



Sistema simples para derivatização de monoterpênos: produtos inéditos para a indústria de química fina



Tatiane Miceli (IC), Marcelo G. Speziali (PG), Adriano L. Monteiro (PQ)

Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA) - UFRGS. Avenida Bento Gonçalves 9500

Porto Alegre, RS, Brasil. www.iq.ufrgs.br/lamoca

taticiceli@hotmail.com

Introdução:

Acoplamento Heck: versatilidade para formação de ligação C-C. [1]

Terpenos - são olefinas naturais, abundantes e de baixo custo no Brasil.

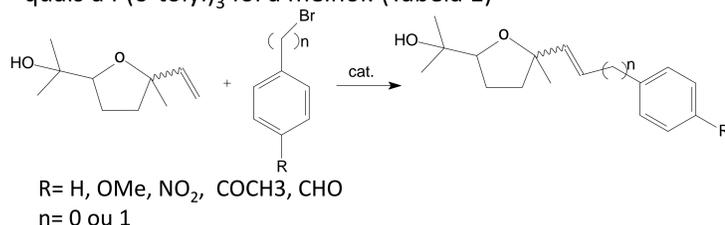
Objetivo:

- Desenvolver e estudar sistemas simples catalíticos de acoplamentos C-C entre olefinas de origem natural e haletos orgânicos.
- Agregar valor a produtos de origem natural.

Resultados:

Foram obtidos produtos inéditos derivados de monoterpênos.

Difosfinas não foram ativas no sistema estudado enquanto que as monofosfinas foram altamente ativas, dentre as quais a P(o-tolyl)₃ foi a melhor. (Tabela 1)



Esquema 1. Acoplamento Heck entre um haleto de arila e uma olefina.

Tabela 1. Resultados obtidos na reação de Heck variando-se o haleto de arila e a fosfina.

Reação ¹	Grupo	Olefina	Conversão (%)	Seletividade (%)
1	Bromobenzeno	PPh ₃	44	75
2	Brometo de Benzila	PPh ₃	46	-
3	Bromoanisol	PPh ₃	60	91
4	Bromoacetofenona	PPh ₃	44	71
5	p-bromobenzaldeído	PPh ₃	38	60
6	Bromonitrobenzeno	PPh ₃	16	87
7	Bromobenzeno	DPPF	0	0
8	Bromobenzeno	DPPB	0	0
9	Bromobenzeno	P(o-tolyl) ₃	87	58
10	Bromoanisol	P(o-tolyl) ₃	86	60
11	Bromoacetofenona	P(o-tolyl) ₃	99	80
12	p-bromobenzaldeído	P(o-tolyl) ₃	93	91

¹Condições de Reação: Olefina – 1,7 mmol; Haleto de arila – 1,8 mmol; Pd(OAc)₂ – 0,0045 mmol; Fosfina – 0,045 mmol; Tributilamina – 4,2 mmol; Solvente – DMF 3,5 mL; Temperatura 100°C; Tempo de Reação 24 h.

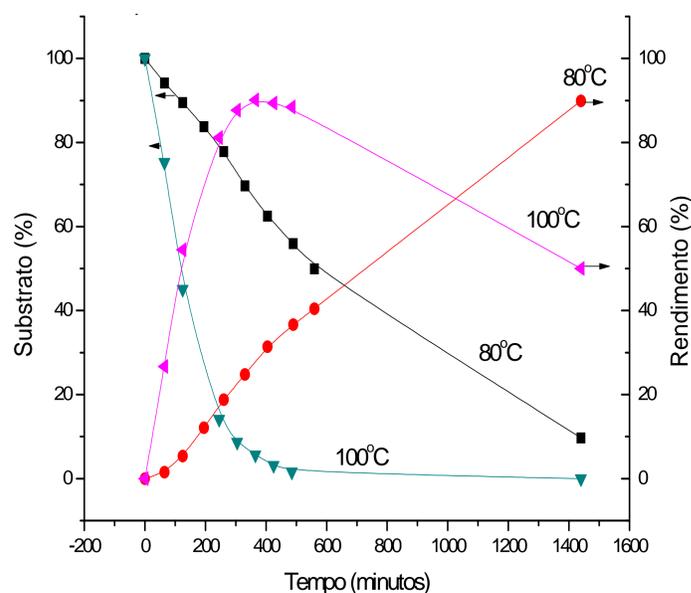


Gráfico 1. Controle cinético das reações de acoplamento entre bromo benzeno e óxido de linalol feitas a 80 e 100 °C respectivamente

Pelo gráfico 1, se observa que a 80°C a formação do produto é progressiva atingindo a quase totalidade em 24 horas. Já para a reação feita a 100°C o máximo de rendimento é obtido perto de 7 horas de reação, após isso o produto começa a se decompor.

A caracterização total dos produtos está sendo feita agora por RMN e CG-EM.

Até onde sabemos, todos os produtos obtidos são inéditos.

Os produtos apresentaram cheiro agradável e possivelmente poderão ser aplicados como fragrâncias.

Conclusão:

Foram obtidos produtos inéditos através de reações de acoplamentos cruzados C-C do tipo Heck. Os produtos obtidos são derivados de monoterpênos.

O sistema estudado foi bastante ativo para as reações desejadas. Os produtos foram obtidos com rendimentos bastante satisfatórios

Agradecimentos:

CNPq, FAPERGS, INCT/ Catálise

Referências bibliográficas:

[1] Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Ferola, V.; J. Org. Chem 2007, 72, 2596-2601