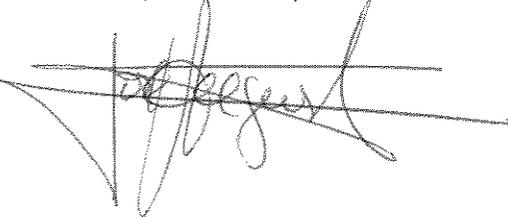


Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

Este exemplar corresponde ao texto final da Dissertação de Mestrado,
defendida por Roseli Oliveira de Pinho e aprovada pela Comissão
Julgadora, composta pelos professores Gino del Ponte (USP-RP) e

Paulo Imamura (UNICAMP).

Campinas, 9/12/94 

Dissertação de Mestrado:

"Crisotila como suporte para ácidos de Lewis na catálise
de reações de Friedel-Crafts."

Roseli Oliveira de Pinho r/053

orientador: José Augusto Rosário Rodrigues †

Campinas 1994

*Agradeço aos meus pais Alberto e Maria Emília
por terem aceitado tudo o que eu decidi fazer.*

*Dedico este trabalho ao Valdir, que sempre esteve ao
meu lado.*

Agradecimentos

- ao professor José Augusto.
- ao CNPq.
- à Nádia e ao Paul pela amizade, apoio e confiança.
- à professora Inés Joekes e aos amigos de laboratório Ercília, Zucchetti, Maria Helena, Viviane, Carol, Giovani, Nunes e José Luis.
- à Sônia pelo auxílio no HPLC, ao Marcello (Axé) pelas medidas no CG/MS.
- à Larisse, à Maria Luisa (Isa) e à Valéria pela companhia neste período em Campinas.
- ao Valdir por tudo.

ÍNDICE

Resumo	i
Abstracts	iii
Introdução	1
1. Alquilação de Friedel-Crafts	2
2. Acilação de Friedel-Crafts	3
3. Catalisador suportado para reações de Friedel-Crafts	5
4. Rearranjo de Fries	8
5. Suportes utilizados	10
5.1 Montmorilonita	10
5.2 Montmorilonita em reações orgânicas	12
5.3. Crisotila	12
5.3.1 Tratamento térmico da crisotila	14
5.3.2 Aplicação da crisotila	14
5.4. Tipos de imobilização	15
5.4.1 Imobilização por evaporação	15
5.4.2 Imobilização por adsorção	15
5.4.3 Imobilização por maceração	16

5.4.4 Imobilização por troca catiônica	16
Objetivos	17
Parte experimental	18
1. Reagentes	18
2. Equipamento utilizado	19
3. Preparação do catalisador suportado	20
3.1 Imobilização por adsorção em solução	20
3.1.1 Determinação do $ZnCl_2$ não adsorvido	20
3.2 Imobilização por evaporação	20
3.3 Imobilização por maceração	21
3.4 Imobilização por troca catiônica	21
4. Determinação de zinco por absorção atômica	21
5. Alquilação de Friedel-Crafts	22
5.1 Purificação por coluna cromatográfica	22
5.2 Reuso do catalisador suportado	22
5.3 Ativação no forno de microondas	22
6. Acilação de Friedel-Crafts	23
6.1 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência(HPLC)	23
7. Rearranjo de Fries	23
7.1 Síntese do éster sorbato de fenila	23

7.2 Rearranjo de Fries do sorbato de fenila	24
8. Alquilação da acetilacetona com cloreto de benzila	24
8.1 Alquilação da acetilacetona com cloreto de cinamila	25
Resultados e Discussão	26
1. Considerações sobre o catalisador	26
2. Alquilação de Friedel-Crafts	26
2.1 Sais de zinco suportados como catalisadores	27
2.2 Efeito da massa de $ZnCl_2$ suportado por maceração	30
2.3 Reutilização do catalisador suportado	31
2.4 Outros produtos de alquilação	32
2.5 Influência da temperatura de ativação na alquilação	35
2.6 Ativação da alquilação de Friedel-Crafts em forno de microondas	36
2.7 Catalisador imobilizado por adsorção	37
2.7.1 Determinação de zinco adsorvido	39
3. Acilação de Friedel-Crafts	40
4. Rearranjo de Fries	46
5. Alquilação de enolato	50
5.1 Análise do produto por espectrometria de massas (CG/MS)	51
5.1.2 Análise por RMN- 1H e por IV	55
5.3 Reação entre acetilacetona e cloreto de cinamila	57

Conclusões	64
Bibliografia	66

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

cat - catalisador

ccd - cromatografia em camada delgada.

CG/EM - espectrometria de massa acoplada a cromatografia gasosa.

cris - crisotila.

cris-Zn - cloreto de zinco suportado em crisotila.

CLAE - cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

IR - intensidade relativa.

IV - espectroscopia na região do infravermelho.

K.10 - montmorilonita K.10.

K.10-Al(III) - montmorilonita submetida a troca catiônica com AlCl₃.

K.10-ZnCl₂ - cloreto de zinco suportado em montmorilonita K.10.

M⁺ - íon molecular.

m/z - razão massa/carga.

OTs - *p*-tolueno sulfonato.

ppb - partes por bilhão.

rend. - rendimento (em %).

RMN-¹³C - ressonância magnética nuclear de carbono-13.

RMN-¹H - ressonância magnética nuclear de próton.

RESUMO**"Crisotila como Suporte para Ácidos de Lewis na Catálise
de Reações de Friedel-Crafts"****Autor: Roseli Oliveira de Pinho****Orientador: José Augusto R. Rodrigues****Instituição: Universidade Estadual de Campinas, CEP 13081-970,
CP 6154.**

A alquilação catalítica do benzeno com cloreto de benzila foi estudada utilizando a crisotila como suporte para o ácido de Lewis. Dois métodos de imobilização foram empregados: a maceração, que consiste na trituração do ácido sobre o suporte, e a adsorção em solução orgânica. Entre os ácidos suportados em crisotila que foram analisados, o FeCl_3 , o CoCl_2 e o ZnCl_2 apresentaram boa atividade catalítica, proporcionando rendimentos na faixa de 60 a 80% de difenilmetano isolado, em 3 horas de reação. O rendimento máximo foi obtido com crisotila- ZnCl_2 na razão de 0,3g do ácido de Lewis por grama da crisotila, imobilizado por maceração. Análise por absorção atômica do meio reacional confirmou que não havia zinco em solução, o que significa que a maceração é um método viável de imobilização. Testes quanto ao efeito da temperatura de calcinação indicaram que entre 150 e 400°C não há perda de atividade do catalisador crisotila- ZnCl_2 . Com a crisotila obtivemos rendimentos comparáveis aos obtidos com a montmorilonita. Na alquilação da acetilacetona com os cloretos de benzila e de cinamila, sob catálise do ZnCl_2 suportado, foram obtidos rendimentos de 40% e 10%, respectivamente. Os rendimentos da acilação do anisol com cloreto de acetila não foram superiores a 36%, tanto na presença da crisotila como da montmorilonita, tendo sido obtidos os

isômeros *para* e *orto*-metoxiacetofenona na proporção de 7:3. Na utilização do ácido de Lewis suportado como catalisador para rearranjo de Fries do éster sorbato de fenila, foi obtido o ácido sórbico, um dos produtos de hidrólise do éster. Conclui-se que a água absorvida não foi completamente retirada durante o tratamento térmico, o que explicaria a hidrólise do éster.

ABSTRACT**"Chrysotile as a support for Lewis acid on catalysis
Friedel-Crafts reactions."****Author: Roseli Oliveira de Pinho****Thesis Supervisor: José Augusto R. Rodrigues****Institution: Universidade Estadual de Campinas, CEP 13081-970,
CP 6154.**

The catalytic alkylation of benzene with benzyl chloride was studied using chrysotile as a support for Lewis acid. Two methods of immobilization were used: grinding the acid and the support together, and adsorption from an organic solution. Within the acids supported on chrysotile studied, FeCl_3 , CoCl_2 and ZnCl_2 have shown good catalytic activity, giving yields with a range of 60 to 80% of isolated diphenylmethane, after 3 hours of reaction. The best yield was obtained with chrysotile- ZnCl_2 in the proportion 0.3g Lewis acid per gram of chrysotile, immobilized by grinding. Atomic absorption analysis of the reactional medium confirms that there was no free zinc in solution, which suggests that the grinding is a reasonable method for immobilization. Studies on the effects of the temperature of calcination have shown that between 150 and 400°C there was no loss of activity of the catalyst chrysotile- ZnCl_2 . With chrysotile we have obtained similar yields to those obtained with montmorillonite. On alkylation of acetylacetone with benzyl or cinnamyl chloride, with supported ZnCl_2 catalysis, we have obtained 40 and 10% yields, respectively. Acylation of anisole with acetyl chloride gave less than 36% yield, in the presence of either chrysotile or montmorillonite, giving *para*- and *ortho*-

methoxyacetophenone in the proportion of 7:3. Using a supported Lewis acid as a catalyst for the Fries rearrangements of phenyl sorbate, sorbic acid, hydrolysis product of the ester was obtained. We conclude that the water of the catalyst was not entirely removed under thermal heating, giving hydrolysis of the initial ester product.

INTRODUÇÃO

As reações executadas na presença de AlCl_3 , ou de reagentes similares, são denominadas reações de Friedel-Crafts, em homenagem à C.Friedel e J.M.Crafts pelo desenvolvimento que proporcionaram a este tipo de reação química.^[1]

Friedel e Crafts mostraram que o AlCl_3 , um dos mais eficientes ácidos de Lewis, e outros haletos metálicos, tais como o FeCl_3 e o ZnCl_2 , são reagentes ativos em reações de alquilação, desalquilação, acilação e em um ilimitado número de reações.

A preparação de compostos alifáticos envolvendo os métodos de Friedel-Crafts não foi muito utilizada até a Segunda Guerra Mundial, quando a isomerização de parafinas e a polimerização de olefinas alcançaram considerável importância. Um maior desenvolvimento foi alcançado com os avanços feitos na produção de hidrocarbonetos alifáticos para serem utilizados como combustíveis.^[1] O responsável pela utilização em larga escala de reações de Friedel-Crafts foi o etilbenzeno, usado como matéria-prima para a fabricação de estireno, de detergentes alquilados e de produtos relacionados.

1. Alquilação de Friedel-Crafts

A alquilação de compostos aromáticos pode ser feita utilizando-se uma variedade de reagentes, tais como haletos de alquila, alcenos, álcoois, aldeídos e cetonas. Os haletos de alquila têm sido um dos mais estudados, devido ao seu custo e disponibilidade.^[1]

A alquilação com haletos terciários e benzílicos geralmente ocorre mais facilmente do que com os haletos secundários e primários, sendo que os haletos seguem a seguinte ordem de atividade na presença de AlCl_3 : fluoreto > cloreto > brometo > iodeto.^[2]

Na alquilação de anéis aromáticos, um átomo de hidrogênio de um núcleo aromático é substituído por um grupo alquila através da interação de um agente alquilante com um catalisador de Friedel-Crafts. O átomo de halogênio é transferido do haleto de alquila para o catalisador e o grupo alquila é, simultaneamente, adicionado ao anel aromático formando-se um complexo σ como intermediário^[1] (Figura 1). Olah e Kuhn^[3] obtiveram evidências da formação deste complexo, que em alguns casos pode ser isolado, devido à formação de uma coloração intensa, ao aumento da condutividade, à homogeneidade da substância e aos dados espectroscópicos. Estes complexos eram estáveis a baixas temperaturas e se decompunham a temperaturas elevadas formando o ácido e o alquilbenzeno. A alquilação pode então ser dividida em duas etapas: a formação do complexo e a eliminação do hidrogênio.

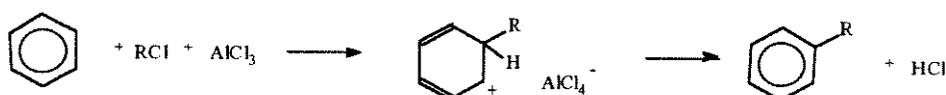


Figura 1: Mecanismo de alquilação de Friedel-Crafts.^[1]

O grau de dificuldade da execução de uma alquilação de Friedel-Crafts varia com a estrutura do anel aromático que está sendo alquilado. A presença de substituintes *orto-para* dirigentes normalmente facilita a alquilação do anel, enquanto que os *meta* dirigentes dificultam a alquilação, devido à desativação do anel.^[1] Sendo a velocidade de alquilação muito baixa em anéis desativados, a degradação e a polimerização do eletrófilo ocorrem preferencialmente à alquilação.

Substituintes no anel também dificultam a reação porque, devido aos pares de elétrons disponíveis, agem como bases de Lewis formando complexos com o ácido de Lewis. Este é o caso dos substituintes amina (NH_2), cujo complexo formado com o ácido de Lewis apresenta uma resistência à alquilação equivalente ao substituinte nitro (NO_2), considerado um dos substituintes que mais desativam o anel aromático nas substituições eletrofilicas.^[1] No caso de fenóis e ésteres fenólicos, esta complexação também causa uma alteração na reatividade, mas não o suficiente para impedir totalmente a alquilação.

A reatividade dos ácidos de Lewis é dependente do substrato aromático, dos reagentes de alquilação e das condições de reação, tendo sido proposta a seguinte ordem geral,^[1] quanto à atividade de haletos metálicos: $\text{AlCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{TiCl}_2 > \text{TeCl}_4 > \text{BiCl}_3 > \text{ZnCl}_2$.

2. Acilação de Friedel-Crafts

A síntese de cetonas por reações de Friedel-Crafts implica na introdução de um grupo acila no núcleo aromático, através de uma substituição eletrofilica na presença de um agente de acilação tais como haletos de acila, anidridos ácidos, ésteres ou ácidos carboxílicos. Sob a ação de um ácido de Lewis ocorre a polarização do agente de acilação, de modo a aumentar a eletrofilicidade da carbonila.^[4] Entre as cetonas de importância

industrial obtidas por este método têm-se a acetofenona, a propiofenona e a benzofenona.

A reatividade dos haletos de acila diminui com o aumento da eletronegatividade do haleto,^[2] sendo que para os de haletos de acetila foi observada a seguinte ordem de reatividade: $\text{CH}_3\text{COI} > \text{CH}_3\text{COBr} > \text{CH}_3\text{COCl} > \text{CH}_3\text{COF}$, baseado em rendimentos relativos obtidos com benzeno, mesitileno e anisol na presença de AlCl_3 .

A acilação de Friedel-Crafts é bem sucedida tanto com hidrocarbonetos aromáticos como com seus derivados. Como regra geral, a presença de grupos eletronegativos inibe a reação, a não ser que um grupo ativante (doador de elétrons) possa balancear o efeito do primeiro.

O mecanismo das acilações de Friedel-Crafts, para as reações com cloretos ácidos,^[5,6] provavelmente envolve a complexação entre o cloreto ácido e o ácido de Lewis (1) ou o íon acílio (2) como espécie eletrofílica (Figura 2), cuja evidência foi detectada através de dados espectroscópicos no infravermelho.^[7,8]

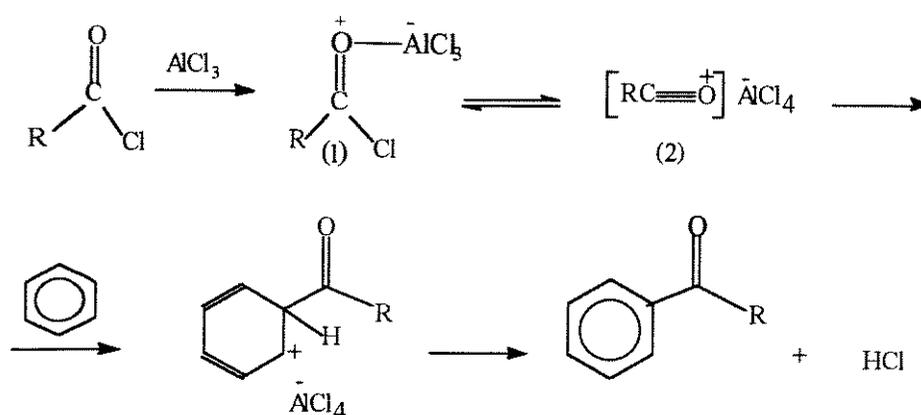


Figura 2: Mecanismo da acilação de Friedel-Crafts.^[5,6]

3. Catalisador Suportado para reações de Friedel-Crafts

A utilização de AlCl_3 em reações de Friedel-Crafts apresenta alguns inconvenientes, pois o AlCl_3 é um material corrosivo que reage violentamente com a água e resulta em reações não seletivas. Normalmente é utilizado em quantidades estequiométricas ou em excesso e, devido à complexidade de sua recuperação,^[9] é destruído ao final das reações e descartado, não podendo ser reutilizado. Devido à contaminação ambiental este descarte é cada vez mais problemático.

Utilizando-se reagentes suportados em material inorgânico na catálise de reações orgânicas, observa-se uma maior seletividade e condições de reação mais brandas, comparado-se com as reações homogêneas^[10] análogas. Observa-se, também, maior facilidade na separação do catalisador do meio reacional, feita por simples filtração. Uma das maiores vantagens obtidas com o uso de material suportado é a possibilidade de sua reutilização. Laszlo *et alli*,^[11] na catálise de reações de Friedel-Crafts, reutilizaram por cinco vezes consecutivas montmorilonita impregnada com ácidos de Lewis sem que houvesse alteração no rendimento da reação.

Dentre os trabalhos iniciais que utilizaram aluminossilicatos como catalisadores ácidos, podemos citar a ação de um aluminossilicato sintético na obtenção de cumeno (Figura 3) a partir da reação entre benzeno e propileno.^[12]

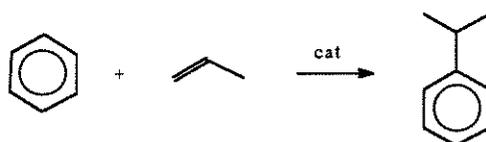


Figura 3: Alquilação de benzeno com propileno, na presença de aluminossilicato, para a obtenção de cumeno.

Também industrialmente, os materiais suportados apresentam aplicabilidade em reações de Friedel-Crafts, já que os resíduos de alumínio estão ausentes ao final da reação, sendo eliminado o problema do descarte

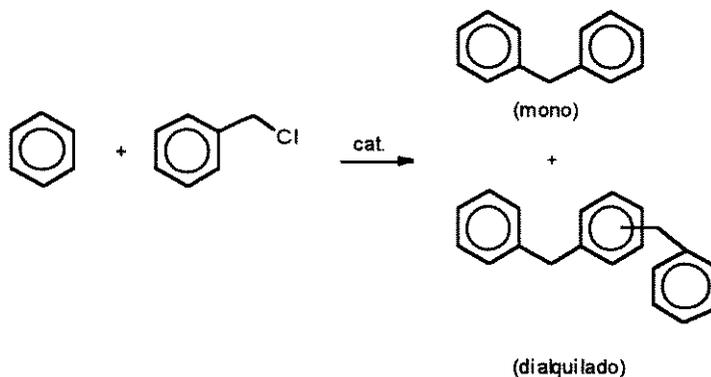


Figura 5: Produto mono e dialquilado resultante da alquilação do benzeno com cloreto de benzila.

Clark *et alii*^[10] observaram que o cloreto de zinco suportado tinha uma atividade catalítica contrastante quando comparado com o mesmo sal não suportado, que é considerado um dos mais fracos ácidos de Lewis para as reações de Friedel-Crafts. Sobre um suporte, a atividade do ZnCl₂ era superior à do AlCl₃, também suportado.

