

ESTRATÉGIAS PARA ESTUDO DAS CORRELAÇÕES DE ENERGIA LIVRE EM ACOPLAMENTO ARIL-ARIL DE SUZUKI: ELUCIDANDO CICLOS CATALÍTICOS ATRAVÉS DA EQUAÇÃO DE HAMMETT

Gilber Ricardo Rosa

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, R. Barão do Cahy, 125, 95500-000 Santo Antônio da Patrulha – RS, Brasil

Recebido em 25/8/11; aceito em 9/12/11; publicado na web em 2/3/12

STRATEGIES FOR STUDYING FREE-ENERGY CORRELATIONS OF SUZUKI ARYL-ARYL COUPLING: ELUCIDATING CATALYTIC CYCLES BY WAY OF THE HAMMETT EQUATION. The present work deals with the study of the correlation of free-energy developed in a catalytic system for Suzuki coupling, by way of the Hammett equation. The system presents NCP pincer palladacycle **1** as a catalyst precursor, which proved to be very efficient in the coupling of various aryl boronic acids with aryl halides in previous studies. Thus, the article presented here intends to serve as a support for further investigations and clarifications relating to cross-coupling catalytic cycles.

Keywords: Hammett equation; Suzuki cross-coupling; palladacycle.

INTRODUÇÃO

Para cursos de graduação em que a termodinâmica é uma ferramenta importante, necessita-se de experimentos em que se visualizem os conceitos teóricos aplicados às demandas da atuação profissional. Critérios relativos à espontaneidade de uma reação, como a energia livre de Gibbs e de Helmholtz, e elucidação de ciclos catalíticos devem ser priorizados quando do planejamento de aulas práticas de Físico-química. Assim, experimentos e discussões que integrem conceitos termodinâmicos clássicos, fundamentos de cinética química e os recentes avanços da área de catálise se tornam ferramentas importantes para a avaliação de novos sistemas catalíticos.

Sabendo que a síntese orgânica catalítica foi grandemente valorizada com Prêmio Nobel de Química, em 2010, para A. Suzuki, R. Heck e E. Negishi, e que nela muitas vezes se trabalha com substratos aromáticos, é interessante avaliar a correlação linear de energia livre de tais sistemas pela troca de grupos substituintes. Assim, com intuito de elucidar as etapas do ciclo catalítico em estudo, faz-se uso da Equação de Hammett¹

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \quad (1)$$

onde k e k_0 são constantes de velocidade ou constantes de equilíbrio da molécula com o grupo substituinte em análise e da molécula substituída com hidrogênio, respectivamente. σ é a constante do substituinte sendo determinada por

$$\sigma = \log \left(\frac{ka}{ka_0} \right) \quad (2)$$

onde ka é a constante de dissociação do composto substituído e ka_0 refere-se ao não substituído. Originalmente σ foi obtido de uma série de ácidos benzoicos substituídos em água e, para o substituinte H, atribui-se o valor zero. A constante do substituinte pode apresentar variações decorrentes da posição do grupo substituinte no anel aromático em *meta* (σ_m) ou em *para* (σ_p), já em posição *orto* não é mencionada devido ao fato do impedimento estérico dificultar a

correlação linear de energia livre.² σ^- indica que o sistema necessita de interações diretas de ressonância com o grupo funcional, assim, grupos eletrodoadores mostram desvios na correlação linear do gráfico devido a apresentarem sua constante do substituinte com valores mais positivos, isto é, menos eletrodoadores que os valores de σ sugeridos por Hammett.³

Também se verificam as notações σ^- e σ^+ , indicando que o sistema apresenta interações diretas de ressonância com grupos substituintes eletrorretiradores e eletrodoadores, respectivamente. Além disso, a contribuição de efeito indutivo (σ_I) e de ressonância (σ_R), na determinação da constante do substituinte, também deve ser avaliada.

Já ρ é uma constante que depende da reação envolvida, sendo a inclinação da curva obtida. Portanto, ρ é a “sensitividade” relativa de uma série de velocidades para as mudanças de substituintes e quando $\rho > 1$ a velocidade é aumentada pelo substituinte, quando comparada com a molécula não substituída. Com substituintes de σ positiva (ex.: NO_2 , Cl) observa-se um aumento de ρ . O contrário também é observado quando se utilizam substituintes como CH_3 e OCH_3 .

Com uma inclinação negativa, observa-se a diminuição da velocidade de reação utilizando substituintes eletrorretiradores como NO_2 e Cl.

