

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica

Dissertação de Mestrado

***Síntese e Heterogeneização de Complexos de Paládio.
Aplicação em Reações de Acoplamento C-C.***

Cíntia Akemi Sato

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Buffon

Campinas – SP
Dezembro / 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

Sa832s Sato, Cintia Akemi.
Síntese e heterogeneização de complexos de paládio.
Aplicação em reações de acoplamento C-C / Cintia Akemi
Sato. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientadora: Regina Buffon.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Catálise. 2. Complexo de paládio. 3. Acoplamento
C-C. 4. Imobilização de complexos de paládio. I. Buffon,
Regina. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Química. III. Título.

Título em inglês: Synthesis and heterogeneization of palladium complexes. Application in C-C cross-coupling reactions

Palavras-chaves em inglês: Catalysis, Palladium complex, Cross-coupling reactions, Immobilization of palladium complexes

Área de concentração: Química-Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Regina Buffon (orientadora), Ulf Friedrich Schuchardt (IQ-UNICAMP), Elena Vitalievna Goussevskaia (DQ-UFMG)

Data de defesa: 13/12/2007

Dedico esta dissertação
aos meus pais, Eunice e Fumio,
ao meu marido, Rodolfo,
e ao meu filho, Hiroshi.

*A verdadeira liberdade não consiste em fazer o que temos vontade,
mas em fazer o que devemos porque temos vontade.*

(Santo Agostinho)

Agradecimentos

À Prof^a Dr^a Regina Buffon, por sua orientação, dedicação, confiança e compreensão;

À minha família, pelo carinho, compreensão, apoio e incentivo para a minha formação;

Aos colegas e amigos de laboratório, Ari, Cleber, Guilherme, Ítalo, Ricardo, Sandra, Vanderlei, pela ajuda, apoio e atenção;

À Deuma, pelos conselhos, preocupação, atenção e carinho;

À Prof^a Dr^a Susanne Rath e ao Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda, pela ajuda, boa vontade e sugestões;

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química da Unicamp;

À CNPq e FAPESP, pelo suporte financeiro;

A todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Cíntia Akemi Sato

Dados Pessoais

Filiação: Fumio Sato e Eunice Manda Sato

Nacionalidade: Brasileira

Nascimento: 18/04/1981, São Paulo – SP

Formação Acadêmica

2007 - Mestrado em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Área: Química Inorgânica

Título da Dissertação: Síntese e Heterogeneização de Complexos de Paládio. Aplicação em Reações de Acoplamento C-C.

Orientadora: Profª Drª Regina Buffon

2002 – Bacharel em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Experiência Acadêmica

2000-2001 – Iniciação Científica em Química Analítica

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP/IQ

Desenvolvimento e avaliação do desempenho de dispositivo de baixíssimo custo para medidas de quimiluminescência

Orientadora: Profª Drª Adriana Vitorino Rossi

Produção Acadêmica

Goraieb, K.; Lopes, A. S.; Sato, C. A.; Segatelli, M. G.; Silva, V. P.; Versoto, J. C.; Bueno, M. I. M. S.; "Characterization of Portland Cements by X-Ray Spectrometry Allied to Chemometrics", *J. Chemometrics*, **2006**, 20: 455-463.

Publicação em Anais

Sato, C. A.; Buffon, R.; "Síntese de complexos de paládio e aplicações em reações de acoplamento C-C", 14^o Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas. Cd com trabalhos completos, **2007**. p. TT 238.

Sato, C. A.; Buffon, R.; "Síntese de complexos de paládio e aplicação em reações de acoplamento C-C", 30^a Reunião Anual da SBQ, 2007, Águas de Lindóia. Livro de Resumos, **2007**. p. CT-043.

Rossi, A. V.; Tubino, M.; Akemi, C.; "Desenvolvimento e avaliação do desempenho de dispositivo de baixíssimo custo para medidas de quimiluminescência", XI Encontro Nacional de Química Analítica, 2001, Campinas-SP. Livro de Resumos, **2001**. p. SR-7.

Resumo

SÍNTESE E HETEROGENEIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE PALÁDIO. APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE ACOPLAMENTO C-C.

Neste trabalho, foram sintetizados complexos de paládio em que os ligantes fosforados estão “ancorados” em ciclofosfazenos. Estes complexos, em solução ou imobilizados em matrizes inorgânicas, foram testados nas reações de acoplamento de Suzuki (entre o ácido fenilborônico e o bromobenzeno, por exemplo), de Stille (entre o tributilvinilestanho e o bromotolueno) e de Heck (entre o estireno e o bromobenzeno). O resultado catalítico obtido com o catalisador sintetizado, em fase homogênea, na reação de Heck (TON = 3900, em 6 horas), foi muito bom, sendo superior a um catalisador análogo descrito na literatura. Na reação de Stille, o complexo, em fase homogênea, apresentou um ótimo resultado (TON = 4340, em 4 horas). Na reação de Suzuki, em fase homogênea, o TON obtido (123, em 24 horas) foi bom e comparável à literatura. Já em fase heterogênea, com o complexo encapsulado em matriz de sílica via processo sol-gel, os resultados obtidos, tanto na primeira reação quanto na primeira e segunda reciclagens, são superiores aos apresentados na literatura e apresentam o TON próximo ao obtido em fase homogênea, no mesmo tempo (92, 94 e 92 respectivamente), sem perda de desempenho. Estudos prospectivos para a imobilização do complexo em sílica foram realizados. O catalisador foi sintetizado com ligantes contendo grupos hidrolisáveis e ancorado em sílica. Este sistema foi testado nas reações de acoplamento de Stille e Suzuki, apresentando um bom desempenho nas duas reações (TON = 1400, em 4 horas, e 49, em 24 horas, respectivamente) sem constatação visual de lixiviação de paládio.

Abstract

SYNTHESIS AND HETEROGENEIZATION OF PALLADIUM COMPLEXES. APPLICATION IN C-C CROSS-COUPLING REACTIONS.

In this work, palladium complexes, in which phosphored ligands are “anchored” to cyclophosphazenes were synthesized. These complexes, in solution or immobilized in inorganic matrices, were tested in the Suzuki cross-coupling reaction (between phenylboronic acid and bromobenzene, for example), the Stille cross-coupling reaction (between tributylvinyltin and 3-bromotoluene) and the Heck reaction (between styrene and bromobenzene). The catalytic results obtained with the synthesized catalyst, in homogeneous phase, in the Heck reaction (TON = 3900, in 6 hours), was very good, better than those reported for a similar catalyst described in literature. In the Stille reaction, the complex, in homogeneous phase, presented an excellent result (TON = 4340, in 4 hours). In the Suzuki reaction, in homogeneous phase, the obtained TON (123, in 24 hours) was good and comparable to literature. In heterogeneous phase, with the complex encapsulated in silica matrix via the sol-gel process, the obtained results, in the first reaction as well as in the first and second recycling, are higher than those presented in literature and presented the TON close to that obtained in homogeneous phase, in the same reaction time (92, 94 and 92 respectively), without loss of performance. Prospective studies for the immobilization of the complex in silica were done. The catalyst was synthesized with ligands containing hydrolysable groups and anchored in silica. This system was tested in Stille and Suzuki cross-coupling reactions, showing a good performance in both reactions (TON = 1400, in 4 hours, and 49, in 24 hours, respectively) without visual evidence of palladium leaching.

Índice

Lista de Abreviaturas	XIII
Lista de Tabelas	XVI
Lista de Figuras	XVII
1. Introdução	1
1.1. Reação de Heck (Arlação/Vinilação de Olefinas)	1
1.2. Reação de acoplamento de Suzuki e Stille	3
1.3. Importância da Imobilização de Complexos Metálicos	4
1.4. Pré-requisitos de um catalisador	7
1.4.1. Heterogeneização de Catalisadores	7
1.4.1.1. Ancoramento em Matriz.....	7
1.4.1.2. Ciclofosfazenos	8
1.4.1.3. Processo Sol-Gel.....	9
2. Objetivos do Projeto de Dissertação.....	10
3. Parte Experimental	11
3.1. Reagentes	11
3.1.1. Ácidos e bases	12
3.1.1.1. Ácidos fenilborônicos	12
3.1.2. Sais	12
3.1.2.1. Sais utilizados como bases (secas em estufa antes do uso).....	12
3.1.3. Solventes.....	13
3.1.3.1. Tratados com sódio/benzofenona e destilados momentos antes do uso, sob atmosfera de argônio.....	13
3.1.3.2. Tratados com hidreto de cálcio e destilados momentos antes do uso, sob atmosfera de argônio.....	13
3.1.3.3. Tratados por destilação e coletados em Schlenk contendo peneira molecular de 4Å, sob atmosfera de argônio.....	13
3.1.3.4. Tratados por destilação à pressão reduzida, e coletados em Schlenk contendo peneira molecular de 4Å, sob atmosfera de argônio	13
3.2. Técnicas de Análise	14

3.2.1.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	14
3.2.1.1.	RMN em Solução.....	14
3.2.1.2.	RMN de Sólido.....	14
3.2.2.	Cromatografia em Fase Gasosa (CG).....	15
3.2.3.	Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-EAS)	16
3.2.4.	Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	16
3.3.	Rota de Síntese do Complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.nPd$	17
3.3.1.	Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6$	17
3.3.2.	Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.nPd$	18
3.4.	Rota de Síntese do Complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3).nPd$	19
3.4.1.	Síntese e purificação do 4-hidróxi-4'-metoxibifenil	20
3.4.2.	Síntese do $N_3P_3Cl_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O-CH_3)$	21
3.4.3.	Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O-CH_3)$..	22
3.4.4.	Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-OH)$	22
3.4.5.	Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3)$	23
3.4.6.	Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3).nPd$	24
3.5.	Heterogeneização	24
3.5.1.	Encapsulamento via Processo Sol-Gel	24
3.5.2.	Ancoramento em Sílica	25
3.6.	Testes Catalíticos	25
3.6.1.	Reação de acoplamento de Suzuki	26
3.6.2.	Reação de acoplamento de Stille	26
3.6.3.	Reação de Heck	27
4.	Resultados e Discussão	28
4.1.	Rota de Síntese do Complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.nPd$	28
4.2.	Rota de Síntese do Complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3).nPd$	30

4.2.1.	Síntese e purificação do 4-hidróxi-4'-metoxibifenil	30
4.2.2.	Síntese do $N_3P_3Cl_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O-CH_3)$	30
4.2.3.	Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O-CH_3)$..	36
4.2.4.	Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-OH)$	36
4.2.5.	Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3)$	37
4.2.6.	Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3).nPd$	39
4.3.	Heterogeneização	39
4.3.1.	Encapsulamento via Processo Sol-Gel	39
4.3.2.	Ancoramento em Sílica	40
4.4.	Testes Catalíticos	42
4.4.1.	Reação de acoplamento de Suzuki	42
4.4.2.	Reação de acoplamento de Stille	45
4.4.3.	Reação de Heck	47
5.	Conclusões	49
6.	Bibliografia	51

Lista de Abreviaturas

CDCl₃: Clorofórmio Deuterado

CG: Cromatografia em Fase Gasosa

Ciclofosfazeno: Hexaclorociclotrifosfazeno

D₂O: Água Deuterada

DMF: N,N-dimetilformamida

FID: Detector por Ionização em Chama

ICP-EAS: Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

Pd₂(dba)₃: Tris(dibenzilidenoacetona)dipaládio (0)

RMN: Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear

RMN de ¹³C{¹H}: Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C Desacoplado de ¹H

RMN de ¹H: Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

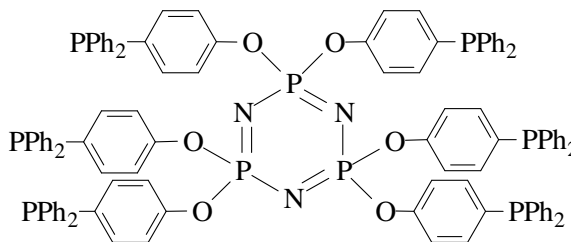
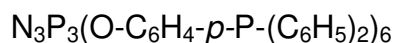
RMN de ²⁹Si{¹H}: Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si Desacoplado de ¹H

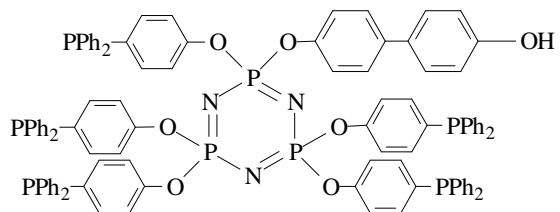
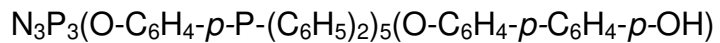
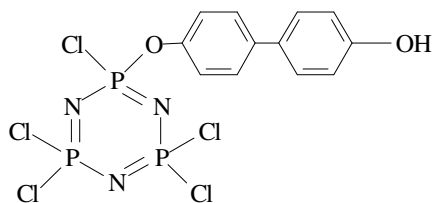
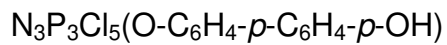
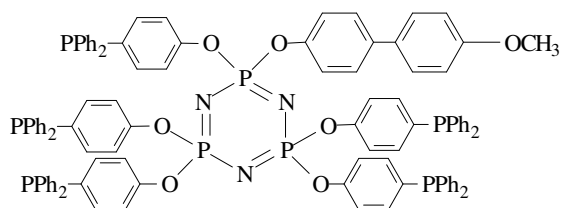
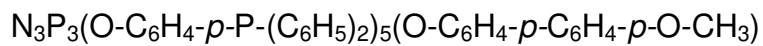
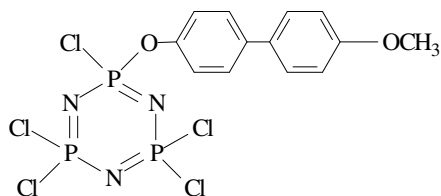
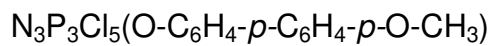
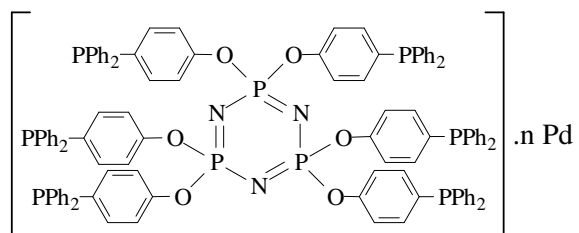
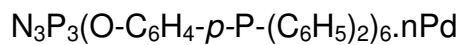
RMN de ³¹P{¹H}: Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P Desacoplado de ¹H

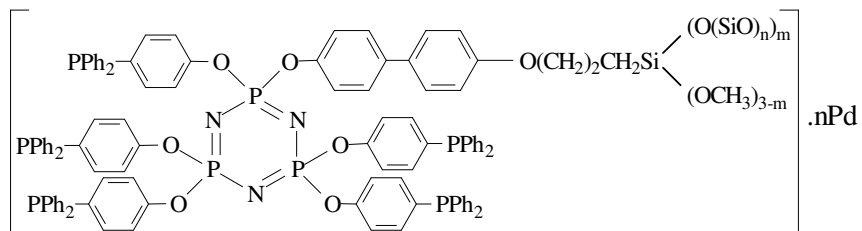
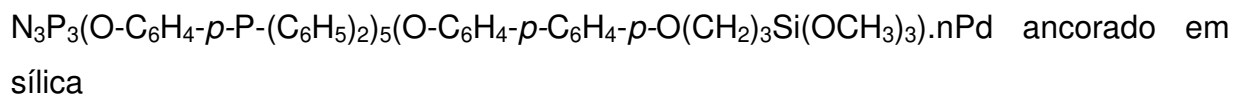
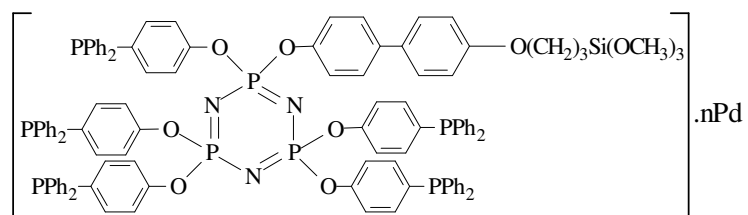
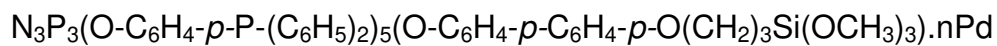
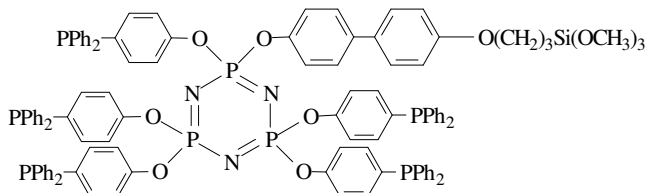
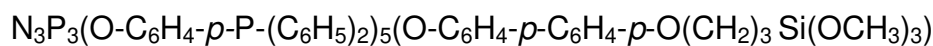
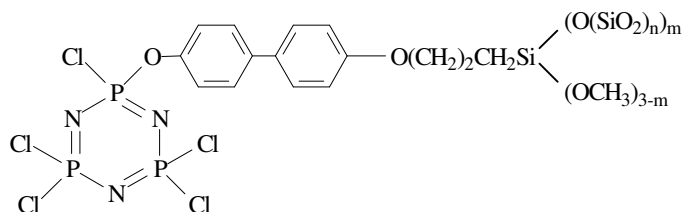
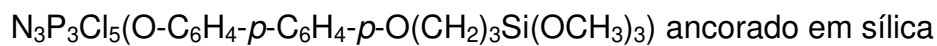
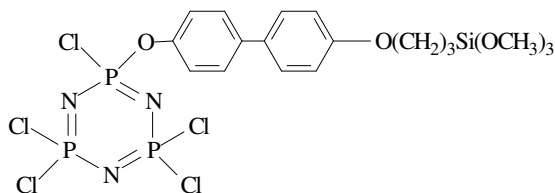
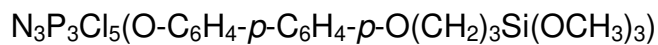
THF: Tetrahydrofurano

