

Química Organometálica

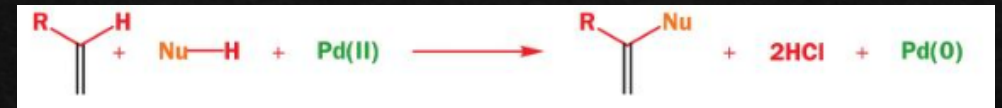
Catálise por Paládio

Grupo 5

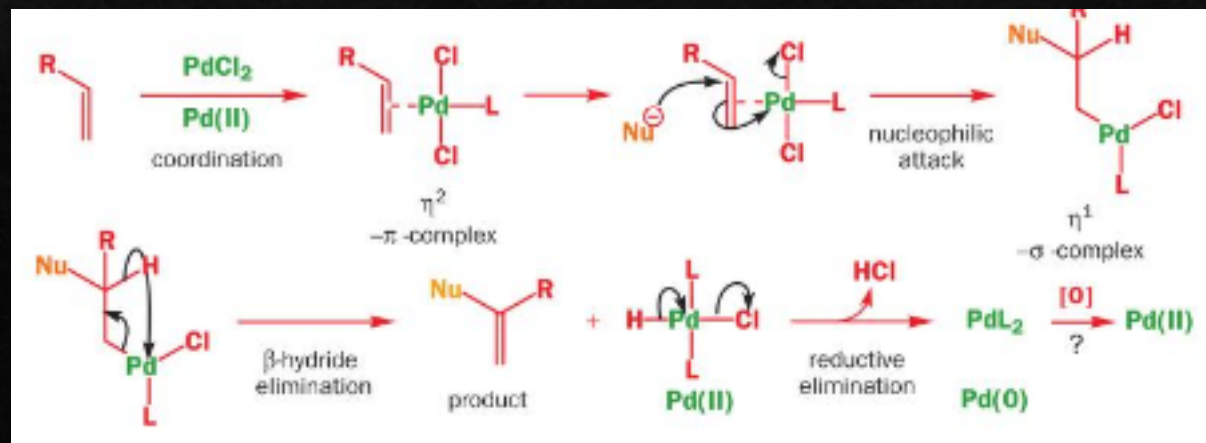
Bruno e Gabriela

Alcenos são atacados por nucleófilos quando coordenados com paládio (II)

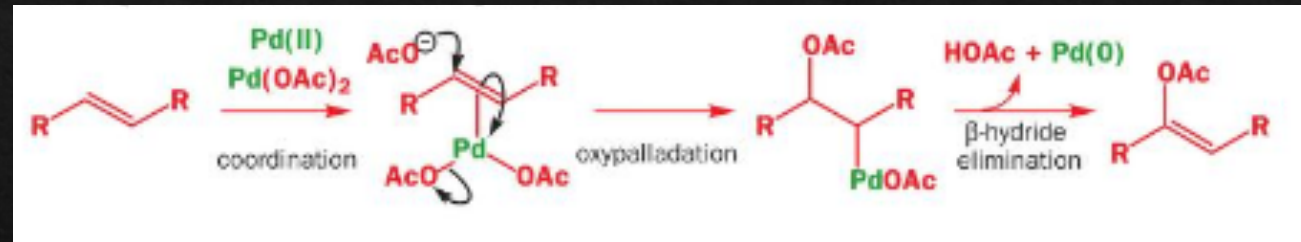
- ❖ Não ocorre o ataque nucleofílico em uma ligação dupla isolada.
- ❖ A coordenação de um alceno a um íon de metal de transição muda dramaticamente à medida que a densidade do elétron é atraída para o metal e para longe dos orbitais π do alceno.



- ❖ Muitos nucleófilos são compatíveis com o complexo de Pd(II) e podem atacar o alceno complexado do lado oposto ao Paládio.
- ❖ O ataque é régio seletivo para a posição mais substituída.
- ❖ A espécie Pd(II) σ -alquil resultante decompõe-se por eliminação de β -hidreto para revelar o alceno substituído.
- ❖ A eliminação redutora de um próton e o grupo de saída, leva ao paládio (0).
- ❖ A fraqueza desta reação é que o ciclo catalítico não está completo: Pd (II), não Pd (0), é necessário para complexar o próximo alceno.

