

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**Síntese e Caracterização de Catalisadores à Base
de Ródio Heterogeneizados em Matrizes
Inorgânicas e Híbridas pelo Processo Sol-Gel**

José Daniel Ribeiro de Campos

Orientadora: Profa. Dra. Regina Buffon

Campinas - SP
Abril, 2003

i

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

200328950

UNIDADE	ICQ
Nº CHAMADA	T/Unicamp C157A
V	EX
TOMBO BC/	55558
PROC.	16-124/03
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/09/03
Nº CPD	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Buffon 299338

C157s	<p>Campos, José Daniel Ribeiro de . Síntese e caracterização de catalisadores à base de ródio heterogeneizados em matrizes inorgânicas e híbridas pelo processo sol-gel / José Daniel Ribeiro de Campos. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.</p> <p align="center">Orientadora: Regina Buffon.</p> <p align="center">Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p align="center">1. Hidroformilação. 2. Ródio. 3. Sol-gel. 4. Encapsulamento. I. Buffon, Regina. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.</p>
-------	--

*Dedico esta tese aos meus pais
Valdivino e Neuza, e aos meus
irmãos Júnior e Nina,
pelo incentivo, compreensão e por
acreditarem neste sonho.*

Agradecimentos

- À Profa. Dra. Regina Buffon, por ter me recebido como aluno, pela amizade e por ter me orientado e dedicado-se muito ao desenvolvimento deste trabalho;
- Aos meus pais Valdivino e Neuza e irmãos Júnior (Catatau) e Arminda (Nina), pelo apoio, compreensão, atenção, conselhos e amizade;
- À minha namorada Rosângela (Rosinha), pelo apoio e compreensão;
- Ao meu avô Daniel e meu tio Antônio (*in memoriam*);
- Ao Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt, pelas sugestões, pelo empréstimo de equipamentos e reagentes;
- Aos funcionários do Instituto de Química, em especial ao Marcos (vidraria), Pim-Pim (gases), Toninho (biblioteca), Miguel (Oficina), Bel e André (CPG) pelo apoio;
- Aos colegas e amigos do laboratório Cristiane (Barbie), Eduardo (Chuchu), Vanderlei, Ari, Karina, Paula, Rodrigo, Rodolfo, Artur, Érica, Silvana, Ricardo, Elem (Vermelhinha), Silviane, Juan, Gustavo, Carol, Moya, Marcelo, Ângela, Marilene, Lolly, Volpe, Regininha e Kai, pelas discussões, sugestões e amizade;
- Ao Ícaro, pelos cálculos computacionais;
- Aos amigos do Instituto de Química, pelo companheirismo e apoio psicológico Renato (Grandão), Zé Ricardo, Zé Celso, Herbst, Alexandre, Antônio (Jequié), André (Shang), Antenor, Denison, Vicente e Uli;
- Aos amigos de fora do Instituto, Arthur, Meire, Dani, Nei (Mineiro), Wlad, Wilibaldo, tias Kimiko, Maria Antônia, Júlia, Raquel e Noemia que sempre me apoiaram;
- Aos técnicos de laboratório, em especial Fabi, Helena (ICP), Adélia (ASAP), Sônias (RMN) pelo auxílio nas análises;
- À FAPESP, pela concessão da bolsa e financiamento do projeto de pesquisa.

Resumo

Reações de hidroformilação de olefinas são efetuadas industrialmente essencialmente em fase homogênea. A grande quantidade de dejetos químicos, assim como do alto custo do metal utilizado nesses processos, geralmente ródio e cobalto, motivam a pesquisa de novas alternativas de heterogeneizar esses sistemas. Neste trabalho estudou-se o encapsulamento de complexos de ródio ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ e $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$), juntamente com difosfinas (dppe, dppf e DPEphos) em matrizes inorgânicas e híbridas de sílica produzidas pelo processo sol-gel. As matrizes inorgânicas (**a**) foram obtidas apenas com TMOS (tetrametilortossilicato) e as híbridas (**b**) com TMOS e o “espaçador” 1,4-*bis*(trietoxissilil)benzeno ou (**c**) com 1,2-*bis*(trietoxissilil)etano. Todos os sistemas foram caracterizados e testados na hidroformilação do 1-hexeno. Os sistemas **1a** ($[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ + dppe), **3b** ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ + dppe) e **4b** ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ + dppf) foram reciclados pelo menos 4 vezes não apresentando lixiviação de metal. Esta característica positiva foi atribuída à estrutura microporosa dos materiais. Os sistemas **3b** e **4b** mostraram-se ativos na hidroformilação do 1-hexeno sem solvente. Todos os sistemas com estrutura mesoporosa apresentaram lixiviação de ródio. Também foram testados sistemas contendo ligante com grupamentos hidrolisáveis ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (Si-P), $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (Si-PS) e $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (Si-SH)) e os complexos $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ e $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$. O sistema **11b** ($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ + Si-PS) apresentou os melhores resultados dentre os sistemas contendo ligantes com grupamentos hidrolisáveis e não houve lixiviação de ródio nos testes catalíticos. Foram encapsulados também o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ com a fosfina (S)-BINAP em matriz inorgânica e híbrida (**c**), sistemas **15**. Os testes catalíticos para hidroformilação assimétrica do estireno mostraram ausência de lixiviação de ródio e um excesso enantiomérico (ee) máximo de 12% para o enantiômero (R) com o sistema **15a**.

Abstract

Hydroformylation reactions of olefins is carry out industrialy in homogeneous phase. The great amount of chemical waste, as well as of the high cost of the metal used in those processes, usually rhodium and cobalt, they motivate the research of new to heterogeneized alternatives those systems. In this work it was studied the entrapment of rodium compounds ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ and $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$), together with diphosphines (dppe, dppf and DPEphos) in inorganic and hybrid matrices of silica by the sol-gel process. The inorganic matrices (**a**) were just obtained with TMOS (tetramethylortosilicate) and the hybrid (**b**) with TMOS and the spacer 1,4-*bis*(triethoxysilil)benzene or (**c**) with 1,2-*bis*(triethoxysilil)etane. All of the systems were characterized and tested in the hydroformylation of the 1-hexene. The systems **1a** ($[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ + dppe), **3b** ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ + dppe) and **4b** ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ + dppf) were recycled at least 4 times not showing metal leaching. This positive characteristic was attributed to the microporous structure of the materials. The systems **3b** and **4b** were shown actives in the hydroformylation of the 1-hexene without solvent. All of the systems with mesoporous structure presented rhodium leaching. Also systems were tested containing ligant with hydrolised groups ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (Si-P), $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (Si-PS) and $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (Si-SH)) and the rhodium complexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ and $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$. The system **11b** ($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ + Si-PS) presented the best results among the systems containing ligants with hydrolised groups and there was leaching-proof in the catalytic tests. It was also encapsulated the compound $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ with the phosphine (*S*)-BINAP in inorganic and hybrid matrices (**c**), systems **15**. The catalytic tests for asymmetrical hydroformylation of the styrene were leaching-proof and an enantiomeric excess (ee) maximum of 12% for the (*R*) with the system **15a**.