TMOS: Tetrametilortossilicato

TON: Número de *Turnover*







Lista de Tabelas

Tabela 1: Frequência dos núcleos analisados por RMN em solução.	14
Tabela 2: Condições de aquisição dos espectros de RMN de sólido.	15
Tabela 3: Gases utilizados nas análises cromatográficas.	15
Tabela 4: Condição de análise para os substratos monitorados nos testes catalíticos.	16
Tabela 5: Condições de análise do ASAP.	17
Tabela 6: Sinais dos espectros de RMN dos compostos envolvidos na síntese do complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.nPd$	28
Tabela 7: Dados das sínteses realizadas para o $N_3P_3Cl_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O-CH_3)$	31
Tabela 8: Sinais dos espectros de RMN dos compostos envolvidos na síntese do $N_3P_3Cl_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-OH)$	37
Tabela 9: Resultados da análise de ASAP do sólido (contendo o complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.3Pd$ encapsulado) obtido pelo processo sol-gel.	39
Tabela 10: Resultados da análise de ASAP do complexo de paládio ancorado em sílica.	41
Tabela 11: Desempenho dos catalisadores homogêneos na reação de acoplamento do bromobenzeno com diversos ácidos fenilborônicos (Suzuki).	43
Tabela 12: Desempenho dos catalisadores heterogeneizados na reação de acoplamento de Suzuki.	44
Tabela 13: Desempenho dos catalisadores na reação de acoplamento de Stille.	46
Tabela 14: Desempenho dos catalisadores na reação de Heck.	48

Lista de Figuras

Figura 1: Equação e ciclo catalítico da reação de Heck.	2
Figura 2: Equação e ciclo catalítico dos acoplamentos de Suzuki e Stille.....	3
Figura 3: Preparação de um ligante fosfina contendo uma unidade ciclofosfazeno.	9
Figura 4: Esquema da síntese do complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.nPd$	17
Figura 5: Preparação do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6$	17
Figura 6: Preparação do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.nPd$	18
Figura 7: Esquema da síntese do complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3).nPd$	19
Figura 8: Preparação do 4-hidróxi-4'-metoxibifenil.	20
Figura 9: Preparação do $N_3P_3Cl_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O-CH_3)$	21
Figura 10: Preparação do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O-CH_3)$	22
Figura 11: Preparação do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-OH)$	22
Figura 12: Preparação do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3)$	23
Figura 13: Preparação do complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3).nPd$	24
Figura 14: Teste catalítico para a reação de acoplamento de Suzuki.	26
Figura 15: Teste catalítico para a reação de acoplamento de Stille.	26
Figura 16: Teste catalítico para a reação de Heck.	27
Figura 17: Estrutura molecular do complexo de referência descrito na literatura [36].	28
Figura 18: Tipos de coordenação possíveis do paládio para nos complexos $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.1Pd$ e $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.3Pd$	29
Figura 19: Esquema da reação de referência descrita na literatura [36].	30
Figura 20: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 1.....	31
Figura 21: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 2.....	31
Figura 22: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 3.....	32

Figura 23: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 4.....	33
Figura 24: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 4 uma semana após a primeira análise.....	33
Figura 25: Espectro de RMN de ^{31}P da primeira fração retirada por cromatografia em coluna do produto da síntese 4.....	34
Figura 26: Espectro de RMN de ^{31}P da segunda fração retirada por cromatografia em coluna do produto da síntese 4.....	34
Figura 27: Espectro de RMN de ^{31}P da terceira fração retirada por cromatografia em coluna do produto da síntese 4.....	34
Figura 28: Espectro de RMN de ^{31}P da quarta fração retirada por cromatografia em coluna do produto da síntese 4.....	34
Figura 29: Espectro de RMN de ^{31}P ^{31}P (Cosy) da primeira fração retirada por cromatografia em coluna do produto da síntese 4.....	35
Figura 30: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 5 após lavagem com hexano.	36
Figura 31: Espectro de RMN de ^{31}P do produto extraído com hexano a partir da lavagem do produto da síntese 5.....	36
Figura 32: Espectro de RMN de ^{31}P da sílica resultante da reação com $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$	38
Figura 33: Espectro de RMN de ^{13}C da sílica resultante da reação com $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$	38
Figura 34: Espectro de RMN de ^{29}Si da sílica resultante da reação com $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$	38
Figura 35: Isoterma obtida por ASAP do complexo de paládio ancorado em sílica.....	40
Figura 36: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo de paládio ancorado em sílica.....	41
Figura 37: Espectro de RMN de ^{13}C do complexo de paládio ancorado em sílica.....	42
Figura 38: Esquema dos testes catalíticos para a reação de acoplamento de Suzuki.....	42

Figura 39: Esquema dos testes catalíticos para a reação de acoplamento de Stille.	46
Figura 40: Esquema do teste catalítico para a reação de Heck.....	47

1. Introdução

Catalisador é a substância capaz de modificar a velocidade de uma reação sem ser consumido por ela. As substâncias que diminuem a velocidade das reações são mais conhecidas como inibidores, sendo assim, os catalisadores são mais conhecidos por proporcionarem um aumento na velocidade de reações. Este aumento de velocidade não altera a posição de equilíbrio da reação (estabilidade termodinâmica dos reagentes e produtos), mas, o caminho da reação.

Para cada vez que ocorre a formação de um produto e o catalisador é recuperado tem-se um ciclo catalítico. A atividade catalítica é dada pelo número de ciclos que um catalisador efetua antes de perder sua atividade e esta é representada pela frequência de *turnover* (TOF) expressa, geralmente, pela razão: número de moles do produto/número de moles do catalisador por unidade de tempo.

Reações em que há a formação de ligação carbono-carbono são muito importantes, pois permitem a preparação de moléculas complexas a partir de precursores simples. Desta forma as reações de acoplamento catalisadas por paládio são muito importantes em síntese orgânica, uma vez que permitem a formação de ligações carbono-carbono entre grupos insaturados (haletos de arila ou pseudo-haletos com vários tipos de nucleófilos), constituindo um método simples, prático e altamente eficiente. Dentre as reações mais conhecidas estão as de Heck e os acoplamentos de Suzuki e Stille. ^[1]

1.1. Reação de Heck (Arilação/Vinilação de Olefinas)

A reação entre haloarenos e haloalcenos com alcenos catalisada por paládio, e mais tarde nomeada “*reação de Heck*”, foi descoberta no final da década de 1960 ^[2]. Atualmente, a reação de Heck é largamente usada em síntese orgânica para a preparação de olefinas substituídas, dienos e precursores de polímeros conjugados ^[3].

O mecanismo desta reação envolve a adição oxidativa de R-X, seguida pela complexação de alceno, inserção na ligação M –C e β -eliminação do produto. Usualmente, a reação é efetuada na presença de uma amina, que pode apresentar duas funções no ciclo catalítico: uma, formar um sal de amônio quaternário com o HX liberado na última etapa do ciclo e outra, reduzir o Pd^{2+} .

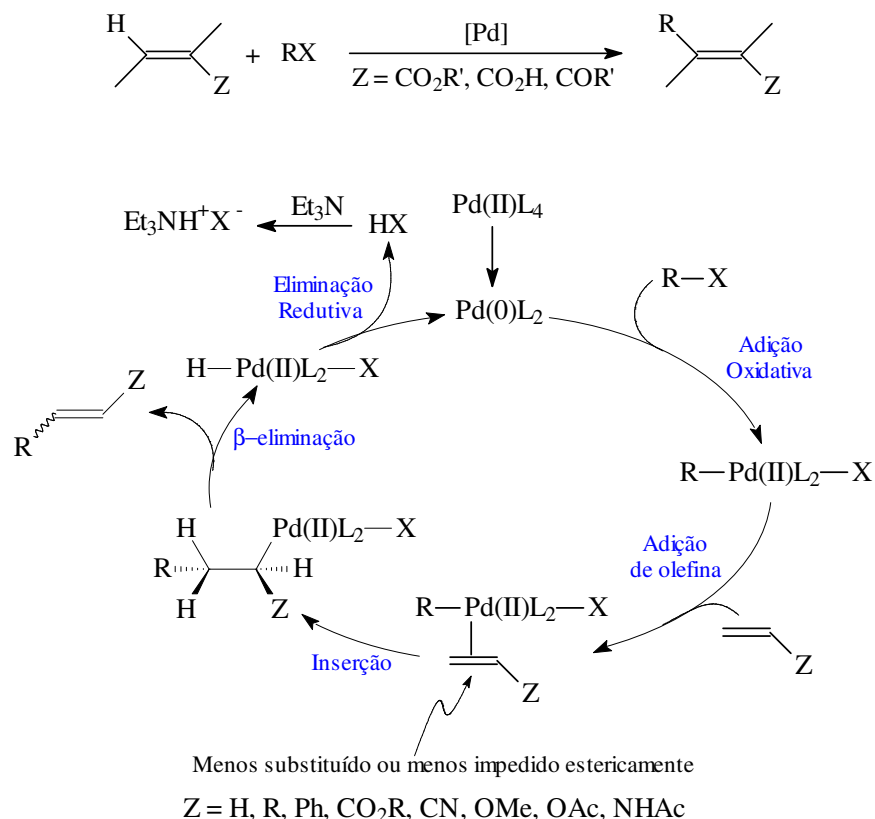


Figura 1: Equação e ciclo catalítico da reação de Heck.

Pode-se encontrar, na literatura, vários estudos da reação de Heck, como por exemplo, reações em suporte sólido, em líquidos iônicos ou poliméricos, com clusters de paládio-níquel, com paládio suportado em carbono, polímeros orgânicos, óxidos inorgânicos e zeólitas, ou peneiras moleculares e sílicas [4]. Vários procedimentos foram desenvolvidos a partir da reação clássica. Sínteses quimio e regioseletivas são possíveis, assim como acoplamentos múltiplos, inter e intramoleculares, com altos rendimentos [5].

1.2. Reação de acoplamento de Suzuki e Stille

As reações de acoplamento de Suzuki e de Stille envolvem a adição oxidativa de R-X a um centro de Pd⁰, sendo R, originalmente, um grupo cujos carbonos em posição β não apresentam hibridização sp³, ou seja, grupos aril, vinil, benzil ou alil. Estas reações apresentam em seu mecanismo quatro etapas principais: adição oxidativa, transmetalção, isomerização *trans-cis* e eliminação redutiva do produto final. Na Figura 2 estão representados a equação das reações de acoplamento de Suzuki e Stille e seu ciclo catalítico genérico.

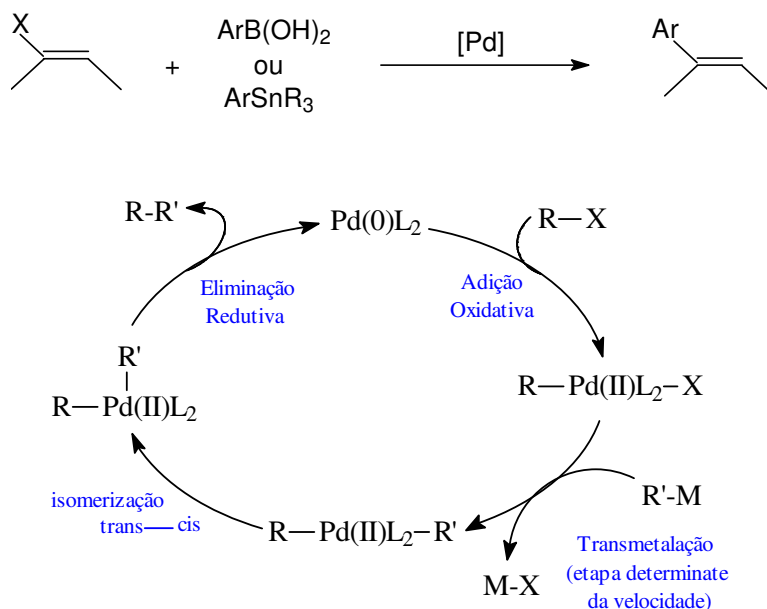


Figura 2: Equação e ciclo catalítico dos acoplamentos de Suzuki e Stille.

Estes dois tipos de acoplamento são bastante versáteis, entretanto a reação de Suzuki é utilizada preferencialmente para a formação de biarilas.

No acoplamento de Suzuki, a transmetalção ocorre a partir de um composto organometálico de boro, enquanto no de Stille ocorre com um composto de estanho. A adição de uma base em ambas as reações é necessária. A transmetalção com derivados de estanho é favorecida pela coordenação de uma base ao paládio. As bases aniônicas podem aumentar a nucleofilicidade dos

grupos orgânicos ligados ao boro pela sua quarternização com este. Sabe-se também que grupos alcóxido, hidróxido ou acetóxido deslocam com facilidade um haleto do complexo $[PdRXL_n]$, conduzindo à formação de complexos do tipo Pd-OR, os quais podem ser transmetalados mais facilmente.

A utilização de ligantes fosfina é comum, sendo a sua relação ótima $[P]/[Pd]$, geralmente, entre 1,0 e 1,5. Isto sugere que os fatores determinantes para a seleção da fosfina sejam o ângulo de cone e a basicidade.

Há vários artigos apresentados na literatura sobre estudos com a reação de acoplamento de Suzuki, dentre os quais se podem citar como exemplos: as sínteses estereo e regio específicas ^{[8]-[10]}, a utilização de cloretos de arila, que apresentam a vantagem de serem mais baratos, entretanto, são pouco reativos ^{[11]-[13]} e a utilização do complexo do catalisador heterogeneizado (suportado) ^{[14],[15]}.

A reação de acoplamento de Stille vem se tornando uma ferramenta popular para síntese orgânica devido à estabilidade ao ar e umidade dos reagentes organoestânicos ^[16].

1.3. Importância da Imobilização de Complexos Metálicos ^{[17],[18]}

A heterogeneização de catalisadores homogêneos é um ponto de crescente interesse devido a vários fatores. Isto pode ser compreendido ao se comparar as vantagens e desvantagens da utilização da catálise homogênea e da heterogênea, segundo alguns aspectos:

(a) Separação do Catalisador.

A maior desvantagem da catálise homogênea é o problema de se separar o catalisador, no final da reação. Com a catálise heterogênea o catalisador pode ser separado com uma filtração, enquanto na homogênea é, geralmente, necessária uma destilação eficiente, que é um processo endotérmico, o que encarece mais o processo, e sempre apresenta pequenas perdas do catalisador que acaba contaminando o produto final. Na catálise heterogênea também se espera certa

contaminação do produto final, porém numa escala muito inferior ao da catálise homogênea.

(b) Eficiência.

Num sistema heterogêneo, a reação catalítica precisa, necessariamente, ocorrer na superfície do catalisador, portanto, todas as moléculas que estiverem no interior não são utilizadas na reação. Em contraste, todas as moléculas do catalisador homogêneo são, teoricamente, centros catalíticos. Desta forma a catálise homogênea é potencialmente mais eficiente em termos da quantidade de catalisador necessário para a reação.

Quanto à mobilidade dos sítios catalíticos, esta é notadamente maior num sistema homogêneo, uma vez que o catalisador encontra-se disperso na solução, e o número de colisões efetivas é muito maior do que num sistema heterogêneo, por melhor que seja a agitação deste último.

Outro aspecto dentro da catálise heterogênea é a difusão dos reagentes quando os sítios ativos encontram-se no interior do catalisador. É o caso de complexos imobilizados em peneiras moleculares ou ainda pelo processo sol-gel. Nestes catalisadores, o substrato necessita adentrar os poros e chegar aos sítios ativos. Esta diminuição da difusão frente a um sistema homogêneo diminui a atividade do sistema heterogêneo.

(c) Reprodutibilidade.

