

Materiais a base de céria, nanopartículas de paládio e ciclodextrina como catalisadores da reação de Suzuki em meio aquoso

Suellen D. T. de Barros (PG)^{1*}, Jaqueline D. Senra (PQ)², Elizabeth R. Lachter (PQ)¹, Luiz F. B. Malta (PQ)¹. * sdayenn@yahoo.com.br

¹ Instituto de Química, UFRJ, CT, Bloco A, Rio de Janeiro.

² Centro Federal de Educação Tecnológica, Campus Valença, Rio de Janeiro.

Palavras Chave: céria, paládio, nanopartícula, ciclodextrina.

Introdução

As reações de formação da ligação C-C são importantes, pois a partir de precursores simples, moléculas complexas podem ser geradas¹. Recentemente, reações organometálicas contam com o emprego de receptores moleculares, como as ciclodextrinas (CDs)². A aplicação de nanopartículas de Pd (PdNPs) estabilizadas por CDs até o presente momento limitou-se a constituir sistemas catalíticos semi-homogêneos, ou coloidais³. Neste entorno, o emprego de catalisadores heterogêneos ocorre de forma a superar problemas associados à catálise homogênea. Na literatura há um registro da utilização de Pd suportado em céria como catalisador da reação de acoplamento cruzado⁴. O presente trabalho visa a obtenção de materiais a base de céria, dopada ou não com estrôncio, PdNPs estabilizadas pela 2-hidroxiopropil-β-ciclodextrina (HPβCD) para catalisadores da reação de Suzuki.

Resultados e Discussão

As cérias foram obtidas devido a coprecipitação em pH=14 dos hidróxidos a partir da solução aquosa dos precursores (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ e Sr(NO₃)₂ (apenas no caso da céria dopada) utilizando-se NaOH 1,0 M. Parte dos materiais assim formados foram submetidos a uma etapa prévia de tratamento hidrotérmico (TH) em autoclave a 150 °C. Posteriormente, as PdNPs estabilizadas por HPβCD² foram suportadas nas cérias por impregnação via úmida de modo a se ter 2% m/m de Pd.

Os sólidos obtidos apresentaram coloração amarelo claro. Com a finalidade de verificar a evolução da cristalinidade e de solução sólida nas amostras, realizou-se a análise de difração de raios-X (DRX). Foi verificada formação da solução sólida céria estrôncia até 10 mol% de Sr. As amostras tratadas hidrotérmicamente apresentaram tamanhos de cristalito maiores. Os espectros de infravermelho (IV) evidenciaram bandas característica de H₂O em 3407 cm⁻¹ e 1626 cm⁻¹ e bandas relativas νC-O de CO₃²⁻ em torno de 1504 cm⁻¹ e 1341 cm⁻¹, indicando a adsorção de íons carbonato nas condições de 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

síntese. Bandas mais intensas foram observadas com o aumento do conteúdo de estrôncio, o que significa uma provável maior área específica para adsorção. As amostras com a maior (Ce_{0,90}Sr_{0,10}O_{1,90}TH), a menor (CeO₂ TT TH) e a quantidade intermediária (CeO₂ gel) de íons carbonato, quantificadas por análise elementar CHN, foram selecionadas para servirem como suporte para as PdNPs, de forma a verificar a influência das diferentes capacidades de adsorção na atividade catalítica. Após a impregnação, os espectros de IV evidenciaram a incorporação de PdNPs sobre as cérias através de bandas em 1154, 1079 e 1032 cm⁻¹ relativas a νC-O-C presente no anel da HPβCD e a νC-O ligados às hidroxilas secundária e primária², respectivamente. A avaliação do potencial catalítico (Figura 1) dos materiais obtidos foram representados na Tabela 1.

Figura 1. Esquema da reação modelo de Suzuki.

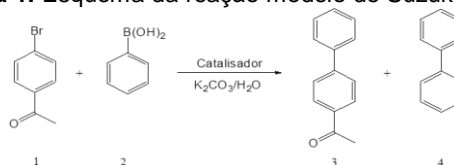


Tabela 1. Avaliação dos materiais na reação modelo entre a p-bromoacetofenona e o ácido fenilborônico.*

Entrada	Suporte	Conversão** (%)
1	CeO ₂ gel	79
2	CeO ₂ TT TH	98
3	Ce _{0,90} Sr _{0,10} O _{1,90} TH	92

*Condições reacionais otimizadas: 0,25 mol% de Pd, relação molar entre os substratos 1:1; relação molar substrato/K₂CO₃ 1:2; Solvente H₂O, T: 100 °C.** Determinada por CG-EM.

Conclusões

Uma metodologia limpa para a aplicação na reação de Suzuki foi desenvolvida. Além disso, pequenas quantidades de paládio foram empregadas e as reações foram 100% seletivas ao produto de acoplamento cruzado, em excelentes rendimentos.

Agradecimentos

PGQu, CAPES, CNPq, FAPERJ

¹ Suzuki, A., *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 83.

² Senra, J.D.; *et al. Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351 2411.

³ Liu, S.; Jiang, X.; Zhuo, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 290, 72.

⁴ Amoroso, F.; *et al. J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 315, 197.