Rhodes^[15] verificou que após um tratamento ácido do suporte obtinha-se um material suportado mais eficiente para as alquilações. Em geral, ocorre um aumento da capacidade de adsorção dos suportes com o tratamento ácido.^[16]

As reações suportadas estão baseadas nas propriedades ácidas de Lewis e Brønsted deste suporte. Baseado no fato de que a velocidade da alquilação do anisol era mais baixa do que a do benzeno na presença de K.10-ZnCl₂ ou de K.10,^[17] foi proposto que o anisol, como uma base de Lewis, complexava com os sítios ácidos de Lewis do catalisador, fazendo com que a catálise da reação fosse efetuada somente pelos sítios ácidos de Brønsted do suporte. Isto significa que os sítios ácidos de Lewis do catalisador seriam, quase que exclusivamente, devido aos íons de zinco que foram suportados.

4. Rearranjo de Fries

Hidroxicetonas aromáticas podem ser obtidas a partir de um rearranjo de Fries, no qual ésteres fenólicos são rearranjados a *orto*- ou *para*-hidroxicetonas sob a ação de um ácido de Lewis, com a vantagem de que menores quantidades do ácido de Lewis são empregadas em comparação à acilação de Friedel-Crafts.

O rearranjo de Fries pode ocorrer *via* processo inter ou intramolecular.^[18] No processo intermolecular ocorre primeiramente uma complexação entre o éster e o ácido de Lewis, sendo possível a formação de uma das duas estruturas, ou mesmo ambas,^[19] apresentadas na Figura 6.

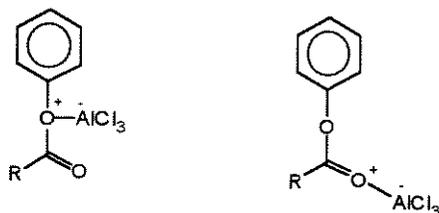
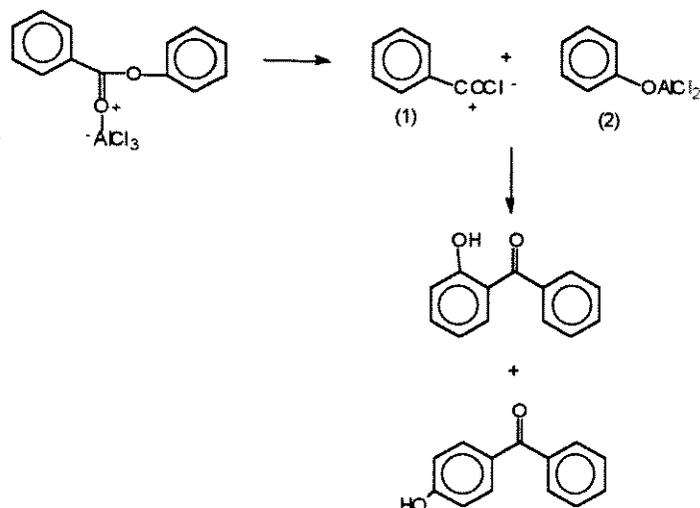
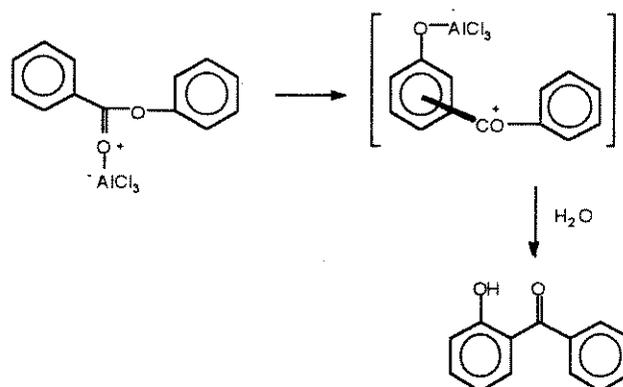


Figura 6: Complexação entre o éster e o ácido de Lewis.^[19]

A seguir, ocorre a formação de um íon acílio (1) e de um derivado fenoxialumínio (2) que se combinam formando uma mistura de *orto*- e *para*-hidroxicetonas, segundo a reação apresentada na Figura 7. O processo intramolecular ocorre *via* um complexo π , resultando principalmente no produto *orto*^[19] (Figura 8).

Figura 7: Processo intermolecularar para o rearranjo de Fries.^[19]Figura 8: Processo intramolecularar para o rearranjo de Fries.^[19]

O processo intermolecularar é favorecido pelo excesso do ácido de Lewis e, nestas condições, também ocorre um aumento da proporção do isômero *para*. Ralston^[20] observou que a temperaturas elevadas ocorria uma predominância do isômero *orto*, enquanto que as temperaturas mais baixas favoreciam o rearranjo ao isômero *para*.

neutralizantes de carga, não estão irremediavelmente fixados e podem ser trocados por outros cátions. A capacidade de troca catiônica (CEC) do argilomineral é equivalente à carga da camada e é dependente do grau de substituição isomórfica. Quando a montmorilonita fica imersa em água, ocorre uma intercalação das moléculas de água e um intumescimento das camadas, e, em tal situação, a troca catiônica pode ocorrer.

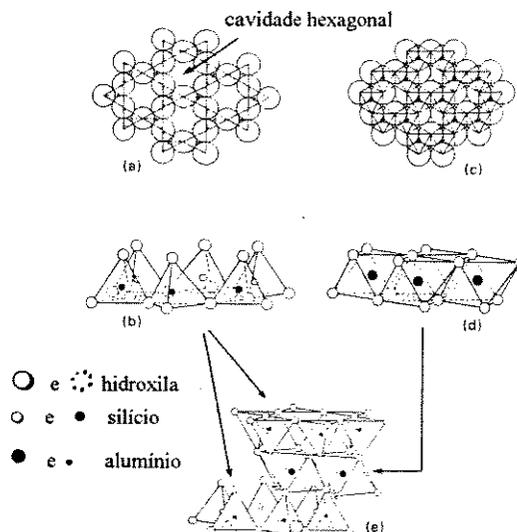


Figura 10: Estrutura esquemática da montmorilonita, (a) e (b) folhas tetraédricas, (c) e (d) folhas octaédricas e (e) camada do tipo 2:1.^[24]

Em seu estado natural a argila contém água adsorvida no retículo cristalino ou na superfície das partículas dos argilominerais na forma de hidroxilas.^[23] Nas montmorilonitas, a água de superfície fica intercalada entre as camadas que definem a sua estrutura, e para a sua eliminação é necessário um tratamento térmico entre 200 e 300°C. Caso a desidratação tenha sido completa, a reidratação praticamente não ocorre. A montmorilonita possui uma área específica de 270 m²g⁻¹ e contém areia, mica, feldspato e pirita como impurezas.^[24]

5.2 Montmorilonitas em reações orgânicas

A montmorilonita, conhecida por apresentar acidez equivalente a alguns superácidos,^[24] possui uma acidez de Hammett abaixo de -8,2 quando tratada a 120°C a baixa pressão. A acidez de Hammett baseia-se no seguinte equilíbrio:



e é dada por :

$$H_0 = -\log (a_{\text{H}^+} f_{\text{B}} / f_{\text{BH}^+})$$

onde a_{H^+} é a atividade do íon H^+ em solução e $f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+}$ é a proporção dos coeficientes de atividade da base B e da base conjugada BH^+ . Sua acidez está relacionada com a eletronegatividade ou entalpia de hidratação dos cátions trocáveis.^[24]

Antes de ser substituída por alumina sintética ou por zeólitas, a montmorilonita foi bastante utilizada como catalisador em craqueamento de hidrocarbonetos para a produção de gasolina.^[24] Atualmente, tem sido utilizada como catalisador ácido em reações orgânicas em processos nos quais eram usados ácidos de Lewis e de Brønsted.^[25] Como exemplo, tem-se a esterificação de ácidos carboxílicos,^[26] a conversão de cetonas^[27] a enaminas, a condensação de anilina com β -ceto-ésteres,^[28] as reações de Diels-Alder,^[29] oxidações de álcoois^[30] entre outras.

5.3 Crisotila

Dentre os argilominerais do subgrupo serpentina, a crisotila apresenta maior importância comercial, correspondendo a 96% do total da produção mundial de asbestos. Trata-se de um silicato de magnésio hidratado, de hábito fibroso e fórmula de cela unitária $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Possui camadas compostas do tipo SiO_4 tetraédrica, conhecida como tridimita, e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ octaédrico, a brucita, que proporciona ao argilomineral um caráter polar. Apesar da textura fibrosa, a estrutura cristalina da crisotila

é a de um filossilicato lamelar.^[23] Devido à diferença entre as dimensões das camadas de brucita e de tridimita, ocorre um desemparelhamento das camadas,^[31] resultando em um encurvamento da camada brucita-tridimita, como pode ser observado na Figura 11. Devido à tensões na rede cristalina, essas camadas compostas se enrolam originando fibrilas unitárias.

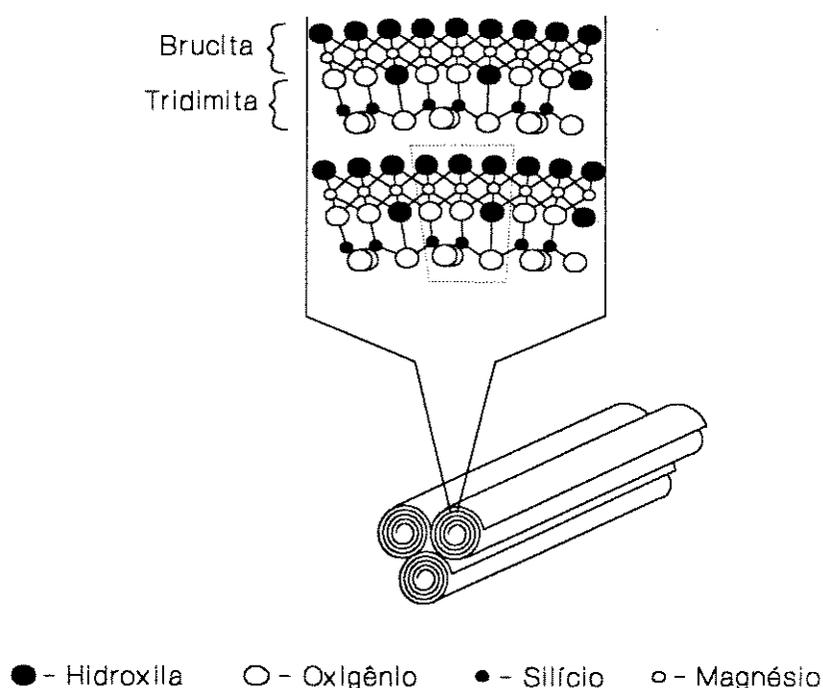


Figura 11: Estrutura esquemática das fibras da crisotila.^[36]

A parte externa é composta de $Mg(OH)_2$, enquanto que a interna é constituída de componente tetraédrico (SiO_4). O interior da fibrila é preenchido com uma matriz não cristalina ou amorfa, que pode ser parcialmente orientada.^[23] A área superficial da crisotila é afetada pelo grau de abertura das fibras. Dependendo do grau de individualização das fibras, a desfibrilização com o auxílio de uma pinça proporciona fibras com área superficial de 4 a $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, podendo alcançar $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ quando as fibras são abertas em um moinho Wiley.^[32]

5.3.1 Tratamento térmico da crisotila

Em ambientes com umidade relativa do ar na faixa de 50 a 90%, a quantidade de água adsorvida pela crisotila fica entre 2 e 3%.^[31] Na interpretação de dados termogravimétricos da crisotila, Khorami *et alli* ^[33] elucidaram algumas fases distintas resultantes do tratamento térmico da crisotila:

- de 30 a 150°C: ocorre apenas desidratação.
- de 250 a 400°C: ocorre a decomposição da camada de brucita

segundo a reação apresentada abaixo:



- de 450 a 550°C: a descarboxilação da magnesita, em crisotilas provenientes de formações de rochas dolomíticas.

- de 500 a 720°C: desidroxilação da crisotila, como mostrado abaixo:



Ao contrário da montmorilonita, a crisotila quando colocada na presença de umidade após ter sido seca, readsorve água instantaneamente.

5.3.2 Aplicação da crisotila

Há um grande número de produtos industriais nos quais o asbesto é utilizado como componente principal ou secundário, e cada aplicação do produto está associada ao comprimento das fibras. As fibras longas são empregadas em produtos têxteis, principalmente aqueles a prova de fogo e as fibras curtas na fabricação de produtos cimento-amianto como calhas, caixas de água e papelões. As fibras também são utilizadas em adesivos, colas e pinturas.^[31]

A existência de uma alta densidade de sítios doadores sobre a superfície, constituídos de hidróxido de magnésio, faz com que a crisotila

apresente alta atividade superficial de adsorção ou catalítica, sendo utilizada em alguns processos catalíticos.

Cozak e Deblois^[34] conseguiram hidrogenar olefinas sob catálise de titanoceno suportado em crisotila. Por si só, a crisotila também apresentou atividade catalítica, como na hidrogenação de indóis a cicloexanos.^[35] Estudou-se, também, a utilização da crisotila como suporte para $TiCl_4$ na catálise para a polimerização do etileno pelo processo Ziegler-Natta,^[36,37] na qual foi obtido um composto termoplástico com maior teor de fibras do que se obtinha normalmente.

5.4 Tipos de imobilização

Para se obter uma ótima eficiência catalítica, devem ser considerados alguns parâmetros na escolha do procedimento da imobilização, como o tipo de suporte a ser usado e a quantidade de material que será imobilizado.^[38] Os métodos de imobilização comumente usados envolvem troca catiônica, adsorção em solução e evaporação.

5.4.1 Imobilização por evaporação

Consiste na dissolução do ácido de Lewis em um solvente orgânico relativamente volátil, seguido da adição do suporte.^[39,40] Após a eliminação do solvente, tem-se o ácido de Lewis imobilizado. Trata-se de um método de preparação relativamente simples e rápido, no qual se tem um total controle da quantidade de ácido de Lewis imobilizado. Neste método não há distinção entre o que está adsorvido química e fisicamente, sendo possível ocorrer as duas interações.^[38]

5.4.2 Imobilização por adsorção

O material suportado é preparado a partir do refluxo de uma solução contendo o ácido de Lewis e o suporte, seguido de filtrações e

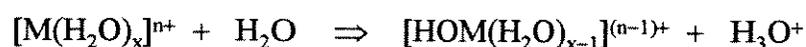
lavagens sucessivas. Neste método não há garantias de que todo o reagente será adsorvido, pois isto requer uma forte interação, do tipo química,^[41] entre o suporte e o reagente.

5.4.3 Imobilização por maceração

O material suportado é preparado na ausência de solvente, por simples mistura e maceração do suporte com o reagente, seguido de um pós-tratamento (por exemplo, calcinação). Os reagentes suportados assim preparados têm sido utilizados em oxidações seletivas^[42] de álcoois insaturados e em hidrólise de ésteres,^[43] com reatividade comparável a outros métodos de imobilização.

5.4.4 Imobilização por troca catiônica

A imobilização por troca catiônica vem sendo aplicada, principalmente, em materiais que possuem uma significativa quantidade de cátions trocáveis interlamelares. Consiste na suspensão do suporte em uma solução aquosa ou etanólica do reagente. A escolha do cátion é um importante fator na preparação do material suportado,^[38] pois a acidez deste material é explicada pela forte polarização da água pelos cátions trocáveis (M):



Isto implica em que quanto maior a densidade de carga do cátion, maior será a acidez do material suportado. Baseado neste método de preparação de materiais suportados, Laszlo^[11] verificou a alteração na ordem de reatividade dos ácidos de Lewis, quando suportados, indicando uma influência da estrutura do suporte sobre a atividade dos reagentes.

OBJETIVOS

A utilização de aluminossilicatos como suporte para ácidos de Lewis tem sido estudada principalmente com a montmorilonita. Condições mais brandas de reação e possibilidade de reuso foram algumas das vantagens obtidas.

O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade da utilização de ácidos de Lewis suportados em crisotila, e a sua eficiência na catálise da alquilação do benzeno com cloreto de benzila na obtenção de difenilmetano. Alguns parâmetros são analisados, como o efeito da temperatura de ativação, o tipo de imobilização, a possibilidade de reuso do catalisador suportado, o ácido de Lewis mais eficiente, comparando-se os resultados com os equivalentes na literatura para a montmorilonita. Baseado na eficiência do ácido de Lewis suportado em crisotila, outras reações serão estudadas como a acilação de Friedel-Crafts e o rearranjo de Fries para a obtenção de cetonas aromáticas.

Com isto esperamos determinar se a crisotila, um silicato de magnésio, possui potencial como suporte para ácidos de Lewis e se proporciona ao sistema reacional algum tipo de seletividade.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes

Para as reações de alquilação e acilação de Friedel-Crafts, havia a necessidade de que os reagentes fossem isentos de água. Assim, foram purificados os seguintes reagentes:

O benzeno: foi seco com cloreto de cálcio por uma noite, e destilado. A seguir foi filtrado através de uma coluna de alumina neutra, ativada a 400°C por 3 horas, redistilado e armazenado sobre fita de sódio metálico;

O cloreto de benzila: foi seco com MgSO₄, filtrado através de coluna de alumina neutra ativada, destilado e armazenado sobre pentóxido de fósforo;^[44]

O anisol: foi lavado sucessivamente com uma solução 2M de NaOH e com água, a seguir foi seco sobre CaCl₂ e destilado sob pressão reduzida;^[44]

O cloreto de acetila: foi refluxado com pentacloreto de fósforo durante 3 horas, e destilado a 50°C. Adicionou-se ao destilado 1/10 de volume de quinolina e redestilou-se a 52°C.^[44] O cloreto de acetila foi armazenado a baixa temperatura e redistilado a cada utilização.

Os seguintes reagentes foram utilizados sem prévia purificação: ZnCl₂ (Nuclear, 97%), FeCl₃ (Merck, 99%), CoCl₂, Zn(AcO)₂ e ZnSO₄ (Vetec), Zn(NO₃)₂ (Aldrich, 98%), NiCl₂ (Ecibra, PA), CrCl₃ (Riedel-De Hain), ácido sórbico (ácido 2,4-hexadienóico, Aldrich, 99%), fenol (Vetec, 99%), Al(NO₃)₃ (Aldrich, 99%), 4-metoxiacetofenona (Aldrich, 99%), 3-metoxiacetofenona (Aldrich, 99%), CH₂Cl₂ (Aldrich, grau HPLC), hexano (Aldrich, grau HPLC), cloreto de cinamila (Aldrich, 95%), acetilacetona, alaranjado de xilenol (Merck), ácido etileno diamino tetracético sal

dissódico-EDTA (Reagen, 99%) e hexametilenotetramina (hexamina, Quimis).

2. Equipamento utilizado

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN-¹H) foram obtidos em espectrômetros Brucker AW 80 de 1,8 tesla (¹H-80 MHz), Brucker AC 300/P e Varian Gemini 300 de 7,05 tesla (¹H-300 MHz) e os espectros de ressonância magnética de carbono-13 (RMN-¹³C) foram obtidos nos espectrômetros Brucker AC 300/P e Varian Gemini 300. Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Perkin Elmer modelo 16PC.

As análises de CLAE foram realizadas em equipamento Varian equipado com detector de UV-VIS Varian 9050 System, Solvent Delivery System Varian 9010 e integrador Varian 4400.

A análise de zinco por absorção atômica foi executada em um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer 5000 com acetileno/ar como gás de arraste.

As análises de CG/EM foram executadas em um equipamento da Hewlett Packard, cromatógrafo a gás modelo HP 5890 série II e espectrômetro de massas modelo HP 5988A, com interface direta.

As reações que foram submetidas à radiação no microondas, foram realizadas em um forno de microondas doméstico Prosdócimo modelo EM3700TB.

