

MÉTODO RÁPIDO, SIMPLES E EFICIENTE DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES: TETRAQUIS (TRIFENILFOSFINA)PALÁDIO (0) E TETRAQUIS(TRIFENILFOSFINA)PLATINA (0)

Roberto S. Barbiéri

Departamento de Química, Fac. Eng. de Varginha – FENVA – 37100 – Varginha – MG

Dep. de Química, ICEX, UFMG – 31.270 – Belo Horizonte – MG

Antonio C. Massabni e Carlos R. Bellato

Instituto de Química, UNESP – 14800 – Araraquara – SP

Recebido em 20/03/91

The complexes $[Pd(PPh_3)_4]$ and $[Pt(PPh_3)_4]$ are widely employed in homogeneous catalysis, being used as catalysts in several steps of various organic syntheses. These compounds are, however, air-sensitive, and their preparation requires inert atmosphere techniques, which are not always available in organic chemistry laboratories. This paper discusses the preparation of such compounds in a simple, quick, efficient and economical way, with no need of any special atmosphere. They are obtained from $Na_2[PdCl_4]$ or from $H_2[PtCl_6]$ as well as from $[MCl_2(PPh_3)_2]$ ($M = Pd, Pt$) by reaction with an excess of triphenylphosphine in ethanol and the proper reducing agent.

1. INTRODUÇÃO

O tetraquis(trifenilfosfina)paládio(0), $[Pd(PPh_3)_4]$, principalmente, e o tetraquis(trifenilfosfina)platina(0), $[Pt(PPh_3)_4]$, têm grandes aplicações no campo da catálise homogênea. Eles são empregados em reações de alquilação, adição conjugada, acilação, oligomerização, rearranjo, e preparação de grupos funcionais, entre outras¹⁻⁵.

Existem diversas alternativas para o preparo dos complexos zerovalentes $[Pd(PPh_3)_4]$ e $[Pt(PPh_3)_4]$. O Esquema 1 contém um sumário dos métodos de preparação que são descritos na literatura⁶⁻²². De um modo geral, quando é necessário obter estes compostos, as técnicas mais usuais são aquelas descritas no *Inorganic Syntheses*^{12,20}, que envolvem as equações 1.h e 2.b do Esquema 1, respectivamente.

A preparação do $[Pd(PPh_3)_4]$ ¹², neste caso, é feita sob atmosfera inerte, a partir da reação de dicloreto de paládio com trifenilfosfina, em dimetilsulfóxido, por redução com hidrazina. O sólido obtido é filtrado em funil com placa de porcelana sinterizada, lavado com etanol e com éter etílico, sendo secado pela passagem de corrente de nitrogênio através do funil, de um dia para outro.

Para a obtenção do $[Pt(PPh_3)_4]$ ²⁰, adiciona-se solução, em etanol/água, de trifenilfosfina e hidróxido de potássio à solução aquosa de tetracloroplatinato(II) de potássio. O sólido obtido, que é sensível ao ar, é filtrado, lavado sucessivamente com etanol quente, água gelada e etanol quente, e secado sob vácuo durante duas horas.

Em ambos os casos, as preparações exigem técnicas de síntese sob atmosfera inerte^{23, 24}, que nem sempre são disponíveis nos laboratórios de química orgânica. Assim, neste artigo propõe-se um método rápido, simples, eficiente e econômico de preparação de $[Pd(PPh_3)_4]$ e de $[Pt(PPh_3)_4]$ que dispensa o emprego das referidas técnicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As sínteses de $[Pd(PPh_3)_4]$ e de $[Pt(PPh_3)_4]$, descritas

a seguir, podem ser feitas segundo dois procedimentos. No primeiro deles, prepara-se $[MCl_2(PPh_3)_2]$ ($M = Pd, Pt$), que é isolado e armazenado para ser empregado por ocasião da preparação daqueles compostos. Pelo segundo procedimento, os catalisadores zerovalentes são preparados a partir de $Na_2[PdCl_4]$ ou de $H_2[PtCl_6]$, respectivamente, sem o isolamento dos intermediários.

Da reação de $PdCl_2$ com $NaCl$, em água, na proporção 1:2, obtém-se o $Na_2[PdCl_4]$ ²⁵. Este, por reação com excesso de PPh_3 , na proporção 1:4, em etanol quente, produz o $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, o qual, em presença de excesso de PPh_3 , também na proporção 1:4, tratado com hidrazina hidratada, $N_2H_4 \cdot H_2O$, leva à formação do $[Pd(PPh_3)_4]$.

Reação de $H_2[PtCl_6]$, em solução alcoólica, com excesso de PPh_3 , na proporção 1:4, resulta em $[PtCl_2(PPh_3)_2]$. Da reação deste complexo, com excesso de PPh_3 , na mesma proporção anterior, na presença de borohidreto de sódio, $NaBH_4$, obtém-se o $[Pt(PPh_3)_4]$.

