

# Reação de Suzuki na ausência de trifenilfosfina utilizando ultrassom

Aires da Conceição Silva<sup>1</sup>(IC), Andréa Luzia F. de Souza<sup>1,2</sup>(PQ) e O. A. C. Antunes<sup>1</sup>(PQ)\*

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT Bloco A 641, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ

<sup>2</sup> Nortec Química, Rua Dezesete, 200, 22250-000, Xerém, Duque de Caxias, RJ

\* [octavio@iq.ufrj.br](mailto:octavio@iq.ufrj.br)

Palavras Chave: Ultrassom, Reação de Suzuki, Etileno glicol.

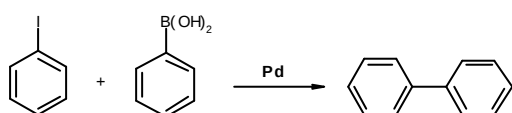
## Introdução

Reações de Suzuki<sup>1</sup> catalisadas por paládio são muito utilizadas na síntese de biarilas.<sup>2</sup> Acoplamentos de Suzuki na ausência de trifenilfosfina são importantes tanto economicamente quanto ecologicamente. Reações de Suzuki no ultrassom ocasionaram uma redução no tempo de reação e o aumento do rendimento.<sup>3</sup> O objetivo do trabalho foi determinar a conversão de halobenzenos em biarilas utilizando ultrassom com frequência de 47 kHz (Branson 1210).<sup>4</sup>

## Resultados e Discussão

A reação entre iodobenzeno e ácido fenilborônico foi usada como modelo no ultrassom. Diferentes fontes de paládio foram utilizadas, trifenilfosfina, brometo de tetrabutilamônio (TBAB), diferentes bases e etileno glicol como solvente. Os resultados estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Efeito de diferentes fontes de paládio e base na reação de Suzuki.



| Entrada         | Catalisador                             | Base                           | Conversão <sup>a</sup> (%) |
|-----------------|-----------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1 <sup>b</sup>  | PdCl <sub>2</sub> 5%                    | KF                             | 59                         |
| 2 <sup>b</sup>  | PdCl <sub>2</sub> 5%                    | NaHCO <sub>3</sub>             | 70                         |
| 3 <sup>b</sup>  | PdCl <sub>2</sub> 5%                    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 100                        |
| 4 <sup>b</sup>  | PdCl <sub>2</sub> 2,5%                  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 25                         |
| 5 <sup>b</sup>  | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> 5%   | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 100                        |
| 6 <sup>b</sup>  | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> 2,5% | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 99                         |
| 7 <sup>b</sup>  | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> 1%   | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 55                         |
| 8 <sup>c</sup>  | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> 2,5% | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 91                         |
| 9 <sup>d</sup>  | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> 2,5% | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 20                         |
| 10 <sup>e</sup> | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> 2,5% | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 86                         |
| 11 <sup>f</sup> | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> 2,5% | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 96                         |

<sup>a</sup> Determinado por cromatografia gasosa. <sup>b</sup> 1,0 mmol iodobenzeno, 1,0 mmol ácido fenilborônico, 3 mmol base, 3 g solvente, 5% mol PPh<sub>3</sub> e 5% TBAB no ultrassom (T=55°C) por 3 horas. <sup>c</sup> Condições térmicas (T=55°C). <sup>d</sup> Temperatura ambiente. <sup>e</sup> Reação na ausência de trifenilfosfina no ultrassom por 3 horas. <sup>f</sup> Reação na ausência de trifenilfosfina no ultrassom por 4 horas

30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

As reações com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 2,5% forneceram as melhores conversões. A entrada 11 mostrou que a trifenilfosfina não é necessária na reação e o meio reacional foi reutilizado 3 vezes: 96% (1<sup>a</sup>), 75% (2<sup>a</sup>) e 53% (3<sup>a</sup>). O método foi então testado com outros substratos usando Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 2,5%, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TBAB, etileno glicol, sem trifenilfosfina, no ultrassom durante 4 horas. Os resultados estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Reação de Suzuki na ausência de trifenilfosfina utilizando ultrassom.

| Ac. Borônico | Haleto | Produto | (%) <sup>a</sup> |
|--------------|--------|---------|------------------|
|              |        |         | 96               |
|              |        |         | 94               |
|              |        |         | 97               |
|              |        |         | 98               |
|              |        |         | 80               |
|              |        |         | 81               |

<sup>a</sup> Conversão determinada por cromatografia gasosa

Esses produtos foram confirmados por espectrometria de massas e RMN de <sup>1</sup>H. O método usado foi efetivo já que foram obtidas biarilas com altos rendimentos.

## Conclusões

Em resumo, o meio reacional utilizando Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 2,5%, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TBAB e etileno glicol provou ser um método eficiente, livre de trifenilfosfina, para reação de Suzuki sob ultrassom.

## Agradecimentos

PIBIC, FAPERJ, FUJB, CNPq, NORTEC, CAPES.

<sup>1</sup> Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.

<sup>2</sup> Li, C. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095.

<sup>3</sup> Cravotto, G.; Palmisano, G.; Tollari, S.; Nano, G. M.; Penoni, A. *Ultrasonics Sonochem.* **2005**, *12*, 91.

<sup>4</sup> Silva, A. C.; Souza, A. L. F.; Antunes, O. A. C. *J. Organom. Chem.*, aceito.