3. Preparação do catalisador suportado

A crisotila, proveniente da bacia de Uruaçu-GO, foi lavada sobre uma peneira Tyler de 250 mesh com jato de água corrente para que fossem retiradas impurezas na forma de argilas, hematita e pequenas fibras, obtendo-se fibras de coloração branca. A seguir, com o auxílio de pinças, foi desfibrilizada manualmente. A montmorilonita K.10 (Aldrich) foi utilizada sem prévio tratamento.

3.1 Imobilização por adsorção em solução

Dois gramas do suporte (crisotila ou montmorilonita K.10) foram adicionados a uma solução metanólica (40ml) contendo 0,002mol do ácido de Lewis - FeCl_3 , ZnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , $\text{Zn}(\text{AcO})_2$, ZnSO_4 - e mantido sob refluxo e agitação por 20 horas. Após resfriamento, o suporte foi filtrado, lavado com metanol e seco em rotoevaporador. Antes de sua utilização, o suporte era submetido à calcinação em mufla a 200°C por 2 horas.

3.1.1 Determinação do ZnCl_2 não adsorvido

O metanol da lavagem anterior era evaporado e o resíduo diluído com 25ml de água. Adicionavam-se, então, 3 gotas de alaranjado de xilenol. O pH do meio era mantido entre 5 e 6 com a adição de HCl 6M. A solução adquiria uma coloração amarela. Adicionava-se cerca de 1g de hexamina, proporcionando uma coloração violeta à solução. Titulava-se com uma solução 0,02M de EDTA até que a coloração retornasse ao amarelo.^[45]

3.2 Imobilização por evaporação

Dois gramas do suporte foram adicionados a solução metanólica do ácido de Lewis, nas mesmas condições mencionadas anteriormente, e mantido sob refluxo e agitação por 20 horas. Após resfriamento, o solvente

era eliminado em rotoevaporador, sob baixa rotação e temperatura. Antes de sua utilização, o suporte era calcinado a 200°C por 2 horas.

3.3 Imobilização por maceração

O ácido de Lewis era macerado com 1g de crisotila, com o auxílio de pinças e pistilo em almofariz, seguido de calcinação em mufla. Cada porção do ácido de Lewis/crisotila era preparada na ocasião a ser utilizada, para evitar a hidrólise do ácido de Lewis devido a um longo período de armazenamento.

3.4 Imobilização por troca catiônica

Num béquer de 1000ml, foram adicionados, sob agitação, 100g de K. 10 (montmorilonita) em pequenas porções sobre 800ml de uma solução 0,5M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, mantendo-se a agitação por 2 horas^[24]. Filtrou-se a solução e lavou-se com água deionizada sucessivas vezes. Secou-se em estufa e triturou-se em almofariz. A calcinação foi feita sob vácuo a 150°C por 4 horas.

4. Determinação de Zinco por Absorção Atômica

A vidraria utilizada foi lavada com uma solução de HNO_3 10% e com água deionizada. A partir de uma solução a 100 ppm em zinco, foram feitas diluições, utilizando-se uma solução de HCl 5% para se obter os padrões 1,0 e 0,5 ppm; o padrão (0 ppm) de zinco consistia apenas da solução de HCl 5%.

Para uma massa fixa de 1g de crisotila, variou-se a massa de ZnCl_2 , imobilizada por maceração e calcinada a 280°C por 2 horas, de 0 até 1,5 gramas (0,3, 0,5, 0,8, 1,0g). As condições da reação foram simuladas refluxando-se o crisotila- ZnCl_2 em benzeno por 3 horas. A seguir, a crisotila foi filtrada e a fase orgânica lavada (2x15ml) com solução de HCl 5%, para a

extração do zinco que estivesse em solução. Estas extrações foram submetidas à leitura no espectrofotômetro de absorção atômica. Os valores da leitura ficaram dentro da faixa de erro do aparelho (18 ppb).

5. Alquilação de Friedel-Crafts

Em um balão de 125ml, foram adicionados 1g do catalisador suportado, 30ml (0,337mol) de benzeno anidro e 1,2ml (0,0104mol) de cloreto de benzila. Refluxou-se a 78°C por 3 horas. Após resfriamento, adicionava-se éter etílico, filtrava-se e os solventes eram evaporados. Os rendimentos obtidos são encontrados nas tabelas I a VIII. Dados espectroscópicos: IV - 1599, 1493, 1451 cm^{-1} (ν C=C, aromático), 759-690 (δ C-H, monossustituição); RMN- ^1H - 7,2ppm (10H) e 3,8ppm (2H).

5.1 Purificação por coluna cromatográfica

Após a evaporação do solvente, o produto obtido da alquilação foi purificado através de uma coluna de sílica gel 60 (0,063-0,200mm, da Aldrich), utilizando-se como eluente uma mistura 1:1 de CH_2Cl_2 /hexano. As frações foram reveladas sobre cromatografia em camada delgada (ccd) com uma lâmpada de ultravioleta (254 nm, Model CX-21). A confirmação da síntese do difenilmetano foi obtida por comparação dos espectros no IV e de RMN- ^1H .

5.2 Reuso do catalisador suportado

O catalisador suportado usado na alquilação do benzeno foi filtrado do meio reacional e lavado com éter etílico. Foi deixado a atmosfera ambiente para que o éter evaporasse. A seguir, foi calcinado novamente a 280°C por 2 horas e adicionado à mistura reacional, a reação foi executada sob as mesmas condições descritas anteriormente. Resultados listados na tabela III.

5.3 Ativação no microondas

A uma cápsula de teflon selada (de 50ml) utilizada como frasco reacional, adicionou-se 5ml de CHCl_3 , 1ml de benzeno, 1g do catalisador suportado, ativado a 280°C por 2 horas, e 0,6ml (0,0052mol) de cloreto de benzila. O sistema foi submetido a potência máxima do forno de microondas por 30 minutos e, a cada 2 minutos, o frasco era resfriado e aberto para aliviar a pressão. A seguir filtrava-se o catalisador e lavava-se com éter etílico. Após evaporação, era feita uma purificação em coluna de sílica gel, como descrito anteriormente. Rendimentos mencionados na tabela V.

6. Acilação de Friedel-Crafts

Em um balão de 125ml, foram adicionados 20ml de diclorometano anidro, 1g do catalisador suportado, 0,5ml (0,0046 mol) de anisol e 1,0 ml (0,014 mol) de cloreto de acetila. Mantinha-se a reação por 4 horas a 50°C e acompanhava-se a evolução de reação por ccd. Filtrava-se a mistura de coloração vinho e lavava-se o suporte com éter etílico. Carvão ativo era adicionado ao filtrado para clareamento. O produto era purificado por cromatografia em coluna de sílica gel 60, usando CH_2Cl_2 e hexano (1:1) como eluente. Rendimentos são encontrados na tabela IX. Dados dos espectros: IV - 1675cm^{-1} (ν C=O), 1601, 1576, 1509 (ν C=C, aromático), 1380 (δ C-H), 1258 (δ =C-O-C), 834 (δ C-H, para-substituição); RMN- ^1H - 7,8ppm (2H), 6,9 (2H), 3,8 (3H, OCH_3), 2,3 (3H, COCH_3).

6.1 Análise por CLAE

A quantificação do isômero *para*-metoxiacetofenona foi feita em CLAE a partir de amostras padrões dos isômeros *para* e *meta*. Foi usada uma coluna de ciano (CN) ($5\mu\text{m}$ -4,6mm \times 25cm) Analytichem International e uma mistura (9:1) de diclorometano e hexano como fase móvel, a um fluxo de 1,0ml/min..

7. Rearranjo de Fries

7.1 Síntese do Sorbato de Fenila

Em um balão de 125ml foram adicionados 1g (0,0089 mol) do ácido sórbico, 2 mol% de ácido sulfúrico, 0,8ml (0,009 mol) de fenol e tolueno como solvente.^[46] Acoplou-se ao balão um Dean-Stark de 10ml e um condensador de refluxo. A reação foi refluxada por 15 horas. Após resfriamento, transferiu-se a mistura para um funil de separação, lavou-se com uma solução a 10% em NaOH e a seguir com água, até que a fase aquosa apresentasse pH neutro. Secou-se a fase orgânica sobre Na₂SO₄. Após evaporação do tolueno, purificou-se o produto por cromatografia em coluna de sílica gel, com diclorometano/hexano (1:1) como eluente. Foi obtido um óleo viscoso de coloração amarelada que foi destilado a 146°C e 2 mbar.^[47] Dados dos espectros: IV 1766cm⁻¹ (ν C=O), 1643 (ν C=C), 1591, 1493, 1445 (ν C=C), 1236-1122 (δ OC-O); RMN-¹H - 7,2ppm (5H, 1H), 6,0 (3H), 2,9 (3H, CH₃).

7.2 Rearranjo de Fries do Sorbato de Fenila

Um grama do catalisador K.10-Al(III) foi ativado a 280°C por 7 horas sob baixa pressão. O sorbato de fenila (0,386g, 0,002 mol) foi mantido a 150°C sob vácuo durante 3 horas, para secagem. Misturou-se o K.10 ao éster,^[47] em um balão de 50ml acoplado a um condensador de refluxo. Sob atmosfera de N₂, aqueceu-se a mistura a 150°C por 2 horas. Verificava-se o aparecimento de cristais brancos sublimados na parede do condensador. O produto foi extraído com éter etílico, e após a evaporação deste, foi obtida uma mistura de cristais com um óleo marrom. O produto foi purificado num sublimador a baixa pressão, obtendo-se cristais brancos, cujo ponto de fusão (126°C) correspondia ao ácido sórbico (132 °C^[48]). O rendimento da reação foi de 50%. O rearranjo de Fries, portanto, não foi efetuado. Dados dos espectros: IV - 3430cm⁻¹ (ν O-H), 1699 (ν C=O), 1637 (ν C=C), 920 (δ O-H); RMN-¹H - 16,3ppm (1H), 7,3 (5H, 1H), 6,2 (2H), 5,8 (1H), 1,8 (3H, CH₃)

8. Alquilação da acetilacetona com cloreto de benzila

O catalisador K.10-ZnCl₂, obtido por evaporação, foi utilizado sem prévio tratamento térmico.

Em um balão de 50ml foram adicionados, na seqüência, 15ml de CCl₄, 1g do catalisador, 0,5ml (0,0049 mol) de 2,4-pentanodiona (ou acetilacetona) e 0,4ml (0,0035 mol) de cloreto de benzila. A solução foi mantida sobre refluxo durante 4 dias. Separou-se o catalisador por filtração e lavou-se com éter etílico. Após a evaporação dos solventes, foi obtido um produto líquido de coloração amarela que foi purificado através de placa preparativa, utilizando uma mistura (1:4) de CHCl₃ e de hexano. O rendimento da reação foi de 40% e o produto foi analisado por IV, por CG/EM e por RMN-¹H. Dados dos espectros: IV 3550cm⁻¹(ν O-H, forma enólica), 1720 (ν C=O), 1600 (ν C=C, forma enólica), 1599, 1492 (ν C=C, aromático), 1380 (δ C-H); RMN-¹H - 16,8ppm (1H, forma enólica), 7,2 (5H aromáticos), 4,0 (1H), 3,7 (2H, forma enólica), 3,2 (2H), 2,1 (3H).

8.1 Alquilação da acetilacetona com cloreto de cinamila

1g do catalisador crisotila-ZnCl₂, obtido por evaporação, foi ativado a 280°C por 4 horas e, então, adicionado a um balão de 50ml que continha 20ml de CH₂Cl₂ anidro, 0,4ml (0,0039mol) de acetilacetona e 0,3ml (0,0028mol) de cloreto de cinamila. A reação foi mantida à temperatura ambiente por 4 dias. O catalisador foi separado por filtração e lavado com éter etílico. O produto obtido, de coloração amarela, foi purificado em placa preparativa, tendo como eluente uma mistura 1:4 de CHCl₃ e de hexano. O rendimento foi de 10% e o produto foi analisado por IV, por RMN-¹H e por ¹³C, incluindo as técnicas COSY 45 e DEPT, e por CG/MS. Dados espectroscópicos: IV - 1722-1699cm⁻¹ (ν C=O, ν C=C), 1599-1492 (ν C=C, aromático), 1356 (δ C-H, CH₃), 754 (δ C-H, monossubstituído); RMN-¹H - 7,3ppm (5H), 5,9 (1H, vinílico), 5,1 (2H, vinílicos germinais), 4,2 (2H, metínicos), 2,3 (3H), 1,9 (3H).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Considerações sobre o catalisador

O catalisador suportado age como um ácido de Lewis nas reações de Friedel-Crafts,^[49] a sua tendência em completar sua camada de valência o torna uma importante força no direcionamento da reação. Nas reações em que haletos de alquila ou de acila estão sendo usados como agentes de alquilação e de acilação, respectivamente, o átomo de halogênio é transferido ao ácido de Lewis, gerando um carbocátion que é simultaneamente adicionado ao anel aromático em um processo de substituição eletrofílica aromática.

Reações sobre superfícies sólidas proporcionam uma aceleração na velocidade de reação, principalmente devido à disponibilidade dos reagentes que ficam difusos ou aderidos nas cavidades do suporte, o que proporciona uma maior probabilidade de encontro reativo.^[50,51] Na presença de um catalisador suportado a emissão de ácido é limitada à quantidade proveniente do processo reacional (Figura 1), eliminando-se o grande volume de ácido emitido devido à hidrólise do ácido de Lewis.^[13]

2. Alquilação de Friedel-Crafts

Era de nosso interesse analisar a eficiência do catalisador suportado em crisotila em reações de Friedel-Crafts. Os parâmetros estudados foram baseados no rendimento da alquilação do benzeno com cloreto de benzila para a obtenção de difenilmetano, reação que já havia apresentado resultados satisfatórios na presença de montmorilonita, que tem sido o suporte em estudo em muitos dos trabalhos relacionados com catalisadores suportados.^[10,11] Alguns dos estudos realizados, como o efeito da temperatura de calcinação e do tipo de sal de zinco sobre a atividade do

catalisador, foram feitos para se ter um parâmetro de comparação com a montmorilonita. Os rendimentos descritos são referentes ao produto difenilmetano (anel monoalquilado, na Figura 12) isolado ao final de cada a reação.

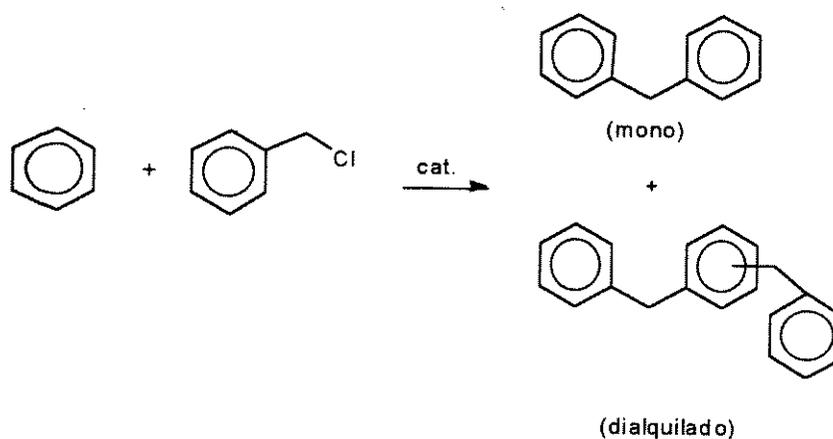


Figura 12: Alquilação de benzeno com cloreto de benzila para a obtenção de difenilmetano.

2.1 Sais de zinco suportados como catalisadores

Foi proposto^[10] que a atividade dos catalisadores suportados para as reações de Friedel-Crafts seria dependente do ácido de Lewis imobilizado, do ânion e da temperatura de ativação. Analisamos vários sais de zinco suportados em crisotila na catálise de alquilação do benzeno, para averiguar qual seria o efeito do ânion no rendimento total da reação (tabela I).

Tabela I: Rendimento (rend. em %) de difenilmetano em função dos sais de zinco suportados em crisotila (1g do catalisador suportado por adsorção, 10mmol de cloreto de benzila, 30ml de benzeno, 3 horas de refluxo).

	sais de zinco			
	Zn(OAc) ₂	ZnSO ₄	Zn(NO ₃) ₃	ZnCl ₂
rend.(%)	76,7	72,1	67,8	70,5
	67,8	67,4	76,6	72,4
	65,5	63,0	60,3	74,4
média (%)	70,0	67,5	68,2	72,4
desvio	5,9	4,6	8,1	1,9

Clark *et al*^[10] haviam proposto, como ordem de atividade dos sais de zinco, a seguinte seqüência de ânions: Cl⁻>Br⁻>NO₃⁻>SO₄²⁻> AcO⁻ para 15 minutos de reação. Como pode ser observado na tabela I, para um tempo de reação de 3 horas, não observamos diferença na atividade destes sais de zinco suportados em crisotila, ou seja, em relação à alquilação do benzeno, estes sais possuem atividades catalíticas equivalentes. Utilizando-se a crisotila como suporte, qualquer um destes sais pode ser usado sem que o rendimento da reação seja comprometido.

O produto final foi analisado por IV e por RMN-¹H, figuras 13 e 14, e atribuídos ao difenilmetano por comparação com espectros encontrados na literatura.^[52,53] No espectro de RMN-¹H (Figura 14) são observados dois conjuntos de prótons (na proporção de 5:1): os prótons aromáticos (10 H) a 7,1 ppm e os metilênicos (2 H) a 3,9 ppm.

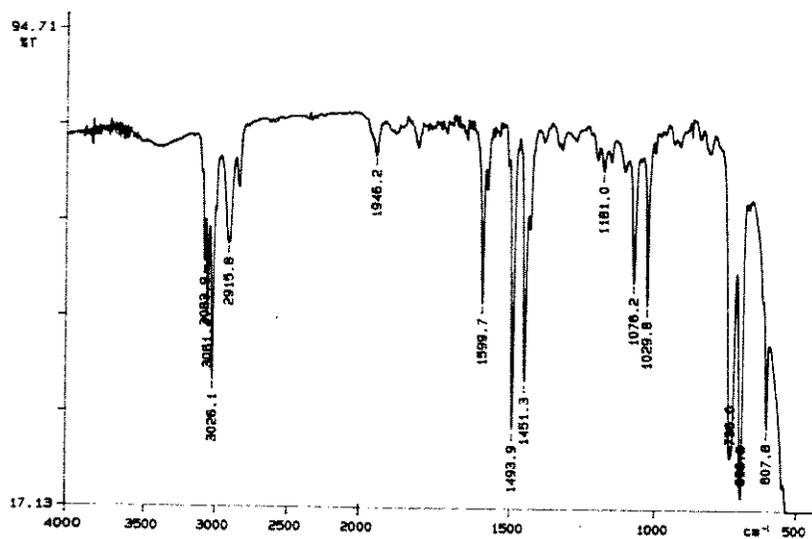


Figura 13: Espectro do difenilmetano no IV.

