

## Obtenção de olefinas substituídas através da reação de Heck utilizando monoglime como solvente

Aline Alves Bello da Silva<sup>1</sup> (IC), Andréa Luzia Ferreira de Souza<sup>1</sup> (PQ), Aires da Conceição Silva<sup>1</sup> (IC) e Octavio Augusto Ceva Antunes<sup>1</sup> (PQ)\*

\*e-mail: [Octavio@iq.ufri.br](mailto:Octavio@iq.ufri.br)

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro - RJ

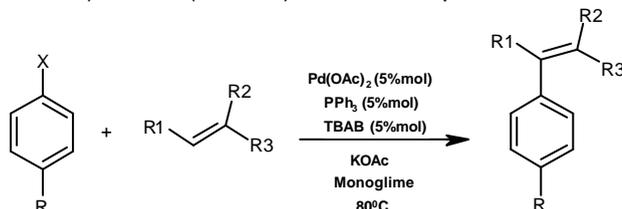
Palavras Chave: Heck, paládio, monoglime

### Introdução

Reações de Heck ocupam um lugar especial entre os tipos de reações catalisadas por paládio<sup>1</sup>. Essas reações envolvem iodetos e brometos de arila e é promovida por Pd(II) ou Pd(0), usualmente em temperaturas elevadas. Nos últimos dez anos, líquidos iônicos tem sido uma grande atração como possível substituto de solventes convencionais para reações orgânicas e catalíticas, e já foram usados como solventes em reações de Heck de alcenos monosubstituídos com haletos de arila, principalmente iodetos, pra aumentar a velocidade e o rendimento reacional<sup>2</sup>. Poucas arilações de Heck de 1,1- e 1,2- alcenos dissustituídos foram relatados. Reações com metacrilatos fornecem dois produtos sendo um deles uma olefina terminal. Tais reações de Heck de haletos de arila com metacrilatos levam a produtos medicinalmente interessantes<sup>3</sup>. O nosso objetivo é obter alcenos substituídos através da reação de Heck entre olefinas mono- e dissustituídas e Haletos de arila em monoglime (H<sub>3</sub>CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>3</sub>).

### Resultados e Discussão

As reações de acoplamento foram realizadas entre haletos de arila e olefinas substituídas em monoglime como solvente, a 80°C, de Pd(OAc)<sub>2</sub> (5% mol), PPh<sub>3</sub> (5% mol), TBAB (5% mol) e KOAc, esquema 1.



1a R = H, X = I

2a R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = CO<sub>2</sub>Me

1b R = OMe, X = Br

2b R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = CO<sub>2</sub>Me

1c R = NH<sub>2</sub>, X = I

2c R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = CO<sub>2</sub>tBu

2d R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = CN

2e R<sub>1</sub> = Ph, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = CO<sub>2</sub>Me

2f R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Me, R<sub>3</sub> = CO<sub>2</sub>Bu

**Esquema 1.** Reação de Heck entre halobenzenos e olefinas mono e dissustituídas.

**Tabela 1.** Reação de Heck entre haletos de arila e alcenos mono e dissustituídos em monoglime

entrada	Haletos de arila	olefina	T (h)	% (Conv.)*
1	1a	2a	18	100 **
2	1a	2b	18	100 (60:40)**
3	1a	2c	18	-
4	1a	2d	24	23:75**
5	1a	2e	18	59
6	1a	2f	24	35:65***
7	1b	2b	18	-
8	1b	2c	18	-
9	1c	2a	40	18:22**
10	1c	2b	40	5

\*analizada por Cromatografia Gasosa, \*\*mistura de isômeros, \*\*\*dois produtos

As reações entre **1a** e as olefinas substituídas forneceram produtos com altas conversões. Nas entradas 1, 2 e 6 foram obtidos produtos com 100% de conversão, mas com mistura de isômeros *cis* e *trans*. A reação do **1a** com **2d** rendeu 98% de conversão (23:75), enquanto que com o **2e** foi obtido um produto com 59% de conversão. Não obtivemos nenhum produto na reação com o **2c**, provavelmente devido a um impedimento estérico da *t*-butila. As reações com **1c** apresentaram uma baixa conversão, 5% e 40%. As reações com **1b** não foram seletivas, devido ao grupo metóxi. Grupos doadores de elétrons geralmente desativam o anel.

### Conclusões

Alcenos substituídos foram obtidos através da reação de Heck entre olefinas mono- e dissustituídas e Haletos de arila, em monoglime, de moderadas a altas conversões.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPERJ pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup> Heck, R. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518.

<sup>2</sup> Gordon, C. M.; *Appl. Catal. A.* **2002**, *182-183*, 419.

<sup>3</sup> Carmichael, A. J.; Earle, M. J.; Holbrey, J. D.; McComarc, P. B.; Seddon, K. R.; *Org. Letters* **1999**, *1*, 997.

<sup>4</sup> Caló, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Laera, S.; Cioffi, N.; *J. Org. Chem* **2003**, *68*, 2929.

<sup>5</sup> Caló, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Detomaso, A.; Iliade, P.; *Organometallics*. **2003**, *22*, 4193.

