

Estudos Cinéticos da Reação de Heck Intramolecular a partir da *O*-iodo-*N*-alilililina

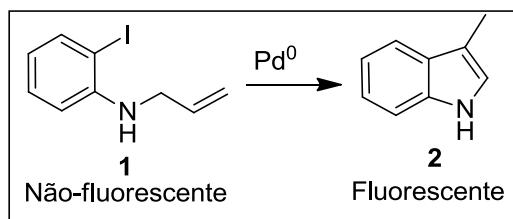
Caio P. Marques (PG), Luciano R. S. Lara* (PG), Gustavo A. Micke (PQ) e Josiel B. Domingos (PQ).
larovzki@gmail.com

Laboratório de Catálise Biomimética (LaCBio), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, Florianópolis, SC, 88040-900.

Palavras Chave: Reação de Heck intramolecular, *o*-iodo-*N*-alilililina, Paládio, Cinética.

Introdução

A reação de Heck é uma das importantes reações na formação de ligações C-C em síntese orgânica.^[1] Contudo, estudos cinéticos de tal reação ainda são muito limitados, especialmente para a reação de Heck intramolecular (RHI). A RHI se destaca por ser um sistema mais robusto e de fácil aplicação que seu análogo intermolecular, podendo ser realizado mesmo em condições brandas. Desta forma a RHI torna-se atraente para investigação de novos sistemas catalíticos. Na RHI existe um único substrato susceptível a ciclização, onde ocorre o acoplamento de um haleto de arila com uma olefina ligada covalentemente a mesma molécula (Esq. 1). Este trabalho tem como objetivo realizar investigações cinéticas de uma RHI, por diferentes técnicas analíticas, com o intuito de contribuir com seu entendimento mecanístico e verificar a possibilidade de se estabelecer uma nova reação modelo no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos. A RHI escolhida foi a ciclização de *o*-iodo-*N*-alilililina (*o*-INNA, **1**), originando como produto principal, fluorescente, o 3-metilindol (**2**).^[2]



Esquema 1. Reação de Heck intramolecular da *o*-iodo-*N*-alilililina (**1**) catalisada por Pd⁰.

A reação foi acompanhada por Espectroscopia de Fluorescência, de UV-Vis e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a um Espectrômetro de Massas.

Resultados e Discussão

Os experimentos cinéticos foram realizados em diferentes faixas de concentração. Primeiramente, os experimentos foram realizados em bancada, num balão de 5 ml com [o-INNA] de 30 mM, 1,5mM de Pd(OAc)₂, 60 mM de Et₃N em 10% H₂O/ACN a 40 °C. Durante 3 horas alíquotas foram retiradas, analisadas e a quantidade de produto formado determinado. As cinéticas *in situ* por fluorimetria e

UV-Vis foram realizadas em cubetas de quartzo com [o-INNA]₀ de 0,5 mM. As demais condições reacionais estão expostos na tabela 1. Na tabela 1 estão exibidas as constantes cinéticas de *pseudo*-primeira ordem (*k*₁) em função do número de equivalentes de PPh₃, e testes de reprodutibilidade, determinadas monitorando o aparecimento do produto **2** por fluorimetria.

Tabela 1. Constantes cinéticas de *pseudo*-primeira ordem (*k*₁). [o-INNA] = 0,5 mM, [Et₃N] = 0,75 mM, [Pd(OAc)₂] = 0,025 mM em 10% H₂O/ACN a 40 °C.

Item	[PPh ₃] (mM)	<i>k</i> ₁ × 10 ³ (min ⁻¹)
1	0,050	1,31
2	0,075	1,70
3	0,075	1,63
4	0,1	1,89
5	0,1	1,69

Os valores de *k*₁ da tabela 1 mostraram uma boa reprodutibilidade dos sistemas estudados. Estes valores *k*₁ são comparáveis aos obtidos por espectroscopia de UV-Vis e HPLC-MS, considerando um erro experimental aceitável pelas diferenças entre as técnicas. Ainda, por HPLC-MS foi confirmado a obtenção de até 80 % de conversão do reagente, nas condições estudadas.

Conclusões

A espectroscopia de fluorescência se mostrou uma técnica mais sensível e de fácil utilização, ideal quando o monitoramento da reação se faz através do acompanhamento de espécies fluorescentes. Permite ainda a detecção *in situ* seletiva em baixas concentrações das espécies, importante na economia de reagentes.

Agradecimentos

À UFSC e ao CNPQ.

¹Dupont, J.; Consorti, C. S.; Flores, F. R. *J. A. Chem. Soc.*, 127, 34, 12054-12065, 2005.

²Wu, Q. Y.; Anslyn, E. V. *J. A. Chem. Soc.*, 126, 45, 14682-14683, 2004.