Dados Pessoais

Nome: José Daniel Ribeiro de Campos

Filiação: Valdivino de Campos e Neuza Ribeiro de Campos

Nascimento: 26/01/1975, Maringá-PR

E-mail: birodaniel@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

Mestre em Química na área de Química Inorgânica pelo Instituto de Química – UNICAMP, com a dissertação sob o título “Preparação, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Complexos de Ródio Ancorados em Sílicas Funcionalizadas”, defendida em 11 de janeiro de 1999, sob orientação da Profa. Dra. Regina Buffon, sendo o projeto financiado pelo CNPq;

Licenciado em Química em 1999 pelo Instituto de Química – UNICAMP;

Bacharel em Química em 1996 pelo Instituto de Química – UNICAMP.

Publicações

- Entrapment of Rhodium Complexes in Inorganic or Hybrid Matrices via the Sol-Gel Method, J. D. R. de Campos and R. Buffon, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 446;
- The Effect of Water on the Rhodium Catalyzed Carbonylation of Isopropylallylamine, R. G. da Rosa, J. D. R. de Campos and R. Buffon, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 153, **2000**, 19-24;
- Effects of Chelating Diphosphines on the Rhodium Catalysed Carbonylation of Allylamines, R. G. da Rosa, J. D. R. de Campos and R. Buffon, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 137, **1999**, 297-301.

Apresentações em Congressos

- “Encapsulamento de complexos de Ródio em Matizes Inorgânicas e Híbridas pelo Processo Sol-Gel”, Autores: J. D. R. de Campos e R. Buffon, trabalho aceito para apresentação na forma de painel no XII Congresso Brasileiro de Catálise a ser realizado em **Angra dos Reis-RJ** no período de 16 a 19 de setembro de 2003;
- “Encapsulamento de Complexos de Ródio: Efeito da Matriz na Hidroformilação do Estireno e Limoneno”, Autores: J. D. R. de Campos e R. Buffon, trabalho aceito para apresentação na forma de painel na 26ª Reunião Anual da SBQ, a ser realizada em **Poços de Caldas-MG** no período de 26 a 29 de maio de 2003;

- “Rhodium Complexes Entrapped in Sílica Matrices via the Sol-Gel Process: Effects of the Matrix in the Hydroformylation of 1-Hexene” Autores: J. D. R. de Campos e R. Buffon. (Livro de resumos CT-009) trabalho apresentado na forma de painel no XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry Joint Brazilian/Italian Inorganic Chemistry Meeting realizado em **Ouro Preto-MG** no período de 01 a 04 de setembro de 2002;
- “Sol-Gel Encapsulated Rhodium-Based Hydroformylation Catalysts”. Autores: J. D. R. de Campos, K. Sandolin e R. Buffon. (Livro de resumos página 151) trabalho apresentado na forma de painel no X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry realizado em **Florianópolis-SC** no período de 28 de setembro a 01 de outubro de 2000;
- “Encapsulamento do Complexo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ em Matrizes de Sílica pelo Processo Sol-Gel. Propriedades Físicas e Catalíticas dos Materiais Obtidos”. Autores: J. D. R. de Campos e R. Buffon. (Livro de resumos V2-366) trabalho apresentado na forma de painel no X Congresso Brasileiro de Catálise realizado em **Salvador-BA** no período de 22 a 24 de setembro de 1999;
- “Preparação, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Complexos de Ródio Ancorados sobre Sílicas Funcionalizadas”. Autores: J. D. R. de Campos e R. Buffon. (Livro de resumos V1-258) trabalho apresentado oralmente no X Congresso Brasileiro de Catálise realizado em **Salvador-BA** no período de 22 a 24 de setembro de 1999.

Atividades Didáticas

- Programa de Estágio Docente no Instituto de Química - UNICAMP na matéria QG-564 (Química Orgânica e Inorgânica Experimental), realizado no período de março a julho de 2002;
- Co-orientação da aluna de iniciação científica Paula Caroline Freschi Merigue (PIBIC/CNPq) no projeto “Hidroaminação de Olefinas Lineares Catalisada por Complexos Catiônicos de Ródio Heterogeneizados em Matrizes de Sílica Preparadas pelo Processo Sol-Gel”, no período de 08/2001 – 07-2002;
- Co-orientação da aluna de iniciação científica Karina Sandolin (PIBIC/CNPq) no projeto “Encapsulamento de Complexos Metálicos de Ródio em Matrizes Inorgânicas de Sílica pelo Processo Sol-Gel”, no período de 08/1999 – 07/2000.

