

IMOBILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Pd EM QUITOSANA FUNCIONALIZADA: UM POTENCIAL CATALISADOR PARA REAÇÕES DE HECK

Jaqueline Ferreira de Souza¹; Thalia S. A. Lemos²; André F. P. Biajoli³; André
R. Fajardo⁴

¹UFPEl – jferreirasouza93@hotmail.com

²UFPEl – thaliaamaral8@gmail.com

³UFPEl- andrebiajoli@gmail.com

⁴UFPEl – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O processo de catálise implica basicamente na adição de uma substância química ou agente externo que fornecerá um caminho alternativo para que a reação se processe com uma menor energia de ativação (E_a) (FAVIER; PLA; GÓMEZ, 2018). Comumente, a catálise é dividida em dois tipos, homogênea e heterogênea, de acordo com a fase em que se encontram o catalisador e os reagentes. Embora catalisadores heterogêneos sejam considerados menos ativos e/ou seletivos, eles possuem alta estabilidade e são fáceis de separar do meio reacional (TANIMU; JAENICKE; ALHOOSHANI, 2017). A fim de aproveitar as vantagens de ambos catalisadores (homo e heterogêneos), sistemas baseados na imobilização de átomos de metais em suportes sólidos vêm ganhando espaço em diferentes estudos. Esse tipo de sistema híbrido maximiza a eficiência atômica do metal, elevando a quantidade de sítios ativos na estrutura, o que resulta em um catalisador mais seletivo sem que haja perda das vantagens de uma catálise heterogênea (estabilidade e fácil separação) (POUPART et al., 2019).

Nos últimos anos o uso de nanopartículas metálicas (NPM) como catalisadores eficientes têm sido intensamente investigados. Isso se dá, devido às propriedades únicas das nanopartículas (NPs) como, atividade química elevada e especificidade de interação (WANG et al., 2017). Entretanto a utilização de NPM em suspensão é muito limitada já que estas são termodinamicamente instáveis e tende a se aglomerar. Uma forma de conter essa problemática é imobilizando NPM em suportes sólidos. Dentre os materiais utilizados com esse intuito, os polissacarídeos tem se destacado (NAGHIPOUR; FAKHRI, 2016).

A quitosana (QT) é um polímero composto principalmente de resíduos de 2-amino-2-desoxi-*D*-glicopiranosose (*D*-glicosamina), sendo produzida a partir da hidrólise alcalina da quitina. As propriedades quelantes da QT permite a imobilização de íons metálicos em sua estrutura que posteriormente são reduzidos ao estado de valência zero (SOUZA et al., 2019). A simplicidade na obtenção desses compostos motivou diversos pesquisadores a preparar sistemas de QT-NPM, visando seu uso como catalisador heterogêneo. Dentre os metais nobres utilizados com essa finalidade encontra-se o paládio (Pd) (HAJIPOUR; KHORSANDI; ABESHTIAN, 2019). É um fato conhecido que nanopartículas de Pd (PdNPs) são excelentes catalisadores em diversas reações orgânicas como reações de Heck. Reações de Heck são reações do tipo acoplamento cruzado. Compostos conhecidos como produtos de Heck são intermediários importantes para a produção de produtos naturais e compostos bioativos (LIANG et al., 2018). Tendo isso em vista, o presente estudo tem o objetivo de sintetizar um novo

derivado da QT e imobilizar NPs de Pd em sua estrutura e utiliza-lo como catalisador heterogêneo em reações de Heck.

2. METODOLOGIA

Síntese da QT funcionalizada com grupos fosfina (QTPPh₂)

Inicialmente 250 mg de QT foram adicionados a um balão de Schlenk com 10 mL de piridina seca em atmosfera de N₂, o sistema foi mantido sob agitação magnética a 80 °C por 30 min. Em seguida *p*-clorodifenilfosfina (ClPPh₂) (1 mL) foi adicionado à reação e mantida sob agitação por 5 dias a temperatura ambiente. Posteriormente, o material obtido foi filtrado e lavado com água e etanol respectivamente. Por fim a QT funcionalizada foi seca em estufa a vácuo (45 °C) por 24h. A fim de evitar a solubilização da QTPPh₂ e facilitar sua recuperação do meio reacional a mesma foi reticulada quimicamente com glutaraldeído. Resumidamente QTPPh₂ (200 mg) foi adicionado a 20 mL de água destilada a pH 3 (pH ajustado com HCL 0,1 mol/L) contendo 141 µL de glutaraldeído. A mistura de reação foi agitada por 4 h em temperatura ambiente. Em seguida, o material reticulado (#QTPPh₂) foi recuperado por filtração, lavado com água destilada até pH neutro e seco sob vácuo a 45 °C por 24 h.

