

# Otimização das condições reacionais de reações de Heck catalisadas por complexos de paládio.

Renan Zorzatto de Moraes (IC)\*, Vanderlei Inácio de Paula (PG), Regina Buffon (PQ).

Instituto de Química, UNICAMP, Caixa Postal 6154, 13084-971, Campinas-SP. \*E mail: g082644@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: acoplamento de Heck, complexos de paládio, ciclofosfazenos, catálise

## Introdução

As reações de acoplamento carbono-carbono possuem papel indispensável no desenvolvimento da moderna química orgânica. Dentre os processos usualmente empregados, encontra-se a reação de Heck<sup>1</sup>. Originalmente, esta se fundamenta na inserção de grupamentos aril ou alquenil em uma olefina por meio de catálise através de um complexo de paládio.<sup>2</sup>

Embora haja trabalhos envolvendo a utilização de catalisadores baseados em paládio isentos de fosfina<sup>3</sup>, poucos sistemas são suficientemente flexíveis e produzem *turnovers* tão elevados quanto os sistemas contendo tais ligantes.<sup>2</sup>

Neste trabalho se estuda a influência de parâmetros experimentais como temperatura, solventes, razão molar de fosfinas e diferentes tipos de catalisadores, na reação de Heck com o uso de complexos de paládio.

## Resultados e Discussão

As reações foram conduzidas em reatores de vidro fechados, em atmosfera inerte de argônio. Os substratos reagidos foram bromobenzeno e estireno, a base escolhida para o processo foi a N,N-dicicloexilmetilamina. Como padrão interno para as análises por cromatografia gasosa foi usado decaidronaftaleno. O catalisador comercial consistiu de tris(dibenzenidilacetona)dipaládio(0) (Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>) dissolvido em N,N-dimetilacetamida (DMA) e reagido com trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>). Esta espécie foi comparada com diferentes catalisadores baseados em ciclofosfazeno preparadas em laboratório, em reações com duração de quatro horas. Como solventes, foram testados DMA, a 130 °C e 90 °C, tolueno e dioxano, a 110 °C.

Um modelo simplificado do ciclo catalítico é ilustrado na Figura 1.

A espécie cataliticamente ativa no ciclo deve apresentar dois ligantes fortemente associados ao paládio<sup>2</sup> (Pd), portanto, uma relação molar de 2:1, PPh<sub>3</sub>:Pd, deveria promover uma reação mais eficaz. Os estudos conduzidos mostraram *turnover* de 874 para o sistema 2:1 e 1236 para uma razão 2,5:1 em DMA a 130 °C, o que sugere que o excesso do ligante fosfina provoca aumento na atividade catalítica.

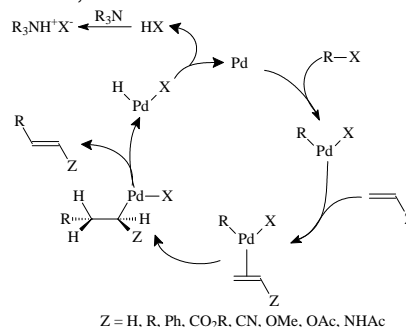


Figura 1. Ciclo catalítico para a reação de Heck.

O uso de catalisadores baseados em ciclofosfazeno revelou que, nas condições empregadas, a reação de Heck é dificultada. Tal afirmação é embasada na obtenção de *turnovers* inferiores a 300 mesmo em solventes distintos (DMA, tolueno e dioxano), em temperaturas variadas (130, 110 e 90 °C) e com o uso de trietilamina. Um estudo foi conduzido contendo o sal de amônio, provindo da reação entre a amina do sistema e ácido bromídrico, e o catalisador baseado em ciclofosfazeno dissolvido em dioxano na presença da base utilizada nos testes catalíticos. A análise por RMN de <sup>1</sup>H sugeriu a presença de um hidreto metálico ( $\delta$ : -14), evidenciando que o processo de eliminação redutiva, responsável pela regeneração do catalisador, é dificultado neste sistema e, portanto, a atividade catalítica é diminuída<sup>4</sup>.

## Conclusões

Os estudos reacionais mostraram que a relação 2,5:1, PPh<sub>3</sub>:Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> apresenta a maior atividade catalítica nas condições reacionais empregadas. Ainda, o uso de catalisadores baseados em ciclofosfazeno nas mesmas condições torna-se inviável, uma vez que a eliminação redutiva é desfavorecida e o catalisador não é regenerado.

## Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Heck, R. F.; Nolley, J. P., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.

<sup>2</sup> Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.

<sup>3</sup> Reetz, M. T.; Vries, J. G., *Chem. Commun.* **2004**, 1559.

<sup>4</sup> Hills, I. D.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13178.