Índice

Abreviaturas	xxi
Capítulo 1	
1. Introdução Geral.....	3
1.1 Hidroformilação.....	3
1.1.1 Sistemas homogêneos	5
1.1.2 Sistema bifásico aquoso	7
1.1.3 Sistemas bifásicos não-aquosos	10
1.1.3.1 Sistemas bifásicos fluorados	10
1.1.3.2 Dióxido de carbono supercrítico	11
1.1.3.3 Líquidos iônicos	11
1.1.3.4 Catalisadores suportados em fase líquida	12
1.1.4 Sistemas covalentemente ligados a suportes poliméricos e inorgânicos	13
1.1.4.1 Catalisadores homogêneos ancorados em suportes orgânicos	14
1.1.4.2 Catalisadores homogêneos ancorados em suportes inorgânicos	15
1.2 Processo Sol-Gel	17
1.2.1 Principais fatores envolvidos no PSG.....	19
1.2.1.1 Hidrólise.....	19
1.2.1.2 Condensação.....	21
1.2.1.3 Envelhecimento	23
1.2.1.4 Secagem do gel	23
1.2.1.5 Densificação	24
1.2.2 Materiais Híbridos	25
1.3 Estado da Arte e Objetivos	29
1.4 Bibliografia	31

Capítulo 2

2. Encapsulamento de complexos neutros e catiônicos utilizando fosfinas quelantes	39
2.1 Introdução.....	39
2.2 Resultados e Discussão	40
2.2.1 Testes catalíticos	41
2.2.1.1 Sistemas 1a, 1b, 2a e 2b	41
2.2.1.2 Sistemas 3a, 3b, 3c, 4b, 4c, 5a e 5b	44
2.2.1.3 Sistemas 6a, 6b, 7a e 7b	50
2.2.1.4 Sistemas 8a e 8b	53
2.2.2 Caracterização dos materiais	54
2.3 Conclusões	64
2.4 Bibliografia	66

Capítulo 3

3. Encapsulamento de Complexos Contendo Ligantes com Grupamentos Hidrolisáveis	69
3.1 Introdução	69
3.2 Resultados e discussão.....	71
3.2.1 Testes Catalíticos.....	71
3.2.1.1 Sistemas 9a, 9b, 9c, 10a e 11b.....	72
3.2.1.2 Sistemas 12a e 13a.....	78
3.2.2 Caracterização dos materiais.....	80
3.3 Conclusões.....	84
3.4 Bibliografia	85

Capítulo 4

4. Encapsulamento de complexos quirais.....	89
4.1 Introdução.....	89
4.2 Resultados e Discussão.....	93
4.2.1 Testes catalíticos	93
4.2.1.1 Sistemas 14a e 14c	93

4.2.1.2 Sistemas 15a e 15c	95
4.2.2 Caracterização dos materiais	97
4.3 Conclusões.....	100
4.4 Bibliografia	101
Capítulo 5	
5.1 Conclusões Gerais.....	105
5.2 Perspectivas Futuras	106
Capítulo 6	
6. Parte Experimental	109
6.1 Sínteses	109
6.1.1 Síntese de fosfinas	109
6.1.1.1 Síntese da fosfina HPPH ₂	109
6.1.1.2 Síntese de Ph ₂ P(CH ₂) ₂ Si(OCH ₃) ₃	110
6.1.1.3 Síntese do ligante Ph ₂ P(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃	111
6.1.2 Síntese de complexos.....	111
6.1.2.1 Síntese de [RhCl(CO) ₂] ₂	111
6.1.2.2 Síntese do complexo [RhCl(COD)] ₂	112
6.1.2.3 [Rh(COD)(PPh ₃) ₂]BPh ₄	113
6.1.2.4 Síntese do complexo [Rh(OMe)(COD)] ₂	113
6.1.2.5 Síntese do complexo [RhCl(CO)(dppe)].....	114
6.1.2.6 [Rh(COD)(acac)]	114
6.1.2.7 [Rh(CO) ₂ (acac)]	114
6.1.3 Síntese de espaçadores	115
6.1.3.1 Síntese de 1,4- <i>bis</i> (trietoxissilil)benzeno	115
6.1.3.2 (OEt) ₃ (CH ₂) ₂ Si(OEt) ₃ (1,2- <i>bis</i> (trietoxissilil)etano)	115
6.2 Encapsulamento de complexos de ródio em matrizes inorgânicas e híbridas pelo processo sol-gel	116
6.3 Testes catalíticos	117
6.4 Técnicas de análise	118
6.4.1 Espectroscopia de RMN em líquidos	118

6.4.2 Espectroscopia de RMN no estado sólido	118
6.4.3 Espectroscopia no infravermelho.....	118
6.4.4 Cromatografia em fase gasosa	119
6.4.5 Cromatografia gasosa/espectrometria de massas	119
6.4.6 Determinação da Superfície Específica dos Sólidos	119
6.4.7 Termogravimetria (TG)	120
6.4.8 Análise térmica diferencial (DTA)	120
6.4.9 Análise de Emissão Atômica (ICP)	120
6.4.10 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	120
6.4.11 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	120
6.4.12 Análise Elementar (CHN)	121
6.4.13 Metodologia dos Cálculos Teóricos	121
6.5 Bibliografia	121

Índice de Figuras

Capítulo 1

<i>Figura 1.1:</i> Diagrama de fluxo do processo Rührchemie/Rhône-Poulenc	8
<i>Figura 1.2:</i> Líquido iônico ancorado em sílica	12
<i>Figura 1.3:</i> Processo sol-gel	19
<i>Figura 1.4:</i> Complexo ativado	22
<i>Figura 1.5:</i> Equilíbrio líquido-vapor nos poros do gel	24
<i>Figura 1.6:</i> Estruturas poliméricas de sílica formadas durante o processo sol-gel dependendo o tipo de catálise utilizada	29

Capítulo 2

<i>Figura 2.1:</i> Estruturas propostas para os compostos em fase homogênea, de acordo com análise de RMN de ^{31}P	40
<i>Figura 2.2:</i> Monitoramento de reação catalítica para o sistema 1a	42
<i>Figura 2.3:</i> Espécies inativas para hidroformilação de olefinas	50
<i>Figura 2.4:</i> Termogramas TG e DTA obtidos para os sistemas 2a e 3b	55
<i>Figura 2.5:</i> Isotermas de adsorção de N_2 dos sistemas 1a , 2b , 3b , 8a e 8b	57
<i>Figura 2.6:</i> Distribuição de poros referentes às isotermas dos sistemas 1a , 2b , 3b , 8a e 8b	58
<i>Figura 2.7:</i> Espectros de CP-MAS RMN de ^{29}Si no estado sólido para os sistemas 2b , 4b e 5a	60
<i>Figura 2.8:</i> CP-MAS RMN de ^{31}P do sistema 3a : a) inicial e b) após a 5ª corrida. 63	
<i>Figura 2.9:</i> Imagens de TEM dos sistemas 3b , 5a , 3a e de SEM do sistema 3a ..64	

