

# Aplicação de complexos de paládio coordenados a ciclofosfazenos substituídos com fosfinas em reações de Stille.

Vanderlei I. de Paula\* (PG) e Regina Buffon (PQ)

Instituto de Química – Unicamp; vipaula@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: *acoplamento de Stille, complexos de paládio, ciclofosfazenos, catálise.*

## Introdução

Reações de acoplamento catalisadas por paládio são ferramentas poderosas para a construção de ligações C-C.<sup>1</sup> Entre elas, encontra-se o acoplamento entre haletos de arila e estanas, conhecido como acoplamento de Stille, amplamente utilizado em química orgânica, particularmente na síntese de produtos naturais.<sup>1</sup> Neste trabalho, ilustramos a utilização de complexos de paládio derivados de ciclofosfazenos hexa-substituídos ( $P_3N_3(O-C_6H_4-PR_2)_6$ ),<sup>2</sup> em que R = fenil (**1a**), *iso*-propil (**1b**) e cicloexil (**1c**), neste tipo de reação.

## Resultados e Discussão

Os complexos de paládio, sintetizados conforme descrito anteriormente,<sup>2</sup> foram testados em reações de acoplamento C-C entre viniltributilestanana e brometos ou cloretos de arila, conforme mostrado na tabela. Todos os complexos mostraram-se ativos no acoplamento de brometos de arila, ativados ou desativados, impedidos estericamente ou não. O complexo obtido com o ligante **1a**, o menos ativo de todos, foi capaz de promover inclusive o acoplamento da bromoacetofenona. Todos os complexos foram ativos em relação ao *p*-clorofenol, embora os rendimentos tenham sido inferiores aos obtidos com os derivados bromados.

Os resultados mostrados na tabela correspondem a condições reacionais ainda não otimizadas: monitoramentos das reações de acoplamento de Suzuki e de Heck com esses catalisadores mostraram que a reação atinge o máximo de conversão entre 2 e 4 horas, e que números de *turnover* superiores a mil podem ser obtidos partindo-se de uma relação molar [R-X] / [Pd] mais elevada. Os resultados são comparáveis aos relatados para o sistema Pd/ $P^tBu_3$  à temperatura ambiente.<sup>1</sup> Uma temperatura mais elevada, no nosso caso, pode ser explicada pela maior dificuldade de formação do complexo monofosfinado, devido às características quelantes dos ligantes. Essa característica também pode explicar a grande estabilidade dos complexos: a solução estoque do complexo de paládio com o ligante **1c** pode ser conservada na bancada por diversos dias, sem significativa decomposição.

**Tabela:** Atividade catalítica de complexos de paládio e ligantes **1a-c** em reações de acoplamento entre RX e viniltributilestanho.<sup>a</sup>

Entrada	Ligante	R-X	Conversão	TON
1	<b>1a</b> <b>1h</b>		52,4	105
2	<b>1a</b> <b>2h</b>		61,4	123
3	<b>1a</b> <b>24h</b>		100	200
4	<b>1c</b>		62,4	125
5	<b>1c</b>		84,8	170
6	<b>1a</b>		56,6	113
7	<b>1a</b>		53,5	107
8	<b>1b</b>		67,4	135
9	<b>1c</b>		76,4	153
10	<b>1a</b>		95	190
11	<b>1a</b>		10,6	21
12	<b>1b</b>		31,6	63
13	<b>1c</b>		39,7	79

<sup>a</sup> RX: 1 mmol, viniltributilestanho: 1,5 mmol,  $K_3PO_4$ : 5 mmol, [Pd]/[R-X]: 1:200; 110°C, 24 horas, em tolueno.

## Conclusões

Em condições reacionais ainda não otimizadas, os complexos de paládio derivados dos ligantes ( $P_3N_3(O-C_6H_4-PR_2)_6$ ) são ativos em reações de acoplamento de Stille, mesmo em relação a cloretos de arila.

## Agradecimentos

FAPESP e CNPq financiaram este trabalho.

<sup>1</sup> Fu, G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1555.

<sup>2</sup> de Paula, V.I., Buffon, R. *Anais do XV BMIC*, 2010.