

ESTUDO SOBRE DIFERENTES CONDIÇÕES EM DOIS ACOPLAMENTOS CRUZADOS, HECK E SONOGASHIRA

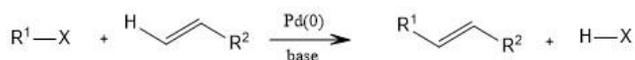
Henrique da Rosa Gregoletto (IC)*, André Francisco (PD), Adriano Monteiro (PO)

*gregoletto16@gmail.com

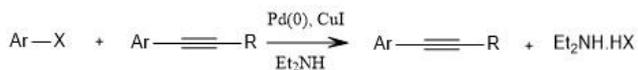
Introdução

Existe uma infinidade de acoplamentos cruzados. Em destaque, neste trabalho, estão duas, Heck e Sonogashira.

A reação de Heck tem como objetivo, a partir de um alceno e um haleto (Br ou I), formar um novo alceno utilizando Pd como catalisador, ou seja:



Sonogashira¹, utiliza paládio como catalisador para transformar um alcino e um haleto em um novo alcino, segundo reação:



Muitos são os trabalhos publicados na literatura que apresentam metodologias apresentadas como "copper free"⁴, com melhorias significativas em relação aos trabalhos originais de Heck² e Cassar³.

Algumas vantagens da exclusão do cobre:

- Vantagem operacional
- Menor custo
- Minimização de produtos de homoacoplamento do alcino

Objetivo

Estudar a reação de Heck sob condições da baixa carga de Pd, bem como a realização em uma única etapa.

Observar o rendimento e a cinética da reação de Sonogashira variando a presença de Pd, Cu e 1,10-fenantrolina.

Referências

- ¹ K. Sonogashira, Y. Tohda and N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.
- ² H. Dieck and F. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259–263.
- ³ L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253–257.
- ⁴ A. John, S. Modak, M. Madasu, M. Katari, P. Ghosh, *Polyhedron*, **2013**, *64*, 20-29

Resultados e discussões

Nas reações de Heck houveram algumas tentativas sem sucesso, estas são descritas a seguir:

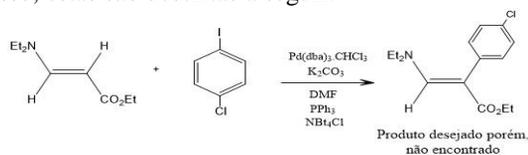
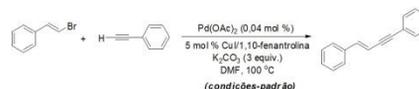
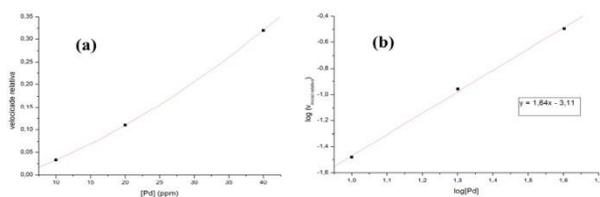


Tabela 1. Investigação de acoplamentos de Sonogashira na ausência de cobre com paládio em níveis de ppm.



entrada	alterações em relação às condições-padrão	conv. (%)	rend. (%)	t (h)
1	-	80	> 79	1
2	sem fenantrolina	30	19	1
3	sem Pd(OAc) ₂	48	37	1
4	sem CuI	36	19	1
5	sem CuI	80	77	20

Figura 1. (a) variação da velocidade inicial relativa em função da concentração de paládio (b) linearização do gráfico apresentado em (a)



A Figura 1 mostra que a velocidade inicial da reação aumenta aproximadamente quatro vezes quando se dobra a concentração de paládio. Além disso, quando se lineariza o gráfico apresentado em (a), obtém-se uma reta cujo coeficiente angular é de 1,64, um valor próximo de 2. Estas observações indicam uma reação de segunda ordem em relação ao paládio, considerada a etapa lenta da reação

Conclusões

A metodologia apresentada mostrou-se satisfatória para uma reação entre bromoestireno e fenilacetileno, com uma reação de segunda ordem em paládio sendo provável. Estudos estão sendo feitos para expandir a aplicabilidade e confirmar a cinética.