A catálise homogênea apresenta uma vantagem sobre a heterogênea quanto à reprodutibilidade, pois nela pode-se determinar melhor a estequiometria e a estrutura do catalisador.

(d) Especificidade.

Um catalisador homogêneo tem geralmente apenas um tipo de sítio ativo, o que o torna mais específico do que um catalisador heterogêneo, que apresenta diversos tipos de sítios ativos causados por defeitos na superfície do catalisador. Estes defeitos na superfície são de controle muito difícil.

(e) Estabilidade Térmica.

A estabilidade térmica de catalisadores heterogêneos, em geral, é muito maior do que a dos catalisadores homogêneos. Como a velocidade da maioria das reações aumenta com o aumento da temperatura, a estabilidade térmica é uma grande vantagem.

(f) Sensibilidade a Oxigênio e Umidade.

Catalisadores homogêneos são, em geral, muito sensíveis à presença de oxigênio e umidade, ao contrário dos heterogêneos.

(g) Solvente.

Enquanto a utilização de solventes em catálise homogênea é limitada pelas características de solubilidade do catalisador, isto não apresenta problemas em catálise heterogênea.

O grande objetivo de se suportar catalisadores de complexos metálicos é utilizar tanto o suporte quanto o sítio catalítico para produzir um catalisador extremamente seletivo, como uma enzima. Entretanto, é bom enfatizar que para conseguir um complexo metálico suportado com todos os benefícios, a melhor escolha não é necessariamente o complexo mais eficiente em fase homogênea. Por exemplo, quando um ligante é selecionado para uma reação em solução, este precisa coordenar-se fortemente com o metal para prevenir a perda de ligante e conseqüente redução do íon metálico. Entretanto, a dissociação do ligante suportado é mais restringida espacialmente, de modo que ligantes mais lábeis podem ser usados. Estes podem ter vantagens eletrônicas e estéricas que não são possíveis em situações homogêneas.

Um modo de promover alta seletividade é suportar o complexo metálico dentro dos interstícios de um polímero reticulado. A difusão dos reagentes para dentro do polímero e até o sítio ativo pode promover melhor seletividade numa mistura de compostos devido ao tamanho dos poros, por exemplo. Entretanto, tal seletividade é necessariamente alcançada à custa da perda da atividade catalítica.

Se a atividade é mais importante do que este último fator, é necessário não apenas assegurar que todos os sítios catalíticos estejam na superfície do suporte, mas é melhor que tenham liberdade o suficiente para que possam se “dissolver” no meio reacional.

1.4. Pré-requisitos de um catalisador ^[18]

Se um catalisador é comercialmente útil, ele deve possuir várias características desejáveis. Ele deve exibir alta seletividade, pois, se não fosse assim, o custo de separação dos produtos tornar-se-ia proibitivo. O catalisador precisa ter uma atividade razoável por unidade de volume do reator e o custo do catalisador por unidade produzida deve ser baixo. Isto implica em altas frequências de *turnover*. Se o complexo metálico é preso somente na superfície do suporte, a atividade por unidade de volume do reator será baixa. Por esta razão, suportes porosos são normalmente usados.

1.4.1. Heterogeneização de Catalisadores

1.4.1.1. Ancoramento em Matriz

Várias estratégias para heterogeneização de catalisadores à base de paládio, visando uma ou mais reações de acoplamento, são descritas na literatura. Entre elas, podemos citar o uso de um suporte polimérico (resina de Merrifield) para ligantes dialquilbifenilfosfina ^[19]; ancoramento de complexos de Pd em outros suportes poliméricos ^[20]; imobilização de complexos de Pd(II) em novos polissiloxanos de solubilidade controlada, contendo ligantes aminados ^[21]; imobilização de complexos de Pd(II) em sílica através da formação de ligações Pd-O-Si≡ ^[22]; imobilização de Pd⁰ em polímeros à base de vinilbenzeno reticulado com um monômero que contém uma unidade ciclofosfazeno substituída com ligantes fosfina, Figura 2 ^[23]. Outras estratégias envolvem o uso de catalisadores heterogêneos de paládio: Pd/C ^[24], Pd/óxidos inorgânicos ^[25] ou Pd/zeólitas ^[26]. O

emprego de esferas ocas de paládio na reação de Suzuki ^[27], assim como o encapsulamento de paládio em microcápsulas de poliuréia, também foram descritos ^[28]. Entretanto, vários estudos sugerem que paládio metálico, ao menos na reação de Heck, seria um precursor conveniente de espécies que efetuariam a reação em solução, mas não seria um verdadeiro catalisador heterogêneo ^{[25],[29]}.

1.4.1.2. Ciclofosfazenos

Ciclofosfazenos têm atraído atenção por duas razões principais: 1) o ataque a ligações P-X em $[NPX_2]_n$ (X = Cl ou F; n = 3 ou 4) por muitos agentes nucleofílicos é a principal rota para a síntese de organociclofosfazenos contendo ligações P-N, P-O-P, P-S ou PC exocíclicas; 2) a relação existente entre esses sistemas cíclicos e os polifosfazenos, polímeros de alto peso molecular que constituem a maior família de polímeros inorgânicos conhecidos. O uso de ciclofosfazenos como ligantes para metais de transição é relativamente recente, e ainda não foi bem explorado. Essencialmente, a substituição em ligações P-Cl tem sido utilizada para formar ligantes aminados (principalmente do tipo pirazóil), utilizados para complexar cobre(II) ^[30]. Há alguns estudos de ciclofosfazenos e polifosfazenos com fosfinas utilizados como complexos para diversos metais de transição ^[31]. Mais recentemente, foi descrita a preparação do ligante fosforado descrito na Figura 3 ^[23]. Esse ligante se coordenaria ao paládio através de duas fosfinas não geminais. Esse é um dado importante uma vez que ligantes quelantes não são adequados em reações de acoplamento ^[32]: no complexo em questão, uma fosfina poderia ser descoordenada facilmente. Ao mesmo tempo, a possibilidade de coordenação por mais de uma fosfina dificultaria a lixiviação do paládio para o meio reacional durante a reação catalítica.

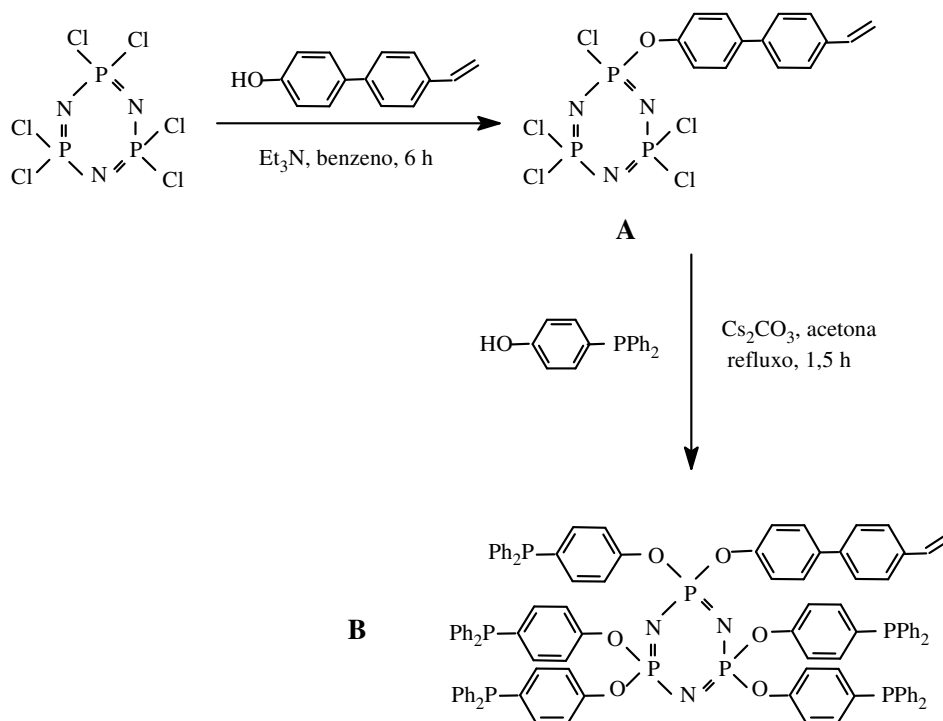


Figura 3: Preparação de um ligante fosfina contendo uma unidade ciclofosfazeno [23].

1.4.1.3. Processo Sol-Gel

Por outro lado, o encapsulamento de complexos de metais de transição no sistema poroso de matrizes inorgânicas ou híbridas através do processo sol-gel tem se revelado uma alternativa interessante para recuperação (e reutilização) do catalisador no final do processo [33]-[35]. O emprego dessa estratégia juntamente com o uso de alguns ligantes descritos na literatura poderá permitir a síntese de novos catalisadores de paládio estáveis à lixiviação e utilizáveis nas diversas reações de acoplamento C-C mencionadas anteriormente.

2. Objetivos do Projeto de Dissertação

Sintetizar complexos de paládio derivados do ciclofosfazeno, determinar seus desempenhos catalíticos e heterogeneizá-los em matrizes de sílica através do uso de ligantes fosfina contendo grupos hidrolisáveis (*i.e.*, $-\text{Si}(\text{OR})_3$) e/ou por encapsulamento em matriz por processo sol-gel. Caracterizar os sistemas resultantes e testá-los nas reações de acoplamento de Suzuki, Stille e Heck, determinando a estabilidade e possibilidade de re-utilização do catalisador.

3. Parte Experimental

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio em vidraria seca em estufa.

3.1. Reagentes

- ♦ 2-Aminopiridina (99%, Carlo Erba);
- ♦ Acetato de Paládio (98%, Aldrich);
- ♦ 3-bromotolueno (98%, Aldrich);
- ♦ 4-bromoanisol (Aldrich);
- ♦ 4-bromofenol (99%, Aldrich);
- ♦ Ciclooctano (99+%, Aldrich);
- ♦ (3-cloropropil)trimetoxisilano (Aldrich);
- ♦ Complexo de tribrometo de boro – sulfeto de metila (Aldrich);
- ♦ 2(di-t-butilfosfino)bifenil (99%, Strem Chemicals);
- ♦ Estireno (P.A., Acros Organics) [Passado por uma coluna de alumina e destilado a pressão reduzida];
- ♦ Hexaclorociclotrifosfazeno [ciclofosfazeno] (Strem Chemicals) [Recristalizado com n-hexano];
- ♦ (4-hidroxifenil)difenilfosfina (98%, Aldrich);
- ♦ Sílica Gel 60 (Merck) [Tratada sob alto vácuo ($9,2 \cdot 10^{-5}$ torr = 12,27 mPa) a 500 °C por 24 horas];
- ♦ Tetrametilortossilicato [TMOS] (98%, Strem Chemicals);
- ♦ Tributilvinilestanho (97%, Aldrich);
- ♦ Trietilamina (99,5%, Aldrich);
- ♦ Trifenilfosfina (99%, Aldrich);
- ♦ Tris(dibenzilidenoacetona)dipaládio(0) [$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$] (Strem Chemicals);

3.1.1. Ácidos e bases

- ♦ Ácido Clorídrico (Nuclear);
- ♦ Ácido Nítrico (Nuclear);
- ♦ Hidróxido de Sódio (Merck);

3.1.1.1. Ácidos fenilborônicos

- ♦ Ácido 4-clorofenilborônico (min. 97%, Strem Chemicals);
- ♦ Ácido fenilborônico (97%, Strem Chemicals);
- ♦ Ácido 2-metoxifenilborônico (min. 97%, Strem Chemicals);
- ♦ Ácido 4-metoxifenilborônico (min. 97%, Strem Chemicals);
- ♦ Ácido *o*-tolilborônico (min. 97%, Strem Chemicals);
- ♦ Ácido *m*-tolilborônico (min. 97%, Strem Chemicals);

3.1.2. Sais

- ♦ Bicarbonato de Sódio (99,7%, Synth);
- ♦ Cloreto de Sódio ($\geq 99,5\%$, Merck);
- ♦ Iodeto de Potássio (P.A., Nuclear);
- ♦ Sulfato de Sódio anidro ($\geq 99,0\%$, Merck) [Seco em estufa];

3.1.2.1. Sais utilizados como bases (secas em estufa antes do uso)

- ♦ Carbonato de Césio (99+% - Cs, Strem Chemicals);
- ♦ Fluoreto de Césio (99+% - Cs, Strem Chemicals);
- ♦ Fluoreto de Potássio (99%, Acros Organics);
- ♦ Fosfato de Potássio (min. 97%, Strem Chemicals);

3.1.3. Solventes

- ♦ Acetato de Etila (Synth);
- ♦ Éter Etílico (Synth);
- ♦ *n*-Hexano (Merck);

3.1.3.1. Tratados com sódio/benzofenona e destilados momentos antes do uso, sob atmosfera de argônio:

- ♦ 1,4-Dioxano (Merck);
- ♦ Tetrahidrofurano [THF] (Merck);

3.1.3.2. Tratados com hidreto de cálcio e destilados momentos antes do uso, sob atmosfera de argônio:

- ♦ 1,2-Dicloroetano (Aldrich);

3.1.3.3. Tratados por destilação e coletados em Schlenk contendo peneira molecular de 4Å, sob atmosfera de argônio:

- ♦ Acetona (Merck);

3.1.3.4. Tratados por destilação à pressão reduzida, e coletados em Schlenk contendo peneira molecular de 4Å, sob atmosfera de argônio:

- ♦ Bromobenzeno (Merck);
- ♦ N,N-dimetilformamida [DMF] (Merck);

3.2. Técnicas de Análise

3.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

3.2.1.1. RMN em Solução

Os espectros de RMN foram obtidos no aparelho Varian Gemini 300.

Foi utilizado o clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente das amostras analisadas por RMN de ^1H .

Foi utilizado o CDCl_3 ou o THF como solventes, dependendo da solubilidade de cada composto, com capilar de água deuterada (D_2O) nas amostras analisadas por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Foi utilizado o THF como solvente e capilar de água deuterada (D_2O) na amostra analisada por RMN de acoplamento $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} \times ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Cosy).

Tabela 1: Freqüência dos núcleos analisados por RMN em solução.

Núcleo	Freqüência
^1H	300,1 MHz
^{31}P	121,5 MHz

3.2.1.2. RMN de Sólido

Os espectros de RMN foram obtidos no espectrômetro Bruker Advance II 400 MHz.

Todos os espectros de RMN de sólidos foram obtidos com os núcleos desacoplados de ^1H e utilizando a técnica CPMAS.

Tabela 2: Condições de aquisição dos espectros de RMN de sólido.

Núcleo	Frequência	Tempo de Espera	Tempo de Contato
^{13}C	100,6 MHz	5,0 s	1 ms
^{29}Si	79,5 MHz	3,0 s	1 ms
^{31}P	162,0 MHz	5,0 s	2 ms
^1H	400,1 MHz	-	-

3.2.2. Cromatografia em Fase Gasosa (CG)

Para a realização das análises por CG foi utilizado um cromatógrafo HP 5890 series II, munido de coluna capilar HP5 (30 m) e detector por ionização em chama (FID).

Vazão total dos gases na coluna: 365 mL/minuto

Temperatura do Injetor: 280 °C

Temperatura do Detector: 280 °C

Tabela 3: Gases utilizados nas análises cromatográficas.

Gás	Especificação	Vazão (mL/min)
Nitrogênio	N50	46,5
Hidrogênio	N50	30
Ar Sintético	N50	286

Tabela 4: Condição de análise para os substratos monitorados nos testes catalíticos.

Composto	Temp. Inicial do Forno	Tempo de Início da 1ª Rampa de Temp.	1ª Rampa de Temp.	Tempo de Início da 2ª Rampa de Temp.	2ª Rampa de Temp.	Temp. Final do Forno	Tempo de Retenção (min.)
Ciclooctano	70 °C	-	-	-	-	70 °C	4,2
Bromobenzeno							4,4
Ciclooctano	70 °C	0,0 minutos	10 °C/minuto	3 minutos	35 °C/minuto	260 °C	3,1
Bromotolueno							4,2

3.2.3. Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-EAS)

As análises de teor de paládio dos catalisadores heterogeneizados foram feitos por ICP-EAS.

As amostras foram abertas com água régia invertida (HCl: HNO₃ = 1:3; v:v), sob aquecimento, durante cerca de 5 horas. O sólido restante foi retirado e a solução foi aquecida até secar. Adicionou-se uma solução de ácido clorídrico 10%, avolumou-se e esta solução resultante foi analisada.

O aparelho utilizado foi um PerkinElmer Optima 3000 DV e a técnica de ICP contínuo.

