

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica**

Dissertação de Mestrado

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE
CATALISADOR À BASE DE RÊNIO SUPTADO EM
SÍLICA-ALUMINA, MODIFICADO COM ÓXIDO DE
BORO E AGENTES ALQUILANTES**

**José Ari Milton Cavalcante
Orientadora: Profa. Dra. Regina Buffon**

Campinas, 14 de Dezembro de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

C314c Cavalcante, José Ari Milton.
Caracterização espectroscópica de catalisador à base de rênio suportado em sílica-alumina, modificado com óxido de boro e agentes alquilantes / José Ari Milton Cavalcante. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientadora: Regina Buffon.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Metátese. 2. Rênio. 3. Alquilideno. I. Buffon, Regina. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Spectroscopic characterization of a rhenium oxide catalyst supported on borated silica-alumina and modified whit alkylating agents

Palavras-chaves em inglês: Metathesis, Rhenium, Alkylidene

Área de concentração: Química-Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Regina Buffon (orientadora), Claudio Airoidi (IQ-UNICAMP), João Henrique Zimnoch dos Santos (IQ-UFRGS)

Data de defesa: 14/12/2007

Dedico à minha primeira Professora. À Professora Izabel que me ensinou a ler.
Dedico também a todos os meus alunos e alunas. Foi esta gente esquecida e
aprisionada nas periferias da cidade que me apontou um outro horizonte.

Há pouco leite no país,
é preciso entregá-lo cedo.
Há muita sede no país, é preciso
entregá-lo cedo.
Há no país uma legenda, que ladrão se
mata com tiro.

Então o moço que é leiteiro
de madrugada com sua lata
sai correndo e distribuindo
leite bom para gente ruim.

Sua lata, suas garrafas,
e seus sapatos de borracha
vão dizendo aos homens no sono
que alguém acordou cedinho
e veio do último subúrbio
trazer o leite mais frio
e mais alvo da melhor vaca
para todos criarem força
na luta brava da cidade.

Na mão a garrafa branca
não tem tempo de dizer
as coisas que lhe atribuo
nem o moço leiteiro ignaro,
morador na Rua Namur,
empregado no entreposto,
com 21 anos de idade,
sabe lá o que seja impulso
de humana compreensão.
E já que tem pressa, o corpo
vai deixando à beira das casas
uma apenas mercadoria.

E como a porta dos fundos
também escondesse gente
que aspira ao pouco de leite
disponível em nosso tempo,
peguemos o corredor,
depositemos o litro...
Sem fazer barulho, é claro,
que barulho nada resolve.

Meu leiteiro tão sutil,
de passo maneiro e leve,
antes desliza que marcha.
É certo que algum rumor
sempre se faz: passo errado,
vaso de flor no caminho,
cão latindo por princípio

ou um gato quizilento.
E há sempre um senhor que acorda,
resmunga e torna a dormir.

Mas este acordou em pânico
(ladroes infestam o bairro),
não quis saber de mais nada.
O revólver da gaveta
saltou para sua mão.
Ladrão? se pega com tiro.
Os tiros na madrugada
liquidaram meu leiteiro.
Se era noivo, se era virgem,
se era alegre, se era bom,
não sei,
é tarde para saber.

Mas o homem perdeu o sono
de todo, e foge pra rua.
Meu Deus, matei um inocente.
Bala que mata gatuno
Também serve para furtar
a vida de nosso irmão.
Quem quiser que chame médico,
polícia não bota a mão
neste filho de meu pai.
Está salva a propriedade.
A noite geral prossegue,
A manhã custa a chegar,
mas o leiteiro
estatelado, ao relento,
perdeu a pressa que tinha.

Da garrafa estilhaçada,
no ladrilho já sereno
escorre uma coisa espessa
que é leite, sangue...não sei.
Por entre objetos confusos,
mal redimidos da noite,
duas cores se procuram,
suavemente se tocam,
amorosamente se enlaçam,
formando um terceiro tom
a que chamamos aurora.

Morte do Leiteiro
Carlos Drummond de Andrade

Agradecimentos

À Cristiane Barbieri, pelos ensinamentos. E pelas palavras “em paralelo”.

Ao Daniel, por ter me ensinado as primeiras técnicas de trabalho no laboratório.

Ao Vanderlei, pelas trocas de idéias.

À Professora Regina Buffon, por ter me introduzido no mundo da química inorgânica e, principalmente, pela paciência infinita para com as minhas indecisões e deficiências.

Ao Cleber, pelas valiosas colaborações no laboratório.

Ao Eduardo, pela companhia. Amigo de acampamento.

Ao Rodrigo e ao Ramon, pela amizade.

À Deuma, pelo companheirismo.

À Cíntia, pela presença tranqüila e serena.

À Sandra, pelo sorriso fácil e sincero.

Ao Ricardo e ao Renato, pela amizade, pela prosa fácil e pela companhia agradável no bandeirão.

Ao Marcos e ao Fontana da vidraria, pela atenção, pela paciência e pela solicitude.

À Sônia do RMN, que muito colaborou e esperou.

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA

I. Bacharel e Licenciado em Química

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) - 1997 a 2002.

II. Técnico em Química

Escola Técnica Estadual Conselheiro Antonio Prado - 1992 a 1995.

III. Técnico em Administração

Fundação Bradesco - 1988 a 1990.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

I. Professor de Química - Ensino Médio

Ensino Público Estadual - Professor Concursado - Agosto de 2004 até o momento.

II. Iniciação Científica

Universidade Estadual de Campinas. Orientador: Prof. Dr. Lauro Soares Euclides Barata. Laboratório de Fitoquímica. Projeto: “Estudo Fitoquímico dos Frutos de *Virola Surinamensis*” – Setembro/1998 a Julho/1999.

II. Técnico em Química

Ceralit S/A Indústria e Comércio - Agosto/1994 a Novembro/1996.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO

I. VII Congresso Interno de Iniciação Científica - de 21 a 22 de setembro de 1999; Ginásio Multidisciplinar da Unicamp.

ARTIGO PUBLICADO

I. Metathesis of methyl oleate over rhenium oxide - based catalyst supported on borated sílica-alumina: catalyst recycling; Autores: Cristiane Barbieri Rodella, José Ari Milton Cavalcante, Regina Bufon; Applied Catalysis A: General 274 (2004); 213 a 217.

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE CATALISADOR À BASE DE RÊNIO SUPORTADO EM SÍLICA-ALUMINA, MODIFICADO COM ÓXIDO DE BORO E AGENTES ALQUILANTES

Os catalisadores heterogêneos à base de rênio constituem-se importantes sistemas na metátese de ésteres insaturados provenientes dos óleos vegetais. No entanto, os sistemas heterogêneos à base de rênio são ativos na metátese de olefinas funcionalizadas somente se forem combinados com um promotor do tipo SnR_4 ou PbR_4 . Acredita-se que o promotor tem a função de formar a espécie metal-alkilideno (no caso, rênio-alkilideno) que desencadeia o ciclo catalítico. Entretanto, ainda não é compreendido o mecanismo de formação dos promotores na superfície dos sistemas de óxidos. O objetivo principal desse trabalho consistiu em tentar identificar, através da RMN- ^{13}C no estado sólido, a possível formação da espécie rênio-alkilideno sobre a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ após a interação deste com o organometálico enriquecido com ^{13}C , $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$. Buscou-se também caracterizar as interações entre os organometálicos (SnBu_4 , Bu_3SnH e Bu_2SnH_2) com o mesmo sistema de óxidos através das técnicas de RMN- ^{13}C no estado sólido e de espectroscopia no infravermelho. E finalmente, procurou-se identificar a estrutura do mesmo sistema de óxidos através das técnicas de RMN ^{27}Al e ^{29}Si no estado sólido, espectroscopia no infravermelho e difração de raios X.

ABSTRACT

SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF A RHENIUM OXIDE CATALYST SUPPORTED ON BORATED SILICA-ALUMINA AND MODIFIED WITH ALKYLATING AGENT

Heterogeneous rhenium catalysts are important systems for the metathesis of unsaturated esters obtained from vegetable oils. Nevertheless, the heterogeneous rhenium systems are active for the metathesis of functionalized olefins when combined with a promoter like SnR_4 or PbR_4 . It is believed that it leads to the formation of the alkylidene species that will start the catalytic cycle. However, the role of the promoters on the oxide system surface is not well understood. The main goal of this work was to identify, via CP-MAS ^{13}C NMR, a possible rhenium-alkylidene species formed by the reaction between $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ and $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$. The reactions of SnBu_4 , Bu_3SnH and Bu_2SnH_2 with $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ were also investigated by CP-MAS ^{13}C NMR and *in situ* FT-IR experiments. Finally, the structure of the $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ material was studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR, FT-IR and X-ray diffraction.

ÍNDICE

Lista de Tabelas	XIV
Lista de Figuras	XV
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
1. Metátese de Olefinas.....	1
1.1. Definição.....	1
1.2. Principais reações.....	1
1.3. Metais de transição utilizados como catalisadores.....	2
1.4. Descoberta e desenvolvimento.....	3
1.5. Clivagem das ligações químicas.....	3
1.6. Emparelhamento das olefinas.....	4
1.7. Metal-carbeno: “Não emparelhamento”.....	5
1.8. Formação inicial do metal-alkilideno.....	6
CAPÍTULO II - CATALISADORES	
2. Catalisadores Homogêneos.....	7
2.1. Catalisadores Heterogêneos.....	9
CAPÍTULO III - CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE RÊNIO	
3. Metátese de Olefinas Funcionalizadas.....	11
3.1. Óxido de Rênio Suportado.....	12
CAPÍTULO IV - METÁTESE: PROCESSO DE CONSTRUÇÃO DE LIGAÇÃO C-C	
4. Produção de Matérias-Primas.....	16
4.1. Indústria Oleoquímica.....	16
4.2. Metátese de Ésteres Funcionalizados.....	18
CONSIDERAÇÕES FINAIS	19
OBJETIVOS	19

CAPÍTULO V - EXPERIMENTAL

5. Reagentes.....	20
5.1. Tratamento dos Reagentes.....	20
5.2. Gases.....	20
5.3. Instrumentação.....	21
5.3.1. Infravermelho com Transformada de Fourier - Bomem B-100.....	21
5.3.2. Difratomia de Raios X - Shimadzu XRP 6000.....	21
5.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no estado sólido (^{13}C CP - MAS NMR).....	21
5.3.3.1. Varian-Inova 500.....	21
5.3.3.2. Bruker AC 300/P.....	21
5.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al e de ^{29}Si no estado sólido (^{27}Al e ^{29}Si MAS NMR).....	22
5.5. Ultrasom - Thornton T 1425.....	22
5.6. Preparação dos Organometálicos: Bu_2SnH_2 e $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)$	22
5.6.1. Preparação de Bu_2SnH_2	22
5.6.2. Preparação do $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$	24
5.7. Preparação do suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ pelo método sol-gel.....	26
5.7.1. Impregnação de rênio e boro no suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	27
5.8. Preparação da pastilha para as medidas de infravermelho.....	27
5.8.1. Tratamento térmico da pastilha.....	28
5.8.2. Adição dos organometálicos (SnBu_4 , Bu_3SnH e Bu_2SnH_2) aos sistemas de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ para as análises de infravermelho.....	29
5.9. Preparação das amostras para a ressonância magnética nuclear.....	29
5.9.1. RMN- ^{13}C no estado sólido.....	29
5.9.2. RMN- ^{27}Al e ^{29}Si no estado sólido.....	30

CAPÍTULO VI

6. Resultados e Discussão.....	30
6.1. Resumo.....	30

PARTE I

6. 2. Caracterização Estrutural.....	31
6. 2. 1. Considerações Iniciais.....	31
6. 2. 2. Difractometria de Raios-X do Suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75%).....	33
6. 2. 3. Infravermelho com Transformada de Fourier.....	33
6. 2. 3. 1. Suporte: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75%).....	34
6. 2. 3. 2. Primeira Conclusão.....	37
6. 2. 3. 3. Suporte Modificado com Boro: (7,5%) $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75%).....	37
6. 2. 3. 4. Rênio Suportado no Aluminossilicato Modificado com Boro: (2%) $\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%) \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	38
6. 2. 3. 5. Segunda Conclusão.....	40
6. 2. 4. Ressonância Magnética Nuclear de Silício-29.....	41
6. 2. 5. Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio-27.....	42
6. 2. 6. Terceira Conclusão.....	44

PARTE II

6. 3. Interações.....	45
6. 3. 1. Interação do SnBu_4 com os sistemas.....	46
6. 3. 2. Interação do Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos (2%) $\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%) \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	49
6. 3. 3. Interação do Bu_3SnH com o sistema de óxidos (2%) $\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%) \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	50
6. 3. 4. Quarta Conclusão.....	51
6. 3. 5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no Estado Sólido.....	52
6. 3. 5. 1. Interação do SnBu_4 com o sistema de óxidos (2%) $\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%) \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	53
6. 3. 5. 2. Interação do Bu_3SnH com o sistema de óxidos (2%) $\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%) \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	54
6. 3. 5. 3. Interação do Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos (2%) $\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%) \text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	55
6. 3. 5. 4. Quinta Conclusão.....	56

6. 3. 5. 5. Considerações sobre os organometálicos SnBu_4 , Bu_2SnH_2 e Bu_3SnH utilizados na metátese do oleato de metila.....57

PARTE III

6. 3. 6. Tentativas de caracterização da espécie rênio-alquilideno na superfície do sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%).....	61
6. 3. 6. 1. Primeiro experimento - Interação do sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) com $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$	62
6. 3. 6. 2. Segundo experimento - Interação do sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) com etileno.....	64
6. 3. 6. 3. Terceiro experimento - Interação do sistema de óxidos (7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) com $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$	65
6. 3. 6. 4. Quarto experimento - Interação do sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) com acetona.....	66
6. 3. 6. 5. Quinto experimento - Interação da acetona com $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ sobre a superfície do sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%).....	70
6. 3. 6. 6. Sexta Conclusão.....	73
6. 3. 7. Tentativas de Análise Estrutural.....	73
6.3.7.1. XPS (X-ray photoelectron - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X)...	73
6.3.7.2. Espectrometria de massas - MALDI-TOF (matrix assisted laser desorption ionization - time of flight).....	74
6.4. Conclusão final.....	74
6.5.Observações e Sugestões.....	75
Bibliografia.....	75

Lista de Tabelas

Tabela 1: Condições experimentais para análise de RMN de ^{27}Al e ^{29}Si	22
Tabela 2: Relação entre a configuração do silanol e o estiramento O-H.....	36
Tabela 3: Relação dos principais sinais de ressonância do silício-29.....	41
Tabela 4: Dados referentes aos deslocamentos químicos dos espectros de ressonância do alumínio-27.....	43
Tabela 5: Resumo dos dados de RMN- ^{13}C no estado sólido resultante das interações dos organometálicos SnBu_4 , Bu_3SnH e Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%).....	56
Tabela 6. Metátese do oleato de metila na presença do sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) combinado com diferentes organometálicos.....	58
Tabela 7: Deslocamento químico da carbonila da acetona quando presente em diferentes ambientes químicos.....	70

Lista de Figuras

Figura 1: Representação simplificada da metátese de olefinas.....	1
Figura 2: Principais reações de metátese de olefinas.....	2
Figura 3: Recorte da tabela periódica com a representação dos metais de transição menos e mais eficientes (em negrito) para a metátese de olefinas.....	2
Figura 4: Metátese de olefinas através do mecanismo de emparelhamento.....	4
Figura 5: Metátese de olefinas de acordo com o mecanismo metal-alquilideno.....	5
Figura 6: Mecanismos de formação do metal-alquilideno.....	7
Figura 7: Catalisadores de molibdênio e de tungstênio contendo fragmento metal-alquilideno.....	8
Figura 8: Catalisadores à base de rutênio da primeira (A) e da segunda geração (B) produzidos pelo grupo de Grubbs.....	8
Figura 9: Mecanismos propostos para a formação do metal-alquilideno.....	10
Figura 10: Representação do óxido de rênio suportado e exposto ao ar nas condições ambientes.....	12
Figura 11: Representação do óxido de rênio suportado após calcinação e sem exposição ao ar.....	13
Figura 12: Principais aplicações dos óleos vegetais.....	17
Figura 13: Principais produtos que podem ser gerados a partir do ácido oléico proveniente dos óleos vegetais.....	18
Figura 14: Síntese e purificação do Bu_2SnH_2	23
Figura 15: Síntese e destilação do $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$	25
Figura 16: Preparação do suporte - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	27
Figura 17: Preparação da pastilha para as medidas de infravermelho.....	28
Figura 18: Cella utilizada na determinação espectroscópica na região do infravermelho.....	28
Figura 19: Metátese do oleato de metila.....	32
Figura 20: Difratoograma de raios-X do suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	33
Figura 21: Infravermelho do suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	34
Figura 22: Representação dos diferentes tipos de hidroxila presentes na superfície da η -alumina e γ -alumina.....	35

Figura 23: Representação dos diferentes tipos de hidroxilas presentes na superfície de sílica.....	36
Figura 24: Infravermelho dos sistemas de óxidos: A: suporte - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$; B: suporte modificado com boro - $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	37
Figura 25: Possíveis estruturas da superfície do aluminossilicato após a adição de boro.....	38
Figura 26: Infravermelho dos sistemas de óxidos: $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$; $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	38
Figura 27: Representação de um sítio relacionado com a acidez de Brønsted....	40
Figura 28: RMN de ^{29}Si dos seguintes sistemas: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$; $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ e $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	41
Figura 29: RMN de ^{27}Al dos sistemas de óxidos: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$; $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ e $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	42
Figura 30: Interação do organometálico SnBu_4 com os sistemas de óxidos à temperatura ambiente.....	46
Figura 31: Reação do organometálico SnBu_4 com os sítios associados à acidez de Brønsted.....	47
Figura 32: Variação da seletividade do sistema catalítico $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)/\text{SnBu}_4$ na metátese do oleato de metila em função da razão molar Sn/Re.....	48
Figura 33: Interação do Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos à temperatura ambiente.....	49
Figura 34: Interação do Bu_3SnH (Gráfico 1) e SnBu_4 (Gráfico 2) com o sistema de óxidos à temperatura ambiente.....	50
Figura 35: Interação dos organometálicos SnBu_4 , Bu_3SnH e Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	52
Figura 36: Representação dos possíveis alcóxidos.....	53
Figura 37: Representação das ligações de hidrogênio entre o grupo metil da cadeia carbônica com os silanóis da superfície.....	54
Figura 38: Mecanismo de formação da espécie rênio-alquilideno.....	59

Figura 39: Formação da espécie rênio-alquilideno a partir da reação do SnBu ₄ com o sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%).....	59
Figura 40: Reação do Bu ₂ SnH ₂ com o sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%).....	60
Figura 41: Reação do Bu ₃ SnH com o sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%).....	61
Figura 42: RMN- ¹³ C dos produtos resultantes da interação do Sn(¹³ CH ₃) ₄ com o sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%).....	62
Figura 43: Seqüência de reações do organometálico Sn(¹³ CH ₃) ₄ com o sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%).....	63
Figura 44: A. RMN- ¹³ C dos produtos resultantes da interação do etileno com o sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%); B. RMN- ¹³ C dos produtos resultantes da interação do Sn(¹³ CH ₃) ₄ com o sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%).....	65
Figura 45: A. RMN- ¹³ C dos produtos resultantes da interação do Sn(¹³ CH ₃) ₄ com o sistema (7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%). B. RMN- ¹³ C dos produtos resultantes da interação do Sn(¹³ CH ₃) ₄ com o (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%).....	66
Figura 46: RMN- ¹³ C dos produtos resultantes da interação da acetona com o sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%).....	67
Figura 47: Produtos que podem ser formados na superfície do sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%) como resultado da condensação aldólica da acetona.....	68
Figura 48: Interação da acetona com a zeólita HZSM-5 (A) e com o (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%) nas condições ambientes (B).....	69
Figura 49: Esquema simplificado da reação entre a espécie rênio-alquilideno e a acetona.....	71
Figura 50: A. Interação da acetona como o Sn(¹³ CH ₃) ₄ sobre a superfície do sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%). B. Interação da acetona com o sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%).....	71
Figura 51: Possíveis reações da acetona e da espécie rênio-alquilideno na superfície do sistema de óxidos (2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%).....	72

CAPÍTULO I

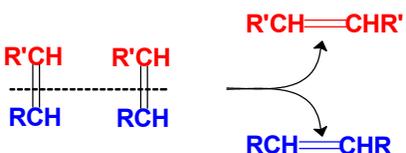
INTRODUÇÃO

1. Metátese de Olefinas

1.1. Definição

Metátese é uma palavra derivada do grego que significa transposição¹. Quimicamente refere-se a uma troca de átomos entre duas espécies químicas. Como exemplo pode-se citar a reação de esterificação que ocorre entre um álcool e um ácido carboxílico: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HOOCCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOCCH}_3 + \text{HOH}$

A metátese de olefinas decorre da clivagem e da reconstituição da dupla ligação carbono-carbono, formando novos produtos¹ (Fig. 1):



R e R' correspondem a grupos alquil

Figura 1: Representação simplificada da metátese de olefinas.

1.2. Principais reações

As principais reações de metátese englobam desde as que levam à obtenção de novas olefinas, até aquelas que formam cadeias poliméricas e, conseqüentemente, novos polímeros. Os principais tipos de reação a serem destacados são (Fig. 2): a) auto-metátese, b) metátese cruzada ou cometátese, c) fechamento do anel via metátese (RCM), d) polimerização via metátese com abertura do anel (ROMP) e e) polimerização de dienos acíclicos via metátese (ADMET).

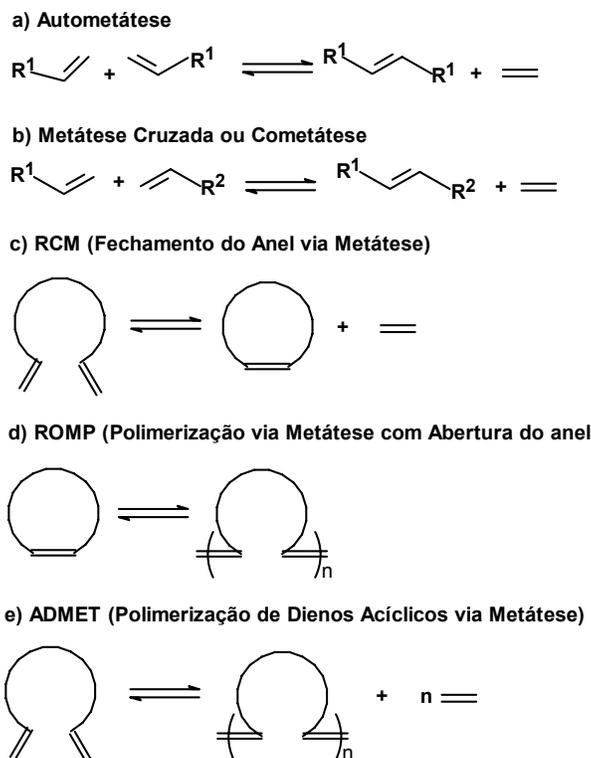


Figura 2: Principais reações de metátese de olefinas.

1.3. Metais de transição utilizados como catalisadores

A metátese de olefinas é catalisada tanto por sistemas catalíticos homogêneos quanto heterogêneos, que são essencialmente derivados dos metais de transição¹: molibdênio, tungstênio, rênio e rutênio. Estes metais estão evidenciados no recorte da tabela periódica (Fig. 3). Além desses, há outros metais de transição que podem ser utilizados para catalisar a metátese; porém, de um modo geral são pouco eficientes.

	4	5	6	7	8	9
4	Ti	V	Cr			Co
5	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
6		Ta	W	Re	Os	Ir

Figura 3: Recorte da tabela periódica com a representação dos metais de transição menos e mais eficientes (em negrito) para a metátese de olefinas¹.

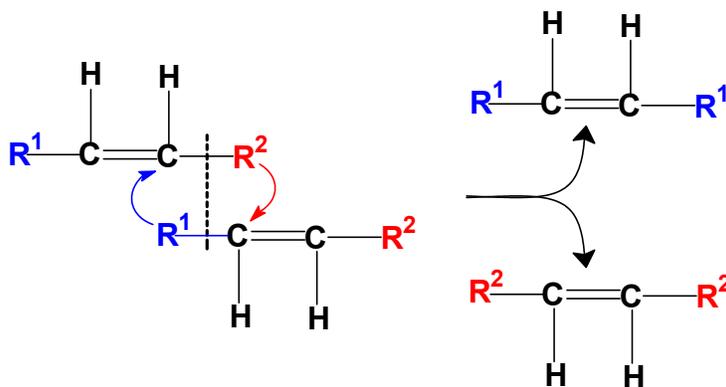
1.4. Descoberta e desenvolvimento

A metátese de olefina foi observada pela primeira vez² em 1931, quando propeno foi transformado em eteno e but-2-eno a 725°C. No entanto, foi somente a partir das décadas de 1950-1960 com os estudos de Ziegler sobre a polimerização de eteno, e das investigações sobre a polimerização de olefinas cíclicas como ciclohepteno, cicloocteno e ciclodeceno efetuadas por Natta que o caminho para a compreensão das reações de metátese³⁻⁵ se abriu. Ao lado das reações de **polimerização** das olefinas cíclicas, havia também as reações de **desproporcionamento** das olefinas acíclicas como propeno (propeno é convertido em eteno e but-2-eno). Assim surgia uma interrogação - que relação poderia haver entre a polimerização de olefinas cíclicas e o desproporcionamento de olefinas acíclicas? A conexão entre estas duas reações foi estabelecida com as investigações empreendidas^{6,7} por N. Calderon, que concluiu tratar-se de um mesmo tipo de reação, para a qual ele cunhou o termo **metátese de olefinas**⁸ ou, simplesmente, **metátese**.

