

Formação de 1,3-diinos catalisada por ouro suportado em sílica mesoporosa

MAURÍCIO BERNARDES CLOSS¹, PAULO HENRIQUE SCHNEIDER²

¹ Bacharelado em Química, UFRGS

² Instituto de Química, UFRGS

Introdução

Diinos conjugados, sobretudo 1,3-diinos, são compostos de grande importância como blocos de construção de moléculas complexas na indústria química, farmacêutica e de materiais. Sua cadeia carbônica altamente insaturada e estrutura rígida conferem fascinantes propriedades reacionais e torna-os facilmente manejáveis. A síntese de 1,3-diinos dá-se principalmente por reações de homoacoplamento ou acoplamento cruzado de alcinos terminais.

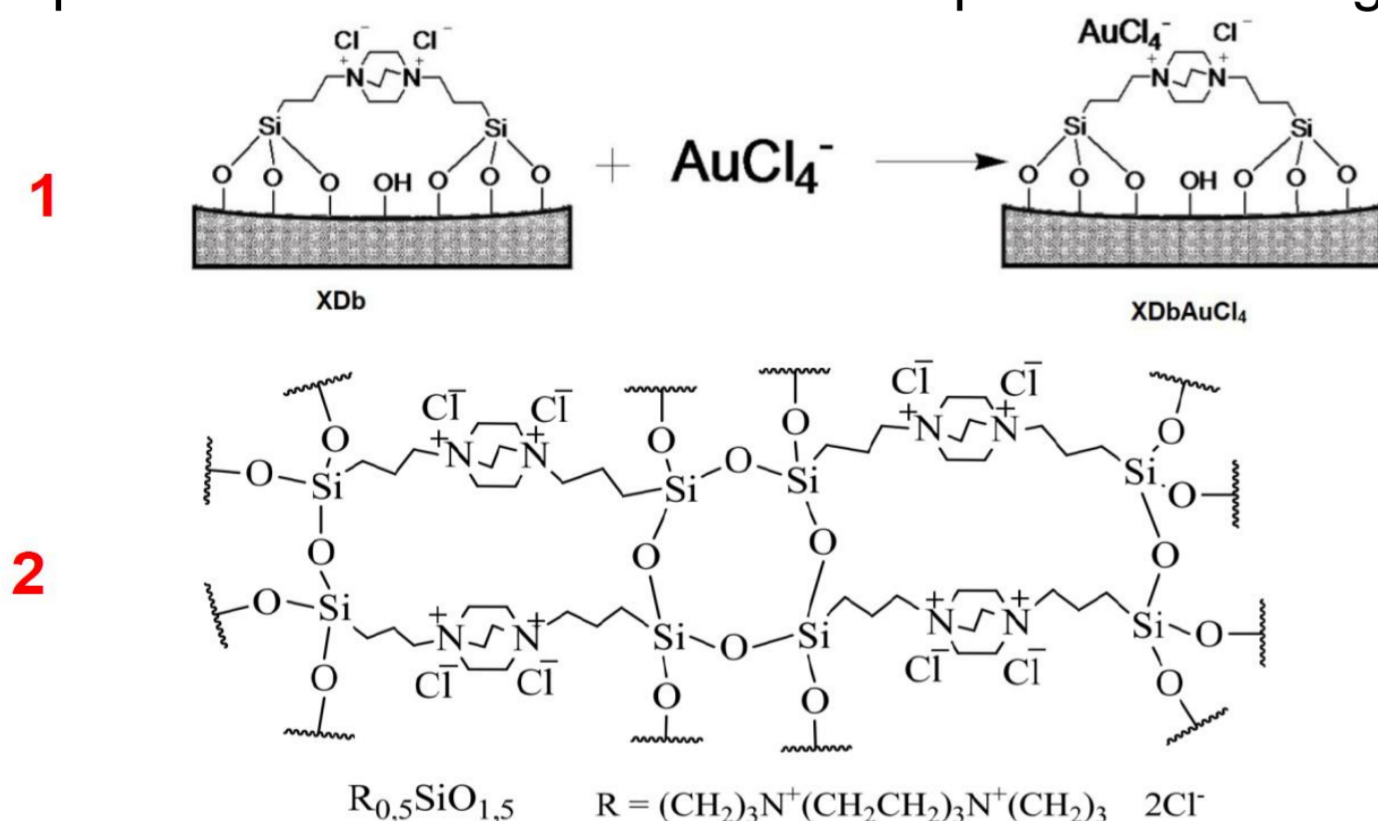
Desde muito cedo, alcinos vêm sendo reportados como excelentes substratos para reações de acoplamento catalisadas por ouro na presença de oxidantes, e o ouro vem emergindo como um poderoso catalisador em síntese orgânica, devido ao alto potencial redox do par Au(III)/Au(I).