3.2.4. Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

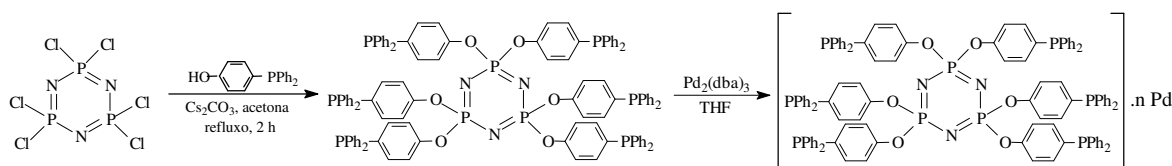
A análise de área superficial e poros foi feita no aparelho Micromeritics ASAP 2010, com 100 mg de amostra.

Tabela 5: Condições de análise do ASAP.

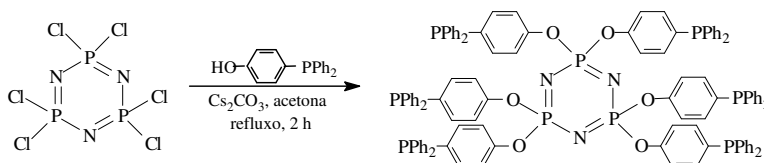
Gás utilizado na análise de adsorção/dessorção	Nitrogênio
Temperatura do Banho	-196,3 °C
Temperatura de Pré-tratamento da Amostra	180 °C

3.3. Rota de Síntese do Complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6 \cdot nPd$

Preparou-se um ligante contendo uma unidade ciclofosfazeno, de acordo com a Figura 4. Com este ligante foram preparados complexos com diferentes razões de paládio para serem testados os seus desempenhos.

**Figura 4:** Esquema da síntese do complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6 \cdot nPd$.

3.3.1. Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6$ [36]

**Figura 5:** Preparação do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6$.

Num Schlenk de 100 mL, acoplado a um condensador de refluxo com entrada para argônio e um borbulhador, uma solução de ciclofosfazeno (10,4 mg; 0,03 mmol), (4-hidroxifenil)difenilfosfina (58,4 mg; 0,21 mmol) e carbonato de cério (81 mg; 0,25 mmol) em acetona (15 mL) foi deixada sob agitação por 2 horas, em refluxo. Após este período, a solução foi filtrada por cânula e o solvente do filtrado foi retirado à pressão reduzida, resultando em um sólido branco.

O $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$ sintetizado foi caracterizado pela técnica de RMN de ^1H e ^{31}P .

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3): δ 6,7 - 7,1 (24H;m), 7,1 - 7,3 (60H; m).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5MHz, CDCl_3): δ -6,3 (PPh_3 , s), 8,4 ($\text{P}(\text{OR})_2$, s).

Rendimento: >99%.

3.3.2. Síntese do $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6\cdot n\text{Pd}$

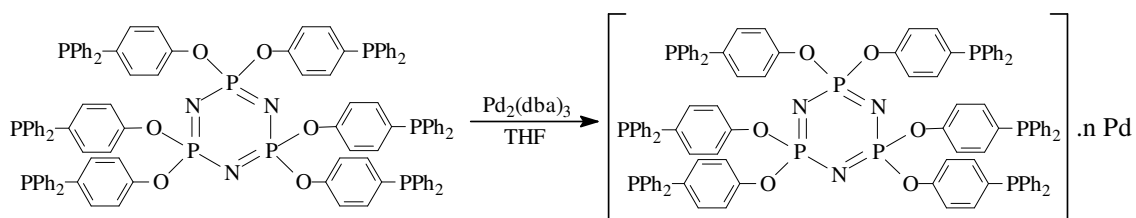


Figura 6: Preparação do $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6\cdot n\text{Pd}$.

A um Schlenk de 100 mL contendo uma solução de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ em THF (10 mL) adicionou-se, sob agitação, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$ (90 mg; 0,05 mmol). O $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ foi colocado em razões variadas a fim de sintetizar complexos com diferentes razões molares ligante:paládio, que variaram de 1:1 a 1:4. Após 20 minutos, o solvente foi retirado à pressão reduzida. O complexo apresenta-se na forma de um sólido de cor marrom avermelhado.

O $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6\cdot \text{Pd}$ sintetizado foi caracterizado pela técnica de RMN de ^{31}P :

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5MHz, D_2O): δ 10,2 (3P, $\text{P}(\text{OR})_2$, s), 23,8(PPd, s), 24,9(PPd, s), 26,6(PPd, s).

O $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 3\text{Pd}$ foi caracterizado por RMN de ^{31}P :

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5MHz, D_2O): δ 8,8 (3P, $\text{P}(\text{OR})_2$, s), 23,6 (PPd, s).

Rendimento: >99%.

3.4. Rota de Síntese do Complexo $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3) \cdot n\text{Pd}$

Estudos prospectivos foram feitos para o ancoramento de um complexo em uma matriz de sílica. Para tal, preparou-se um ligante contendo uma unidade ciclofosfazeno e grupos hidrolisáveis, de acordo com a Figura 7. Um reagente necessário para esta síntese foi preparado no laboratório: o 4-hidroxi-4'-metoxibifenil.

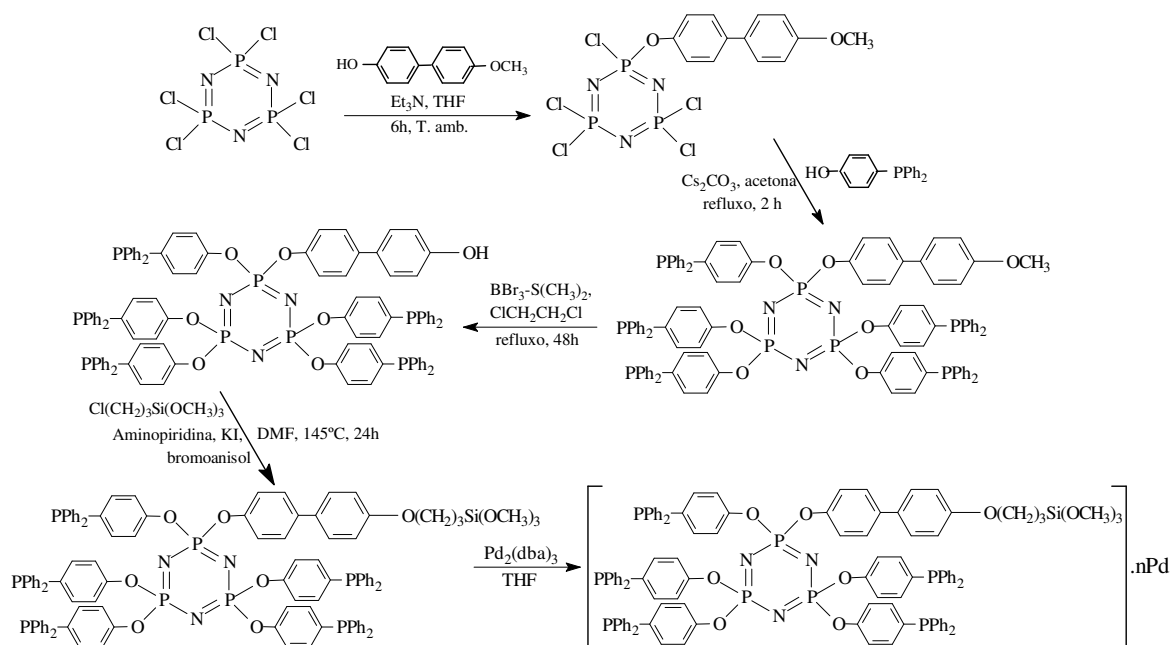


Figura 7: Esquema da síntese do complexo $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3) \cdot n\text{Pd}$.

O estudo da rota sintética foi feito, inicialmente, sem a adição da fosfina (segunda etapa). Devido à complexidade e ao grande número de etapas, não foi possível fazer as caracterizações dos produtos das etapas intermediárias contendo as fosfinas. Estes foram apenas caracterizados durante o estudo da etapa da síntese, sem a presença das fosfinas.

3.4.1. Síntese e purificação do 4-hidróxi-4'-metoxibifenil ^[37]

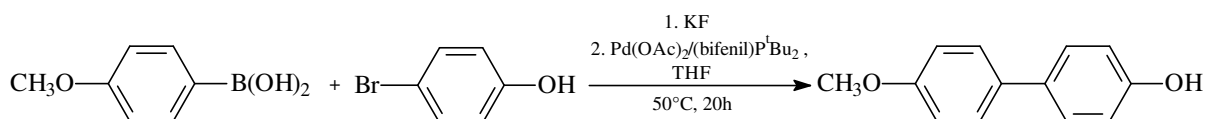


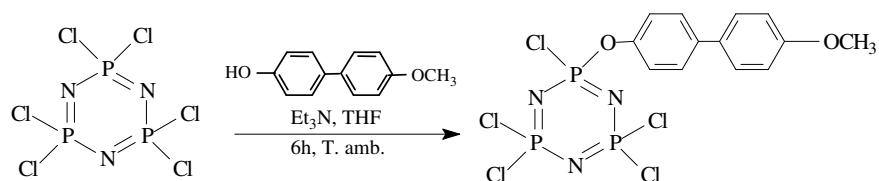
Figura 8: Preparação do 4-hidróxi-4'-metoxibifenil.

A um Schlenk de 30 mL contendo fluoreto de potássio (174 mg; 3,0 mmol), 4-bromofenol (173 mg; 1,0 mmol) e ácido 4-metoxifenilborônico (228 mg; 1,5 mmol) foi adicionada uma solução de acetato de paládio (2,2 mg; 0,01 mmol) e 2(di-t-butilfosfino)bifenil (4,5 mg; 0,015 mmol) em THF (1 mL). A mistura reacional foi deixada sob agitação a 50°C por 20 horas.

A mistura reacional foi então diluída com éter etílico (30 mL) e colocada em funil de separação de 250 mL onde foi lavada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (1 mol L^{-1} ; 20 mL). A parte aquosa foi lavada com éter etílico (20 vezes de 20 mL). A combinação das partes orgânicas foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio (2 vezes de 20 mL) e seca com sulfato de sódio anidro. Após filtração, o solvente foi retirado à pressão reduzida, resultando em um sólido amarelo claro. Sua caracterização foi feita pela técnica de RMN de ^1H .

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3): δ 3,4 (3H;s), 6,8 - 7,5 (8H; m).

Rendimento: 95%.

3.4.2. Síntese do $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-C}_6\text{H}_4-p\text{-O}-\text{CH}_3)$ [36]**Figura 9:** Preparação do $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-C}_6\text{H}_4-p\text{-O}-\text{CH}_3)$.

A um Schlenk de 50 mL contendo uma solução de ciclofosfazeno (139 mg; 0,4 mmol) em THF (8 mL) foi adicionada, sob argônio, com um funil de adição com equalizador de pressão, uma solução de 4-hidróxi-4'-metoxibifenil (90 mg; 0,4 mmol) e trietilamina (41 mg; 0,06 mL; 0,4 mmol) em THF (9 mL), gotejando, lentamente, por uma hora. O funil de adição foi retirado e o Schlenk contendo a mistura reacional foi deixado sob agitação por 6 horas, à temperatura ambiente, e o hidrocloreto de trietilamina formado foi retirado por filtração por cânula. O solvente do filtrado foi retirado à pressão reduzida, resultando em um sólido pastoso marrom claro. O sólido resultante foi lavado com hexano para a extração do produto desejado. O solvente foi retirado à pressão reduzida, resultando em um sólido amarelo.

O composto sintetizado foi caracterizado pela técnica de RMN de ^1H e ^{31}P .

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3): δ 3,5 (3H;s), 6,8 - 7,5 (8H; m).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5MHz, D_2O): δ 13,1 (P(OR)-Cl, t), 23,3 (PCl_2 , d).

3.4.3. Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O-CH_3)$ [36]

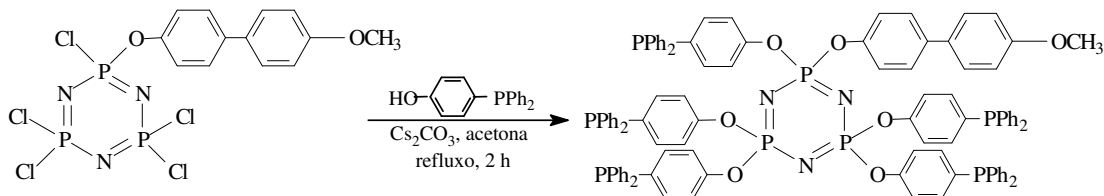


Figura 10: Preparação do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O-CH_3)$.

Em um Schlenk de 100 mL, acoplado a um condensador de refluxo com entrada para argônio e um borbulhador, uma mistura de $N_3P_3Cl_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O-CH_3)$ (51,1 mg; 0,1 mmol), (4-hidroxifenil)difenilfosfina (139,1 mg; 0,5 mmol) e carbonato de cério (194 mg; 0,6 mmol) em acetona (15 mL) foi deixada sob agitação por 2 horas, em refluxo. Após este período, a solução foi filtrada por cânula e o solvente do filtrado foi retirado à pressão reduzida, resultando em um sólido marrom claro.

3.4.4. Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-OH)$ [38]

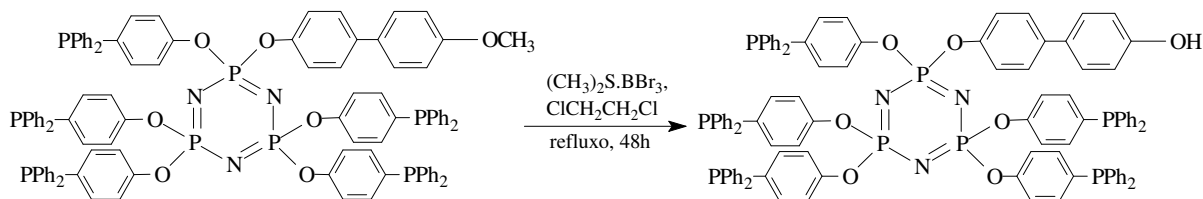


Figura 11: Preparação do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-OH)$.

A um Schlenk de 50 mL contendo uma solução de $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-OCH_3)$ (192,3 mg; 0,1 mmol) em 1,2-dicloroetano (15 mL) foi adicionado o complexo de tribrometo de boro – sulfeto de metila (156,3 mg; 0,5 mmol). Foi acoplado, a este Schlenk, um condensador de refluxo com

entrada para argônio e um borbulhador. A mistura reacional foi aquecida até o refluxo e deixada sob agitação por cerca de 48 horas.

A esta mistura reacional foi adicionada, então, uma solução saturada de bicarbonato de sódio (0,5 mL). Transferiu-se para um funil de separação de 250 mL contendo água destilada (19 mL). Ajustou-se o pH para 7 com a adição da solução de bicarbonato de sódio. Foram feitas cinco lavagens com acetato de etila (20 mL). A parte orgânica foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio (6 vezes de 20 mL). Secou-se a parte orgânica com sulfato de sódio anidro, filtrou-se e o solvente foi retirado à pressão reduzida, resultando em um sólido marrom.

O $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{OH})$ sintetizado, no estudo desta parte da rota da síntese do ligante, foi caracterizado pela técnica de RMN de ^1H e ^{31}P .

RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3): δ 6,5 - 7,6 (8H; m).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5MHz, CDCl_3): δ 12,5 (P(OR)-Cl, t), 22,6 (PCl_2 , d).

3.4.5. Síntese do $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ [39]

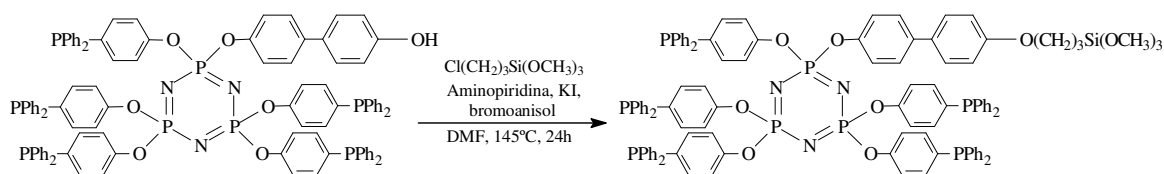


Figura 12: Preparação do $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$.

A um Schlenk de 30 mL contendo $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{OH})$ (~0,1 mmol) foi adicionado iodeto de potássio (1,8 mg; 0,011 mmol), 2-aminopiridina (0,1 mg; 0,0011 mmol), 4-bromoanisol (0,21 mg; 0,14 μL ; 0,0011 mmol), (3-cloropropil)trimetoxissilano (21,9 mg; 20,2 μL ; 0,11 mmol) e DMF (3 mL). A mistura reacional foi deixada a 145 °C sob agitação durante 24 horas.

A mistura reacional foi filtrada por cânula e destilada à pressão reduzida até uma temperatura de 150 °C. O produto não destilou e apresentou-se na forma de um sólido pastoso marrom.