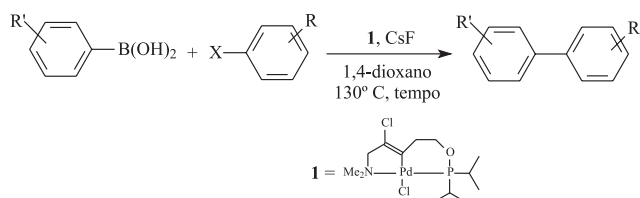
Porém, a falta de literatura apropriada que oriente o estudante de graduação ou pós-graduação em como iniciar os estudos e, o mais importante, interpretá-los, ainda é visível, fazendo com que tais informações relativas ao estudo de mecanismos de reação e ciclos catalíticos sejam abandonadas.

Dessa forma, aqui se relata um estudo da influência de grupos substituintes em anéis aromáticos no acoplamento catalítico C-C de Suzuki de ácidos arilborônicos e haletos de arila, via ciclopaldato pinça NCP **1** (Esquema 1), com intuito de auxiliar futuras investigações referentes a sistemas catalíticos que trabalhem com anéis aromáticos. Tal precursor catalítico desenvolvido mostrou-se eficiente nesse acoplamento, sendo listado como um dos mais eficientes sistemas catalíticos que operam com paládio isento de fosfinas relatados até o momento.⁴

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Partindo do sistema catalítico desenvolvido que opera com o ciclopaldato pinça NCP **1**, escolheram-se reagentes com grupos substituintes eletrodoadores e eletrorretiradores.

*e-mail: gilberrosa@furg.br



Esquema 1. Sistema catalítico avaliado

Um estudo da influência eletrônica dos grupos substituintes do anel aromático, tanto do halogeneto de arila como o do ácido arilborônico, fornece fortes indícios a respeito do ciclo catalítico de Suzuki (Figura 1), tanto no que se refere à etapa limitante do processo quanto do processo global.

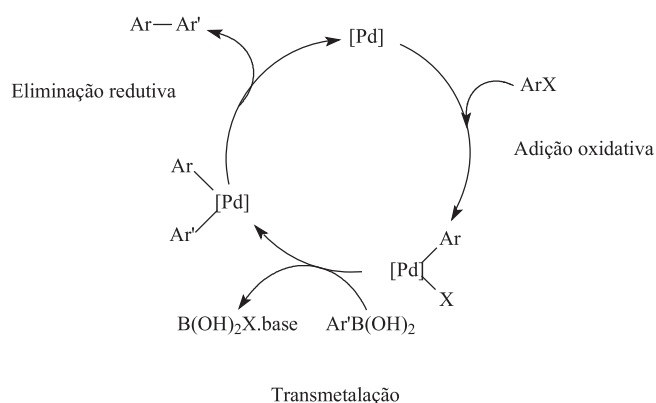


Figura 1. Ciclo catalítico da reação de Suzuki

Iniciaram-se os testes variando os substituintes no anel aromático de brometos de arila *p*-substituídos na reação de acoplamento de Suzuki com ácido 2-tolilborônico. As reações foram realizadas como descrito na seção experimental, utilizando os brometos de arila *p*-substituídos: 4-bromoanisol, 4-bromotolueno, bromobenzeno, 4-bromobenzotrifluoreto e 4-bromobenzonitrila. Todas as reações foram analisadas com conversões do substrato inferiores a 30% e realizadas em duplicata. Após a reação, os dados foram plotados relacionando a constante sigma (σ), referente ao parâmetro eletrônico do substituinte em posição *para*, e o logaritmo da razão entre a área cromatográfica do brometo de arila em questão e a área do bromobenzeno ($\log k/k_0$) (Tabela 1, Figura 2).

Relativo aos gráficos que serão mostrados no decorrer desse trabalho cabe ressaltar que serão confiáveis se utilizarem, no mínimo, quatro grupos substituintes diferentes. Jaffé⁵ classifica os valores dos coeficientes de correlação (R^2) dos gráficos de Hammett em excelente (1,00-0,99), satisfatório (0,99-0,95), regular (0,95-0,90) e pobre (abaixo de 0,90).

