

DESENVOLVIMENTO DE REATOR TIPO “DIP CATALYST” PARA FILMES POLIMÉRICOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO**Deyvid G. M. Oliveira, Glademir Alvarenga, Carla W. Scheeren e Gilber R. Rosa***

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Campus Santo Antônio da Patrulha. Rua Barão do Cahy, 125, Cidade Alta, 95500-000 Santo Antônio da Patrulha – RS, Brasil

Recebido em 25/10/2013; aceito em 30/06/2014; publicado na web em 01/08/2014

DEVELOPMENT OF REACTOR-TYPE “DIP CATALYST” FOR TRANSITION METAL NANOPARTICLE-EMBEDDED POLYMER THIN FILMS. This article describes the development of a new catalytic reactor designed to operate with nanoparticle-embedded polymer thin films. Stabilization of metal nanoparticles in films that serve as catalysts in organic reactions is relatively new; therefore, the development of reactors to facilitate their use is necessary. We describe in detail the preparation of the GDCR reactor-type “dip catalyst” and its evaluation in the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction of phenylboronic acid and 4-bromoanisole catalyzed by palladium nanoparticle-embedded cellulose acetate thin film (CA/Pd(0)). Compared with earlier prototypes, GDCR reactor showed excellent results when operating with CA/Pd(0) thin films.

Keywords: dip catalyst reactor; thin film; palladium nanoparticles.

INTRODUÇÃO

Acoplamentos catalíticos são ferramentas de síntese orgânica que apresentam grande versatilidade.¹ Com base neste fato, R. Heck, A. Suzuki e E. Negishi foram laureados com o Prêmio Nobel em Química de 2010. Desde os primeiros relatos da aplicação de compostos organometálicos de paládio como catalisadores, vem se buscando sistemas catalíticos mais “verdes”, isto é, que operem livres de fosfinas tóxicas e tolerem reações em meio aquoso.² Assim, muitas formas de disponibilizar o metal paládio foram testadas, principalmente, nas reações de acoplamento catalítico de Heck–Mizoroki e Suzuki–Miyaura. A substituição das fosfinas por carbenos³ ou ciclopaldatos⁴ exibem resultados animadores na catálise homogênea, entretanto, o catalisador não é reutilizado. Os catalisadores heterogêneos, na maioria das vezes, exibem rendimentos inferiores, mas com os recentes avanços das técnicas de suportar nanopartículas metálicas, um novo cenário está sendo vislumbrado.⁵ Assim, a adsorção de nanopartículas metálicas em nanotubos de carbono,⁶ compósitos poliméricos⁷ e filmes⁸ está em voga. Fixando-se nos filmes poliméricos, as maiores dificuldades encontradas no seu emprego como catalisador é garantir que a área superficial seja mantida constante durante o tempo reacional. Radhakrishnan mostra um reator tipo “dip catalyst”, o qual é eficiente no acoplamento de Suzuki–Miyaura promovido por Pd nanoparticulado em filme de álcool polivinílico (PVA).⁸ Como já relatado por nosso grupo, a aplicação de nanopartículas metálicas suportadas em filmes poliméricos de acetato de celulose (AC) exibiu elevada atividade catalítica em reações de hidrogenação,⁹ assim, partiu-se do conceito de reator “dip catalyst” para desenvolver um novo equipamento útil às nossas necessidades.