Capítulo 3

<i>Figura 3.1:</i> Ligantes <i>N</i> -(3-trimetoxissilano- <i>n</i> -propil)-4,5- <i>bis</i> (difenilfosfanil)-fenoxazina (ângulo de quelação de 108°) (A) e <i>N</i> -(3-trietoxissilano- <i>n</i> -propil)- <i>N'</i> , <i>N'</i> - <i>bis</i> [2-(difenilfosfanil)etil]urea (ângulo de quelação de 96°) (B)	70
<i>Figura 3.2:</i> Estruturas propostas para os compostos em fase homogênea, de acordo com análise de RMN de ^{31}P (exceto o sistema 9)	71
<i>Figura 3.3:</i> Espécies polifosfínicas	79
<i>Figura 3.4:</i> Espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido (rotação do rotor=6600rpm) do sistema 12a	81

Figura 3.5: Micrografias de TEM dos sistemas **9b(a)** e **9c(b)**82

Figura 3.6: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C para os sistemas **9a**, **11b**, **12a** e **13a**83

Figura 3.7: Curvas de distribuição de poros para os sistemas **9a**, **11b**, **12a** e **13a** ...84

Capítulo 4

Figura 4.1: Compostos formados na hidroformilação do limoneno: **A)** terpinoleno e **B)** aldeído do limoneno.....94

Figura 4.2: Isoterma de adsorção de N₂ a -196°C e curva de distribuição de poros do sistema **14a**98

Figura 4.3: Micrografia de TEM do sistema **14c**98

Figura 4.4: Estruturas tridimensionais de (a)limoneno e (b)estireno99

Capítulo 6

Figura 6.1: Montagem do sistema de síntese dos ligantes (MeO)₃Si(CH₂)₂PPh₂ e Ph₂P(CH₂)₂S(CH₂)₃Si(OMe)₃111

Figura 6.2: Montagem para a síntese do complexo [RhCl(CO)₂]₂112

Abreviaturas

$(\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ = dibutildiacetato de estanho

$(\text{OEt})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3$ = 1,4-*bis*(trietoxissilil)benzeno

$(\text{OEt})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ = 1,2-*bis*(trietoxissilil)etano

(*R,S*)-BINAPHOS = ((2-difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno-2'-il)(1,1'-binaftaleno-2,2'-diil)fosfito

acac⁻ = acetilacetonato

Bco-Dbp = (*R,R*)-[biciclo[2.2.2]octano-3,4-diil-*bis*(metileno)]*bis*(5H-benzo[b]fosfindola)

BET = método de cálculo de área superficial desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller

rac-BINAP = 2,2'-*bis*(difenilfosfino)-1,1'-binaftil (mistura racêmica)

(*S*)-BINAP = 2,2'-*bis*(difenilfosfino)-1,1'-binaftil (opticamente puro (*S*))

BJH = método de cálculo para materiais mesoporosos desenvolvido por Barrett, Joyner e Halenda

BPPM = (-)-(2*S*,4*S*)-2-difenenilfosfinometil-4-difenilfosfino-1-*t*-butoxicarbonilpirrolidina

BPPM = (2*S*,4*S*)-*N*-(*t*-butoxicarbonil)-4-(difenilfosfino)-2-[(difenilfosfino)metil]pirrolidina

CG = cromatografia gasosa

CG/EM = cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

CHN = análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N)

COD = 1,5-ciclooctadieno

CP-MAS = polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (*cross-polarization with magic angle spinning*)

DFT = Teoria do Funcional de Densidade

DIOP = (+)-2,3-O-isopropilideno-2,3-diidroxi-1,4-*bis*(difenilfosfino)butano

DPEphos = *bis*(2-difenilfosfinofenil)éter

dppe = *bis*(difenilfosfino)etano

dppf = 1,1'-*bis*(difenilfosfino)ferroceno

DTA = Análise termodiferencial (*differential thermal analysis*)

EXAFS = *Extended X-ray absorption fine structure*

FBS = sistemas bifásicos fluorados

HK = método de cálculo para materiais microporosos desenvolvido por Horvath-Kawazoe

HF = Método Hartree-Fock

HS(CH₂)₃Si(OMe)₃ = 3-mercaptopropil(trimetoxissilano)

ICP/EAS = espectrometria de emissão atômica

IUPAC = União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

m-TPPTS = *m*-trifenilfosfinatrissulfonada

n/i = relação entre aldeídos lineares (*n*) e ramificados (*i*)

NAPHOS = 2,2'-bis(difeneilfosfinometil)-1,1'-binaftil

Ph₂P(CH₂)₂S(CH₂)₃Si(OMe)₃ = [2-(3-trimetoxissililtio)etil]difeneilfosfino

PPh₃ = trifenilfosfina

PSG = Processo sol-gel

RCH/RP = Processo Rührchemie/Rhône-Poulenc

RMN = ressonância magnética nuclear

SAPC = catalisadores suportados em fase líquida (*Supported Aqueous Phase Catalysis*)

scCO₂ = dióxido de carbono supercrítico

SEM = microscopia eletrônica de varredura

Siloxantphos = *N*-(3-trimetoxissilano-*n*-propil)-4,5-bis(difeneilfosfanil)-fenoxazina

TEM = microscopia eletrônica de transmissão

TEOS = tetraetilortossilicato

TG = termogravimetria

THF = tetraidrofurano

TMOS = tetrametilortossilicato

TON = número de "turnover" (mol de substrato convertido por mol de metal num determinado tempo de reação)

