

Reações de Suzuki-Miyaura Catalisadas por Pd/CaCO₃

Bianca Lira de Oliveira (IC), O. A. C. Antunes* (PQ)

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro RJ 21945-970, Brazil octavio@iq.ufrj.br

Palavras Chave: Acoplamento C-C, Água, Química Verde.

Introdução

A reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura de ácidos arilborônicos e haletos de arila catalisadas por paládio, fornece uma rota sintética eficiente para biarilas.¹ Consequentemente, novos ligantes² e precursores de paládio têm sido estudados para melhorar as condições reacionais. Porém, muitos desses ligantes e precursores de paládio são caros, limitando suas aplicações industriais. Logo, o desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes consistindo de catalisadores, bases e solventes econômicos são desejados pelos pesquisadores. Além disso, esforços intensos têm sido direcionados para reduzir ou eliminar o uso de solventes orgânicos inflamáveis, perigosos e não reaproveitáveis. Sendo assim, a água representa uma das opções mais econômicas e viáveis ao meio ambiente³, facilitando também a separação de fases, já que muitos compostos orgânicos são lipofílicos e podem ser facilmente separados da fase aquosa.

No presente trabalho é apresentado a síntese de biarilas utilizando Pd/CaCO₃ como catalisador e água/EtOH como solvente.

Resultados e Discussão

A síntese das biarilas estudadas consiste em deixar o ácido fenilborônico e haleto de arila em agitação sob uma temperatura de 80°C em solução aquosa de etanol 40%, utilizando paládio em carbonato de cálcio como catalisador e fosfato de sódio como base.

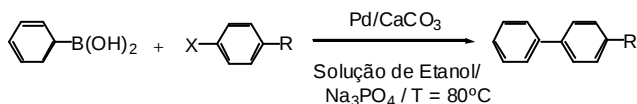


Figura 1. Reação de Suzuki.

Através da análise da **Tabela 1** pode-se observar que a reação do ácido fenilborônico com os haletos de arila nela mencionados, utilizando água como solvente e Pd/CaCO₃ como catalisador, apresentam bons rendimentos, comparando-se a outros descritos na literatura.

Tabela 1. Rendimentos obtidos nas reações de Suzuki

X	R	Rdt
I	H	90
Br	H	88
Br	OMe	85
Br	COME	89

* 2,25mmol do ácido fenilborônico; 1,5mmol do haleto de arila, 4,5mmol de Na₃PO₄; 1% eq. em peso de Pd/CaCO₃; 50mL de solução aquosa 40% de etanol; 80°C; 24h. Rendimento isolado obtido após extração do produto com hexano do meio reacional.

Baseados em relatos da literatura é proposto que o Pd/CaCO₃ funcione como uma reserva de Pd(0). Assim, o haleto de arila, por adição oxidativa produziria uma espécie ativa Pd(II). Após o ciclo catalítico, Pd(0) solúvel seria gerado e esta espécie seria o verdadeiro catalisador.⁴⁻⁶

Conclusões

Reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura utilizando Pd/CaCO₃ como catalisador e água/EtOH como solvente foram efetuadas com bom rendimento. Este é um dos raros relatos do uso de Pd/CaCO₃ em reações de acoplamento C-C.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FINEP e FAPERJ pelo suporte financeiro. Ao NPPN, IMA e IQ/UFRJ e ao IQ/UFF pelo suporte analítico.

¹ (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483. (b) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147-168. (c) Wolfe, J. P.;

Singer, R. A.; Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9550.

² Suzuki, A. In *Metal-catalyzed Cross-Coupling Reactions*; Diederich, F., Stang, P. J., Ed.; VCH: Weinheim, 1998; pp 49-97.

³ (a) Li, C.-J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3095; (b) Lindstrom, U. *M. Chem. Rev.* **2002**, 102, 2751; (c) Li, C.-J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2023; (d) Li, C.-J.; Chan, T. H. *Organic Reactions in Aqueous Media*; Wiley: New York, 1997.

⁴ (a) Kozuch, S.; Amatore, C.; Jutand, A.; Shaik, S. *Organometallics* **2005**, 24, 2319. (b) Tanaka, D.; Romeril, S. P.; Myers, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10323. (c) Sabino, A. A.; Machado, A. H. L.; Correia, C. R. D.; Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2514. (d) Zeni, G.; Braga, A. L.; Stefani, H. A. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 731. (d) Amatore, C.; Jutand, A. *J. Organometal. Chem.* **1999**, 576, 254.

⁵ Djakovitch, L.; Wagner, M.; Hartung, C. G.; Beller, M.; Koehler, K. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **2004**, 219, 121

⁶ (a) Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3298. (b) Ji, Y.; Jain, S.; Davis, R. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17232. (c) Andrews, S. P.; Stepan, A. F.; Tanaka, H.; Ley, S. V.; Smith, M. D. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 647.