

Utilização de baixas cargas de paládio em acoplamentos de iodetos de arila com alcinos terminais efetuados na ausência de cobre

Louise Kommers Reimann

Orientador: Adriano Lisboa Monteiro

Introdução

A reação de acoplamento que envolve catalisadores de cobre e de paládio para a formação de uma nova ligação entre um carbono sp^2 e um carbono sp^3 é conhecida como reação de Sonogashira. Curiosamente, meses antes da publicação de Sonogashira, Tohda e Hagihara, que viria a ficar famosa¹, Heck² e Cassar³ descobriram, que esta reação poderia ser executada na ausência de sais de cobre, demandando temperaturas maiores. Mesmo assim, hoje, a formação de uma nova ligação entre carbono sp^2 e sp^3 é conhecida como Sonogashira.

A não utilização de cobre neste tipo de reação incorre, além da vantagem operacional, a minimização de produtos de homoacoplamento do alcino, que advêm da presença do oxigênio na atmosfera da reação.⁴ Na literatura, são muitos os trabalhos que apresentam metodologias como “copper free”,⁵ com melhorias significativas em relação aos trabalhos de Heck e Cassar. Por exemplo, Wang e colaboradores sintetizaram vários difenilacetilenos utilizando água como solvente à temperatura ambiente.⁶

Sonogashira, Novák e colaboradores fizeram um estudo detalhado de uma reação dita “palladium-free” e observaram que quantidades deste metal em níveis de parte por bilhão, eram capazes de catalisar a reação.⁷

Objetivos

Com isso, o objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de uma reação de Sonogashira na ausência de cobre e com baixas cargas de paládio, em ppm, no qual foi possível demonstrar que as reações ocorrem com rendimentos satisfatórios.

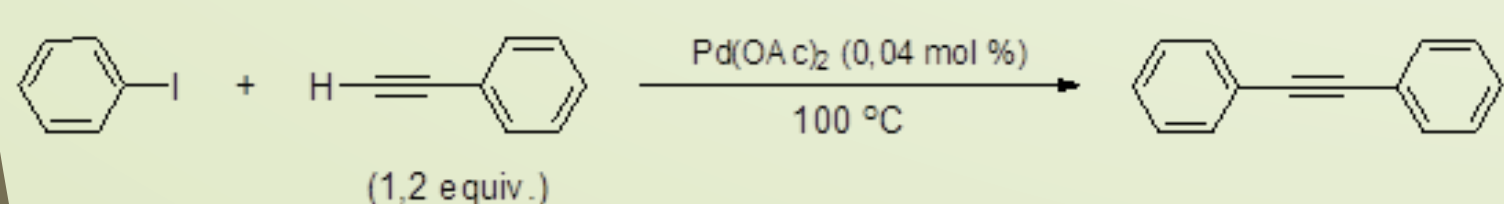
Metodologia

A realização dos testes catalíticos foram efetuados sob atmosfera inerte de argônio através de linha vácuo-argônio e em tubos de Schlenk com solventes desairados;

O andamento das reações foram monitorados por GC-MS e ficaram sob agitação e aquecimento constantes.

Resultados

Tabela 1: Estudo do acoplamento entre o iodobenzeno e o fenilacetileno com paládio em níveis de ppm.

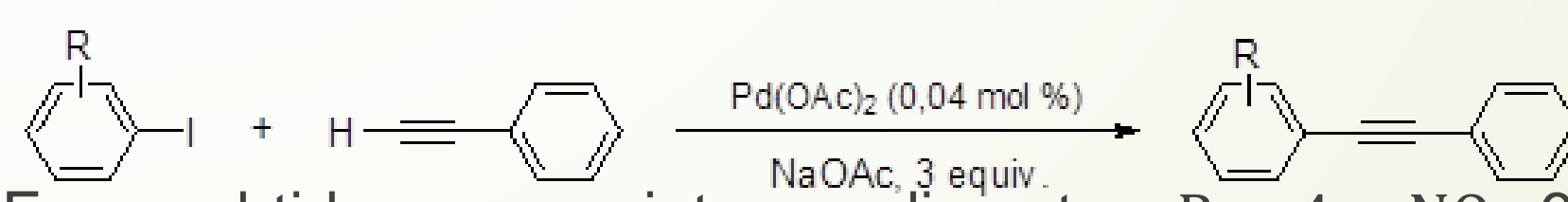


Entradas	Aditivos	Base (3 equi.)	Solvente	t (h)	Conv. (%)
1	Fenantrolina (5 mol%)	K_2CO_3	DMF	4	7
2	Cul/Fenantrolina (5 mol%)	K_2CO_3	DMF	4	6
3	Cul (5 mol%)	K_2CO_3	DMF	4	17
4	-	K_2CO_3	DMF	4	16
5	-	Cs_2CO_3	DMF	4	77
6	-	NaOAc	DMF	4	44
7	-	NaOAc	DMA	4	43
8	-	NaOAc	DMSO	4	92
9	-	NaOAc	MeOH	4	15

Conversão observada por GM-MS

A partir da tabela 1 conclui-se que a presença do ligante fenantrolina é prejudicial à reação e que o carbonato de céσιο tem um efeito benéfico, em relação ao carbonato de potássio. No entanto, devido ao preço desfavorável do carbonato de céσιο, foi estudada a alternativa do acetato de sódio, chegando a entrada 8 que nos mostrou um rendimento efetivo de 71%.

Em seguida, foi expandida a aplicação variando a natureza do iodeto de arila, obtendo apenas resultados modestos.



Foram obtidos os seguintes rendimentos: R = 4-NO₂ 66%, R = 4-Cl 35% e R=3-Cl 36%.

Então, tentou-se melhorar o rendimento da reação variando a quantidade do fenilacetileno obtendo resultados otimizados.

Conclusão

A metodologia apresentada mostrou-se satisfatória para uma reação entre iodobenzeno e fenilacetileno; porém, na expansão da aplicabilidade não foi tão boa. Uma direção já foi encontrada e estamos trabalhando em cima disto.

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. G. Evano, N. Blanchard and M. Toumi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054–3131.
5. A. John, S. Modak, M. Madasu, M. Katari, P. Ghosh, *Polyhedron*, **2013**, *64*, 20-29
6. H. Zhong, J. Wang, L. Li, R. Wang, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2098-2103
7. Z. Gonda, G.L. Tolnai, Z. Novák, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11822-11826