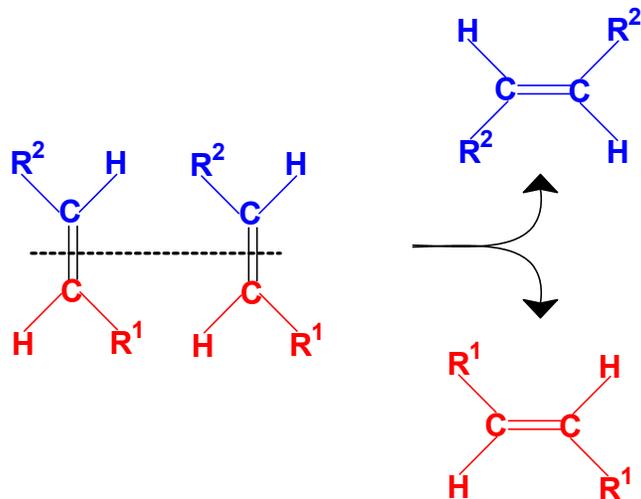
1.5. Clivagem das ligações químicas

Qual o mecanismo que governa a metátese? Ou ainda, quais ligações são rompidas? Há duas possibilidades a serem consideradas.

1) Ruptura das ligações e transferência dos grupos alquila adjacentes aos carbonos da dupla ligação.



2) Clivagem e reconstituição da dupla ligação carbono-carbono.



Das investigações^{9,10} realizadas através da catálise heterogênea assim como da catálise homogênea, concluiu-se que **a clivagem ocorre na dupla ligação carbono-carbono**. Desta conclusão resultara uma nova pergunta - como a dupla ligação carbono-carbono é clivada e reconstituída?

1.6. Emparelhamento das olefinas

A primeira resposta no sentido de esclarecer como a dupla ligação carbono-carbono é clivada e reconstituída foi dada por Bradshaw e colaboradores¹¹ em 1967, quando estabeleceram a seguinte proposição:

“Duas olefinas coordenam-se ao metal (catalisador) e formam o intermediário ‘quase-ciclobutano’, que viabiliza a troca dos grupos alquila entre duas olefinas”. Esta proposição está esquematizada na Fig. 4.

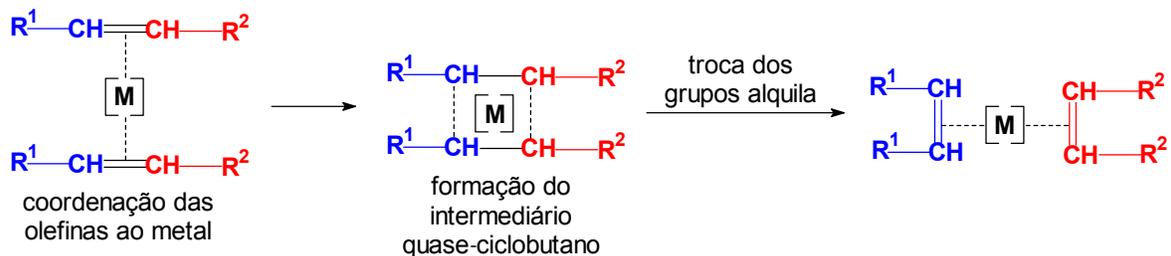


Figura 4: Metátese de olefinas através do mecanismo de emparelhamento.

O destaque desse mecanismo está na proposição do intermediário quase-ciclobutano. Além deste aspecto, deve ser salientado que as duas olefinas coordenam-se simultaneamente ao metal. Em razão disso, o mecanismo foi denominado de “emparelhamento”.

1.7. Metal-carbeno: “Não emparelhamento”

Embora o mecanismo anterior explicasse uma série de observações sobre as reações de metátese, **era ineficiente para esclarecer a distribuição dos produtos formados a partir da metátese cruzada de olefinas cíclicas, com olefinas acíclicas assimétricas, antes de a reação atingir o equilíbrio.** Baseados nessas observações, Hérisson e Chauvin¹² conduziram algumas investigações que os levaram a propor um novo mecanismo, o qual foi denominado **metal-carbeno^a** ou “**não emparelhamento**” (Fig. 5).

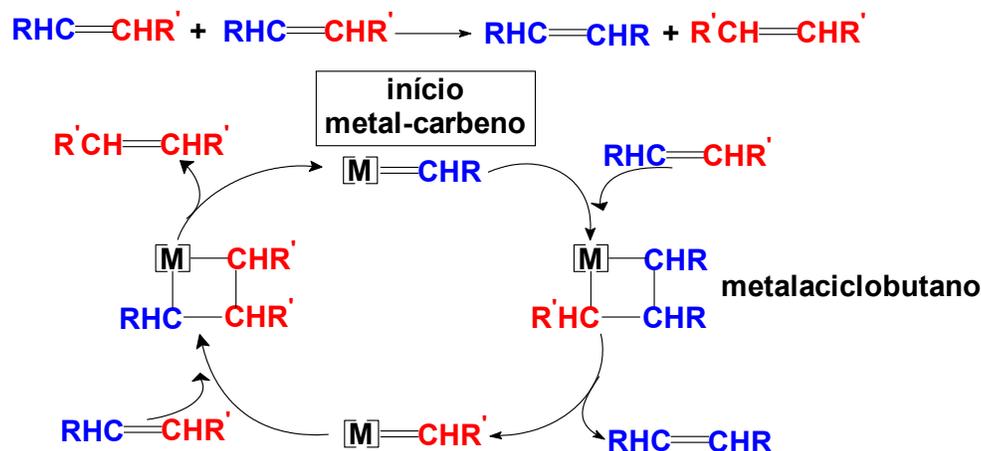


Figura 5: Metátese de olefinas de acordo com o mecanismo metal-alquilideno.

O ciclo desse mecanismo é constituído por dois intermediários fundamentais: i) metal-alquilideno e ii) metalaciclobutano.

O intermediário metal-alquilideno tem a função de iniciar a reação de metátese, enquanto que metalaciclobutano permite que ocorra a troca dos fragmentos alquilidênicos e a propagação do ciclo catalítico. A proposição desse

^a A IUPAC tem recomendado que o termo “alquilideno” seja utilizado para descrever todos os complexos que contém dupla ligação¹³ metal-carbono, e que o termo “carbeno” seja restrito à espécie química livre, $:\text{CR}_2$.

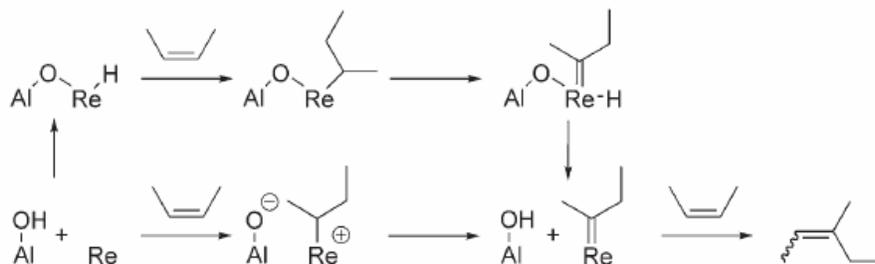
mecanismo foi recebida com bastante cautela pelos químicos² da área, já que não havia conhecimentos sólidos sobre a química dos complexos metal-alquilideno e nem sobre os complexos constituídos pelos metalaciclos. Foi somente após alguns anos de investigações que o mecanismo “metal-carbeno” proposto por Hérisson e Chauvin passou a ser aceito para explicar as reações de metátese.

Baseado no mecanismo proposto, Chauvin² lançou a idéia de que as reações de metátese poderiam ser catalisadas por complexos constituídos por um fragmento metal-alquilideno. Essa sugestão norteou o trabalho de vários pesquisadores que, desde então, iniciaram a busca por complexos alquilidênicos que fossem ativos na metátese de olefinas.

1.8. Formação inicial do metal-alquilideno

Embora seja bem aceito que a metátese de olefinas seja iniciada pela espécie metal-alquilideno, não há ainda um mecanismo definido e amplamente aceito que explique como essa espécie é formada em catalisadores heterogêneos. Dentre os mecanismos propostos destacam-se os seguintes¹⁴ (Fig. 6): a) formação do metal-alquilideno assistido por um hidrogênio; b) ativação de uma ligação C-H vinílica; c) mecanismo π -alil; d) mecanismo pseudo-Wittig.

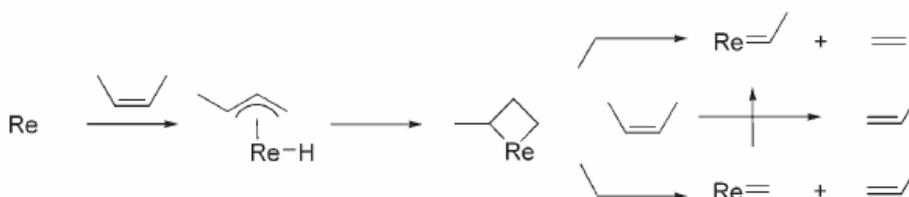
a) Formação do metal-alquilideno assistido por um hidrogênio.



b) Ativação de uma ligação C-H vinílica.



c) Mecanismo π -alil.



d) Mecanismo pseudo-Wittig.

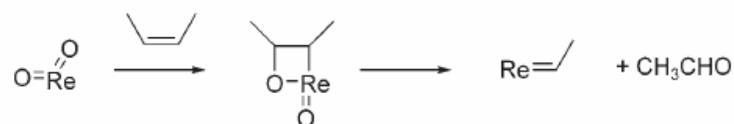


Figura 6: Mecanismos de formação do metal-alquilideno.

CAPÍTULO II CATALISADORES

2. Catalisadores Homogêneos

Os catalisadores homogêneos bem definidos contêm um fragmento alquilidênico (M=C) na sua estrutura. São complexos que têm estrutura química definida, em que alguns deles contêm metais de alto estado de oxidação coordenados a ligantes volumosos¹⁵⁻¹⁸ como imidos e arilóxidos, entre outros. Entre os principais catalisadores estão aqueles sintetizados a partir do molibdênio

e do tungstênio, sobretudo pelo grupo de Schrock², assim como pelo grupo de Basset², que voltou a atenção aos catalisadores à base de tungstênio (Fig. 7).

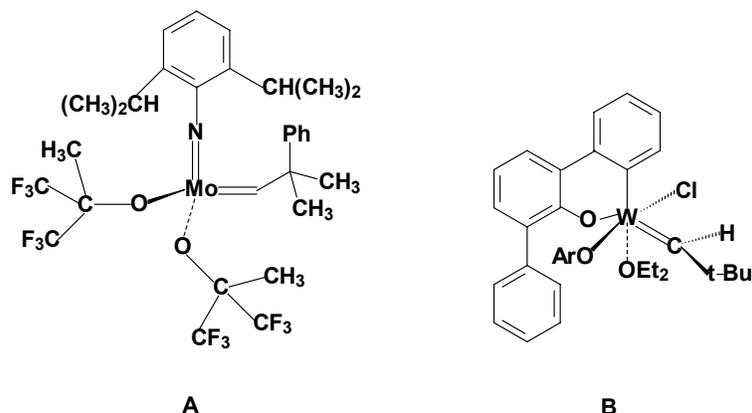
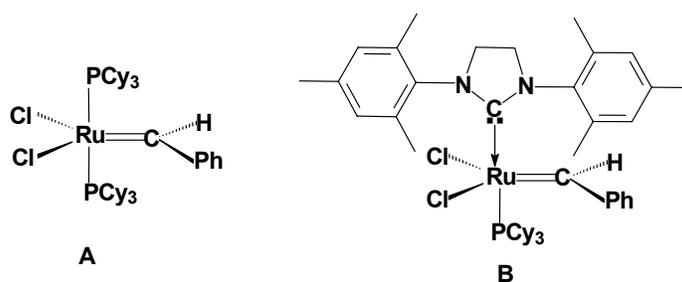


Figura 7: Catalisadores de molibdênio e de tungstênio contendo fragmento metal-alkilideno.

Somando-se aos catalisadores formados por complexos alkilidênicos à base de molibdênio e tungstênio, há os de rutênio¹⁹⁻²⁴ que foram desenvolvidos pelo grupo de Grubbs. Estes catalisadores são divididos em duas categorias - primeira e segunda geração. Aqueles que estão ligados a duas fosfinas (PC_y) pertencem à primeira geração, enquanto que os que tiveram uma das fosfinas substituídas por um grupo carbênico heterocíclico, são da segunda geração (Fig. 8).



Cy: cicloexil

Figura 8: Catalisadores à base de rutênio da primeira (A) e da segunda geração (B) produzidos pelo grupo de Grubbs.

Os catalisadores à base de rutênio são mais tolerantes a grupos funcionais, mais estáveis ao ar e à umidade com relação àqueles de molibdênio e tungstênio

sintetizados pelos grupos de Schrock ou Basset. No entanto, os catalisadores sintetizados pelo grupo de Schrock² têm a vantagem em relação aos de rutênio, de serem estereoseletivos. Uma das desvantagens dos catalisadores homogêneos utilizados na metátese de olefinas refere-se à dificuldade de separação dos produtos finais. Algumas das reações de metátese podem tornar-se importantes como rotas sintéticas para a produção de novos fármacos, porém, tem como fator preocupante os altos níveis de metal residual²⁵ no produto final. Por exemplo, em alguns casos o teor de rutênio pode chegar a mais de 2000 ppm.

2.1. Catalisadores Heterogêneos

Os sistemas heterogêneos que catalisam a metátese de olefinas são, normalmente, constituídos de um óxido de metal de transição suportado sobre um óxido inorgânico de grande área superficial¹ cujos exemplos são: $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, WO_3/SiO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$.

Ao contrário dos catalisadores homogêneos, **os heterogêneos não contêm na sua estrutura um fragmento alquilidênico (M=C)**. Posto isso, surge uma complicação - como os catalisadores heterogêneos catalisam a metátese? Ou ainda, como o metal-alquilideno é formado na superfície do catalisador? Embora haja evidências químicas de que os catalisadores heterogêneos catalisam a metátese através da formação do metal-alquilideno, tal qual ocorre com os catalisadores homogêneos, não há evidências espectroscópicas diretas dessa espécie química na superfície. Com o objetivo de tentar elucidar o mecanismo de formação da espécie metal-alquilideno sobre a superfície de um catalisador heterogêneo, foram realizados alguns trabalhos com catalisadores^{14,26-28} à base de molibdênio e de rênio: $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$. Desses três trabalhos saíram três propostas de mecanismo para explicar a formação do metal-alquilideno sobre a superfície dos respectivos catalisadores heterogêneos (Fig. 9).

1) $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Dos estudos do sistema catalítico^{26,27} $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ativado por fotorredução em CO, inferiu-se que a formação do metal-alquilideno na superfície do catalisador é decorrente do **mecanismo de transferência 1,2 de hidrogênio** (Fig. 9.a).

2) $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

A metátese de olefinas funcionalizadas, como o éster insaturado oleato de metila, ocorre somente na presença de um promotor²⁸ como o SnR_4 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Bu}$). Supõe-se que o promotor ao interagir com a superfície do sistema de óxidos origina o metal-alquilideno que iniciará a reação de metátese. Esse trabalho investigou as interações entre o promotor SnR_4 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Bu}$) com a superfície do $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Das investigações propôs-se que a formação do metal-alquilideno resulta das etapas (Fig. 9.b):

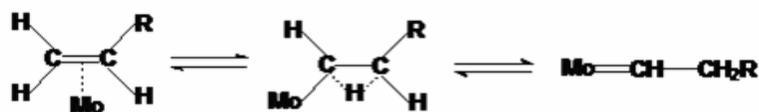
Etapa 1 e 2: o catalisador ($\equiv\text{-O-ReO}_3$) é alquilado através da reação com o promotor (SnR_4), formando as espécies A e B;

Etapa 3: Ocorre abstração de hidrogênio alfa com conseqüente formação do metal-alquilideno (C), e liberação do alcano correspondente (RH).

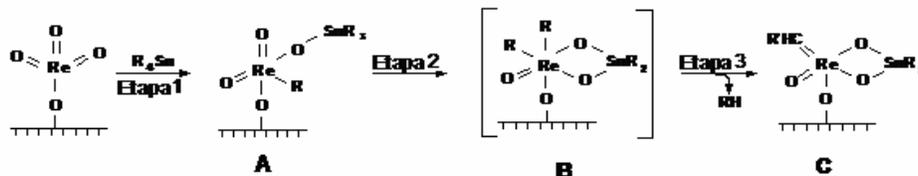
3) $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$

Sobre a superfície do sistema catalítico¹⁴ $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ adicionou-se simultaneamente as olefinas but-2-eno e 2-metilpropeno. Além da metátese cruzada ocorreram também reações de isomerização. Do monitoramento por GC-MS, além de outras considerações, deduziu-se que a formação da espécie metal-alquilideno passa pelo mecanismo da reação de pseudo-Wittig (Fig. 9.c).

a) Mecanismo de transferência 1,2 de hidrogênio.



b) Alquilação via promotor SnR_4 seguida da abstração de hidrogênio α .



c) Mecanismo pseudo-Wittig.

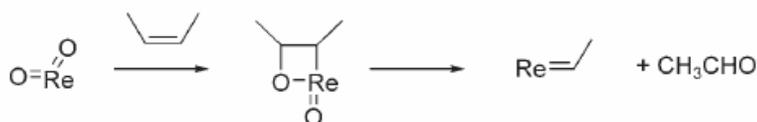


Figura 9: Mecanismos propostos para a formação do metal-alquilideno.

CAPÍTULO III

CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE RÊNIO

3. Metátese de Olefinas Funcionalizadas

Uma importante alternativa para a matéria-prima de origem fóssil como o petróleo, são os óleos vegetais. A metátese dos ésteres insaturados que compõem os óleos vegetais pode transformá-los em matérias-primas para a indústria química. Porém, os ésteres insaturados que os compõem desativam facilmente o catalisador. Nesse caso, há um obstáculo a ser vencido. Deve-se procurar sistemas catalíticos que sejam tolerantes a grupos funcionais. Uma das principais opções está nos sistemas catalíticos heterogêneos à base de rênio que tem apresentado maior tolerância aos grupos funcionais. Além disso, a catálise heterogênea é bastante viável para aplicações industriais, posto que os catalisadores podem ser facilmente separados do meio reacional¹⁸ e ser regenerados. A primeira metátese de olefina funcionalizada, como o éster insaturado oleato de metila, foi catalisada utilizando-se o sistema catalítico homogêneo²⁹ $WCl_6/Sn(CH_3)_4$. E o primeiro catalisador heterogêneo eficiente para a metátese da mesma olefina³⁰ era constituído por rênio: $Re_2O_7/Al_2O_3/Sn(CH_3)_4$. Embora os metais de transição tungstênio e molibdênio possam ser utilizados em sistemas catalíticos heterogêneos para a catálise de olefinas funcionalizadas, os catalisadores heterogêneos à base de rênio são mais tolerantes aos grupos funcionais. Em face disso, procurou-se melhorar a atividade catalítica desses sistemas de várias maneiras:

- a) Adição de óxidos^{31,32} de metais de transição, como MoO_3 , V_2O_5 ou WO_3 ;
- b) Modificação do suporte constituído por alumina mediante adição de outros óxidos³³⁻³⁸ como SiO_2 e B_2O_3 , além do uso de alumina fosfatada;
- c) Combinação de diferentes promotores³⁹⁻⁴¹, tais como GeR_4 , PbR_4 , SnR_4 , SiR_4 , R_3SiH , R_2SiH_2 (R = metil, etil ou n-butil).

Como resultado das investigações sobre a atividade catalítica, a seletividade e a regeneração, tem-se atualmente um dos principais sistemas

catalíticos heterogêneos^{38,42} para a metátese do oleato de metila, (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%).

3.1. Óxido de Rênio Suportado

Sobre os catalisadores heterogêneos à base de rênio são evidenciados alguns aspectos, tais como: a) estrutura, b) acidez do suporte, c) e o uso de promotores.

A) Estrutura

O óxido de rênio suportado é comumente representado como Re₂O₇. No entanto, esta é uma mera simplificação. Os estudos de Raman⁴³⁻⁴⁶ mostraram que, em condições ambientes, há uma mesma espécie de rênio presente na superfície do suporte e que é semelhante ao íon perrenato em solução aquosa, **ReO₄⁻** (Fig. 10).

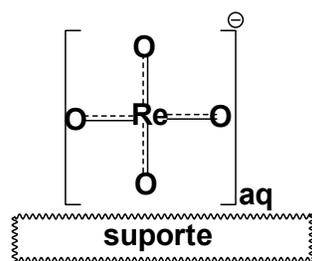


Figura 10: Representação do óxido de rênio suportado e exposto ao ar nas condições ambientes.

A presença dessa espécie sobre a superfície é independente da concentração de rênio, que compreende a faixa entre 1,3% e 18%, e do tipo de suporte, entre os quais Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ e TiO₂. Por outro lado, algumas investigações realizadas por meio das técnicas de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), temperatura programada de redução (TPR) e espectroscopia Raman demonstraram que, após a calcinação e sem exposição ao ar, forma-se uma camada⁴⁶⁻⁴⁸ de óxido de rênio na superfície do suporte. O óxido de rênio apresenta uma estrutura com simetria C_{3v}, em que o rênio está tetracoordenado

ao oxigênio, estabelecendo uma ligação com o suporte e três ligações terminais (Re=O) (Fig. 11):

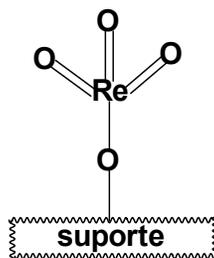


Figura 11: Representação do óxido de rênio suportado após calcinação e sem exposição ao ar.

Esses sistemas catalíticos são difíceis de serem caracterizados, já que a quantidade de sítios ativos de rênio disponíveis para a metátese^{14,49,50} é baixa, algo em torno de 2%.

B) Acidez do suporte

A atividade dos catalisadores heterogêneos à base de rênio tem sido relacionada, fundamentalmente, com a acidez de Brønsted e, em menor escala, com a de Lewis. Segundo⁵¹⁻⁵³ alguns estudos, tanto a atividade catalítica das olefinas não funcionalizadas, quanto das funcionalizadas, como o éster insaturado oleato de metila, aumenta quando a acidez de Brønsted também aumenta. Nos sistemas catalíticos constituídos por rênio suportado em alumina ($\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$), a acidez de Brønsted e conseqüentemente a atividade catalítica, tornam-se maior à medida que a concentração de rênio é aumentada e atinge o valor máximo situado entre 12% e 18%. Por outro lado, o catalisador formado por rênio suportado sobre sílica-alumina ($\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) apresenta maior acidez de Brønsted, assim como maior atividade catalítica, utilizando menores concentrações de rênio, que giram entre 1% a 3%, que o catalisador constituído por rênio suportado⁵⁴ apenas em alumina, ($\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Os suportes sílica-alumina e alumina influenciam diferentemente o desempenho catalítico dos catalisadores à base de rênio. Uma das razões disso reside nas diferenças de acidez de Brønsted, que é maior para a sílica-alumina^{55,56}

do que para a alumina. Os sistemas catalíticos constituídos pelo suporte sílica-alumina, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, contêm dois tipos de hidroxilas: i) as que estão ligadas diretamente ao silício, formando o **silanol**, $\equiv\text{SiOH}$; ii) e as que estão ligadas em ponte, **Si-(OH)-Al**. Segundo a proposição, o rênio ao interagir com as hidroxilas em ponte origina a espécie **[suporte-O-ReO₃]⁺** que possui densidade eletrônica positiva^{54,56} sobre o rênio, a qual facilita o recebimento de elétrons e conseqüentemente a complexação com a dupla ligação carbono-carbono das olefinas. Já o suporte constituído apenas por γ -alumina apresenta cinco tipos possíveis de hidroxilas⁵⁷ (Al-OH), que são classificadas como básica, neutra e ácida. Quando em baixa concentração, o rênio reage preferencialmente com a hidroxila básica e forma uma espécie química que possui carga elétrica negativa concentrada sobre o rênio, o que dificulta a complexação com a dupla ligação carbono-carbono. Somente quando a concentração de rênio atinge valores entre 12% a 18%, é que reage com a hidroxila ácida e, conseqüentemente, torna o sistema catalítico mais ativo.

