

Heterogeneização de complexos de paládio pelo processo sol-gel e utilização em reações de acoplamento Suzuki-Miyaura

Ramon M. Rios (IC), Leonardo C. Lima (IC), Vanderlei I. de Paula (PG), Regina Buffon (PQ)*

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Caixa postal 6154, 13084-971 Campinas – SP
rbuffon@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: processo sol-gel; catálise; acoplamento Suzuki-Miyaura

Introdução

Entre as reações de acoplamento GC destaca-se a reação de Suzuki-Miyaura, principalmente devido à sua alta seletividade e operacionalidade em condições brandas de reação [1]. Entretanto, a recuperação e a reutilização do catalisador no final do processo ainda são um grande desafio. O encapsulamento de complexos de metais de transição no sistema poroso de matrizes inorgânicas ou híbridas através do processo sol-gel tem se revelado uma alternativa interessante para esses fins [2-4]. Neste trabalho, complexos de paládio preparados *in situ* a partir da reação entre Pd(OAc)₂ e PPh₃ (I) ou (bifenil)P^tBu₂ (II, ligante de Buchwald [5]) foram heterogeneizados em matrizes de sílica preparadas a partir de TMOS. As atividades catalíticas, testadas na reação de acoplamento entre o ácido fenilborônico e bromo- ou clorobenzeno, foram comparadas àquelas apresentadas pelos correspondentes sistemas homogêneos. No caso do catalisador I, sua recuperação e re-utilização foram testadas em 4 corridas sucessivas.

Resultados e Discussão

Numa reação típica em que se utilizou o catalisador I, foram utilizados 1,0 mmol de K₃PO₄, 0,75 mmol de ácido fenilborônico, uma quantidade de catalisador correspondente a cerca de 0,01 mmol de Pd e 0,5 mmol (52 μL) de bromobenzeno, efetuando-se a reação a 70°C, sob agitação magnética, durante 24 horas. No caso do catalisador II, utilizou-se K₂F₂ como base e a reação foi efetuada à temperatura ambiente. Após o término da reação, a suspensão foi diluída com éter etílico e, em seguida, a fase líquida foi removida com o auxílio de uma cânula. O sólido foi lavado com éter etílico, água, álcool terc-butílico, e novamente, éter etílico. Posteriormente, adicionou-se diclorometano, e a suspensão foi submetida ao ultrassom por 15 min. Após secagem por no mínimo duas horas, uma nova reação foi efetuada. As conversões foram determinadas por cromatografia em fase gasosa e o teor de Pd nos diversos sólidos foi determinado por ICP-EAS.

Tabela 1. Atividade dos catalisadores em reações de acoplamento entre haletos de arila e o ácido fenilborônico

Catalisador	Pd %o	haleta	Tempo/ Temperatura	Nº de corridas	TON
Pd(OAc) ₂ /PPh ₃ I		Ph-Br	24h/70°C	1	97,4
Pd(OAc) ₂ / (bifenil)P ^t Bu ₂ II		Ph-Cl	5h/t.a.	1	97,7
I / sol-gel	1,00	Ph-Br	24h/70°C	1	26,5
	0,75			2	52,6
	0,67			3	45,5
	0,55			4	50,2
II / sol-gel	0,60	Ph-Cl	5h/t.a.	1	24,7

De acordo com os resultados mostrados na tabela 1, os sistemas homogêneos I e II apresentaram uma performance bem melhor do que seus análogos heterogêneos. No último caso, é normal que problemas difusionais de substratos e produtos no sistema poroso da matriz causem uma diminuição da atividade catalítica. Observa-se, também, no caso da reciclagem do catalisador I/sol-gel, que a quantidade de paládio diminui a cada corrida. Ainda não está claro se houve lixiviação durante os testes catalíticos ou se a perda de paládio é devida ao processo de lavagem pós-reação (o que parece mais provável). Nota-se, também, que o número de *turnover* obtido na primeira corrida (média de 4 experimentos) corresponde a ca. de 50% dos obtidos nas corridas subsequentes. Este resultado sugere que, ao menos após a primeira reação, o processo de lavagem afeta as características da matriz.

Conclusões

A heterogeneização de catalisadores homogêneos de Pd revelou-se promissora, mas ainda é preciso otimizar o processo de lavagem pós-reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (auxílio à pesquisa) e ao CNPq (auxílio à pesquisa e bolsas de IC e PQ).

¹ Miyaura, N. *Top. Curr. Chem.* **2002**, *19*, 11.

² Blum, J. D.; Avnir, D. e Schumann, H. *Chemtech* **1999**, *29*, Feb 32.

³ Campos, J.D.R. e Buffon, R. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 446.

⁴ Hamza, K.; Abu-Reziq, R.; Avnir, D. e Blum, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 925.

⁵ Parrish, C. A. e Buchwald, S.L. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3820.