

Vinilação Heck de álcool alílico catalisada por Paládio

Marcelo G. Speziali(PG); Adriano L. Monteiro(PQ) marcelospz@yahoo.com.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Instituto de Química; Porto Alegre-RS; Av. Bento Gonçalves 9500, Bairro Agronomia; CEP 91501-970.

Palavras Chave: Acoplamento de Heck, Paládio, álcool alílico.

Introdução

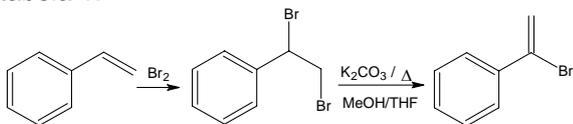
As arilações Heck de olefinas, catalisada por paládio, são um dos mais poderosos métodos de formação de ligações C-C. [1]

Os acoplamentos seletivos com álcool alílico, como substrato, são altamente complexos. Solventes sofisticados, como sais fundidos e líquidos iônicos, estão sendo utilizados de modo a otimizar a seletividade para os produtos de interesse.[1,2] Uma seqüência de isomerizações, tanto do substrato quanto dos produtos, pode ser desencadeada pelas condições de reação. Além do controle regioseletivo, para acoplamentos com álcool alílico, a quimiosseletividade pode ser tornar, também, um fator limitante ao sucesso da reação. O foco do nosso presente trabalho é estudar o acoplamento entre álcool alílico e um grupamento vinílico de um anel aromático.

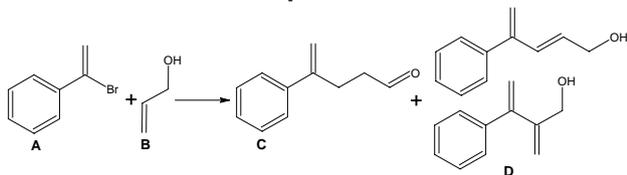
Resultados e Discussão

O alfa-bromo estireno foi preparado por uma seqüência clássica de bromação-deidrobromação do estireno comercial[3]. O produto, α -bromoestireno, foi obtido com rendimento aproximado de 85%, (Esquema 1).

As reações de acoplamento foram realizadas em ambiente inerte utilizando a técnica e vidraria Schlenck, (Esquema 2). Resultados selecionados das reações de acoplamento se encontram na tabela 1.



Esquema 1



Esquema 2

O acoplamento entre um álcool alílico simples e o α -bromoestireno, segundo os resultados experimentais, foi altamente sensível à composição do sistema catalítico. Variações na base e na fosfina alteraram significativamente a atividade do sistema. A seletividade combinada para os produtos de acoplamento, **C** e **D**, é altíssima frente a

dimerizações e redução do próprio substrato aromático. A quimiosseletividade entre o aldeído e os álcoois (**C** e **D**) ainda permanece um ponto crítico do sistema. Para as reações em que o balanço de massas não fecha em 100% para **C**, **D** e dímeros, é constatada a formação de diversos outros produtos minoritários, ainda não identificados. Atualmente, esforços estão sendo feitos em nosso laboratório para ajudar a esclarecer fatores e condições que otimizem cada um dos produtos.

Tabela 1. Vinilação do álcool alílico catalisada por Pd(II)

| Exp ¹ | Fosfina | [Base] /mmol | Conversão / % ² | Seletividade / % ³ | | |
|------------------|---------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----|--------|
| | | | | C | D | dímero |
| 1 | dppf | 1,2 Cs ₂ CO ₃ | 93 | 28 | 51 | 6 |
| 2 | dppf | 1,2 Na ₂ CO ₃ | 24 | 56 | 44 | -- |
| 3 | -- | 1,2 Cs ₂ CO ₃ | 5 | -- | -- | -- |
| 4 | dppb | 2,0 Et ₃ N | 48 | 90 | 1 | -- |
| 5 | dppb | 1,2 Cs ₂ CO ₃ | 66 | 74 | 17 | 4 |
| 6 | dppb | 1,2 K ₂ CO ₃ | 71 | 54 | 32 | 8 |

1) [α -Bromoestireno] = 1 mmol; [Pd(OAc)₂] = 0,02 mmol; [Alcool alílico] = 1,2 mmol; [fosfina] = 0,03 mmol; Solvente = 4mL dioxano; 80°C; 2) A conversão e a seletividade foram determinadas por CG e baseadas no substrato consumido bem como pela distribuição dos picos.

Conclusões

Os sistemas clássicos de acoplamento de Heck foram altamente ativos para a vinilação do álcool alílico com o α -bromoestireno. Apesar da atividade do sistema, o controle da quimiosseletividade permanece um ponto crítico, e, com o aumento da conversão a seletividade para o aldeído **C** cai progressivamente.

Agradecimentos

CNPq e a CAPES.

¹Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Ferola, V., *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2596-2601

²Bouquillon, S.; Ganchegui, B.; Estrine, B.; Hélin, F.; Muzart, J.; *J. Organomet. Chem.*; **634**, **2001**, 153-156

³Silveira, P. B.; Monteiro, A. L.; *J. Mol. Catal. A Chem.*; **247**, 2006, 1-6