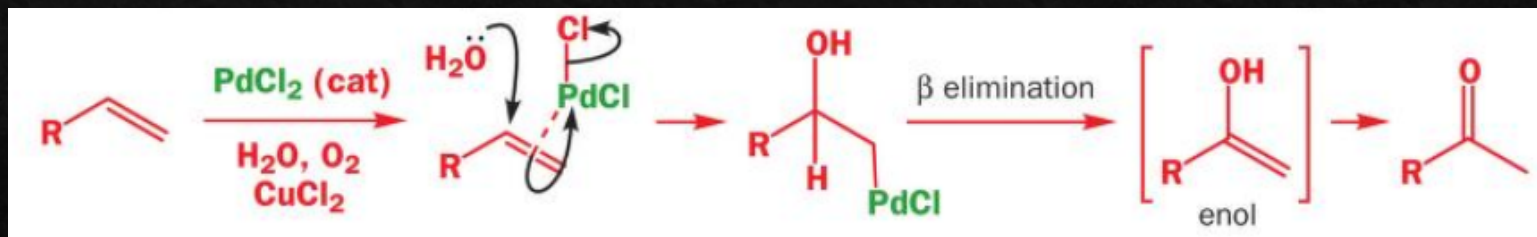


- Um sal Pd (II) como Pd (OAc) ₂ adiciona a um alceno para dar, via complexo pi, um produto com Pd em uma extremidade do alceno e OAc na outra. Essa é uma oxifaladação, mas esse produto geralmente não é isolado, pois se decompõe no alceno substituído.



- Há duas soluções para este problema. Poderíamos usar Pd estequiométrico (II), mas isso só é aceitável se o produto for muito valioso ou se a reação for realizada em pequena escala. É melhor usar um oxidante externo para retornar o paládio ao estado de oxidação de Pd (II) para que o ciclo possa continuar.

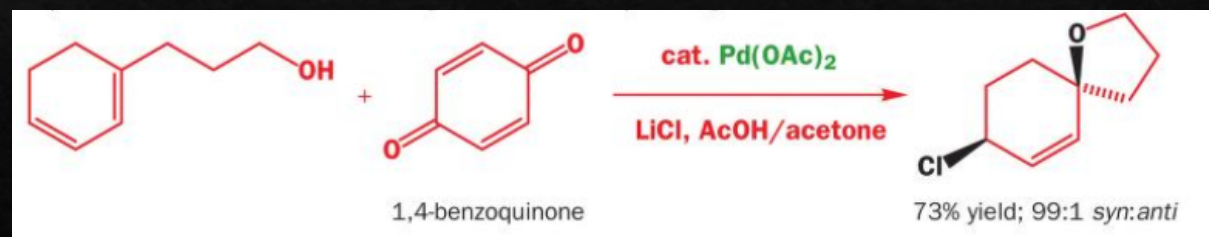
- ◇ Em combinação com o cloreto de Cu (II), o oxigênio completa o ciclo catalítico. O cloreto de Cu (II) oxida Pd (0) em Pd (II) e é oxidado de volta a Cu (II) por oxigênio, pronto para oxidar mais paládio.
- ◇ Essa combinação de reagentes é conhecida como oxidação de Wacker.
- ◇ O nucleófilo é simplesmente água, que ataca o alceno ativado na extremidade mais substituída em uma etapa de oxipaladação. A eliminação do β -hidreto do complexo α -alquil paládio resultante libera o enol, que é rapidamente convertido na forma ceto mais estável.



