

Estudo teórico das reações de Heck-Matsuda envolvendo ésteres alílicos e sais de arenodiazônio.

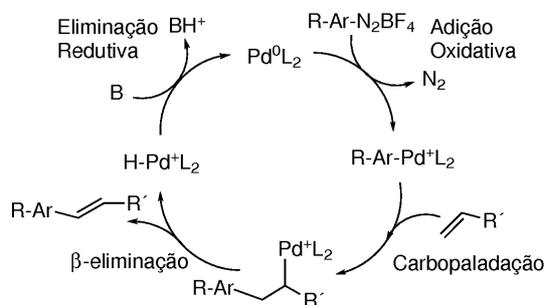
Atualpa A. C. Braga*¹ (PQ), Nelson Henrique Morgon¹ (PQ), Carlos R. D. Correia (PQ).¹

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, C.P. 6154, CEP: 13084-917, Campinas, SP.

Palavras Chave: cálculos teóricos, DFT, catálise, reação de Heck, sais de arenodiazônio, ésteres alílicos

Introdução

Uma alternativa promissora à reação de acoplamento de Misoroki-Heck é o uso de sais de arenodiazônio em substituição aos haletos de arila, conhecida como reação de Heck-Matsuda¹. O Esquema 1 apresenta uma proposta geral de mecanismo:



Esquema 1. Ciclo catalítico proposto para a reação de Heck-Matsuda.

Estudar experimentalmente este tipo de ciclos catalíticos é uma tarefa bastante difícil. Nestes casos o apoio de métodos computacionais se mostra fundamental³. O trabalho aqui resumido tem como objetivo o estudo, por meio de cálculos teóricos e computacionais, dos mecanismos envolvidos na arilação intermolecular de ésteres-alílicos via reações de Heck-Matsuda.

Resultados e Discussão

O ciclo catalítico completo para a arilação do acetato de alila foi obtido através de cálculos DFT com o funcional B3LYP. Bases 6-31G(d,p) foram usadas para os átomos leves, enquanto que para o Pd usou-se o pseudofuncional SDD e suas bases associadas para a camada de valência. Os resultados apresentados correspondem a energias livres em fase gás corrigidas para o efeito de solvente (benzonitrila) segundo o método SMD. Todos os cálculos foram feitos com o pacote Gaussian 09.

O perfil energético calculado apresenta como etapa limitante a adição oxidativa, com uma energia relativa de -1.1 kcal/mol em relação aos reagentes separados. Foi necessária uma detalhada busca 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

conformacional, envolvendo a esfera de coordenação do Pd, para determinar como a reação ocorre após a coordenação do acetato de alila. Observou-se que o substrato coordena-se ao Pd de forma bidentada. Este comportamento está em total acordo com as propostas feitas pelo grupo do prof. Carlos Roque (IQ/UNICAMP) e explica como o próprio substrato age como ligante e promotor de seletividade. A Fig.1 mostra o estado de transição correspondente à etapa de inserção ou carbopalação.

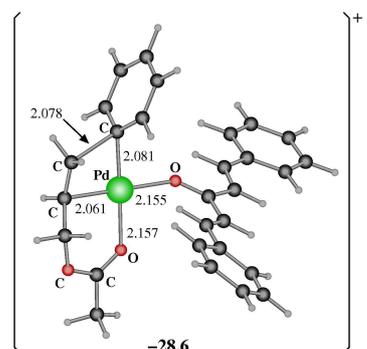


Figura 1. Estado de transição da etapa de carbopalação. Distâncias em Å e energia em kcal.mol⁻¹.

Conclusões

O perfil energético calculado para o ciclo catalítico envolvido na arilação do acetato de alila mostra a adição oxidativa como etapa limitante. A seletividade começa a ser determinada na etapa de inserção e depende profundamente da forma com que o substrato se coordena ao Pd.

Agradecimentos

NCC/GridUnesp e CENAPAD/SP pelo suporte computacional; A.A.C.B agradece à Fapesp (proc. 2011/07895-8) pelo suporte financeiro.

¹ a) Sabino, A. A.; Machado, A. H. L.; Carlos Roque Duarte Correia, M. N. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2514; b) Sabino, A. A.; Machado, A. H. L.; Carlos Roque Duarte Correia, M. N. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4389.

² a) Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; Ujaque, G.; Maseras, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9298; b) Pérez-Rodríguez, M.; Braga, A. A. C. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3650.