Para a preparação direta dos catalisadores, de acordo com o segundo procedimento proposto, faz-se reagir $Na_2[PdCl_4]$ ou $H_2[PtCl_6]$, em solução alcoólica, com excesso de PPh_3 , na proporção 1:6, na presença de $N_2H_4 \cdot H_2O$ ou de $NaBH_4$, respectivamente.

Havendo necessidade continuada de se usar os catalisadores de paládio ou de platina, recomenda-se que suas preparações sejam feitas no instante em que forem ser usados, conforme o primeiro procedimento. Os intermediários $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ e $[PtCl_2(PPh_3)_2]$, são estáveis ao ar, de fácil obtenção e não requerem cuidados especiais com armazenamento. A preparação de $[Pd(PPh_3)_4]$ ou de $[Pt(PPh_3)_4]$, a partir destes intermediários é rápida, podendo ser feita num intervalo de tempo de 5-10 minutos.

Para as filtrações, sob pressão reduzida, utiliza-se funil com placa de vidro sinterizado de porosidade 4 (quatro). A secagem dos complexos zerovalentes obtidos é feita no próprio funil. Mantendo-se a sucção, deixa-se passar ar através dos sólidos durante 1-2 minutos, após o que eles estarão razoavelmente secos para serem utilizados.

2.1. Síntese do [Pd(PPh₃)₄]

a. Primeiro procedimento

I. Preparação do Na₂[PdCl₄]²⁵, em solução etanólica

Adicionam-se 0,397 g (6,8 mmoles) de NaCl à suspensão de 0,603 g (3,4 mmoles) de PdCl₂ em 5,0 ml de água, em béquer de forma alta de 30 ml. Aquece-se a mistura resultante de forma lenta e cuidadosa, em chapa de aquecimento, sob agitação constante, até quase seca. Resfria-se o sistema, adicionam-se 5,0 ml de água e repete-se a evaporação até seca total do resíduo. Resfria-se, adiciona-se etanol até dissolução do sólido formado, filtra-se a solução e recolhe-se o filtrado em balão volumétrico de 100 ml. Completa-se o volume, homogeneiza-se e estoca-se em frasco de vidro com tampa hermética. Cada ml da solução preparada contém 10,0 mg (3,4 10⁻² mmoles) de Na₂[PdCl₄].

II. Preparação do [PdCl₂(PPh₃)₂]⁷ a partir do Na₂[PdCl₄]

Dissolvem-se 0,357 g (1,36 mmoles) de PPh₃ em 10,0 ml de etanol a 60-65 °C e adicionam-se 10,0 ml da solução de Na₂[PdCl₄] (0,34 mmoles de Pd), mantida sob agitação magnética. Depois de 1-2 minutos forma-se um precipitado amarelo. Mantém-se a agitação por mais 2-3 minutos e filtra-se a suspensão. Lava-se o precipitado sucessivamente com porções de 10,0 ml de etanol e de 10,0 ml de éter etílico e seca-se. Massa de [PdCl₂(PPh₃)₂]_{sólido} = 0,231 g (97% de rendimento).

III. Preparação do [Pd(PPh₃)₄] a partir de [PdCl₂(PPh₃)₂]

A 10 ml de etanol, em béquer de forma alta de 30 ml, aquecidos a 60-65 °C, sob agitação, adicionam-se 0,150 g

Esquema 1. Métodos de preparação de [Pd(PPh₃)₄] e [Pt(PPh₃)₄]

1. Tetraquis(trifenilfosfina)paládio(0), [Pd(PPh₃)₄]

a. [PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] + PPh ₃	$\xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{N}_2\text{H}_4/\text{EtOH}}$	(6)	→ [Pd(PPh ₃) ₄]
b. PdO + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{EtOH}}$	(6)	
c. Pd(NO ₃) ₂ + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_6}$	(6, 7)	
d. [Pd(C ₆ H ₅)(C ₆ H ₉)] + PPh ₃	$\xrightarrow{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$	(8)	
e. [Pd(-C ₃ H ₅) ₂] + PPh ₃	$\xrightarrow{n\text{-C}_5\text{H}_{12}}$	(9)	
f. [Pd(C ₈ H ₁₂ acac){CH ₂ (COMe) ₂ }] [*] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}}$	(10)	
g. [Pd{CO(CH=CHPh) ₂ } ₂] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_6}$	(11)	
h. PdCl ₂ + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{N}_2\text{H}_4}$	(12)	
i. K ₂ [PdCl ₄] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{NaBH}_4/\text{EtOH}/\text{N}_2}$	(13, 14)	
j. <i>trans</i> -[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{N}_2\text{H}_4/\text{EtOH}}$	(15)	
l. [PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{PrO}^-\text{Na}^+/\text{PrOH}}$	(16, 17)	
m. [Pd(Ph){CH(COCMe ₃) ₂ }(PPh ₃)] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{MeOH}}$	(18)	
n. [Pd{CH ₂ (COMe) ₂ } ₂] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{AlEt}_3/n\text{-C}_6\text{H}_{14}}$	(15)	