3.4.6. Síntese do $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3).nPd$

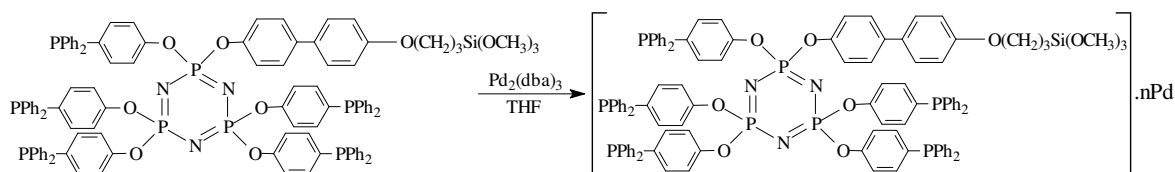


Figura 13: Preparação do complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3).nPd$.

A um Schlenk de 100 mL contendo uma solução de $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3)$ (~0,1 mmol) em DMF (20 mL) adicionou-se, sob agitação, o $Pd_2(dba)_3$ (137,4 mg; 0,15 mmol). Após 20 minutos, a solução foi filtrada por cânula para retirar o paládio negro formado. O complexo apresenta uma coloração marrom esverdeado bastante escuro.

3.5. Heterogeneização

3.5.1. Encapsulamento via Processo Sol-Gel

Em um Schlenk de 500 mL contendo uma solução de $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.3Pd$ (56,5 mg; 0,027 mmol) em 35 mL de THF, foi adicionado TMOS (8,2 mg; 8 mL; 0,054 mmol) e uma solução aquosa de ácido clorídrico (pH 2; 3,3 mL). Deixou-se sob agitação por 15 minutos e adicionou-se uma solução aquosa concentrada de carbonato de cério (cerca de 2 mL) para a formação do gel. Após envelhecimento por 2 dias, fez-se a secagem à pressão reduzida por 10 horas, lavagem com THF em extrator soxhlet para a retirada do complexo não

encapsulado e, novamente, secagem à pressão reduzida. O sólido resultante apresenta-se na forma de cristais marrons.

3.5.2. Ancoramento em Sílica

A um Schlenk contendo uma solução do complexo $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_5(O-C_6H_4-p-C_6H_4-p-O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3).nPd$ em DMF (20 mL) foi adicionado sílica (1 g). A mistura foi deixada sob agitação a 150 °C por 16 horas.

A mistura reacional foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com THF em extrator soxhlet. O sólido foi seco à pressão reduzida, apresentando uma coloração amarela.

3.6. Testes Catalíticos

As reações foram monitoradas por cromatografia em fase gasosa, acompanhando-se o desaparecimento dos reagentes. Na primeira vez que cada reação foi feita, alguns dos produtos foram isolados, por precipitação ou por extração, e caracterizados, ou por RMN de 1H ou por CG por comparação com padrão.

As reações de acoplamento de Suzuki ^[19], Stille ^[16] e Heck ^[2] foram realizadas com os complexos sintetizados. O catalisador foi colocado na razão molar adequada para cada um dos testes catalíticos.

Todas as reações foram feitas em Schlenk de 10 mL acoplado a um condensador de refluxo com entrada para argônio e um borbulhador e efetuadas em, no mínimo, duplicata.

Nas reações com catalisador heterogeneizado, após cada reação, a solução foi filtrada por cânula, o sólido contendo o catalisador foi lavado em extrator soxhlet, primeiramente com THF, depois com água deionizada e, por último, novamente com THF. O catalisador resultante foi seco à pressão reduzida.

3.6.1. Reação de acoplamento de Suzuki

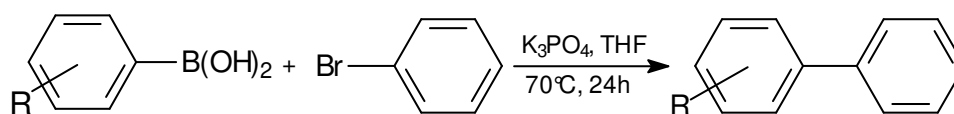


Figura 14: Teste catalítico para a reação de acoplamento de Suzuki.

Uma mistura de ácido fenilborônico (0,8 mmol), bromobenzeno (80 mg; 52 µL; 0,5 mmol), fosfato de potássio (212 mg; 1 mmol), ciclooctano (100 µL) e catalisador em THF (4 mL) foi deixada sob agitação a uma temperatura de 70 °C por 24 horas.

3.6.2. Reação de acoplamento de Stille

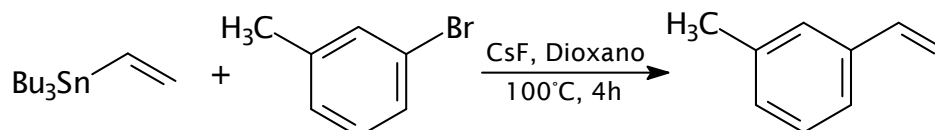


Figura 15: Teste catalítico para a reação de acoplamento de Stille.

Uma mistura de tributilvinilestanho (157,3 mg; 145 µL; 0,496 mmol), 3-bromotolueno (80,6mg; 57 µL; 0,471 mmol), fluoreto de cério (156,5 mg; 1,03 mmol), ciclooctano (100 µL) e catalisador em 1,4-dioxano (1 mL) foi deixada sob agitação a uma temperatura de 100 °C por 4 horas.

3.6.3. Reação de Heck

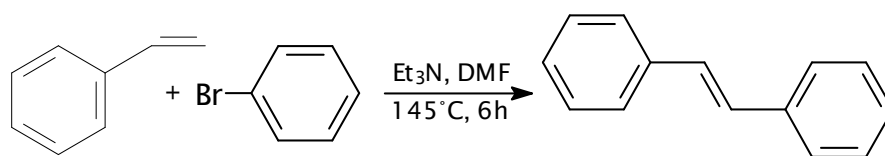


Figura 16: Teste catalítico para a reação de Heck.

Uma solução de estireno (366,9 mg; 405 μ L; 3,5 mmol), bromobenzeno (314,0 mg; 210 μ L; 2,0 mmol), trietilamina (308,1 mg; 422 μ L; 3,0 mmol), ciclooctano (100 μ L) e catalisador em DMF (3 mL) foi deixada sob agitação a uma temperatura de 145 °C por 6 horas.

4. Resultados e Discussão

4.1. Rota de Síntese do Complexo $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6\cdot\text{nPd}$

Em comparação com o espectro do ligante (Tabela 6) e de um composto similar descrito na literatura ^[36] (Figura 17) (RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ -6,46 (PPh_3), -5,16 (PPh_3), 9,10 ($\text{P}(\text{OR})_2$), 25,10 (PPd)) pode-se concluir que a complexação do paládio pelo $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$ ocorreu.

Tabela 6: Sinais dos espectros de RMN dos compostos envolvidos na síntese do complexo $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6\cdot\text{nPd}$.

Composto	Sinais do espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$	δ -6,3 (PPh_3 , s), 8,4 ($\text{P}(\text{OR})_2$, s)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6\cdot 1\text{Pd}$	δ 10,2 (3P, $\text{P}(\text{OR})_2$, s), 23,8(PPd , s), 24,9(PPd , s), 26,6(PPd , s)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6\cdot 3\text{Pd}$	δ 8,8 (3P, $\text{P}(\text{OR})_2$, s), 23,6(PPd , s)

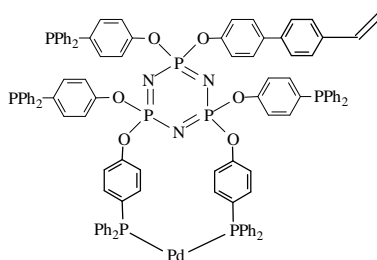


Figura 17: Estrutura molecular do complexo de referência descrito na literatura ^[36].

Na literatura, a complexação é feita na relação 1:1. Entretanto, não se observou a presença de sinal de fosfina não coordenada ao paládio e há três sinais que podem ser atribuídos a fosfinas coordenadas de modos diferentes. Na

literatura, relata-se somente o caso de apenas duas fosfinas do complexo, de diferentes fósforos do ciclofosfazeno, coordenadas a um paládio, como na Figura 17. Este caso pode esclarecer uma forma de coordenação. Os outros sinais do espectro de RMN podem ser devidos à coordenação do paládio por duas fosfinas ligadas ao mesmo fósforo do anel do ciclofosfazeno e/ou pela coordenação do paládio por fosfinas de dois ligantes diferentes (Figura 18).

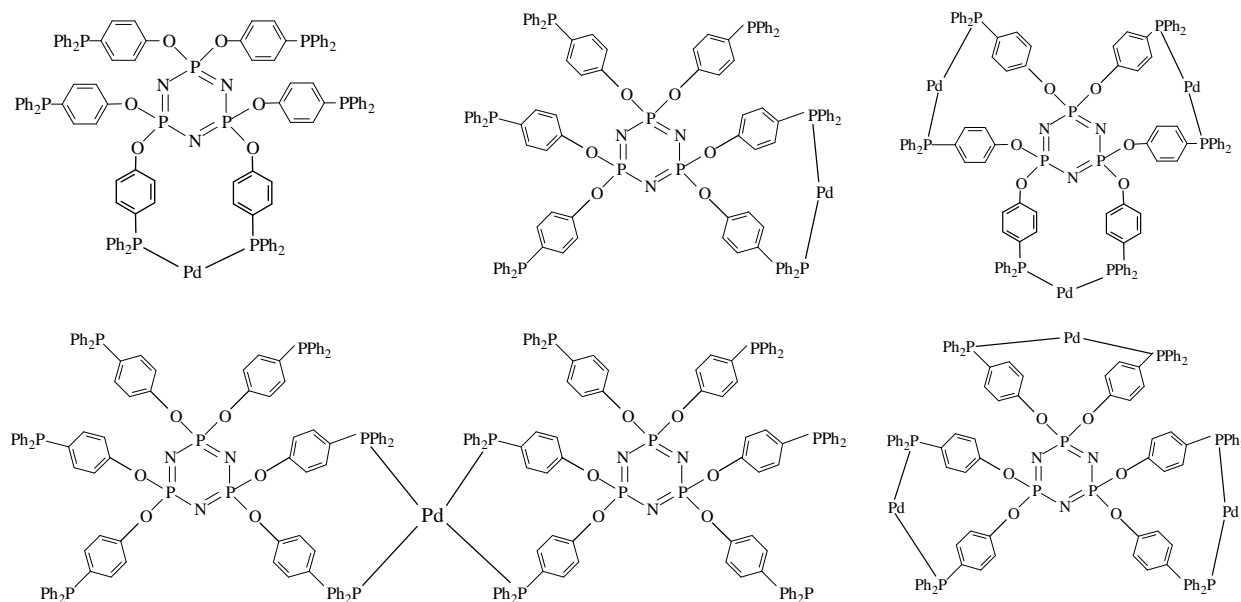


Figura 18: Tipos de coordenação possíveis do paládio para nos complexos $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6 \cdot 1Pd$ e $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6 \cdot 3Pd$.

Este composto foi testado como catalisador para a reação de acoplamento de Suzuki. Os resultados obtidos não foram bons, então se fez a síntese do complexo com diferentes proporções de paládio (de 1 a 4) e todos estes foram testados como catalisadores da mesma reação. Os complexos com 1 e 2 Pd apresentaram baixo TON (número de turnover, neste caso: número de mols de substrato convertido por número de mols de paládio). Os com 3 e 4 Pd apresentaram resultados bons e semelhantes. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que quanto maior a relação fosfina:paládio, mais o metal ficaria “preso”, coordenado às fosfinas, apresentando-se menos disponível para a

realização da catálise da reação. Diante disto, o complexo com 3 Pd ($\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6\cdot 3\text{Pd}$) foi escolhido para continuar os testes catalíticos, por ter um bom desempenho, utilizando menos Pd por complexo, que desfavorece a lixiviação do mesmo. Os resultados estão apresentados na Tabela 11 (seção 4.4.1).

4.2. Rota de Síntese do Complexo $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)\cdot n\text{Pd}$

4.2.1. Síntese e purificação do 4-hidróxi-4'-metoxibifenil

A síntese do 4-hidróxi-4'-metoxibifenil foi realizada por reação de acoplamento de Suzuki utilizando como catalisador o complexo de paládio preparado *in situ* a partir da reação entre acetato de paládio e 2(di-*t*-butilfosfina)bifenil.

O sucesso da síntese pôde ser confirmado em comparação com a literatura^[40]. Porém, o sinal referente ao hidrogênio da hidroxila não está presente no espectro do produto obtido. Isto se deve ao fato de que quando se fez a lavagem com a solução de hidróxido de sódio da mistura reacional diluída em éter, no processo de purificação do produto, ocorreu a desprotonação do hidróxido do 4-hidróxi-4'-metoxibifenil e a formação do seu sal de sódio.

4.2.2. Síntese do $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}-\text{CH}_3)$

O procedimento descrito na literatura^[36] (Figura 19) inicialmente não promoveu a síntese do produto desejado com sucesso.

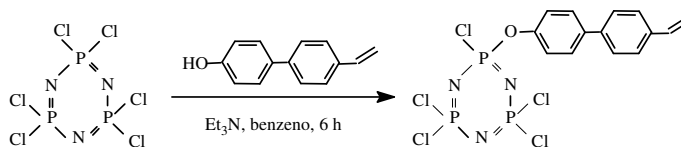


Figura 19: Esquema da reação de referência descrita na literatura [36].

O solvente utilizado no início foi o tolueno, em substituição ao benzeno, porém o 4-hidróxi-4'-metoxibifenil não é solúvel neste. A reação, em tolueno, demora mais de cinco horas para começar a formar precipitado (hidroclorato de trietilamina), o que indica que ela ocorre lentamente. Devido a isto foi necessário aumentar o tempo de reação, como pode ser visto na Tabela 7. Pelos espectros de RMN de ^{31}P dos produtos formados, pôde-se verificar que não havia a presença do composto desejado.

Tabela 7: Dados das sínteses realizadas para o $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{O}-\text{CH}_3)$.

Síntese	Solvente	Tempo de Adição da Bifenila	Tempo de Reação	RMN de ^{31}P
1	Tolueno	30 min	20h	Figura 20
2	Tolueno	30 min	19h	Figura 21
3	THF	30 min	19h	Figura 22
4	THF	30 min	6h	Figura 23 e Figura 24
5	THF	1 h	6h	Figura 30 e Figura 31

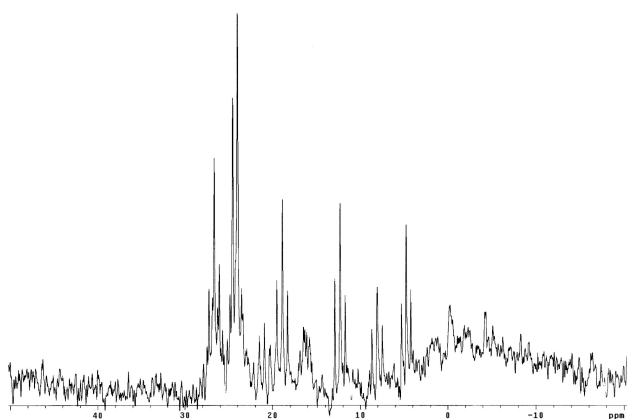


Figura 20: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 1.

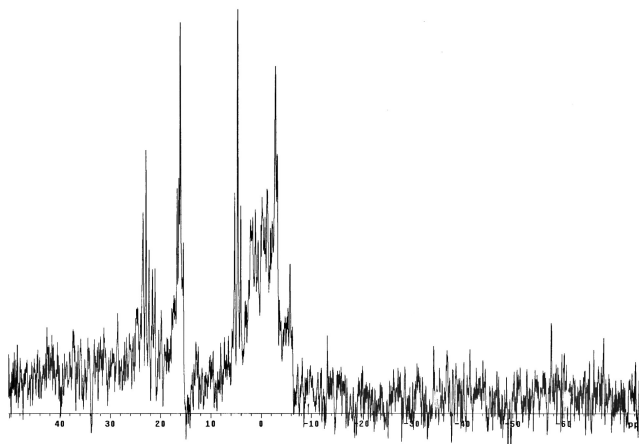


Figura 21: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 2.

Devido à não obtenção do produto desejado nas duas primeiras tentativas, fez-se a troca do solvente da reação pelo THF, no qual todos os reagentes são solúveis.

A primeira síntese com THF (síntese 3) foi feita com o tempo de reação das duas anteriores, porém o início da formação do precipitado ocorreu cerca de meia hora após o término da adição dos reagentes.

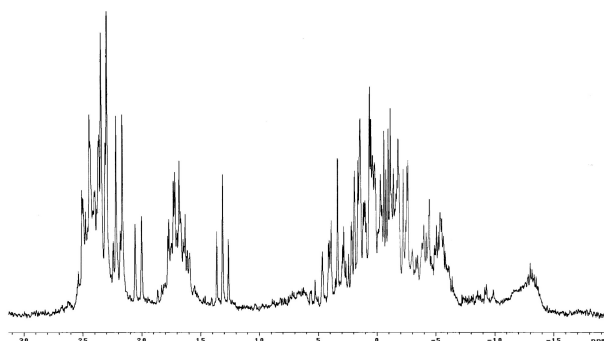


Figura 22: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 3.

