



NOVO DERIVADO DE QUITOSANA CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO: UM CATALISADOR EFICIENTE PARA REAÇÕES DE HECK

JAQUELINE FERREIRA DE SOUZA¹; THALIA S. A. LEMOS²; ANDRÉ F. P. BIAJOLI³; ANDRÉ R. FAJARDO⁴

¹UFPel – jferreirasouza93@hotmail.com

² UFPel – thaliaamaral8@gmail.com

³ UFPel- andrebajoli@gmail.com

⁴ UFPel – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

A catálise heterogênea tem contribuído beneficamente para a síntese de compostos orgânicos. Uma catálise heterogênea pode proporcionar reações com economia de átomos, alta seletividade e o uso de reagentes menos poluentes. Além disso, esse tipo de reação envolve procedimentos simples, o que facilita a separação, recuperação e reutilização do catalisador (TANIMU; JAENICKE; ALHOOSHANI, 2017).

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 (POUPART et al., 2019). No entanto, a alta energia superficial das NPM pode desencadear um processo de agregação no ambiente de reação, o que por sua vez afeta seu transporte e reatividade, prejudicando a eficiência da catálise. Uma forma de conter essa problemática é imobilizando NPM em suportes sólidos. Dentre os materiais utilizados com esse intuito, os polissacarídeos tem se destacado (MOHAMMADIKISH; YARAHMADI, 2020).

A quitosana (QT) é um polímero composto principalmente de resíduos de 2-amino-2-desoxi-*D*-glicopiranose (*D*-glicosamina), sendo produzida a partir da hidrólise alcalina da quitina (SOUZA et al., 2019). As propriedades quelantes da QT permite a imobilização de íons metálicos em sua estrutura que posteriormente são reduzidos ao estado de valência zero. A simplicidade na obtenção desses compostos motivou diversos pesquisadores a preparar sistemas de QT-NPM, visando seu uso como catalisador heterogêneo (ADVANI et al., 2019). Dentre os metais nobres utilizados com essa finalidade encontra-se o paládio (Pd). 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 (SU et al., 2017). 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 (CIPPh₂) (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 à 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

150 mg de #QTPPh₂ foram adicionados a um balão de fundo redondo com 5 mL de água, 5 mg de PdCl₂ e 3,4 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

A natureza química da QT e de seus derivados também foi investigada por espectroscopia de FTIR. Na **Figura 1** é possível observar para o espectro da QT pura uma banda em 3437 cm⁻¹ referente ao estiramento O-H dos grupos hidroxila e N-H dos grupos amino. Em 2924 cm⁻¹ observa-se o estiramento simétrico da ligação C-H dos grupos –CH₃, também é possível notar em 1658 cm⁻¹ o estiramento C=O de amida primária, e em 1599 cm⁻¹ a deformação angular da ligação N-H (CHEN et al., 2018). Além disso foram observadas bandas em 1421 cm⁻¹ referente ao estiramento C-N, em 1160 cm⁻¹ estiramento C-O-C e 1025 cm⁻¹ estiramento C-OH. Comparado o espectro da QT, com do derivado QTPPh₂ observou-se uma acentuação da banda associada ao estiramento O-H e N-H, provavelmente devido à reação dos grupos hidroxila e amina da QT com a difenilfosfina (SESSAREGO et al., 2019). Além disso, as bandas de amida primária e secundária foram deslocadas. Nota-se também o aparecimento de uma nova banda em 1506 cm⁻¹, essa banda pode ser atribuída ao estiramento C=C nos anéis de benzeno da difenilfosfina, o que confirma a funcionalização da QT. Vale ressaltar que as bandas associadas às ligações P-O e P-N, que geralmente são observadas na faixa de 1000–900 cm⁻¹, não foram detectadas no espectro QTPPh₂. Provavelmente, essas bandas foram sobrepostas pelas bandas atribuídas às ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)$ da QT e que são geralmente observadas nessa mesma região de número de onda (1150–850 cm⁻¹) (MOLNÁR, 2019). Após a reticulação com glutaraldeído, a banda da amida primária foi deslocada de 1653 cm⁻¹ para 1650 cm⁻¹, enquanto as bandas atribuídas ao estiramento C-N foram deslocadas de 1421 cm⁻¹ para 1458 cm⁻¹. Ainda, o espectro #QTPPh₂ exibiu uma banda em 1558 cm⁻¹ (amida secundária). A

