

Investigação teórica sobre a etapa de adição oxidativa dos ciclos catalíticos das reações de Heck-Matsuda e Heck-Mizoroki.

Vitor H. M. da Silva* (PG)¹, Carlos R. D. Correia (PQ)², Nelson H. Morgon (PQ)², Atualpa A. C. Braga (PQ)¹ *vhugo@iq.usp.br

¹Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

²Instituto de Química, Universidade de Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: Cálculos teóricos, DFT, Funcional M062x, Catálise Organometálica e Reações de Heck.

Introdução

Os processos de Heck-Mizoroki (HK) são reações do tipo de acoplamento cruzado catalisadas por complexos de PdL_n, onde L geralmente representa ligantes do tipo fosfina.¹ Estas reações utilizam haletos insaturados como eletrófilos, propiciando o acoplamento seletivo de uma larga classe de olefinas, sendo considerada umas das metodologias mais eficientes para a formação de ligações envolvendo carbonos do tipo sp².² Embora a coordenação de fosfinas ao paládio propicie a geração de catalisadores eficientes e com alta seletividade, as fosfinas também podem ser bastante tóxicas e caras. Neste contexto, as reações de Heck-Matsuda (HM) apresentam uma alternativa bastante interessante, pois, empregando sais de arenodiazônio como eletrófilos, permite que a reação ocorram em condições mais amenas e sem a necessidade de fosfinas coordenadas ao centro metálico. As razões para a maior reatividade das reações de Heck-Matsuda ainda não são completamente conhecidas. Acredita-se que esteja associada à menor barreira de ativação durante a formação do complexo aril-Pd catiônico na adição oxidativa (AO), etapa frequentemente proposta como limitante para todo o ciclo catalítico.³ Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo apresentar um comparativo teórico envolvendo os mecanismos de reação associados à etapa de adição oxidativa das reações de Heck-Mizoroki e Heck-Matsuda, respectivamente.

Resultados e Discussão

De modo a possibilitar uma comparação entre a reatividade dos processos de HM e HK empregamos como modelo para o catalisador um complexo de Pd onde as moléculas de solvente (acetonitrila) se coordenam como ligantes do Pd. Utilizamos como eletrófilos sais de arenodiazônio e brometo de arila para as reações de HM e HK, respectivamente. Na Figura 1 está presente o perfil energético obtido da etapa de AO das reações de HM e HK. As energias têm como referência os reagentes separados (catalisador + eletrófilo).

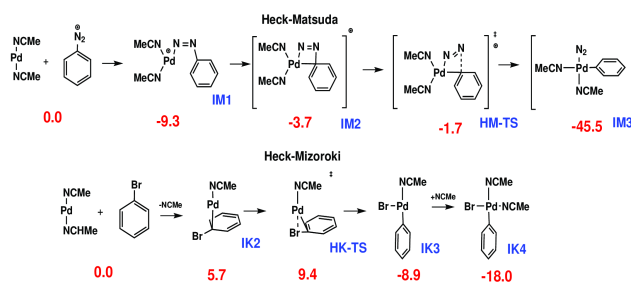


Figura 1. Perfil energético da etapa de adição oxidativa das reações de HM e HK. Valores de energias (em kcal.mol⁻¹) obtidos utilizando o nível de teoria DFT-M062x/6-31G+(d), onde foram feitas correções de solvente (PCM-acetonitrila) e termodinâmicas (ΔG°).

Os resultados apresentados pela Figura 1 mostram que na HM o estado de transição (**HM-TS**) associado à formação do complexo aril-paládio acontece através de uma barreira de energia de 2,0 kcal.mol⁻¹ em relação ao intermediário **IM2**. Ao observar a reação análoga no mecanismo de HK, a barreira subiu para 3,6 kcal.mol⁻¹. Do ponto de vista termodinâmico, o complexo aril-paládio da HM (**IM3**), apresenta-se 45,5 kcal.mol⁻¹ mais estável que os reagentes separados. Por sua vez, a espécie **IK4**, produto da etapa de adição oxidativa na reação de HK, apresentou um valor de energia bem mais alto, cerca de -18,0 kcal.mol⁻¹ ao comparar-se com os reagentes separados.

Conclusões

Na ausência de ligantes fosfinas, a etapa de AO da reação de HM mostrou-se tanto termo- como cineticamente mais favoráveis do que a de HK. Considerando-se que a AO é a etapa determinante do ciclo catalítico completo, estes dados podem ajudar a explicar o porque dos processos de HM ocorrerem mais rapidamente e em condições relativamente amenas. Estas observações refletem barreiras de energia mais favoráveis para a HM em comparação à reação de HK.

Agradecimentos

LCCA-USP, IQ-USP e CNPq.

¹García-Melchior, M.; Braga, A. A. C.; Lledós, A.; Ujaque, G. e Maseras, F. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46(11), 2626.

²Surawatanawong, P.; Fan, Y. e Hall, M. B. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1552.

³Moro, A. V.; Cardoso, F. S. P. e Correia, C. R. D. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3642.