Como observado na Figura 22, houve a formação do produto esperado (que pode ser identificado pela presença do triplete em 13,1 ppm). Entretanto há muitos sinais com bastante intensidade que indicam a presença de outras substâncias juntamente com o produto final. Estas substâncias devem ser produtos de múltiplas substituições dos cloros do ciclofosfazeno pelo 4-hidróxi-4'-metoxibifenil. Sendo assim, diminuiu-se o tempo de reação para seis horas (síntese 4), assim como descrito no procedimento da referência ^[36], para tentar diminuir o número de produtos multi-substituídos.

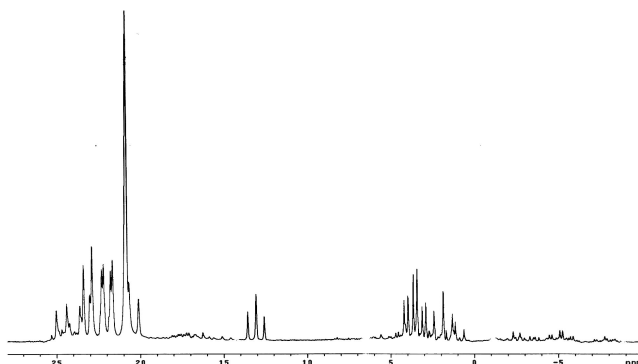


Figura 23: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 4.

Analisando a Figura 23, nota-se a presença do produto e uma diminuição na quantidade de impurezas (diminuição da quantidade de sinais), entretanto o sinal do ciclofosfazeno (singlete em 20,9 ppm) é bastante intenso, indicando que há grande quantidade de reagente de partida.

Foi realizada a análise de RMN de ^{31}P do produto da síntese 4 uma semana depois para verificar a estabilidade do $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p}-\text{O}-\text{CH}_3)$. Como apresentado na Figura 24, o composto é estável, mas não o ciclofosfazeno, que se degradou (diminuição da intensidade de seu sinal), aumentando a quantidade de impurezas (aumento da intensidade dos demais sinais).

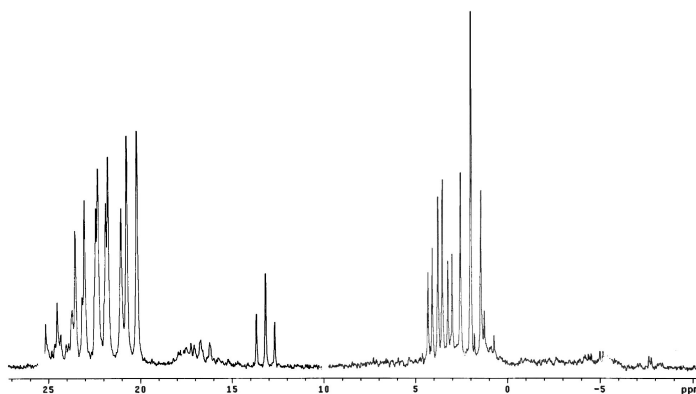


Figura 24: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 4 uma semana após a primeira análise.

Com este mesmo produto fez-se uma cromatografia com uma coluna de sílica gel, utilizando uma mistura de hexano:THF (1:1) como eluente, em uma tentativa de purificação do composto desejado. A análise dos espectros de RMN de ^{31}P das frações mostrou que o $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{-p-O-CH}_3)$ encontra-se nas três primeiras, o que indica que ele é mais apolar do que a maioria das impurezas.

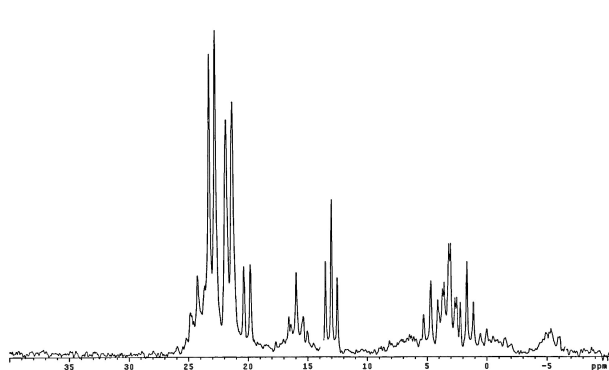


Figura 25: Espectro de RMN de ^{31}P da primeira fração retirada por cromatografia em coluna do produto da síntese 4.

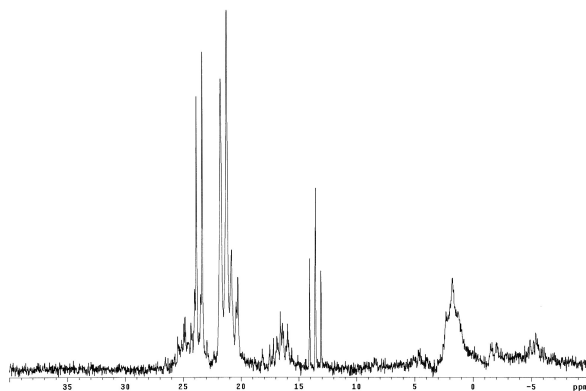


Figura 26: Espectro de RMN de ^{31}P da segunda fração retirada por cromatografia em coluna do produto da síntese 4.

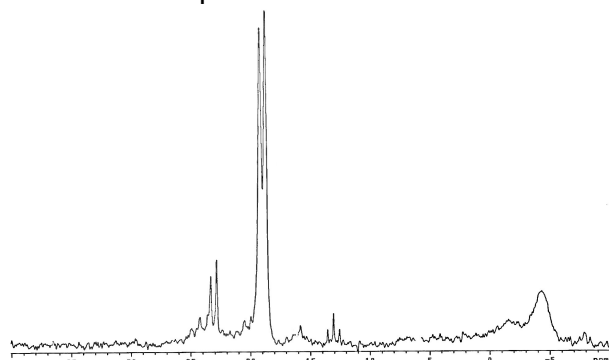


Figura 27: Espectro de RMN de ^{31}P da terceira fração retirada por cromatografia em coluna do produto da síntese 4.

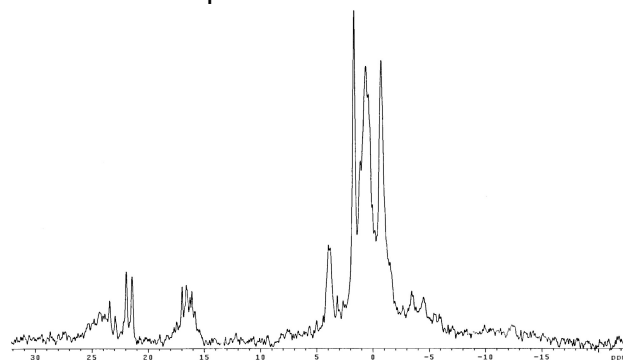


Figura 28: Espectro de RMN de ^{31}P da quarta fração retirada por cromatografia em coluna do produto da síntese 4.

Com a primeira fração foi feito também um espectro de RMN de acoplamento $^{31}\text{P}\times^{31}\text{P}$ (Cosy), para determinar quais eram todos os sinais do $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{-p-O-CH}_3)$ e tentar identificar melhor as impurezas. Desta forma foi possível determinar os sinais correspondentes ao composto $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{-p-O-CH}_3)$.

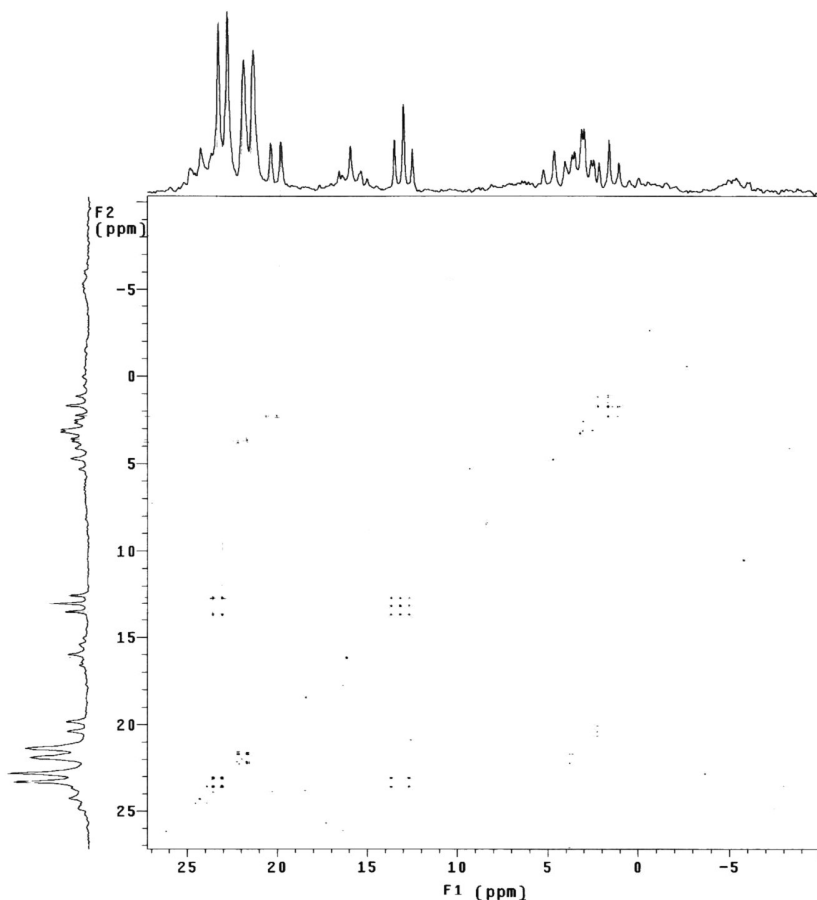


Figura 29: Espectro de RMN de ^{31}P (^{31}P Cosy) da primeira fração retirada por cromatografia em coluna do produto da síntese 4.

Na tentativa de eliminação/diminuição da quantidade de impurezas presentes no produto final, mudou-se o tempo de adição dos reagentes para uma hora na síntese 5. A formação de precipitado (hidroclorato de trietilamina) iniciou-se antes do término da adição (cerca de quarenta minutos após seu início).

Sendo o composto desejado mais apolar do que a maior parte das impurezas, fez-se uma lavagem do produto da síntese 5 com hexano para tentar extraí-lo, o que ocorreu de fato, como pode ser visto nas Figura 30 e Figura 31 (na Figura 30 não há a presença dos sinais do $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{-p-O-CH}_3)$, enquanto estes aparecem na Figura 31). Houve, no entanto, extração do ciclofosfazeno que não reagiu juntamente com o composto, porém as outras impurezas foram praticamente eliminadas.

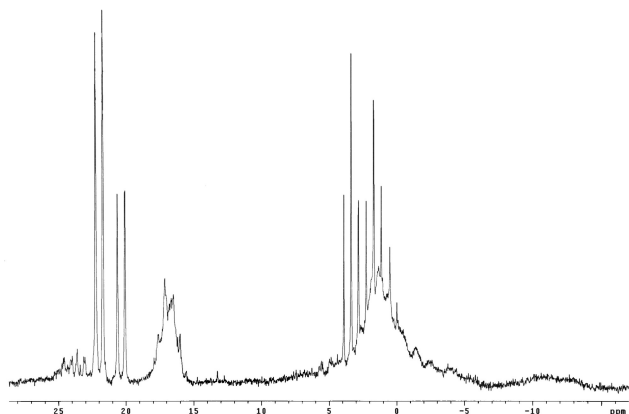


Figura 30: Espectro de RMN de ^{31}P do produto da síntese 5 após lavagem com hexano.

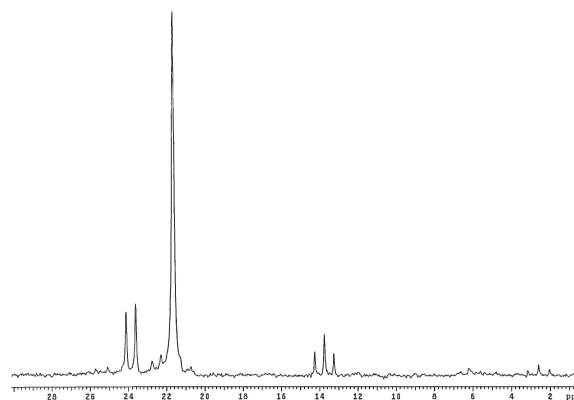


Figura 31: Espectro de RMN de ^{31}P do produto extraído com hexano a partir da lavagem do produto da síntese 5.

4.2.3. Síntese do $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}-\text{CH}_3)$

Devido à dificuldade e ao grande número de etapas da síntese do complexo de paládio contendo grupos hidrolisáveis, o estudo de cada uma das etapas da síntese, foi realizado, inicialmente, sem a adição das fosfinas ao ciclofosfazeno. Os compostos sintetizados são instáveis e, portanto, foram apenas caracterizados sem a presença das fosfinas. Após comprovar o sucesso de todas as etapas, a síntese do complexo (com as fosfinas) foi feita sequencialmente, sem a caracterização dos produtos intermediários. Sendo assim, a seguir, serão discutidas as sínteses do $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OH})$ e a do $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$.

4.2.4. Síntese do $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OH})$

Apesar do sinal referente ao hidrogênio da hidroxila não estar presente no espectro do produto obtido ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OH})$), pôde-se comprovar o sucesso da reação devido ao desaparecimento do sinal da metoxila (Tabela 8). A hidroxila não é observada pois, no processo de purificação do produto, a neutralização da solução reacional final com bicarbonato de sódio promove a formação do sal de sódio do produto desejado.

Tabela 8: Sinais dos espectros de RMN dos compostos envolvidos na síntese do $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OH})$.

Composto	Sinais do espectro de RMN de ^1H
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}-\text{CH}_3)$	δ 3,5 (3H;s), 6,8 - 7,5 (8H; m)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OH})$	δ 6,5 - 7,6 (8H; m)

4.2.5. Síntese do $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$

O $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ sintetizado não pôde ser caracterizado por RMN em solução, pois não foi possível dissolvê-lo em nenhum solvente. Como não foi possível fazer a análise logo após o término da síntese, pode ter ocorrido a polimerização do composto, o que diminuiria sua solubilidade. Desta forma, fez-se novamente a síntese e seqüencialmente, realizou-se o ancoramento em sílica. Esta sílica modificada, após lavada no próprio Schlenk com DMF e em sistema soxhlet sob argônio com THF, foi caracterizada por RMN de sólido de ^{31}P , ^{13}C e ^{29}Si (Figura 32, Figura 33 e Figura 34, respectivamente), comprovando que a síntese do $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ foi realizada com sucesso.

Analisando os espectros de RMN, observa-se que há a presença de fósforo na sílica, indicando que a reação ocorreu. No espectro de RMN de ^{13}C , aparecem os dois sinais das fenilas, entre 110 e 140 ppm, o sinal dos dois CH_2 do propil, mais próximos ao oxigênio, entre 13 e 22 ppm, o sinal do CH_3 do metóxi ligado ao Si, que não reagiu, entre 0 e 13 ppm, e o da ligação C-Si, entre -15 e 0 ppm. No espectro de RMN de ^{29}Si , aparecem dois sinais, um com maior intensidade, entre -130 e -80 ppm, atribuído ao Si da sílica, e outro, largo e menos intenso entre -80 e -60 ppm, atribuído ao Si do ligante.

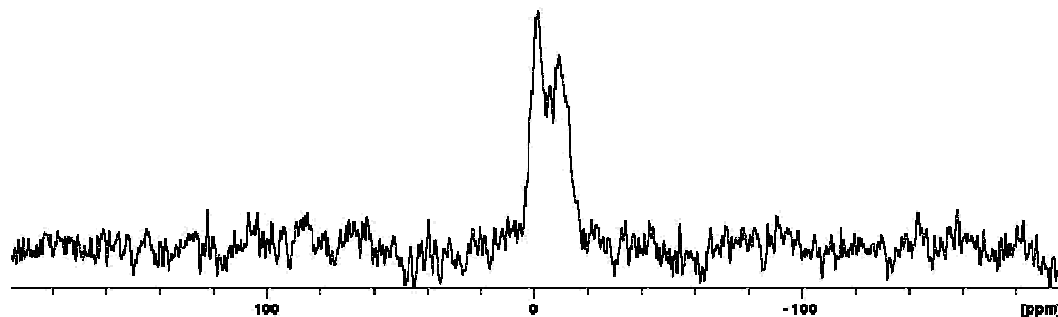


Figura 32: Espectro de RMN de ^{31}P da sílica resultante da reação com $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$.

