

Síntese e utilização de ligantes do tipo bis-amida, e sua aplicação em reações de acoplamento

¹Bruna Lisboa Gonçalves* (IC), ¹Daniel Pereira da Costa (PG), ¹Sabrina Madruga Nobre (PQ).

*lisboa_bruna@hotmail.com

¹Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Escola de Química e Alimentos, Av. Itália, Km 8, CEP 96201-900 Rio Grande – RS, Brasil.

Palavras Chave: Síntese, Acoplamento Suzuki, bis-amida

Introdução

Reações de acoplamento cruzado C-C são reações que unem duas moléculas diferentes por átomos de carbono de cada componente, criando uma nova ligação carbono-carbono. Reações de Suzuki são muito importantes e deram o prêmio Nobel de Química, no ano de 2010 ao Suzuki, Heck e Negishi. O acoplamento Suzuki ocorre entre um haleto de arila e um composto de boro levando a formação da respectiva bifenila.^{1,2}

As bifenilas possuem ampla aplicação na síntese de fármacos³, cristais líquidos⁴, fungicidas⁵ dentre outros.

Existem muitos sistemas catalíticos para as reações de Suzuki, muitos utilizam fontes de paládio e ligantes auxiliares como fosfinas, compostos nitrogenados, carbenos entre outros, mas ainda existem poucos exemplos utilizando os compostos bis-amidas como ligantes auxiliares.⁶

Devido à importância desta classe de compostos, as bis-amidas, na química orgânica clássica e os poucos exemplos de aplicação destas bis-amidas nas reações de acoplamento, este trabalho visa utilizar estes compostos como ligantes auxiliares para as reações de Suzuki.

Resultados e Discussão

Inicialmente sintetizou-se um composto nitrogenado simétrico do tipo bis-amida (1,2-bis(2-hidroxibenzamida)etano) cuja a síntese foi retirada da literatura⁷, e caracterizado por ponto de fusão, IV e RMN.

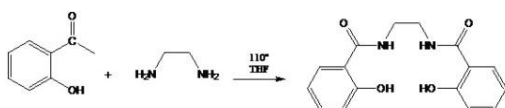


Figura1- Síntese 1,2 bis (2-(hidroxibenzamida)etano) (composto nitrogenado simétrico do tipo bis-amida).

A etapa seguinte foi à utilização deste composto como ligante auxiliar na reação de acoplamento entre o 4-bromotolueno e o ácido fenilborônico, no qual foi determinado a base mais adequada, o solvente e as melhores condições de tempo e temperatura. Todos os testes foram feitos com o ligante do tipo bis-amida sintetizado.

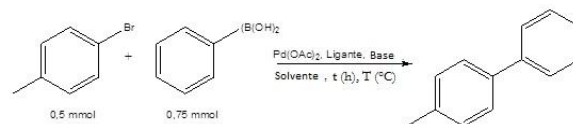


Figura 2. Esquema geral do acoplamento Suzuki utilizando na otimização do estudo catalítico.

As reações de acoplamento do tipo Suzuki foram realizadas sob atmosfera inerte. Foram adicionados precursor catalítico (cloreto de paládio), ligante do tipo bis-amida sintetizado, base, ácido fenilborônico, 4-bromotolueno e o solvente, sendo a adição realizada nesta ordem.

Conclusões

Nos estudos realizados verificamos que as melhores condições reacionais para sistemas que utilizam (1,2-bis(2-hidroxibenzamida)etano) como ligante auxiliar foram: 1 mol% do PdCl₂ (em relação ao haleto de arila), 1,5 mol% do ligante (em relação ao cloreto de paládio), o K₂CO₃ como base e o MeOH como solvente, a reação mostrou rendimentos superiores a 90% a temperatura de 25° durante 1 hora.

O rendimento e a conversão do sistema foram avaliados através de cromatografia gasosa utilizando padrão interno.

Agradecimentos

LCSI-EQA/FURG, PRONEX FAPERGS/ CNPq 10/0009-2 and PRONEM FAPERGS/ CNPq 11/2026-4.

¹ Colacot, T.J.; Snieckus, V.; Johansson Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5062.

² Stanforth, S., *Tetrahedron*, **1998**, 54, 263.

³ Prediger, P.; Moro, A. V.; Zeni, G.; *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3786

⁴ Imrie, C.; Loubser, C.; Engelbrecht, P.; McClelland, C. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1999**, 1, 2513.

⁵ Gooben L. J., Rodriguez N., Melzer B., Linder C., Deng G., Levy L. M., *J Am Chem Soc* **2007**, 12, 4824.

⁶ Nam T. S. Phan, Matthew Van Der Sluys, Christopher W. Jones *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 609 – 679

⁷ Cappillino, P. J.; Tarves, P. C.; Rowe, G. T.; Lewis, A. J.; Harvey, M.; Rogge, C.; Stassinopoulos, A.; L, W.; Armstrong, W. H.; Caradonna, J. P. *Inorganica Chimica Acta*, **2009**, 362, 213