Portanto, aqui reportamos o desenvolvimento de um reator para o emprego de filmes poliméricos contendo nanopartículas metálicas como catalisadores de reações de acoplamento cruzado. Tal aparato foi testado no acoplamento catalítico C-C de Suzuki–Miyaura catalisado por nanopartículas de Pd(0) em acetato de celulose - CA/Pd(0) - mostrando excelente desempenho.¹⁰

EVOLUÇÃO DO PROJETO DO REATOR “DIP CATALYST”

Ao iniciar os testes dos filmes poliméricos contendo nanopartículas metálicas como catalisadores de reações de acoplamento cruzado C-C (Suzuki–Miyaura) e N-C (Buchwald–Hartwig), tivemos alguns contratempores em nosso laboratório. Como a quantidade ativa de nanopartículas metálicas necessárias estavam contidas num filme polimérico de cerca de 20x35 mm, o seu emprego direto nos reatores convencionais, frascos de Schlenk de 20 mL com selo de politetrafluoretileno (PTFE), ocasionava a flutuação e/ou aderência dos catalisadores na parede do reator (Figura 1A). Isso acarretava na diminuição da área superficial do catalisador e, conseqüentemente, baixo rendimento da reação. Outro problema observado era a tendência do filme polimérico em enrolar-se em função da agitação pela barra magnética. Devido a este fato, a literatura relata o uso de “armadilhas” para fixar os filmes contendo nanopartículas metálicas,⁸ com o intuito de manter a maior área superficial possível do catalisador imersa no solvente (“dip catalyst”) durante o tempo reacional.

Baseando-se no trabalho de Radhakrishnan,⁸ inicialmente produzimos um suporte com ranhuras (tipo clipe de PE) numa ponteira de micropipeta para manter o filme no formato planar. Embora rudimentar, o clipe era fixado na tampa de um vial de 10 mL e o resultado obtido foi superior ao encontrado quando se empregava o filme fragmentado no reator de Schlenk. Tal aparato foi substituído visto que com o aquecimento necessário (100 °C) e o longo tempo reacional (24 h), o filme soltava-se facilmente. Em outra tentativa mais elaborada, projetamos um reator semelhante a um vial de 10 mL que possuía uma haste de vidro ligada na tampa. Na outra extremidade da haste havia um cesto de vidro (Figura 1B) no qual o filme contendo as nanopartículas metálicas era inserido. Nesse equipamento o filme era dobrado para evitar que se desprendesse do cesto, assim, o rendimento obtido nos acoplamentos catalíticos era ligeiramente superior aos reatores testados anteriormente, devido à diminuição da área superficial do catalisador acarretada pela dobra do filme.

No terceiro projeto, a ideia do cesto evoluiu à uma espécie de clipe com parafuso de fixação. Assim, com a parceria da Góes Vidros Especiais, projetou-se o *Góes Dip Catalyst Reactor (GDCR)* mostrado na figura 1C.

*e-mail: gilberrosa@furg.br



Figura 1. A) Reator de Schlenk com selo de PTFE; B) Detalhe do cesto para catalisador tipo “dip catalyst”; C) Reator GDCR otimizado com prendedor para filme contendo nanopartículas metálicas pronto para o uso



Figura 2. Peças do reator GDCR tipo “dip catalyst”

O reator construído (GDCR) é constituído de oito peças (Figura 2): A) tampa de polietileno (PE) com furo central ($\text{Ø} = 12 \text{ mm}$); B) tubo de vidro de borossilicato de $25 \times 27 \times 100 \text{ mm}$ (Ø interno x Ø externo x altura) com volume útil máximo de 30 mL ; C) haste de PTFE de $10 \times 125 \text{ mm}$ (Ø x comprimento) com ponta de rosca 3×10 (Ø x comprimento); D) bucha de fixação de PTFE com dimensões 29 mm (Ø externo superior), 3 mm (altura da borda superior), 21 mm (Ø externo inferior), 12 mm (Ø do furo central), 18 mm (altura total); E) anel o-ring $17 \times 23 \text{ mm}$ (Ø interno x Ø externo); F) parafuso de fixação do filme com dimensões $5 \times 9 \text{ mm}$ (tarracha), $3 \times 8 \text{ mm}$ (Ø externo x comprimento da rosca), 13 mm (comprimento total), G) clipe de encaixe do filme de dimensões $5 \times 11 \times 25 \text{ mm}$ (altura x largura x comprimento) contendo um chanfro de 11 mm da extremidade (meia altura) e casa para parafuso F centralizada a 9 mm da mesma extremidade, tendo na outra ponta casa para o parafuso da haste C ($3 \times 10 \text{ mm}$); H) anel o-ring $7 \times 12 \text{ mm}$ (Ø interno x Ø externo).



