

Nanocompósito a base de hidróxido duplo lamelar em reações de Suzuki e borilação na síntese de cernes para corantes DSSC

Matheus Lopes Modena (IC)¹, Joice Florenço Bomfim (PG)², Luiz Fernando Brum Malta (PQ)¹, Jaqueline Dias Senra (PQ)^{2*}

jaqueline.senra@uerj.br

¹ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro;

² Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Palavras-chave: Hidróxido duplo lamelar, ciclodextrina, paládio, nanopartículas, catalisador organometálico.

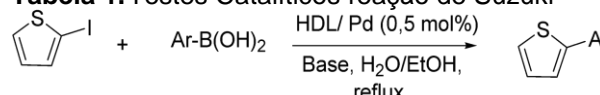
Introdução

As sínteses de compostos heterobiarílicos ainda são desafiadoras, pois o heterociclo pode envenenar o catalisador de acoplamento e dificultar a obtenção da eficiência e escopo do método. A síntese de aril-tiofenos e de interesse para células solares sensibilizadas por corante (DSSC), com ênfase nas arquiteturas D- π -A que facilitam a separação de cargas na excitação [1,2]. Reações de acoplamento cruzado para síntese de 2-aril tiofenos podem ser realizadas em condições brandas e em baixa quantidade de catalisador. O presente trabalho concentra-se na realização do processo *tandem* borilação - Suzuki-Miyaura utilizando nanocompósito de hidróxido duplo lamelar (HDL) de Cu/Al e nanopartículas de Pd estabilizadas por β -ciclodextrina.

Resultados e Discussão

O compósito LDH/Pd5 de hidróxido duplo lamelar de Cu/Al e Pd(0) contendo β -ciclodextrina nativa foi preparado usando *N,N*-dimetilformamida como solvente e Na_2PdCl_4 como precursor de Pd para a avaliação catalítica em acoplamentos cruzados catalisados por Pd/Cu visando a preparação de aril tiofenos. As atividades do nanocompósito foram avaliadas na reação de Suzuki-Miyaura em mistura água:etanol 1;1, sob baixas quantidades de Pd (0,5 mol%) a 80°C por 24h (Tabela 1). Rendimentos entre 38% e 99% foram alcançados para 2-feniltiofeno e 2(o-metoxi)fenil tiofeno (entradas 1 e 8). Este mesmo nanocompósito foi reciclado em até três ensaios sem perda de atividade catalítica. Um teste exploratório visando uma estratégia *one-pot* de borilação/Suzuki-Miyaura (Tabela 2) indicou que a borilação de Miyaura foi afetada pelas fases coexistentes de malaquita e espertiniita no nanocompósito. De forma geral o processo *tandem* foi afetado pelo binômio temperatura-mistura solvente (entradas 4 e 5 *versus* entradas 1-3).

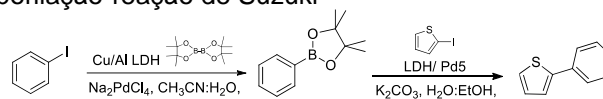
Tabela 1. Testes Catalíticos reação de Suzuki



Entrada	Ácidos aril borônicos	Rendimento (%)
1	Ác. Fenilborônico	>99
2	Ác. 4-Fluor-Fenilborônico	>99
3	Ác. 9,9-dimetil-9H-Fenilborônico	65
4	Ác. 9,9-dimetil-9H-Fenilborônico	77 ^a
5	Ác. 9,9-dimetil-9H-Fenilborônico	71 ^b
6	Ác. 4-vinil Fenilborônico	78
7	Ác. 3-Acrilamida-Fenilborônico	60
8	Ác. 2-metoxi-fenilborônico	38
9	Ác. naftalenoborônico	90

Rendimentos foram determinados por GC-MS. ^a Reação com 1,0mol% de Pd. ^b Reação com 2 eq K_2CO_3 .

Tabela 2. Síntese de 2-feniltiofeno *tandem* borilação-reação de Suzuki



Entrada	Solvente	K_2CO_3 (eq)	T(°C)	Rendimento (%) ¹
1	$\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$	1	25	0
2	$\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$	3	25	0 ^a
3	$\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$	1	80	0
4	$\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$	1	100	67
5	$\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$	1	100	89 ^b

¹ Condições reação Suzuki: 0.5 mol% Pd, 1 eq. K_2CO_3 , $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 1:1. ^a tempo de reação= 24h. ^b tempo de reação= 8h.

Conclusões

A atividade catalítica é atribuída principalmente aos nanocompósitos Cu-Al LDHs contendo CDs, o que ocorre como resultado da desprotonação/adsorção de ácido fenilborônico, transmetalização facilitada por sítios hidroxila de superfície do HDL, complexação de substrato por β -CDs e espécies ativas de Cu(II) solúveis a partir da matriz lamelar.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ.

¹Chen, Z; Li, F e Huang, C, *Curr Org Chem*. 2007, 11, Issue 14, pp. 1241-1258.)

²Fuse, S., 2017. *J Synth Org Chem*. 2017, Volume 75, Issue 9, pp. 941-954