

Acoplamentos de Heck catalisados por nanopartículas de Pd(0)-PVP - Influência das condições reacionais na seletividade

Nayane Abre do Amaral e Silva (IC),* Daniela de Luna Martins (PQ)

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, Outeiro de São João Batista s/n, 4º andar, laboratório 413, RJ 24020-150, Brasil. nayanee@yahoo.com.br

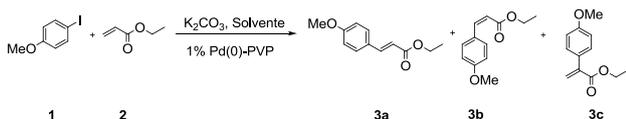
Palavras Chave: Heck, acoplamento, nanopartículas, paládio, polivinilpirrolidona

Introdução

As reações de acoplamento cruzado são uma alternativa eficiente para a construção de ligações C-C sob condições brandas, bons rendimentos e seletividades.¹ A nanocatálise é uma área promissora para o desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes e, muitas vezes, recuperáveis; com conseqüências econômicas e ambientais.² Neste trabalho, foram realizadas reações de Heck catalisadas por nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por polivinilpirrolidona (PVP), estudando-se a influência das condições reacionais no resultado dos acoplamentos.

Resultados e Discussão

As nanopartículas de Pd(0)-PVP foram preparadas empregando-se Pd(OAc)₂ como fonte de Pd(II) e etanol como redutor na presença de PVP como estabilizador. As reações de acoplamento foram realizadas utilizando-se o K₂CO₃ como base e o Pd(0)-PVP como catalisador (Esquema 1).



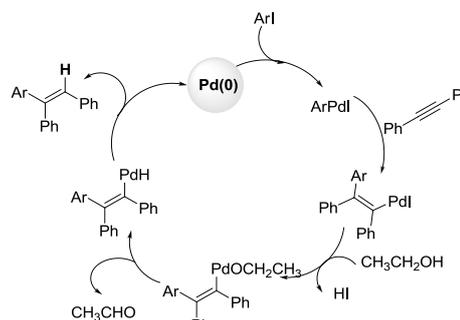
As reações foram feitas em triplicatas e os rendimentos ao alqueno *E*, determinados por ¹H RMN e apresentados na Tabela 1, correspondem à média dos resultados.

Tabela 1. Reação de Heck com Pd(0)-PVP

	Solvente	Base	t(h)	R(%)
1	MeCN	K ₂ CO ₃ (2 mmol)	24	87
2	MeCN	K ₂ CO ₃ (3 mmol)	24	95
3	MeCN/H ₂ O (1:1)	K ₂ CO ₃ (3 mmol)	24	64
4	MeCN/H ₂ O (3:1)	K ₂ CO ₃ (3 mmol)	24	67
5	EtOH	K ₂ CO ₃ (3 mmol)	24	49
6	<i>t</i> -BuOH	K ₂ CO ₃ (3 mmol)	24	84
7	MeCN	K ₂ CO ₃ (3 mmol)	12	39
8	MeCN/H ₂ O (1:1)	K ₂ CO ₃ (3 mmol)	12	33
9	MeCN	K ₂ CO ₃ (3 mmol)	8	80

Condições reacionais: 1 mmol de 1, 1,1 mmol de 2, 4 mL de solvente. Excesso de 50% de 2, rendimento: média de duplicata

As reações realizadas em MeCN e *t*-BuOH foram mais limpas do que as realizadas em EtOH. Neste, além da isomerização da dupla, ocorreu hidrólise do produto de acoplamento, a redução do produto e a adição de Michael a 2. Em MeCN e *t*-BuOH, não foi observada a redução do produto de Heck. A redução do produto de acoplamento foi relatada para reação de Sonogashira³ e, no caso do emprego de EtOH como solvente, atribuída à doação de hidreto ao Pd pelo solvente (Esquema 2). Desta forma, estudamos solventes (MeCN e *t*-BuOH) que não possuíam hidrogênios β passíveis de serem doados ao metal, a fim de minimizar a formação de alcanos no acoplamento.



Esquema 2 - Ciclo catalítico para reduções em acoplamentos de Sonogashira

As condições otimizadas foram empregadas com outros alquenos e haletos de alquila.

Conclusões

Foram obtidos em bons rendimentos e a seletividade é bastante influenciada pelo solvente.

Agradecimentos

FAPERJ (APQ-1), FAPERJ (Apoio às Instituições de Ensino e Pesquisa Sediadas no Estado do RJ), PROPPI-UFF (Edital Jovem Pesquisador UFF)

¹ a) Teixeira, R. R.; Barbosa, L. C. A.; Piló-Veloso, D. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1724. b) Martins, D. L. *Rev. Virtual Quim.* **2010**, *2*, 231.

² Martins, D. L.; Marquez, H. A.; Aguiar, L. C. S.; Antunes, O. A. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *408*, 47.

³ Barros, J. C.; de Souza, A. L. F.; de Lima, P. G.; da Silva, Antunes, O. A. C. *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 249.