2. Tetraquis(trifenilfosfina)platínio(0), [Pt(PPh₃)₄]

a. [PtX ₂ (PPh ₃) ₂] ^{**} + PPh ₃	$\xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{N}_2\text{H}_4/\text{EtOH}}$	(19)	→ [Pt(PPh ₃) ₄]
b. K ₂ [PtCl ₄] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}}$	(19, 20)	
c. K ₂ [PtCl ₄] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}}$	(13, 14, 21)	
d. [Pt(C ₈ H ₁₂ acac){CH ₂ (COMe) ₂ }] [*] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{EtOH}}$	(10)	
e. [Pt(C ₂ O ₄)(PPh ₃) ₂] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{h}/\text{EtOH}}$	(22)	
f. [PtCl ₂ (PPh ₃) ₂] + PPh ₃	$\xrightarrow{\text{PrO}^-\text{Na}^+/\text{PrOH}}$	(17)	

* C₈H₁₂acac = 8-(acetilacetona)cicloocta-4-enila

** X = Cl, Br, I

(0,21 mmoles) de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e 0,220 g (0,84 mmoles) de PPh_3 . Depois da dissolução do PPh_3 , adiciona-se cerca de 0,05 ml de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O meio adquire coloração levemente esverdeada, indicativa da formação do complexo zerovalente. Mantém-se a agitação por 2-3 minutos, filtra-se, lava-se com duas porções de 5,0 ml de éter etílico e seca-se pela passagem de ar através do sólido durante 1-2 minutos. Massa de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ sólido = 0,221 g (91% de rendimento).

b. Segundo procedimento

I. Preparação do $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ diretamente do $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$

Transferem-se 10,0 ml de solução de $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (0,34 mmoles de Pd) para béquer de forma alta de 30 ml, aquece-se a 60-65 °C e adicionam-se 0,535 g (2,04 mmoles) de PPh_3 . Desliga-se o aquecimento e adiciona-se cerca de 0,05 ml de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Depois de 2-3 minutos de agitação, filtra-se o sólido levemente esverdeado, lava-se com duas porções de 5,0 ml de éter etílico e deixa-se passar ar através do sólido, durante 1-2 minutos, para sua secagem. Massa de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ sólido = 0,322 g (82% de rendimento).

2.2 Síntese do $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$

a. Primeiro procedimento

I. Preparação de solução etanólica de $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

Dissolve-se 1,00 g (2,44 mmoles) de $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ em cerca de 20 ml de etanol e transfere-se quantitativamente para balão volumétrico de 100 ml. Completa-se o volume, homogeneiza-se e estoca em frasco de vidro com tampa hermética. Cada ml da solução preparada contém 10 mg ($2,44 \cdot 10^{-2}$ mmoles) de $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

II. Preparação do $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ a partir do $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

Dissolvem-se 0,256 g (0,976 mmoles) de PPh_3 em 10,0 ml da solução de $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (0,244 mmoles de Pt) aquecida a 60-65°C. Depois de 1-2 minutos forma-se um precipitado. Desliga-se o aquecimento, mantém-se a agitação por mais 2-3 minutos e filtra-se a suspensão. Lava-se o sólido com 10,0 ml de etanol e depois com 10,0 ml de éter etílico e seca-se. Massa de $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ sólido = 0,187 g (97% de rendimento).

III. Preparação do $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ a partir do $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

Em béquer de forma alta de 30 ml contendo 10,0 ml de etanol aquecido a 60-65°C, sob agitação magnética, adicionam-se 0,166 g (0,21 mmoles) de $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e 0,220 g (0,84 mmoles) de PPh_3 . Depois da dissolução do PPh_3 , desliga-se o aquecimento e acrescentam-se 0,047 g (1,24 mmoles) de NaBH_4 . Mantém-se a agitação por 4-5 minutos e filtra-se. Lava-se o sólido sucessivamente com porções de 5,0 ml de água destilada, álcool etílico e éter etílico e seca-se pela passagem de ar através do sólido. Massa de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ sólido = 0,186 g (90% de rendimento).

b. Segundo procedimento

I. Preparação do $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ diretamente a partir do $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

Colocam-se 10,0 ml de solução de $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (0,244 mmoles de Pt) e 0,383 g de PPh_3 (1,46 mmoles) em béquer de forma alta de 30 ml e aquece-se a 60-65°C. Com a dissolução do PPh_3 , desliga-se o aquecimento e acrescentam-se 0,055 g (1,45 mmoles) de NaBH_4 . Mantém-se a agitação por 4-5 minutos. Filtra-se o sólido, lava-se sucessivamente com porções de 5,0 ml de água destilada, etanol e éter etílico e seca-se, passando-se ar através do sólido. Massa de $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ sólido = 0,280 g (91% de rendimento).