XANTPHOS = 9,9-dimetil-4,5-bis(difeneilfosfanil)xanteno

Capítulo 1

Introdução Geral

1. Introdução Geral

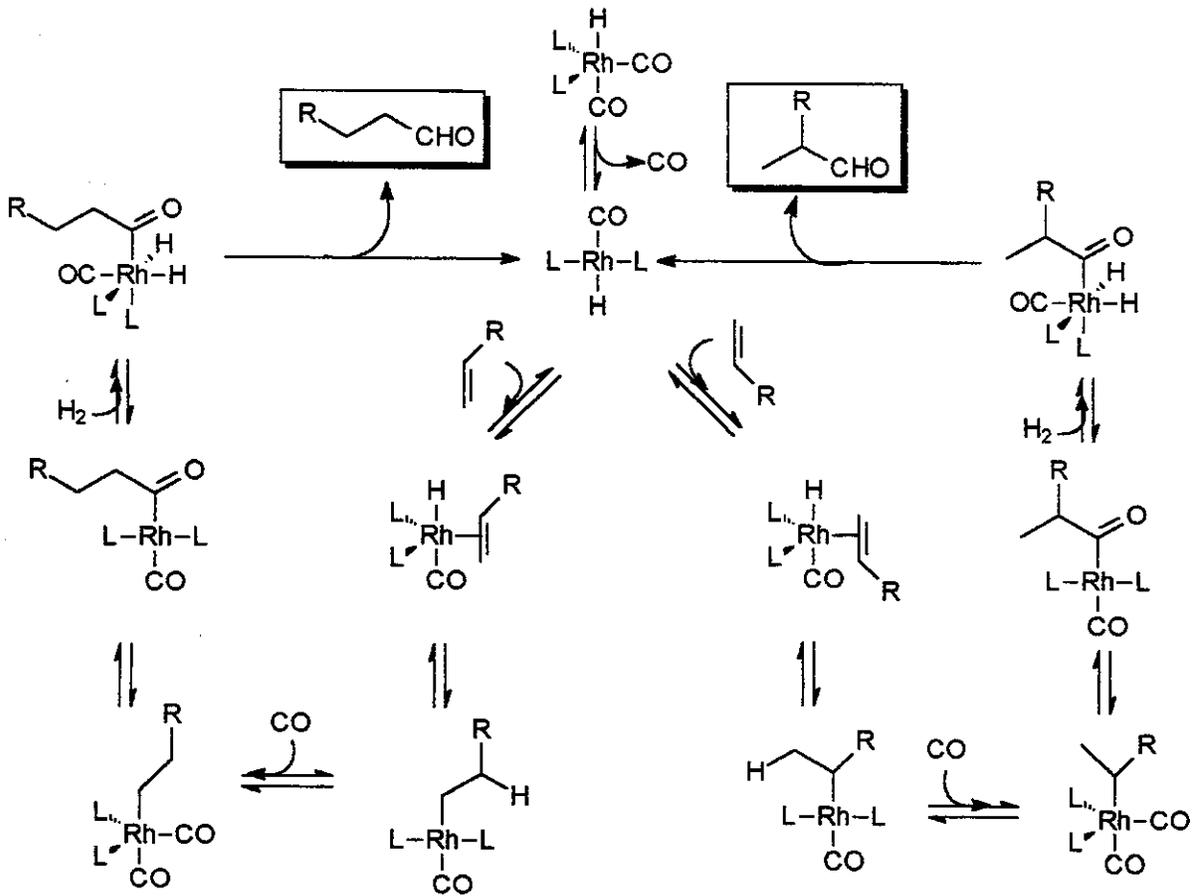
1.1 Hidroformilação

Em 1938, Otto Roelen, fazendo um experimento típico de Fischer-Tropsch visando o aumento de cadeias de hidrocarbonetos, detectou não só os produtos esperados, como também detectou, isolou e caracterizou uma pequena quantidade de propanal que havia sido formada de forma inesperada. O experimento, efetuado num laboratório da Rührchemie AG na Alemanha, consistiu na passagem de uma mistura de etileno e gás de síntese em um reator de leito fixo contendo um catalisador de cobalto, a 150°C e 100 bar de pressão. Desta forma, foi descoberta a hidroformilação de olefinas, reação responsável, na década de 1990, pela produção mundial de cerca de 7,8 milhões de toneladas/ano de aldeídos [1], a reação catalítica em fase homogênea de maior relevância mundial [2].

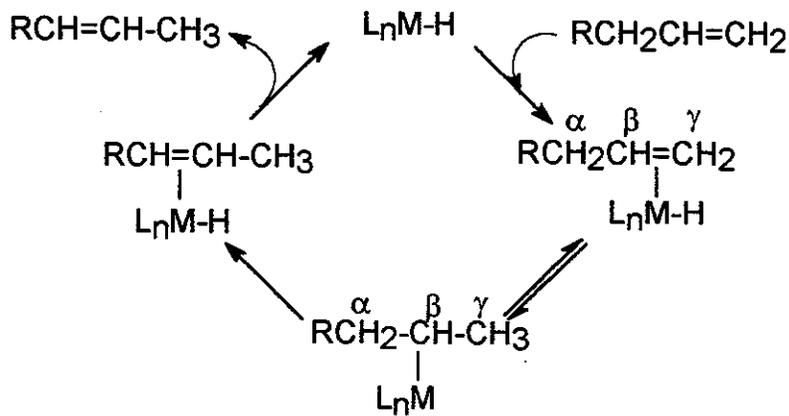
A reação catalítica de hidroformilação de olefinas consiste na adição de uma molécula de CO e uma de H₂ (gás de síntese) à ligação dupla de uma olefina, levando à produção de aldeídos lineares (*n*) e ramificados (*iso* ou *i*) (esquema 1.1) [1].

Do ponto de vista comercial, as olefinas utilizadas em processos oxo são classificadas de acordo com o tamanho da cadeia, dividindo-se em quatro grupos: etileno (C₂), propeno (C₃), buteno até dodeceno (C₄ – C₁₂) e olefinas de cadeias longas (>C₁₂). A hidroformilação de olefinas é distribuída industrialmente da seguinte forma: C₂ (~2%), C₃ (73%), C₄ – C₁₂ (19%) e >C₁₂ (6%) [1].

O mecanismo de hidroformilação (esquema 1.1) inclui a formação de espécies hidreto. Desta forma, reações secundárias que geralmente ocorrem em processos de hidroformilação de olefinas são a hidrogenação e a isomerização das mesmas. Dentre essas reações, a isomerização (esquema 1.2) é a mais importante, pois os produtos de isomerização também podem sofrer hidroformilação, levando à formação de aldeídos ramificados quando a olefina inicial é terminal [3].



Esquema 1.1: Mecanismo associativo de hidroformilação de olefina [4].