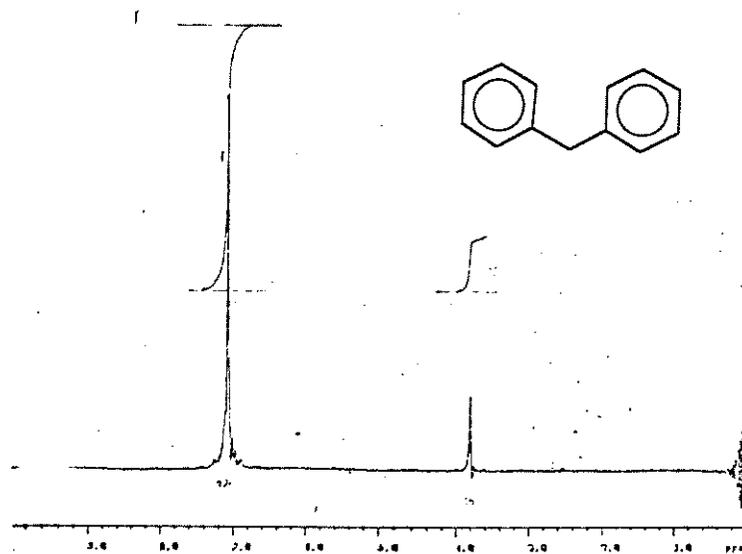


Figura 14: Espectro de RMN-¹H (80MHz) do difenilmetano.

2.2 Efeito da massa de $ZnCl_2$ suportado por maceração

Era importante que a quantidade de ácido de Lewis suportado na reação não estivesse em proporção estequiométrica, como normalmente ocorre em reações de Friedel-Crafts não suportadas, o que tornaria a reação não catalítica. Trabalhando com uma massa fixa de crisotila, analisamos o efeito da variação da massa de $ZnCl_2$, suportado por maceração, no rendimento de difenilmetano. A tabela II mostra que, com o aumento da razão do ácido de Lewis/crisotila, não se obtém um aumento no rendimento de difenilmetano.

Tabela II: Efeito da variação da massa de $ZnCl_2$ suportado sobre o rendimento de difenilmetano (1g de crisotila, imobilização por maceração e por 2h a $280^\circ C$, 10mmol de cloreto de benzila, 10ml de benzeno, 3 horas de refluxo).

	massa de $ZnCl_2$ (g)					
	0,0	0,3	0,5	0,8	1,0	1,5
rend.(%)	0	74,0	64,6	55,9	60,3	56,3
	0	74,2	67,6	66,2	68,2	58,2
	0	71,7	58,4	60,9	60,3	53,8
média	0	73,3	63,5	61,0	62,9	56,1
desvio	0	1,4	4,7	5,2	4,5	2,2

Este comportamento do catalisador está relacionado a um sobrecarregamento do suporte, o que faz com que uma parte do ácido de Lewis não esteja disponível e não participe da reação.^[16,38] Geralmente, uma ótima atividade catalítica é obtida na razão de 0,5 a 2 mmol/g de reagente suportado.^[38] A crisotila pura, que é considerada uma base de Lewis, não apresenta atividade para a alquilação, mas, quando utilizada como suporte,

apresentou uma atividade máxima na razão 0,3g do ácido por grama de crisotila, ou seja, 2 mmol/g.

Simulações das condições da reação foram feitas e analisadas por absorção atômica, de modo a controlar a quantidade de cloreto de zinco que pudesse estar em solução. As leituras ficaram dentro da faixa de erro do espectrômetro, 18 ppb, o que significa que o cloreto de zinco estava totalmente suportado na crisotila.

A maceração é um método fácil de preparação do catalisador suportado, pois envolve simplesmente a mistura do suporte e do reagente na ausência de solvente. Apesar do $ZnCl_2$ ser higroscópico, ele pode ser manipulado sob atmosfera ambiente por um período de tempo suficiente para que a maceração seja executada. Para a comparação dos sais de zinco estudados, apresentados na tabela I, optamos pelo método da adsorção para mantermos iguais as condições de imobilização, pois pelo método da maceração alguns dos sais se hidratavam rapidamente dificultando a imobilização.

2.3 Reutilização do catalisador suportado

Além da facilidade de sua separação do meio reacional, a possibilidade de reutilização proporciona ao catalisador suportado uma vantagem em relação ao ácido de Lewis livre, que é destruído ao final das reações.

As amostras com proporções 0,3, 0,8 e 1,5 de crisotila- $ZnCl_2$ foram ativadas novamente a $280^\circ C$ por 2 horas e reusadas para a alquilação do benzeno. A reutilização da crisotila- $ZnCl_2$ (cris-Zn) foi bem sucedida apenas no seu primeiro reuso, sendo os resultados apresentados na tabela III. No segundo reuso o catalisador já não apresentava atividade catalítica, resultando nos reagentes inalterados, em um claro comportamento de catalisador desativado. Supõe-se que durante as lavagens da crisotila- $ZnCl_2$

ocorra uma migração do ZnCl_2 da crisotila para o éter, de modo que no segundo reuso a quantidade de ZnCl_2 imobilizada não fosse suficiente para catalisar a reação. Comparando-se as tabelas II e III, observa-se que não houve alteração na atividade catalítica com o reuso do catalisador suportado, assim o catalisador cris-Zn pode ser usado por duas vezes seguidas sem que haja perda de atividade.

Tabela III: Rendimento de difenilmetano obtido sob catálise de crisotila- ZnCl_2 reutilizado (cris-Zn).

cris-Zn	rend.(%)			média	desvio
0,3	67,6	56,1	76,7	67,8	11,8
0,8	66,0	59,0	62,1	62,4	3,5
1,5	63,8	57,7	63,3	61,6	3,4

O fato de se poder reutilizar um catalisador ácido de Lewis é de extrema importância, pois isto significa que a quantidade de efluente descartada será diminuída, o que contribui com a preservação ambiental, e também proporciona uma diminuição do custo reacional

2.4 Outros produtos de alquilação

Na alquilação do benzeno, normalmente podem ser obtidos produtos di e polialquilados, uma vez que o benzeno alquilado está mais ativado à alquilação do que o próprio benzeno e, também, porque o produto monoalquilado seria mais solúvel na camada catalítica^[54] onde a reação ocorre. A polialquilação pode ser evitada com o uso de altas temperaturas, com alta velocidade de agitação e com solventes apropriados, de modo que o produto monoalquilado não seja solúvel.

Utilizando o benzeno como solvente da reação e como substrato aromático, além do difenilmetano, obtivemos um óleo viscoso como produto da reação. Análise por GC/MS revelou um íon molecular (M^+) com razão massa/carga 258 e que foi atribuído ao produto de dialquilação do benzeno, cuja quantificação não foi possível devido a dificuldade em o isolar e o purificar. O cromatograma de íons e o espectro de massas são apresentados na figura 15. O Esquema 1 apresenta uma sugestão para o mecanismo de fragmentação do benzeno dialquilado.

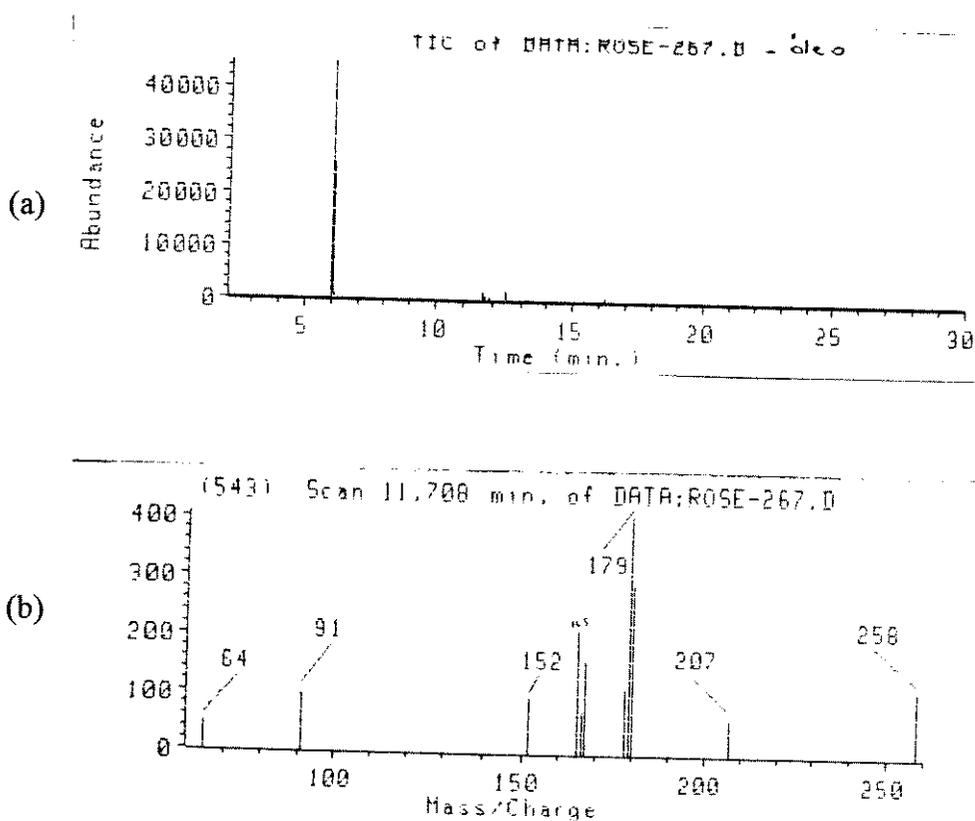
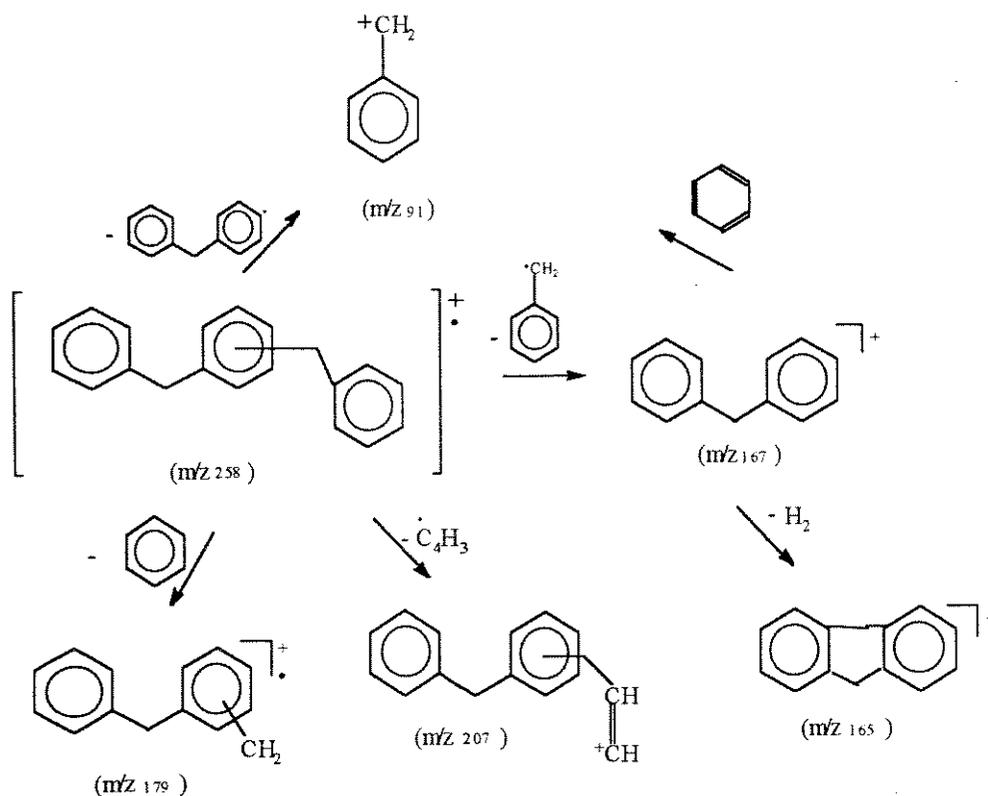


Figura 15: Cromatograma de íons (a) e espectro de massas (b) do benzeno dialquilado.



Esquema 1: Mecanismo de fragmentação proposto para o benzeno dialquilado.

O problema da polialquilação, como Laszlo^[11] já havia observado, não é eliminado com o uso de catalisadores suportados, podendo-se esperar que, dependendo do ácido de Lewis suportado, ocorra uma diminuição da polialquilação.

Mesmo com a formação de produto dialquilado é possível obter bons rendimentos do produto monoalquilado porque, apesar do efeito ativante do substituinte sobre o anel, o composto alquilado reagiria apenas de 1,5 a 3 vezes mais rápido do que o próprio benzeno.^[55]

2.5 Influência da temperatura de ativação na alquilação

As reações que ocorrem sobre um suporte estão baseadas nas propriedades ácidas deste suporte, sendo que com a desidratação, mesmo que parcial, obtém-se um aumento desta acidez, pois os sítios ativos ficam livres de substâncias adsorvidas, como água e CO₂.^[50]

A análise termogravimétrica^[32] da crisotila indicava que a sua exposição a temperaturas na faixa de 250-400°C provocava destruição da camada de brucita, devido à desidroxilação. A tabela IV apresenta valores de rendimento obtidos com o catalisador cris-Zn calcinado a temperaturas entre 150-400°C, antes de ser utilizado nas reações de Friedel-Crafts, proporcionando rendimentos entre 60 e 75% de difenilmetano. Mesmo na faixa de temperatura na qual ocorreria a desidroxilação, não se observa alteração na atividade do crisotila-ZnCl₂.

Tabela IV: Efeito da temperatura de ativação (T°C) do cris-Zn sobre o rendimento de difenilmetano (0,8g de ZnCl₂ e 1g de crisotila macerados, 10mmol de cloreto de benzila, 30ml de benzeno e 3 horas de refluxo).

	T(°C)			
	150	280	325	400
rend.(%)	72,4	55,9	68,1	71,3
	73,2	66,2	66,3	69,1
	79,8	60,9	56,9	78,6
média (%)	75,2	61,0	63,4	73,0
desvio	4,0	5,2	5,8	4,9

Clark^[56] havia observado uma máxima atividade para o catalisador suportado quando calcinado a 275°C e um declínio a temperaturas mais altas. No caso do catalisador cris-Zn, que foi preparado a partir da maceração da crisotila e do ZnCl₂, esperava-se que a temperaturas acima de 280°C ocorresse alteração da atividade, pelo fato de que o cloreto de zinco funde a 293°C.^[48] O rendimento máximo foi obtido a 150 e 400°C, ocorrendo um declínio a 280 e 325°C. Devido a este tipo de comportamento não foi possível analisar se o tratamento térmico estaria ou não provocando perda de atividade do catalisador.

2.6 Ativação da alquilação de Friedel-Crafts em forno de microondas

O forno de microondas tem sido utilizado em reações químicas por proporcionar aceleração da velocidade de reação.^[57] Atribui-se este fato às altas temperaturas e pressões encontradas no interior do frasco reacional selado.^[58]

Com 30 minutos de exposição à radiação do forno de microondas foram obtidos razoáveis rendimentos de difenilmetano, como mostra a tabela V, sendo que sob refluxo, nas mesmas condições, não se obteve produto.

Tabela V: Rendimento de difenilmetano (em %) em função de da exposição à radiação no forno de microondas por 30 minutos (0,5g de crisotila-ZnCl₂, 5ml de CHCl₃, 1ml de benzeno e 5,2 mmol de cloreto de benzila).

cat.	rend.(%)			média (%)	desvio
A	36,9	48,2	34,9	39,8	7,2
B	57,5	53,9	50,5	53,9	3,5

A - crisotila-ZnCl₂ por adsorção; B - crisotila-ZnCl₂ por evaporação.

O aquecimento da reação é alcançado devido à utilização de um solvente polar, que ao interagir com a radiação do forno microondas tem a sua energia interna aumentada.^[59] O clorofórmio foi utilizado como solvente porque apresenta uma rápida resposta à ativação no microondas, enquanto que o benzeno, por ser apolar, não interage com a radiação ou interage muito lentamente e acaba não proporcionando aquecimento à reação.

Como esperado, o catalisador preparado por evaporação proporcionou à reação um rendimento maior do que o preparado por adsorção, isto porque na evaporação tem-se 1mmol de ácido de Lewis por grama do suporte, que está dentro da faixa de ótima atividade 0,5-2mmol/g proposta para catalisadores suportados, enquanto que na adsorção a quantidade de ácido adsorvida é bem menor pois envolve uma interação química com o suporte, no caso do $ZnCl_2$ tem-se 0,16mmol por grama de crisotila.

A utilização do catalisador suportado associado à ativação em forno de microondas, ainda não explorado em reações de Friedel-Crafts, pode ser um sistema que propicie aceleração da velocidade da reação.

2.7 Catalisador imobilizado por adsorção

O método de imobilização por adsorção, além da troca catiônica, tem sido o mais utilizado para a montmorilonita (K.10). Apesar da crisotila ter uma área superficial ($30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)^[31] significativamente inferior à da montmorilonita ($270 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)^[25] o método de adsorção usando tanto a crisotila como o K.10 como suporte resultou em catalisadores suportados com propriedades ácidas equivalentes, pois os rendimentos de difenilmetano, apresentados nas tabelas VI e VII, obtidos não são discrepantes entre si. Através da tabela VI, podemos verificar que os ácidos de Lewis $CoCl_2$, $ZnCl_2$ e $FeCl_3$ suportados em crisotila foram os mais eficientes e obedeceram

à seguinte ordem de atividade $\text{FeCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{CrCl}_3 > \text{NiCl}_2$, que havia sido proposta para o K.10 como suporte.^[11]

Tabela VI: Rendimento de difenilmetano em função do ácido de Lewis suportado em crisotila (1g do catalisador, ativação a 150°C, 5,2mmol de cloreto de benzila, 30ml de benzeno, 3 horas de refluxo).

	ácido de Lewis				
	CoCl_2	ZnCl_2	FeCl_3	NiCl_2	CrCl_3
rend.(%)	61,8	70,5	78,9	46,7	59,1
	70,2	72,4	79,5	57,3	53,1
	64,6	74,4	75,8	43,2	42,1
média(%)	72,5	72,5	78,0	49,0	51,7
desvio	4,3	1,9	2,0	7,3	8,6

Tabela VII: Rendimento de difenilmetano em função do ácido de Lewis suportado em K.10 (nas mesmas condições anteriores).

	ácido de Lewis				
	CoCl_2	ZnCl_2	FeCl_3	NiCl_2	CrCl_3
rend.(%)	74,0	73,2	64,6	47,4	47,0
	72,6	63,4	63,0	42,3	59,1
	73,3	70,0	–	–	–
média(%)	73,3	68,9	63,8	44,8	53,0
desvio	0,7	5,0	1,1	3,6	8,5

O tipo de interação entre o ácido de Lewis e a crisotila deve envolver um complexo equivalente ao que foi proposto para os sistemas

montmorilonita- AlCl_3 ,^[41] e crisotila- TiCl_3 ,^[60] no qual ocorre uma reação com as hidroxilas da superfície (Figura 16).

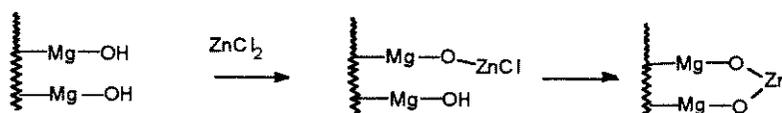


Figura 16: Interação entre o ácido de Lewis e a crisotila.

2.7.1 Determinação de zinco adsorvido

Na imobilização por adsorção, o suporte era lavado com metanol, ao final do processo, para que as moléculas de ZnCl_2 não adsorvidas quimicamente fossem eliminadas. Para termos um controle da quantidade de zinco adsorvida na crisotila, titulamos com EDTA a solução filtrada e então determinamos a concentração de ZnCl_2 por grama de crisotila. Os resultados são apresentados na tabela VIII.