partir dessas observações é confirmada a reticulação de $\#QTPPh_2$ com glutaraldeído. Finalmente, após a immobilização das PdNPs nas micropartículas $\#QTPPh_2$, as bandas observadas na faixa de 1000–900 cm^{-1} mostraram uma mudança significativa em termos de intensidade e posição, o que pode indicar a coordenação do Pd com as porções de difenilfosfina na $\#QTPPh_2$. Além disso, há um deslocamento da banda associada à deformação angular do N-H, bem como a diminuição de sua intensidade, o que sugere que as aminas livres da $\#QTPPh_2$ também podem estar se coordenando com Pd.

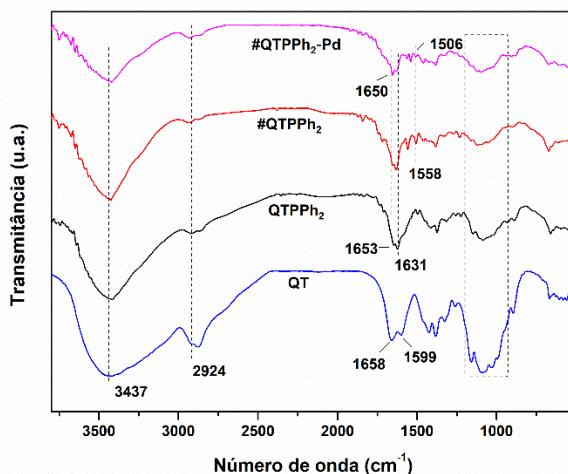


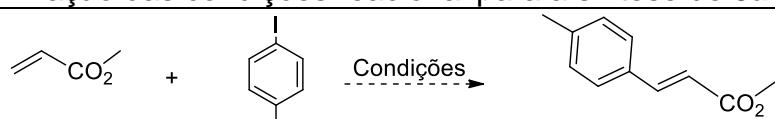
Figura 1- Espectros de FTIR obtidos para as amostras de QT, QTPPh₂, #QTPPh₂ e #QTPPh₂-Pd.

Aplicação para síntese em reações de Heck

A atividade catalítica de #QTPPh₂-Pd foi testada na síntese de (*E*)-3-(*p*-toluil)acrilato de metila **3a**. Primeiro, misturamos os substratos acrilato de metila **1a** (1,67 equivalentes), iodotolueno **2a** (0,2 mmol) e trietilamina como base (2 equivalentes) na presença das micropartículas de #QTPPh₂-Pd (1 mol% de Pd). O sistema de reação foi diluído com acetonitrila (como solvente) e, em seguida, foi mantido sob agitação a 100 °C por 17 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 (96:4% v/v) como eluente, formando o composto desejado **3a** com 90% de rendimento (**Tabela 1**, entrada 1).

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



Entrada	Catalisador (mol%)	Solvente	Temperatura (°C)	Rendimento (%) ^[a]
1	1	Acetonitrila	100	90

^[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 FTIR, dentre outras não apresentadas neste resumo. 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, X. et al. Chitosan supported palladium nanoparticles: The novel catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. **Materials Research Bulletin**, v. 103, p. 89–95, 2018.
- MOHAMMADIKISH, M.; YARAHMADI, S. New self-supporting heterogeneous catalyst based on infinite coordination polymer nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 141, p. 109434, 2020.
- MOLNÁR, Á. The use of chitosan-based metal catalysts in organic transformations. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 388, p. 126–171, 2019.
- 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.