

A síntese de ligações biarilas via funcionalização de ligações C(sp²)-H catalisadas por paládio(0).

Roberta L. da Costa* (PG), Simon J. Garden (PQ)

* robertarural@gmail.com

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bloco A, Cidade Universitária – Ilha do Fundão, 21949-900 - Rio de Janeiro – RJ

Palavras Chave: Funcionalização de ligações C-H, paládio, ligações biarilas.

Introdução

Atualmente a química sintética foca o desenvolvimento de metodologias eficientes para a preparação de moléculas. Métodos para a síntese de ligações biarilas são entre as reações mais importantes devido a presença desta ligação em produtos naturais, fármacos, agroquímicos, e corantes.¹

A funcionalização de ligações C-H utilizando catalisadores de metais de transição é de interesse crescente na química orgânica.² Este método não requer a utilização de duas ligações pré-funcionalizadas (por exemplo C-halogênio e C-B(OH)₂ na reação de Suzuki). Do ponto de vista da economia de átomos uma reação envolvendo o acoplamento de duas ligações C-H resulta na eliminação de dois átomos de hidrogênio. Portanto, este processo é termodinamicamente desfavorável e sofre com problemas de regioseletividade. Uma solução para esses problemas é a utilização de um componente com um grupo ativador (tipicamente uma ligação C-halogênio) enquanto o segundo componente sofre a reação de funcionalização da ligação C-H.³

Resultados e Discussão

Na tentativa de investigar a funcionalização de ligações C-H para a obtenção de biarilas heterocíclicas foram preparadas seis amidas terciárias derivadas de *orto*-iodobenzoila. As amidas foram preparadas por acoplamento de cloreto de *orto*-iodobenzoila com as respectivas aminas secundárias.

Metodologia para funcionalização da ligação C-H e formação da ligação biarila: Em um balão de 25mL adicionou o substrato (1 mmol), 10%mol Pd(OAc)₂, Bu₄NBr (1,1mmol), KOAc (5mmol) e DMF (10mL) sob agitação magnética em banho de óleo a temperatura de 100°C durante 24h. A reação foi concentrada, o resíduo aplicado em uma coluna de sílica-gel e o diclorometano utilizado para eluir os produtos.

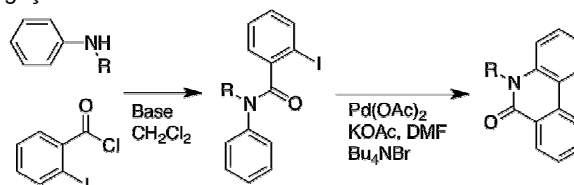
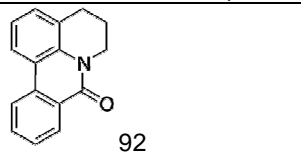
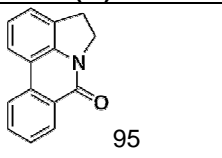
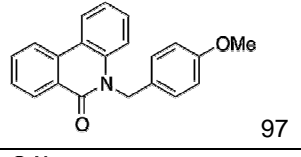
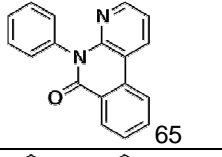
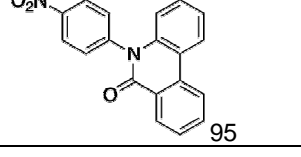
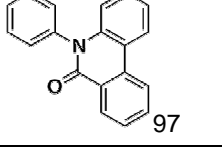


Figura 1. Preparação de fenantridinonas via formação da ligação biarila.

A tabela 1 detalha alguns dos produtos obtidos e seus respectivos rendimentos para a reação de funcionalização da ligação C-H.

Tabela 1. Arilação dos substratos catalisados por Pd(II).

Produtos, Rendimento (%)	
 92	 95
 97	 65
 95	 97

Conclusões

A reação de funcionalização da ligação C-H catalisada por paládio permitiu a síntese das ligações biarilas de diversos derivados de fenantridinonas. Os produtos foram caracterizados espectroscopicamente.

Agradecimentos

A CAPES/FAPERJ/CNPq pelo apoio financeiro.

- Hassan, J.; Se`Vignon, M.; Gozzi C.; Schulz E.; Lemaire, M., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359
- Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M.; *J. Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174.
- Garden, S. J.; Torres, J. C.; Pinto, A. C.; *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 9889. Fagnou, K.; Leclerc, J.P., Mathieu A.; *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 1711.