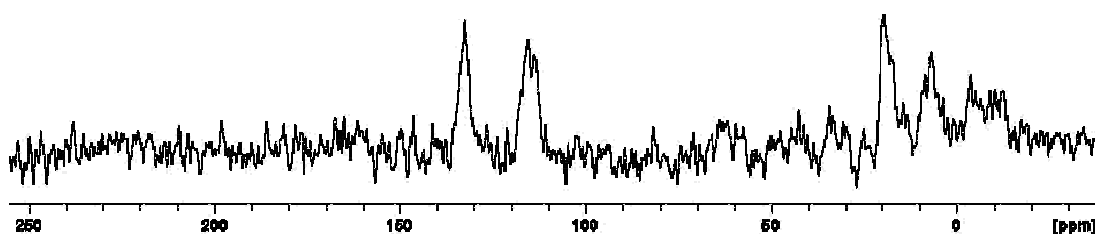


Figura 33: Espectro de RMN de ^{13}C da sílica resultante da reação com $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$.

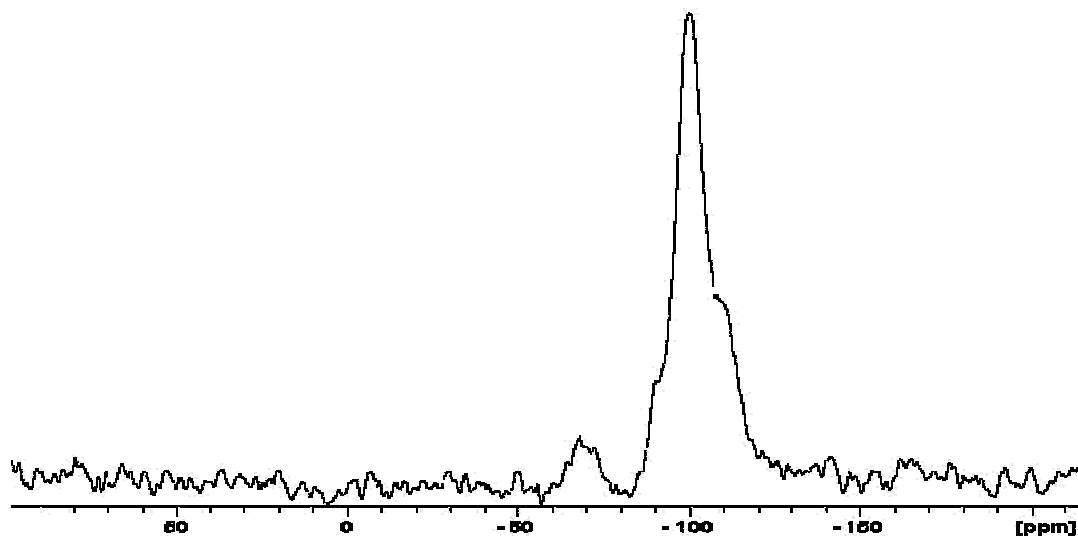


Figura 34: Espectro de RMN de ^{29}Si da sílica resultante da reação com $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$.

4.2.6. Síntese do $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-C}_6\text{H}_4-p\text{-O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3).n\text{Pd}$

O produto da síntese não foi caracterizado, no entanto, a mudança de coloração observada no composto após a adição do $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, é uma evidência da ocorrência da complexação.

4.3. Heterogeneização

4.3.1. Encapsulamento via Processo Sol-Gel

O sólido obtido pelo processo sol-gel contendo o complexo $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6.3\text{Pd}$ encapsulado, após ser lavado com THF, teve o seu teor de paládio quantificado por ICP-EAS, apresentando 0,06 % de paládio.

O sólido foi analisado por ASAP e suas características estão apresentadas na Tabela 9. Este apresentou uma isoterma característica de um sólido microporoso.

Tabela 9: Resultados da análise de ASAP do sólido (contendo o complexo $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6.3\text{Pd}$ encapsulado) obtido pelo processo sol-gel.

Área Superficial	729 m ² /g
Volume de Poro	0,37 cm ³ /g
Diâmetro de Poro	20 Å

Este sólido foi testado como catalisador na reação de acoplamento de Suzuki. Anteriormente a cada reciclagem, foi determinado o teor de paládio do catalisador. Os resultados dos testes catalíticos estão apresentados e discutidos no item 4.4.

4.3.2. Ancoramento em Sílica

A sílica funcionalizada com o complexo de paládio, teve o seu teor de paládio quantificado por ICP-EAS, apresentando 0,12 % de paládio. Este valor é o dobro do obtido no caso do encapsulamento pelo processo sol-gel, o que pode indicar que este método seria mais eficiente para a imobilização do complexo de paládio.

A análise por ASAP mostrou que o catalisador suportado em sílica apresenta uma isoterma característica de um material mesoporoso (Figura 35). A suas demais características estão apresentadas na Tabela 10.

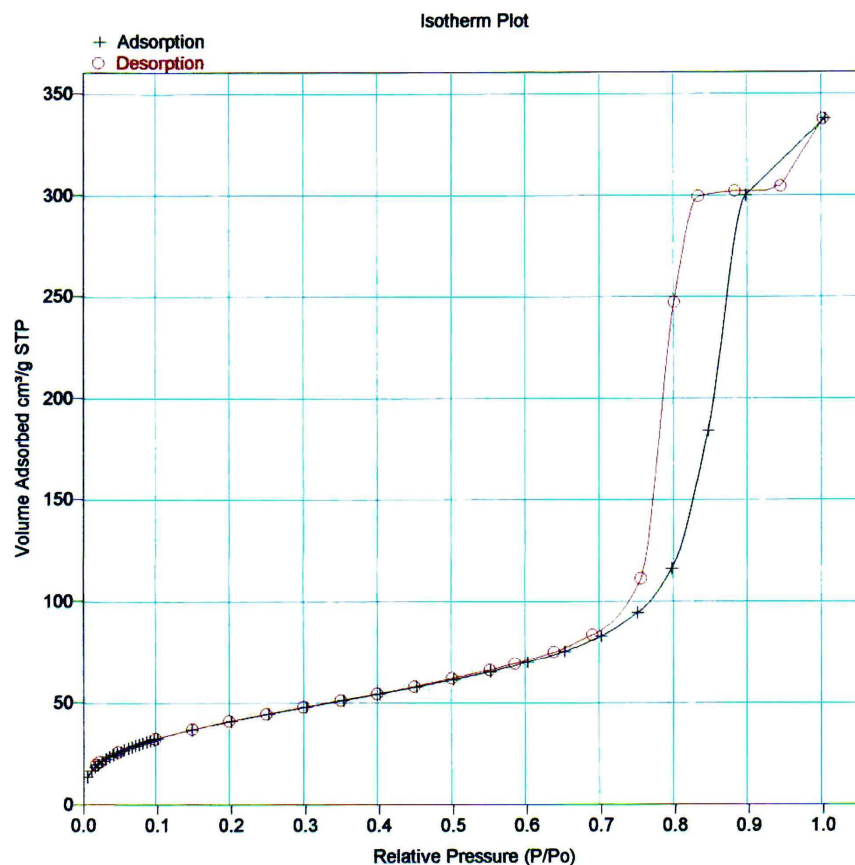


Figura 35: Isotherma obtida por ASAP do complexo de paládio ancorado em sílica.

Tabela 10: Resultados da análise de ASAP do complexo de paládio ancorado em sílica.

Área Superficial	154 m ² /g
Volume de Poro	0,44 cm ³ /g
Diâmetro de Poro	103 Å

A caracterização por RMN de sólido de ^{31}P e ^{13}C , pode ser vista nas Figuras 36 e 37, respectivamente. Analisando-os, observa-se que no espectro de RMN de ^{31}P , há um intenso sinal na região de 22 ppm relativo aos fósforos das fosfinas coordenadas ao paládio. No espectro de RMN de ^{13}C , aparecem os sinais das fenilas das fosfinas entre 125 e 140 ppm, das fenilas da bifenila, entre 110 e 125 ppm, o sinal dos dois CH_2 do propil, mais próximos ao oxigênio, entre 15 e 30 ppm, o sinal do CH_3 do metóxi ligado ao Si, que não reagiu, em 10 ppm, e o da ligação C-Si, em 0 ppm.

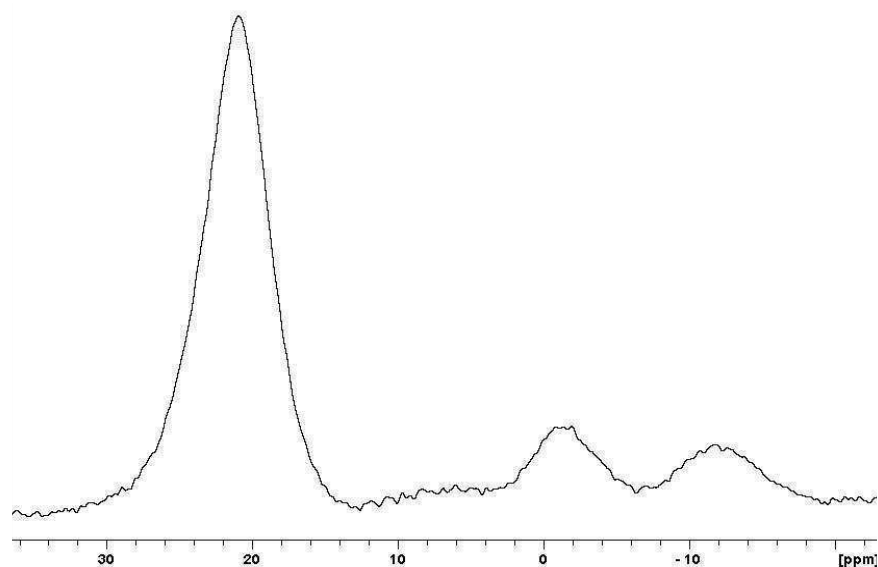


Figura 36: Espectro de RMN de ^{31}P do complexo de paládio ancorado em sílica.

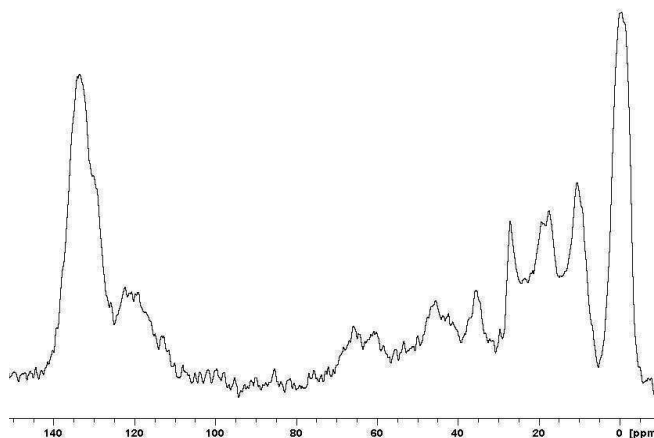


Figura 37: Espectro de RMN de ^{13}C do complexo de paládio ancorado em sílica.

Foram realizados testes catalíticos preliminares, como estudos prospectivos, deste complexo de paládio suportado em sílica, nas reações de acoplamento de Suzuki e de Stille para verificar se este apresentaria um desempenho satisfatório.

4.4. Testes Catalíticos

Os catalisadores preparados foram testados em reações de acoplamento C-C de Suzuki, de Stille e de Heck. Em todos os casos os catalisadores apresentaram uma seletividade de 100% para os produtos esperados.

4.4.1. Reação de acoplamento de Suzuki

Os catalisadores $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6.\text{nPd}$ (n variando de 1 a 4) foram testados na reação de acoplamento de Suzuki, em fase homogênea. O $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6.3\text{Pd}$ encapsulado em matriz por processo sol-gel e o complexo de paládio ancorado em sílica foram testados em catálise heterogênea.

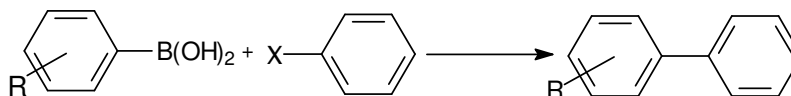
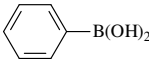
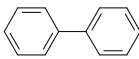
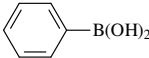
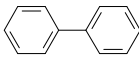
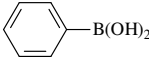
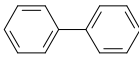
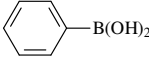
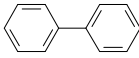
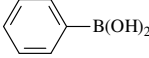
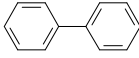
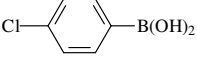
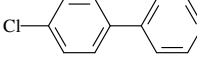
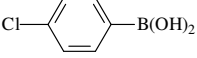
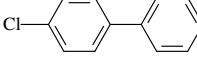
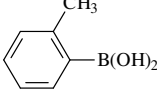
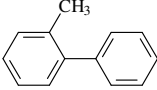
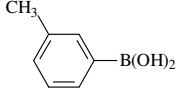
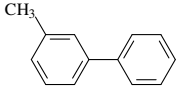
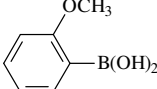
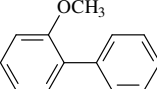
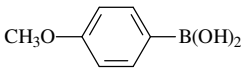
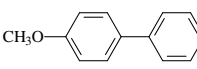


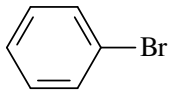
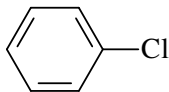
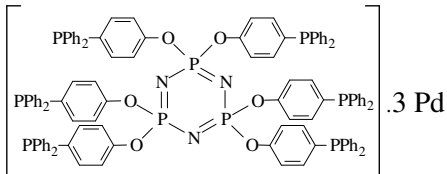
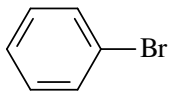
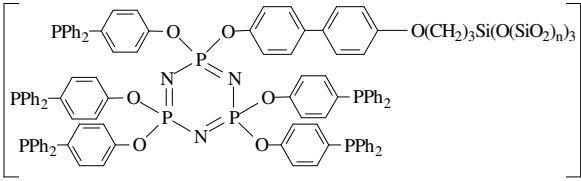
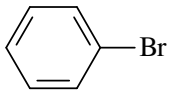
Figura 38: Esquema dos testes catalíticos para a reação de acoplamento de Suzuki.

Tabela 11: Desempenho dos catalisadores homogêneos na reação de acoplamento do bromobenzeno com diversos ácidos fenilborônicos (Suzuki).

Catalisador	Ácido Fenilborônico	Produto	TON
$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$			97,4 (a)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 1\text{Pd}$			14 (a)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 2\text{Pd}$			36,5 (b)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 3\text{Pd}$			123 (b)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 4\text{Pd}$			137 (b)
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{PPh}_3$			241 (c)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 3\text{Pd}$			220 (c)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 3\text{Pd}$			132 (b)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 3\text{Pd}$			149 (b)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 3\text{Pd}$			289 (c)
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 3\text{Pd}$			295 (c)

(*)Relação Pd/substrato: (a) 1:100, (b) 1:150, (c) 1:300; Base: K_3PO_4 ; Solvente: THF; Relação Haleto/ Substrato/ Base: 0,5/ 0,75/ 1; Tempo de reação: 24 horas; Temperatura: 70 °C.

Tabela 12: Desempenho dos catalisadores heterogeneizados na reação de acoplamento de Suzuki.

Catalisador	Haleto de arila	Base	TON	Ref.
$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{sol-gel}$		K_3PO_4	26,5 (b)	[41]
$\text{Pd}(\text{OAc})_2/(\text{bifenil})\text{P}(t\text{-Bu})_2/\text{sol-gel}$		KF	24,7 (b)	[41]
 Pd /sol-gel (♦)		K_3PO_4	92 (a)	Este Trabalho
	Primeira Reciclagem		94 (a)	
	Segunda Reciclagem		92 (a)	
 Pd (♦♦)		K_3PO_4	49 (a)	Este Trabalho

(*)Relação Pd/substrato: (a) 1:100, (b) 1:50. Substrato: Ácido fenilborônico; Produto: Bifenila; Solvente: THF; Relação Haleto/ Substrato/ Base: 0,5/0,75/1; Tempo de reação: 24 horas; Temperatura: 70 °C. Teor de paládio: (♦) 0,06% e (♦♦) 0,12%.

O resultado obtido com o catalisador $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 3\text{Pd}$, em fase homogênea, na reação entre o ácido fenilborônico e o bromobenzeno, foi bom e está próximo aos apresentados na literatura (Tabela 11). O complexo também promoveu a catálise com bons resultados, das reações entre o bromobenzeno e o ácido fenilborônico, tanto com substituintes ativadores quanto desativadores do anel.

Já para o sol-gel, os resultados obtidos, tanto na primeira reação quanto na primeira e segunda reciclagens, são bastante superiores aos apresentados na literatura e apresentam um TON próximo ao obtido em fase homogênea (Tabela 12). Após cada reação, observa-se uma pequena lixiviação: a solução, no final da reação, fica levemente amarelada. Portanto, após cada reação, é feita novamente a quantificação de paládio do catalisador. É interessante enfatizar que, apesar da lixiviação permitir que parte do catalisador funcione em fase homogênea, como o TON permanece alto e praticamente o mesmo, pode-se afirmar que é o catalisador em fase heterogênea que mais contribui para tal resultado.