Continuou-se com o estudo do sistema catalítico para o

Tabela 1. Resultados obtidos na investigação dos parâmetros de Hammett no acoplamento de Suzuki entre brometos de arila *p*-substituídos com ácido 2-tolilborônico utilizando ciclopaldato **1**^a

Reação	Substituinte <i>para</i>	$\log k/k_0^b$	σ
1	OMe	-0,20	-0,27
2	Me	0,04	-0,17
3	CF ₃	0,71	0,54
4	CN	1,01	0,66

^aCondições reacionais: Ciclopaldato **1** (0,2 mol%), Ar-Br (0,1 mmol), Ph-Br (0,1 mmol), ácido 2-tolilborônico (2 mmol), CsF (0,4 mmol), 1,4-dioxano (2,5mL), 130 °C. ^bObtido pela razão entre as áreas cromatográficas da bifenila formada por Ar-Br pela bifenila produzida por Ph-Br.

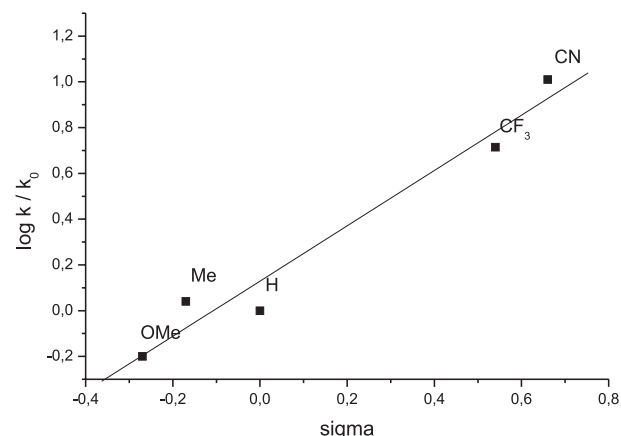


Figura 2. Regressão linear: $\log k/k_0 = 0,13 + 1,21 \sigma$. $R^2 = 0,98$

acoplamento de Suzuki, utilizando o ciclopaldato **1**, substituindo os brometos de arila *para*-substituídos por cloretos de arila *para*-substituídos. Assim, com o mesmo procedimento adotado para os brometos de arila, reagiram-se os cloretos 4-cloroanisol, 4-clorotolueno, clorobenzeno, 4-clorobenzoato de metila, 4-clorobenzotrifluoreto e 4-clorobenzonitrila com ácido 2-tolilborônico (Tabela 2, Figura 3).

Como pode ser observado na Tabela 2, a substituição do $\log k/k_0$ obtido pelas áreas cromatográficas oriundas dos cromatogramas pelo rendimento cromatográfico não acarreta em alterações significativas, mantendo o mesmo coeficiente de correlação encontrado no gráfico (Figura 3).

Nas duas retas obtidas observam-se excelentes coeficientes de correlação, apresentando os coeficientes angulares (ρ) positivos. Sendo assim, grupos eletrorretiradores (σ positivo) aumentam a velocidade de reação. Também, para os cloretos de arila, encontrou-se no gráfico uma inclinação levemente superior ($\rho = 1,32$) à encontrada nos brometos de arila ($\rho = 1,21$), e isso mostra que o acoplamento é mais sensível aos substituintes situados no anel aromático do cloroareno do que no bromoareno. Devido à diferença de eletronegatividade na ligação C-X

Tabela 2. Resultados obtidos na investigação dos parâmetros de Hammett no acoplamento de Suzuki entre cloretos de arila com ácido 2-tolilborônico utilizando ciclopaldato **1**^a

Reação	Substituinte <i>para</i>	Rendimento (%) Ar-Cl / Ph-Cl	$\log k/k_0^b$	$\log k/k_0^c$	σ
5	OMe	6,0 / 12,0 ^d	-0,30	-0,34	-0,27
6	Me	4,0 / 6,0 ^d	-0,18	-0,24	-0,17
7	COOMe	12,0 / 3,0	0,60	0,52	0,45
8	CF ₃	15,0 / 3,0	0,70	0,71	0,54
9	CN	29,0 / 3,0	0,98	1,01	0,66

^aCondições reacionais: Ciclopaldato **1** (0,2 mol%), Ar-Cl (0,1 mmol), Ph-Cl (0,1 mmol), ácido 2-tolilborônico (2 mmol), CsF (0,4 mmol), 1,4-dioxano (2,5mL), 130 °C, rendimento cromatográfico utilizando undecano como padrão interno. ^bObtido pela razão entre os rendimentos cromatográficos das correspondentes bifenilas. ^cObtido pela razão entre as áreas cromatográficas da bifenila formada por Ar-Cl pela bifenila produzida por Ph-Cl. ^d Ciclopaldato **1** (0,5 mol%).