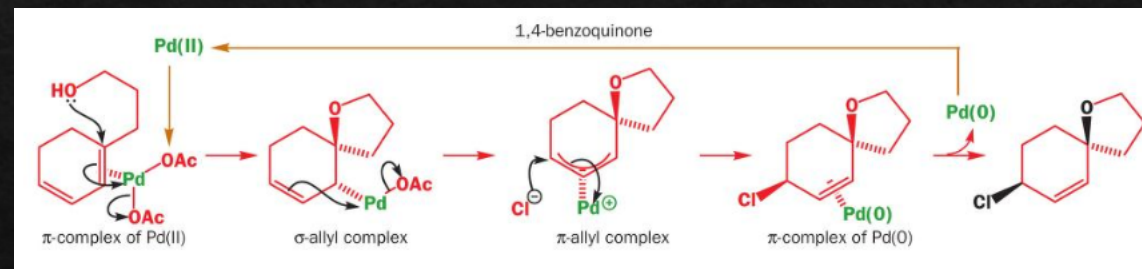
- ◊ Uma reação relacionada é a oxidação dos éteres sililénólicos em enonas. Isso requer paládio estequiométrico (II), embora a reoxidação de Pd (0) com benzoquinona possa reduzir isso para cerca de metade do equivalente, mas garante que o alceno esteja no lado direito da cetona. O primeiro passo é novamente a oxipaladação e a eliminação de B coloca o alceno em conjugação com a cetona principalmente porque não existem hidrogênios B do outro lado.

Álcoois e aminas são excelentes nucleófilos intramoleculares.

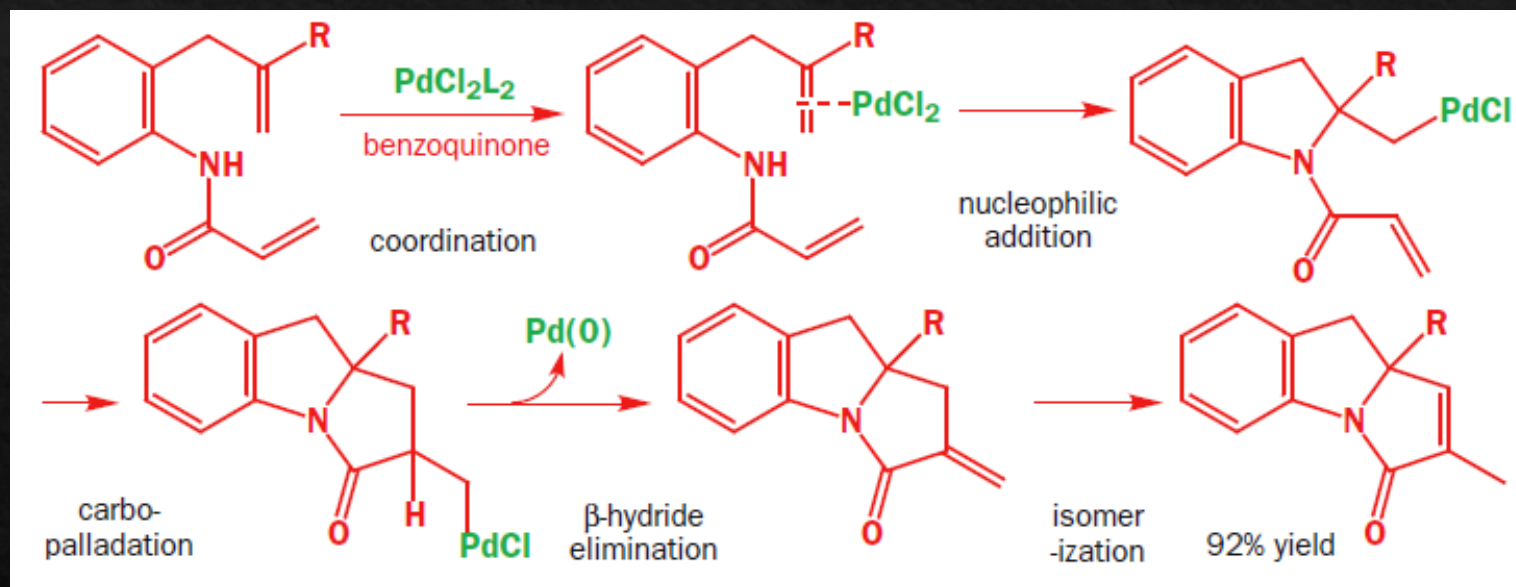
- ◇ Éteres e aminas cíclicos podem ser formados se o nucleófilo for um álcool ou amina intramolecular. O paládio estequiométrico pode ser evitado usando a benzoquinona como oxidante estequiométrico com uma quantidade catalítica de paládio. Neste exemplo, a oxipaladicação intramolecular de um dieno é seguida pelo ataque de um nucleófilo externo a um complexo π -alil.



