

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.

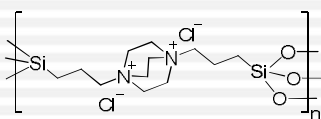
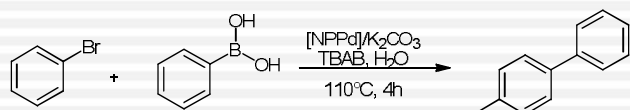


Figura 1. Estrutura genérica do silsesquioxano contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo(2,2,2)octano.

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.

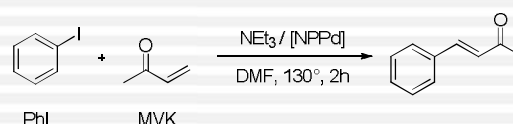
TABELA 1: Experimentos de reciclagem.*

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

1. W. Niu, Y. Gao, W. Zhang, N. Yan, X. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *127*, 8389.
2. L. Duan, R. Fu, Z. Xiao, Q. Zhao, J. Wang, S. Chen, Y. Wan, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 575.
3. C. Zhang, Y. Leng, P. Jiang, D. Lu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57183.
4. 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