

Nanopartículas de Pd(0) suportadas em membrana polimérica: um eficiente catalisador verde para a reação de Suzuki-Miyaura em água

Deyvid G. M. Oliveira* (IC), Vinícius W. Faria (PG), Márcia H. S. Kurz (PQ), Fábio F. Gonçalves (PQ), Carla W. Scheeren (PQ) e Gilber R. Rosa (PQ). *e-mail: deyvidgm@msn.com

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

Palavras Chave: Nanopartículas de Pd, acetato de celulose, acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura.

Introdução

Nanopartículas de paládio (NP's Pd(0)) são altamente ativas como catalisadores em reações de acoplamento.¹ Entretanto, existem poucos relatos na literatura de catalisadores heterogêneos utilizando NP's Pd(0) em reações de Suzuki-Miyaura em meio aquoso com bom desempenho para cloretos de arila.

Deste modo, neste trabalho foi avaliado o uso de NP's Pd(0) suportadas em membrana polimérica de acetato de celulose (AC) em reações de acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura.

Resultados e Discussão

Inicialmente foram sintetizadas as NP's Pd(0) por técnica já utilizada em nosso grupo de pesquisa, com diâmetro médio de 2,7 nm (Figura 1).² Posteriormente as NP's Pd(0) foram suportadas em membrana polimérica de AC.

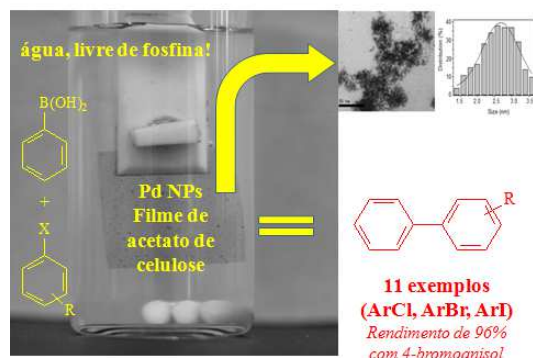
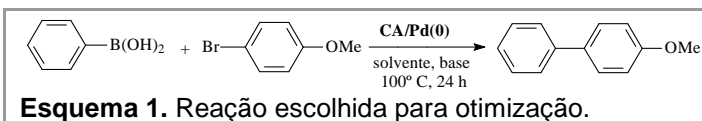


Figura 1. NP's Pd(0) sintetizadas e suportadas em membrana polimérica de AC aplicadas em reações de Suzuki-Miyaura.

Para a utilização das NP's Pd(0), desenvolveu-se um reator com clipe de fixação (Figura 1). Na otimização do sistema catalítico, avaliou-se o acoplamento de Suzuki-Miyaura do ácido fenilborônico com 4-bromoanisol (Esquema 1). Foram avaliados os solventes dioxano, DMF, etanol e água, sendo que a membrana de AC permaneceu intacta com a utilização dos solventes etanol e água. As bases testadas foram CsF e K₂CO₃, de forma que o melhor resultado obtido consistiu da

combinação de K₂CO₃ e água, com rendimentos de 96% (100 °C, 24 h, 1 mol% de Pd).



Esquema 1. Reação escolhida para otimização.

Variando-se os halletos de arila percebeu-se que é possível a utilização de diversos grupos substituintes no anel aromático do ArX (Tabela 1).

Tabela 1. Acoplamento de Suzuki-Miyaura de ácido fenilborônico em diferentes ArX com NP's Pd(0).

N ^o	ArX	[Pd] (mol%)	Tempo (h)	Rend. (%)
1	C ₆ H ₅ I	0,5	2	94
2	4-MeC ₆ H ₄ I	0,5	3	95
3	4-NCC ₆ H ₄ Br	0,5	24	89
4	C ₆ H ₅ Br	1,0	24	99
5	4-MeC ₆ H ₄ Br	1,0	24	92
6	4-O ₂ NC ₆ H ₄ Cl	1,0	24	95
7	C ₆ H ₅ Cl	1,0	24	45

Conclusões

As NP's Pd(0) suportadas em membrana polimérica de AC mostraram-se um catalisador eficiente em reações de Suzuki-Miyaura para diversos ArX. O sistema é "eco-friendly", sendo este isento de fosfinas e utilizando água como solvente. Mais estudos estão em curso referindo-se ao estudo de reciclo das NP's Pd(0) suportadas em membrana polimérica de AC.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Hariprasad, E.; Radhakrishnan, T. P. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1179.

² Scheeren, C. W.; Hermes, V.; Bianchi, O.; Hertz, P. F.; Dias, S. L. P.; Dupont, J. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 5114.