

Síntese e caracterização de complexos de níquel(II) com ligantes fosfina mono e bidentadas e aplicação em reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura

Arnaldo G. de Oliveira Jr.^{*}, Carolina Galuppo, Maria das G. de O. e Silva, Regina Buffon.

Resumo

Neste projeto foram sintetizados complexos de níquel(II) utilizando diferentes fosfinas com propriedades eletrônicas e estéricas variadas. Os produtos foram caracterizados por meio de espectroscopia na região do infravermelho, ultravioleta (UV), Raman, ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massas (EM). Foram também obtidos indícios da obtenção do complexo inédito diclorobis(trifenilfosfito)níquel(II).

Palavras-chave:

complexos de níquel, fosfinas, reações de acoplamento C-C.

Introdução

Ligantes fosfina ocupam posição de destaque no desenvolvimento das reações catalisadas por metais de transição. A capacidade de modulação de suas propriedades eletrônicas e estéricas por meio de variações na estrutura dos substituintes do átomo de fósforo permitiu a essa classe de ligantes aplicações nos mais diversos sistemas catalíticos, principalmente no âmbito da química de compostos de paládio. Embora os complexos desse metal sejam os mais estudados e utilizados em síntese orgânica, a maior disponibilidade e custo reduzido dos metais da primeira série de transição sempre se mostraram um incentivo para o desenvolvimento de metodologias capazes de substituir metais preciosos. Nesse contexto, a química do níquel vem apresentando um panorama mais desafiador para a pesquisa, mas que aliado ao uso de ligantes fosfina pode trazer um conjunto de possibilidades em sistemas menos usuais ou até mesmo pouco acessíveis à catálise por Pd.

Resultados e Discussão

Todas as sínteses foram realizadas empregando-se técnicas convencionais de Schlenk. Para efeitos de comparação foram selecionados diferentes tipos de fosfina mono e bidentadas com diferentes capacidades doadoras e volumes de substituintes no átomo de fosforo.

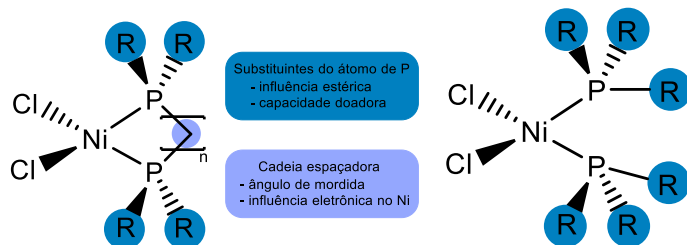


Figura 1. Estrutura geral dos complexos sintetizados e possibilidades de modulação dos parâmetros estéricos e eletrônicos de fosfinas em complexos de níquel(II).

Foram obtidos com sucesso os complexos contendo ligantes trifenilfosfina, trifenilfosfito, dppe, dppe, dppp, dppb e dcpe. A caracterização foi realizada por espectroscopia na região do IV, UV, Raman, RMN e ES, mostrando a formação dos produtos de interesse. A atividade catalítica dos complexos frente à reação de

acoplamento de Suzuki-Miyaura foi avaliada conforme descrito na Figura 2.

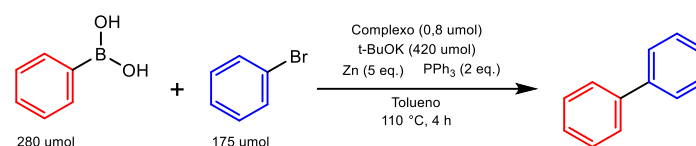


Figura 2. Reação de Suzuki-Miyaura e condições experimentais dos testes catalíticos.

Tabela 1. Resultado dos ensaios catalíticos.

Entrada	Complexo	Conversão / %
1	NiCl ₂	2±2
2	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂	1±1
3	NiCl ₂ (dppe) ₂	2±2
4	NiCl ₂ dppe	100±1
5	NiCl ₂ dppp	1±4
6	NiCl ₂ dcpe	14±4

Razão molar [PhBr]/[catalisador]: 218/1 (0,5 mol%)

Conclusões

Os complexos de níquel utilizando os ligantes propostos foram sintetizados com sucesso. A atividade catalítica frente à reação de Suzuki foi avaliada e os complexos NiCl₂dppe e NiCl₂dcpe apresentaram atividade expressiva e modesta, respectivamente, indicando possivelmente que a formação de um complexo contendo um ligante bidentado formando um anel de cinco membros ser determinante durante o ciclo catalítico. No entanto, afirmações mais categóricas com relação às atividades deste sistema necessitariam de estudos mais aprofundados, onde a variação dos substituintes R na fosfina e o tamanho da cadeia espaçadora fosse realizada de maneira mais sistemática.

Agradecimentos

Ao Serviço de Apoio ao Estudante (SAE) pela concessão da bolsa BAS.

¹ Astruc, D. The 2010 Chemistry Nobel Prize to R.F. Heck, E. Negishi, and A. Suzuki. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2010** 399(5), 1811–1814.