Tabela VIII: Controle da concentração de ZnCl_2 ($[\text{ZnCl}_2]$ em mmol/g) adsorvida em crisotila e seu efeito sobre o rendimento de difenilmetano.

	triplicata			média	desvio
$[\text{ZnCl}_2]$	0,209	0,150	0,118	0,159	0,004
Rend.(%)	74,5	69,5	70,4	71,5	2,7

Em média, tínhamos 0,159mmol de ZnCl_2 adsorvidos na crisotila. Este material suportado foi utilizado na alquilação de benzeno, na qual foi obtido rendimento médio de 71,5% de difenilmetano. Apesar da baixa proporção ácido de Lewis/cloreto de benzila, 0,159mmol/10,4mmol, o catalisador suportado era ativo para a alquilação, o que demonstra que a

principal vantagem do catalisador suportado é proporcionar uma atividade catalítica equivalente à obtida com o AlCl_3 , com uma quantidade de ácido de Lewis bastante reduzida.

Em alguns casos o próprio suporte pode atuar como catalisador da reação,^[56] mas não se pode esperar que a crisotila esteja auxiliando na catálise da reação. A crisotila, assim como as bases de Lewis, não catalisa reações de Friedel-Crafts, ela atua somente como o suporte do ácido de Lewis

3. Acilação de Friedel-Crafts

O estudo da crisotila como catalisador para a acilação de Friedel-Crafts foi centralizado na reação do anisol com o cloreto de acetila, que é apresentada na figura 17. Devido ao baixo ponto de ebulição do cloreto de acetila (52°C),^[44] a reação foi mantida a 50°C ou sob refluxo de CH_2Cl_2 quando este foi utilizado como solvente.

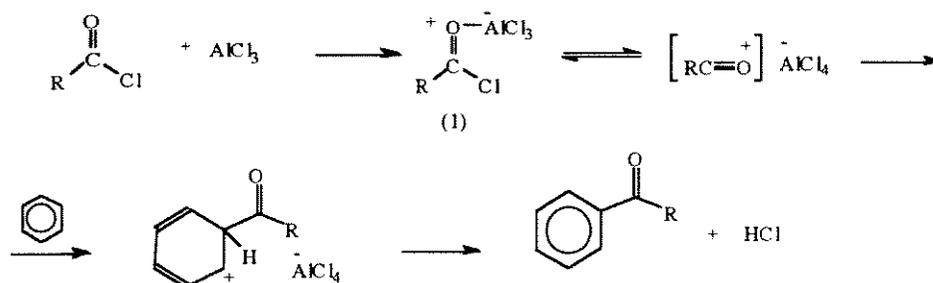


Figura 17: Acilação do anisol com cloreto de acetila.

A atividade catalítica do crisotila- ZnCl_2 para a acilação foi contrastante com a alquilação, pode-se observar na tabela IX que o rendimento máximo da acilação foi de 36%. Mesmo com o K.10 como suporte para o ZnCl_2 , que para acilações com cloreto de benzoíla^[14] proporcionava bons resultados, não obtivemos rendimentos superiores aos

obtidos com a crisotila. Assim como na alquilação, o catalisador suportado por evaporação proporcionou melhores rendimentos do que por adsorção, sendo que a crisotila-FeCl₃ foi mais eficiente para a acilação do que a crisotila-ZnCl₂, o que está de acordo com a ordem de atividade proposta para catalisadores suportados.

Tabela IX: Rendimento de metoxiacetofenona e razão *para/orto* (*p/o*) obtida na presença de catalisadores suportados (1g do catalisador, 4,6mmol de anisol, 10,4mmol de cloreto de acetila, 4h de reação).

	catalisador			
	crisotila-FeCl ₃ (adsorção)	crisotila-ZnCl ₂ (adsorção)	crisotila-ZnCl ₂ (evaporação)	K.10-ZnCl ₂ (adsorção)
rend.(%)	28,3*(72/28)	18,2 (75/25)	36,0 (70,30)	36,4
	22,0*(76/24)	19,9*(71/29)	34,4	23,7
	31,4*	19,5*	—	19,8
média (%)	27,3	19,2	35,2	26,6
desvio	4,8	0,9	1,1	8,6

* CH₂Cl₂ como solvente.

Além do agente acilante, o anisol também interage com o catalisador^[61,62] e na temperatura em que as reações foram executadas, 50°C, há um equilíbrio entre o anisol livre e o complexado, de modo que apenas uma parte do catalisador está disponível para a catálise. Laszlo havia observado^[49] que a adsorção do anisol não era um fator determinante da velocidade da reação, mas o alcance da reação fica limitado^[63] porque a quantidade de catalisador disponível é menor.

Talvez a quantidade do catalisador fosse insuficiente para a reação o que explicaria o baixo rendimento. Person^[64] observou que para acilações executadas a altas temperaturas, apenas traços do ácido de Lewis

são suficientes para proporcionar bons rendimentos, enquanto que para temperaturas menores são requeridas quantidades equimolares. Quantidades maiores do catalisador não foram testadas porque um dos objetivos da utilização do catalisador suportado não seria considerado: a eliminação da necessidade de quantidades equimolares do catalisador e dos reagentes.

Supondo que o sistema pudesse conter traços de água, provenientes da reidratação do catalisador suportado ou mesmo dos reagentes, não foi possível determinar se isto estaria afetando ou não a reação. Alguns exemplos encontrados na literatura^[65,66,67] demonstram que a presença de água torna o catalisador mais ativo para algumas acilações e, portanto, apresenta melhores resultados.

Na determinação da proporção dos isômeros, a quantificação do isômero *orto* foi feita por diferença, pois tínhamos somente os isômeros *meta* e *para* como padrões. A razão *para/orto*-metoxiacetofenona ficou em torno de 7/3. Comparando-se com os resultados do catalisador EPZ,^[13] com o qual foi mencionado uma *para*-seletividade de 10:1, o sistema crisotila-ácido de Lewis não proporcionou uma significativa seletividade, o que fica mais explícito quando se compara com a seletividade obtida na presença de AlCl_3 não suportado.^[46] A Figura 18 apresenta um cromatograma típico dos produtos obtidos.

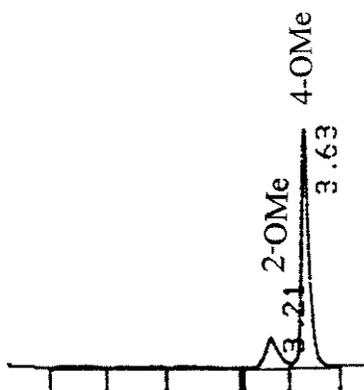


Figura 18: Cromatograma (CLAE) dos produtos *orto* e *para*-metoxiacetofenona.

As figuras 19 e 20 apresentam os espectros de RMN- ^1H e de IV foram atribuídos ao isômero *para* comparando-se com os espectros encontrados na literatura da *p*-metoxiacetofenona.^[52,53] A confirmação da presença do isômero *orto* foi obtida através do pico em m/z 77 no espectro de massas, apresentado na figura 21, já que este pico não é encontrado no espectro de massa^[68] do isômero *para*.

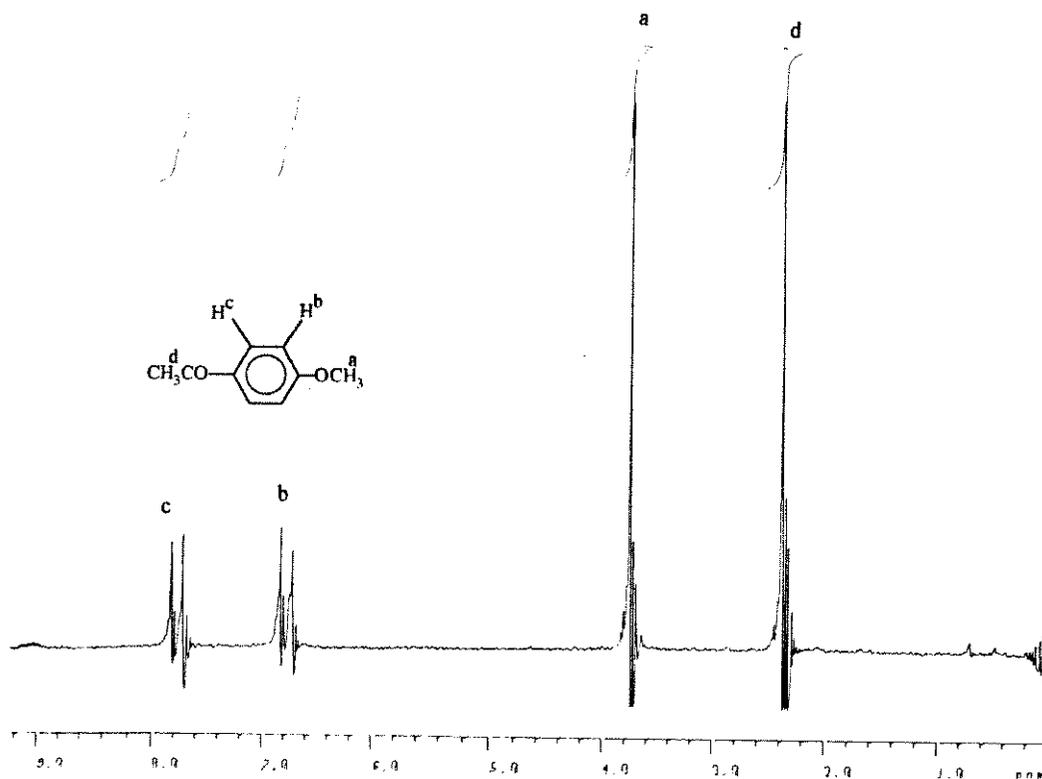


Figura 19: Espectro de RMN- ^1H da *p*-metoxiacetofenona.

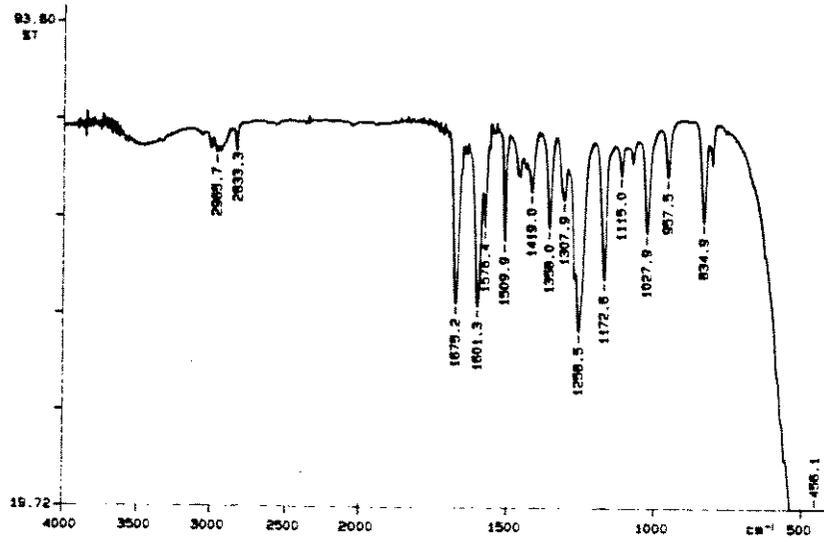


Figura 20: Espectro no IV do produto de acilação do anisol com cloreto de acetila.

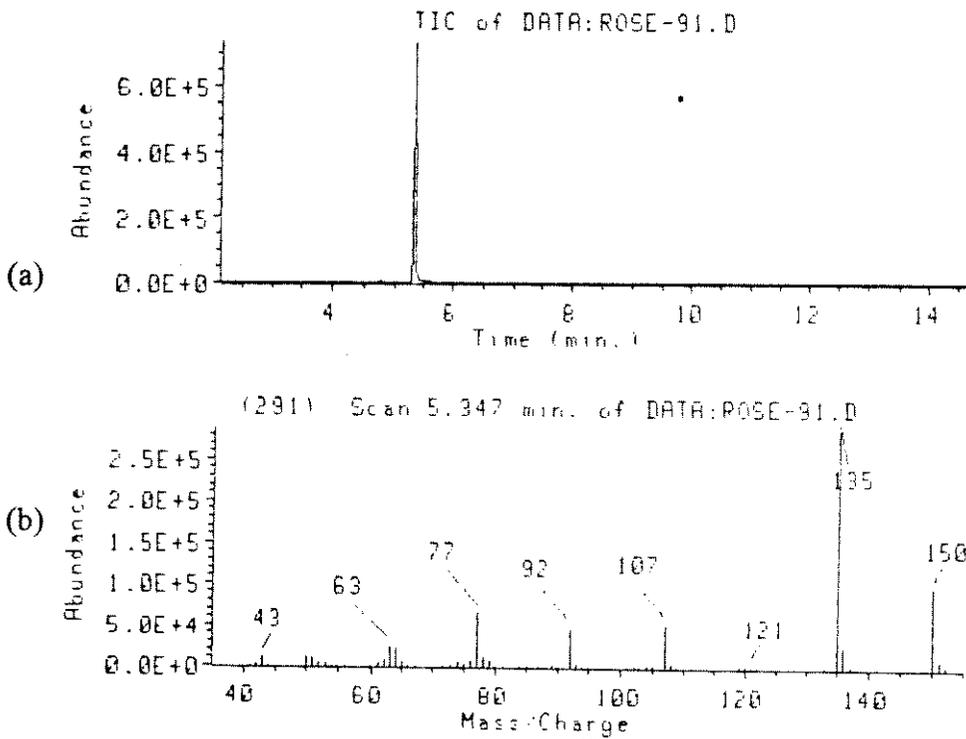
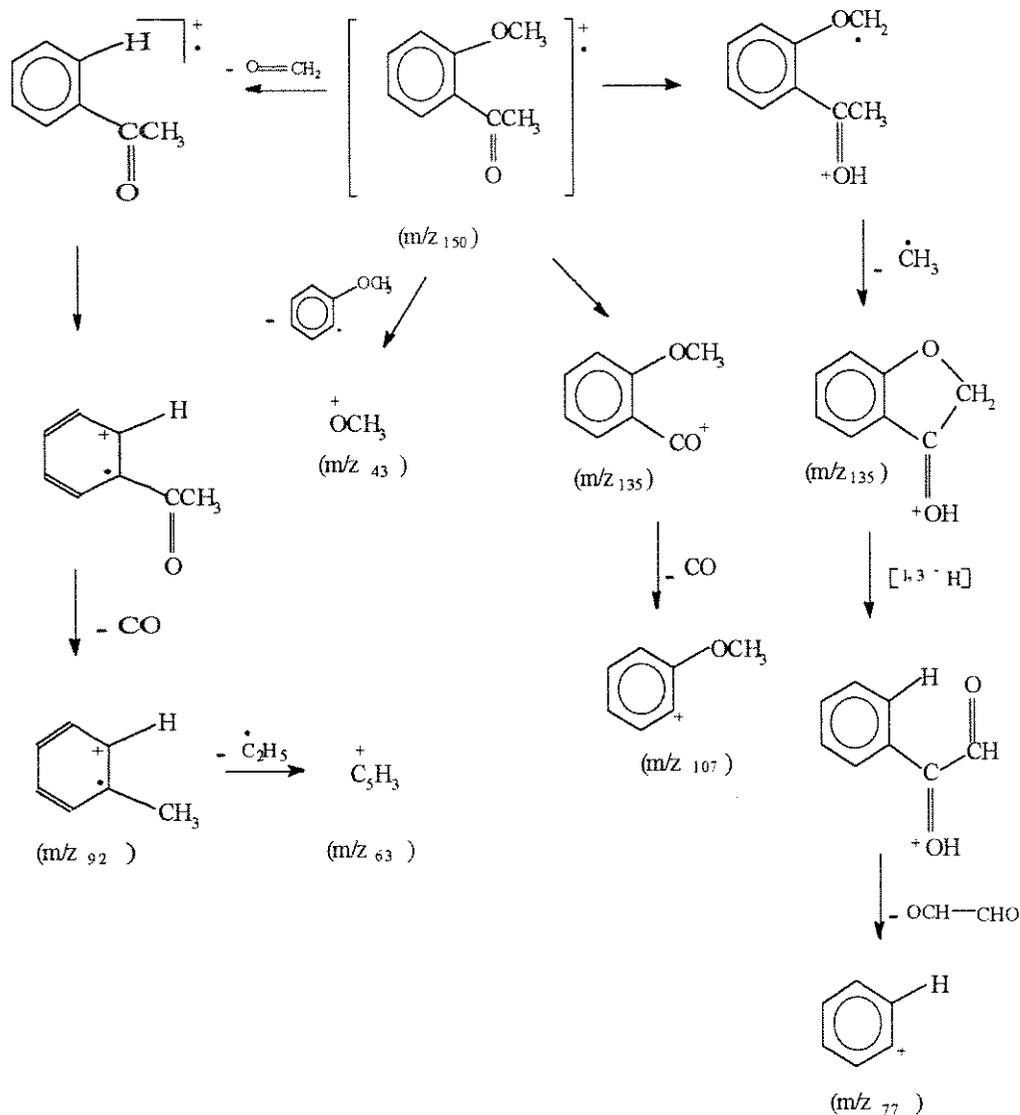


Figura 21: Cromatograma de íons (a) e espectro de massas (b) do produto de acilação metoxiacetofenona.

Uma proposta para o mecanismo de fragmentação é mostrada no Esquema 2. O íon m/z 77 deve ter origem em uma fragmentação envolvendo os dois substituintes na posição *orto*, pois uma fragmentação a partir do íon m/z 107 por perda de CH_2O para a formação do íon m/z 77 também seria possível no isômero *para*.



Esquema 2: Mecanismo de fragmentação sugerido para a *o*-metoxiacetofenona.

4. Rearranjo de Fries

Baseado nos rendimentos relativamente baixos obtidos com a acilação de Friedel-Crafts, resolvemos estudar o rearranjo de Fries na presença de catalisadores suportados, como uma rota alternativa para a obtenção de cetonas aromáticas. Otivemos o éster sorbato de fenila a partir da reação entre o ácido sórbico e o fenol apresentada na figura 22. Os espectros no IV e de RMN-¹H, apresentados nas figuras 23 e 24, além do ponto de ebulição a 146°C (a 2 mbar),^[47] confirmaram a síntese do produto sorbato de fenila.

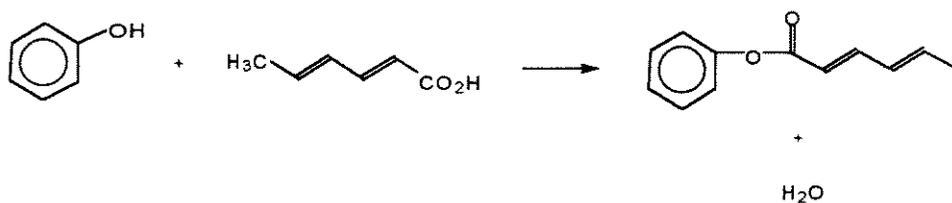


Figura 22: Reação entre o ácido sórbico e o fenol para a formação do sorbato de fenila.

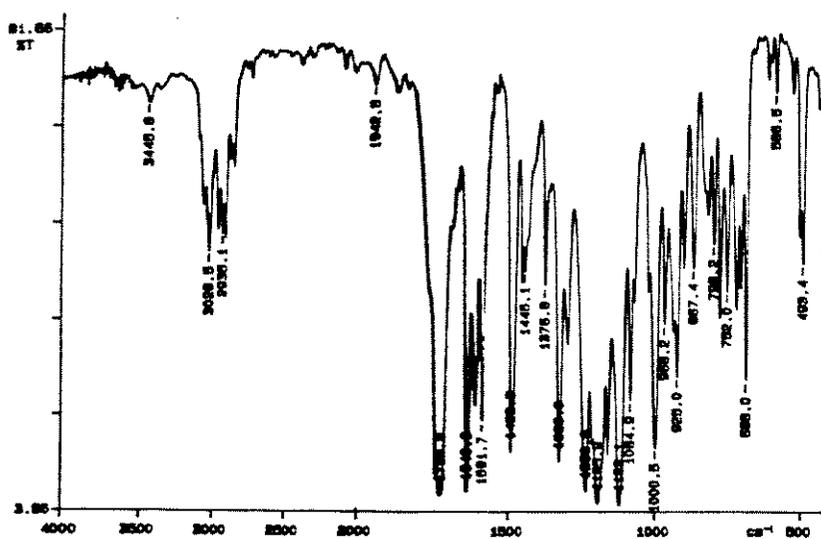


Figura 23: Espectro no IV do sorbato de fenila.

