

Modulando a reatividade em nanoescala: reações de Suzuki-Miyaura em meio aquoso e à temperatura ambiente.

Jaqueline D. Senra^{1*} (PG), Luiz Fernando B. Malta² (PQ), Ricardo C. Michel (PQ)³, Alessandro B. C. Simas¹ (PQ) e Lúcia C. S. Aguiar^{1,2} (PQ). jdsenra@hotmail.com

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, CCS, Bloco H, Cidade Universitária, Rio de Janeiro RJ 21941-614, Brasil.

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, CT, Bloco A, Cidade Universitária, Rio de Janeiro RJ 21941-909, Brasil.

³Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, Cidade Universitária, Rio de Janeiro RJ 21945-970, Brasil.

Palavras Chave: paládio, Suzuki-Miyaura, água

Introdução

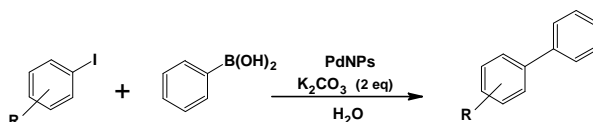
Nanopartículas de paládio (PdNPs) têm sido amplamente empregadas em catálise, especialmente com o uso de ligantes contendo alta afinidade ao centro metálico [1]. Dentro da perspectiva da síntese orgânica sustentável, o desenvolvimento de métodos eficientes e de baixo custo visando a aplicação em reações de acoplamento cruzado C-C e análogas ainda representa um desafio. Neste trabalho, o emprego de PdNPs contendo 2 diferentes receptores supramoleculares é demonstrado em reações de Suzuki-Miyaura [2] em meio aquoso e à temperatura ambiente. Os resultados de que dispomos sugerem um grau considerável de seletividade para cada sistema de NPs frente aos diferentes ArI isoméricos.

Resultados e Discussão

A formação das PdNPs ocorreu de acordo com o procedimento já descrito [3], utilizando-se 2-hidroxipropil- α e β -ciclodextrinas (α e β -HPCDs) como aditivos. Diferentemente do estudo anterior, uma razão molar de 10 (CD/Pd) foi empregada em ambos os casos. Os sistemas estudados consistiram na reação de iodetos *o*, *m* e *p*-substituídos com o ác. fenilborônico utilizando-se 0,1 mol% Pd, durante 24h a 25°C. De acordo com as entradas 1-4 da Tabela 1, a dispersão de NPs contendo a α -HPCD apresentou maior reatividade com haletos *p*-substituídos. Análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS) indicaram a presença de clusters de até 7 nm para a dispersão com a α -HPCD enquanto, para a forma β , clusters na faixa de 12 nm foram observados. Contudo, o emprego de iodetos *orto* e *meta* substituídos levou a uma inversão na reatividade das dispersões: as reações com a β -HPCD levaram a conversões superiores (entradas 5-7), sugerindo que o efeito espacial é predominante em relação ao tamanho médio das PdNPs (disponibilidade de sítios de adsorção). Além disso, este resultado é indicativo da proximidade dos receptores aos sítios catalíticos ativos.

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Reações de Suzuki-Miyaura em H₂O (25°C) com PdNPs.



Entrada	R	CD	Rendimento (%)
1	4-NO ₂	α	95
2	4-NO ₂	β	80
3	4-OMe	α	91
4	4-OMe	β	78
5	2-CH ₃	α	67
6	2-CH ₃	β	84
7	3-COCH ₃	β	89

Conclusões

A aplicação das PdNPs em reações de Suzuki-Miyaura com iodetos de arila levou a bons rendimentos dos produtos biarilados em condições especialmente brandas. A reatividade do sistema catalítico demonstrou ser modulada em função da natureza do receptor.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ e CAPES.

¹ Astruc, D.; Lu, S.; Aranzaes, J.R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852.

² Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.

³ Senra, J.D.; Malta, L.F.B.; da Costa, M.E.H.M.; Michel, R.C.; Aguiar, L.C.S.; Simas, A.B.C.; Antunes, O.A.C. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2411.