

NANOPARTÍCULAS DE Pd(0) ESTABILIZADAS COM PVP E IMOBILIZADAS EM SÍLICA: UM EFICIENTE CATALISADOR NO ACOPLAMENTO DE SUZUKI

OLIVEIRA,* Deyvid Gabriel Machado; DALMÁS, Michelle; KRIEGER, Juliana Matias; GALLEGO, Vinicius; RUAS, Caroline Pires; GELESKY, Marcos Alexandre (orientador); ROSA, Gilber Ricardo (orientador)
*deyvidgm@msn.com

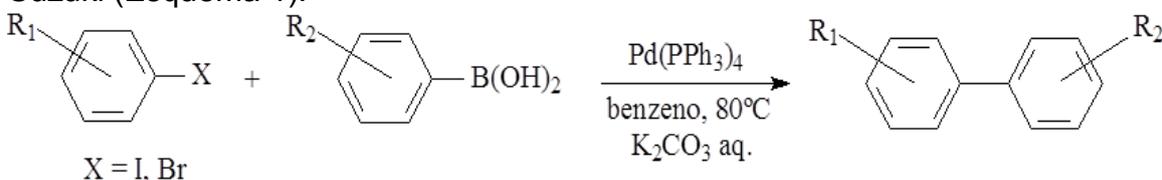
Evento: 13ª MPU

Área do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: Nanopartículas de Pd(0); sílica; acoplamento catalítico de Suzuki.

1 INTRODUÇÃO E REFERENCIAL TEÓRICO

A estabilização de nanopartículas (NP's) metálicas com PVP, poli(N-2-vinilpirrolidona), já é algo bastante usual dentro da química visto que o referido polímero controla facilmente o tamanho das NP's.¹ Dos metais nanoparticulados, o paládio merece especial atenção visto que é amplamente usado em reações de acoplamentos catalítico, destacando-se dentre elas a reação de Suzuki (Esquema 1).^{2,3}



Esquema 1. Acoplamento catalítico clássico desenvolvido por Suzuki.

A proposta de incorporar NP's de Pd(0) estabilizadas por PVP em suportes sólidos é uma saída lógica para obter um catalisador heterogêneo de fácil reciclo. Assim, neste trabalho foi avaliado o uso de NP's de Pd(0) suportadas em sílica (Pd(0)/SiO₂) em reações de acoplamento catalítico de Suzuki.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram sintetizadas as NP's de Pd(0) pelo método de redução em álcool.⁴ Posteriormente, foram suportadas em sílica pelo processo sol-gel em condições ácidas, onde estas apresentaram um diâmetro médio de 6,8 nm.¹

A reação de Suzuki foi conduzida em vidraria tipo Schlenk, com selo de teflon. Ao reator foram adicionados os reagentes [ácido arilborônico (1,5 mmol); base de Lewis (2 mmol) e haleto de arila (1 mmol)]. Em seguida, foi adicionado o solvente (dioxano ou DMF, 5 mL); undecano (padrão interno, 10 µL) e o catalisador Pd(0)/SiO₂/HF (53 mg, 1 mol%).¹ Deixou-se reagir a 100° C, sob agitação e, ao final de 24 horas, foi possível calcular o rendimento, via cromatografia gasosa.

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

13ª Mostra da Produção Universitária

Rio Grande/RS, Brasil, 14 a 17 de outubro de 2014.

Na otimização do sistema catalítico, avaliou-se o acoplamento de Suzuki do ácido fenilborônico com 4-bromoanisol (Esquema 2, Tabela 1).

Esquema 2. Reação escolhida para otimização.

Tabela 1. Otimização das condições reacionais para acoplamento catalítico de Suzuki entre ácido fenilborônico e 4-bromoanisol.

Reação	Base	Solvente	Rendimento (%)
1	NEt ₃	Dioxano	5
2	NEt ₃	DMF	4
3	NaOAc	Dioxano	16
4	NaOAc	DMF	20
5	K ₂ CO ₃	Dioxano	19
6	K ₂ CO ₃	DMF	20
7	Na ₂ CO ₃	Dioxano	14
8	Na ₂ CO ₃	DMF	12
9	K ₃ PO ₄	Dioxano	57
10	K ₃ PO ₄	DMF	42

Como poder ser constatado, a melhor dupla de base e solvente foi K₃PO₄ e dioxano (Reação 9). Tal condição otimizada de reação fora avaliada com o brometo de arila *p*-substituído (4-bromoanisol) que apresenta maior dificuldade de ser acoplado via reação de Suzuki.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As NP's de Pd(0) suportadas em sílica mostraram-se um catalisador eficiente, com rendimentos moderados para reação de Suzuki-Miyaura. O sistema catalítico otimizado apresenta um bom potencial para ser explorado com outros haletos de arila visto ser *eco-friendly* e não necessitar de ligantes auxiliares tóxicos. Nosso grupo de pesquisa continua avaliando o sistema catalítico desenvolvido em outras reações de acoplamento C-C, bem como, sua possibilidade de reciclo.

REFERÊNCIAS

- 1 C. P. Ruas, D. K. Fischer, M. A. Gelesky *J. of Nanotechnology*, **2013**, 1-6.
- 2 E. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1st edn, 2002.

13ª Mostra da Produção Universitária

Rio Grande/RS, Brasil, 14 a 17 de outubro de 2014.

3 F. Diederich, A. Meijere, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, Weinheim, Germany, 2nd edn, 2004.

4 F. Durap, O. Metin, M. Aydemir, S. Ozkar, *Appl. Organometal. Chem*, **2009**, *23*, 498–503.