Não obstante a ênfase dada à acidez de Brønsted no tocante à metátese de olefinas, outras investigações sugeriram que a acidez de Lewis⁵⁸ é tão importante quanto a de Brønsted. Todavia, outros estudos sobre a influência da acidez na metátese do oleato de metila catalisada pelo sistema (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) não permitiram estabelecer com clareza se é a acidez de Brønsted ou de Lewis que tem maior relevância³⁸ nesse tipo de catálise.

C) Promotor^b

Os promotores utilizados na metátese de olefinas são organometálicos¹ constituídos por um metal da família 1, 13 ou 14, em que os mais comuns são: LiBu, EtAlCl₂, AlR₃, SnR₄, GeR₄ e SiR₄ (R = Me, Et, n-Bu e Ph). A adição de um promotor a um dado catalisador conduz à formação de um sistema catalítico com

^b O promotor e o co-catalisador não são a mesma coisa. O promotor é consumido durante o ciclo catalítico. Já o co-catalisador participa do ciclo catalítico, mas não é consumido ao término de todo o processo.

características bem peculiares, cujos reflexos são: 1) ativação do catalisador, 2) mudanças na seletividade, 3) alteração da atividade e 4) modificação da natureza do sítio catalítico. Todos esses processos modificados pelo promotor são objetos de discussão e questionamentos, já que as técnicas espectroscópicas utilizadas para estudar os sistemas catalíticos até agora não trouxeram respostas claras e sólidas.

C 1) Ativação

O sistema catalítico $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ é ativo na metátese de olefinas não funcionalizadas, porém é inativo³⁴ para olefinas funcionalizadas, como o éster insaturado oleato de metila. Esta olefina^{30,34,38,40,42} sofrerá reação de metátese somente quando for adicionado ao sistema catalítico $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ um promotor do tipo SnR_4 (R = Me, Et, n-Bu).

C 2) Seletividade

A metátese do *trans*-dec-4-eno pelo catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta seletividade de 96% com a presença do promotor $\text{Sn}(\text{n-Bu})_4$, enquanto que sem, a seletividade⁵⁹ cai para 19%. Por outro lado, a adição de $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ajuda a diminuir a isomerização⁶⁰ da metátese do oct-1-eno catalisada pelo sistema catalítico $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

C 3) Atividade

A adição do promotor SnR_4 (R = Me, Et, n-Bu) aumenta substancialmente a atividade catalítica para olefinas não funcionalizadas. Por exemplo, a metátese do propeno pelo sistema catalítico $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, aumenta de 5 a 10 vezes³⁴ com a adição de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$.

C 4) Natureza dos sítios catalíticos

A polimerização do norborneno via metátese com abertura do anel (ROMP) pelo catalisador $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ leva à formação de polímeros com estruturas diferentes, dependendo de a reação ter sido realizada com ou sem promotor. A adição do $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ no meio reacional favorece a configuração *trans* da cadeia polimérica, enquanto que sem, favorece a configuração *cis*. Este dado indica que o promotor pode estar formando ou alterando a natureza⁶¹ dos sítios catalíticos.

CAPÍTULO IV

METÁTESE: PROCESSO DE CONSTRUÇÃO DE LIGAÇÃO C-C

4. Produção de Matérias-Primas

A indústria química moderna exige o uso de eficientes processos químicos, que entre outros aspectos causem um mínimo de impacto ambiental. As reações de metátese de olefinas podem favorecer o desenvolvimento de uma indústria química menos poluente, já que podem propiciar algumas alternativas:

- a) fornece uma rota sintética mais eficiente em relação aos métodos tradicionais para a formação de ligação C-C e minimiza a geração de subprodutos;
- b) facilita o aproveitamento de fontes renováveis como os óleos vegetais e a sua transformação em matérias-primas alternativas àquelas extraídas do petróleo;
- c) permite que alguns processos químicos ocorram em solventes como a água.

Dentre as diversas matérias-primas produzidas a partir dos processos de metátese⁶² destacam-se algumas importantes olefinas.

- Propeno: é utilizado na produção de polipropileno, acrilonitrila, ácido acrílico, etc.
- Hex-1-eno: comonômero usado para a síntese de polietileno.
- Neoexeno: intermediário da síntese do perfume da linha “musk”.
- Produção de olefinas lineares a partir do eteno: estas olefinas lineares são convertidas em lubrificantes, plastificantes, surfactantes, etc.

Além da produção de novas olefinas, a metátese também permite a fabricação de polímeros com características bem específicas, cujos nomes comerciais⁶² são:

- Vestenamer® 8012
- Norsorex®
- Telene® e Metton®
- Zeonex®

4.1. Indústria Oleoquímica

O declínio das reservas de petróleo e os efeitos ambientais deletérios dos combustíveis oriundos dessa fonte têm pressionado a busca por alternativas que

sejam renováveis e ambientalmente menos destrutivas. Uma opção são os óleos vegetais. São fontes renováveis, são biodegradáveis e quando são usados como combustíveis, não geram gás carbônico excedente, pois as plantas oleaginosas, tais como a soja, o girassol, o amendoim, a canola, a mamona, entre outras, consomem o gás carbônico^{18,63-65} durante o processo de crescimento. Os óleos vegetais são essencialmente explorados para uso alimentício e ainda pouco aproveitados⁶³ na indústria química (Fig. 12).

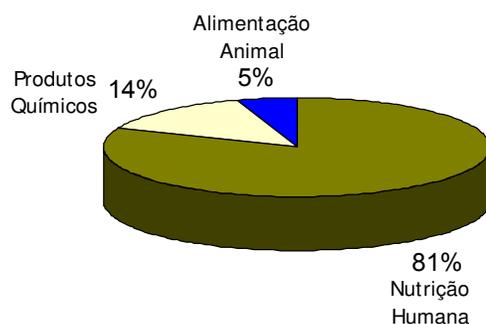


Figura 12: Principais aplicações dos óleos vegetais.

No entanto, há muito que estudar e investigar sobre a transformação dos óleos vegetais em produtos intermediários para a indústria química. Atualmente o Brasil está convertendo alguns óleos vegetais, como o de dendê e de mamona, em biodiesel, que é um combustível que no momento está sendo misturado ao óleo diesel. Entretanto, a riqueza da química dos óleos vegetais ultrapassa aquela que o transforma em combustível.

Os óleos vegetais são constituídos por ésteres de glicerol, cujo comprimento da cadeia carbônica varia de 10 a 18 átomos; a cadeia carbônica pode ser saturada ou insaturada. Os ésteres de glicerol contêm dois grupos funcionais: o éster e a dupla ligação carbono-carbono. Mais de 90% dos processos químicos de transformação dos óleos vegetais envolvem o grupo funcional éster, enquanto que pouco menos de 10%, a dupla ligação^{63,64} carbono-carbono. Porém, há várias reações químicas que envolvem a dupla ligação carbono-carbono e que podem converter as olefinas não funcionalizadas ou

funcionalizadas, como os ésteres de glicerol, em produtos intermediários ou até mesmo em produtos acabados, como polímeros:

- i) hidrogenação iii) hidroformilação v) isomerização vii) metátese
- ii) epoxidação iv) dimerização vi) polimerização viii) ozonólise

4.2. Metátese de Ésteres Funcionalizados

A partir da metátese de olefinas funcionalizadas é possível transformar os óleos vegetais em matéria-prima^{18,64,65} para as indústrias de polímeros, de surfactantes e de lubrificantes. As oleaginosas mais interessantes para as reações de metátese são: canola, amendoim, soja e girassol. Mas por quê? A transesterificação destas oleaginosas com metanol leva à formação do oleato de metila que é um éster em que a maior cadeia contém 18 carbonos e uma insaturação no carbono 9, (C_{18:1}). O oleato de metila torna-se um éster insaturado muito valioso porque pode ser transformado mediante reações de metátese específicas como auto-metátese ou etenólise, seguido de outros processos químicos, como hidroformilação, isomerização e polimerização, em intermediários e até mesmo produtos acabados para a indústria química (Fig. 13).

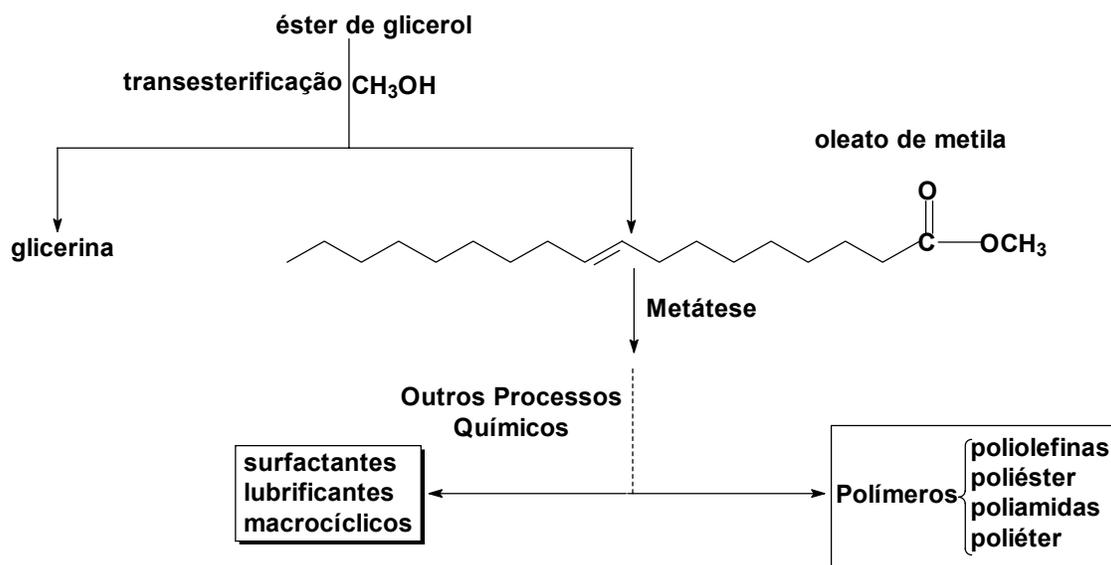


Figura 13: Principais produtos que podem ser gerados a partir do ácido oléico proveniente dos óleos vegetais.

4.3 Considerações Finais

A metátese é uma importante rota sintética para a produção de novas olefinas. Pode ser aplicada para a conversão de ésteres insaturados provenientes de óleos vegetais, como o oleato de metila, em vários produtos. Contudo, esse tipo de aplicação se esbarra na facilidade com que os catalisadores de metátese de olefinas são desativados pela água e grupos funcionais como ésteres, aldeídos, cetonas. Os catalisadores heterogêneos à base de rênio são os mais tolerantes aos grupos funcionais e ainda têm a vantagem de serem facilmente separados do meio reacional e reciclados. No entanto, os sistemas heterogêneos à base de rênio são ativos na metátese de olefinas funcionalizadas somente se forem utilizados junto com um promotor. Acredita-se que o promotor tem a função de formar a espécie metal-alquilideno (no caso, rênio-alquilideno) que desencadeia o ciclo catalítico. Contudo, essa espécie ainda não foi evidenciada diretamente pelas técnicas de espectroscopia até então utilizadas, como infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia Raman. Até o momento ainda não se sabe como a espécie metal-alquilideno (no caso desse trabalho, rênio alquilideno) é formada na superfície dos catalisadores heterogêneos.

OBJETIVOS

1. Investigar as interações entre os organometálicos (SnBu_4 , Bu_3SnH e Bu_2SnH_2) com a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.
2. Identificar e caracterizar a possível formação da espécie rênio-alquilideno sobre a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ após a interação deste com o organometálico $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$.

CAPÍTULO V

PARTE EXPERIMENTAL

5. Reagentes *

LiAlH ₄ (Aldrich - 95%)	HNO ₃ (Nuclear - 65%)
Bu ₂ SnCl ₂ (Fluka Chemika - 97%)	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄ (Aldrich - 98%)
Bu ₂ GeCl ₂ (Aldrich - 98%)	(CH ₃) ₃ COH (Ecibra)
SnBu ₄ (Fluka Chemika - 97%)	Al[OC(CH ₃) ₃] ₃ (Acros)
Bu ₃ SnH (Fluka Chemika - 98%)	H ₃ BO ₃ (Merck - 99,8%)
¹³ CH ₃ I (Aldrich - 99%)	NH ₄ ReO ₄ (Strem Chemical - 99%)
SnCl ₄ (Aldrich - 99%)	Na ₂ SO ₄ (Synth - 99%)
CH ₃ CH ₂ OH (Synth – PA)	

*Os reagentes listados nesta tabela foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

5.1. Tratamento dos Reagentes

- Éter etílico
- Éter n-butílico
- Xileno

Cada um desses reagentes foi refluxado sobre sódio/benzofenona.

5.2. Gases *

Gás	Conteúdo	Pureza	Impurezas
Nitrogênio	N ₂	99,999%	O ₂ < 1 ppm; H ₂ O < 3 ppm; THC < 0,5 ppm
Ar Sintético	O ₂ = 20% +/- 0,5%	99,999%	H ₂ O < 3 ppm; THC < 0,5 ppm
Etileno	H ₂ C=CH ₂	99,999%	

*Os gases listados nesta tabela foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

5.3. Instrumentação

5.3.1. Infravermelho com Transformada de Fourier - Bomem B-100

Resolução = 4 cm^{-1} ; Número de varreduras = 64; Cella dotada de janelas de CaF_2 .

5.3.2. Difratometria de Raios X - Shimadzu XRP 6000

As análises de raios X foram realizadas utilizando-se uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 15,405\text{ \AA}$) alimentada por uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A velocidade de varredura dos ângulos de difração 2θ (5 a 80°) foi de $0,01^\circ/\text{s}$.

5.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no estado sólido (CP-MAS ^{13}C NMR)

5.3.3.1. Varian–Inova 500

Com este aparelho foram estudadas as interações do promotor $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ com os sistemas de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ e $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$. Os espectros de RMN de ^{13}C com polarização cruzada $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$ foram obtidos à temperatura ambiente, campo magnético de 11,7T e frequência de 125,7 MHz para o ^{13}C . Foi utilizado rotor de nitreto de silício (Si_3N_4) a uma velocidade de rotação de 10 kHz. As condições experimentais foram: tempo de contato de 5 ms; pausa entre os pulsos de 4 s; tempo de aquisição de 60 ms; número de varreduras entre 15000 e 20000. Os deslocamentos químicos foram medidos em relação ao tetrametilsilano (TMS).

5.3.3.2. Bruker AC 300/P

Nesse equipamento foram analisadas as interações entre os organometálicos (SnBu_4 , Bu_3SnH e Bu_2SnH_2) e o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$. Os espectros foram obtidos com o aparelho operando a 75,5 MHz com polarização cruzada $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$. As condições experimentais foram: rotor de zircônia; rotação entre 3 kHz e 4 kHz; duração do

pulso de 7 μ s; tempo de contato de 5 ms; pausa entre os pulsos fixada em 5 s. As medidas foram feitas à temperatura ambiente com um número total de varreduras igual a 11000. Os deslocamentos químicos foram medidos em relação ao tetrametilsilano (TMS).

5.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al e de ^{29}Si no estado sólido (^{27}Al e ^{29}Si MAS NMR)

Os espectros de ^{27}Al e ^{29}Si MAS NMR foram obtidos no equipamento Bruker AC 300/P. Esses núcleos foram analisados nos seguintes sistemas de óxidos: (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%), (7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) e SiO_2 - Al_2O_3 (75%).

Tabela 1: Condições experimentais para análise de RMN de ^{27}Al e ^{29}Si .

Núcleos	^{27}Al	^{29}Si
Pausa entre os pulsos	1 s	10 s
Tempo de aquisição	16 ms	100 ms
Rotação do rotor	3,5 kHz	3,5 kHz
Número de repetições	600	9000
Referência	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: 1 mol.L ⁻¹	Tetrametilsilano (TMS)
Rotor	Zircônia	Zircônia

5.5. Ultrassom - Thornton T 1425

Este equipamento foi usado para facilitar a solubilidade do isopropóxido de alumínio no isopropanol. Este processo é parte de uma das etapas de preparação do suporte SiO_2 - Al_2O_3 (75%) pelo método sol-gel.

5.6. Preparação dos Organometálicos: Bu_2SnH_2 e $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)$

5.6.1. Preparação de Bu_2SnH_2

Em um balão de 250 mL composto por duas bocas foi conectado um condensador e um funil de adição, no qual foi adicionado 40,4 mmol (1,5 g) de

LiAlH_4 e 80 mL de éter etílico previamente seco e desgaseificado (o LiAlH_4 não é dissolvido pelo éter etílico, resultando na formação de uma suspensão com aspecto cinza). Essa mistura ficou durante 20 min sob agitação, quando então acrescentou-se, gota a gota, 50 mL de uma solução etérea contendo 20,2 mmol (6,1 g) de Bu_2SnCl_2 à temperatura ambiente. O tempo total da reação foi de 2,5 h. Após este tempo colocou-se o sistema reacional em banho de gelo e acrescentou-se água quantitativamente para eliminar o excesso de LiAlH_4 . A água foi adicionada lentamente devido à violenta liberação de gás hidrogênio e ao intenso calor desprendido. Em seguida filtrou-se a mistura, com o auxílio de uma cânula, para outro Schlenk no qual foi adicionado Na_2SO_4 anidro. Esse sistema foi guardado no freezer por uma noite, e posteriormente realizou-se a purificação mediante destilação sob pressão reduzida. A destilação começou a ocorrer quando o banho de silicone estava a uma temperatura de 40°C . A destilação foi feita “trap a trap” (Fig. 14).

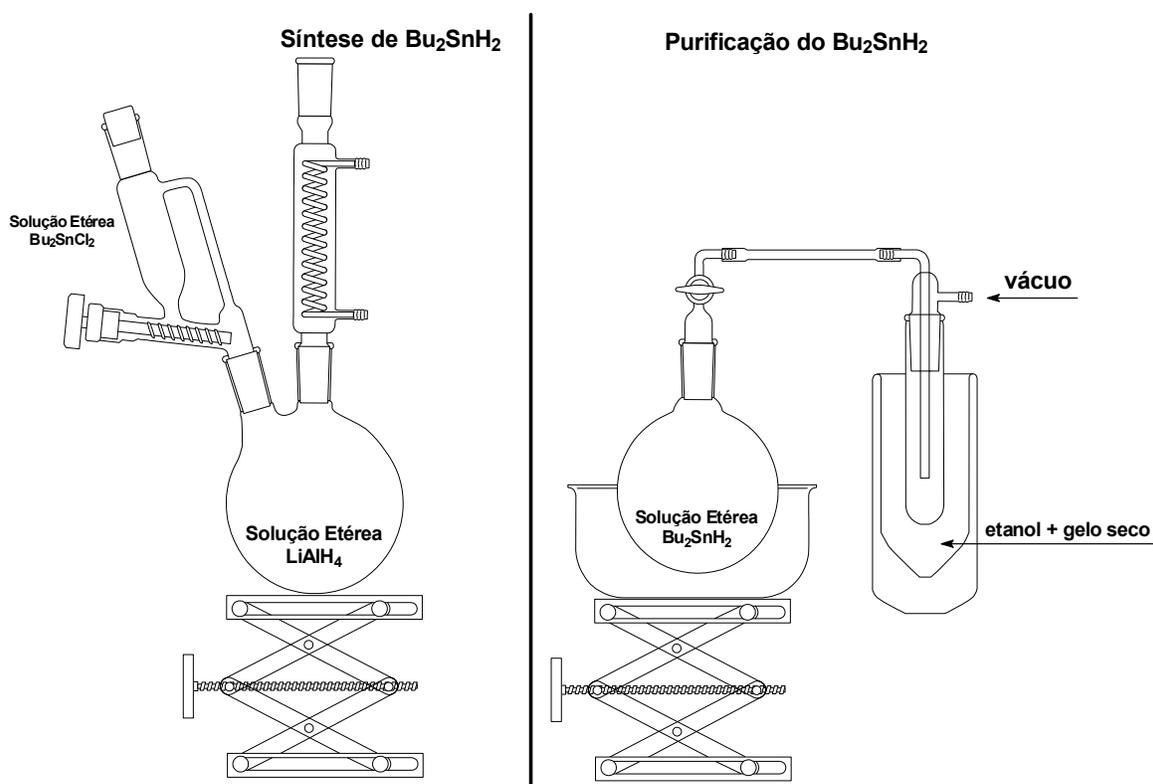


Figura 14: Síntese e purificação do Bu_2SnH_2 .

Dados de Infravermelho

O espectro na região do infravermelho foi obtido a partir de um filme de Bu_2SnH_2 sobre janelas de cloreto de sódio. As bandas características são:

i) Estiramentos e deformações angulares da cadeia carbônica - n-butil:

ν (C-H): 2957 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} e 2853 cm^{-1}

δ (C-H): 1463 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} e 1341 cm^{-1}

ii) Estiramento (Sn-H): ν (Sn-H): 1835 cm^{-1}

5.6.2. Preparação de $\text{Sn}^{(13}\text{CH}_3)_4$

A síntese desse composto envolveu duas etapas: i) preparação do Reagente de Grignard; ii) reação do SnCl_4 com o Reagente de Grignard.

i) Preparação do Reagente de Grignard

Toda a vidraria passou uma noite na estufa a 150°C . Num balão de 100 mL dotado de duas bocas foram adicionados 2,15 g (88,0 mmol) de aparas de magnésio (esse sistema passou uma noite na estufa a 150°C). Nesse balão foi conectado um condensador e um funil de adição em que é adicionado, gota a gota (num período de 2 h) a solução contendo 10 g (4,4 mL: 70,0 mmol) de $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ em 35 mL de éter n-butilico. O tempo total de reação foi de 4 h.

ii) Reação do SnCl_4 com o Reagente de Grignard

Ao reagente de Grignard preparado na etapa anterior, adicionou-se através do funil de adição, a solução de 3,8 g (1,7 mL: 14,6 mmol) de SnCl_4 em 5 mL de xileno. Esta solução foi adicionada gota a gota. A adição de cada gota é acompanhada pelo surgimento momentâneo de uma coloração alaranjada. Para adicionar nova gota esperou-se que a coloração alaranjada desaparecesse. Ao término da adição o sistema é aquecido a 60°C em banho de silicone por 2 h. Após esse tempo deixou-se o sistema em repouso durante 60 h à temperatura ambiente. Por fim o produto foi destilado utilizando coluna de Vigreux (altura = 160mm; diâmetro externo = 18 mm). Nesse processo recolheu-se uma fração de 0,5mL entre 33°C e 56°C (Fig. 15).

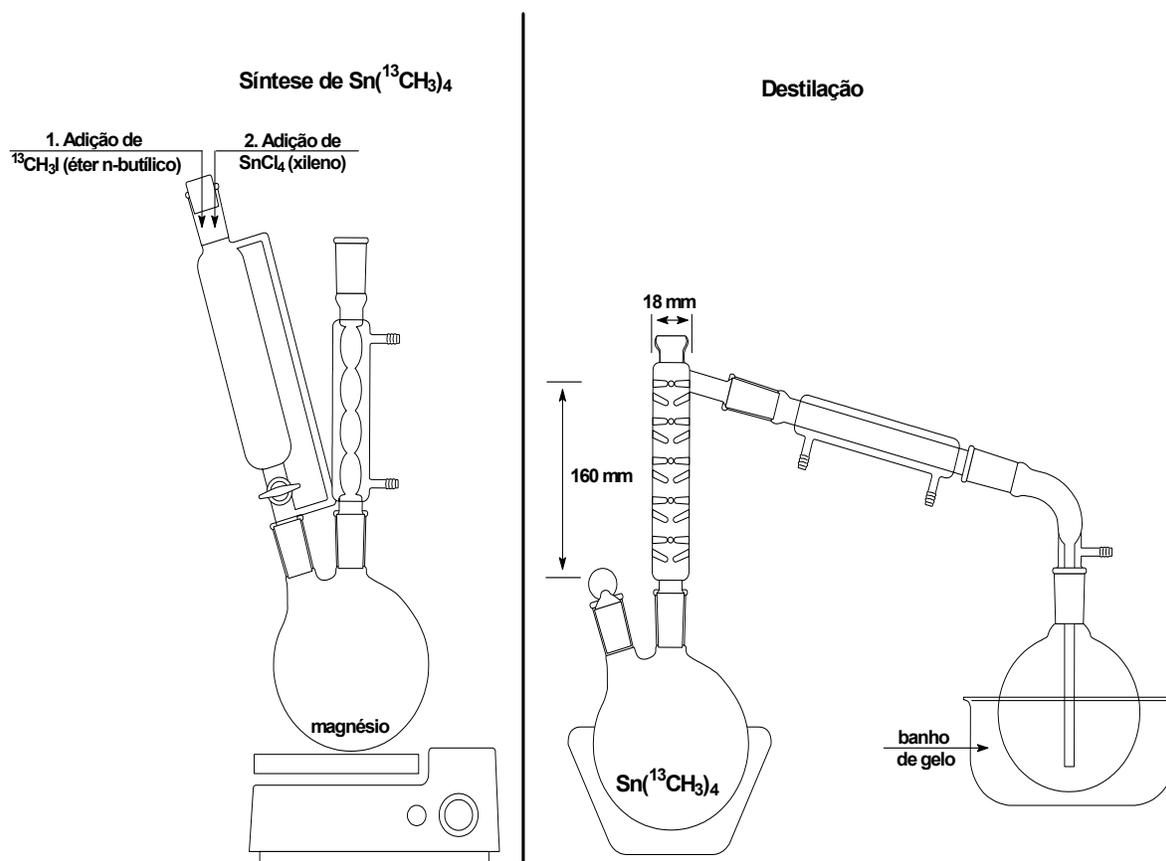


Figura 15: Síntese e destilação do $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$.

