

Atividade catalítica de ligante pirazol-dba em reações Ullmann



Guilherme Rodrigues Machado, Adriano Lisboa Monteiro
Instituto de Química - Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA)- Prédio 43817
Av. Bento Gonçalves 9500, Campus do Vale – Centro de Tecnologia - UFRGS
guilhermermac@gmail.com

INTRODUÇÃO

As reações de acoplamento cruzado catalisadas por complexos de paládio possibilitam a formação seletiva de ligações C-C e C-heteroátomo e vem sendo cada vez mais usadas na indústria farmacêutica. Apesar da alta eficiência dessa metodologia, o alto custo do metal e a necessidade de ligantes mais complexos podem limitar a sua aplicação. Por outro lado, o acoplamento de Ullmann catalisado complexos e sais de cobre é uma alternativa na formação de ligações C-heteroátomo (C-N, C-O, C-S, etc.), C-C, e C-Metal.¹ Através da adição dos ligantes, é possível superar as deficiências na atividade catalítica e utilizá-lo como rota principal de síntese mesmo quando a opção mais direta seria uma reação de acoplamento catalisada por paládio.

Sabendo que o cobre se complexa com a molécula de pirazol (figura 4)², o objetivo do presente trabalho é avaliar a atividade catalítica de ligantes pirazol-dba em reações de acoplamento Ullmann. Por exemplo, o ligante pirazol-dba (figuras 1 e 2) possui em sua estrutura moléculas de pirazol e tem uma estrutura propícia para se ligar ao metal. O ligante dibenzilideno acetona (dba) (figura 3) não possui em sua estrutura as moléculas de pirazol, porém neste ligante podemos avaliar a atividade catalítica do cobre diante apenas da carbonila insaturada, já estudada³, e assim avaliando a importância da atividade das moléculas de pirazol. Metodologias testadas anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa também serão estudadas para reprodução e aprimoramento dos testes dos ligantes.⁴

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ligantes utilizados para os testes de atividade catalítica em reações do tipo Ullmann estão representados nas figuras abaixo.