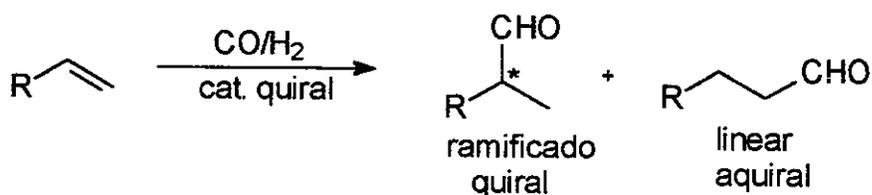


Esquema 1.2: Mecanismo de isomerização de olefinas [1].

Em geral, a razão n/i é função da razão ligante/metálico. A coordenação de ligantes ao centro metálico aumenta o volume estérico, o que favorece a produção de aldeídos lineares. Dependendo da estrutura do ligante, esse efeito é mais ou

menos pronunciado [1]. Reações secundárias de hidrogenação e isomerização são suprimidas com a adição de excesso de ligante fosfina.

Uma área de interesse potencial em hidroformilação é a catálise assimétrica. Uma grande variedade de compostos quirais são precursores importantes em indústrias farmacêuticas e agroquímicas. O mercado estimado para este século é de mais de US\$2 bilhões [5]. De modo a se obter compostos puros, alta regioseletividade e enantioseletividade são combinadas. Desta forma, o produto de interesse é o aldeído ramificado com um átomo de carbono assimétrico (esquema 1.3).



Esquema 1.3: Hidroformilação assimétrica

1.1.1 Sistemas homogêneos

Sistemas catalíticos são responsáveis pela produção de matérias-primas para outras indústrias, assim como pelo despejo de grande quantidade de dejetos químicos, principalmente solventes orgânicos. No caso da catálise heterogênea, esta se comporta de maneira mais “limpa”, do ponto de vista ambiental, pois a perda de catalisador é mínima. No entanto, sistemas catalíticos heterogêneos são pouco seletivos, necessitando de uma série de processos para separação dos produtos, o que acarreta em gasto de energia e descarte de subprodutos. Já no caso de catálise homogênea, temos sistemas muito seletivos, como um ponto positivo, mas a separação do metal do produto, como ponto negativo [6].

Tomando-se como exemplo sistemas catalíticos homogêneos, há cerca de 50 plantas em operação no mundo, as quais são responsáveis por boa parte da produção de insumos químicos, assim como de resíduos químicos. Alguns exemplos importantes de processos catalíticos homogêneos são: 1) hidroformilação de olefinas utilizando Rh e Co pelos processos Shell, Kuhlman, Union Carbide e Rhône-Poulenc; 2) oligomerização de eteno utilizando Ni, seguido de metátese dos produtos utilizando Co-Mo, pelo processo SHOP; 3) síntese do

ácido acético utilizando Rh, no processo Monsanto; 4) oxidação de eteno utilizando Pd, no processo Wacker (Hoechst), além de processos de química fina: produção de Ibuprofen pela Celanese, do Naproxen pela Albermale, do mentol pela Takasago e do L-DOPA pela Monsanto [1].

Nos 20 primeiros anos após a sua descoberta, a hidroformilação não apresentou muita relevância. Entretanto, com o crescimento da indústria petroquímica houve uma diminuição de custos e uma maior variedade de substratos olefínicos, voltando, assim, o interesse para a hidroformilação. O segundo fator foi o crescimento dos mercados de PVC (poli(cloreto de vinila)) e da indústria de detergentes. Atualmente, esses dois setores permanecem como grandes consumidores de álcoois produzidos via hidroformilação/hidrogenação. O histórico da hidroformilação pode ser dividido em três gerações: *primeira*, *segunda* e *terceira* geração [1].

Os processos ditos de *primeira* geração (BASF, ICI, Kuhlmann e Rührchemie) usavam o cobalto, na forma de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, como precursor catalítico. Este precursor, em presença de gás de síntese (CO/H_2), produz o complexo ativo $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$. A faixa de pressão utilizada era de 200-350 bar e temperatura entre 150-180°C. O problema deste processo é que nestas condições havia decomposição do catalisador a cobalto metálico, além da seletividade da reação para aldeídos lineares ser muito baixa. Alguns processos continuam em operação, como é o caso do Processo BASF no qual são hidroformiladas olefinas desde propeno a olefinas de cadeias longas, e o Processo EXXON, que hidroformila olefinas entre C_6 e C_{12} . Na década de 1960, pesquisadores da Shell descobriram que a adição de fosfinas levava a uma estabilidade do complexo de cobalto e a um abrandamento das condições reacionais.

Os processos de *segunda* geração combinaram as vantagens do uso de ligantes fosfina com a substituição do cobalto pelo ródio. Em 1974, a Celanese Corporation (atual Hoechst Celanese Corporation) colocou em operação a primeira planta industrial baseada em ródio para a produção de butiraldeído. Por analogia ao composto de cobalto $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, Vaska, em 1963, sintetizou e caracterizou estruturalmente o complexo $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ [7,8]. Cinco anos

depois, Wilkinson mostrou que esse complexo é ativo em hidroformilação [9]. Em 1976, a Union Carbide Corporation (UCC) colocou em operação uma planta de hidroformilação do propeno utilizando $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ em fase homogênea, cujo processo intitulava-se “Processo Oxo de Baixa Pressão”, ou simplesmente LPO [10]. Além do Processo UCC baseado em ródio, ainda está em operação o Processo Shell, o qual utiliza o complexo $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e *n*-butilfosfina na hidroformilação de olefinas entre $\text{C}_7\text{-C}_{14}$. O problema na utilização de fosfinas é que há uma diminuição na atividade do catalisador, assim como uma maior produção de álcoois como subprodutos. Entretanto, pode-se usar condições mais brandas de temperatura (150-190°C) e pressão (40-80 bar). Comparado com a tecnologia baseada apenas em cobalto, foram obtidas vantagens consideráveis com os processos de *segunda geração*, especialmente com relação às condições reacionais, isto é, pressões e temperaturas mais baixas, além de melhores seletividades.

O produto de hidroformilação com maior valor agregado é o aldeído linear. No caso da hidroformilação do propeno para butiraldeídos, em geral, a composição do produto possui uma razão *n/i* entre (2,5-4)/1. O isobutiraldeído não pode ser utilizado na preparação do 2-etilexanol (usado na produção de PVC e plastificantes para polímeros), e o *iso*-butanol tem menor valor comercial que o *n*-butanol. Desta forma, o controle da seletividade no processo de hidroformilação tem uma grande importância econômica, o que impulsiona os pesquisadores numa investigação mais detalhada de mecanismos, parâmetros reacionais e efeitos de ligantes.