Síntese e imobilização de PdNPs em #QTPPh₂

250 mg de #QTPPh₂ foram adicionados a um balão de fundo redondo com 5 mL de água, 7,5 mg de PdCl₂ e 5 mg de NaCl. A mistura foi agitada magneticamente durante 24 h a temperatura ambiente. Em seguida, 150 mg de NaBH₄ foi adicionado ao sistema de reação para reduzir os íons Pd²⁺ a Pd⁰. Após 4 h, a amostra #QTPPh₂ contendo PdNPs (denominada como #QTPPh₂-Pd) foi recuperada por filtração, lavada com água destilada e seca em estufa a vácuo (45 °C por 24 h). A quantidade de Pd imobilizada na amostra #QTPPh₂ foi quantificada a partir da solução residual de PdCl₂/NaCl e da água destilada utilizada no processo de lavagem. A quantificação do Pd nessas soluções foi feita utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP-OES) onde foi possível determinar que cada grama da amostra #QTPPh₂-Pd contém cerca de 12 mg de Pd.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a funcionalização da QT com grupos fosfina o derivado obtido (QTPPh₂) foi caracterizado por espectroscopia de RMN de estado sólido (¹³C e ³¹P). O espectro de RMN de ¹³C no estado sólido da QT (**Figura 1a**) exibiu todos os seus sinais de ressonância típicos, os quais foram atribuídos de acordo com a literatura. Após a reação de funcionalização, o espectro registrado de QTPPh₂ exibiu todos os sinais de ressonância atribuídos a QT, além de mostrar o aparecimento de novos sinais de ressonância na faixa espectral de 140–120 ppm (SESSAREGO et al., 2019). A presença desses sinais é devida às ressonâncias do anel aromático das porções da difenilfosfina ligadas à QT, confirmando a síntese do derivado QTPPh₂. Além disso, a espectroscopia de RMN ³¹P no estado sólido revelou que a difenilfosfina reagiu com os grupos amina e hidroxila da QT (ADVANI et al., 2019). Como mostrado na **Figura 1b**, os sinais de ressonância encontrados em torno de -20 ppm (–NHPPH₂) e δ ≈ 30 ppm (–OPPh₂) confirmam que a QT foi funcionalizada em posições diferentes. Devido à grande diferença de eletronegatividade entre os átomos de P e O, a ligação O-P possui uma natureza

iônica forte (SU et al., 2017). Por outro lado, a eletronegatividade menor entre os átomos de P e N facilita o compartilhamento de elétrons na ligação N-P, o que aumenta o efeito de blindagem e explica a discrepância entre os desvios químicos observados na **Figura 1b**. Além disso, a ausência do sinal de ressonância associado ao CIPPh₂ (cerca de 85 ppm) no espectro de RMN ³¹P confirma seu consumo após a reação (CHEN; ZHU; YANG, 2017).

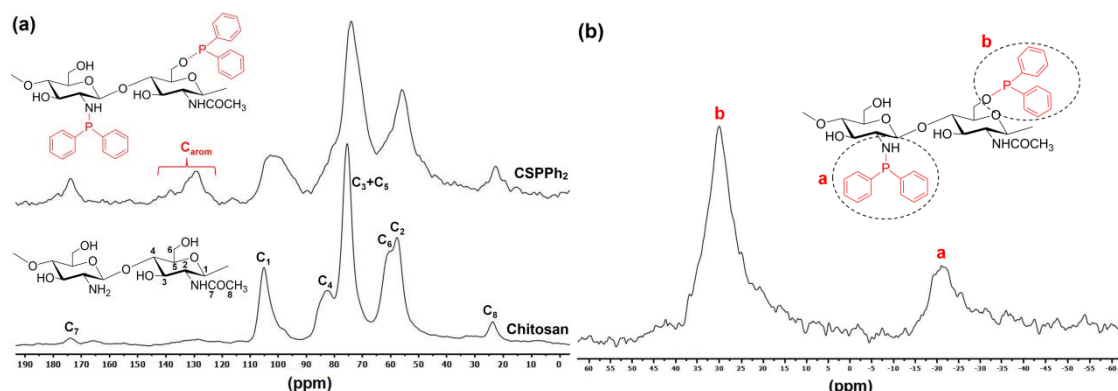


Figura 1. (a) Espectros de RMN de ¹³C no estado sólido das amostras QT e QTPPh₂. (b) espectro de RMN de ³¹P no estado sólido da amostra QTPPh₂.