Dados de Infravermelho

O espectro na região do infravermelho foi obtido a partir do filme de $^{13}\text{CH}_3\text{I}$ sobre janelas de cloreto de sódio. As bandas características são:

i) Estiramentos e deformações angulares do metil:

ν (C-H): 2977 cm^{-1} e 2914 cm^{-1}

δ (C-H): 1716 cm^{-1} , 1696 cm^{-1} , 1189 cm^{-1} , 767 cm^{-1} e 526 cm^{-1} . As bandas em 767 cm^{-1} e 526 cm^{-1} são muito intensas e características desse composto.

ii) Dados de ressonância magnética nuclear de carbono-13

A ressonância magnética nuclear de carbono-13 desacoplado mostra um sinal intenso em $-9,3\text{ ppm}$. Há também dois outros sinais de ressonância, um à esquerda e outro à direita do sinal principal ($-9,3\text{ ppm}$), que são devidos aos isótopos do estanho (^{117}Sn e ^{119}Sn).

5.7. Preparação³⁸ do suporte SiO₂-Al₂O₃(75%) pelo método sol-gel

O suporte SiO₂-Al₂O₃ (75%) foi preparado pelo processo sol-gel. A uma solução aquosa de etanol, a qual foi acidificada com ácido nítrico (pH = 2), adicionou-se tetraetilortossilicato (a razão molar entre o etanol, o tetraetilortossilicato e a água é de: 10: 1: 10); esta solução permaneceu sob agitação durante 3 h para que ocorresse a hidrólise do alcóxido. No segundo momento preparou-se uma solução aquosa de isopropanol, que também foi acidificada com ácido nítrico (pH = 2), à qual foi adicionado isopropóxido de alumínio, cuja dissolução foi auxiliada pelo ultra-som, durante 30 min (a razão molar entre o isopropanol, o isopropóxido de alumínio e a água é de: 25: 1: 10). Depois que a solução de isopropóxido de alumínio ficou exposta ao ultra-som foi deixada sob agitação durante 2 h. As duas soluções anteriormente preparadas foram misturadas e deixadas sob agitação durante 4 h. Após esse tempo deixou-se a mistura em repouso durante um período de aproximadamente 15 dias, que é o tempo médio que leva para a formação do gel. Durante os quinze dias (aproximadamente) em que ocorre a formação do gel, grande parte dos solventes é evaporada. Após esse tempo o solvente que ainda resta é eliminado com o aquecimento na estufa a 125°C durante 4 h. A formação final dos óxidos SiO₂-Al₂O₃ ocorrerá durante a calcinação na mufla nas seguintes condições: i) elevação da temperatura ambiente a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 250°C, quando então é deixada constante por 8 h; ii) nova elevação da temperatura a uma taxa de 10°C/min de 250°C para 500°C, seguido de aquecimento por mais 8 h. Ver resumo do processo esquematizado na Fig. 16.

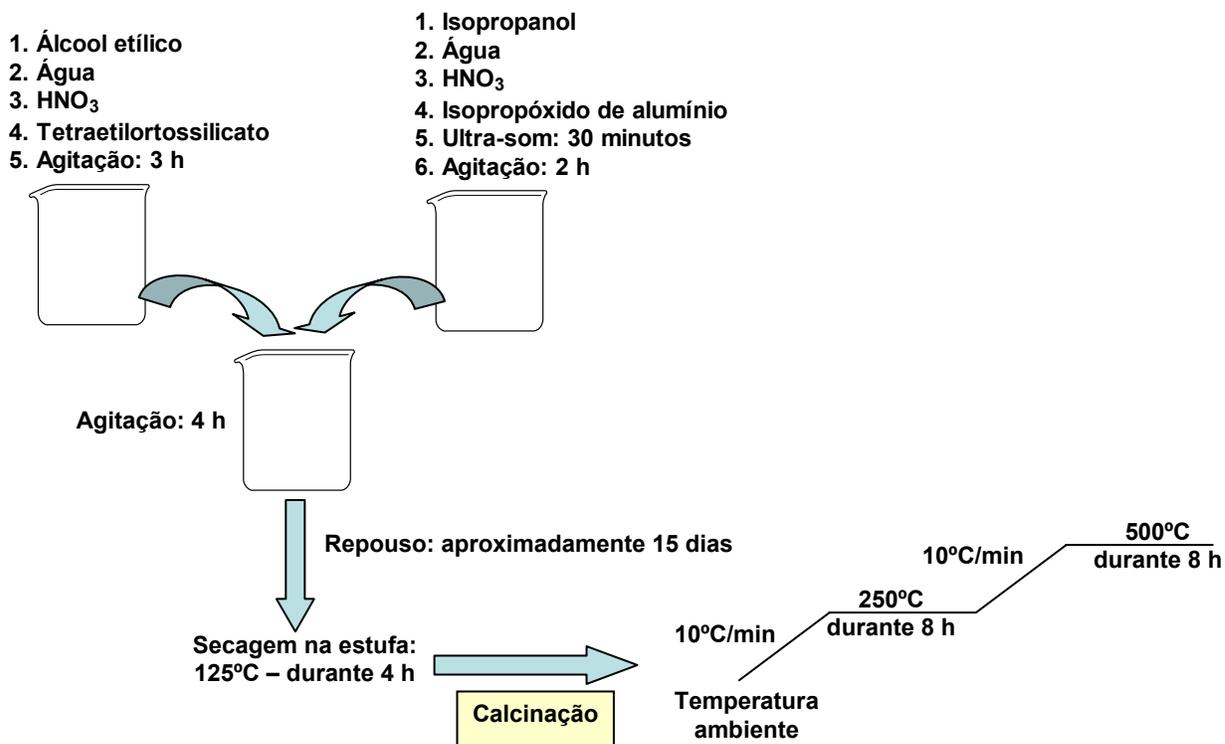


Figura 16: Preparação do suporte - SiO₂-Al₂O₃(75%).

5.7.1. Impregnação de rênio e boro no suporte SiO₂-Al₂O₃(75%)

A impregnação de boro e rênio ao suporte SiO₂-Al₂O₃(75%) previamente preparado pelo método sol-gel foi realizada em duas etapas:

Etapa 1. a uma massa de suporte equivalente a 1 g adicionou-se uma solução aquosa de ácido bórico (2,15 mmol em 5 mL de água), e depois o excesso de água foi eliminado com aquecimento na estufa a 125°C durante uma noite.

Etapa 2. ao suporte já impregnado com boro acrescentou-se uma solução de perrenato de amônio (82,6 μmol em 5 mL de água), e novamente o excesso de água foi eliminado na estufa a 125°C durante uma noite.

5.8. Preparação da pastilha para as medidas de infravermelho

Depois de peneirar (200 mesh) o pó que constitui cada um dos sistemas de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%), (7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) ou SiO₂-Al₂O₃(75%), uma porção de massa equivalente a 13 mg foi pulverizada sobre

uma placa de mica. Após a pulverização colocou-se uma segunda placa de mica sobre o pó pulverizado de modo que este ficasse entre as duas placas, semelhante a um sanduíche (Fig. 17). Em seguida, todo o conjunto foi prensado com um peso de 6 toneladas durante 1,5 min. Finalmente, com todo o cuidado possível as placas de mica são retiradas, e a pastilha é devidamente colocada dentro da cela de infravermelho (Fig. 18).

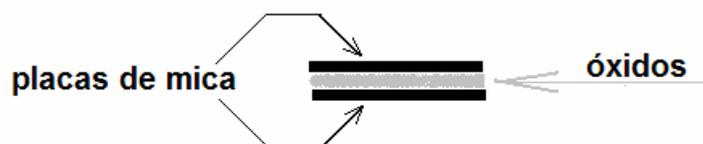


Figura 17: Preparação da pastilha para as medidas de infravermelho.

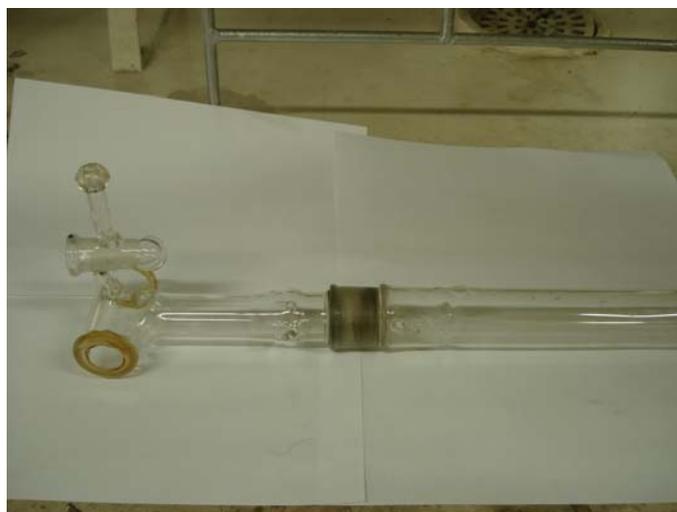


Figura 18: Cela utilizada na determinação espectroscópica na região do infravermelho.

5.8.1. Tratamento térmico da pastilha

A pastilha de cada um dos respectivos sistemas de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%), (7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) ou SiO_2 - Al_2O_3 (75%) previamente preparada foi colocada dentro de uma cela de infravermelho e conduzida para o tratamento térmico a 500°C durante 2 h sob fluxo de ar sintético. Após as 2 h e ainda sob 500°C trocou-se o fluxo de ar

sintético por nitrogênio e assim permaneceu todo o conjunto durante 5 min, quando então desligou-se o aquecimento, mas manteve-se o fluxo de nitrogênio, para o resfriamento até a temperatura ambiente. A pastilha apresenta uma coloração sensivelmente rosa sob alta temperatura. Após o tratamento térmico a pastilha foi conectada à bomba de vácuo onde ficou a 330°C durante uma noite sob pressão reduzida de 10^{-4} Torr. O aquecimento foi desligado e a pastilha foi resfriada à temperatura ambiente para proceder-se as medidas de infravermelho.

5.8.2. Adição dos organometálicos (SnBu_4 , Bu_3SnH e Bu_2SnH_2) aos sistemas de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%), (7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) e SiO_2 - Al_2O_3 (75%) para as análises de infravermelho

Na cela de infravermelho contendo no seu interior a pastilha de um dos sistemas de óxidos e sob vácuo estático de 10^{-4} Torr foi adicionado cada um dos organometálicos com uma microseringa através de um septo. Deixou-se o organometálico reagir com a pastilha durante 15 min e finalmente abriu-se a cela de infravermelho para o vácuo dinâmico, durante 30 min, para que a porção de organometálico que não reagiu com a pastilha fosse eliminada para realizarem-se as medidas de infravermelho.

5.9. Preparação das amostras para a ressonância magnética nuclear

5.9.1. RMN- ^{13}C no estado sólido

Foram pesados 300mg do sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) para o tratamento térmico a 500°C durante 2 h sob fluxo de ar sintético. Após as 2 h e ainda sob 500°C trocou-se o fluxo de ar sintético por nitrogênio e assim permaneceu todo o conjunto durante 5 min, quando então desligou-se o aquecimento, mas manteve-se o fluxo de nitrogênio para o resfriamento até a temperatura ambiente. O reator com o sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) calcinado foi exposto ao vácuo

de 10^{-4} Torr durante 15 min. Após este tempo adicionou-se um dos organometálicos (SnBu_4 , Bu_3SnH , Bu_2SnH_2 ou $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$) com a microsseringa através de um septo; assim que o organometálico interage com o sistema de óxidos, normalmente, observa-se o aparecimento de uma sensível coloração amarelada. Deixou-se o sistema de óxidos reagir com o organometálico durante 5 min e, em seguida, lacrou-se esta mistura numa ampola para proceder-se à transferência para o rotor dentro de uma “câmara de luvas” (glove bag) sob atmosfera de argônio.

5.9.2. RMN- ^{27}Al e ^{29}Si no estado sólido

Foram pesados 300mg de cada um dos respectivos óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ ou $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ para o tratamento térmico a 500°C durante 2 h sob fluxo de ar sintético. Após as 2 h e ainda sob 500°C trocou-se o fluxo de ar sintético por nitrogênio e assim permaneceu todo o conjunto durante 5 min, quando então desligou-se o aquecimento, mas manteve-se o fluxo de nitrogênio, para o resfriamento até a temperatura ambiente. Após o resfriamento o sistema de óxidos foi lacrado numa ampola para proceder-se à transferência para o rotor dentro de uma “câmara de luvas” (glove bag) sob atmosfera de argônio.

CAPÍTULO VI

6. Resultados e Discussão

6.1. Resumo

Os “Resultados e Discussão” estão divididos em três partes, de tal modo que cada uma delas aborda um aspecto específico do trabalho.

Parte I

Estão os dados sobre a caracterização estrutural do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ efetuada com as seguintes técnicas:

difratometria de raios-X, infravermelho com Transformada de Fourier, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al no estado sólido.

Parte II

Estão concentrados os resultados sobre as interações entre a superfície do sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) e os organometálicos SnBu_4 , Bu_3SnH , Bu_2SnH_2 . Estas interações foram estudadas com as seguintes técnicas: infravermelho com Transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido.

Parte III

Foi investigada a interação do organometálico $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ com o sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) com o auxílio da técnica da ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido, com o objetivo de identificar a possível formação da espécie rênio-alkilideno.

PARTE I

6. 2. Caracterização Estrutural

6. 2. 1. Considerações Iniciais

O sistema de óxidos é constituído por três conjuntos de óxidos, cujas proporções e representações simplificadas são as seguintes:



Esse sistema de óxidos pode ser dividido em três partes^c, em que cada uma delas corresponde a um determinado óxido.

^c A divisão do sistema de óxidos em três partes é uma mera formalidade, já que a estrutura do sólido formado após o devido tratamento térmico é bastante complexa.

1. Suporte

O suporte é constituído por sílica e alumina - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ - o qual foi preparado pelo método sol-gel.

2. Modificador do Suporte

O óxido de boro B_2O_3 é o modificador do suporte – altera principalmente a acidez da superfície. Este óxido é formado após a impregnação do suporte com uma solução de ácido bórico, seguida da secagem na estufa para eliminar o excesso de água, e finalmente, calcinação a 500°C :



3. Fase Ativa

Esta fase é formada pelo óxido de rênio, que tem a função de promover a metátese. O óxido de rênio é obtido após seguir as respectivas etapas: ao suporte já impregnado com boro adiciona-se uma solução de perrenato de amônio; em seguida o sistema é posto na estufa para eliminar o excesso de água e, por fim, é feita a calcinação a 500°C .

As proporções dos óxidos que formam o sistema catalítico foram otimizadas³⁸ em trabalho anterior, pela equipe do próprio laboratório, com o objetivo de torná-lo ativo e seletivo na metátese do oleato de metila (Fig. 19):

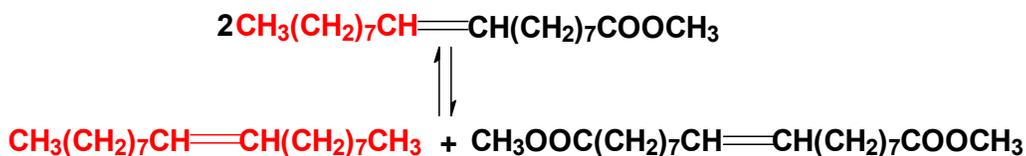


Figura 19: Metátese do oleato de metila.

6. 2. 2. Difractometria de Raios-X do Suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$

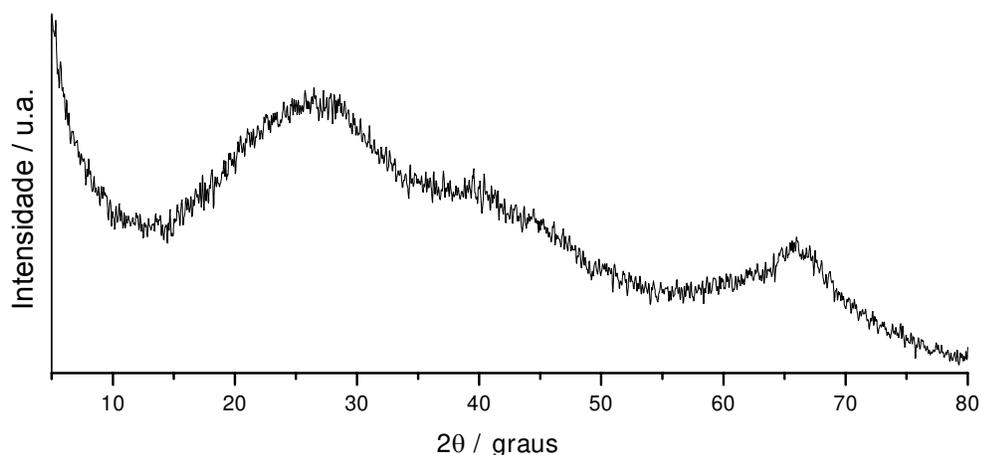


Figura 20: Difratograma de raios-X do suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75%).

De acordo com o difratograma de raios-x (Fig. 20) são observadas duas linhas de difração muito largas, em que a primeira delas, $2\theta = 26^\circ$, está associada com a sílica⁶⁶ amorfa, SiO_2 ; e a segunda, $2\theta = 66^\circ$, refere-se^{66,67} à alumina. A extensão da largura das linhas de difração está relacionada a dois aspectos: i) baixa cristalinidade; ii) ou os cristais são muito pequenos, menores que 5 nm. Em face destes dois aspectos o suporte é caracterizado como um sólido amorfo.

6. 2. 3. Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros no infravermelho com Transformada de Fourier evidenciaram basicamente a presença de algumas das principais hidroxilas na superfície dos sistemas de óxidos: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3(75\%)$ e $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.

6. 2. 3. 1. Suporte: SiO₂-Al₂O₃ (75%)

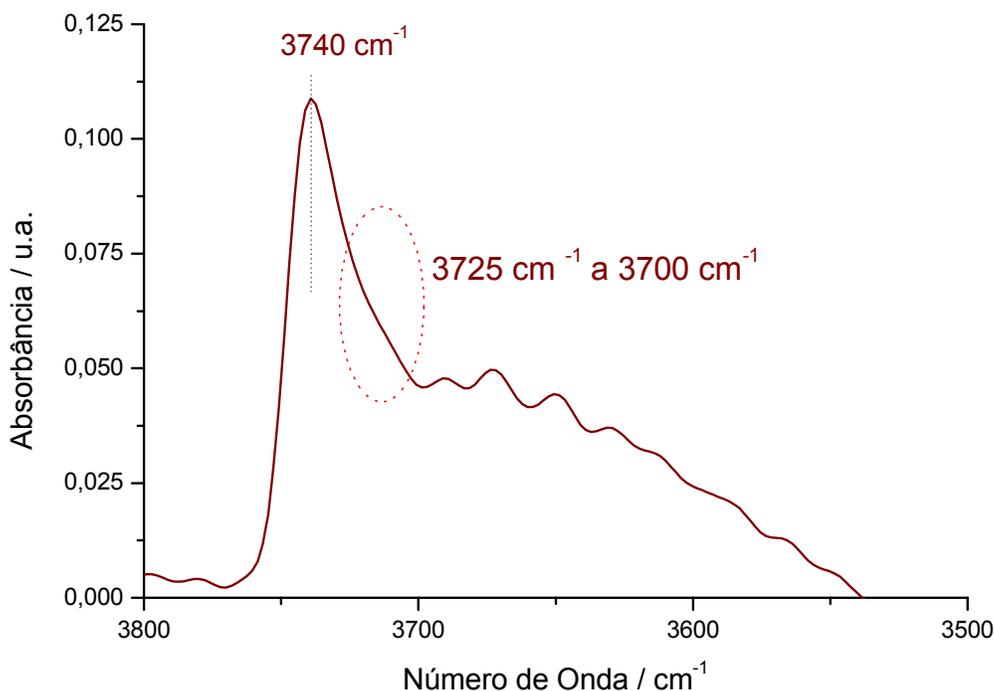


Figura 21: Infravermelho do suporte SiO₂-Al₂O₃(75%).

O infravermelho do suporte (Fig. 21) exibe uma banda bem característica em **3740cm⁻¹**, que é relativamente larga, pouco intensa e assimétrica, à qual se atribuiu o estiramento **O-H** de uma hidroxila ligada ao silício da superfície, **SiO-H**. No entanto, na região entre **3725 cm⁻¹** e **3700 cm⁻¹** (área circulada do espectro), como mostra a Fig. 21, há um “ombro” que pode estar associado a dois tipos de hidroxilas: i) hidroxilas ligadas ao silício e que estão fazendo ligações de hidrogênio⁶⁸ entre si; ii) e hidroxilas ligadas ao alumínio e que estão fazendo ligações de hidrogênio com as hidroxilas vizinhas.

A. Aluminol

Ainda que a alumina corresponda a 75% do suporte, não se observou qualquer banda referente ao estiramento das hidroxilas ligadas ao alumínio. Num suporte contendo apenas alumina é possível identificar cinco tipos diferentes de hidroxilas. De acordo com estudos de infravermelho⁵⁷ feitos com η-alumina e

γ -alumina, os estiramentos O-H estão na região entre 3700 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} (Fig. 22).

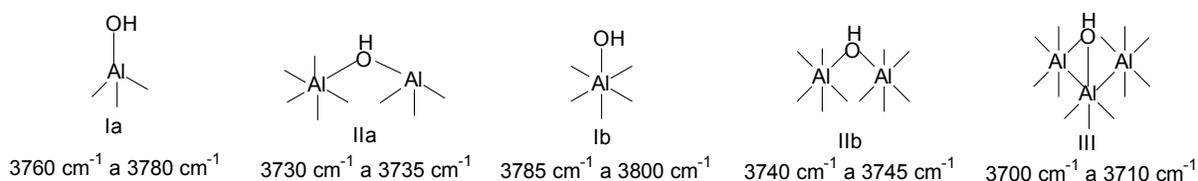


Figura 22: Representação dos diferentes tipos de hidroxila presentes na superfície da η -alumina e γ -alumina.

A não observação desses estiramentos no suporte contendo 75% de alumina $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ pode estar relacionada aos seguintes fatores:

- os estiramentos do silanol, SiO-H , e do aluminol, AlO-H , estão na mesma⁶⁹ região do infravermelho, e nesse caso estão se sobrepondo;
- a maior parte das hidroxilas ligadas ao alumínio foram eliminadas durante a calcinação a 500°C ;
- as ligações de hidrogênio entre as hidroxilas vizinhas levam a um alargamento muito grande da banda de infravermelho, o que pode encobrir a observação do estiramento O-H do aluminol, AlO-H .

B. Silanol

Nos suportes formados por sílica-alumina em que o teor de alumina varia entre 25% a 75%, observa-se^{70,71} apenas o estiramento O-H do silanol, que é, normalmente, centrado em 3745 cm^{-1} . O valor do estiramento O-H do silanol encontrado para o suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ produzido neste trabalho é de 3740 cm^{-1} . Este valor é relativamente próximo aos já obtidos anteriormente^{70,71} em outros trabalhos, considerando-se a resolução do aparelho de 4 cm^{-1} .

C. Natureza do silanol

Qual é a natureza do silanol presente na superfície do suporte? Um suporte constituído apenas por sílica, pode conter vários tipos de silanóis como resultado do tipo de sílica, do grau de hidratação e da preparação⁷² da pastilha. Em razão desses aspectos, os silanóis podem estar presentes na superfície em diferentes

configurações tais como isolado, geminado e vicinal (Fig. 23), em que cada uma delas apresenta diferentes frequências na região do infravermelho associadas ao estiramento⁷²⁻⁷⁴ O-H (tabela 2).

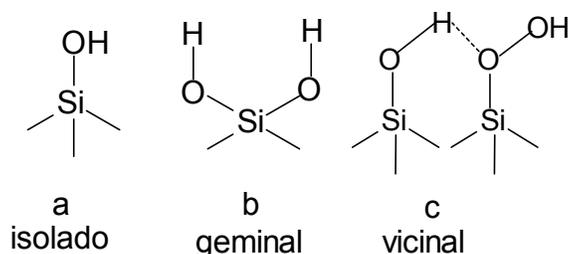


Figura 23: Representação dos diferentes tipos de hidroxilas presentes na superfície de sílica.

Tabela 2: Relação⁷²⁻⁷⁴ entre a configuração do silanol e o estiramento O-H.