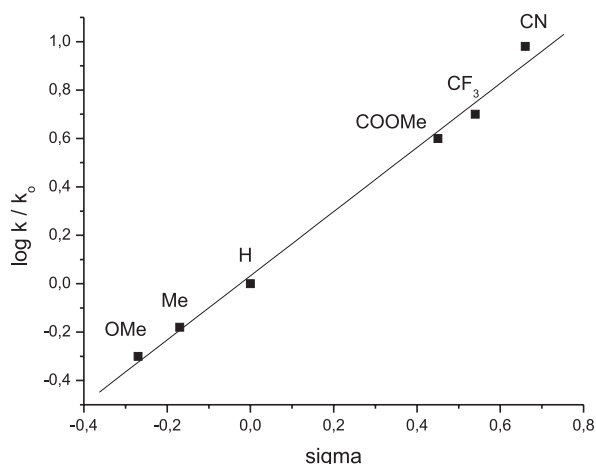


Figura 3. Regressão linear: $\log k/k_0 = 0,03 + 1,32 \sigma$. $R^2 = 0,99$

do haleto de arila, há o surgimento de uma grande densidade de carga positiva sobre o carbono aromático ligado ao halogênio, fazendo com que a adição oxidativa seja facilitada (Esquema 2).

Na literatura⁶⁻¹⁰ encontram-se valores de ρ de 0,49 a 3,99 para a reação de Suzuki de brometos e cloretos de arila, a partir de outros precursores catalíticos de paládio. Os valores de ρ obtidos a partir de **1** são inferiores aos encontrados na literatura para ácidos arilborônicos, devido ao grupo substituinte em *para* ser pouco influente na etapa de adição oxidativa. Mesmo trocando o haleto de bromo para cloro, ρ praticamente não se alterou, contribuindo, dessa forma, para o sistema catalítico tolerar R ativadores e desativadores com bom rendimento. Essa pequena sensibilidade ao grupo substituinte justifica o sucesso da aplicação do ciclopaladato **1** no acoplamento dos diversos haletos de arila (Cl, Br e I).⁴

Um belo trabalho de investigação sobre aspectos mecanísticos do acoplamento de Heck, promovido por ciclopaladatos, foi apresentado por Dupont.¹¹ Nele foi avaliada a influência do grupo substituinte em brometos de arila na reação com acrilato de *n*-butila através de quatro ciclopaladatos. Os resultados mostraram uma linearidade satisfatória ($R^2 = 0,98$) quando σ^o era aplicado para todas as quatro fontes de paládio, fornecendo $\rho = 2,5$. Esse fato indica que a etapa de adição oxidativa ocorre sem a existência de uma carga formal e de maneira idêntica nos diferentes ciclopaladatos avaliados. Infelizmente, o estudo não foi estendido ao acoplamento de Suzuki.

Uma vez avaliado o efeito dos substituintes no anel aromático do haleto de arila, observou-se qual seria este efeito quando o

substituinte variado fosse o do anel do ácido arilborônico. Para isso, seguiu-se um procedimento semelhante ao realizado para brometos e cloretos de arila, porém fixou-se inicialmente um brometo de arila (2-bromotolueno) e reagiu-se com os seguintes ácidos arilborônicos: ácido 4-tolilborônico, ácido 4-trifluorometilfenilborônico, ácido 4-cianofenilborônico e ácido 4-metoxifenilborônico. Após a reação, os dados foram plotados relacionando a constante sigma referente ao parâmetro eletrônico do substituinte em posição *para* e o logaritmo da razão entre a área cromatográfica do ácido arilborônico em questão e a área do ácido fenilborônico ($\log k/k_0$) (Tabela 3, Figura 4).