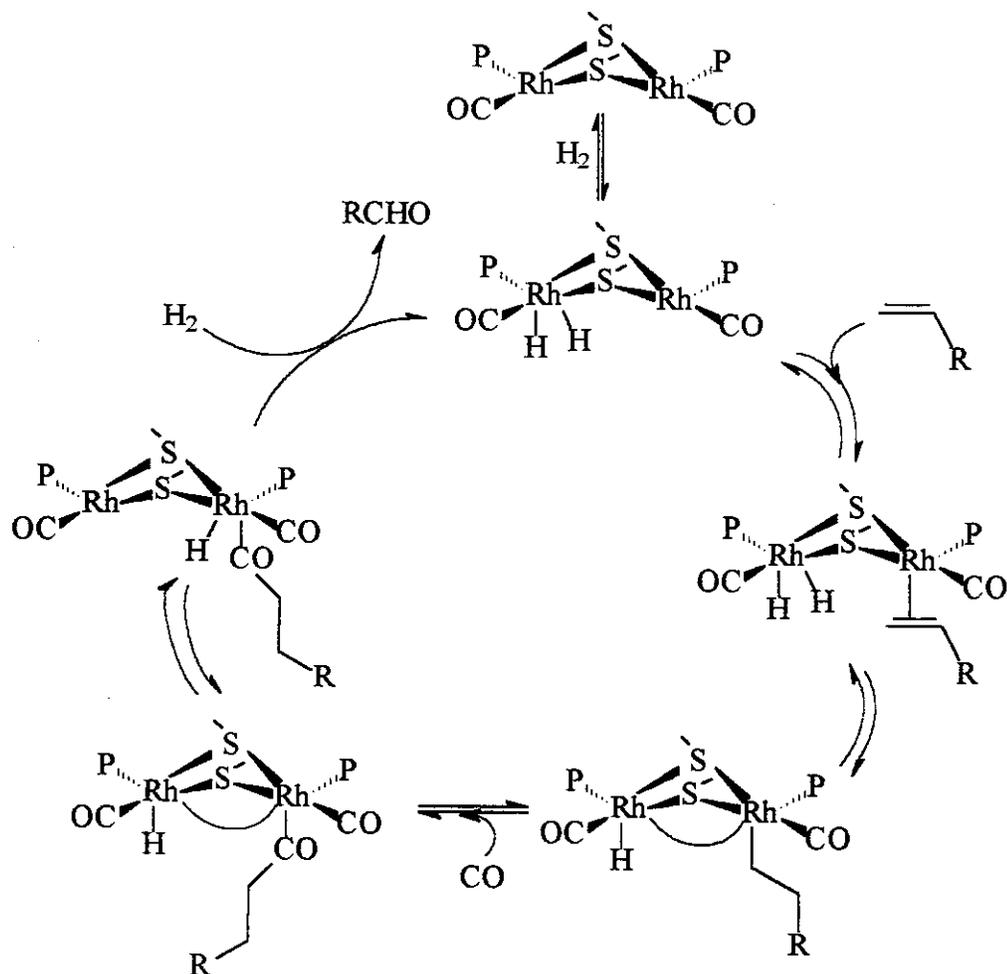
1.1.2 Sistema bifásico aquoso

A base da idéia dos processos de *terceira geração* consiste na aplicação de fosfinas solúveis em água como ligantes para fazer hidroformilação em fase aquosa. Em 1984 foi colocada em funcionamento pela Rührchemie AG uma planta de hidroformilação utilizando complexos de ródio solúveis em água para a hidroformilação do propeno. Tal processo é conhecido atualmente como processo Rührchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP). A capacidade de produção desta planta é

O processo RCH/RP é muito importante do ponto de vista da facilidade de separação dos produtos do catalisador. No entanto, um fator limitante é a solubilidade do substrato no meio reacional, ou seja, a água. Isto limita este processo à utilização de olefinas leves como propeno e butenos [16, 17]. Diversos estudos vêm sendo feitos para resolver este problema, como, por exemplo, a adição de surfactantes ou adição de um co-solvente. Por outro lado, a adição de aditivos levaria inevitavelmente a um aumento na dificuldade e no custo de purificação dos produtos, o que acabaria com os benefícios do uso de um sistema catalítico bifásico [14, 18].

Paralelamente aos estudos de hidroformilação em sistemas bifásicos utilizando TPPTS, Kalck *et al.* [5] descobriram que a adição de tióis, como por exemplo HS^tBu, ao complexo [HRh(CO)PPh₃]₃, em fase homogênea monofásica, na hidroformilação do 1-hexeno causa uma melhora significativa no rendimento e na seletividade para aldeídos lineares. Isto seria devido à formação do complexo dimérico [Rh(μ-S^tBu)(CO)(PPh₃)]₂. A atividade deste complexo é atribuída à sua estrutura dimérica. Segundo esses pesquisadores, a forma dimérica facilitaria a transferência de hidretos de um átomo de ródio para outro, devido às diversas conformações que estes dímeros podem ter no meio reacional (esquema 1.4) [19]. Posteriormente, eles tentaram aplicar esta mesma técnica em sistemas bifásicos, partindo de [HRh(CO)(TPPTS)₃]. Neste caso, de fato houve melhoras semelhantes às observadas anteriormente, mas aqueles autores concluíram que a espécie ativa formada no meio aquoso era monomérica, [HRh(CO)(TPPTS)₃], e que havia muita perda de ródio na forma de [Rh(μ-S^tBu)(CO)]₂ para a fase orgânica [20].

Do ponto de vista ambiental, a utilização de sistemas bifásicos aquosos pode levar à geração de um volume muito grande de resíduos orgânicos na água, o que dificulta o seu tratamento [21]. Desta forma, são estudados sistemas bifásicos, mas que não utilizam água no processo, sistemas estes chamados de bifásicos não-aquosos.