Configuração	Estiramento SiO-H (cm ⁻¹)
isolado	ao redor de 3750
geminal	aproximadamente 3500
vicinal	em torno de 3720 e 3520

O estiramento do silanol isolado numa superfície constituída somente por sílica está ao redor de **3750 cm⁻¹**, e a banda do silanol do aluminossilicato preparado neste trabalho SiO₂-Al₂O₃(75%) em **3740 cm⁻¹** (Fig. 21). Percebe-se que houve um sensível deslocamento de **10 cm⁻¹** para uma região de menor frequência do infravermelho, ainda que este deslocamento não seja tão significativo em razão da resolução utilizada nas medidas que foi de 4 cm⁻¹. Este deslocamento sugere que o silanol está interagindo com a vizinhança através de ligações de hidrogênio, e que pode estar ocorrendo uma sobreposição de todas as bandas decorrentes dos diversos “tipos de silanol” presentes na superfície do suporte. Portanto, não é possível^{70,71} atribuir a essa banda o estiramento O-H de um silanol isolado, como normalmente se faz. Além disso, nas superfícies que contêm apenas sílica, a banda associada ao silanol isolado é estreita, intensa e simétrica, ao passo que no aluminossilicato com teor de alumina de 75%, essa banda é mais larga, assimétrica e bem menos intensa.

6. 2. 3. 2. Primeira Conclusão

- A banda em 3740 cm^{-1} foi atribuída ao silanol SiO-H; no entanto, não é possível atribuir a essa banda a mesma natureza daquelas presentes nas superfícies de sílica pura e que são caracterizadas como silanol isolado.
- Embora o aluminossilicato seja constituído por 75% de alumina, não foram distinguidas quaisquer bandas inerentes aos grupos O-H ligados à alumina, AlO-H.

6. 2. 3. 3. Suporte Modificado com Boro: $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$

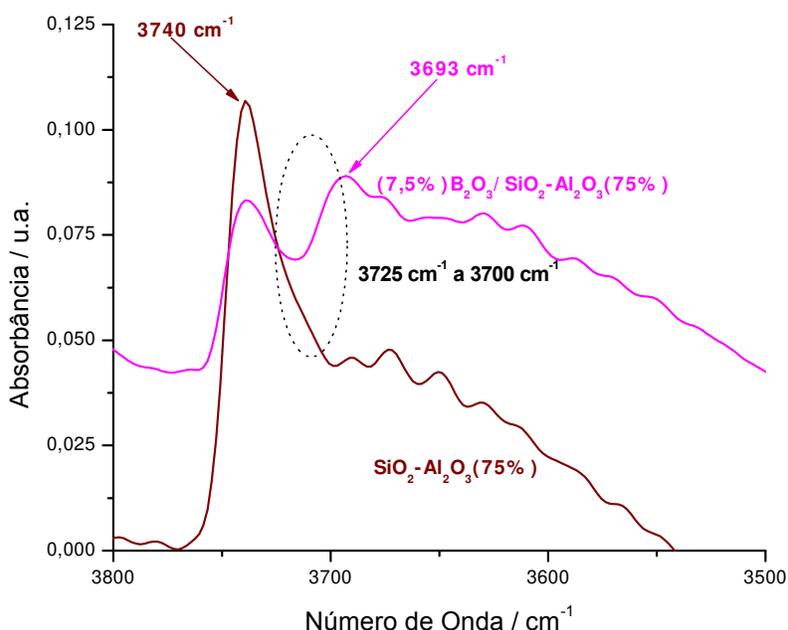


Figura 24: Infravermelho dos sistemas de óxidos: suporte - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$; suporte modificado com boro- $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.

A adição de boro ao suporte levou à diminuição da intensidade da banda referente ao silanol, **SiOH**, e ao surgimento de uma nova banda em 3693 cm^{-1} que é atribuída⁷⁵ a uma hidroxila ligada ao boro, **B-OH** (Fig. 24). Desse modo, uma nova superfície foi formada através do consumo das hidroxilas presentes na região situada entre 3725 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} (área circulada no espectro), e do consumo parcial do silanol situado em 3740 cm^{-1} . Com isso, pode-se imaginar a formação

de uma superfície em que o boro pode recobrir parte da sílica ao reagir com o silanol (Fig. 25-A), ser inserido na matriz, substituindo o silício ou alumínio (Fig. 25-B), ou recobrir parte da alumina (Fig. 25-C):

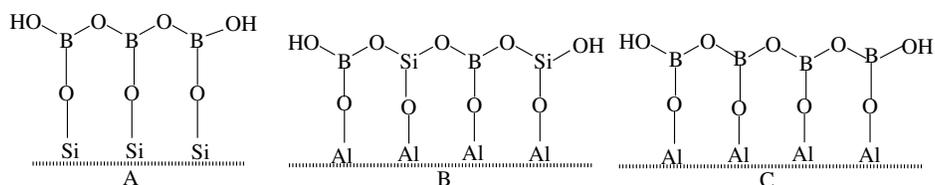


Figura 25: Possíveis estruturas da superfície do aluminossilicato após a adição de boro.

6. 2. 3. 4. Rênio Suportado no Aluminossilicato Modificado com Boro: (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 /SiO₂-Al₂O₃(75%)

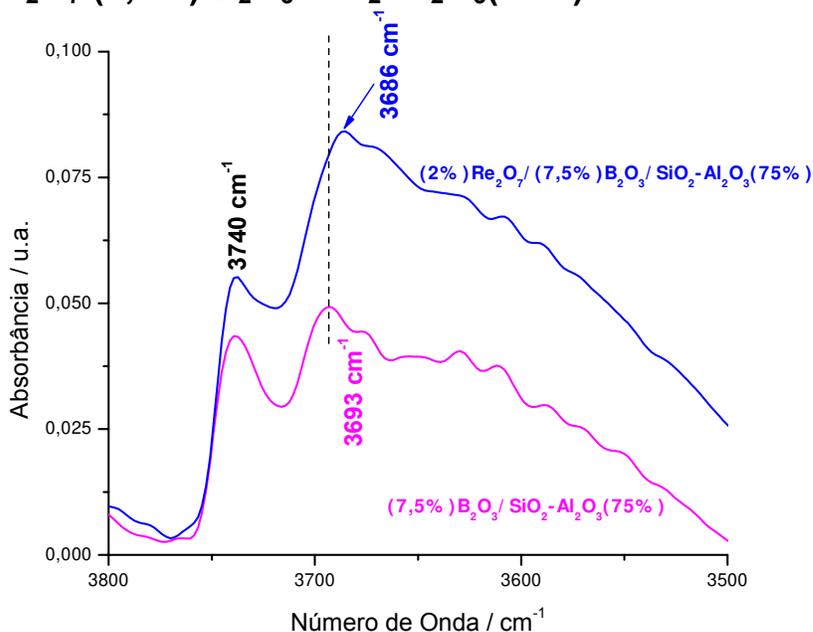


Figura 26: Infravermelho dos sistemas de óxidos: (7,5%) B_2O_3 /SiO₂-Al₂O₃(75%); (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 /SiO₂-Al₂O₃(75%).

A adição de rênio ao aluminossilicato modificado com boro não causa mudanças expressivas nas bandas referentes ao **SiO-H** e **BO-H** (Fig. 26). Ou seja, o rênio não interage com essas hidroxilas. A principal mudança no perfil do

espectro está relacionada com a linha base que torna-se um pouco mais inclinada. Por que as hidroxilas B-OH e Si-OH não interagem com o rênio?

A. Não interação do óxido de rênio com o silanol

O óxido de rênio não interage com o silanol localizado em 3740 cm^{-1} em razão dos possíveis aspectos: i) a sílica não estabiliza o estado de oxidação⁷⁶ do rênio; ii) e a ligação sílica-O-ReO₃ é fraca. Conforme estudos de TPR, a intensidade da ligação rênio-suporte segue⁴⁵ a ordem: alumina-O-ReO₃ > sílica-O-ReO₃. Este dado indica que o rênio interage preferencialmente com a alumina. Se o rênio interagisse com o silanol em 3740 cm^{-1} , esta banda desapareceria do espectro de infravermelho e o sistema catalítico seria inativo na catálise metatética, já que o sistema catalítico formado por Re₂O₇/SiO₂ é inerte na metátese de olefinas, até mesmo de olefinas simples⁵³ como o propeno. No entanto, o sistema constituído por rênio suportado em alumina, Re₂O₇/Al₂O₃, é ativo na metátese de olefinas, sendo que a atividade^{45,77} depende do teor de rênio, do tipo de alumina, volume e área superficial.

B. Não interação do óxido de rênio com o grupo B-OH

Por outro lado, a não interação do rênio com a hidroxila ligada ao boro BOH, deve-se basicamente à cinética da reação de condensação do boro e da reação entre o rênio e a espécie B-OH, conforme a investigação⁷⁵ conduzida por espectroscopia no infravermelho e temperatura programada. As interações entre o rênio e o boro sobre a alumina podem ser resumidas nas equações abaixo:



Esses estudos concluíram que a reação de condensação do boro (equação 4) compete com a reação do grupo B-OH com a espécie HReO₄, (equação 5), que é mais lenta em relação à primeira. Uma vez que o rênio não reage com as hidroxilas ligadas ao silício (**SiOH**), e nem com aquelas ligadas ao boro (**BOH**), e os espectros no infravermelho não evidenciam claramente a presença do aluminol (**Al-OH**), com que espécie da superfície o rênio reage? É possível que o rênio reaja com as hidroxilas da superfície que estão em ponte, **Si-(OH)-Al** (Fig. 27):

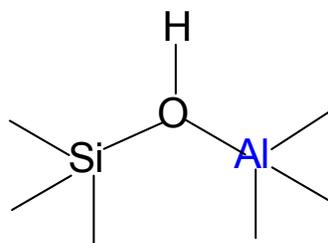


Figura 27: Representação de um sítio relacionado com a acidez de Brønsted.

Esta hidroxila⁷⁸⁻⁸¹ ligada em ponte está associada à acidez de Brønsted dos aluminossilicatos, entre eles, das zeólitas. A banda relativa ao estiramento O-H desta hidroxila em ponte aparece na região entre 3600 cm^{-1} e 3610 cm^{-1} , porém, dificilmente são observadas em razão da baixa absorvidade⁷¹. A interação do rênio com este tipo de hidroxila foi proposta⁵⁴ com o objetivo de explicar a maior atividade metatética do rênio suportado em aluminossilicatos, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, quando comparado ao rênio suportado somente em alumina, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$.

6. 2. 3. 5. Segunda Conclusão

- A adição de boro sobre a sílica-alumina levou ao consumo de parte dos silanóis, e ao surgimento de uma nova banda em 3693 cm^{-1} atribuída a uma hidroxila ligada ao boro, **BO-H**.
- O rênio ao ser adicionado ao suporte modificado com boro não reage com nenhuma das hidroxilas SiOH e BOH. É possível que o rênio reaja com as hidroxilas da superfície que estão em ponte, Si-(OH)-Al.

6. 2. 4. Ressonância Magnética Nuclear de Silício-29

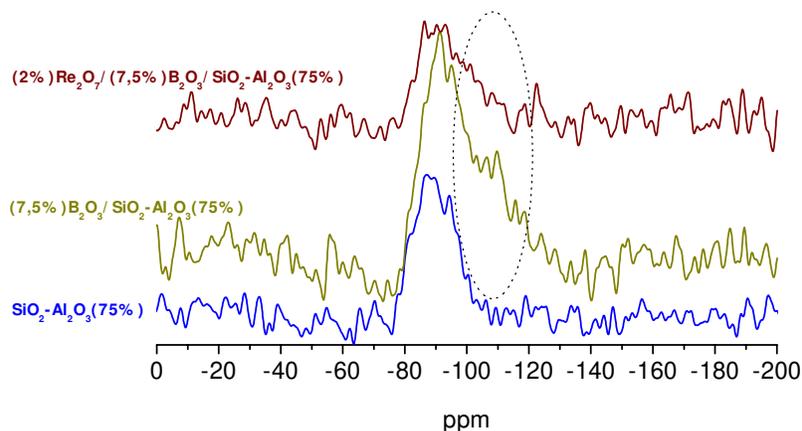


Figura 28: RMN de ^{29}Si dos seguintes sistemas: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ e $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.

Os três espectros apresentam sinais de ressonância muito largos, que abrangem a região de aproximadamente **-75 ppm até -110 ppm** (Fig. 28). O perfil deste tipo de sinal é característico de sistemas de baixa cristalinidade ou amorfo, como este sólido, conforme pode ser observado no difratograma de raios-X (Fig. 20). Em nenhum dos três espectros os sinais de ressonância são bem resolvidos de modo que possam ser adequadamente associados a uma das esferas de coordenação⁸² do silício: Si(4OAl), Si(3OAl), Si(2OAl), Si(1OAl). Observa-se que há uma distribuição das possíveis esferas de coordenação do silício na matriz do aluminossilicato. Os principais sinais de ressonância dos sistemas estão indicados na tabela 3:

Tabela 3: Relação dos principais sinais de ressonância do silício-29.

Sistemas	Deslocamento/ppm
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	-87
$(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	-91
$(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$	-86

Estes sinais de ressonância sugerem que o silício está presente no aluminossilicato ocupando as possíveis esferas de coordenação: Si(4OAl) e Si(3OAl). Quando o boro é adicionado ao suporte SiO₂-Al₂O₃(75%) formando o sistema de óxidos (7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%), nota-se o aparecimento de um ombro no sentido dos valores mais negativos, e que se mantém com a adição de rênio, formando o sistema (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%). Esse dado talvez seja consequência da inserção do boro na matriz do aluminossilicato (ver Fig. 25-B) e que pode levar à formação da espécie Si-(OH)-B, que está associada à acidez de Brönsted.

6. 2. 5. Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio-27

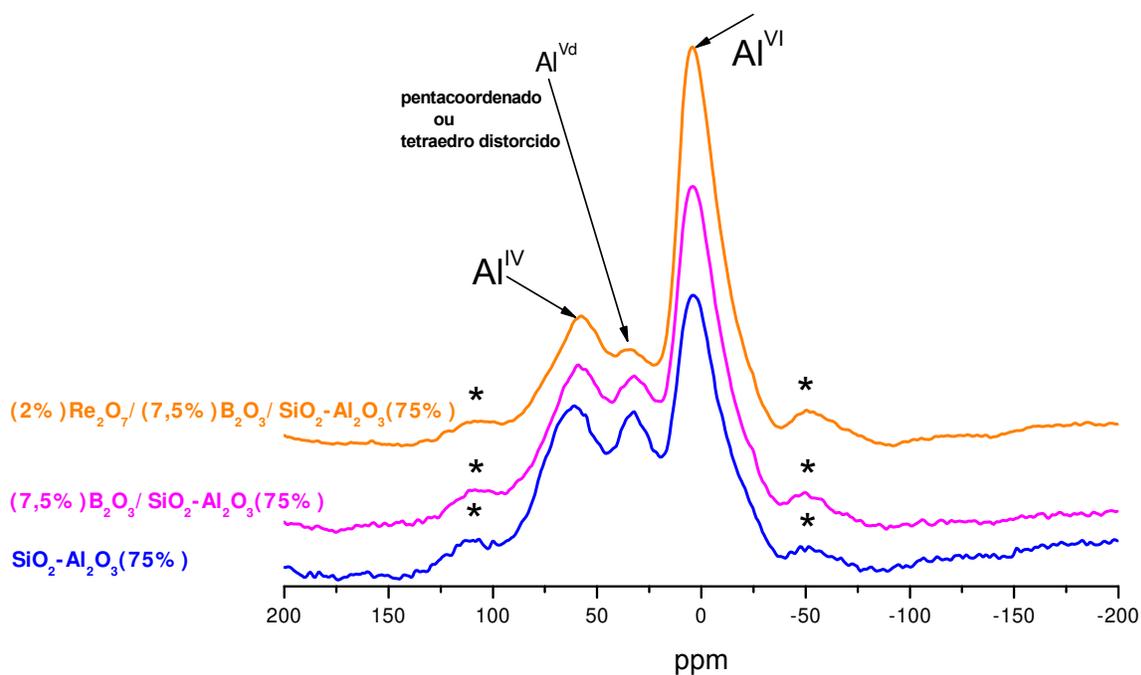


Figura 29: RMN de ²⁷Al dos sistemas de óxidos: SiO₂-Al₂O₃(75%); (7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%); (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%); * banda lateral.

Tabela 4: Dados referentes aos deslocamentos químicos dos espectros de ressonância do alumínio-27.

Sistemas	Deslocamento/ppm		
	¹ Al ^{IV}	² Al ^{Vd}	³ Al ^{VI}
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%)	60	31	-0,4
(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%)	59	33	4
(2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%)	55	33	2

1. Al^{IV}: alumínio tetracoordenado; 2. Al^{Vd}: alumínio pentacoordenado ou tetraedro distorcido; 3. Al^{VI}: alumínio hexacoordenado

Os espectros de ressonância do alumínio (Fig. 29) apresentam três sinais distintos, que correspondem às esferas de coordenação do alumínio situadas nas respectivas⁸³ regiões: tetracoordenado, 50 ppm a 75 ppm; pentacoordenado ou tetraedro distorcido, 25 ppm a 35 ppm; hexacoordenado, 0 ppm a 15 ppm. De acordo com os espectros e os dados compilados na tabela 4, tem-se as seguintes atribuições:

- i) alumínio tetracoordenado, Al^{IV}: 55 ppm a 64 ppm;
- ii) alumínio pentacoordenado ou tetraedro distorcido, Al^{Vd}: 31 ppm a 33 ppm;
- iii) alumínio hexacoordenado, Al^{VI}: -0,40 ppm a 4 ppm.

• **Adição de boro ao sistema A SiO₂-Al₂O₃(75%)**

A adição de boro ao sistema A SiO₂-Al₂O₃(75%) praticamente não altera o deslocamento químico do Al^{IV}. O sinal de ressonância do Al^{IV} passa de 60 ppm para 59 ppm após a adição de boro ao suporte SiO₂-Al₂O₃(75%). No entanto, o deslocamento químico do Al^{VI} apresenta uma variação mais pronunciada quando da adição de boro ao sistema A SiO₂-Al₂O₃(75%). O sinal de ressonância do Al^{VI} passa de -0,4 ppm no sistema SiO₂-Al₂O₃(75%) para 4 ppm no sistema B (7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%).

• **Adição de rênio ao sistema B (7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%)**

Quando o rênio é adicionado ao sistema B (7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%), o sinal de ressonância do Al^{IV} varia de 59 ppm para 55 ppm, ao passo que o sinal de ressonância do Al^{VI}, varia menos, passa de 4 ppm para 2 ppm.

Esses dados sugerem que o Al^{VI} está sendo formado às expensas tanto do Al^{IV} quanto do Al^{Vd} , assim como o Al^{Vd} é convertido tanto em Al^{VI} quanto em Al^{IV} . Além disso, o acréscimo de rênio ao aluminossilicato parece que causa maiores modificações e rearranjos estruturais do que a adição do boro, como pode ser observado pelos aumentos acentuados das razões entre as áreas $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$, $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{Vd}}$.

- **Alumínio pentacoordenado Al^{V} versus alumínio tetracoordenado distorcido Al^{IV}**

Embora seja mais comum a observação do alumínio tetracoordenado Al^{IV} e hexacoordenado Al^{VI} , há também o alumínio pentacoordenado Al^{V} . As duas primeiras esferas de coordenação do alumínio estão, respectivamente, situadas nas regiões entre 50 ppm - 75 ppm e 0 ppm - 15 ppm, enquanto que o alumínio pentacoordenado situa-se entre as duas regiões anteriores, que vai de 25 ppm a 35 ppm, aproximadamente. Contudo, alguns estudos associam a presença do sinal de ressonância entre 25 ppm e 35 ppm ao alumínio tetracoordenado Al^{Vd} , em que a geometria⁸⁴⁻⁸⁶ tetraédrica está distorcida. Já outras investigações não apenas relacionam o sinal de ressonância entre 25 ppm e 35 ppm ao alumínio pentacoordenado, mas também^{83,87-89} à acidez de Lewis. Estes sítios apresentam a tendência de abstrair elétrons. A alumina que possui maior quantidade de Al^{V} tem maior capacidade de abstrair elétrons da dimetilnilina do que aquela que os tem em menor⁸⁷ quantidade. Segundo uma outra investigação, o início da metátese é essencialmente governado⁵⁸ pela acidez de Lewis.

6. 2. 6. Terceira Conclusão

- O espectro de RMN do silício-29 indica que está distribuído na matriz do aluminossilicato ocupando várias esferas de coordenação;
- A adição de boro levou a um maior alargamento do sinal de ressonância do silício, o que pode ser um indício de reestruturação da superfície com a possível inserção do boro na matriz do aluminossilicato;

- O espectro de RMN do alumínio-27 apresentou um pico entre 31ppm e 33ppm que pode ser tanto alumínio pentacoordenado, quanto alumínio tetraordenado em que a geometria tetraédrica está distorcida.
- Os espectros de RMN de silício e de alumínio não trazem informações sobre a superfície do sistema de óxidos. Os sinais de ressonância desses espectros são a somatória das espécies presentes em todo o volume de material.

PARTE II

6. 3. Interações

Nesta parte do trabalho foram investigadas as interações entre o organometálico SnBu_4 com a superfície dos sistemas de óxidos: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ e $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$. Foram também investigadas as interações entre os organometálicos (Bu_3SnH e Bu_2SnH_2) com a superfície dos sistemas de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$. Estas interações foram estudadas com as seguintes técnicas: infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido.

6. 3. 1. Interação do SnBu₄ com os sistemas de óxidos

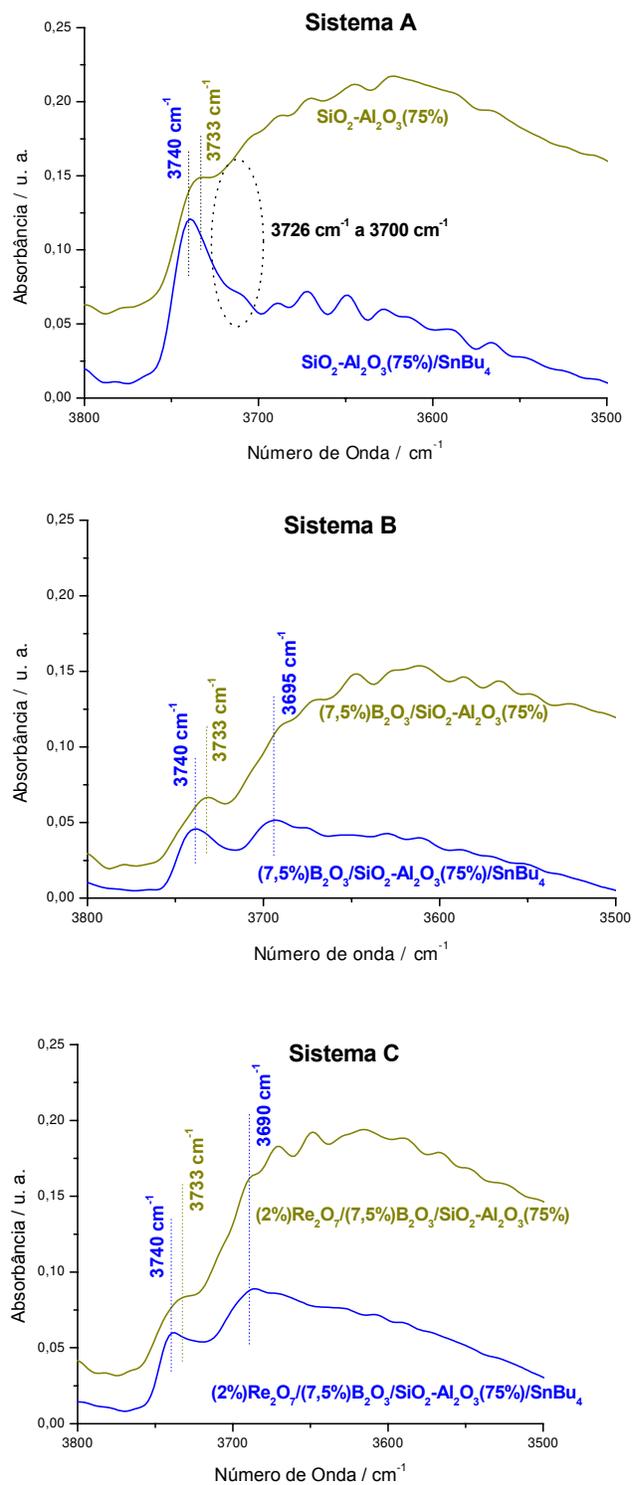


Figura 30: Interação do organometálico SnBu₄ com os sistemas de óxidos à temperatura ambiente.