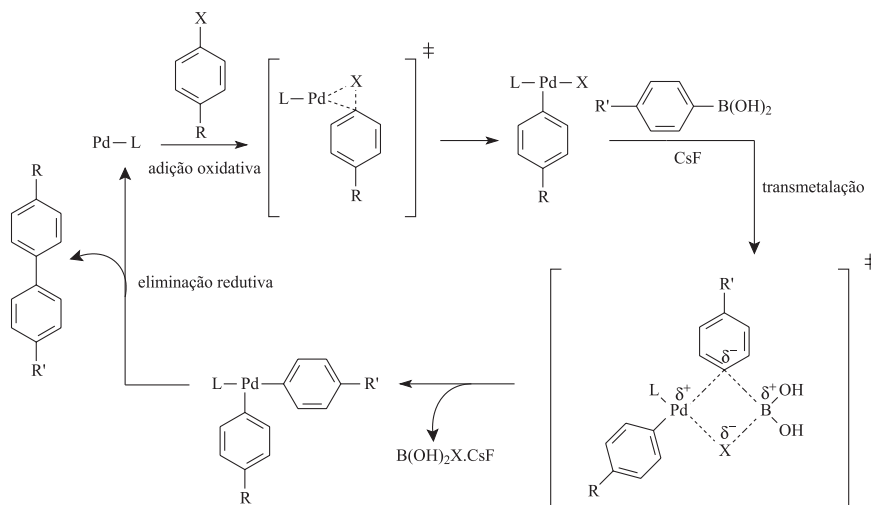
O resultado mostrou-se divergente do encontrado para outras fontes de paládio: para um ciclopaladato à base de enxofre, quando feita a reação de ácido arilborônicos *p*-substituídos com bromobenzeno, $\rho = -0,68$;¹² num sistema catalítico de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ e PPh_3 , obteve-se $\rho = -1,26$.¹³ Dessa forma, avaliou-se a possibilidade do grupo metil, em *orto* no brometo de arila, causar algum efeito na correlação linear de energia livre. Para tal, preparou-se a reação de Suzuki entre 4-bromotolueno com os seguintes ácidos arilborônicos: ácido fenilborônico, ácido 4-tolilborônico, ácido 4-clorofenilborônico e ácido 4-acetilfenilborônico. Após a reação, os dados foram analisados e a regressão linear do gráfico foi $\log k/k_0 = 0,08 + 0,74\sigma$ ($R^2 = 0,96$). Em suma, obteve-se uma melhora no alinhamento dos pontos e continuou assumindo valores positivos. Essa inclinação positiva repete o resultado encontrado quando foi avaliada a influência dos grupos substituintes em *para* nos ácidos arilborônicos quando acoplados com tosilatos via catalisador $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$.¹⁴

Seguindo os estudos, trocou-se o haleto para 2-clorotolueno, realizando-se experimento análogo ao anterior (Tabela 4, Figura 5).

Analisando os dados coletados na Tabela 4, tentou-se montar a correlação de Hammett com todas as constantes dos substituintes (σ_p , σ_m , σ_p^+ , σ_p^- , ...) e o resultado mostrou baixas correlações entre os pontos, contudo, a inclinação negativa sempre era observada.

Miyaura¹⁵ reportou a investigação dos parâmetros de Hammett na reação de Suzuki de ácidos arilborônicos com 3-metoxiclorobenzeno catalisada por $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$. Ao montar o gráfico, constatou-se que as razões entre as bifenilas obtidas foram praticamente as mesmas, ou seja, o gráfico gerou uma reta. Como a nucleofilicidade dos grupos arila no átomo de boro do ácido arilborônico pode afetar a transmetalção ou a eliminação redutiva, era de se esperar um resultado divergente. Porém, a reatividade relativa foi insensível aos substituintes do ácido arilborônico, devido à base (K_3PO_4) ao ser suspensa no solvente (1,4-dioxano) formar um meio com suficiente basicidade para assistir a etapa de transmetalção.

Para a etapa de transmetalção, há a formação de um estado de



Esquema 2. Possível mecanismo para o ciclo catalítico de Suzuki de **1**

Tabela 3. Resultados obtidos na investigação dos parâmetros de Hammett no acoplamento de Suzuki entre ácidos arilborônicos com 2-bromotolueno utilizando ciclopaladato **1**^a

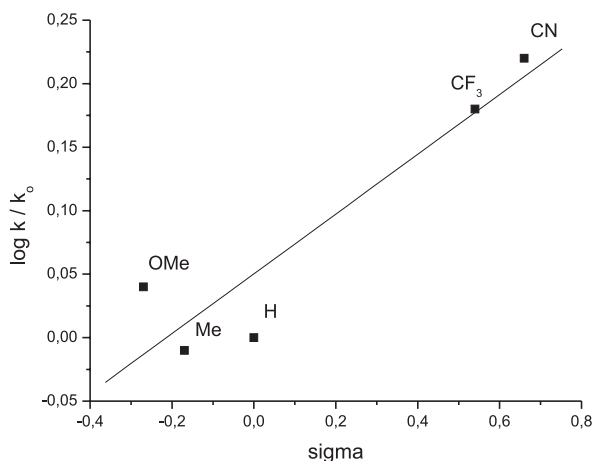
Reação	Substituinte <i>para</i>	Rendimento (%) Ar-B(OH) ₂ / Ph-B(OH) ₂	log k/k ₀ ^b	σ
10	OMe	5,9 / 5,4	0,04	-0,27
11	Me	4,4 / 4,5	-0,01	-0,17
12	CF ₃	5,2 / 3,4	0,18	0,54
13	CN	2,7 / 1,6	0,22	0,66

