

Reação de Suzuki livre de fosfinas promovida por um novo catalisador de paládio ionicamente marcado

Marcelo R. dos Santos¹ (PG)*, Adriano L. Monteiro² (PQ) e Brenno A. D. Neto¹ (PQ).

marcelotigre@gmail.com

¹Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica (LaQuiMeT), Instituto de Química, Universidade de Brasília (IQ-UnB).

²Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS.

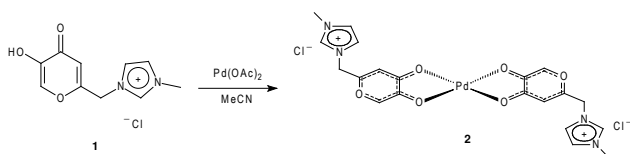
Palavras Chave: *ligante ionofílico, catalisador ionicamente marcado, paládio, reação de Suzuki.*

Introdução

O paládio é um dos elementos que se destaca na catálise organometálica. Complexos de paládio são de grande importância como promotores de reações de acoplamentos cruzado (*e.g.* Suzuki). A marcação iônica de diferentes ligantes traz, de forma geral, um efeito benéfico na formação de intermediários e estabilização dos mesmos por formação de pares iônicos. Catalisadores marcados com grupos imidazólios surgem como uma alternativa interessante,¹ principalmente pela estabilidade que estes grupos conferem aos mesmos e pela possibilidade de efeito de líquidos iônicos (LIs), *i.e.* estabilização de intermediários carregados e polares por interações supramoleculares. Neste trabalho, reportamos a preparação de um catalisador ionicamente marcado de paládio e sua aplicação na reação de acoplamento de Suzuki.²

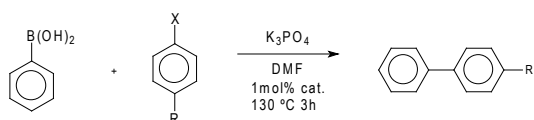
Resultados e Discussão

O complexo ionicamente marcado foi sintetizado quantitativamente conforme visto no Esquema 1.



Esquema 1. Preparação do catalisador 2.

O complexo 2 foi testado como catalisador para acoplamentos do tipo Suzuki (Esquema 2).



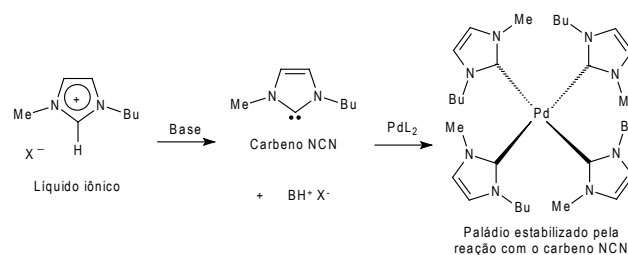
Esquema 2. Reação de Suzuki mediada pelo catalisador 2.

Neste estudo utilizou-se 1 mol% do catalisador, o qual se mostrou muito eficiente como promotor para formação de uma nova ligação C-C utilizando-se DMF como solvente e K₃PO₄ como base. É importante salientar que a utilização do ligante ionicamente marcado permitiu que a reação fosse feita na ausência de uma fosfina, normalmente utilizada em reações de acoplamentos cruzados. A Tabela 1 mostra que a reação acontece em rendimentos bons a excelentes.

Tabela 1. Rendimentos da reação de Suzuki.

Entrada	R	X	Rendimento (%)
1	4-OMe	I	85
2	4-OMe	Br	76
3	4-Me	I	84
4	4-Me	Br	83
5	4-NO ₂	I	100
6	4-NO ₂	Br	100
7	H	I	100
8	H	Br	100
9	4-CH ₃ C(O)	Br	100
10	4-CN	Br	100
11	4-tBuPhBr	Br	81

A substituição do solvente DMF por LIs imidazólios, visando a reciclagem do catalisador, se mostrou ineficiente, pois nada do produto de acoplamento foi obtido. É provável que nas condições reacionais testadas, ocorra a formação de carbenos N-heterocíclicos (Esquema 3), que se ligam ao paládio e estabilizam fortemente as espécies catalíticas ativas de paládio, impedindo a etapa de adição oxidativa ou a de transmetalção.



Esquema 3. Estabilização do paládio pelo carbeno NCN.

Conclusões

Um catalisador de paládio ionicamente marcado foi preparado e aplicado com sucesso em reações de acoplamento do tipo Suzuki na ausência de fosfinas.

Agradecimentos

FAPDF, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Sharma, B. K.; Doll, K. M.; Erhan, S. Z. *Green Chem.* **2007**, 9, 469.

² Zim, D.; Monteiro, A. L.; Dupont, J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8199.