A interação do organometálico SnBu_4 com o suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ faz com que a banda em 3740 cm^{-1} atribuída ao silanol diminua de intensidade, seja alargada e sensivelmente deslocada para 3733 cm^{-1} , o que resulta num deslocamento de 7 cm^{-1} para menor número de onda. Já para as demais superfícies, o suporte impregnado com boro $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, sistema B, e por fim, com rênio, $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, sistema C, observa-se o alargamento, o deslocamento do silanol para 3733 cm^{-1} e uma diminuição bem moderada da intensidade do estiramento O-H do silanol, em comparação com a interação, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)/\text{SnBu}_4$. O alargamento e o deslocamento do estiramento O-H dos silanóis podem estar associados às ligações de hidrogênio que estabelecem com os grupos metil da cadeia carbônica do organometálico SnBu_4 (Figura 37). Esse tipo de ligação de hidrogênio pode ser evidenciada pelo deslocamento do sinal de ressonância de ^{13}C do grupo metil para campo alto (ver figuras 35 e 37). É provável também que o organometálico SnBu_4 reaja com as hidroxilas em ponte -Si(OH)Al- e -Si(OH)B- formando alumínio e boro insaturados e os respectivos alcóxidos (Figura 31).

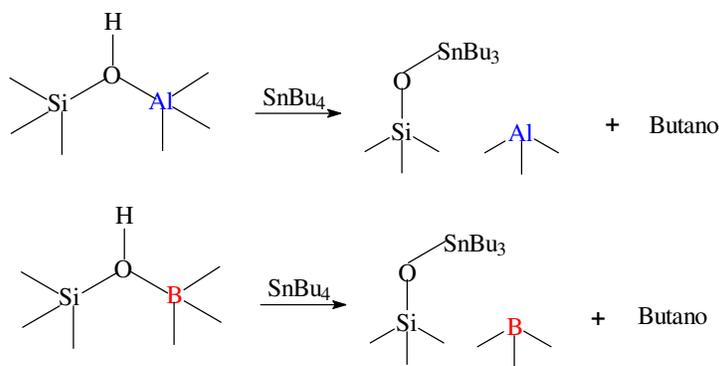


Figura 31: Reação do organometálico SnBu_4 com os sítios associados à acidez de Brönsted.

A interação do organometálico SnBu_4 com as hidroxilas em ponte deve controlar parte da acidez de Brönsted e assim melhorar a seletividade na metátese do oleato de metila. Esta possibilidade é indicada através de um estudo da seletividade em função da razão molar Sn/Re , cujos dados estão mostrados na Figura 31. Pode-se observar que, a seletividade decresce à medida que a relação

molar⁴² Sn/Re diminui. Este dado sugere que o organometálico SnBu₄ reage com as hidroxilas em ponte -Si(OH)Al-, que são sítios associados à acidez de Brønsted, e com isso minimiza a isomerização por migração da ligação dupla que é intermediada pela transferência do íon H⁺ oriundo das hidroxilas em ponte.

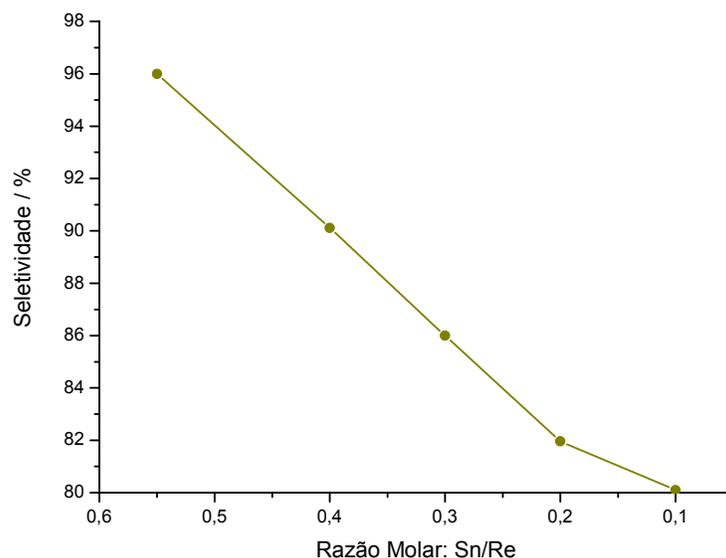


Figura 32: Variação da seletividade do sistema catalítico (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%)/SnBu₄ na metátese do oleato de metila³⁴ em função da razão molar Sn/Re.

A associação do organometálico SnBu₄ com a seletividade nas reações de metátese observada neste estudo e mostrada na figura 31, já foi evidenciada em trabalho anterior em que a metátese do *trans*-dec-4-eno em dodec-6-eno e oct-4-eno sobre rênio suportado em sílica-alumina⁵⁹ apresentou seletividade de 96% na presença de SnBu₄, enquanto que sem este organometálico a seletividade caiu para 19%.

6. 3. 2. Interação do Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$

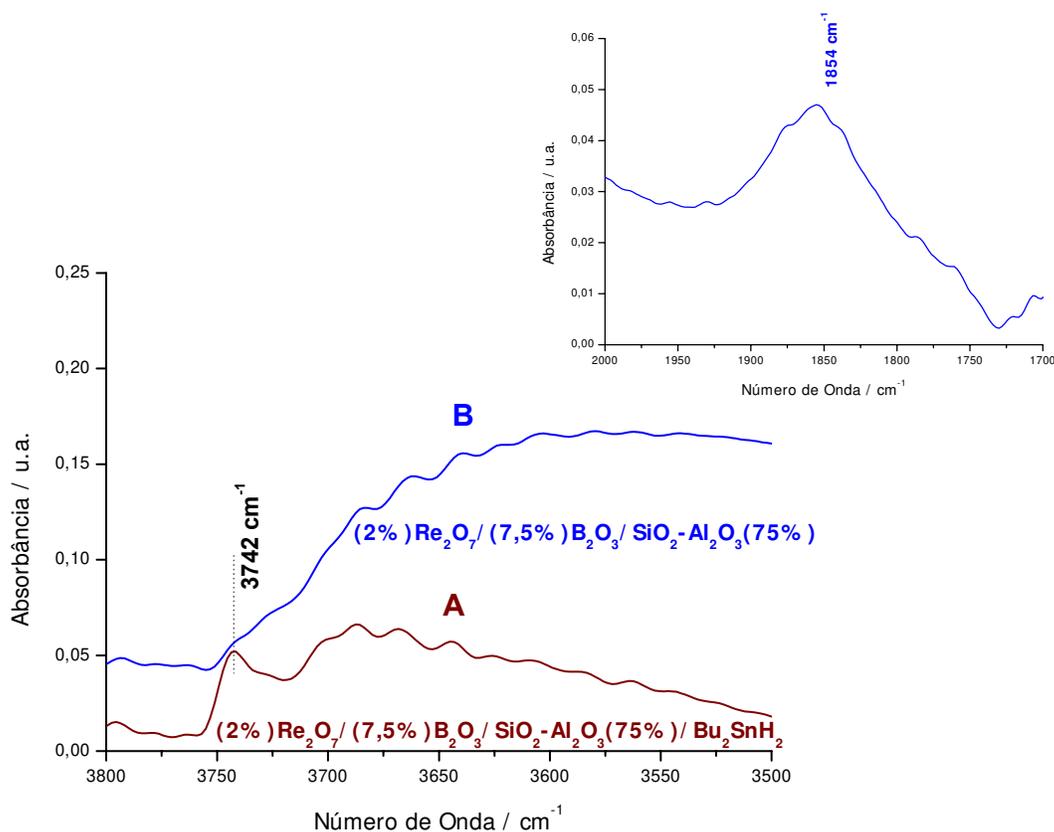


Figura 33: Interação do Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos à temperatura ambiente.

A adição do organometálico Bu_2SnH_2 leva ao consumo de todas as hidroxilas na região do silanol, 3742 cm^{-1} (Figura 33), e ao surgimento de uma banda larga em 1854 cm^{-1} , que é devida ao estiramento **Sn-H**. O aparecimento desta banda indica que nem todo o hidreto foi consumido na reação com a superfície. O estiramento Sn-H da espécie presente sobre a superfície foi deslocado de 19 cm^{-1} com relação ao reagente líquido (Sn-H: 1835 cm^{-1}). A banda em 1854 cm^{-1} já foi observada ao se adicionar Bu_2SnH_2 sobre⁹⁰ sílica, e sugeriu-se que é resultado da formação da seguinte espécie:



Esse organometálico, Bu_2SnH_2 , não promove a metátese do oleato de metila (ver tabela 6). Isto se deve, certamente, à grande reatividade desse reagente com todos os possíveis sítios ativos tornando-os inativos.

6. 3. 3. Interação do Bu_3SnH com o sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%)

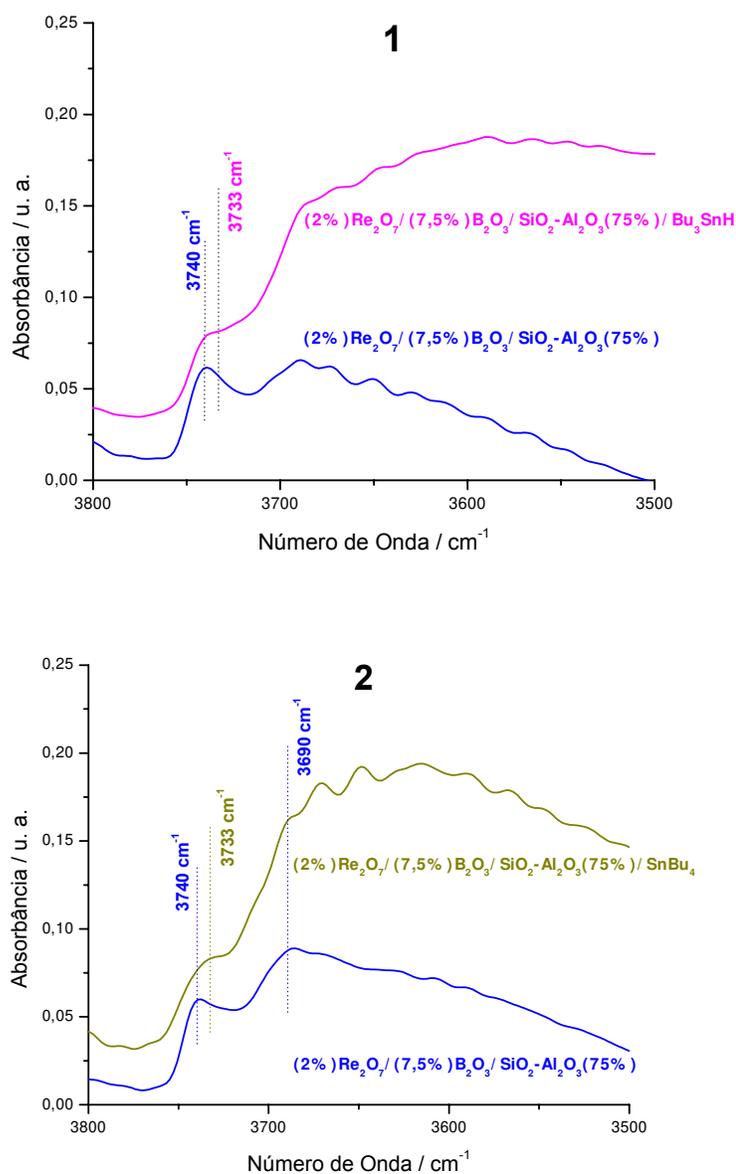


Figura 34: Interação do Bu_3SnH (Gráfico 1) e SnBu_4 (Gráfico 2) com o sistema de óxidos à temperatura ambiente.

A reação do Bu_3SnH com as hidroxilas presentes na região do silanol (Figura 34) é semelhante à do SnBu_4 , em que se observa o alargamento, o deslocamento e uma moderada diminuição do silanol. Embora o Bu_3SnH tenha um hidreto, o estiramento **Sn-H** não foi observado. Como nem todo o silanol foi consumido na reação da superfície catalítica com o Bu_3SnH , presume-se que este organometálico esteja reagindo com as hidroxilas em ponte, **Si-(OH)-Al** e **Si-(OH)-B**. Os grupos **SiOH** não foram completamente consumidos na reação com a porção hidreto do organometálico **Bu₃SnH**, provavelmente, devido ao efeito estéreo dos grupos butil que impedem a reação entre essas espécies.

6. 3. 4. Quarta Conclusão

- Parece que o organometálico SnBu_4 interage mais efetivamente com as hidroxilas presentes no suporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ do que com aquelas presentes nas demais superfícies, $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ e $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.
- A reação do Bu_3SnH e do SnBu_4 com as hidroxilas presentes na região do silanol e que estão sobre a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ são aparentemente semelhantes. Ao menos por infravermelho, não é possível distinguir diferenças substanciais sobre a reatividade desses organometálicos com a superfície do sólido.
- Ao contrário dos organometálicos SnBu_4 e Bu_3SnH , o Bu_2SnH_2 reage efetivamente com os silanóis da superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, consumindo-os completamente.

6. 3. 5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no Estado Sólido

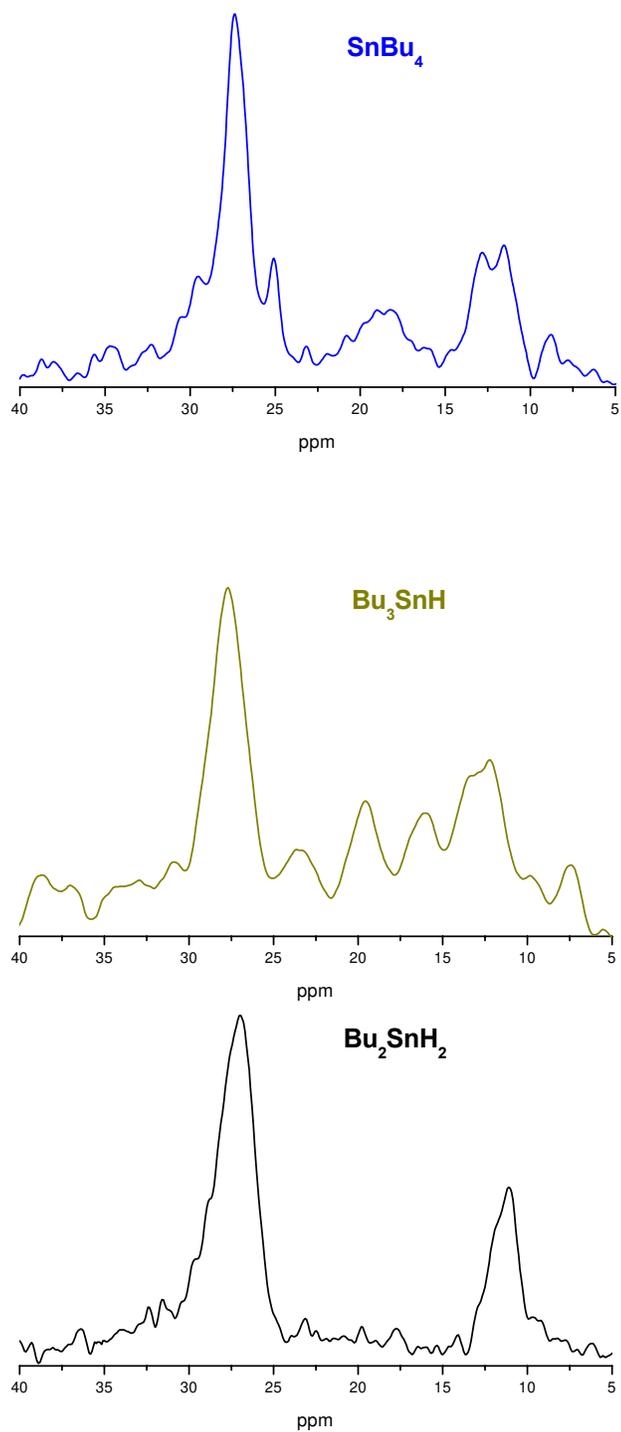


Figura 35: Interação dos organometálicos SnBu_4 , Bu_3SnH e Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%).

6. 3. 5. 1. Interação do SnBu₄ com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%)

O espectro da ressonância magnética nuclear de carbono-13 do SnBu₄ (Fig. 35) apresenta sinais de ressonância em três regiões bem distintas, às quais são feitas as seguintes atribuições:

- 27,4 ppm - carbono beta e gama: C_{β + γ}
- entre 18,0 ppm e 20,0 ppm - carbono alfa: C_α; o sinal de ressonância nessa região do espectro é bem largo, em torno de 2,0 ppm; o deslocamento do carbono alfa para campo de maior frequência é observado em sistemas semelhantes, quando o grupo butil é substituído pelo ligante alcóxido (ver tabela 5). Assim, é possível imaginar que o estanho reage com a superfície catalítica formando os possíveis alcóxidos:

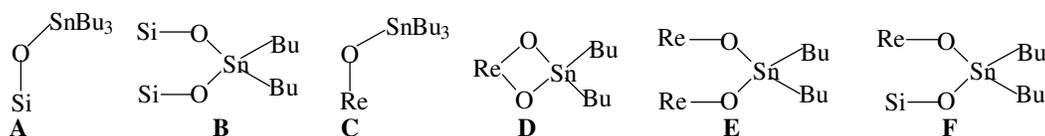


Figura 36: Representação dos possíveis alcóxidos.

O alcóxido **C** é o intermediário a partir do qual seria formado o rênio-alquilideno que dará início ao ciclo catalítico da metátese. Já o alcóxido **D** representa o intermediário final resultante da formação do rênio-alquilideno, conforme o mecanismo proposto²⁸ anteriormente. O alcóxido **A** pode resultar da reação do SnBu₄ com as hidroxilas em ponte, Si-(OH)-Al e Si-(OH)-B, já que interage pouco com o silanol, como pode ser depreendido pela diminuição pouco pronunciada da intensidade do silanol quando da adição desse composto a superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) (infravermelho: ver Fig. 30).

- 12,4 ppm - carbono delta: C_δ.
- 11,6 ppm: - carbono delta: C_δ; este sinal de ressonância é decorrente das ligações de hidrogênio que o grupo metil da cadeia carbônica estabelece com a superfície⁹⁰⁻⁹² (Fig. 37); esse dado pode ser observado pelo infravermelho (Fig. 30)

em que o estiramento SiO-H é sensivelmente deslocado para o menor número de onda.

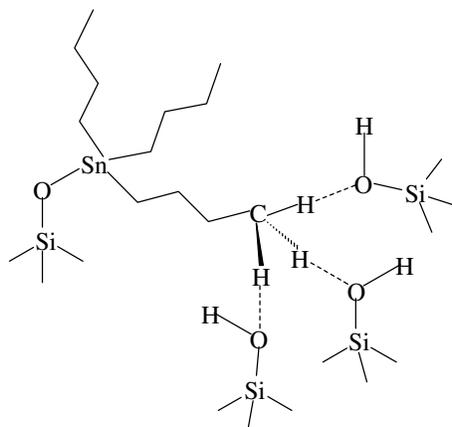


Figura 37: Representação das ligações de hidrogênio entre o grupo metil da cadeia carbônica com os silanóis da superfície.

6. 3. 5. 2. Interação do Bu_3SnH com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$

Os sinais de ressonância do Bu_3SnH (Fig. 35) sobre a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ estão distribuídos em três regiões do espectro, assim como para o SnBu_4 :

- 27,7 ppm - carbono beta e gama: $\text{C}_{\beta + \gamma}$
- 16,1 ppm - carbono alfa: C_{α} ; este sinal de ressonância deve-se à formação do alcóxido SiO-SnBu_3 .
- 19,5 ppm: - carbono alfa: C_{α} ; este pico é devido à formação do alcóxido, $(\text{SiO})_2\text{SnBu}_2$.
- 13,3 ppm - carbono delta: C_{δ}
- 12,3 ppm - carbono delta: C_{δ} ; este deslocamento químico é resultado das ligações de hidrogênio entre os grupos metil da cadeia carbônica e a superfície (Fig. 37).

Este espectro de ressonância é semelhante àquele obtido da reação entre o tributilidretoestanho⁹² e a sílica a 230°C. A principal característica entre ambos os espectros é o aparecimento do sinal de ressonância em 19,5 ppm, que é atribuído à formação do alcóxido: $(\text{SiO})_2\text{SnBu}_2$. A principal diferença entre os espectros

obtidos da reação entre o SnBu_4 e o Bu_3SnH com o sistema de óxidos $2\%\text{Re}_2\text{O}_7/7,5\%\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ está centrada na região entre 15 ppm e 20ppm. No espectro do Bu_3SnH há um sinal em 16,1 ppm e outro em 19,5 ppm, que se referem a dois tipos diferentes de alcóxidos. O Bu_3SnH , ao reagir com a superfície, parece formar dois tipos diferentes de alcóxidos relativamente bem definidos. Já o SnBu_4 ao reagir com a superfície não forma um “complexo” mais específico e definido, mas, um conjunto de alcóxidos que não são distinguidos pelos sinais de ressonância.

6. 3. 5. 3. Interação do Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (75%)

Diferentemente dos espectros anteriores (Fig. 35), que apresentam sinais de ressonância em três regiões distintas, este exibe picos em apenas duas regiões, que são atribuídos aos seguintes carbonos:

- 27 ppm: - carbono beta e gama: $\text{C}_{\beta+\gamma}$.
- 11,8 ppm: - carbono delta: C_{δ} .
- 11,1 ppm: - carbono delta: C_{δ} ; assim como nos espectros anteriores, este sinal é também resultado das ligações de hidrogênio do grupo metil da cadeia carbônica com a superfície (Fig. 37).

Uma característica deste espectro é a ausência dos picos relacionados aos carbonos alfa e que se situam na região entre 14 ppm e 20 ppm, aproximadamente. Da reação do Bu_2SnH_2 com a sílica calcinada a 200°C , obtém-se também um espectro de ressonância⁹⁰ em que os sinais são largos e pouco definidos. A ausência dos sinais de ressonância do carbono alfa no espectro pode ser conseqüência da variedade de ambientes químicos em que os complexos formados após a reação do Bu_2SnH_2 com a superfície estão inseridos; se os complexos formados estiverem presentes numa variedade de ambientes químicos, ocorrerá alargamento do sinal, e conseqüentemente, não serão visíveis no espectro. Em razão da não observação dos sinais de ressonância do carbono alfa não foi possível identificar qual ou quais os complexos formados sobre a superfície catalítica.

Tabela 5: Resumo dos dados de RMN-¹³C no estado sólido resultante das interações dos organometálicos SnBu₄, Bu₃SnH e Bu₂SnH₂ com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%).

Superfície	Organometálicos	¹³ C/ppm				Espécie
		C _{β + γ}	C _α	C _δ	C _{δ'}	
Sistema de Óxidos ^a	SnBu ₄	27,4	18 a 20	12,4	11,6	≡SiO-SnBu ₃ (≡SiO) ₂ SnBu ₂ ≡ReOSnBu ₃ (≡ReO) ₂ SnBu ₂ (≡ReO ₂)SnBu ₂
	Bu ₃ SnH	27,7	19,5 e 16,1	13,3	12,3	≡SiO-SnBu ₃ (≡SiO) ₂ SnBu ₂
	Bu ₂ SnH ₂	27,0		11,8	11,1	???????
SiO ₂ (200) ^b	Bu ₄ Sn ^c	26,9	15,2	13,0	11,3	SiO-SnBu ₃
SiO ₂ (200) ^b	Bu ₃ SnH ^d	26,6	19,5	13,0	11,3	≡SiO-SnBu ₃ (≡SiO) ₂ SnBu ₂
e ⁹¹		27,8	16,5	13,7		Bu ₃ SnOSiPh ₃
e ^{93,94}		28,4	14,1	13,7		Bu ₃ SnOMe
e ⁹³		27,8	19,5	13,8		Bu ₂ Sn(OMe) ₂
e ⁹³		27,5	19,2	13,7		Bu ₂ Sn(O- <i>i</i> -Pr) ₂

a. (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%); b. sílica calcinada a 200°C

c. reação a 150°C; d. reação a 230°C; e. dados obtidos em solução de CDCl₃

6. 3. 5. 4. Quinta Conclusão

- O espectro de RMN-¹³C indica que há diferenças de reatividade dos organometálicos SnBu₄, Bu₃SnH e Bu₂SnH₂ com a superfície do sólido (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%).
- Embora o espectro no infravermelho não indique diferenças de reatividade dos organometálicos SnBu₄ e Bu₃SnH com a superfície do sólido (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%), os espectros de RMN-¹³C sugerem que

elas existem pois, a partir da variação no deslocamento químico do C_α é possível deduzir que diferentes tipos de alcóxidos são formados sobre a superfície do sólido. Da interação do SnBu_4 com o sólido $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ não foi possível distinguir os sinais do C_α e conseqüentemente o tipo de complexo formado sobre a superfície. Já o Bu_3SnH ao reagir com a superfície do sólido $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, forma complexos cujos sinais foram possíveis de diferenciar.

- O espectro de RMN- ^{13}C mostrou que os sinais de ressonância do C_α dos complexos formados da reação do Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ estão ausentes. Isto pode ser um indicativo do tipo e ou da variedade de complexos formados sobre a superfície. Indica também que o Bu_2SnH_2 é muito reativo com a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, como já foi evidenciado pelo espectro de infravermelho (figura 32).

