

## Estudo da reação de Heck em monoglima e diglima

Aline Alves Bello da Silva<sup>1</sup> (IC), Andréa Luzia F. de Souza<sup>1</sup> (PQ) e O. A. C. Antunes<sup>1</sup> (PQ)\*

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

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro, 21945-970 - RJ

<sup>2</sup> Nortec Química, rua dezessete, 200, Distrito Industrial, Xerém, Duque de Caxias, 25250-000 - RJ

Palavras Chave: Heck, paládio, monoglima, diglima, bmimCl

### 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.

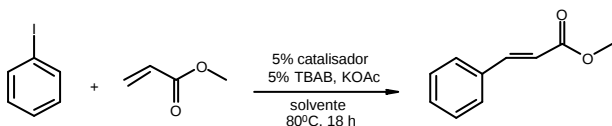
Nos últimos dez anos, líquidos iônicos tem sido uma grande atração como possível substituto de solventes convencionais para reações orgânicas e catalíticas, e já foram usados como solventes em reações de Heck de olefinas monosubstituídas com haletos de arila, principalmente iodetos, pra aumentar a velocidade e o rendimento reacional<sup>2</sup>.

Poucas arilações de Heck de olefinas dissustituídas foram relatadas. Tais reações de Heck de haletos de arila com meta-acrilatos levam á produtos medicinalmente interessantes<sup>3</sup>.

O nosso objetivo é obter olefinas substituídas através da reação de Heck entre olefinas e haletos de arila ativados e desativados em monoglima e diglima, utilizando PPh<sub>3</sub> e [Bmim][Cl], que é um líquido iônico, como ligantes.

### Resultados e Discussão

A metodologia foi testada usando como padrão iodobenzeno e acrilato de metila, foram utilizadas duas fontes de paládio (Pd(OAc)<sub>2</sub> e Pd<sub>3</sub>(dba)<sub>2</sub>), dois ligantes diferentes (PPh<sub>3</sub> e [Bmim][Cl]) acetato de potássio como base, Brometo de tetrabutilamônio (TBAB) como transferidor de fase e dois solventes diferentes (monoglima e diglima) (Esquema 1). Todas as reações ficaram em refluxo por 18 horas. Os resultados estão descritos na tabela 1.



Esquema 1. Reação de Heck com iodobenzeno e acrilato de metila

Tabela 1. Reação de Heck com iodobenzeno e acrilato de metila

|   | Solvente  | Pd                                 | Ligante          | Conv. % |
|---|-----------|------------------------------------|------------------|---------|
| 1 | Monoglima | Pd(OAc) <sub>2</sub>               | PPh <sub>3</sub> | 100     |
| 2 | Monoglima | Pd <sub>3</sub> (dba) <sub>2</sub> | PPh <sub>3</sub> | 98      |
| 3 | Monoglima | Pd(OAc) <sub>2</sub>               | [Bmim][Cl]       | 100     |
| 4 | Monoglima | Pd <sub>3</sub> (dba) <sub>2</sub> | [Bmim][Cl]       | 32      |
| 5 | Diglima   | Pd(OAc) <sub>2</sub>               | PPh <sub>3</sub> | 27      |
| 6 | Diglima   | Pd <sub>3</sub> (dba) <sub>2</sub> | PPh <sub>3</sub> | 32      |
| 7 | Diglima   | Pd(OAc) <sub>2</sub>               | [Bmim][Cl]       | 99      |
| 8 | Diglima   | Pd <sub>3</sub> (dba) <sub>2</sub> | [Bmim][Cl]       | 74      |

De acordo com os resultados, verificamos que as reações em monoglima, entradas 1 e 3, foram convertidas totalmente. Devido ao alto grau de toxicidade da fosfina, achamos que o [Bmim][Cl] é um ligante melhor por ser não-tóxico. Para comprovar o método, aplicamos essas condições em outras olefinas e haletos ativados e desativados. Os resultados estão descritos na tabela 2.

Tabela 2. Reação de Heck utilizando monoglima, [Bmim][Cl], KOAc, 5% TBAB e 5% Pd(OAc)<sub>2</sub>

|   | Haleta              | Olefina            | Conv. % |
|---|---------------------|--------------------|---------|
| 1 | 4-nitro-iodobenzeno | Acrilato de metila | 100     |
| 2 | 4-iodoanisol        | Acrilato de metila | 93      |
| 3 | 4-bromo-acetofenona | Acrilato de metila | 92      |
| 4 | Iodo benzeno        | Acrilato de metila | 96      |
| 5 | 4-nitro-iodobenzeno | Acrilonitrila      | 94      |
| 6 | 4-iodoanisol        | Acrilonitrila      | 30      |

### Conclusões

Em resumo, pudemos comprovar que o meio reacional envolvendo monoglima, [Bmim][Cl], KOAc, 5% TBAB e 5% Pd(OAc)<sub>2</sub> é um excelente método para obtenção de olefinas substituídas.

### 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.