Figura 3. Montagem do reator GDCR

TESTE DO REATOR GDCR NO ACOPLAMENTO C-C DE SUZUKI-MIYAURA

Montagem do reator

O início ocorreu a partir da fixação do parafuso F no clipe de encaixe do filme G (Figura 3A). Posteriormente foi rosqueada a haste C (Figura 3B) e inserido o conjunto formado pela bucha D e o anel o-ring E (Figura 3C). A posição da bucha D foi ajustada em função do tamanho do filme utilizado e da quantidade de solvente empregado através do anel o-ring H (Figura 3D). Após a carga do reator com os reagentes e a barra de agitação magnética, a tampa A fixa o conjunto da haste e encerra a etapa de montagem do reator.

Teste no acoplamento catalítico C-C de Suzuki-Miyaura

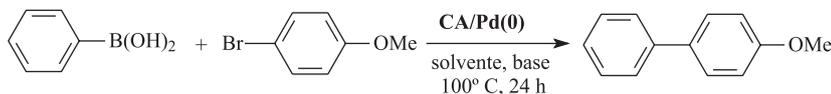
Com o objetivo de avaliar a eficiência do reator GDCR projetado em reações de acoplamento catalítico, fez-se a reação do ácido

fenilborônico com 4-bromoanisol catalisada por filme polimérico de acetato de celulose com nanopartículas de Pd(0) – CA/Pd(0) – (Esquema 1). A mesma reação foi avaliada usando o clássico reator de Schlenk, o reator com clipe de PE e o reator com cesto de vidro (Tabela 1).

Tabela 1. Avaliação dos reatores no acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura usando catalisador CA/Pd(0) com ácido fenilborônico e 4-bromoanisol^a

Reação	Reator	Rendimento (%)	Observação
1	Schlenk	60	Filme flutuou e aderiu ao vidro.
2	Clipe de PE	72	Filme soltou após 20 h de reação.
3	Cesto de vidro	79	Filme inserido dobrado.
4	GDCR	90	Filme permaneceu inalterado.

^aCondições reacionais: 4-bromoanisol (1 mmol), ácido fenilborônico ($1,5 \text{ mmol}$), CA/Pd(0) (97 mg , $1 \text{ mol}\%$), K_2CO_3 (2 mmol), água destilada (10 mL), 24 h (tempo não-otimizado), 100°C , rendimentos isolados após duas corridas.



Esquema 1. Acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura usado para avaliar o reator desenvolvido

PARTE EXPERIMENTAL

Todas as reações foram conduzidas ao ar. O filme polimérico de acetato de celulose contendo nanopartículas de Pd(0) – **CA/Pd(0)** – foi preparado partindo de PdCl₂ conforme técnica já estabelecida por nosso grupo,^{9,10} resultando em 907 mg de filme de acetato de celulose contendo 10 mg de Pd(0). K₂CO₃, MgSO₄ e Et₂O foram adquiridos da marca Synth. Ácido fenilborônico e 4-bromoanisol foram adquiridos da marca Sigma-Aldrich. Os reagentes foram usados sem purificação prévia. O espectro de RMN foi obtido em espectrômetro Varian XL300. A análise de CG/EM foi obtida em equipamento Shimadzu QP-5050 (EI, 70 eV). A análise de CG foi obtida em equipamento PerkinElmer Clarus 400 com detector FID e coluna capilar de 30 m com fase estacionária de dimetilpolisiloxano.