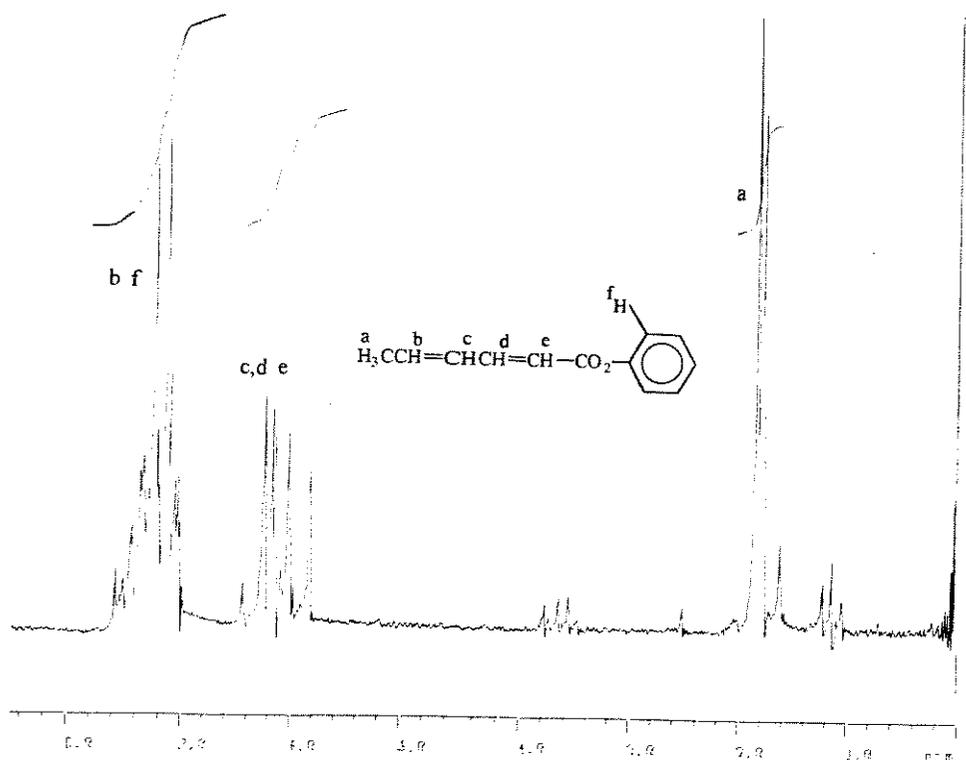


Figura 24: Espectro de RMN- ^1H (80MHz) do sorbato de fenila.

Do rearranjo de Fries do sorbato de fenila era esperado uma mistura dos isômeros *orto*- e *para*-hidroxicetonas correspondentes. Quando a mistura seca do éster com o $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-ZnCl}_2$ foi submetida ao aquecimento a 150°C sob atmosfera de N_2 , ocorreu o aparecimento de cristais brancos sublimados no condensador. Cujas sublimação a baixa pressão e análise dos espectros de RMN- ^1H e de IV (Figuras 25 e 26) confirmou que este sólido, que fundia a 126°C , era o ácido sórbico, um dos produtos da hidrólise do éster. Também foi obtido um óleo viscoso cujo espectro no IV não correspondia ao éster inicial ou ao fenol, que é o outro produto da hidrólise

A hidrólise de ésteres vem sendo obtida com hidróxidos impregnados em alumina^[43] (um suporte inorgânico), na qual uma quantidade mínima de água é essencial para que a hidrólise ocorra. Em alguns casos, quase total conversão do éster foi obtida quando misturas secas do éster com alumina foram submetidas à irradiação do forno de microondas.^[69]

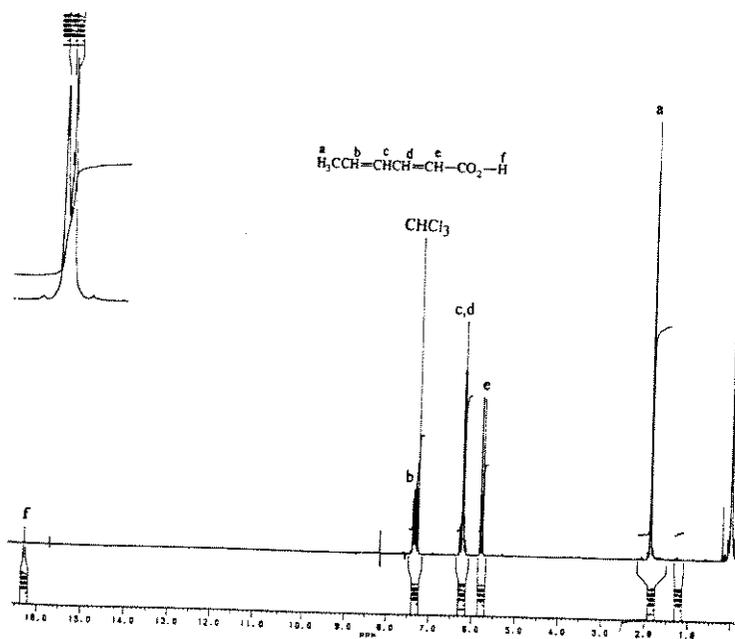


Figura 25: Espectro de RMN-¹H (300MHz) do ácido sórbico obtido na hidrólise do sorbato de fenila.

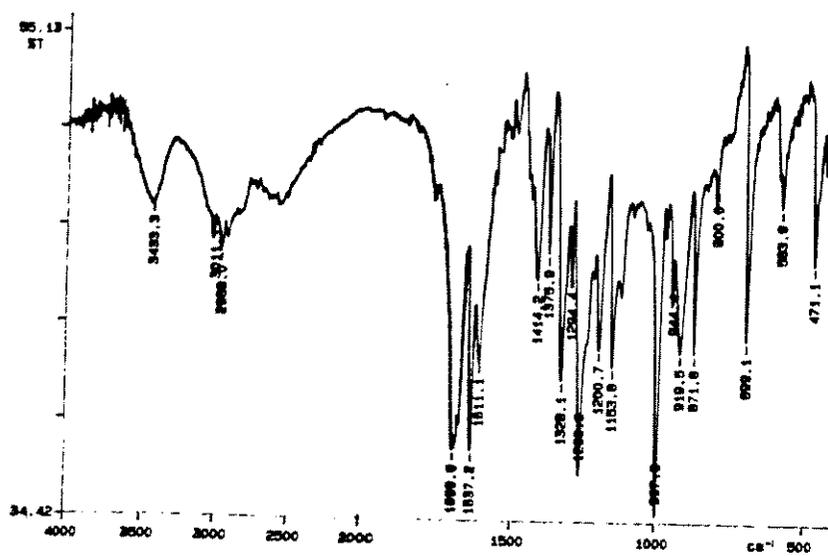


Figura 26: Espectro no IV do ácido sórbico.

Uma explicação para a hidrólise do éster na presença da montmorilonita seria a presença de água residual absorvida no suporte, que não teria sido eliminada no tratamento térmico e que estaria proporcionando condições para uma hidrólise ácida do éster.

O produto também foi analisado por CG/EM e cujo cromatograma de íons apresentou um único pico de interesse, apresentado na figura 27, cuja análise do espectro de massas revela um íon molecular m/z 112 e fragmentos que foram atribuídos ao ácido sórbico por comparação com espectro de massas padrão^[68]. Uma sugestão para o mecanismo de fragmentação do ácido sórbico é mostrada no Esquema 3.

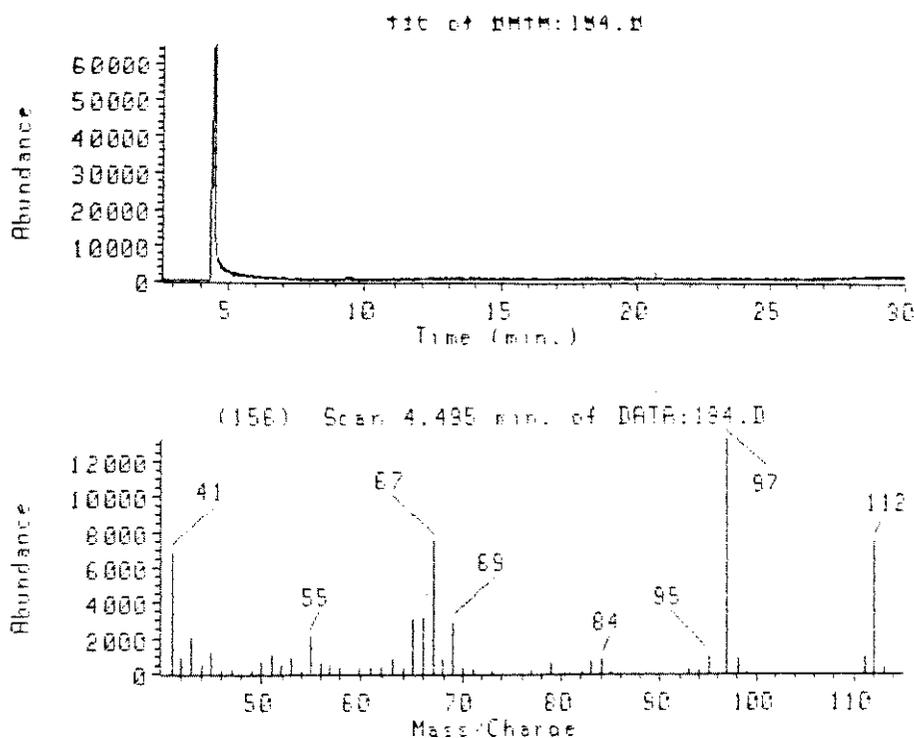
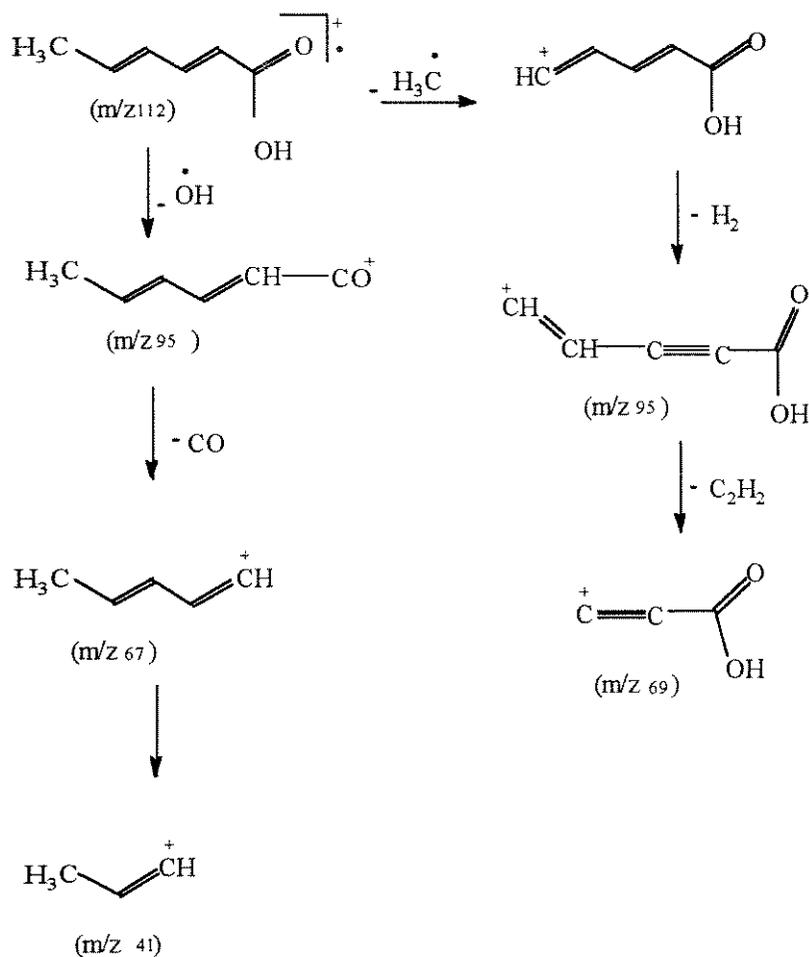


Figura 27: Cromatograma de íons e espectro de massas do ácido sórbico.



Esquema 3: Mecanismo proposto para a fragmentação do ácido sórbico.

5. Alquilação de Enolato

Baseado no equilíbrio ceto-enólico (Figura 28) da 2,4-pentanodiona (acetilacetona), resolvemos analisar se este sistema seria alquilado na presença do catalisador suportado, que já havia apresentado bons resultados com substratos aromáticos.



Figura 28: Equilíbrio ceto-enólico da 2,4-pentanodiona.

A partir da reação entre a acetilacetona e o cloreto de benzila esperávamos obter o produto 3-benzila-2,4-pentanodiona, baseado no esquema da figura 29. O rendimento refere-se ao produto isolado, sendo que não foram feitas otimizações da reação. Um ótimo rendimento quando comparado ao obtido por Bassetti *et alli*,^[70] que trabalhando em meio básico obteve 9% de 3-benzila-2,4-pentanodiona isolado, como também o produto dialquilado.

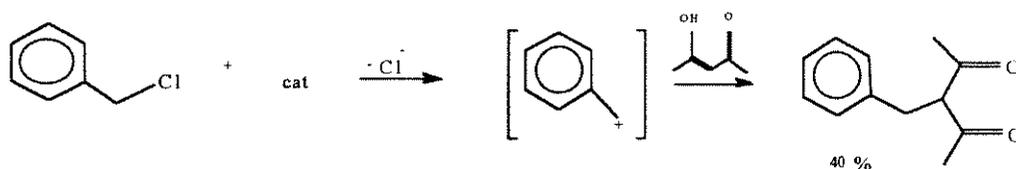


Figura 29: Mecanismo de alquilação da 2,4-pentanodiona com cloreto de benzila para a síntese do 3-benzila-2,4-pentanodiona.

5.1 Análise por CG/EM

O cromatograma de íons (Figura 30) obtido por CG/EM para o produto da alquilação da acetilacetona apresenta dois picos que foram atribuídos às formas ceto e enólica da 3-benzila-2,4-pentanodiona com o auxílio do espectro de massas e do espectro de RMN-¹H (Figuras 31 e 32). O espectro de massas, tanto da forma ceto como da enólica, apresenta um íon de razão massa/carga (m/z) 190 que corresponde ao íon molecular da 3-benzila-2,4-pentanodiona.

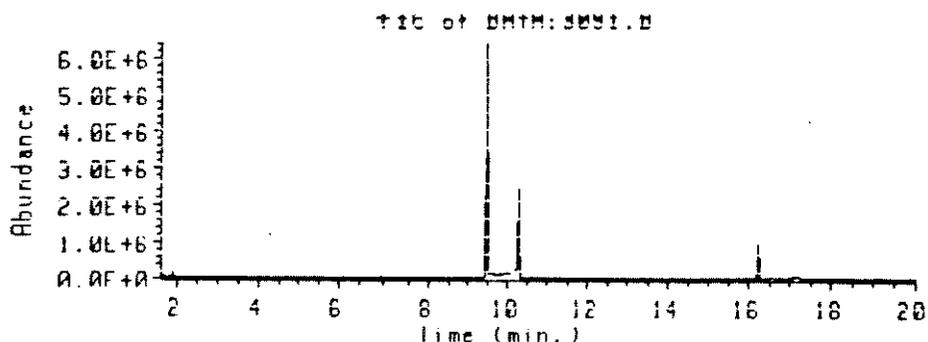


Figura 30: Cromatograma de íons do produto de alquilação da 2,4-pentanodiona com o cloreto de benzila.

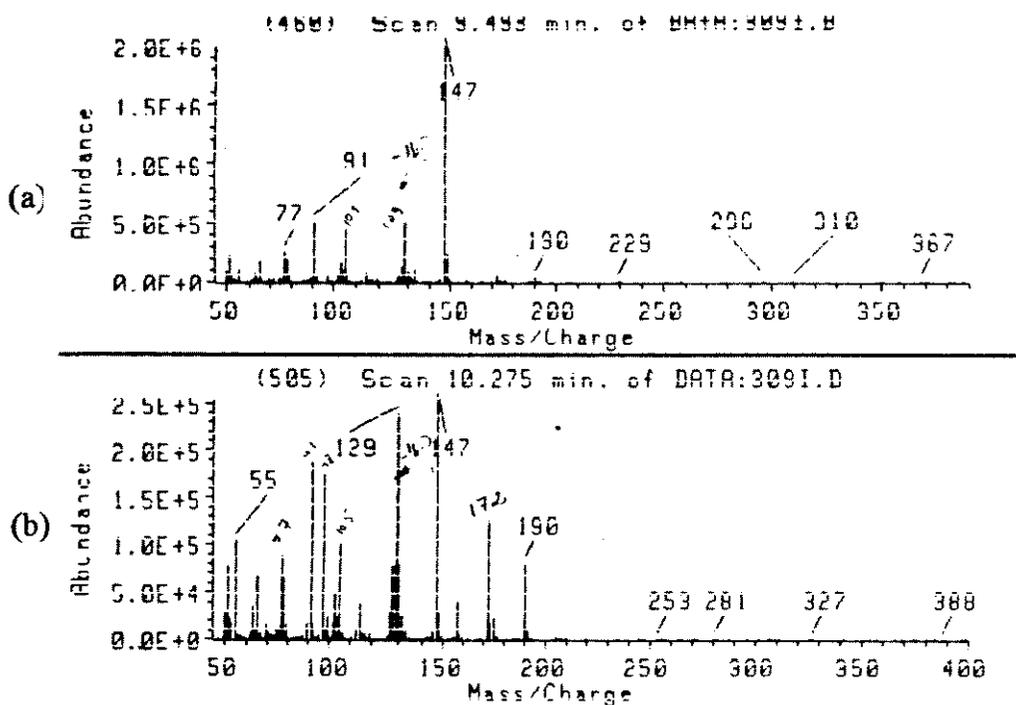
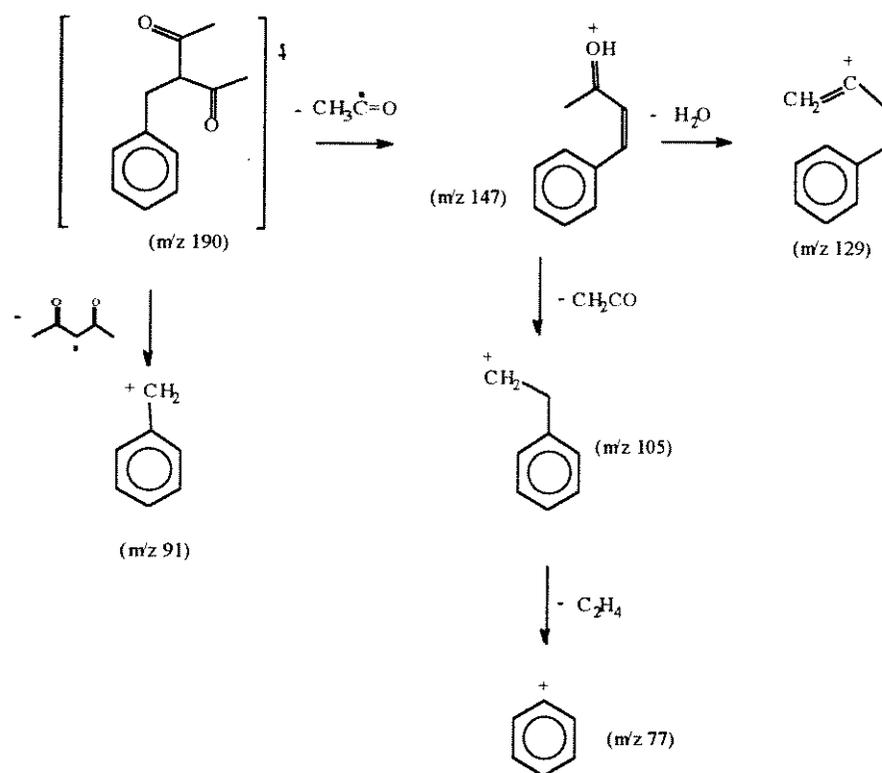


Figura 31: Espectro de massas das formas ceto (a) e enólica (b) da 3-benzila-2,4-pentanodiona.