^aCondições reacionais: Ciclopaladato **1** (0,2 mol%), Ar-B(OH)₂ (0,1 mmol), Ph-B(OH)₂ (0,1 mmol), 2-bromotolueno (2 mmol), CsF (0,4 mmol), 1,4-dioxano (2,5mL), 130 °C, rendimento cromatográfico utilizando undecano como padrão interno. ^bObtido pela razão entre os rendimentos cromatográficos das correspondentes bifênilas.

Tabela 4. Resultados obtidos na investigação dos parâmetros de Hammett no acoplamento de Suzuki entre ácidos arilborônicos com 2-clorotolueno utilizando ciclopaladato **1**^a

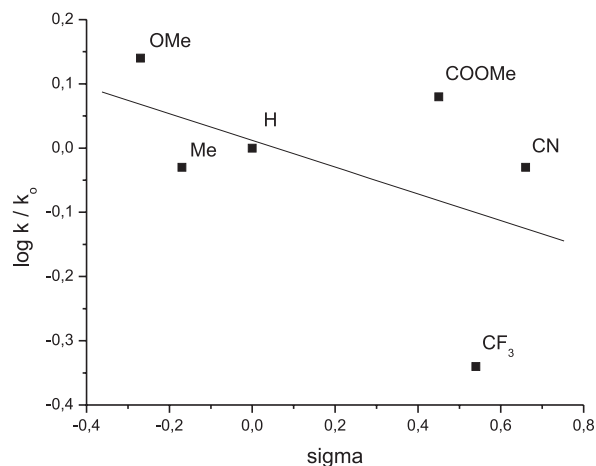
Reação	Substituinte <i>para</i>	Rendimento (%) Ar-B(OH) ₂ / Ph-B(OH) ₂	log k/k ₀ ^b	σ
14	OMe	7,0 / 5,0	0,14	-0,27
15	Me	15,0 / 16,0	-0,03	-0,17
16	COOMe	6,0 / 5,0	0,08	0,45
17	CF ₃	5,0 / 11,0	-0,34	0,54
18	CN	12,0 / 13,0	-0,03	0,66

^aCondições reacionais: Ciclopaladato **1** (0,2 mol%), Ar-B(OH)₂ (0,1 mmol), Ph-B(OH)₂ (0,1 mmol), 2-clorotolueno (2 mmol), CsF (0,4 mmol), 1,4-dioxano (2,5mL), 130 °C, rendimento cromatográfico utilizando undecano como padrão interno. ^bObtido pela razão entre os rendimentos cromatográficos das correspondentes bifênilas.

**Figura 4.** Regressão linear: $\log k/k_0 = 0,05 + 0,24 \sigma$. $R^2 = 0,93$

transição de quatro centros (Esquema 2), em que a espécie ativa de paládio, vinda da adição oxidativa, sofrer ataque do ácido arilborônico. No intermediário resultante, era esperado que grupos R' eletrodoadores, em posição *para* no ácido arilborônico, aumentassem a densidade eletrônica de seu anel aromático, proporcionando uma maior velocidade de reação. Porém, o resultado encontrado para bromoarenos foi exatamente o contrário. Isso leva a crer que, quando se usam brometos de arila, o intermediário formado na transmetalção deixa o paládio com baixa densidade de carga positiva (mais densidade de carga negativa) quando comparado com cloretos de arila, devido à diferença de eletronegatividade. Assim sendo, se o paládio está com maior densidade de carga negativa e se o substituinte R' do ácido arilborônico for eletrodoador (R' = OMe, CH₃), a reação será dificultada. Portanto, grupos eletrorretiradores como R' aumentarão a velocidade da transmetalção quando o acoplamento ocorrer com bromoarenos e isso corrobora a observação feita por DeShong e Shukla.¹⁶ Contudo, tais suposições carecem de maiores investigações para total comprovação.