3. CARACTERIZAÇÃO

Os complexos obtidos pelos métodos descritos neste trabalho foram caracterizados por análise termogravimétrica para determinação do conteúdo de metal e por análise elementar de carbono e hidrogênio. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 1.

Do ponto de vista prático pode-se caracterizar os complexos formados pela intensa fotoluminescência que apresentam na região visível, à temperatura ambiente e no estado sólido, quando excitados com radiação ultravioleta (365 nm)²⁶. Assim, o $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ recém-preparado apresenta emissão verde enquanto a do $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ é de cor laranja. Os compostos de partida empregados na preparação destes complexos não são fotoluminescentes nestas mesmas condições.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, ao PADCT (Projeto Umbral) e à COPENE S.A., pelo apoio financeiro.

Tabela 1 – Resultados de análise elementar

COMPLEXOS	% de C	% de H	% de metal
	Exp. (Calc.)	Exp. (Calc.)	Exp. (Calc.)
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$	74,73(74,83)	5,33(5,23)	9,27(9,21)
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$	69,42(69,50)	4,70(4,86)	15,74(15,68)

REFERÊNCIAS

1. Heck, R.F.; "Palladium reagents in organic syntheses", Academic Press Inc. (London) Ltd., (1985) e referências citadas.
2. Hegedus, L.S.; *J. Organometal. Chem.*, (1990), 392, 285 e referências citadas.
3. Hegedus, L.S.; *J. Organometal. Chem.*, (1990), 380, 169 e referências citadas.
4. Chaloner, P.A.; *J. Organometal. Chem.*, (1989), 374, 349 e referências citadas.
5. Barbiéri, R.S.; Massabni, A.C.; Belatto, C.R.; *Seminário Brasileiro de Catalise*, 5, Guarujá, 1989, *Anais*, Rio de Janeiro, IBP, (1989), 420.
6. Malatesta, L.; Angoletta, M.; *J. Chem. Soc.*, (1957), 1186.
7. Hartely, F.R.; *Organometal. Chem. Rev. A.*, (1970), 6, 119.
8. Fischer, E.O.; Werner, H.; *Chem. Ber.* (1962), 95, 703
9. Becconsall, J.K.; Job, B.E.; O'Brien, S.; *J. Chem. Soc. (A)*, (1967), 423.
10. Johnson, B.F.G.; Keating, T.; Lewis, J.; Subramaniam, M.S.; White, D.A.; *J. Chem. Soc. (A)*, (1969), 1793.
11. Takahashi, Y.; Ito, T.; Sakai, S.; Ishii, Y.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970), 1065.
12. Coulson, D.R.; *Inorg. Synth.*, (1972), 13, 121.
13. Holah, D.G.; Hughes, A.N.; Chui, B.C.; Wright, K.; *Can. J. Chem.* (1974), 52, 2990.
14. Rosevear, D.T.; Stone, F.G. A.; *J. Chem. Soc. (A)*, (1968), 164.
15. Greaves, E.O.; Lock, C.J.L.; Maitlis, P.M.; *Can J. Chem.* (1968), 46, 3879.
16. Roffia, P.; Conti, F.; Gregorio, G.; *Chimica e Industria* (1971), 53, 361.
17. Roffia, P.; Conti, F.; Gregorio, G.; *Chimica e Industria* (1972), 54, 317.
18. White, D.A.; Parshall, G.W.; *Inorg. Chem.*, (1970), 9, 2358.
19. Malatesta, L.; Cariello, C.; *J. Chem Soc.*, (1958), 2323.
20. Ugo, R.; Cariatti, F.; La Monica, G.; *Inorg. Synth.*, (1968), 11, 105.
21. Bruce, M.I.; Shaw, G.; Stone, F.G.A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972), 1082.
22. Blake, D.M.; Nyman, C.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), 92, 5359.
23. Shriner, D.F.; Dresdson, M.A.; "The manipulation of air-sensitive compounds", 2nd ed.; John Wiley E Sons (New York) Inc., (1986).
24. Angelici, R.J.; *Synthesis and technique in inorganic chemistry*" 2nd ed.; W.B. Saunders (Philadelphia) Co., (1977).
25. Brauer, G.; *Química Inorgânica Preparativa*" Editorial Reverte (Barcelona) S.A., 1958.
26. Caspar, J.V.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), 107, 6718.