Aplicação para síntese em reações de Heck

A atividade catalítica de #QTPPh₂-Pd foi testada na síntese de (*E*)-3-(*p*-toluyl)acrilato de metila **3a**. Primeiro, misturamos os substratos acrilato de metila **1a** (0,47 mmol), iodotolueno **2a** (0,235 mmol) e trietilamina como base (0,705 mmol) na presença das micropartículas de #QTPPh₂-Pd (0,5 mol% de Pd). O sistema de reação foi diluído com DMF (como solvente) e, em seguida, foi mantido sob agitação a 100 °C por 16 h (atmosfera de N₂). O progresso da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD) até o desaparecimento total dos materiais de partida.

Depois disso, a reação foi centrifugada para remover o catalisador, e o produto obtido purificado por cromatografia em coluna de sílica gel usando hexano/acetato de etila (98:2% v/v) como eluente, formando o composto desejado **3a** com 95% de rendimento (**Tabela 1**, entrada 1).

Tabela 1. Otimização das condições reacional para a síntese de **3a**

Entrada	Catalisador (mol%)	Solvente	Temperatura (°C)	Rendimento (%) ^[a]
1	0.5	DMF	100	95

^[a]Os rendimentos são dados para o produto isolado.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho é apresentado a síntese de um novo derivado de QT funcionalizada com difenilfosfina onde a metodologia empregada mostrou-se satisfatória. A confirmação da funcionalização foi feita através da técnica de RMN. Com resultado preliminar da atividade catalítica do material desenvolvido constatou-se a eficácia da metodologia desenvolvida. Além disso, os resultados apresentados e discutido sugerem que a QT funcionalizadas contendo PdNPs são promissoras para serem utilizadas como catalizadores em reações de Heck.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADVANI, J. H. et al. Stabilization of palladium nanoparticles on chitosan derived N-doped carbon for hydrogenation of various functional groups. **Applied Surface Science**, v. 487, n. April, p. 1307–1315, 2019.
- CHEN, W.; ZHU, Z.; YANG, L. Palladium nanoparticles supported on a chitosan-functionalized hybrid carbon material for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 38, p. 24404–24411, 2017.
- FAVIER, I.; PLA, D.; GÓMEZ, M. Metal-based nanoparticles dispersed in glycerol: An efficient approach for catalysis. **Catalysis Today**, v. 310, p. 98–106, 2018.
- HAJIPOUR, A. R.; KHORSANDI, Z.; ABESHTIAN, Z. Pd/Cu-free Heck and Sonogashira reactions using cobalt immobilized on in situ magnetic cross-linked chitosan fibers: A highly efficient and reusable catalyst. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 107, n. July, p. 107470, 2019.
- LIANG, L. et al. Palladium immobilized on: In situ cross-linked chitosan superfine fibers for catalytic application in an aqueous medium. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 13, p. 11023–11030, 2018.
- NAGHIPOUR, A.; FAKHRI, A. Heterogeneous Fe₃O₄@chitosan-Schiff base Pd nanocatalyst: Fabrication, characterization and application as highly efficient and magnetically-recoverable catalyst for Suzuki-Miyaura and Heck-Mizoroki C-C coupling reactions. **Catalysis Communications**, v. 73, p. 39–45, 2016.
- POUPART, R. et al. Porous polymers and metallic nanoparticles: A hybrid wedding as a robust method toward efficient supported catalytic systems. **Progress in Polymer Science**, v. 96, p. 21–42, 2019.
- SESSAREGO, S. et al. Phosphonium-enhanced chitosan for Cr(VI) adsorption in wastewater treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, n. September 2018, p. 249–256, 2019.
- SOUZA, J. F. et al. Polysaccharide-based superporous hydrogel embedded with copper nanoparticles: A green and versatile catalyst for the synthesis of 1,2,3-triazoles. **Catalysis Science and Technology**, v. 9, n. 1, p. 136–145, 2019.
- SU, Y. et al. An efficient chitosan-derived carbon/silica microspheres supported Pd catalyst with high stability for Heck reactions. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 113–121, 2017.
- TANIMU, A.; JAENICKE, S.; ALHOOSHANI, K. Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 792–821, 2017.
- WANG, J. et al. In-situ incorporation of iron-copper bimetallic particles in electrospun carbon nanofibers as an efficient Fenton catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 207, p. 316–325, 2017.