

A ampla variedade de funcionalização possível na ligação dupla carbono-carbono faz dos estirenos substituídos intermediários versáteis na síntese orgânica, na indústria farmacêutica e de polímeros. A produção industrial do estireno baseia-se na desidrogenação catalítica do etilbenzeno e geralmente é executada em altas temperaturas (até 600°C). Na química de menor escala, outras metodologias vem sendo desenvolvidas, entre elas as reações de Heck, Stille e Suzuki.

Este trabalho consiste no estudo e otimização da reação de acoplamento Suzuki do (E)-bromoestilbeno e do brometo de vinila com ácidos arilborônicos utilizando precursores catalíticos de níquel. Não foram encontrados na literatura métodos que empreguem Ni(II) para síntese de estirenos substituídos por reação de acoplamento Suzuki (classicamente é utilizado o Paládio devido aos altos rendimentos e tolerância a grupos funcionais variados).

Por serem extremamente sensíveis ao oxigênio e à umidade excessiva, as reações foram realizadas em tubos de Schlenk sob atmosfera inerte (linhas de vácuo/argônio). O tetraidrofurano utilizado fora previamente seco e o metanol e o 1,2-dibromoetano foram desaerados. O brometo de vinila (gasoso à temperatura ambiente) utilizado nas reações fora formado in situ pela desidroalogenação do 1,2-dibromoetano (líquido estável à temperatura ambiente) no próprio Schlenk: adição de 1,2-dibromoetano, THF seco, base e então aquecido a 100°C, sob agitação, por 1h. No caso da desidroalogenação prévia, pelo fato de que o brometo de vinila é gasoso, o Schlenk foi colocado em banho de água+gelo, a 0°C), temperatura na qual o reagente se torna líquido, e então os outros reagentes foram pesados e adicionados (precursores catalítico com ou sem ligante, ácido arilborônico e outro solvente quando necessário).

Primeiramente, para determinar o melhor sistema reacional para a obtenção de estirenos funcionalizados através do acoplamento Suzuki, foi escolhido o ácido fenilborônico como substrato e o brometo de vinila. Após testar diferentes precursores catalíticos, bases, solventes, ligantes, temperaturas, quantidade do precursor catalítico e, por final, o tempo reacional obteve-se, com melhores resultados, as seguintes condições: 1 equivalente do ácido arilborônico, 1,1 equiv. de 1,2-dibromoetano, 4 equiv. de carbonato de potássio em metanol:THF 1:1, à 135°C, por 20h. O rendimento alcançado para o estireno foi de 95%.

Então foram realizados testes com o (E)-bromoestilbeno, não obtendo bons resultados.

Atualmente está sendo testado o acoplamento do brometo de vinila com outros ácidos arilborônicos e suas respectivas caracterizações.