Já com cloroarenos, o gráfico obtido não mostrou uma correlação entre os grupos substituintes (semelhante ao descrito por Miyaura),

**Figura 5.** Indiferença do tipo de substituinte no ArB(OH)₂ frente ao acoplamento com ArCl promovido por **1**

mas evidenciou que, usando-se grupos eletrodoadores como substituintes no ácido arilborônico (R' = OMe), a velocidade de reação era superior. Esse dado vem confirmar o que era esperado para um estado de transição no qual o paládio apresenta alta densidade de carga positiva.

PARTE EXPERIMENTAL

Usando a técnica de tubos de Schlenk e linhas de vácuo-argônio, todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte.

Os solventes empregados foram das marcas Nuclear e Acrós, sendo usados sem prévio tratamento, salvo secagem quando mencionada.

Os haletos de arila e as bases eram da marca Acrós. Os ácidos arilborônicos que não foram sintetizados no laboratório eram da marca Combi-blocks, Inc. O ciclopaladato do tipo pinça NCP **1** foi preparado de acordo com a literatura.⁴

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Hewlett-Packard-5890 com detector FID e uma

coluna capilar DB-1 de 30 m, diâmetro de 0,2 mm. Gás vetor: N₂ (2,7 mL/min); P_{hidrogênio}: 2 bar; P_{ar}: 3 bar; temperatura do injetor: 250 °C, temperatura do detector: 250 °C. Programação de temperatura: início 100 °C durante 1 min; aquecimento de 15 °C/min até 250 °C e permanência nessa temperatura por 9 min. Padrão interno: undecano e/ou benzoato de metila.

Experimento típico de avaliação dos parâmetros de Hammett entre haletos de arila e ácidos arilborônicos no acoplamento de Suzuki

Selecionou-se o sistema catalítico desenvolvido para o acoplamento de Suzuki de cloroarenos, que utilizou o ciclopaladato **1**. Todas as reações foram analisadas com conversões inferiores a 30% e realizadas em duplicata.

Para o estudo dos parâmetros de Hammett no acoplamento de Suzuki dos substratos bromados, escolheu-se o ácido 2-tolilborônico. Prepararam-se 4 reatores tipo Schlenk, com selo de teflon, sob atmosfera de argônio, adicionando-se a cada reator, primeiramente, os reagentes sólidos [ácido 2-tolilborônico (2 mmol); CsF (0,4 mmol)]. Em seguida, foram adicionados os líquidos através de uma microseringa [bromobenzeno (0,1 mmol); brometo de arila (0,1 mmol); 1,4-dioxano seco (2,5 mL); undecano (10 µL) e solução do ciclopaladato **1** (0,2 mol%) em THF]. Deixou-se reagir a 130 °C, sob agitação e, periodicamente, foram retiradas alíquotas e calculados os rendimentos via CG. Em cada reator, foi variado o brometo de arila (4-bromotolueno, 4-bromobenzotrifluoreto, 4-bromobenzonitrila e 4-bromoanisol) a fim de se obter 5 bifenilas com diferentes grupos substituintes na posição *para*.

No estudo dos parâmetros de Hammett dos substratos clorados, procedeu-se de maneira semelhante aos bromados. Prepararam-se 5 reatores tipo Schlenk, com selo de teflon, sob atmosfera de argônio, adicionando-se a cada reator, primeiramente, os reagentes sólidos [ácido 2-tolilborônico (2 mmol); CsF (0,4 mmol)]. Em seguida, foram adicionados os líquidos através de uma microseringa [clorobenzeno (0,1 mmol); cloreto de arila (0,1 mmol); 1,4-dioxano seco (2,5 mL); undecano (10 µL) e solução do ciclopaladato **1** (0,2 mol%) em THF]. Deixou-se reagir a 130 °C, sob agitação, e, periodicamente, foram retiradas alíquotas e calculados os rendimentos via CG. Em cada reator, foi variado o cloreto de arila (4-clorobenzonitrila, 4-clorobenzotrifluoreto, 4-clorobenzoato de metila, 4-clorotolueno e 4-cloroanisol) a fim de se obter 6 bifenilas com diferentes grupos substituintes na posição *para*. Nos dois reatores em que se adicionaram os cloretos de arila com baixa reatividade (4-clorotolueno e 4-cloroanisol), a quantidade de ciclopaladato **1** foi aumentada para 0,5 mol%.

