

1. INTRODUÇÃO

Reações de Suzuki-Miyaura catalisadas por paládio foram reconhecidas pelo Prêmio Nobel de Química em 2010 e são importantes para a formação de ligações carbono-carbono, contribuindo na preparação de fármacos e compostos biologicamente ativos.¹ No entanto, essa reação normalmente era realizada sob condições homogêneas. Como consequência, a recuperação do paládio era difícil, tornando este processo caro. Com isso, buscou-se imobilizar o paládio para preparar catalisadores heterogêneos, porém, a maioria deles mostrava uma baixa atividade catalítica.² Como o suporte interage com o paládio, o mesmo tem um papel importante na atividade e estabilidade do catalisador, motivando o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos eficientes.³

O uso de nanopartículas metálicas suportadas na catálise é interessante e vantajoso, por serem de fácil separação do produto, e mesmo se misturando facilmente no sistema possuem uma grande reatividade por causa da sua grande área específica. O uso de agentes estabilizantes não é importante apenas para evitar a agregação das nanopartículas, mas também para controlar o tamanho e formato desses materiais.⁴

2. OBJETIVOS

O objetivo dessa pesquisa é a determinação da atividade catalítica de nanopartículas de paládio suportadas em um silsesquioxano (NPPd/SQ) iônico contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo(2,2,2)octano (Fig. 1) e o estudo da possibilidade de reuso.

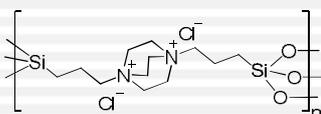
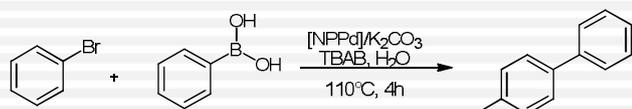


Figura 1. Estrutura genérica do silsesquioxano contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo(2,2,2)octano.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O potencial como catalisador das NPPd suportados em SQ (catalisador 1 (C1) com 8 nmol de Pd/g de NPPd-SQ e catalisador 2 (C2) com 16 nmol de Pd/g de NPPd-SQ) foi testado nas seguintes reações:

3.1 Acoplamento C-C de Suzuki-Miyaura em água



Experimento	Conversão (%)	Observações
1	>99	
2	>99	4x10 ⁻⁴ mmol C1
3	0	Sem catalisador
4	90	Sem TBAB
5	78	Tempo de reação: 2h.

Condições de reação: 1 mmol de substrato e reagentes, e 6 mL de água. 4 x 10⁻⁵ mmol de Pd. Conversão foi determinada por CG e RMN ¹H.

- ~ C1 tem atividade semelhante tanto em 4x10⁻⁴ mmol de Pd quanto em uma quantidade dez vezes menor (4x10⁻⁵ mmol Pd).
- ~ A reação também foi testada em DMF, pois ele não solubiliza os catalisadores, porém eles não foram ativos.
- ~ Os experimentos seguintes foram feitos em uma concentração de 4x10⁻⁴ mmol de Pd por ser de mais fácil recuperação da fase catalítica.
- ~ A reciclagem foi feita com o reuso da fase aquosa carregada com o catalisador da mistura de reação, após a extração do produto.

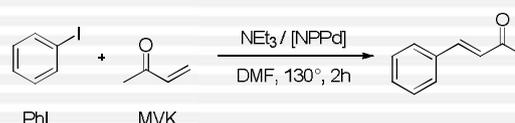
TABELA 1: Experimentos de reciclagem.*

Ciclo	Catalisador	Conversão (%)
1	C1	98
2	C1	80
3	C1	11
1	C2	94
2	C2	15
3	C2	4

* Condições de reação: 1 mmol de substrato e reagentes, 4 x 10⁻⁴ mmol de Pd e 6 mL de água.

- ~ C1 mantém sua produtividade mais alta que C2 durante os reusos.
- ~ A partir do 3º reuso, C1 e C2 perdem a sua atividade catalítica.

3.2 Acoplamento C-C de Mizoroki-Heck



Experimento	Catalisador	Conversão (%)	Solvente/Tempo
1	C1	nd	Água/4h
2	C2	nd	Água/4h
3	C1	>80	DMF/2h
4	C1	>80	DMF/2h

* Condições de reação: 1 mmol PhI, 1,5 mmol MVK, 2 mmol NEt₃, 4 x 10⁻⁴ mmol de Pd, 6 mL de solvente. Conversão foi determinada por CG e RMN ¹H.

- ~ Não foi possível realizar a extração para determinar a conversão porque tanto o substrato quanto o produto foram solúveis em água (Exp. 1 e Exp. 2).
- ~ Em DMF o C1 mostrou alta conversão. A atividade se manteve no reuso do catalisador (Exp. 4).

CONCLUSÕES

- ~ Os testes realizados afirmam que, apesar de ser possível obter altas conversões, os catalisadores testados não são eficientes quando se trata das suas reciclagens.
- ~ Os reusos da fase aquosa com o catalisador se demonstraram ineficazes por causa do rápido decaimento de sua atividade catalítica.
- ~ Com o mesmo tempo de reação, as NPPd/SQ apresentaram maior produtividade em água na reação de Suzuki, no entanto, na reação de Heck elas demonstram maior atividade em DMF.

REFERÊNCIAS

- W. Niu, Y. Gao, W. Zhang, N. Yan, X. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *127*, 8389.
- L. Duan, R. Fu, Z. Xiao, Q. Zhao, J. Wang, S. Chen, Y. Wan, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 575.
- C. Zhang, Y. Leng, P. Jiang, D. Lu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57183.
- P. Zhang, Z.A. Qiao, X. Jiang, G.M. Veith, S. Dai, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 823.

AGRADECIMENTOS

Dra. Angela Maria Lopez Vinasco
Profa. Dra. Eliana Weber de Menezes
Prof. Dr. Edison Valmir Benvenuto