Objetivos

O trabalho aqui apresentado tem como objetivo testar um precursor catalítico de ouro suportado em sílica mesoporosa modificada com silsesquioxano iônico, sintetizado por outro grupo de pesquisa da UFRGS, em reações de homoacoplamento e acoplamento cruzado de alcinos. As condições reacionais serão otimizadas, a reciclabilidade será avaliada e sua reatividade frente a diferentes substratos será verificada.

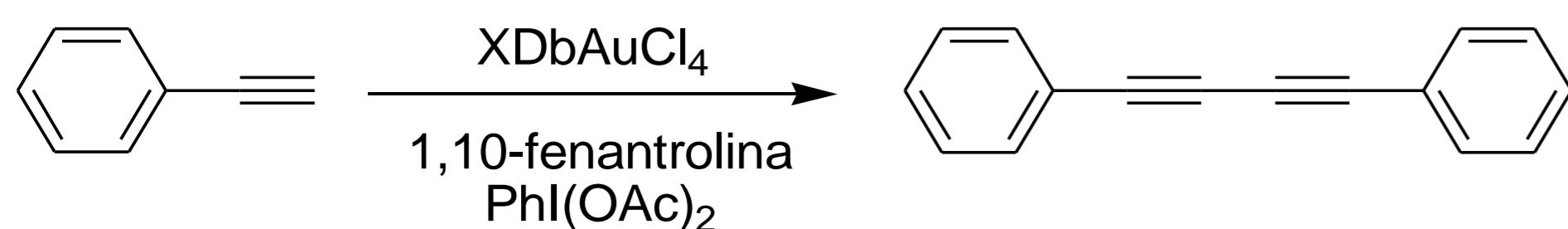
Metodologia

O precursor catalítico utilizado neste trabalho foi sintetizado pelo grupo de pesquisa do professor Edilson Valmir Benvenuti, para a dissertação de mestrado de seu aluno Cezar Augusto Didó. A síntese deste material, identificado como XDbAuCl₄, pode ser resumida no esquema da figura 1, onde a superfície abreviada como XDb está representada na figura 2.



De posse do material, buscou-se otimizar as condições reacionais do precursor catalítico. Para isso, o material foi testado na reação de homoacoplamento do fenilacetileno, na presença de ligante e oxidante, a diferentes condições.

Os parâmetros testados foram: a quantidade de ligante (1,10-fenantrolina); a quantidade de oxidante (diacetato de iodobenzeno); a temperatura; e o solvente da reação.



Em seguida, sabendo a condição reacional otimizada, testou-se o material em diversas reações de homoacoplamento e acoplamento cruzado de diferentes alcinos terminais, com substituintes alifáticos e aromáticos, tanto doadores quanto retiradores de elétrons.

Por fim, a fim de avaliar a possibilidade de reutilização do material (já que este está em fase heterogênea), foram realizadas cinco reações consecutivas de homoacoplamento do fenilacetileno, onde, após cada reação, o precursor foi recuperado e aplicado na reação seguinte.

Resultados e Perspectivas

As condições reacionais otimizadas a partir da reação de homoacoplamento foram: 5 mol% do precursor; 0,4 equivalentes do ligante; 1,0 equivalente do oxidante; diclorometano como solvente; e temperatura de 70 °C. Os resultados dos rendimentos de algumas reações de homoacoplamento dos diferentes substratos estão representados abaixo.



Teste	R	Rend. (%)	Teste	R	Rend. (%)
1	H	99	4	F	63
2	CH ₃	90	5	O ₂ N	74
3	OCH ₃	92	6	H ₂ N	91

As duas reações de acoplamento cruzado realizadas resultaram nos produtos A e B, com rendimentos de respectivamente 61% e 77%.



Os resultados dos testes de reciclabilidade, representados na tabela abaixo, indicaram que o precursor catalítico se manteve ativo durante todas as cinco reações realizadas, portanto, mostrando a boa capacidade de reutilização do precursor.

Ciclo	1	2	3	4	5
Rendimento (%)	86,29	87,08	76,34	69,75	70,80

Uma vez realizados todos os testes com o material XDbAuCl₄ para formação de 1,3-diinos, nossos esforços serão centrados em encontrar uma reação catalisada por ouro que tenha 1,3-diinos como substratos, para então avaliar a versatilidade do material e aplicabilidade em diferentes sistemas reacionais.

Bibliografia

- ASIRI, Abdullah M.; HASHMI, A. Stephen K.. Gold-catalysed reactions of diynes. *Chemical Society Reviews*, [s.l.], v. 45, n. 16, p.4471-4503, 2016.
- SHI, Wei; LEI, Aiwon. 1,3-Diyne chemistry: synthesis and derivations. *Tetrahedron Letters*, [s.l.], v. 55, n. 17, p.2763-2772, abr. 2014.
- DIDÓ, Cezar Augusto. *Sílica mesoporosa modificada com silsesquioxano iônico como suporte para Au(III) e AuNP*. 2018. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Química, PPGQ, UFRGS, Porto Alegre, 2018.