

Estudo da síntese dos complexos de carbenos-*N*-heterocíclicos de sais de cobre(I) e suas propriedades catalíticas.

Fernando Henrique de Souza Gama* (PG), Simon J. Garden (PQ)

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade universitária – Ilha do Fundão, Rio de Janeiro;

*fs.gama@hotmail.com

Palavras Chave: Sais imidazólicos, Complexos NHC-Cu, Carbenos.

Introdução

Os complexos carbenos-*N*-Heterocíclicos (NHC's) constituem uma importante classe de carbenos que têm atraído cada vez mais atenção pelo seu uso como ligantes em um grande número de reações catalisadas por metais de transição. Os carbenos-*N*-heterocíclicos foram, primeiramente, divulgados nos anos 60.¹

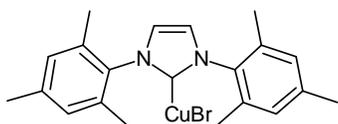
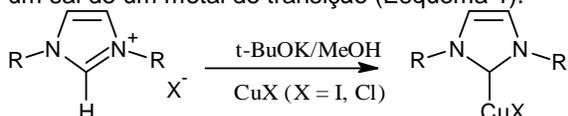


Figura 1: Um exemplo de complexo NHC.

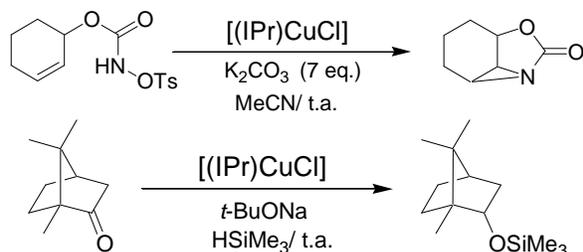
No entanto, sendo apontados como substâncias simples que apenas mimitizavam os pares de elétrons de uma fosfina, hoje são amplamente utilizados em catálise organometálica. Crescentes evidências experimentais mostram que os catalisadores NHC podem ultrapassar seus homólogos de fosfinas, tanto na atividade, quanto nos aspectos sintéticos.

Do ponto de vista da síntese, os complexos são preparados através da desprotonação, *in situ*, dos precursores azólicos e a complexação destes com um sal de um metal de transição (Esquema 1).



Esquema 1: Formação do complexo NHC [(IPr)CuCl].

Conhecidos principalmente por seu impacto sobre reações catalisadas com paládio e rutênio, estes catalisadores estão atualmente sendo utilizados em reações tais como: reações de ciclopropanação², reação [3+2] (reação "Click")³, inserção nas ligações C-H e H-X (X= heteroátomo)⁴, reações de redução⁵, entre outras (Esquema 2).



Esquema 2: Alguns exemplos de utilização dos complexos NHC.

Assim, este trabalho tem como objetivo investigar a síntese de complexos de carbenos-*N*-heterocíclicos de Cobre (I), tanto simétricos, quanto assimétricos e o estudo de suas propriedades catalíticas.

Resultados e Discussão

A partir do estudo da literatura, buscou-se o desenvolvimento de métodos que pudessem resultar na obtenção dos compostos imidazólicos. Para isso, as aminas quirais e aquirais foram tratadas com os reagentes glioxal e formaldeído, a temperatura ambiente para obter os respectivos sais imidazólicos.

Em seguida, os sais imidazólicos foram tratados com uma base forte, para promover a formação dos carbenos *in situ*, e sua complexação com um sal cuproso, resultando nos respectivos complexos NHCs (Figura 2).

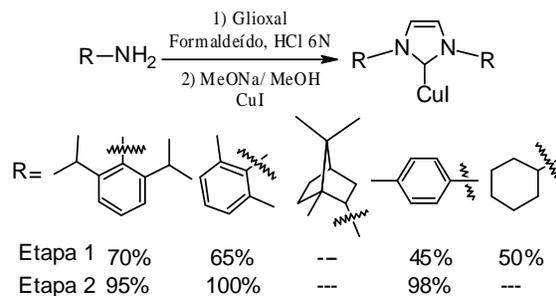


Figura 2: Alguns produtos sintetizados ou sendo preparados (rendimento %).

Conclusões

Através deste trabalho, pretende-se, primeiramente, o estudo sintético de novos complexos NHC-Cu quirais e aquirais, além do estudo de carbenos quirais.

Por fim, este trabalho irá avaliar a capacidade destes complexos em mediar reações catalíticas em relação aos outros catalisadores, averiguando assim sua extensa capacidade e alvo de aplicação.

Agradecimentos

Agradecemos a CAPES, FAPERJ, e CNPq.

¹ OFELE, K.; *J. Organomet. Chem.*, 12, 42, 1968; ² DESIMONI, G.; FAITA, G.; JORGENSEN, K. A.; *Chem. Rev.*, 106 (9), 3561 – 3651, 2006; ³ SHARPLESS, K. B.; KOLB, H. C.; FINN, M. G.; *Angew. Chem.*, 113, 2056 – 2075, 2001; ⁴ Fraser, P. K.; Woodward, S. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 2747; ⁵ Lipshutz, B. H.; Chrisman, W.; Noson, K. *J. Organomet. Chem.* 2001, 624, 367;