

Heterogeneização de complexo de paládio em sílica e esboço da versatilidade em reações de acoplamento C-C.

Ítalo R. Jesus (IC), Sabrina G. dos Santos (IC), Vanderlei I. Paula (PG), Regina Buffon (PQ).

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Caixa postal 6154, 13084-970 Campinas – SP, Brasil.

e-mail: rbuffon@iqm.unicamp.br; vipaula@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: catálise, acoplamento Suzuki, Heck, Sonogashira, Paládio.

Introdução

As reações de acoplamento C-C têm sido amplamente estudadas devido às condições operacionais brandas e alta seletividade [1]. Os catalisadores de paládio contendo fosfina são comumente empregados nos acoplamentos C-C [2].

A recuperação do catalisador ao final do processo reacional é discutida em diversos artigos, sendo que a heterogeneização por meio do ancoramento de ligantes fosfinas é uma alternativa promissora [3].

Nesse trabalho, complexos de paládio foram heterogeneizados em matrizes de sílica gel e sílica Aerosil funcionalizadas através de ligante fosfina contendo grupamentos hidrolisáveis.

Os catalisadores foram testados nas reações de acoplamento de Suzuki, de Heck e de Sonogashira, em comparação com seus análogos em fase homogênea.

Resultados e Discussão

A heterogeneização do catalisador foi realizada pela mistura do complexo de paládio **I** e sílica. O ligante fosfina do complexo possui grupos hidrolisáveis que são essenciais para o ancoramento na superfície de sílica, Figura 1.

O espectro de RMN de ^{13}C (CP-MAS) mostra os grupos aromáticos e os grupos metilenos, o espectro de RMN de ^{29}Si (CP-MAS) apresenta dois sinais largos em δ -60 e δ -100, correspondentes ao silício da sílica e ao silício do grupo hidrolisável, respectivamente. O espectro de ^{31}P (CP-MAS) apresenta um sinal largo em δ 30.

No experimento foram empregadas sílica gel e sílica Aerosil, tratadas a 500°C e 250°C, respectivamente, a pressão de 10^{-4} torr no período de 24 horas.

O teor de paládio foi determinado por ICP-EAS, que mostrou a incorporação de cinco vezes mais paládio na sílica Aerosil do que na sílica gel.

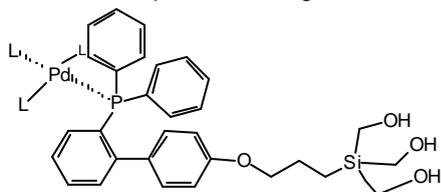


Figura 1. Sugestão para a estrutura do complexo **I**.

O catalisador heterogeneizado foi testado em várias reações de acoplamento C-C nas condições citadas na Tabela 1.

Na reação de Suzuki-Miyaura houve atividade, TON~45, e não há evidências de lixiviação, no entanto, o catalisador reciclado mostrou baixa atividade, TON~10.

Nas reações de Heck não houve atividade nas condições experimentais utilizadas, tanto nas reações homogênea e heterogênea. Novas condições experimentais serão testadas.

O acoplamento de Sonogashira apresentou atividade, TON~366, não se observando a presença de paládio em solução.

Tabela 1. Comportamento dos catalisadores de paládio em reações de acoplamento C-C com bromobenzeno.

Reação de acoplamento o C-C	Catalisador	Tempo/ temperatura	TON
Suzuki	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃	24h/80°C	90 ^a
	Catalisador I	24h/80°C	45 ^a
	Catalisador I	24h/80°C	10 ^b
Heck	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃	6h/140°C	- ^c
	Catalisador I	6h/140°C	- ^c
Sonogashira	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃	20h/140°C	445 ^d
	Catalisador I	20h/140°C	366 ^d

*a) relação Pd/bromobenzeno: 1/100, base: K₂PO₄, 1,5 eq. ArB(OH)₂, THF; b) reciclagem nas condições de (a); c) relação Pd/bromobenzeno: 1/3000, base: NEt₃, 1,5 eq. estireno, DMF; d) relação Pd/bromobenzeno 1/500; base: Na₂CO₃; Pd/CuI: 1/25, fenilacetileno, DMF.

Conclusões

A heterogeneização de catalisador foi efetuada com sucesso, mostrando que o processo de ancoramento através de fosfina contendo grupamento hidrolisável é viável. A concentração de complexo de paládio foi maior em sílica Aerosil.

O catalisador **I** apresentou atividade nas reações de Suzuki e de Sonogashira, porém foi pouco ativo após a reciclagem.

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 Meijere, A.; Diederich, F.; *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Germany: WILEY-VCH.* **2004**.

³ Parrish, C. A.; Buchwald, S. L.; *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3820.