

Poliacrilamida impregnada com PdCl₂: um eficiente catalisador heterogêneo “verde” no acoplamento de Suzuki-Miyaura.

Glademir Alvarenga (PG), Marcos A. Gelesky (PQ) e Gilber R. Rosa (PQ)*. e-mail: gilberrosa@furg.br

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande - FURG, Câmpus Santo Antônio da Patrulha, Rua Barão do Cahy, 125, Cidade Alta, 95.500-000, Santo Antônio da Patrulha - RS, Brasil.

Palavras Chave: poliacrilamida, PdCl₂, reação de Suzuki-Miyaura

Introdução

Catalisadores de paládio são amplamente utilizados em reações de acoplamento cruzado.¹ Entretanto, existem poucos relatos na literatura de catalisadores heterogêneos que trabalham em condições *eco-friendly*, principalmente, quando se refere ao uso de ligantes auxiliares (ex.: fosfinas).²

Deste modo, neste trabalho destaca-se o uso de poliacrilamida (PAM) impregnada com PdCl₂, chamado **PAM/Pd**, como um eficiente catalisador heterogêneo “verde” no acoplamento de Suzuki-Miyaura.

Resultados e Discussão

O preparo do catalisador heterogêneo iniciou pela dissolução de 20 mg de PdCl₂ em 10 mL de água destilada acidificada com HCl. Após, 2,8 g de PAM foi acrescentada, seguindo pela elevação do pH até 7. O hidrogel obtido, **PAM/Pd**, foi desidratado até peso constante em estufa (50 °C) e caracterizado por ICP-OES, EDS e MEV (Figura 1).

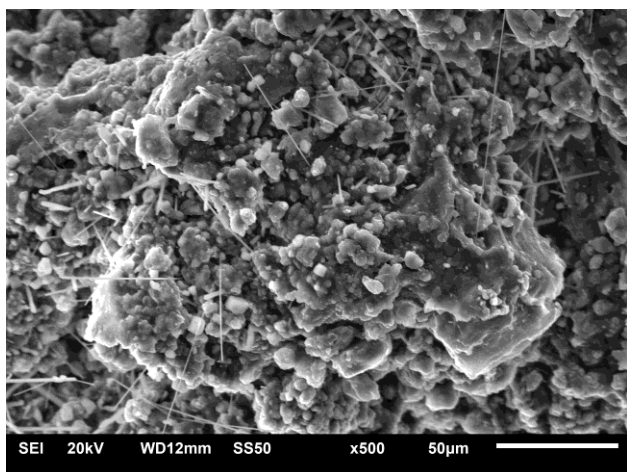


Figura 1. PAM com cristais de PdCl₂.

A quantificação de Pd(II), por ICP-OES, indicou uma concentração de 2,85 mg/g de PAM. Assim, resolveu-se avaliar a atividade do catalisador **PAM/Pd** na reação de Suzuki-Miyaura entre o ácido fenilborônico (**1**) e 4-iodoanisol (**2**) conforme ilustra o Esquema 1 e Tabela 1.

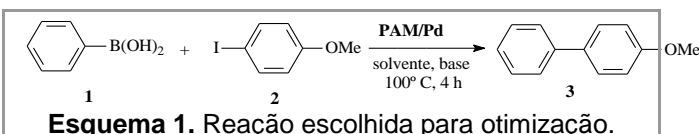


Tabela 1. Otimização do sistema catalítico para o acoplamento de Suzuki-Miyaura estudado.

Reação	Solvente	Base	Rendimento (%)
1	dioxano	CsF	13
2	dioxano	K ₂ CO ₃	15
3	dioxano	K ₃ PO ₄	55
4	DMF	CsF	0
5	DMF	K ₂ CO ₃	60
6	DMF	K ₃ PO ₄	62
7	etanol	CsF	83
8	etanol	K ₂ CO ₃	91
9	etanol	K ₃ PO ₄	98

Condições reacionais: PhB(OH)₂ (1,5 mmol); 4-iodoanisol (1 mmol); base (2 mmol); **PAM/Pd** 120 mg (0,3 mol% de Pd), solvente (3 mL); undecano (10 µL); 100 °C; 4 h; rendimento via CG após duas corridas.

Conclusões

O catalisador **PAM/Pd** mostrou-se eficiente em reações de Suzuki-Miyaura, estudos em curso apontam êxito também para ArBr desativados, PhB(OH)₂ reagindo com 4-BrC₆H₄OMe com 70% de rendimento. O sistema é *eco-friendly* por ser isento de fosfinas, utilizar etanol (solvente “verde”) e usar baixa quantidade de Pd (0,3 mol%). Mais estudos estão em curso avaliando o reciclo do **PAM/Pd**.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPERGS pelo apoio financeiro.

¹ Negishi, E.; *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1st edn, 2002;

² Faria, V. W.; Oliveira, D. G. M.; Kurz, M. H. S.; Gonçalves, F. F.; Scheeren, C. W.; Rosa, G. R.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13446.