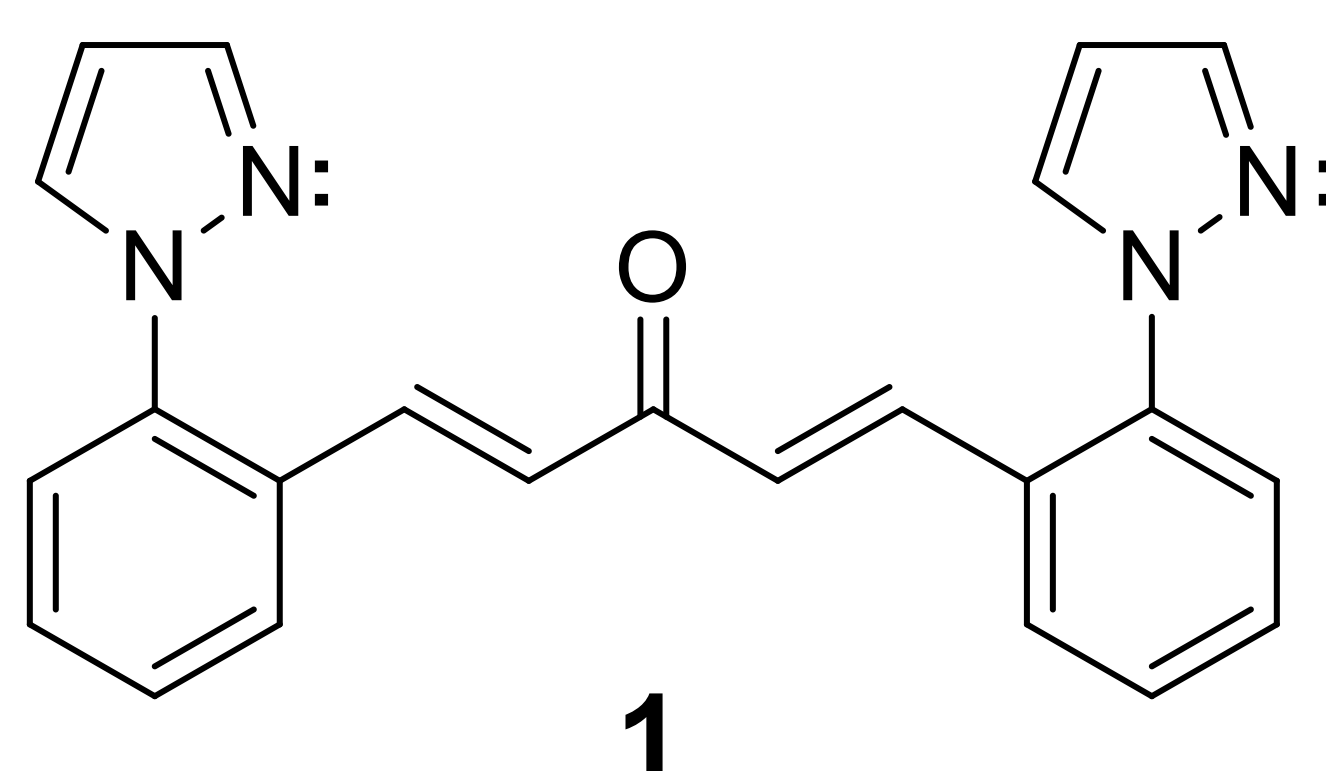


Figura 1: Ligante pirazol-dba

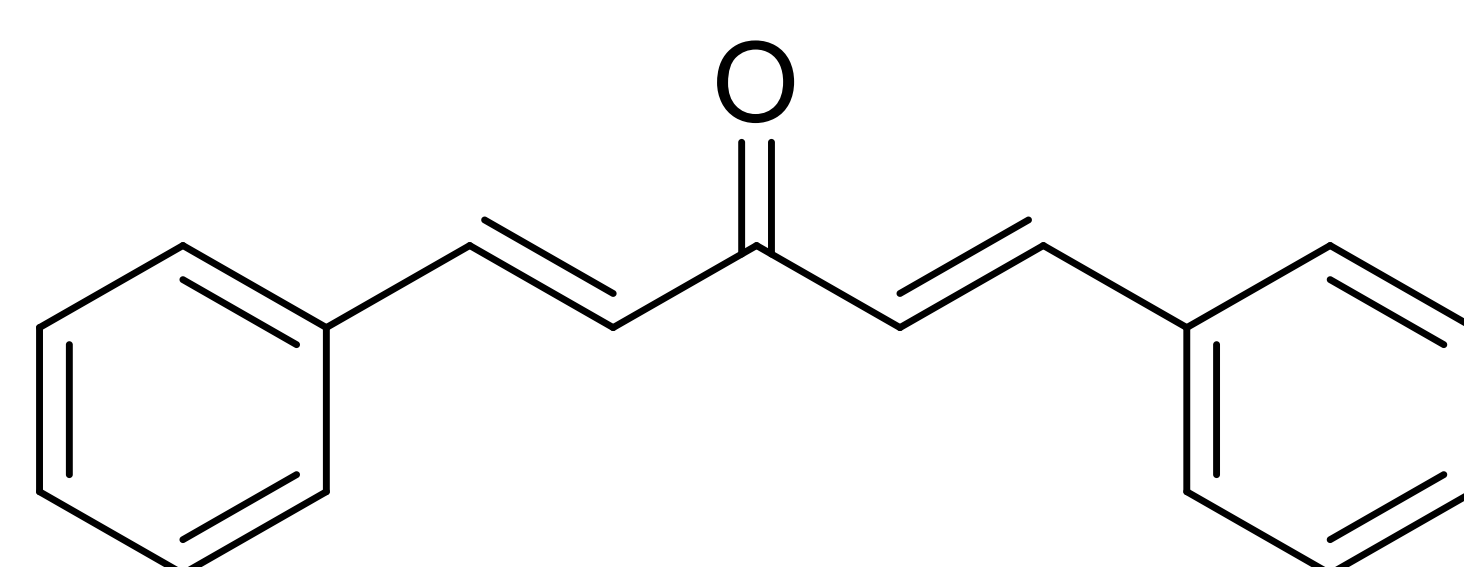


Figura 2: Ligante dba

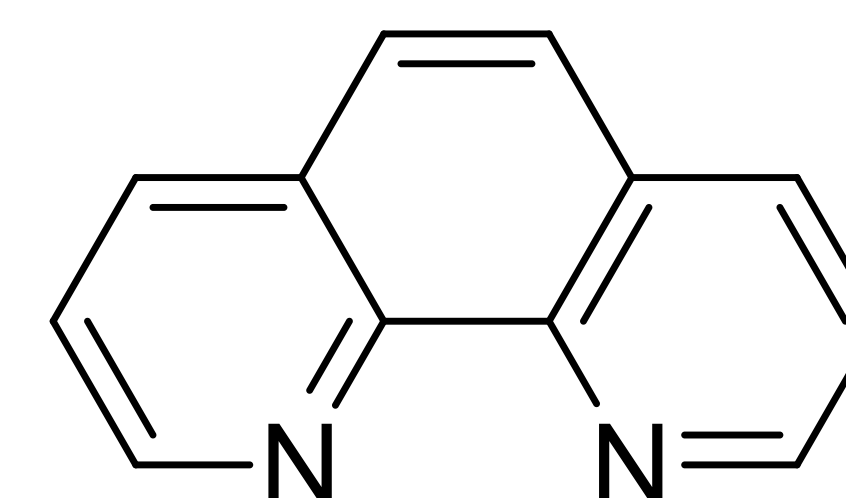
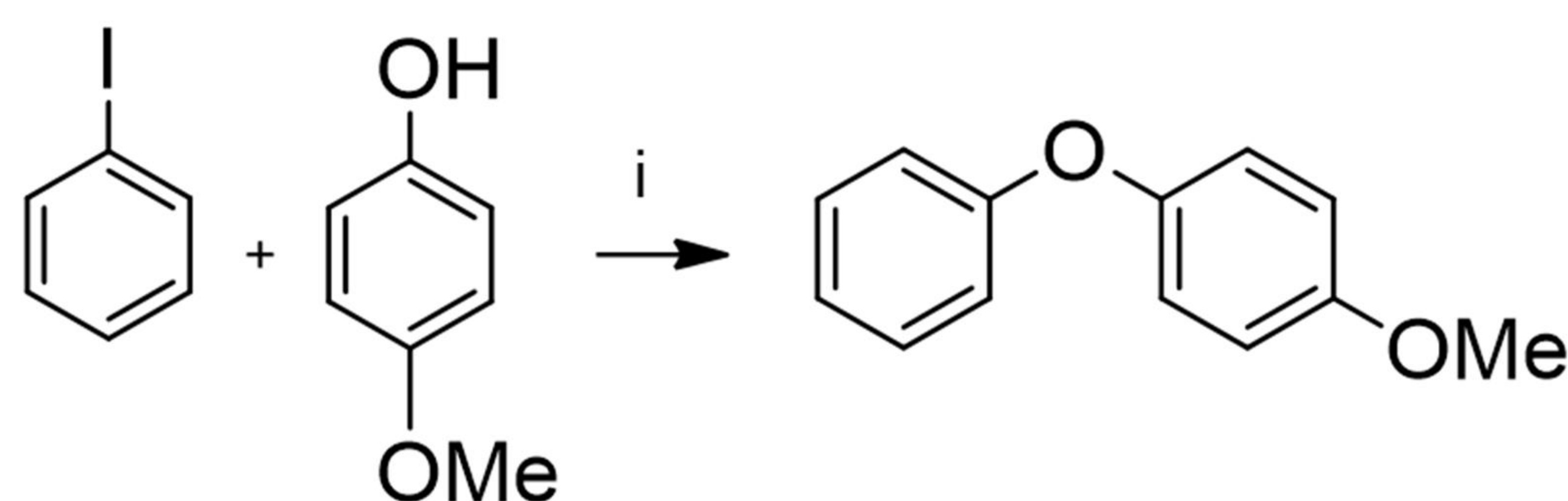


Figura 3: Ligante 1,10-fenantrolina

O esquema abaixo mostra a reação utilizada para teste da atividade catalítica dos ligantes pirazol-dba. O sistema catalítico usado foi 5 mol% de cobre e de ligante.



i. K_2CO_3 , DMF, 110°C, 24h

Sistemas	Rendimento (%)
CuI	10,2%
CuI + 1	11,4%
CuI + dba	6,9%
CuI + 1,10-fenantrolina	32,9%

Esquema 1: Reação Ullmann utilizada como teste para avaliar a atividade catalítica dos ligantes pirazol-dba.

Outras fontes de cobre serão testadas, assim como diferentes ligantes a base de pirazol e carbonilas insaturadas, formando diferentes sistemas catalíticos, para um melhor entendimento da atividade catalítica dos ligantes assim como para futuros estudos das reações Ullmann e da química do pirazol e metais de transição.

¹ Beletskaya, P.; Cheprakov, A. V.; Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248, 2337–2364.

² Trofimenko, S.; Chem. Rev., 1972, 72, 5.

³ Zhang, Qi; Wang, D.; Wang, X.; Ding, Ke; J. Org. Chem., 2009, 74, 7187.

⁴ Limberger, J.; Leal, B. C.; Back, D. F.; Dupont, J.; Monteiro, A. L.; Adv. Synth. Catal. 2012, 354, 1429 – 1436.

Agradecimentos:

