsuda² e colaboradores, que propuseram o primeiro ciclo catalítico para essa reação (esquema 1).



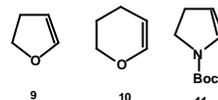
Esquema1. Mecanismo proposto por Matsuda

Buscando esclarecer essa proposta, recentemente³ nosso grupo utilizou a técnica de ESI-MS/MS para interceptar e caracterizar cinco espécies iônicas de paládio, formadas em solução durante a etapa de adição oxidativa [Pd₂(dba)₃ + 4-CH₃OPhN₂⁺BF₄⁻].



Apesar da possibilidade de todas essas espécies levarem ao aduto da reação de Heck, somente aquele

oriundo da reação da espécie **6** com as olefinas **9**, **10** e **11** foi interceptado na análise do meio reacional.



Utilizando um espectrômetro de massas triploquadropolar modificado, as cinco espécies iônicas (**4** – **8**) foram selecionadas no primeiro quadrupolo (Q1) e submetidas, na cela de colisão (segundo quadrupolo, q2), a uma reação íon/molécula em fase gasosa com as olefinas voláteis **9** e **10**. Para nossa surpresa apenas as espécies com dba levaram ao complexo π, sendo a **6** mais reativa. Experimentos de MS/MS também revelaram uma diferença na força de ligação dba-Pd, quando há mais de uma molécula de dba ligada ao metal. Isso sugere uma diferença na forma como esse ligante está conectado ao paládio, quando comparamos a espécie **6** com a **7** e a **8**, e no momento trabalhos de cálculo e de RMN (¹H e ¹³C) estão sendo feitos para que possamos entender melhor como esses ligantes estão arranjados na esfera de coordenação do paládio.

Conclusões

A técnica de ESI-MS/MS nos permitiu isolar e avaliar a reatividade intrínseca em fase gasosa, das espécies de adição oxidativa com olefinas [Heck de sais de diazônio e Pd₂(dba)₃], levando ao complexo π em fase gasosa. Esse resultado nos indicou que a inserção da olefina deve ser a etapa lenta da reação, e também nos direcionou para a investigação em detalhes da estrutura do intermediário reativo dessa reação de Heck.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapesp, a Fapemig e ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

¹ a) Whitehouse, C. M.; Dreyer, R. N.; Yamashita, M.; Fenn, J. B. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 675-679. b) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Science* **1989**, *246*, 64-71. c) Cole, R. B. *Electrospray Ionization Mass Spectroscopy*; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1997.

² a) Kikukawa, K.; Matsuda, T.; *Chem. Lett.* **1977**, 159-162; b) Kikukawa, K.; Nagira, K.; Wada, F.; Matsuda, T. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 31-36.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³ Sabino, A. A.; Machado, A. H. L; Correia, C. R. D.; Eberlin, M. N.
Angew. Chem. Int. Ed. **2004**, *43*, 2514-2518.