As sugestões para os mecanismos de fragmentação das formas ceto e enólica do produto são mostrados nos Esquemas 4 e 5.



Esquema 4: Mecanismo sugerido para a fragmentação da forma ceto da 3-benzila-2,4-pentanodiona.

5.1.2 Análise por RMN-¹H e por IV

A figura 32 mostra o espectro de RMN-¹H do 3-benzila-2,4-pentanodiona que foi obtido em clorofórmio deuterado. As atribuições dos prótons, feita por comparação com os espectros padrões^[52] dos reagentes puros, são apresentadas na tabela X.

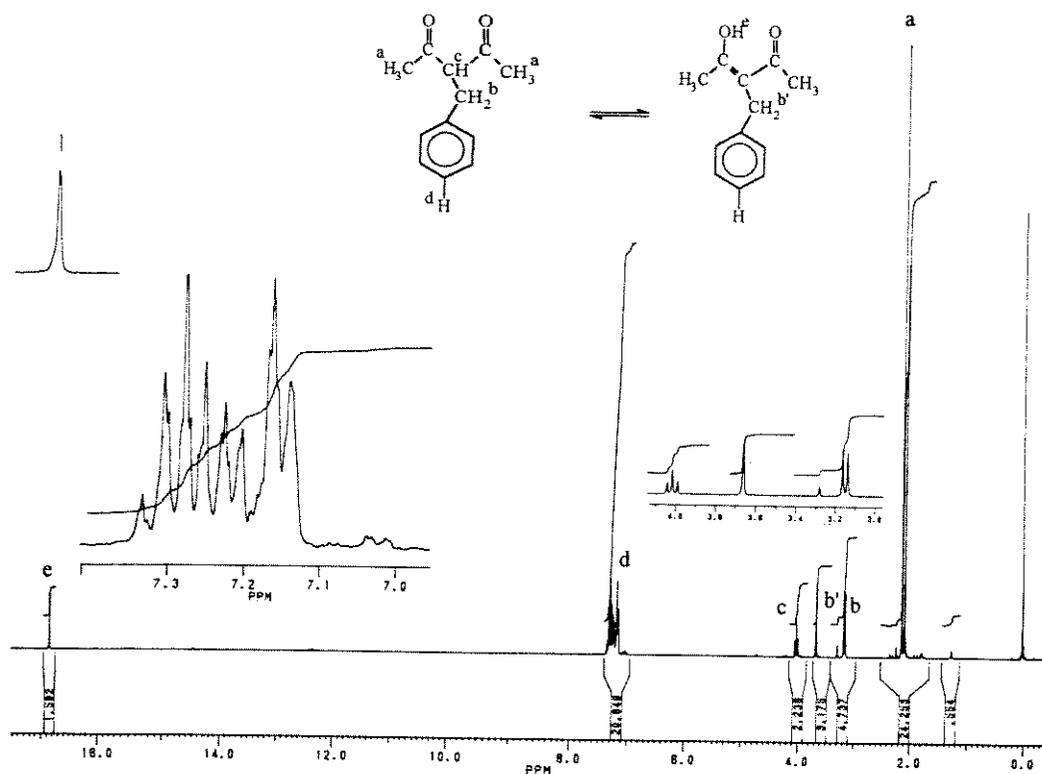


Figura 32: Espectro de RMN-¹H (300MHz) da 3-benzila-2,4-pentano-diona.

A constante de acoplamento entre os prótons H^b e H^c da forma cetônica é de 7,9Hz. As formas cetônica e enólica do produto foram quantificadas a partir da área relativa dos prótons metilênicos, representando 52% e 48%, respectivamente, do produto final.

Tabela X: Atribuição dos deslocamentos (em ppm) aos prótons (H) da 3-benzila-2,4-pentanodiona (multiplicidade) nas formas ceto e enólica.

	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e
ceto	2,15 (s)	3,20 (d)	4,0 (t)	7,2 (m)	—
enólica	2,09 (s)	3,70 (s)	—	7,2 (m)	16,85 (s)

No espectro no infravermelho (Figura 33) do composto 3-benzila-2,4-pentanodiona observam-se os sinais característicos da forma enólica na região de 3500 cm^{-1} (ν O-H) e em 1600 cm^{-1} (ν C=C), como também as absorções a 1720 cm^{-1} (ν C=O, dublete) da acetilacetona e as absorções referentes ao anel aromático ($1534, 1494, 1454\text{ cm}^{-1}$ e a indicação de monossustituição aromática a 762 e 700 cm^{-1}), sendo mais uma confirmação da síntese da 3-benzila-2,4-pentanodiona, o que demonstra que o catalisador suportado também é ativo com substratos não aromáticos (a acetilacetona).

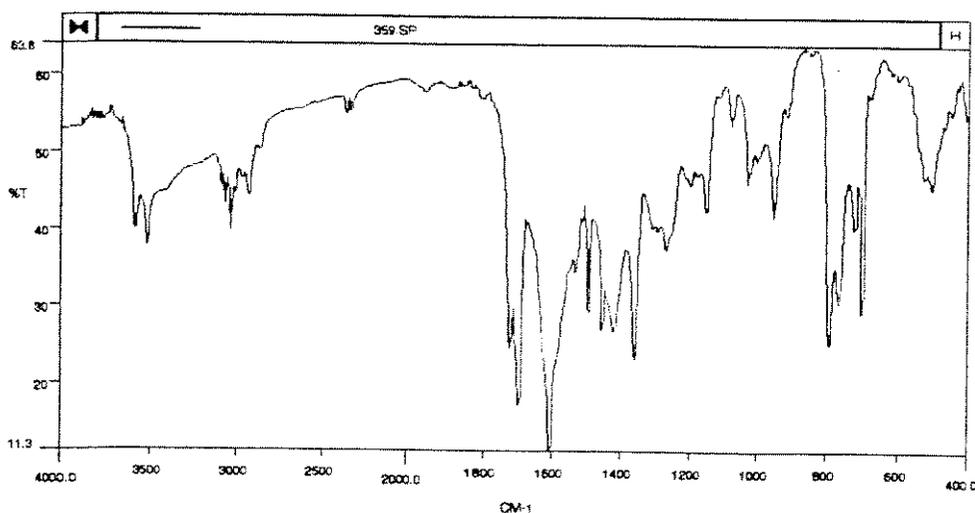


Figura 33: Espectro no IV da 3-benzila-2,4-pentanodiona.

5.3 Reação entre acetilacetona e cloreto de cinamila

A reação entre a acetilacetona (2,4-pentanodiona) e o cloreto de cinamila foi analisada por Cuvigny.^[71] Nesta reação a acetilacetona atuava como um nucleófilo aniônico em substituições nucleofílicas de haletos alílicos.

Na presença de crisotila-ZnCl₂, o mecanismo da reação deve envolver a formação do carbocátion (a), que sofre rearranjo para o carbocátion (b) mais estável, seguido da substituição eletrofílica da acetilacetona, como sugerido na figura 34.

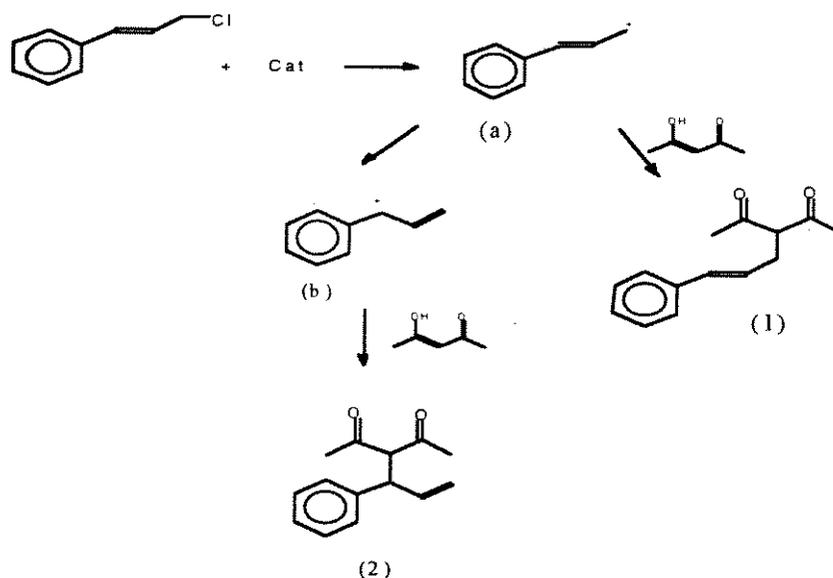


Figura 34: Mecanismo sugerido para a alquilação da acetilacetona com o cloreto de cinamila.

O rendimento do produto 2, um óleo viscoso, isolado foi de 10%, que é bastante inferior aos 98% obtidos por Cuvigny^[71] em meio básico, na substituição nucleofílica.

Os espectros de RMN-¹H, em uma e duas dimensões, do produto desta reação foram obtidos em clorofórmio deuterado em um

espectrômetro de 7 Tesla (^1H a 300 MHz). A atribuição dos prótons do produto **2** da reação foi feita por comparação com o espectro de RMN- ^1H encontrado na literatura^[71] e pela interpretação do espectro de RMN- ^1H (Figura 35) e do espectro bidimensional de correlação espectroscópica homonuclear ($^1\text{H}, ^1\text{H}$), utilizando a seqüência de impulso tipo Cosy 45 (Figura 36). Não obtivemos evidências da formação do produto **1** da reação.

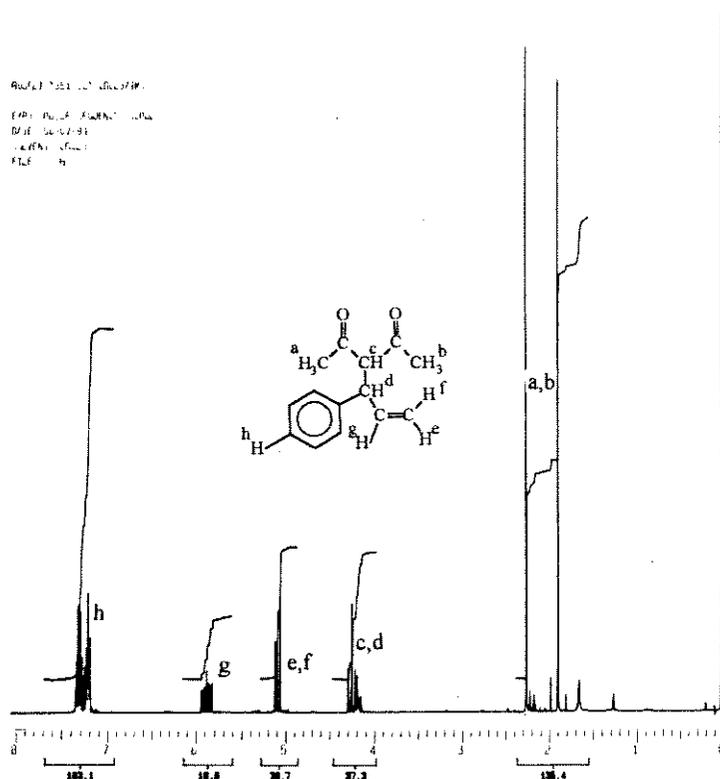


Figura 35: Espectro de RMN- ^1H (300MHz) do produto **2**, obtido na reação entre a acetilacetona e o cloreto de cinamila.

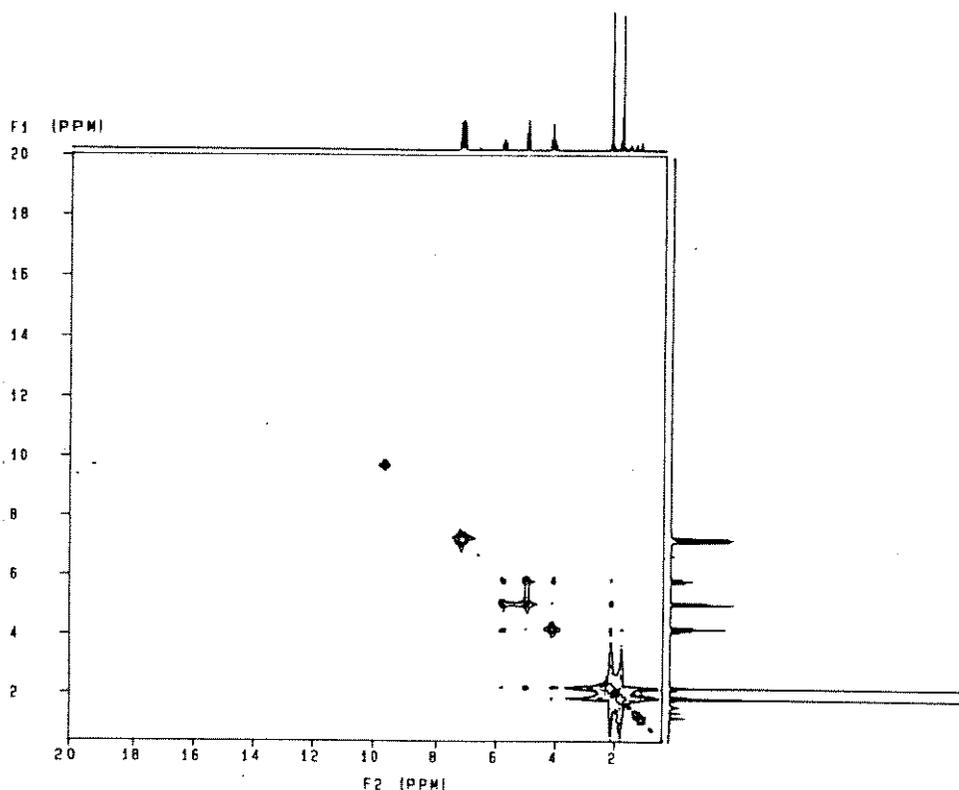


Figura 36: Espectro bidimensional de correlação espectroscópica homonuclear (^1H , ^1H) do produto **2** utilizando sequência de impulsos do tipo Cosy 45.

Os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento são mostrados nas tabelas XI e XII, respectivamente. Devido à complexidade do espectro de RMN- ^1H não foi possível a determinação de todas as constantes de acoplamentos.

Tabela XI: Atribuição dos deslocamentos químicos (em ppm) aos prótons (H) do produto de alquilação da acetilacetona com o cloreto de cinamila.

	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	H ^f	H ^g	H ^h
δ (ppm)	1,9	2,1	4,2	4,2	5,09	5,09	5,9	7,1
mult.	s	s	d	dd	dd	dd	ddd	m

mult. = multiplicidade.

Tabela XII: Constantes de acoplamento (J, em Hz) entre os prótons do produto 2 (* valores de J que não foram determinados).

Jc-d*	Jd-g	Je-f	Je-g*	Jf-g*
—	7	1	—	—

Também não foi observado absorções no IV referentes à ligação O-H, como podemos observar na figura 37, que poderiam indicar a presença do equilíbrio ceto-enólico do produto da alquilação da acetilacetona com cloreto de cinamila. Em seu trabalho Cuvigny^[71] menciona ter encontrado 2% da forma enólica deste produto.

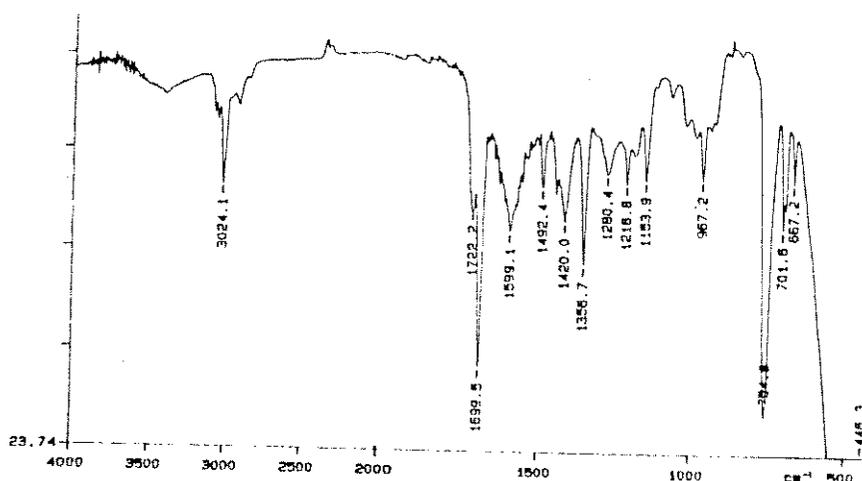


Figura 37: Espectro no IV do produto 2 da alquilação da acetilacetona com cloreto de cinamila.

A análise do produto por CG/EM apresenta cromatograma de íons (Figura 38) com um único pico de interesse que foi atribuído ao composto 2 com o auxílio do espectro de massas (Figura 38), cuja intensidade relativa dos fragmentos concorda com a descrita na literatura^[71].