Típica reação de acoplamento catalítico de Suzuki-Miyaura. Cada reator foi carregado com K₂CO₃ (279 mg, 2 mmol), ácido fenilborônico (183 mg, 1.5 mmol), 4-bromoanisol (187 mg, 1 mmol), catalisador **CA/Pd(0)** (97 mg, 660 mm² para [Pd] = 1 mol%) e água destilada (10 mL). A mistura reacional foi agitada por 24 h com aquecimento em banho de óleo (100 °C). Posteriormente, a solução foi então resfriada e extraída com Et₂O (2 x 5 mL). O extrato orgânico foi seco sobre MgSO₄, filtrado, concentrado no vácuo e o material bruto foi purificado por coluna filtrante de sílica-gel. A correspondente biarila (4-metoxibifenila) foi caracterizada por RMN de ¹H e ¹³C além de CG-EM.

4-Metoxibifenila. Sólido branco, PF 81–83,5 °C (lit. 77–78,5 °C). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7,58–7,53 (m, 3H), 7,45–7,40 (m, 2H), 7,34–7,26 (m, 2H), 7,01–6,98 (m, 2H), 3,86 (s, 3H). ¹³C RMN (75,4 MHz, CDCl₃) δ 159,4; 141,1; 134,0; 129,0; 128,4; 127,0; 126,9; 114,5; 55,6. GC–MS (IE, 70 eV) m/z (%): 184 (100, M+), 169 (55), 141 (47), 115 (34), 185 (13), 63 (11), 139 (10), 76 (10).

CONCLUSÃO

O reator **GDCR** desenvolvido exibiu eficiência, quando comparado aos protótipos anteriores aplicados na reação de acoplamento catalítico C–C de Suzuki-Miyaura. À forma de fixação do filme

polimérico apresentou alta praticidade na operação de descarga e reuso do catalisador,¹⁰ além de baixo custo de confecção (RS 140,00). Devido aos bons resultados obtidos, nosso grupo de pesquisas continua testando a funcionalidade do reator **GDCR** para outras reações catalisadas por metais de transição.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro. À Góes Vidros Especiais pelo auxílio na execução do projeto.

REFERÊNCIAS

1. Negishi, E.; *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, 1st ed., John Wiley & Sons: New York, 2002; Diederich, F.; Meijere, A.; *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2004; Oestreich, M.; *The Mizoroki-Heck Reaction*, 1st ed., John Wiley & Sons: Chichester, 2009.
2. Tang, W.; Yuan, W. G.; Zhao, B.; Zhang, H. L.; Xiong, F.; Jing, L. H.; Qin, D. B.; *J. Organomet. Chem.* **2013**, *743*, 147.
3. Lin, Y. C.; Hsueh, H. H.; Kanne, S.; Chang, L. K.; Liu, F. C.; Lin, I. J. B.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; *Organometallics* **2013**, *32*, 3859.
4. Rosa, G. R.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1052; Rosa, G. R.; Rosa, D. S.; *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5080; Dupont, J.; Pfeffer, M.; *Palladacycles - Synthesis, Characterization and Applications*, 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2008.
5. Taladriz-Blanco, P.; Hervés, P.; Pérez-Juste, J.; *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1154.
6. Cargnello, M.; Grzelczak, M.; Rodríguez-González, B.; Syrgiannis, Z.; Bakhmutsky, K.; La Parola, V.; Liz-Marzán, L. M.; Gorte, R. J.; Prato, M.; Fornasiero, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11760.
7. Islam, R. U.; Witcomb, M. J.; Scurrill, M. S.; Otterlo, W. V.; Mallick, K.; *Catal. Commun.* **2010**, *12*, 116.
8. Hariprasad, E.; Radhakrishnan, T. P.; *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1179.
9. Gelesky, M. A.; Scheeren, C. W.; Foppa, L.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Dupont, J.; *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1888.
10. Faria, V. W.; Oliveira, D. G. M.; Kurz, M. H. S.; Gonçalves, F. F.; Scheeren, C. W.; Rosa, G. R.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13446.