O resultado preliminar obtido com o complexo de paládio ancorado em sílica mostrou que o catalisador apresenta um TON menor que o obtido em fase homogênea e com o catalisador preparado pelo processo sol-gel, porém, ainda assim, é maior que o apresentado na literatura (quase o dobro). Uma observação importante a fazer, é que não se observou lixiviação aparente, pois a solução, no final da reação, apresentou-se límpida e incolor. Este é um dado bastante interessante, pois sabe-se que o paládio, mesmo em concentrações muito pequenas, proporciona uma coloração à solução. Desta forma, a não observação de cor na solução após a reação é um indício de que a lixiviação ocorra em uma escala tão pequena que, provavelmente, possa até ser desconsiderada. O sistema, no entanto, ainda necessita ser melhor caracterizado.

4.4.2. Reação de acoplamento de Stille

O catalisador $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6\cdot 3\text{Pd}$ foi testado na reação de acoplamento de Stille em fase homogênea. O resultado obtido foi bastante superior aos apresentados na literatura, e pode ser visto na Tabela 13. O complexo de paládio suportado em sílica também foi testado nesta reação.

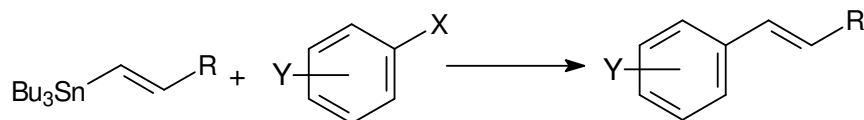


Figura 39: Esquema dos testes catalíticos para a reação de acoplamento de Stille.

Tabela 13: Desempenho dos catalisadores na reação de acoplamento de Stille.

Catalisador	Haleto de arila	R	Base	Solvente	Relação Haleto/ Substrato/ Base	Tempo/ Temp.	TON	Ref.
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$		CO_2Et	-	Tolueno	1 / 1 / -	18h / refluxo	7,8(Z) 1,8(E) (a)	[42]
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$		H	CsF	Dioxano	1 / 1,05 / 2,2	8h / 100°C	19,7 (b)	[16]
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$		H	-	Et_2O	1,01 / 1,05 / -	48h / T. amb.	85,9 (c)	[16]
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$		H	CsF	NMP	1,03 / 1 / 2,02	3h / T. amb.	26,9 (b)	[16]
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{PPh}_3$		H	CsF	Dioxano	1 / 1,05 / 2,2	4h / 100°C	3500 (d)	Este Trabalho
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 3\text{Pd}$		H	CsF	Dioxano	1 / 1,05 / 2,2	4h / 100°C	4340 (e)	Este Trabalho
Complexo de Paládio ancorado em Sílica		H	CsF	Dioxano	1 / 1,05 / 2,2	4h / 100°C	~1400 (d)	Este Trabalho

(*)Relação Pd/substrato: (a) 1:20, (b) 1:33,3, (c) 1:101, (d) 1:4.000, (e) 1:6000.

O catalisador suportado em sílica, assim como observado na reação de Suzuki, apresentou um TON mais baixo que o homogêneo, mas, ainda assim, bastante superior aos apresentados na literatura. Novamente, não se observou lixiviação aparente, pois a solução, no final da reação, apresentou-se límpida e incolor.

4.4.3. Reação de Heck

O catalisador $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6 \cdot 3Pd$ foi testado na reação de Heck em fase homogênea. O resultado obtido (TON 3900) foi muito bom, principalmente quando comparado aos da literatura (Tabela 14).

O catalisador apresentado na referência [4], mesmo utilizando iodobenzeno como substrato, promove um TON de apenas 83, e até mesmo um catalisador com estrutura semelhante, apresentado na referência [36], promove um TON de 990 com bromobenzeno, inferior ao obtido com o $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6 \cdot 3Pd$.

Os testes preliminares para a reação de Heck com o catalisador obtido pelo processo sol-gel, utilizando DMF ou acetonitrila como solvente, não apresentaram conversão nas mesmas condições de reação empregadas em fase homogênea. Desta forma, mais estudos ainda precisam ser realizados para a verificação da influência dos diversos fatores que afetam a reação.

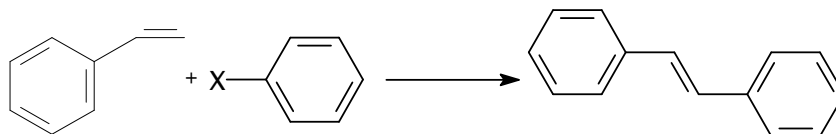
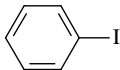
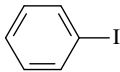
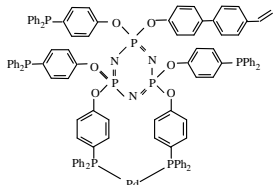
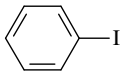
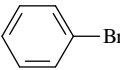
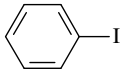
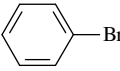


Figura 40: Esquema do teste catalítico para a reação de Heck.

Tabela 14: Desempenho dos catalisadores na reação de Heck.

Catalisador	Haleto de arila	Base	Solvente	Relação Haleto/ Substrato/ Base	Tempo/ Temp.	TON	Ref.
PdCl_2		$(n\text{-Bu})_3\text{N}$	acetonitrila	1/ 1/ 1	5h / 90°C	6700 (a)	[36]
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$		$(n\text{-Bu})_3\text{N}$	acetonitrila	5/ 6,25/ 6,25	5h / 90°C	610 (b)	[36]
		$(n\text{-Bu})_3\text{N}$	acetonitrila	1/ 1/ 1	2h / 90°C	9800 (a)	[36]
		$(n\text{-Bu})_3\text{N}$	acetonitrila	5/ 6,25/ 6,25	60h / 90°C	990 (b)	
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ / sol-gel		Pr_3N	tolueno	4/ 4/ 5	12h / 110°C	83 (c)	[4]
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-P-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6 \cdot 3\text{Pd}$		Et_3N	DMF	2/ 3,5/ 3	6h / 140°C	3900 (d)	Este Trabalho

(*)Relação Pd/substrato: (a) 1:10.000, (b) 1:1.000, (c) 1:100 , (d) 1:7500. Substrato: Estireno.

5. Conclusões

Foi possível sintetizar ligantes “suportados” em unidades ciclofosfazenos. Conseguiu-se heterogeneizar estes ligantes em matrizes de sílica, tanto por encapsulamento em matriz por processo sol-gel, quanto por ancoramento em sílica fazendo uso de grupos hidrolisáveis.

Os sistemas foram ativos nas reações de acoplamento testadas (reações de Suzuki, Stille e Heck). Os resultados catalíticos obtidos foram bastante animadores, tendo todos seletividade de 100% para os produtos esperados. O catalisador $N_3P_3(O-C_6H_4-p-P-(C_6H_5)_2)_6.3Pd$ apresentou bons resultados, em fase homogênea, para todas as reações testadas, principalmente para as reações de Stille e Heck, nas quais apresentou TONs (4340 em 4 horas e 3900 em 6 horas, respectivamente) bastante superiores aos encontrados na literatura (abaixo de 100 para Stille e de 1000 para Heck). Para Suzuki, o TON em 24 horas de reação, em fase homogênea, foi bom (123) e comparável à literatura (por volta de 100), no entanto, os TONs apresentados, no mesmo tempo, para o complexo encapsulado em matriz por processo sol-gel, em fase heterogênea, foram próximos ao obtido em fase homogênea, tanto na primeira reação (92), quanto nas primeira e segunda reciclagens (94 e 92, respectivamente), sem perda de performance, ao contrário do apresentado na literatura, onde, geralmente, há grande diminuição do TON nos catalisadores heterogeneizados, quando comparados ao sistema homogêneo.

Estudos prospectivos do ancoramento do complexo contendo uma unidade ciclofosfazeno e grupos hidrolisáveis em sílica mostraram-se bastante promissores e abrem boas perspectivas para estudos futuros. Os TONs obtidos tanto em Suzuki (49 em 24 horas), quanto em Stille (1400 em 4 horas), apesar de serem menores que os dos outros catalisadores testados, ainda são bem maiores que os da literatura. Um aspecto muito importante a ser levado em consideração é a lixiviação, que é observada no catalisador preparado pelo processo sol-gel, mas não no complexo de paládio ancorado em sílica, pelo menos visualmente. Esta é uma característica muito interessante apresentada pelo catalisador ancorado à

sílica, pois possibilitaria, a princípio, que este pudesse ser reutilizado por muito mais vezes, com a contaminação, pelo catalisador, do produto final da reação, em uma escala bastante inferior à do catalisador preparado pelo processo sol-gel.

6. Bibliografia

- [1] Crabtree, R. H.; "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1994; (b) Tsuji, J.; "Palladium Reagents and Catalysts", John Wiley & Sons, Chichester, 2004;
- [2] Včelák, J.; Storch, J.; Czakoová, M.; Čermák, J.; "J. Mol. Catal. A: Chem.", **2004**, 222: 121-126.
- [3] Hillier, A. C.; Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Lee, H. M.; Yang, C.; Nolan, S. P.; "J. Organomet. Chem.", **2002**, 653: 69-82.
- [4] Hamza, K.; Abu-Reziq, R.; Avnir, D.; Blum, J.; "Org. Lett.", **2004**, 6: 925-927, e referências inclusas.
- [5] Diederich, F.; Stang, P. J.; "Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions", John Wiley & Sons, New York, **1998**.
- [6] Suzuki, A.; "J Organomet. Chem.", **2002**, 653: 83-90.
- [7] Miyaura, N.; Suzuki, A.; "Chem. Rev.", **1995**, 95: 2457-2483.
- [8] Pazos, Y.; Iglesias, B.; de Lera, A.R.; "J. Org. Chem.", **2001**, 66: 8483-8489.
- [9] Wada, A.; Babu, G.; Shimomoto, S.; Ito, M.; "Synlett", **2001**, 1759-1762.
- [10] Pergament, I.; Srebnik, M.; "Tetrahedron Lett.", **2001**, 42: 8059-8062.
- [11] Zapf, A.; Beller, M.; "Chem.: A Eur. J.", **2000**, 6: 1830-1833.
- [12] Littke, A.F.; Fu, G.C.; "Angew. Chem. Int. Ed.", **1998**, 37: 3387-3388.
- [13] Shen, W.; "Tetrahedron Lett.", **1997**, 38: 5575-5578.
- [14] Kosslick, H.; Monnich, I.; Paetzold, E.; Fuhrmann, H.; Fricke, R.; Muller, D.; Oehme, G.; "Microporous Mesoporous Mater.", **2001**, 44: 537-545.
- [15] Mubofu, E.B.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J.; "Green Chem.", **2001**, 3: 23-25.
- [16] Littke, A.F.; Schwarz, L.; Fu, G.C.; "J. Am. Chem. Soc.", **2002**, 124: 6343-6348.
- [17] Franzen, R.; "Can. J. Chem.", **2000**, 78: 957-962.
- [18] Hartley, F. R.; "Supported Metal Complexes", D. Reidel Publishing Company, **1984**, 3-9.
- [19] Parrish, C.A.; Buchwald, S.L.; "J. Org. Chem.", **2001**, 66: 3820-3827.
- [20] a) Schwarz, J.; Böhm, V.P.W.; Gardiner, M.G.; Grosche, M.; Herrmann, W.A.; Hieringer, W.; Raudaschl-Sieber, G.; "Chem. Eur. J.", **2000**, 6: 1773-1780; b) Biffis, A.; "J. Mol. Catal. A: Chem.", **2001**, 165: 303-307; c) Yamada, Y.M.; Takeda, K.; Takahashi, H.; Ikegami, S.; "Org. Lett.", **2002**, 4: 3371-3374.
- [21] Fu, Y.-S.; Yu, S.J.; "Angew. Chem. Int. Ed.", **2001**, 40: 437-440.
- [22] a) Richmond, M.K.; Scott, S.L.; Alper, H.; "J. Am. Chem. Soc.", **2001**, 123: 10521-10525; b) Richmond, M.K.; Scott, S.L.; Yap, G.P.A.; Alper, H.; "Organometallics", **2002**, 21: 3395-3400.
- [23] Chandrasekhar, V.; Athimoolam, A.; "Org. Lett.", **2002**, 4: 2113-2116.
- [24] a) Köhler, K.; Heidenreich, R.G.; Krauter, J.G.E.; Pietsch, J.; "Chem. Eur. J.", **2002**, 8: 622-631, e referências inclusas; b) Sakurai, H.; Tsukuda, T.; Hirao, T.; "J. Org. Chem.", **2002**, 67: 2721-2722.
- [25] a) Köhler, K.; Wagner, M.; Djakovitch, L.; "Catal. Today", **2001**, 66: 105-114, e referências inclusas; b) Shimizu, K.; Kan-no, T.; Kodama, T.; Hagiwara, H.; Kitayama, Y.; "Tetrahedron Lett.", **2002**, 43: 5653-5655.

- [26] a) Djakovitch, L.; Köhler, K.; "J. Am. Chem. Soc.", **2001**, 123: 5990-5999, e referências inclusas; b) Dams, M.; Drijkoningen, L.; De Vos, D.; Jacobs, P.; "Chem. Commun.", **2002**, 1062-1063.
- [27] Kim, S.-W.; Kim, M.; Lee, W. Y.; Hyeon, T.; "J. Am. Chem. Soc.", **2002**, 124: 7642-7643.
- [28] Ramarao, C.; Ley, S.V.; Smith, S.C.; Shirley, I.M.; DeAlmeida, N.; "Chem. Commun.", **2002**, 1132-1133.
- [29] Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M.; "Eur. J. Inorg. Chem.", **2001**, 1131-1133.
- [30] Chandrasekhar, V.; Nagendran, S.; "Chem. Soc. Rev.", **2001**, 30: 193-203.
- [31] a) Allcock, H. R.; Lavin, K. D.; Tollefson, N. M.; Evans, T. L.; "Organometallics", **1983**, 2: 267-275; b) Allcock, H. R.; "Chem. Mater.", **1994**, 6: 1476-1491
- [32] "J. Organomet. Chem.", **1999**, 576 (edição especial sobre reações catalisadas por Pd).
- [33] Blum, J.; Avnir, D.; Schumann, H.; "Chemtech", **1999**, 29: February, 32-38.
- [34] a) Sandee, A.J.; van der Veen, L.A.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; Lutz, M.; Spek, A.L.; van Leeuwen, P.W.N.M.; "Angew. Chem. Int. Ed.", **1999**, 38: 3231-3235; b) Slagt, V.F.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; "Angew. Chem. Int. Ed.", **2001**, 40: 4271-4274; c) Sandee, A.J.; Petra, D.G.I.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; "Angew. Chem. Int. Ed.", **2001**, 40: 1202-1208.
- [35] a) Dallmann, K.; Buffon, R.; "Catal. Commun.", **2000**, 1: 9-12; b) Teixeira, S.; Dallmann, K.; Schuchardt, U.; Buffon, R.; "J. Mol. Catal. A: Chem.", **2002**, 182,183: 167-173; c) Dallmann, K.; Buffon, R.; "J. Mol. Catal. A: Chem.", **2002**, 185: 187-194; d) Campos, J.D.R.; Buffon, R.; "New J. Chem.", **2003**, 27: 446-451; e) Pellegrino, R. B.; Buffon, R.; "J. Braz. Chem. Soc.", **2004**, 15: 527-531; f) Campos, J.D.R.; Buffon, R.; "J. Braz. Chem. Soc.", **2005**, 16: 17-23.
- [36] Chandrasekhar, V.; Athimoolam, A.; Srivatsan, S.G.; Sundaram, P.S.; Verma, S.; Steiner, A.; Zacchini, S.; Butcher, R.; "Inorg. Chem.", **2004**, 43: 166-172.
- [37] Wolfe, J.P.; Singer, R.A.; Yang, B.H.; Buchwald, S.L.; "J. Am. Chem. Soc.", **1999**, 121: 9550-9561.
- [38] Williard, P. G.; Fryhle, C. B.; "Tetrahedron Lett.", **1980**, 21: 3731-3734.
- [39] Guliński, J.; Maciejewski, H.; Dąbek, I.; Zaborski, M.; "Appl. Organometal. Chem.", **2001**, 15: 649-657.
- [40] Navarro-Rodriguez, D.; Rodriguez-Gonzalez, F.J.; Romero-Garcia, J.; Jimenez-Regalado, E.J.; Guillon, D.; "Eur. Polym. J.", **1998**, 34: 1039-1045.
- [41] Rios, R.M.; Lima, L.C.; Paula V.I.; Buffon, R.; "29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química", **2006**, CT-028.
- [42] Fairlamb, I. J. S.; Taylor, R. J. K.; Serrano, J. L.; Sanchez, G.; "New J. Chem.", **2006**, 30: 1695-1704.