- ❖ O paládio coordena uma das faces do dieno, promovendo um ataque intramolecular pelo álcool na face oposta. O σ -alquil-paládio resultante pode formar um complexo π -alil com o paládio na face inferior, simplesmente deslizando para interagir com a ligação dupla. O ataque nucleofílico do cloreto do sal de lítio prossegue da maneira usual na face oposta ao paládio. A adição geral ao dieno é, portanto, cis.

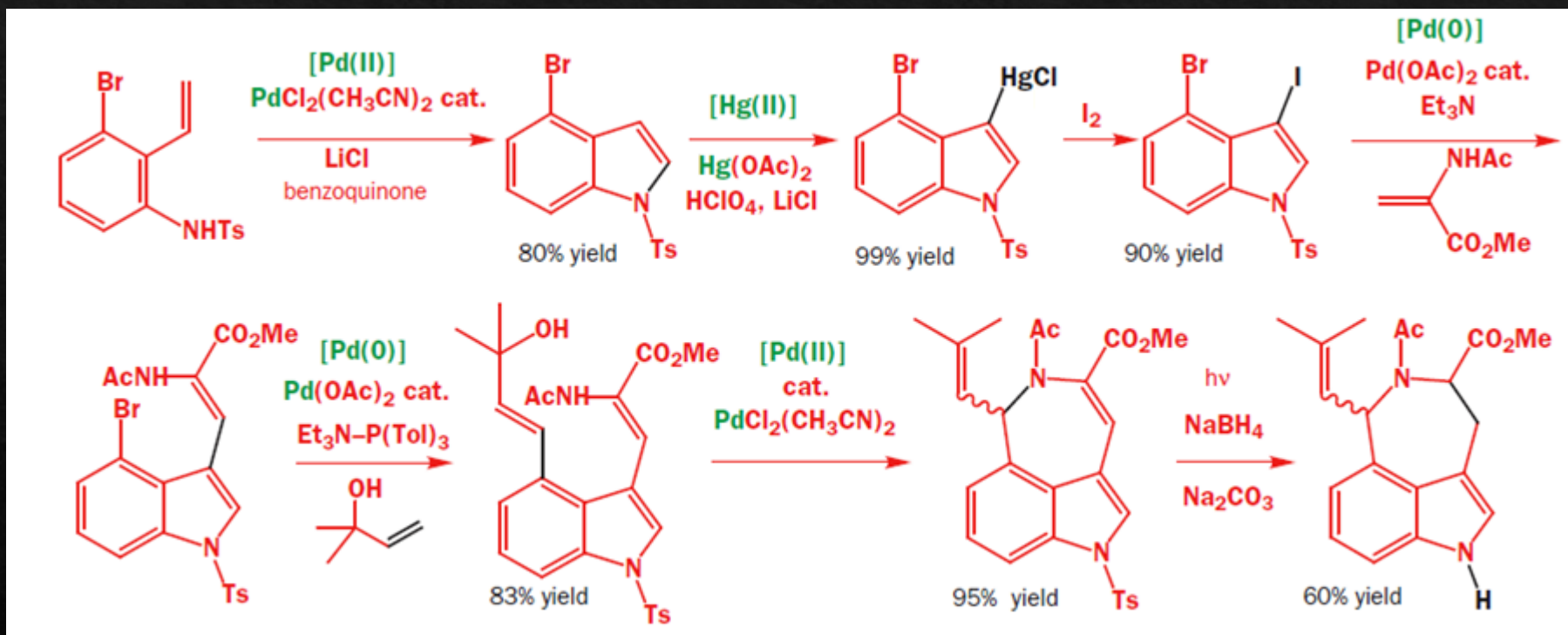


◇ * Grupos amino intramoleculares também são bons nucleófilos para realizar o ataque



◇ Após o ataque nucleofílico, não há um hidrogênio β disponível para a eliminação $\rightarrow$ o outro alceno presente permite a formação da estrutura bicíclica.

Catálise por Paládio na síntese total de um alcaloide natural



Obrigado!