

Otimização das condições reacionais para a reação de Sonogashira utilizando complexos de paládio derivados de ciclofosfazenos.

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: reação de Sonogashira, complexos de paládio, ciclofosfazenos, catálise

Introdução

Dentre as reações de acoplamento carbono-carbono, a reação de Sonogashira¹ representa um eficiente método na formação de alcinos internos, podendo ser posteriormente derivados para geração de produtos de interesse. A necessidade inicial de cocatálise por cobre(I), entretanto, representa um empecilho ao seu livre uso em rotas sintéticas, e o desenvolvimento de metodologias isentas de cobre possui grande destaque nesta área².

Neste trabalho se estuda a influência de parâmetros experimentais, como temperatura, tempo reacional, relações molares de fosfina, cobre e amina e natureza de aminas e fosfinas neste acoplamento, bem como o estudo de sistemas não cocatalisados.

Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em reatores de vidro fechados em atmosfera inerte de argônio. Ensaios típicos continham como substratos bromobenzeno e fenilacetileno, utilizando-se N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente, N,N-dicicloexilmetilamina como base assessora e iodeto de cobre (I) como cocatalisador em reações a 130 °C em 2 horas. O padrão interno para as análises cromatográficas foi o decaidronaftaleno. O catalisador comercial consistiu de tris(dibenzenidilacetona)dipaládio(0) (Pd_2dba_3) dissolvido em DMF e reagido com trifenilfosfina (PPh_3). Este complexo foi comparado com catalisadores baseados em ciclofosfazenos sintetizados em laboratório com e sem cobre(I).

Embora o mecanismo reacional não tenha sido completamente elucidado, a Figura 1 apresenta uma visão geral da reação cocatalisada².

A etapa de transmetalatação é tida como a determinante do ciclo² e o complexo que sofre adição oxidativa possui um maior tempo de vida no meio. Este comportamento o torna apto a realizar reações laterais. No caso estudado, foram observados indícios de que tal espécie catalisa a oligomerização por coordenação do fenilacetileno, gerando um produto de coloração castanha característica³. Durante os ensaios se procurou evitar esta reação lateral e promover o acoplamento para geração do alcino interno.

Condições ótimas foram encontradas, permitindo *turnovers* da ordem de 410 para sistemas

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

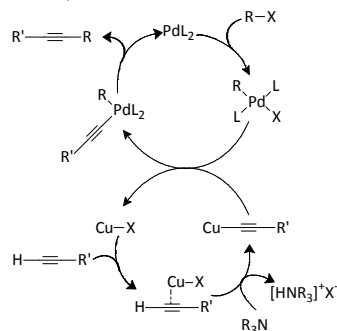


Figura 1. Ciclo catalítico da reação de Sonogashira. cocatalisados, em DMF, 130 °C, e razões molares amina:fenilacetileno:bromobenzeno:fosfina:paládio:cobre de 3000:1500:1000:6:2:1. Visando obter sistemas isentos de cobre(I), sete diferentes aminas foram testadas e a que apresentou maior atividade, diisopropilamina, foi escolhida para compor um teste isento de cobre e com catalisadores baseados em ciclofosfazenos substituídos. Neste ensaio, obtiveram-se *turnovers* da ordem de 250 para os três tipos de catalisadores sintetizados, com fosfinas contendo substituintes fenil, cicloexil e isopropil, e 420 para o sistema comercial. A menor atividade dos derivados de ciclofosfazenos pode ser atribuída ao seu efeito quelante, que prejudica as etapas de isomerização *cis* – *trans*, dificultando o processo de eliminação redutiva e consequente obtenção da espécie cataliticamente ativa. Este efeito, entretanto, não demonstrou inibir a reação de oligomerização.

Conclusões

Os estudos mostraram que catalisadores derivados de ciclofosfazenos apresentam atividade relevante para o acoplamento de Sonogashira, mesmo na ausência de cocatalisador, e a oligomerização de alcinos se apresenta como uma alternativa de aplicação destas espécies.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

¹ Sonogashira, K.; Tohda, H.; Hagihara, N., *Tetrahedron Lett.* **1975**, 36, 3437.

² Chinchilla, R.; Nájera, C., *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874.

³ Li, K.; Wei, G.; Darkwa, J.; Pollack, S. K., *Macromolecules* **2002**, 35, 4573.