

# Estudo de Reações de Acoplamento de Suzuki de Brometos de Vinila Catalisadas por Compostos de Níquel

Carolina Z. Guerra<sup>1\*</sup> (PG), Adriano L. Monteiro<sup>1</sup> (PQ) \*carolzg@gmail.com

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

Palavras Chave: Acoplamento de Suzuki, Substratos Vinílicos, Níquel, Estireno, Olefinas, Síntese de Fármacos.

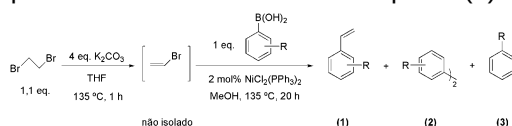
## Introdução

Estirenos substituídos são intermediários versáteis em síntese orgânica<sup>1</sup>, na indústria farmacêutica<sup>2</sup> e de polímeros<sup>3</sup>. Dentre as metodologias de síntese de olefinas mono- e polissubstituídas, a reação de acoplamento de Suzuki apresenta vantagens, tais como ampla aplicabilidade e reduzida toxicidade dos reagentes de organoboro. Entretanto, a obtenção de estireno pela reação de Suzuki envolve o uso do ácido vinilborônico instável, ou de haletos de vinila gasosos, de difícil manipulação. Uma alternativa é a geração *in situ* do haleto de vinila a partir de um derivado estável dialogenado<sup>4</sup>. Classicamente, o paládio é o metal empregado para catalisar a reação, em função dos altos rendimentos que proporciona<sup>5</sup>. Devido ao preço elevado deste metal, o níquel, mais barato, vem sendo amplamente utilizado, em reações de acoplamento de Suzuki de haletos e pseudo-haletos de arila<sup>6,7</sup>. Apesar disto, o uso de compostos de níquel para o acoplamento de Suzuki de substratos vinílicos tem sido pouco explorado, sendo, portanto, o assunto deste trabalho.

## Resultados e Discussão

Para otimizar o sistema catalítico, foi efetuado o acoplamento entre o ácido fenilborônico e o brometo de vinila (não isolado), formado pela desidroalogenação prévia do 1,2-dibromoetano com a base (Figura 1, R = H). Para obter alta produtividade, vários parâmetros reacionais foram otimizados: precursor catalítico, ligante, base, solvente e temperatura. Após a otimização deste sistema catalítico, foi atingido rendimento de 93% de estireno, sendo que as condições reacionais mais favoráveis estão indicadas na Figura 1. A metodologia foi então aplicada a outros ácidos arilborônicos com substituintes doadores e retiradores de elétrons (Tabela I), sendo eficaz apenas para os retiradores. O uso de grupos doadores eletrônicos resultou em desboronação.

**Figura 1.** Síntese de estirenos substituídos por acoplamento de Suzuki catalisador por Ni(II).



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

**Tabela 1.** Acoplamento de Suzuki de ácidos arilborônicos substituídos catalisado por Ni(II)

| Grupo Ar                                                  | Rend. 1<br>(%) | Rend. 2<br>(%) | Rend. 3<br>(%) |
|-----------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                             | 93             | 0              | -              |
| <i>o</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 2              | 0              | 100            |
| <i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                 | 89             | 0              | 0              |
| <i>m</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 0              | 0              | 59             |
| <i>o</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 33             | 0              | 65             |
| 2,4,6-tri(CH <sub>3</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 20             | 0              | 48             |
| <i>m</i> -CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 79             | 0              | 0              |

Condições: vide Figura 1.

A reação do (E)-bromoestilbeno com ácido fenilborônico foi testada e mostrou-se menos favorável com níquel, provavelmente devido ao elevado impedimento estérico neste sistema. Tentativas de ampliar o escopo deste método para síntese de estirenos com grupos doadores eletrônicos e de olefinas di- e trissubstituídas estão atualmente em estudo em nosso laboratório.

## Conclusões

Foi desenvolvido um sistema catalítico eficiente para síntese de estireno, através do acoplamento de Suzuki catalisado por níquel.

## Agradecimentos

Ao Instituto de Química da UFRGS. À CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup>Demay, S.; Volant, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1235.

<sup>2</sup>Gladiali, S.; Bayon, J. C.; Claver, C. *Tetrahedron: Asym.* **1995**, *6*, 1453.

<sup>3</sup>Hirao, A.; Loykulnant, S.; Ishizone, T. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1399.

<sup>4</sup>Lando, V. R.; Monteiro, A. L. *Organic Letters* **2003**, *5*, 2891.

<sup>5</sup>Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 2457.

<sup>6</sup>Zhao, Y.-L. *et al. Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1543.

<sup>7</sup>Quasdorf, K. W.; Riener, M.; Petrova, K. V.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17748.