

FORMAÇÃO DA ESPÉCIE ATIVA NA REAÇÃO DE SUZUKI COM CICLOPALADATOS DE ENXÔFRE

Sabrina M. Nobre (PG), Adriano L. Monteiro* (PQ)

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves 9500 –91505-970-RS *almonte@iq.ufrgs.br*

Palavras Chave: Suzuki, paládio, formação da espécie ativa

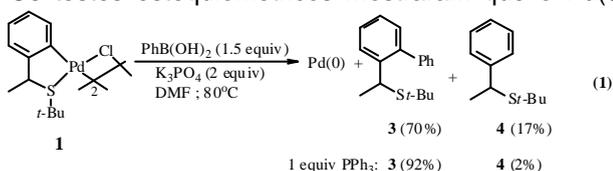
Introdução

A reação de acoplamento Suzuki catalisada por paládio é um dos métodos mais eficientes para a construção de novas ligações C_{aril}-C_{aril}, com grande aplicação, principalmente, em síntese orgânica. Neste trabalho serão relatados alguns de nossos resultados referentes à natureza da espécie cataliticamente ativa envolvida na reação de Suzuki, utilizando o paladaciclo contendo enxofre (**1**) e o complexo iminopaladaciclo catiônico contendo ciclopaladato de enxofre coordenado ao metal (**2**).

Resultados e Discussão

A investigação para o estudo da formação da espécie ativa, iniciou-se pela análise da decomposição estequiométrica para o composto **1** (Eq 1).

Os testes estequiométricos mostraram que o Pd(0)



pode ser formado por redução direta ou através de reação de transmetalção-eliminação reductiva. A fim de verificar a natureza do Pd foram realizados os testes de Hg, CS₂ e MET. O Teste de Hg indicou que 100eqv. desativa a reação. O teste de CS₂, mostrou que a reação provavelmente é homogênea, pois a 25 e 50°C são necessários 0.375 eqv e a 80 °C é necessário 0,5 equiv de CS₂ para desativar o sistema.¹ O MET mostrou formação de nanopartículas de 3.3nm

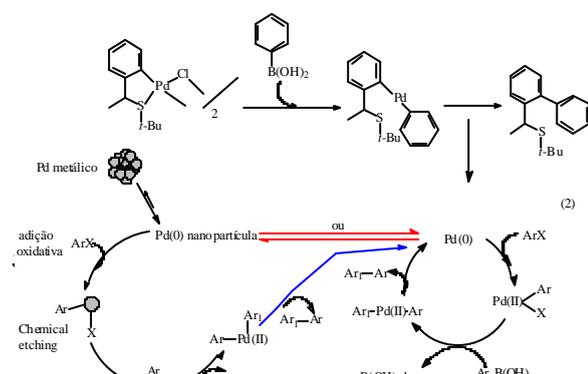
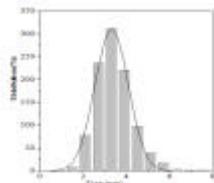
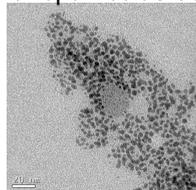
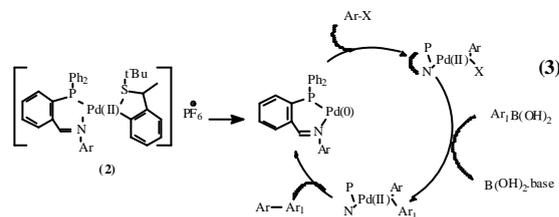


Fig 1: MET e histograma para o paladaciclo **1**

Os resultados obtidos mostram a presença de Pd(O) e que parte dele encontra-se na forma de nanopartículas. Com base nos resultados e na literatura foi possível propor um mecanismo mais completo para a reação de Suzuki em presença do ciclopaladato de enxofre (**1**) (Esq. 1).^{2, 3}

Esquema 1. Mecanismo proposto para reação de Suzuki

O mesmo estudo foi realizado com o complexo de paládio catiônico que tem coordenado ao metal uma iminofosfina e um ciclopaladato de enxofre. A questão a responder foi se este complexo comporta-se como um sistema Pd-PR₃ ou como um paladaciclo. O teste de Hg mostrou que com 200eqv o sistema mantém a atividade. O teste de CS₂ confirmou uma reação heterogênea, pois foi necessário 1,5eqv para o sistema perder a atividade catalítica. Com estes resultados foi possível propor o mecanismo, que é semelhante aos sistemas Pd-fosfina.



Conclusões

Com os resultados obtidos foi possível verificar que o ciclopaladato de enxofre (**1**) forma nanopartículas de ~3,3nm que atuam como reservatório de Pd(0), O complexo catiônico (**2**), após perder o fragmento referente ao ligante de enxofre, passa a se comportar como um sistema de paládio-fosfina.

Agradecimentos

Agradecimento ao CNPq e FAPERGS pelo auxílio financeiro e bolsas.

1-Hornstein, B.J. Aikem III, J.D.; Finke, R.G. *Inorg. Chem.* **2002**,41,1625. 2
Thathagar, M. B.; Elshof, J. E.; Rothemberg, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45,
2886. 3. de Vries, J. G *Dalton Trans.* **2006**, 421.