6. 3. 5. 5. Considerações sobre os organometálicos SnBu_4 , Bu_2SnH_2 e Bu_3SnH utilizados na metátese do oleato de metila

A metátese do oleato de metila somente ocorre quando o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ é combinado com um organometálico semelhante ao SnBu_4 - que então é denominado de promotor. Em caso contrário, a metátese não ocorre. Isso indica que o catalisador resulta da combinação do promotor com o sistema de óxidos: $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)/\text{SnBu}_4$. No entanto, o tipo de promotor pode influenciar a metátese do oleato de metila. Quando o tetrabutilestanho SnBu_4 é adicionado ao sistema de óxidos parece que a atividade e a seletividade são ampliadas, enquanto que a adição dos respectivos hidretos de estanho Bu_3SnH ou Bu_2SnH_2 ao mesmo sistema de óxidos, diminui a performance catalítica (ver tabela 6). Os dados exibidos na tabela 6 mostram que os hidretos de estanho Bu_3SnH e Bu_2SnH_2 levam a uma diminuição da seletividade e do número de turnover da metátese do oleato de metila. Sendo que o Bu_2SnH_2 que possui dois hidretos na estrutura, **$-\text{SnH}_2$** apresenta os menores valores para o número de turnover e para a seletividade.

Tabela 6. Metátese do oleato de metila na presença do sistema de óxidos⁹⁵ (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) combinado com diferentes organometálicos.

Organometálico	TON ^c	Seletividade
SnBu ₄ ^a	169	96%
Bu ₃ SnH ^b	32	83%
Bu ₂ SnH ₂ ^b	3,2	34%

a. [olefina] : [Re] : [Sn] = 360 : 1 : 0,55 b. [olefina] : [Re] : [Sn] = 80 : 1 : 0,55

c. TON: mol de produtos por mol de rênio

Por que os organometálicos que contêm hidretos na sua estrutura como, Bu₃SnH e Bu₂SnH₂, ao interagirem com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) geram sistemas pouco ativos e seletivos na metátese do oleato de metila? Uma tentativa de responder a questão é considerar o mecanismo de formação da espécie²⁸ rênio-alkilideno, e que já foi proposta anteriormente.

A. Mecanismo geral de formação da espécie rênio-alkilideno

A formação da espécie rênio-alkilideno decorre da reação do promotor à base de estanho, SnR₄, com o rênio presente na superfície do sistema de óxidos, cujo esquema geral segue a seqüência:

- 1) O promotor SnR₄ ao reagir com a espécie **superfície-O-ReO₃** presente na superfície do sistema de óxidos originaria os complexos A e B devidamente alkilados;
- 2) Por fim, do complexo B duplamente alkilado, ocorreria abstração de hidrogênio alfa com conseqüente formação do rênio-alkilideno (C), e liberação do alcano correspondente (RH).

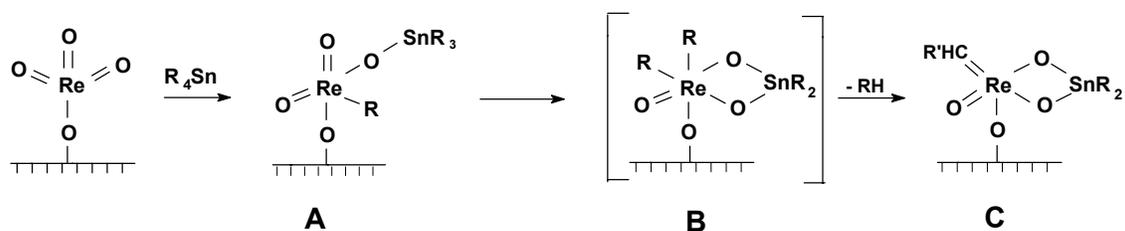


Figura 38: Mecanismo de formação da espécie rênio-alkilideno.

B. Formação da espécie rênio-alkilideno a partir da reação do organometálico SnBu₄ com a superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%)

Considerando-se primeiro o organometálico SnBu₄, que é o mais ativo e seletivo na metátese do oleato de metila em relação aos Bu₃SnH e Bu₂SnH₂, deveria ocorrer o seguinte mecanismo de formação do rênio-alkilideno:

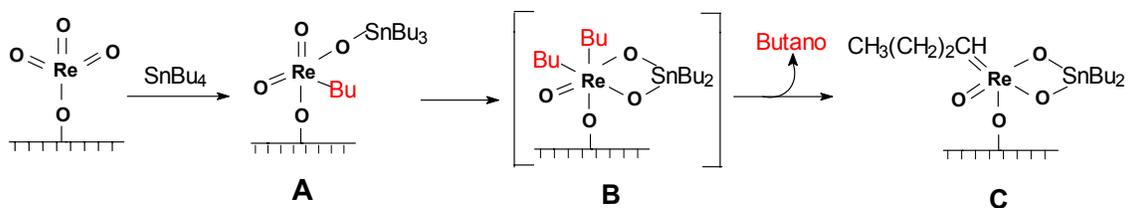


Figura 39: Formação da espécie rênio-alkilideno a partir da reação do SnBu₄ com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%).

O SnBu₄ é o promotor utilizado na metátese do oleato de metila, cuja função é justamente formar o rênio-alkilideno que iniciará o processo catalítico. Esse promotor reagiria com o rênio da superfície originando a espécie **B** com dois grupos alquilas ligados ao rênio e, por último, através da abstração de hidrogênio alfa, levaria à formação do rênio-alkilideno, espécie **C**, seguida da liberação de butano.

C. Reação do organometálico Bu₂SnH₂ com a superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%)

Para o Bu₂SnH₂ pode-se imaginar o mesmo mecanismo de interação. Porém, a espécie **B** resultante apresenta não mais dois grupos alquilas ligados ao rênio, e sim dois hidretos. Com esses dois hidretos ligados ao rênio não é possível

a formação do rênio-alquilideno, espécie **C**. Com base nesse mecanismo é de se esperar que esse organometálico seja completamente inativo. Contudo, este organometálico apresenta atividade em torno de 3% na metátese do rênio (tabela 6). Este dado aponta a possibilidade da formação da espécie rênio-alquilideno por outro mecanismo.

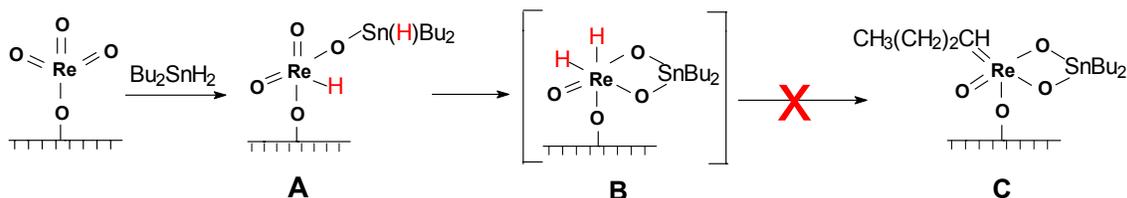


Figura 40: Reação do Bu_2SnH_2 com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.

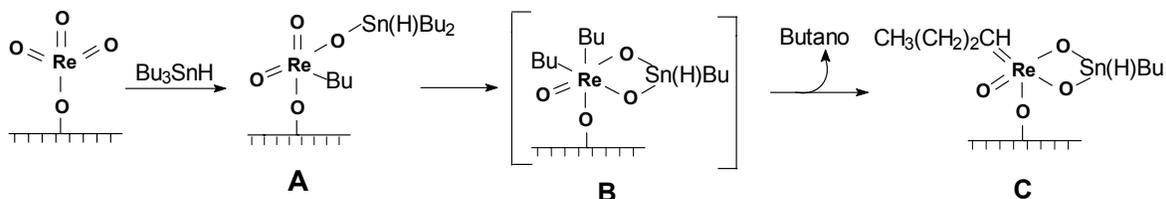
D. Reação do organometálico Bu_3SnH com a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$

Seguindo a mesma lógica para o Bu_3SnH , há dois caminhos possíveis:

- um caminho possível é a ligação de dois grupos butil ao rênio, formando a espécie **B** e, posteriormente, originando a espécie **C** - o rênio-alquilideno.
- outra possibilidade reside na formação da espécie **B**, em que há um hidrogênio e um grupo alquila ligado diretamente ao rênio; diferentemente do que ocorre com o SnBu_4 , a formação do rênio-alquilideno, espécie **C**, é precedida da liberação de hidrogênio.

Embora a proposição mostre que seja possível a formação do rênio-alquilideno inicial utilizando-se o Bu_3SnH , a atividade e a seletividade desse promotor é inferior ao SnBu_4 (ver tabela 6).

Caminho A



Caminho B

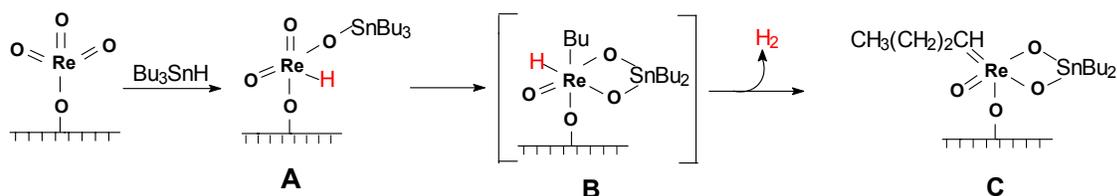


Figura 41: Reação do Bu_3SnH com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.

Seguindo-se o mecanismo proposto²⁸ por Buffon, esperava-se que o Bu_2SnH_2 fosse completamente inativo. No entanto, como explicar a atividade de 3%? E ainda, seguindo esse mesmo mecanismo, esperava-se que o Bu_3SnH fosse tão ativo quanto o SnBu_4 , já que ambos os organometálicos podem formar a espécie rênio-alkilideno. É provável que a metátese do oleato de metila na superfície do sistema de óxidos deva passar por algum outro¹⁴ mecanismo.

PARTE III

6. 3. 6. Tentativas de caracterização da espécie rênio-alkilideno na superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$

Como o metal-alkilideno é formado na superfície dos sistemas catalíticos heterogêneos? A hipótese cogitada é a de que o ciclo catalítico seja iniciado pelo metal-alkilideno, assim como ocorre nos sistemas^{28,26,27} catalíticos homogêneos. Contudo, essa proposição foi deduzida indiretamente. Investigações anteriores tentaram caracterizar a espécie rênio-alkilideno formada da reação entre o sistema de óxidos $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com SnBu_4 e $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. Com o objetivo de ampliar essas investigações procurou-se caracterizar, através da RMN-¹³C no estado sólido, a possível formação da espécie rênio-alkilideno proveniente da reação do organometálico $\text{Sn}(\text{¹³CH}_3)_4$ - marcado com ¹³C- com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$. As tentativas de caracterização da

possível formação da espécie rênio alquilideno estão descritas nos próximos cinco experimentos.

6. 3. 6. 1. Primeiro experimento - Interação do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) com Sn(¹³CH₃)₄

Neste primeiro experimento tentou-se caracterizar a possível formação da espécie rênio-alquilideno através da RMN-¹³C no estado sólido.



A estratégia experimental consistiu em colocar para reagir com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%), um organometálico enriquecido com carbono-13, Sn(¹³CH₃)₄-99% de ¹³C.

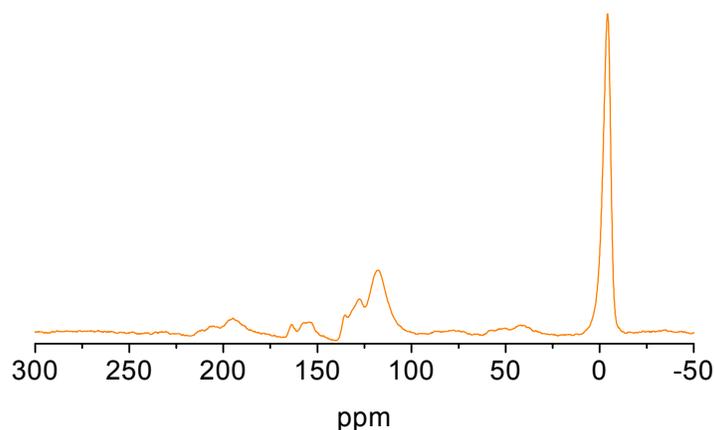
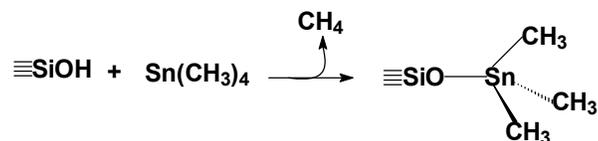


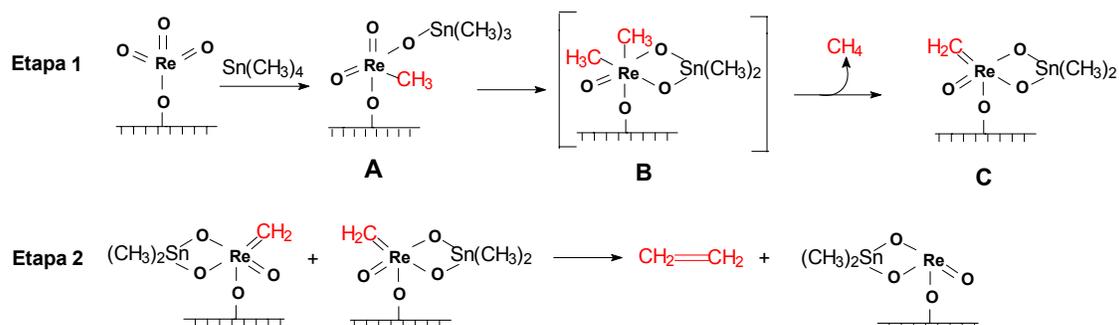
Figura 42: RMN-¹³C dos produtos resultantes da interação do Sn(¹³CH₃)₄ com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%).

O primeiro sinal de ressonância está localizado em -4,3 ppm e é devido à espécie Si-O-Sn(¹³CH₃)₃, que é formada da reação entre o organometálico Sn(¹³CH₃)₄ e os silanóis²⁸ da superfície.



Já os demais sinais de ressonância são característicos de produtos provenientes de oligomerização de olefinas, como os que estão situados entre 100ppm e 140 ppm. Estes sinais são representativos de compostos aromáticos, enquanto que aqueles situados nas regiões entre 150 ppm a 165 ppm e 190 ppm a 220 ppm são devidos a outros oligômeros que estão presentes sobre a superfície. Como explicar os sinais de ressonância característicos de oligomerização de olefinas, se a reação ocorreu apenas entre um sistema de óxidos e um organometálico como o $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$? A explicação para isso pode ser baseada no mecanismo proposto anteriormente²⁸ (Fig. 38) e que se desdobra nas seguintes etapas:

1. formação do metal-alquilideno (rênio-alquilideno) - espécie **C**;
2. dimerização do metal-alquilideno (rênio-alquilideno) e conseqüente formação de etileno;
3. oligomerização do etileno formado.



Etapa 3 n $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow$ oligômeros

Figura 43: Seqüência de reações do organometálico $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ com o sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%).

Até então a dimerização do metal-alquilideno foi proposta para os sistemas catalíticos homogêneos^{96,97} como: $\text{PhWCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{norcarano}^d$ e $\text{WCl}_6/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. A novidade neste trabalho é que a dimerização está ocorrendo na superfície de um sólido. Para que isto aconteça é necessário supor que:

- i) o metal-alquilideno apresenta certa mobilidade sobre a superfície; ou

^d norcarano:

ii) os sítios catalíticos estão próximos.

Esta segunda possibilidade está descartada em razão da pequena quantidade de sítios catalíticos ativos, que gira em torno de 1%, e da área superficial do sistema de óxidos que é relativamente grande, em torno de $138\text{m}^2/\text{g}$. O tamanho da área superficial e a baixa quantidade de sítio catalítico ativo leva a imaginar que estes encontram-se espalhados e distantes uns dos outros. Em face disso, a dimerização do metal-alkilideno deve acontecer em razão da mobilidade dessa espécie sobre a superfície do sistema de óxidos. Esse experimento não permitiu obter evidências diretas da formação da espécie rênio-alkilideno. As informações a este respeito foram deduzidas indiretamente, supondo-se que a espécie rênio-alkilideno ao ser dimerizada libera etileno como produto, que é finalmente oligomerizado.

6. 3. 6. 2. Segundo experimento - Interação do sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%) com etileno

Para tentar demonstrar que no experimento 1 ocorreu a formação e a oligomerização de etileno, procurou-se neste ensaio colocar para reagir apenas etileno com o sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%):



A idéia deste experimento é que os oligômeros formados devem ser semelhantes aos do anterior (Fig. 42), em que o organometálico $\text{Sn}({}^{13}\text{CH}_3)_4$ reagiu com o sistema de óxidos (2%) Re_2O_7 /(7,5%) B_2O_3 / SiO_2 - Al_2O_3 (75%). Com isso, os sinais de ressonância dos oligômeros obtidos em ambos os experimentos têm de estar localizados nas mesmas regiões do espectro de RMN- ${}^{13}\text{C}$ no estado sólido.

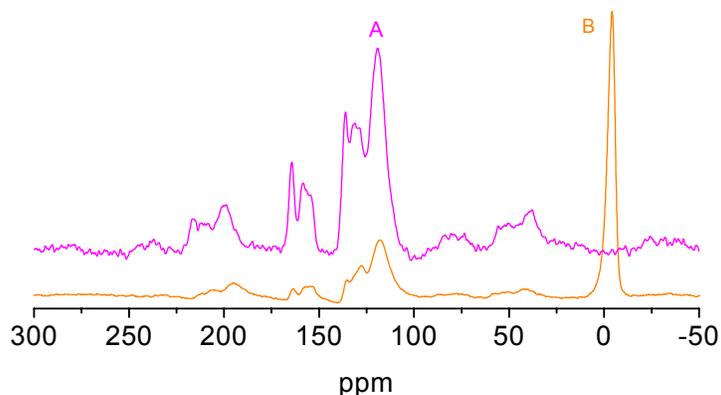


Figura 44: **A.** RMN-¹³C dos produtos resultantes da interação do etileno com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%); **B.** RMN-¹³C dos produtos resultantes da interação do Sn(¹³CH₃)₄ com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%).

Ao sobrepor o espectro resultante do experimento anterior com este, nota-se que a principal característica reside na marcante intensidade dos sinais de ressonância deste último. O perfil dos sinais de ressonância, assim como as regiões em que aparecem no espectro, são semelhantes tanto para o experimento em que o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) reage apenas com etileno ou aquele em que reage somente com o organometálico Sn(¹³CH₃)₄: 100 ppm a 140 ppm, 150 ppm a 165 ppm e 190 ppm a 220 ppm. Com base nas comparações dos espectros obtidos dos dois experimentos, deduziu-se que da reação entre o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) e o organometálico Sn(¹³CH₃)₄ ocorre liberação de etileno.

6. 3. 6. 3. Terceiro experimento - Interação do sistema de óxidos (7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) com Sn(¹³CH₃)₄

Nesse experimento colocou-se para reagir o organometálico Sn(¹³CH₃)₄ com o sistema de óxidos (7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%), que estava sem a fase

ativa, isto é, sem o óxido de rênio (Re_2O_7). Com esse ensaio procurou-se verificar a possibilidade de ocorrer a formação dos mesmos oligômeros sobre a superfície, semelhantes àqueles obtidos da reação entre o sistema de óxidos, $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, com o promotor, $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$, experimento 1. Ao comparar-se os espectros dos dois experimentos (experimentos 1 e 3), nota-se que no sistema de óxidos em que não há rênio (Re_2O_7), não ocorre a formação de oligômeros (Fig. 45).

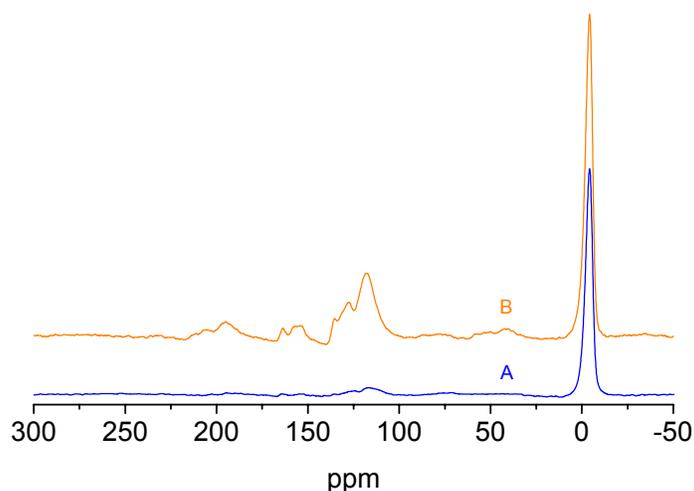


Figura 45: **A.** RMN- ^{13}C dos produtos resultantes da interação do $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ com o sistema $(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$. **B.** RMN- ^{13}C dos produtos resultantes da interação do $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ com o $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.

6. 3. 6. 4. Quarto experimento - Interação do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ com acetona

Nesta etapa objetivou-se examinar somente a interação da acetona com a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$. O espectro da RMN- ^{13}C obtido neste experimento foi comparado com um outro obtido no experimento posterior (quinto experimento - reação da acetona com a espécie rênio-alkilideno através da reação semelhante à de Wittig).

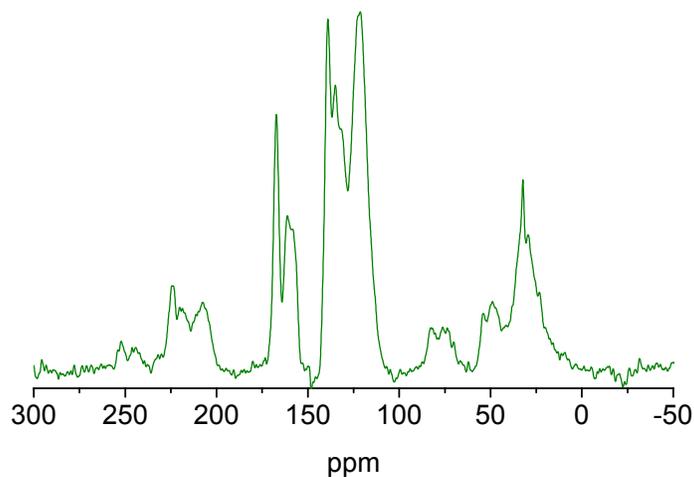


Figura 46: RMN-¹³C dos produtos resultantes da interação da acetona com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%).

O espectro proveniente da reação da acetona com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) mostra vários sinais de ressonância que estão associados à presença de produtos oriundos tanto da condensação aldólica da acetona, quanto de reações secundárias como isomerização e oligomerização. O sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) com o qual a acetona interagiu, é constituído por uma superfície ácida, que promove facilmente a isomerização e a oligomerização de olefinas, assim como pode promover a condensação aldólica da acetona. Fazendo-se uma análise comparativa com outros trabalhos similares⁹⁸⁻¹⁰⁰ a este, a relação de alguns dos prováveis produtos formados da condensação aldólica da acetona com os respectivos sinais de ressonância é:

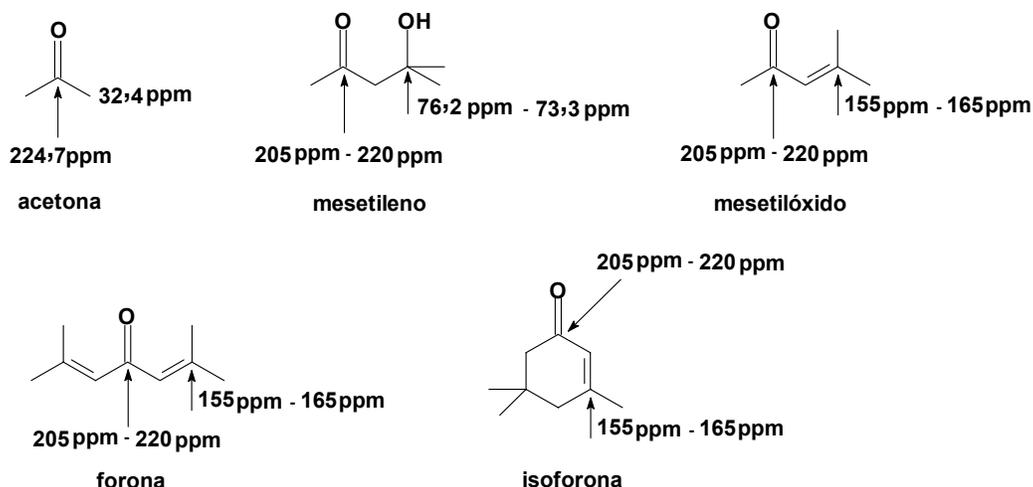


Figura 47: Produtos que podem ser formados na superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ como resultado da condensação aldólica da acetona.

