

Reações de Suzuki na ausência de ligantes utilizando Pd(0) em PEG 300

Aires da Conceição Silva^{1*} (PG), Jaqueline D. Senra² (PG), Lucia C. de Sequeira Aguiar¹ (PQ), Alessandro B. C. Simas² (PQ), Andréa Luzia F. de Souza¹ (PQ), Luiz Fernando B. Malta¹ (PQ), Octavio A. C. Antunes¹ (PQ). *kidaires@ig.com.br

¹ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT Bloco A Lab. 641, Rio de Janeiro.

² Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CCS Bloco H, Rio de Janeiro.

Palavras Chave: Reações de Suzuki, Paládio, PEG 300, Acoplamento C-C.

Introdução

A reação de acoplamento C-C do tipo Suzuki é catalisada por paládio e envolve compostos organoboranos e eletrófilos orgânicos¹. Esta reação é utilizada em indústrias farmacêuticas na síntese de uma grande variedade de moléculas orgânicas¹. Polietileno glicóis (PEGs) são polímeros capazes de estabilizar nanopartículas metálicas². Reações de Suzuki utilizando PEGs têm sido descritas na literatura³. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um novo método para as reações de Suzuki utilizando a menor quantidade possível de catalisador para a obtenção de bons resultados na ausência de ligantes⁴, o que torna a reação econômica e ambientalmente viável.

Resultados e Discussão

Como reação modelo (a seguir) foi utilizado ácido fenilborônico e 4-bromoacetofenona.

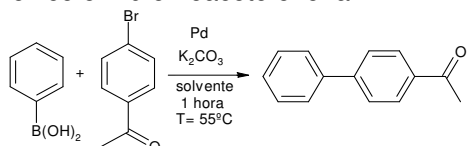


Figura 1. Reação modelo entre ácido fenilborônico e 4-bromoacetofenona.

Foram testados diferentes solventes, fontes de paládio e diferentes condições para promoção desta reação, como mostra a tabela 1.

Tabela 1. Estudo da melhor condição para a reação modelo de Suzuki.

Entrada	Solvente	Catalisador	Conversão ^a (%)
1	H ₂ O	Pd ₂ (dba) ₃ 0,1%	56
2	Etanol	Pd ₂ (dba) ₃ 0,1%	55
3	PEG 300	Pd ₂ (dba) ₃ 0,1%	100
4	PEG 300	Pd/BaSO ₄ 0,1%	100
5	PEG 300	Pd(OAc) ₂ 0,1%	100
6	PEG 300	Pd/BaSO ₄ 0,05%	2

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

7	PEG 300	Pd(OAc) ₂ 0,05%	100
8	PEG 300	Pd ₂ (dba) ₃ 0,05%	100
9	PEG 300	Pd(OAc) ₂ 0,01%	77
10	PEG 300	Pd ₂ (dba) ₃ 0,01%	93
11 ^b	PEG 300	Pd ₂ (dba) ₃ 0,01%	63
12 ^c	PEG 300	Pd ₂ (dba) ₃ 0,01%	75

^a Determinado por cromatografia gasosa. ^b Temperatura ambiente. ^c Ultrassom (T=55°C).

As entradas 1-3 mostram que PEG 300 é o melhor solvente para a reação. Como as entradas 1, 4 e 5 apresentaram bons resultados, a quantidade de catalisador foi diminuída (entradas 6-10). A entrada 10 apresenta a melhor conversão (93%) com a menor quantidade de catalisador, portanto Pd₂(dba)₃ foi escolhido como o melhor catalisador. A entrada 11 mostra a conversão sob temperatura ambiente, que é menor do que o resultado obtido à 55°C (entrada 10). A entrada 12 apresenta a reação realizada em um banho ultrassônico à 55°C, com conversão inferior àquela realizada sob aquecimento convencional (entrada 10). O meio reacional foi reutilizado três vezes com bons rendimentos: 91% (1^a), 84% (2^a) e 66% (3^a). Para testar o método, outros haletos de arila foram utilizados, os melhores resultados foram obtidos com o 1-iodo-4-nitrobenzeno (98%) e o 1-iodo-4-metilbenzeno (95%).

Conclusões

O método desenvolvido para as reações de Suzuki utilizando PEG 300, K₂CO₃, Pd₂(dba)₃ 0,01%, sob condições térmicas à 55°C na ausência de ligantes é eficiente.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ, FUJB, NPPN, IQ/UFRJ.

¹ Bellina, F.; Carpita, A.; Rossi, R. *Synthesis* **2004**, *15*, 2419.

² Astruc, D.; Lu, F.; Aranzes, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.

³ Han, W.; Liu, C.; Jin, Z. *Ad. Syn. Cat.* **2008**, *350*, 501.

⁴ Silva, A. C.; Senra, J. D.; Aguiar, L. C. S.; Simas, A. B. C.; Souza, A. L. F.; Malta, L. F. B.; Antunes, O. A. C. *Tetrah. Lett.* **2010**, *51*, 3883.