Com o intuito de investigar os parâmetros de Hammett dos ácidos arilborônicos, seguiu-se de maneira análoga aos haletos de arila. Fixou-se, primeiramente, como haleto o 2-bromotolueno. Prepararam-se 5 reatores tipo Schlenk, com selo de teflon, sob atmosfera de argônio, adicionando-se a cada reator, primeiramente, os reagentes sólidos [ácido fenilborônico (0,1 mmol); ácido arilborônico (0,1 mmol) e CsF (0,4 mmol)]. Em seguida, foram adicionados os líquidos através de uma microseringa [2-bromotolueno (2 mmol); 1,4-dioxano seco (2,5 mL); undecano (10 µL) e solução do ciclopaladato **1** (0,2 mol%) em THF]. Deixou-se reagir a 130 °C, sob agitação e, periodicamente, foram retiradas alíquotas e calculados os rendimentos via CG. Em cada reator, foi variado o ácido arilborônico (ácido 4-tolilborônico, ácido 4-trifluorometilfenilborônico, ácido 4-cianofenilborônico e ácido 4-metoxifenilborônico) a fim de se obter 5 bifenilas com diferentes grupos substituintes na posição *para*.

Posteriormente, fez-se uma investigação semelhante, porém apenas trocou-se o brometo de arila por um cloroareno (2-clorotolueno), utilizando os seguintes ácidos arilborônicos: ácido fenilborônico,

ácido 4-tolilborônico, ácido 4-trifluorometilfenilborônico, ácido 4-cianofenilborônico, ácido 4-metoxicarbonilfenilborônico e ácido 4-metoxifenilborônico.

CONCLUSÕES

Como mencionado anteriormente, é visível a falta de orientação didática sobre a aplicação da Equação de Hammett para avaliação da correlação de energia livre de sistemas catalíticos. Assim, são omitidas informações fundamentais a respeito do ciclo catalítico que poderiam ser obtidas com a simples avaliação dos gráficos obtidos pela mudança dos grupos substituintes no substrato.

Referente ao sistema catalítico em estudo, ao avaliar os parâmetros de Hammett para o acoplamento de Suzuki entre bromoarenos e cloroarenos com ácidos arilborônicos, verificou-se que o valor de ρ obtido ficava em torno de 1,21 a 1,32. Esse valor é inferior ao encontrado para a maioria das fontes de paládio que foram testadas com ácidos arilborônicos, o que confirma a eficiência catalítica do ciclopaladato **1** para a reação de Suzuki de cloretos, brometos e iodetos de arila.

Já no estudo dos parâmetros de Hammett para o acoplamento de Suzuki de diferentes ácidos arilborônicos substituídos com cloretos e brometos de arila, utilizando o ciclopaladato **1**, encontraram-se evidências de que os substituintes no ácido arilborônico não interferem na velocidade de reação com cloretos de arila. Porém, para bromoarenos, grupos retiradores de elétrons aumentam a velocidade da reação de acoplamento.

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. A. L. Monteiro e J. Dupont, do Laboratório de Catálise Molecular (IQ-UFRGS), pelo uso de suas dependências e pelas ricas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Hammett, L. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96; Hammett, L. P.; *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill: New York, 1940.
2. Taft, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4538; Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
3. Taft, R. W. Em *Steric Effects in Organic Chemistry*; Newman, M. S., ed.; Wiley: New York, 1956, cap. 13.
4. Rosa, G. R.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, A. L.; *Synthesis* **2003**, *18*, 2894; Rosa, G. R.; Rosa, C. H.; Rominger, F.; Monteiro, A. L.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1947.
5. Jaffé, H. H.; *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 191.
6. Zim, D.; Dupont, J.; Monteiro, A. L.; *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8199.
7. Portnoy, M.; Milstein, D.; *Organometallics* **1993**, *12*, 1655.
8. Weissman, H.; Milstein, D.; *Chem. Commun.* **1999**, 1901.
9. Calculado dos dados reportados em: Zim, D.; Gruber, A. S.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, A. L.; *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2881.
10. Denmark, S. E.; Smith, R. C.; Chang, W.-T. T.; *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4391.
11. Consorti, C. S.; Flores, F. R.; Dupont, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12054.
12. Zim, D.; Nobre, S. M.; Monteiro, A. L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *287*, 16.
13. Lando, V. R.; Monteiro, A. L.; *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2891.
14. Zim, D.; Lando, V. R.; Dupont, J.; Monteiro, A. L.; *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3049.
15. Saito, S.; Ohtani, S.; Miyaura, N.; Hill, D. H.; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024.
16. Shukla, K. H.; DeShong, P.; *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6283.