A) Reatividade e Acidez

As cetonas e os aldeídos podem sofrer condensação aldólica tanto em meio ácido quanto básico. A condensação aldólica da acetona pode ser realizada tanto sobre a superfície de sólidos básicos⁹⁸ como $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, quanto sobre a superfície de sólidos ácidos^{99,100} como a zeólita HZSM-5, a uma temperatura mínima de 150°C. Ou seja, é necessário aquecer o sistema para que as reações de condensação aldólica ocorram numa extensão significativa. Por outro lado, a acetona parece reagir expressivamente com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, à temperatura ambiente. Isto é, não é necessário aquecer o sistema como normalmente se faz. Esta informação é deduzida ao comparar-se os espectros de RMN-¹³C dos produtos da reação da acetona com a zeólita HZSM-5, e da reação da acetona com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$, respectivamente. Destas comparações, nota-se que a quantidade de sinais de ressonância provenientes dos produtos da reação da acetona com a zeólita HZSM-5, à temperatura⁹⁹ ambiente, é pouco intensa em relação ao espectro obtido dos produtos oriundos da reação da acetona com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ (Fig. 48).

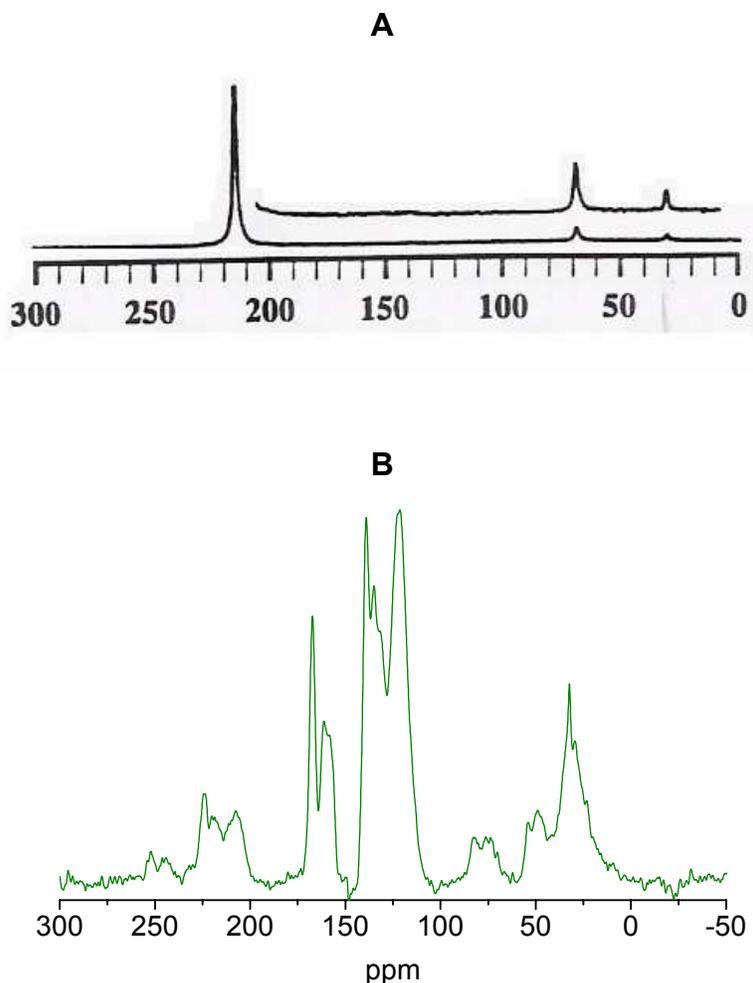


Figura 48: Interação da acetona com a zeólita⁹⁹ HZSM-5 (A) e com o (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) nas condições ambientes (B).

Esta observação evidencia que a superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%), é mais reativa que a da zeólita HZSM-5. A maior reatividade da acetona com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) nas condições ambientes do que com a zeólita HZSM-5 talvez seja efeito da acidez de Brønsted da superfície. A acetona pode ser utilizada como uma indicadora da acidez de Brønsted^{99,101,102} de uma superfície. Assim, através da mudança na distribuição da densidade eletrônica do grupo carbonila, é possível estimar a força da acidez de Brønsted utilizando-se da RMN-¹³C. Por exemplo, nas condições ambientes, a reatividade da acetona sobre a superfície das zeólitas é pouco pronunciada, e com isso pode ser usada para

estimar a força da acidez das zeólitas. A tabela abaixo fornece alguns dados sobre o deslocamento químico da carbonila da acetona quando presente em diferentes meios.

Tabela 7: Deslocamento químico da carbonila da acetona quando presente em diferentes⁹⁹ ambientes químicos.

Ambiente químico	Carbonila/ppm
Solução de superácido	249
Ácido sulfúrico concentrado	244
(2%)Re ₂ O ₇ /(7,5%)B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (75%)	224,7
HZSM-5	224

A observação dos deslocamentos químicos da carbonila em diferentes ambientes químicos mostra que o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) é um pouco mais ácido do que a zeólita HZSM-5, o que talvez explique a maior reatividade da acetona sobre a superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%). Esta reatividade da acetona com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) prejudicou a execução do experimento posterior (quinto experimento) em que tentou-se fazer a acetona reagir com a espécie rênio-alquilideno possivelmente formada na superfície.

6. 3. 6. 5. Quinto experimento - Interação da acetona com Sn(¹³CH₃)₄ sobre a superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%)

Através da reação semelhante à de Wittig tentou-se fazer reagir a acetona com a espécie rênio-alquilideno possivelmente formada sobre a superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%), e então caracterizar por RMN-¹³C o isobuteno formado:

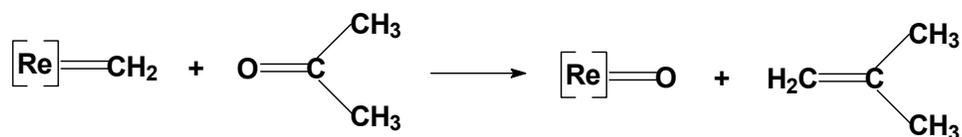


Figura 49: Esquema simplificado da reação entre a espécie rênio-alquilideno e a acetona.

Este experimento foi realizado em duas etapas:

Primeira etapa: colocou-se o organometálico $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ para reagir com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ para ocorrer a possível formação da espécie rênio-alquilideno.

Segunda etapa: seguida à primeira etapa adicionou-se acetona para que ocorresse a reação entre este reagente e a espécie rênio-alquilideno possivelmente formada.

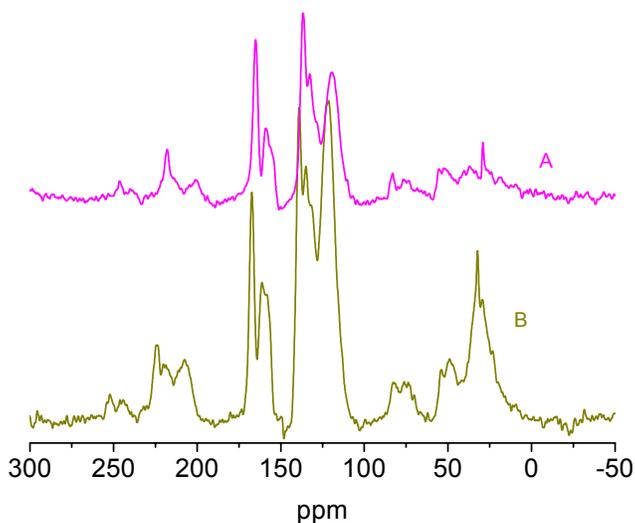


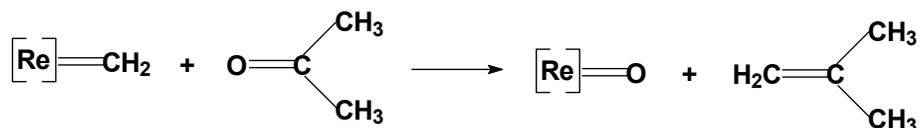
Figura 50: **A.** Interação da acetona com o $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ sobre a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$. **B.** Interação da acetona com o sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.

A comparação desses dois espectros mostra que naquele em que foi acrescentado o organometálico, houve as seguintes mudanças:

- Diminuição da intensidade dos sinais de ressonância das metilas ao redor de 32 ppm;
- Os sinais de ressonância das regiões entre 100 ppm a 140 ppm e 155 ppm a 165 ppm permanecem com o mesmo perfil;
- A carbonila da acetona foi deslocada de 224,7 ppm para 218 ppm. Além disso, mudou-se também o perfil dos sinais de ressonância. Este dado indica que houve uma mudança na acidez da superfície quando da adição do organometálico $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ sobre a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.

A adição do organometálico $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$ e depois da acetona sobre a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$ deve conduzir, inicialmente, à competição entre duas reações: i) a dimerização do rênio-alquilideno para formar o etileno; ii) a reação do rênio-alquilideno com a acetona para formar o isobuteno:

Dimerização do rênio-alquilideno



Reação da acetona com o rênio-alquilideno

Figura 51: Possíveis reações da acetona e da espécie rênio-alquilideno na superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$.

Os dois produtos formados dessas duas reações, isto é, tanto o etileno quanto o isobuteno são oligomerizados sobre a superfície do sistema de óxidos $(2\%)\text{Re}_2\text{O}_7/(7,5\%)\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(75\%)$. A comparação dos espectros (Fig. 50) não permite afirmar que a acetona reagiu com a espécie rênio-alquilideno. O único dado que pode ser extraído desse experimento refere-se à acidez da superfície. Com a adição do organometálico $\text{Sn}(^{13}\text{CH}_3)_4$, a carbonila da acetona foi deslocada de 224,7 ppm para 218 ppm, o que indica que a superfície é menos ácida do que

a anterior, quando o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) está sem o organometálico.

6. 3. 6. 6. Sexta Conclusão

- A RMN-¹³C nas condições em que foi feita não permitiu detectar diretamente a espécie rênio-alkilideno.
- A suposição de que o rênio-alkilideno é formado na superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) foi deduzida indiretamente.
- Não foi possível evidenciar e caracterizar a reação entre a acetona e a espécie rênio-alkilideno possivelmente formada na superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%).
- O sistema catalítico parece ser tão ácido quanto a zeólita HZSM-5.
- A condensação aldólica da acetona na superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) parece que ocorre nas condições ambientes, ao contrário dos experimentos que são normalmente realizados, em que a temperatura média é de 150°C.

6. 3. 7. Tentativas de Análise Estrutural

6.3.7.1. XPS (X-ray photoelectron – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X)

Com esta técnica tentou-se analisar primeiro o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) e, em seguida, todo o sistema catalítico, (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%)/Sn(CH₃)₄. O objetivo era tentar observar a ocorrência de alguma mudança estrutural na superfície do sistema de óxidos quando da adição do organometálico Sn(CH₃)₄. Porém, não foi possível nem mesmo realizar a medida, já que o “pó” não aderiu à superfície de grafite (na qual deve ficar preso para realização das medidas) e simplesmente se despreendeu dela quando foi exposto ao vácuo do aparelho que foi da ordem de 10⁻¹⁰ Pa.

6.3.7.2. Espectrometria de massas - MALDI-TOF (matrix assisted laser desorption ionization - time of flight)

Com essa técnica tentou-se caracterizar os oligômeros formados sobre a superfície do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%). Novamente não houve resultado. Em primeiro lugar, o “pó” não aderiu à superfície da placa onde deve ficar exposto para realização das medidas; em segundo lugar, o “pó” que está sobre a placa se desprende dela quando exposto ao vácuo do aparelho. E, por fim, as poucas tentativas de medida não foram reprodutivas. Deve ser observado que esta técnica utilizada para tentar determinar os oligômeros na superfície do sistema de óxidos, é normalmente usada para determinar moléculas de alta massa molecular, como proteínas e peptídeos.

6.4. Conclusão final

- O sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) é composto por três óxidos diferentes que formam uma estrutura amorfa.
- O sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) torna-se ativo na metátese do oleato de metila (olefina funcionalizada) somente quando é adicionado um organometálico do tipo SnR₄, que atua como um promotor da reação.
- Uma das principais dificuldades de se caracterizar o catalisador que é constituído pela combinação do sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) com o organometálico Sn(CH₃)₄ ou SnBu₄ reside em buscar técnicas espectroscópicas que permitam fazer as caracterizações *in situ*, ou seja, que proteja todo o sistema do ar, pois, quando exposto ao ar o catalisador é completamente desativado.
- A tentativa de se caracterizar diretamente a possível formação da espécie rênio-alquilideno resultante da reação entre o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) com o organometálico enriquecido em 99% ¹³C, Sn(¹³CH₃)₄, através da RMN-¹³C no estado sólido, não teve qualquer êxito.

6.5. Observações e Sugestões

- O sistema de óxidos utilizados na metátese do oleato de metila é muito complexo. São três óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%) combinados que além da complexidade, tem como desvantagem não apresentar uma geometria bem definida, que facilite idear as possíveis estruturas dos sítios catalíticos.
- A caracterização desse tipo de sistema exige técnicas que permitam caracterizar *in situ*, já que esse tipo de catalisador é inativo quando exposto ao ar. As caracterizações além de ser *in situ* devem ser em tempo real para que seja possível identificar diretamente a possível formação da espécie rênio-alquilideno resultante da reação do promotor SnR₄ com o sistema de óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%).
- Antes de continuar a tentar determinar a possível formação da espécie rênio-alquilideno na superfície do sólido, talvez seja mais apropriado tentar produzir uma superfície com uma geometria mais bem definida. Neste caso pode-se seguir dois caminhos:
 - a) O atual sistema contém três óxidos (2%)Re₂O₇/(7,5%)B₂O₃/SiO₂-Al₂O₃(75%). Procurar reduzir o número de óxidos e através do próprio método sol-gel tentar produzir estruturas com geometrias bem definidas.
 - b) Outro caminho seria produzir superfícies organometálicas que teria a vantagem de apresentar uma superfície com uma geometria característica.

Bibliografia

1. Ivin, K. J.; Mol, J. C.; *Olefin Metathesis and Polimerization*; Academic Press; London, 1997.
2. Astruc, D.; *New J. Chem.*, 29, 42, **2005**.
3. Eleuterio, H. S.; *J. Mol. Catal.*, 65, 55, **1991**.
4. Katz, T. J.; *Adv. Organomet. Chem.*, 16, 283, **1977**.
5. Natta, G.; Dall'Asta, G.; Bassi, I. W.; Carella, G.; *Makromol. Chem.*, 91, 87, **1966**.

6. Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Judy, W. A.; *J. Polymer Sci., A-1*, **5**, 2209, **1967**.
7. Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W.; *Tetrahedron Lett.*, **3327**, **1967**.
8. Calderon, N.; *Acc. Chem. Res.*, **5**, 127, **1972**.
9. Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4133, **1968**.
10. Mol, J. C.; Moulijn, J. A.; Boelhouwer, C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **633**, **1968**.
11. Bradshaw, C. P. C.; Howman, E. J.; Turner, L.; *J. Catal.*, **7**, 269, **1967**.
12. Hérisson, J. L.; Chauvin, Y.; *Makromol. Chem.*, **141**, 161, **1970**.
13. Spessard, G. O.; Miessler, G. L.; *Organometallic Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., 1996.
14. Salameh, A.; Copéret C.; Basset, J.-M.; Böhm, V. P. W.; Röper, M.; *Adv. Synth. Catal.*, **349**, 238, **2007**.
15. Couturier, J. L.; Paillet, C.; Leconte, M.; Basset, J.-M.; Weiss, K.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 628, **1992**.
16. Kress, J.; Agüero, A.; Osborn, J. A.; *J. Mol. Catal.*, **36**, 1, **1986**.
17. Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J.-M.; *J. Mol. Catal.*, **36**, 13, **1986**.
18. Mol, J. C.; Buffon, R.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **9**, 1, **1998**.
19. Nguyen, S. T.; Johnsson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3974, **1992**.
20. Wu, Z.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5503, **1995**.
21. Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9858, **1993**.
22. Fu, G. C.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9856, **1993**.
23. Schwab, P.; Frande, M. B.; Ziller, J. W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2039, **1995**.
24. Jafarpour, L.; Nolan, S. P.; *J. Organomet. Chem.*, **617**, 17, **2001**
25. Michrowska, A.; Gulajski, L.; Kaczmarska, Z., Mennecke, K.; Kirschning, A., Grela, K.; *Green Chem*, **8**, 685, **2006**.
26. Tanaka, K.; *J. Mol. Catal.*, **46**, 87, **1988**.
27. Shelimov, B. N.; Elev, I. V.; Kazansky, V. B.; *J. Mol. Catal.*, **46**, 187, **1988**.
28. Buffon, R.; Schuchardt, U.; Abras, A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 3511, **1995**.
29. Mol, J. C.; *J. Mol. Catal.*, **141**, 419, **1993**.
30. Verkuijlen, E.; Kapteijn, F.; Mol, J. C.; Boelhouwer, C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **198**, **1977**.
31. Mol, J. C.; *Catal. Today*, **51**, 289, **1999**.
32. Xiaoding, X.; Imhoff, P.; van den Aardweg, G. C. N.; Mol, J. C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **273**, **1985**.
33. Xiaoding, X.; Mol, J. C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **631**, **1985**.
34. Andreini, A.; Xiaoding, X.; Mol, J. C.; *Appl. Catal.*, **27**, 31, **1986**.
35. Xiaoding, X.; Boelhouwer, C.; Benecke, J. I.; Vonk, D.; Mol, J. C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **82**, 1945, **1986**.

36. Sheu, F. C.; Hong, C. T.; Hwang, W. L.; Shih, C. J.; Wu, J. C.; Yeh, C. T.; *Catal. Lett.*, **14**, 297, **1992**.
37. Sibeijn, M.; Spronk, R.; van Veen, J. A. R.; Mol, J. C.; *Catal. Lett.*, **8**, 201 **1991**.
38. Rodella, C. B.; Buffon, R.; *Appl. Catal. A: General*, **263**, 203, **2004**.
39. Bosma, R. H. A.; van den Aardweg, G. C. N.; Mol, J. C.; *J. Organomet. Chem.*, **255**, 159, **1983**.
40. Buffon, R.; Marochio, I. J.; Rodella, C. B.; Mol, J. C.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **190**, 171, **2002**.
41. Mol, J. C.; *J. Mol. Catal.*, **65**, 145, **1991**.
42. Rodella, C. B.; Cavalcante, J. A. M.; Buffon, R.; *Appl. Catal. A: General*, **274**, 213, **2004**.
43. Kerkhof, F. P. J. M.; Moulijn, J. A.; Thomas, R.; *J. Catal.*, **56**, 279, **1979**.
44. Wang, L.; Hall, W. K.; *J. Catal.*, **82**, 177, **1983**.
45. Vuurman, M. A.; Stufkens, D. J.; Oskam, A.; *J. Mol. Catal.*, **76**, 263, **1992**.
46. Kim, S. D.; Wachs, I.; *J. Catal.*, **141**, 419, **1993**.
47. Edreva-Kardjieva, R. M.; Andreev, A. A.; *J. Catal.*, **94**, 97, **1985**.
48. Vuurman, M., A.; Wachs, I. E.; *J. Phys. Chem.*, **96**, 5008, **1992**.
49. Kapteijn, F.; Bredt, L. H. J.; Homburg, E.; Mol, J. C.; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **20**, 457, **1981**.
50. Chauvin, Y.; Commereuc, D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 462, **1992**.
51. Xiaoding, X.; Boelhouwer, C.; Vonk, D.; Mol, J. C.; *J. Mol. Catal.*, **36**, 47, **1986**.
52. Spronk, R.; Andreini, A.; Mol, J. C.; *J. Mol. Catal.*, **65**, 219, **1991**.
53. Xiaoding, X.; Benecke, J. I.; Boelhouwer, C.; Mol, J. C.; *Appl. Catal.*, **28**, 271, **1986**.
54. Sibeijn, M.; Mol, J. C.; *Appl. Catal.*, **67**, 279, **1991**.
55. Xiaoding, X.; Mol, J. C.; Boelhouwer, C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 2707, **1986**.
56. Andreini, A.; *J. Mol. Catal.*, **65**, 359, **1991**.
57. Knözinger, H.; Ratnasamy, P.; *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **17**, 31, **1978**.
58. Nahama, S. F.; Clause, O.; Commereuc, D.; Saussey, J.; *Appl. Catal. A: General*, **167**, 237, **1998**.
59. Buffon, R.; Jannini, M. J. D. M.; Abras, A.; Mol, J. C.; Wit, A. M.; Kellendonk, F. J. A.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **149**, 275, **1999**.
60. Mol, J. C.; Andreini, A.; *J. Mol. Catal.*, **46**, 151, **1988**.
61. Moloy, K. G.; *J. Mol. Catal.*, **91**, 291, **1994**.
62. Mol, J. C.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **213**, 39, **2004**.
63. Hill, K.; *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1255, **2000**.
64. Mol, J.C.; *Top. Catal.*, **27**, 97, **2004**
65. Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Klaas, M. R. G.; *Chemosphere*, **43**, 39, **2001**.
66. Lin, C.; Ritter, J. A.; Amirids, M. D.; *J. Non-Cryst. Solids*, **215**, 146, **1997**.
67. Yoshida, H.; Matsushita, N.; Kato, Y.; Hattori, T.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2459, **2002**.
68. McDonald, R. S.; *J. Phys. Chem.*, **62**, 1168, **1958**.
69. Basila, M. R.; *J. Phys. Chem.*, **66**, 2223, **1962**.

70. Basila, M., R.; *Appl. Spect. Rev.*, 1(2), 289, **1968**.
71. Góra-Marek, K.; Derewinski, M.; Sarv. P.; Datka, J.; *Catal. Today*, 101, 131, **2005**.
72. Anderson, J. R.; Boudart, M.; *Catalysis, Science and Technology*, vol. 4, Springer-Verlag, **1983**, 39.
73. Peri, J. B.; *J. Phys. Chem.*, 70, 2937, **1966**.
74. Ghiotti, G.; Garrone, E.; Bocuzzi, F.; *J. Phys. Chem.* 83, 2863, **1979**.
75. Sibeijn, M.; van Veen, J. A. R.; Bliiek, A.; Moulijn, J. A.; *J. Catal.*, 145, 416, **1994**.
76. Xiaoding, X.; Vonk, D.; Mol, J. C.; *Thermochim., Acta*, 105, 135, **1986**.
77. Ellison, A., Coverdale, A. K.; Dearing, P. F.; *Appl. Catal.*, 8, 109, **1983**.
78. Sauer, J.; Ugliengo, P.; Garrone, E.; Saunders, V. R.; *Chem. Rev.*, 94, 2095, **1994**.
79. Bourne, K. H.; Cannings, F. R.; Pitkethly, R. C.; *J. Phys. Chem.*, 74, 2197, **1970**.
80. Sato, M.; Kansabayashi, T.; Kobayashi, N.; Shima, Y.; *J. Catal.*, 7, 342, **1967**.
81. Larson, J. G.; Hall, W., K.; *J. Phys. Chem.*, 69(9), 3080, **1965**.
82. Lipmaa, E.; Samoson, M., A.; Tamark, M; Engelhardt, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4992, **1981**.
83. Mcmanus, J.; Ashbrook, S., E.; Mackenzie, K., J., D.; Wimperis, S.; *J. Non-Cryst. Solids*, 282, 278, **2001**.
84. Pellet, R., J.; Scott-Blackwell, C.; Rabo, J. A.; *J. Catal.*, 114, 71, **1988**.
85. Man, R. P.; Klinnowsky, J.; *Chem. Phys. Lett.*, 147, 581, **1988**.
86. Sanz, J.; Fornes, V.; Corma, A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 84, 3113, **1988**.
87. Chen, F. R.; Davis, J. G.; Fripiat, J. J.; *J. Catal.*, 133, 263, **1992**.
88. Coster, D.; Blumenfeld, A. L.; Fripiat, J. J.; *J. Phys. Chem.*, 98, 6201, **1994**.
89. Alvares, L. J.; Blumenfeld, A. L.; Fripiat, J. J.; *J. Chem. Phys.*, 108, 1724, **1998**.
90. Nédez, C.; Choplin, A.; Lefebvre, F.; Basset, J.-M.; *Inorg. Chem.*, 33, 1099, **1994**.
91. Nédez, C.; Theolier, A.; Lefebvre, F.; Choplin, A.; Basset, J.-M.; Joly, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 722, **1993**.
92. Nédez, Lefebvre, F.; Choplin, A.; Basset, J.-M.; Benazzi, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3039, **1994**.
93. Mitchell, T. N.; *J. Organomet. Chem.*, 59, 189, **1973**.
94. Smith, P. J.; White, R. F. M.; Smith, L.; *J. Organomet. Chem.*, 40, 341, **1972**.
95. Rodella, C. B.; Cavalcante, J. A. M.; Buffon, R.; *Resultados não publicados*.
96. Grubbs, R. H.; *Progr. Inorg. Chem.* 24, 1, **1978**.
97. Grubbs, R. H.; Hoppin, C. R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 634, **1977**.
98. Reichle, W. T.; *J. Catal.* 63, 295, **1980**.
99. Xu, T.; Munson, E. J.; Haw, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1962, **1994**.
100. Haw, J. F.; Goguen, P. W.; Xu, T.; Skloss, T. W.; Song, W.; Wang, Z.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 948, **1998**.
101. Farcasiu, D.; Ghenciu, A.; Miller, G.; *J. Catal.*, 134, 118, **1992**.

102. Biaglow, A. I.; Gorte, R. J.; Kokotailo, G. T.; White, D.; *J. Catal.*, *148*, 779, **1994**.