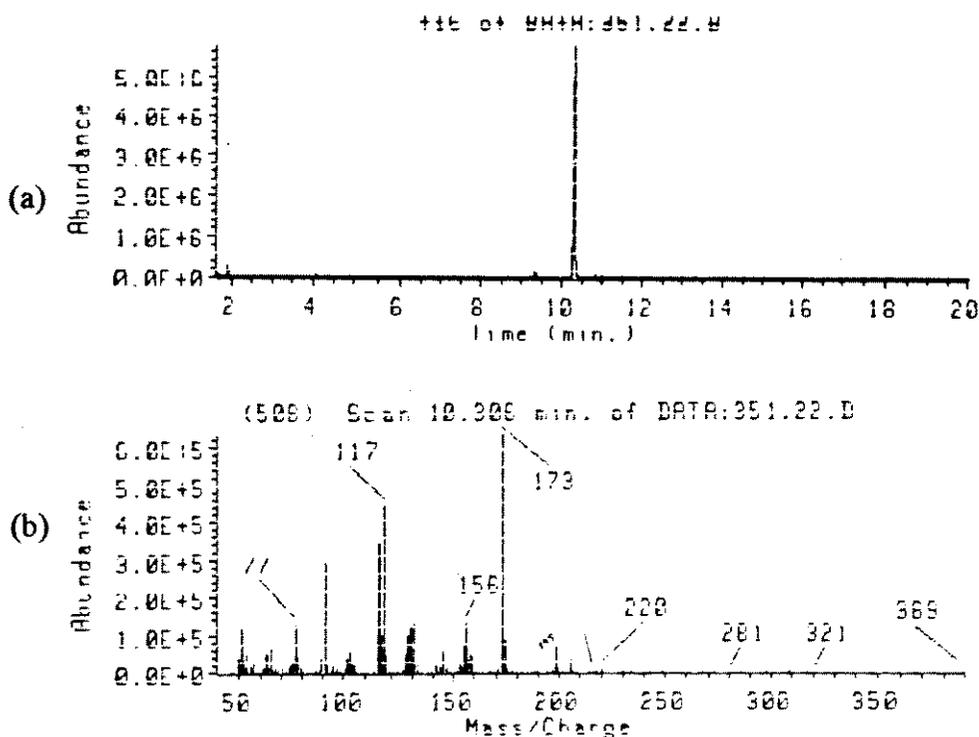


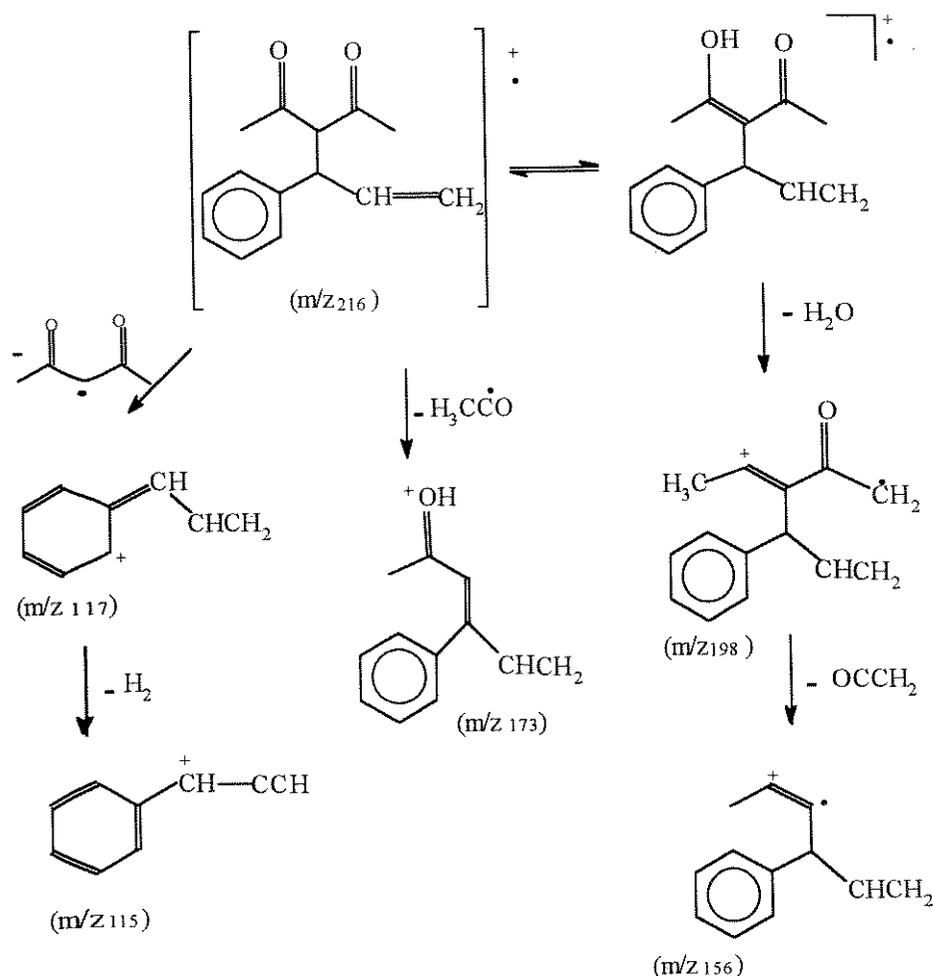
Figura 38: Cromatograma de íons (a) e espectro de massas (b) do produto 2.

O íon molecular m/z 216 do produto 2 aparece com intensidade relativa muito baixa, pois a fragmentação por perda de água para a formação do íon m/z 198 ocorre facilmente. Na tabela XIV são apresentados os principais fragmentos do espectro de massas e suas intensidades relativas.

Tabela XIV: Principais fragmentos e intensidades relativas (IR) do espectro de massas do composto 2.

m/z	77	91	115	117	129	145	156	173	198	216
IR	21	47	54	71	19	9	21	100	12	1

Uma proposta para o mecanismo de fragmentação é apresentado no Esquema 6.



Esquema 6: Mecanismo de fragmentação proposto para o composto 2.

O espectro de RMN- ^{13}C deste produto foi obtido em clorofórmio deuterado em um espectrômetro de 7 Tesla. A atribuição dos deslocamentos químicos do espectro de RMN- ^{13}C (Figura 39) foi feita por comparação entre os espectros padrões dos reagentes. Os grupos CH, CH_2 e CH_3 do produto foram atribuídos com o auxílio de RMN- ^{13}C utilizando a técnica DEPT com pulsos a 90° e 135° (Figura 40). A ausência do pico em 140 ppm está de acordo com a sua atribuição ao carbono 1 aromático que, por ser quartenário, não apresenta acoplamento CH, confirmando a síntese do produto 2.

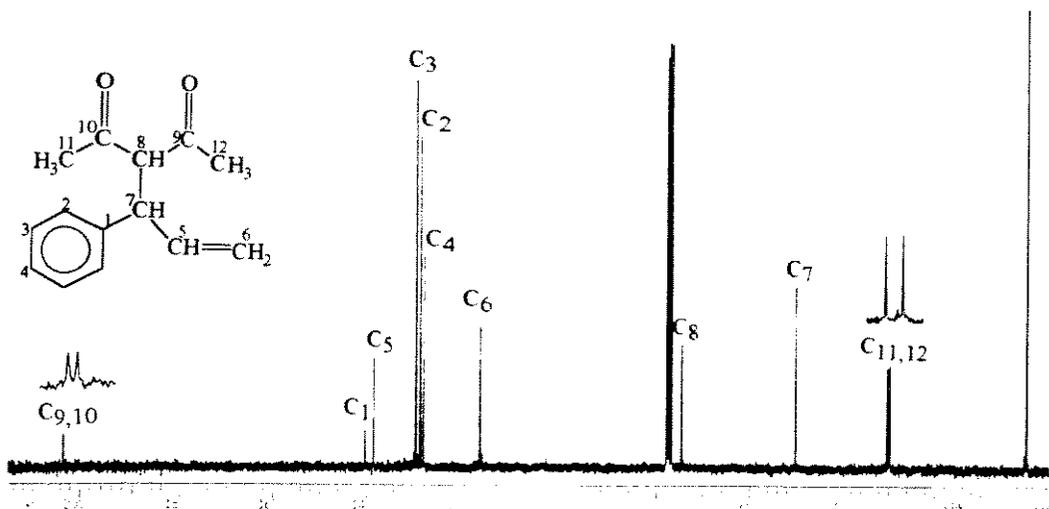


Figura 39: Espectro de RMN-¹³C do produto 2 da alquilação da acetilacetona com cloreto de cinamila.

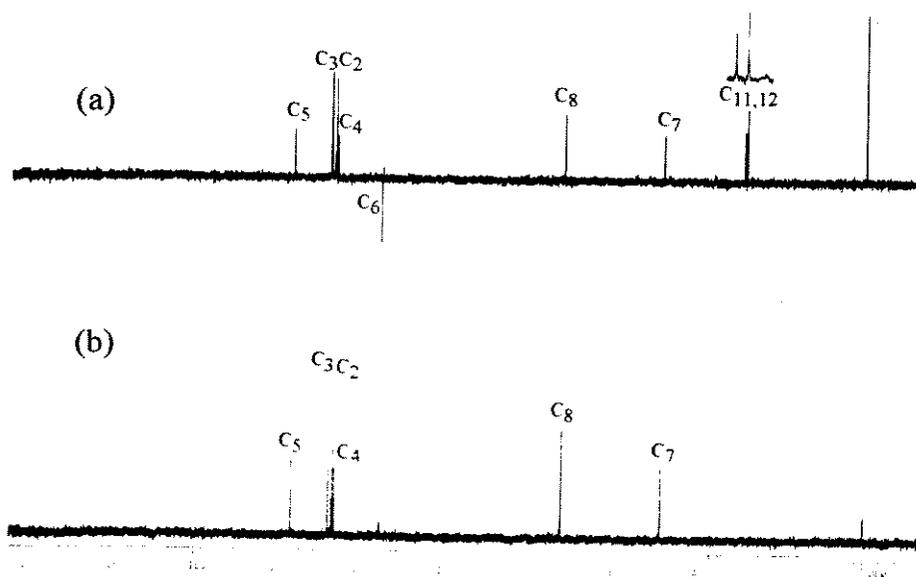


Figura 40: Espectro DEPT-¹³C a (a) 135° e (b) 90° do produto 2 da alquilação da acetilacetona com cloreto de cinamila.

CONCLUSÕES

Tanto o método de imobilização por adsorção como o de maceração proporcionaram eficientes catalisadores suportados em crisotila. Na maceração, ótima atividade foi obtida com a razão massa de $ZnCl_2$ /massa de crisotila de 0,3.

$ZnCl_2$ e $FeCl_3$ foram os ácidos de Lewis que apresentaram melhor atividade catalítica na alquilação do benzeno, com rendimentos de 70% de difenilmetano, em média.

O tratamento térmico, para a ativação do catalisador suportado e para a fixação do ácido de Lewis sobre a crisotila, pode ser executado na faixa de temperatura de 150°C a 400°C sem que ocorra perda de atividade do catalisador.

Sendo obtido o produto de alquilação com rendimentos equivalentes aos obtidos com a montmorilonita, concluiu-se que a crisotila pode ser usada como suporte para ácidos de Lewis, e que apresenta as vantagens comuns aos catalisadores suportados: o reuso e a facilidade de separação do meio reacional.

O catalisador crisotila-Zn mostrou que tem um grande potencial catalítico, sendo que não estava presente em proporções estequiométricas e que podia ser reutilizado, proporcionando bons rendimentos. Fatores relevantes para se justificar uma substituição do tradicional $AlCl_3$ nas reações de Friedel-Crafts.

Os rendimentos obtidos com o catalisador suportado em crisotila não foram equivalentes aos mencionados com o $AlCl_3$,^[46] mas devido às vantagens obtidas, reutilização e diminuição do efluente ácido descartado, resultados da ordem de 70% tornam-se satisfatórios.

A ativação da reação em forno de microondas proporcionou bons rendimentos de difenilmetano em um curto período de exposição, mas

devido à restrição em relação ao volume de reação, 10% da capacidade do frasco reacional, sua utilização em maior escala fica pouco viável.

O catalisador $ZnCl_2$ -crisotila apresentou atividade catalítica tanto com substrato aromático como alifático. Na alquilação da 2,4-pentanodiona foi obtido rendimento de 40% do 3-benzila-2,4-pentanodiona.

Na acilação do anisol, foram obtidos os isômeros *orto* e *para*-metoxiacetofenona na proporção 3:7, o que significa que uma seletividade em relação ao isômero *para* foi obtida com o catalisador suportado em crisotila, apesar de não ser equivalente a seletividade mencionada para a montmorilonita. Rendimento máximo em 36% foi obtido com o $FeCl_3$ -crisotila preparado por evaporação, que permite que maiores quantidades do ácido de Lewis fiquem distribuídas sobre o suporte.

A hidrólise do éster sorbato de fenila ocorreu devido a presença de água no sistema, que era proveniente da incompleta secagem do sorbato de fenila ou da reidratação do catalisador. Deste modo tem-se a montmorilonita com potencial ainda não explorado para atuar como catalisador para hidrólises de ésteres.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Interscience Publishers, v. 1, 2 e 3 (1963).
- [2] N.O. Calloway, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1474 (1937).
- [3] G.A. Olah, S. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6535, 6541 (1958).
- [4] R.O.C. Norman, R. Taylor, "Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds, Elsevier Publishing Company (1965).
- [5] L.R. Pettiford, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1**, 52 (1972).
- [6] R. Corriu, M. Dore, R. Thomassin, *Tetrahedron*, **27**, 5819 (1971).
- [7] D. Cook, *Can. J. Chem.*, **37**, 48 (1959).
- [8] B. Cassimatis, T. Theophanides, J.P. Bonin, *Can. J. Chem.*, **48**, 3860 (1970).
- [9] F. Narbeshuber, A. Schimidt, F. Weinratter, Ger 1159422 (Cl, C_{07c}) Dec. 19, 1963 (Appl Sept. 27, 1961, 2 pp), Chem. Abstr., **60**, 11651a (1964).
- [10] A. Kybett, D.J. Macquarrie, S.J. Barlow, J. Clark and P. Landon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **18**, 1353 (1989).
- [11] P. Laslo, A. Mathy, *Helv. Chim. Acta*, **70**, 577 (1987).
- [12] J.G. Mamedaliev, V.S. Aliev, S.A. Sultanov, *Doklady Akad. Nauk Azerbaidhan SSR*, **14**, 681 (1958), Chem. Abstr., 4710g (1959).
- [13] Envirocats™ Supported Reagents, Contract Catalysis-Contract Chemicals, Penrhyn Road, Knowlsey Ind. Park, Prescot, Merseyside, England, L34 9HY (encarte publicitário).
- [14] A. Cornélis, A. Gerstmans, P. Laszlo, A. Mathy, I. Zieba, *Catal. Letters*, **6**, 103 (1990).

- [15] C.N. Rhodes, M. Franks, G.M.B. Parker, D.R. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **12**, 804 (1991).
- [16] F.W. Clews, "Heavy Clay Technology", Academic Press, London, 1761 (1969).
- [17] S.J. Barlow, T.W. Bastock, J. Clark, S.R. Cullen, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3339 (1993).
- [18] M.J.S. Dewar, L.S. Hart, *Tetrahedron*, **26**, 973 (1970).
- [19] E.H. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 352 (1930).
- [20] A.W. Ralston, M.R. McCorkle, E.W. Segebrecht, *J. Org. Chem.*, **6**, 750 (1941).
- [21] K. Pitchuman, A. Pandian, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **22**, 1613 (1990).
- [22] Y. Pouilloux, J.P. Bodibo, I. Neves, M. Gubelmann, G. Perot, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **59**, 513 (1991).
- [23] P.S. Santos, "Tecnologia de Argilas", v.1 e 2, Ed. Edgard Blücher Ltda (1975).
- [24] Y. Yzumi, K. Urabe, M. Onaka, "Zeolite, Clay and Heteropoly Acids in Organic Reactions", VCH Publishers (1992), 53 e 24.
- [25] O. Sieskind, P. Albrecht, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1197 (1993).
- [26] K. Kauche, German Patent 1211643 (1966), *Chem. Abtr.*, **64**, 19424 (1966).
- [27] S. Hunig, K. Hubner, E. Benzing, *Chem. Ber.*, **95**, 931 (1962).
- [28] W. Werner, *Tetrahedron*, **25**, 255 (1969).
- [29] P. Laszlo, J. Lucchetts, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2147 (1984); C. Catiuela, J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Pires, F. Figueras, L.C. Mènorval, *Tetrahedron*, **48**, 6467 (1992).
- [30] S.L. Kegen, C. Koteel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3837 (1977).

- [31] O. Parizotto Jr., Tese de Mestrado: "Crisotilas Naturais Brasileiras, Ativação de Superfície e Aplicação na Imobilização de Biocatalisadores", IQ-UNICAMP (1989).
- [32] F.L. Pundsack, *J. Phys. Chem.*, **59**, 892 (1955).
- [33] J. Khorami, D. Choquette, F.M. Kimmerle, *Thermochimica Acta*, **76**, 87 (1984).
- [34] D. Cozak, C. Deblois, *Can. J. Chem.*, **62**, 392 (1984).
- [35] R. Zalma, L. Bonneau, J. Fournier, J. Guignard, F. Borg, H. Pezerat, *Can. J. Chem.*, **65**, 523 (1987).
- [36] Q. Wang, S. Kaliaguine, A. Aiti-Kandi, *J. Apply Polym. Sci.*, **44**, 1107 (1992).
- [37] S.J. Carvalho, Tese de Doutorado: "Novos Suportes para Catalisadores de Ziegler-Natta", IQ - UNICAMP (1992).
- [38] J.H. Clark, A.P. Kybett, D.J. Macquarrie, "Supported Reagents - Preparation, Analysis and Applications", VCH Publishers (1992), 25 e 54.
- [39] A. Cornélis, P. Laszlo, *Synthesis*, **10**, 909 (1985).
- [40] A. Cornélis, C. Dony, P. Laszlo, K.M. Nsunda, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1423 (1991).
- [41] R.S. Drago, E.E. Getty, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3311 (1988).
- [42] N.A. Noureldin, D.G. Lee, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4889 (1981).
- [43] S.L. Regen, A.K. Mehrotra, *Synth. Commun.*, **11**, 413 (1981).
- [44] S.L. Perrin, W.L. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals, 3rd Ed., Pergamon Press (1988).
- [45] W.B. Guenther, "Química Quantitativa", Ed Edgard Blücher Ltda. (1972), 357.
- [46] A. Vogel, "Text Book of Pratical Organic Chemistry", 4th Ed, Ed. Longman (1978), 501.

- [47] A.B. Sen, V.S. Misra, *J. Indian Chem. Soc.*, **26**, 149 (1949).
- [48] R. Lenga, "The Sigma Aldrich Library of Chemical Safety Data", Sigma Aldrich Corporation, Ed II.
- [49] A. Cornélis, P. Laszlo, S. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3849 (1993).
- [50] P. Laszlo, "Preparative Chemistry Using Supported Reagents", Academic Press, Inc. (1987), 8.
- [51] A. Mckillop, D.W. Young, *Synthesis*, **6**, 401 (1979).
- [52] C.J. Pouchert, "The Aldrich Library of NMR Spectra", Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee (1983).
- [53] "Sadtler Standart Spectra", Biorad Sadtler Division, Philadelphia, PA (1966).
- [54] A.W. Francis, *Chem. Rev.*, **43**, 257 (1948).
- [55] F.E. Condon, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2265 (1948); G.A. Olah, S.J. Kuhn, S.H. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1688 (1962).
- [56] S.J. Barlow, T.W. Bastock, J.H. Clark, S.R. Cullen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **3**, 411 (1994).
- [57] A.B. Alloum, B. Labiad, D. Villemin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **7**, 386 (1989).
- [58] A.K. Bose, M. Shah, S.S. Bari, M.S. Manhas, M. Ghosh, V.S. Raju, *J. Org. Chem.*, **56**, 6968 (1991).
- [59] K.D. Ranu, C.R. Strauss, F. Vyskoc, L. Mockbel, *J. Org. Chem.*, **58**, 950 (1993).
- [60] D. Cozak, C. Barbeau, F. Gauvin, J.P. Barry, C. Deblois, R. Dewolf, F. Kimmerler, *Can. J. Chem.*, **61**, 2753 (1983).
- [61] S.E. Rasmussen, N.C. Broch, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1351 (1966).
- [62] B. Chevrier, J.M. Le Carpentier, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5718 (1972).

- [63] J. Iqbal, M.A. Khan, N.K. Nayyar, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5179 (1991).
- [64] D.E. Person, C.A. Buehler, *Synthesis*, **10**, 533 (1972).
- [65] P.H. Gore, *Chem. Rev.*, **55**, 229 (1955).
- [66] E. Lippman, P. Keppich, *Ber.*, **33**, 3086 (1900).
- [67] F. Faerbrother, W.C. Frith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **3**, 2975 (1953).
- [68] F.W. McLafferty, D.B. Stauffer, "The Wiley Registry of Mass Spectral Data, John Wiley & Sons, Inc. (1988).
- [69] R.S. Varma, A.K. Chatterjee, M. Varma, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 4603 (1993); S.V. Ley, D.M. Mynett, *Synlett*, **10**, 793 (1993).
- [70] M. Bassetti, G. Cerichelli, B. Floris, *Gazz. Chim. Ital.*, **116**, 583 (1986).
- [71] T. Cuvigny, M. Julia, *J. Organomet. Chem.*, **331**, 121 (1987).