Esquema 1.4: Mecanismo de hidroformilação utilizando complexos de ródio diméricos com ponte de tiolato [20]

1.1.3 Sistemas bifásicos não-aquosos

1.1.3.1 Sistemas bifásicos fluorados

Em 1994, Horváth e Rábai [22] propuseram um meio bifásico fluorado para a hidroformilação de alcenos. Esses sistemas bifásicos fluorados (FBS) consistem em uma fase fluorada (comumente alcanos, éteres e aminas terciárias perfluoradas) que contenha o catalisador, e outra fase (orgânica ou inorgânica). Os aldeídos produzidos são menos solúveis que os alcenos na fase que contém flúor. Um complexo metálico estudado como catalisador nessas condições é o $[\text{HRh}(\text{CO})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)\}_3]$. O inconveniente do uso de tais sistemas recai sobre o alto custo, a alta toxidez e os problemas com a depreciação do ozônio

devido a compostos fluorados [10]. Recentemente foram feitos alguns estudos envolvendo o uso do mesmo complexo, entretanto sem a utilização de fase orgânica não fluorada, sendo obtidos melhores resultados de seletividade para aldeídos lineares [23].

1.1.3.2 Dióxido de carbono supercrítico

A utilização de meio supercrítico em catálise homogênea começou a se desenvolver em 1990. Os pontos positivos no emprego de $scCO_2$ são: baixa toxicidade e não inflamabilidade do solvente [24]. Entretanto, a aplicabilidade do $scCO_2$ é limitada pela solubilidade do catalisador. Catalisadores homogêneos precisam ser modificados com ligantes fluorados de modo a aumentar sua solubilidade em $scCO_2$ [25, 26] (uma exceção é o uso de complexos de ródio contendo ligantes trialquilfosfina) [27]. Exemplos de complexos homogêneos de ródio contendo fosfinas fluoradas, empregados na hidroformilação de 1-octeno, *trans*-3-hexeno e 2,3-dimetil-2-buteno em $scCO_2$ foram relatados [28, 29]. Recentemente Xiao *et al.* [30] relataram a utilização de polímeros fluorados como ligantes de complexos de ródio para efetuar a hidroformilação de acrilatos em $scCO_2$, mostrando que este sistema é quimiosseletivo para a hidroformilação de acrilatos frente a outras olefinas como 1-hexeno, 1-deceno e estireno.

1.1.3.3 Líquidos iônicos

Mais uma tentativa de utilização de sistemas bifásicos foi o emprego de líquidos iônicos. Essa nova classe de solventes não-aquosos tem sido muito estudada para catálise bifásica. O desenvolvimento deste tipo de materiais teve início em 1914, quando foi sintetizado o nitrato de etilamônio, que é líquido à temperatura ambiente [31]. No final dos anos 1980, estes líquidos iônicos ácidos foram utilizados como meio para catalisadores de Friedel-Crafts [32] e, ao mesmo tempo, Fry *et al.* [33] relataram o uso de haletos de fósforo fundidos em reações de substituição nucleofílica em anéis aromáticos. O uso de líquidos iônicos como solventes de catalisadores homogêneos de metais de transição foi descrito por Chauvin *et al.* [34] e Carlin *et al.* [35] na reação catalítica de dimerização de propeno promovida por níquel e na polimerização do tipo Ziegler-Natta do etileno,

respectivamente. A principal vantagem do uso de líquidos iônicos como solvente de catalisadores homogêneos é que eles, em geral, formam sistemas bifásicos com a maioria dos solventes orgânicos, o que melhora a separação do catalisador do meio reacional. Além disso, os líquidos iônicos praticamente não têm pressão de vapor, o que facilita a separação do catalisador dos produtos por destilação [36]. Tipicamente, utiliza-se uma mistura de sal de amônio quaternário, como o cloreto de 1,3-dialquilimidazólio, com cloreto de alumínio. Por exemplo, obtêve-se êxito na hidroformilação do 1-penteno catalisada por complexos catiônicos de ródio em sais de 1-n-butil-1-metilimidazólio [10]. Outros sistemas foram estudados, como é o caso de um sistema contendo o líquido iônico ancorado em uma matriz de sílica (Fig. 1.2) [37]. Este sistema foi utilizado na hidroformilação de 1-hexeno, mostrando-se mais ativo quando ancorado do que livre.

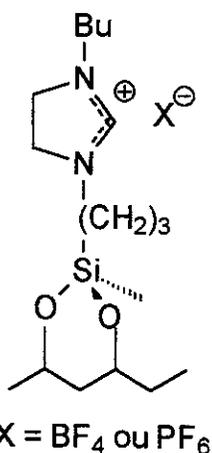


Figura 1.2: Líquido iônico ancorado em sílica [37]

1.1.3.4 Catalisadores suportados em fase líquida

Davis *et al.* [38] introduziram uma classe especial de catalisadores denominados “catalisadores suportados em fase líquida” (*Supported Aqueous Phase Catalysis* ou SAPC). Esses sistemas são preparados pela absorção do catalisador em um solvente não-volátil como, por exemplo, água, no interior dos poros de um suporte inerte como a sílica. O catalisador solúvel em água é dissolvido em um filme de água e aderido aos poros das partículas de sílica [39]. O sistema resultante tem as propriedades de um complexo molecular, mas que pode funcionar, por outro lado, como um sistema heterogêneo. A atividade,

seletividade e estabilidade desses sistemas são muito dependentes do tipo do suporte, da porcentagem em massa e da polaridade do solvente, além da habilidade do catalisador ser absorvido na superfície do suporte [40]. Este tipo de sistema catalítico foi muito estudado em reações de hidrogenação enantiosseletiva [41, 42] e hidroformilação [14] em fases líquidas e gasosas. A lixiviação do catalisador para os produtos é o principal ponto negativo deste processo.

Muitos catalisadores suportados em fase líquida descritos na literatura são à base de ródio, cobalto ou platina/níquel, e TPPTS (*m*-trifenilfosfinatrissulfonada), e mostrando uma baixa seletividade em produtos de hidroformilação de olefinas grandes [43, 44].

1.1.4 Sistemas covalentemente ligados a suportes poliméricos e inorgânicos

Paralelamente aos sistemas homogêneos bifásicos apresentados anteriormente, estudou-se a possibilidade de ancoramento dos complexos de reconhecida atividade em fase homogênea, em suportes orgânicos e inorgânicos. Esses sistemas são denominados heterogeneizados ou híbridos, pois apresentam “parte homogênea” (complexo metálico) e “parte heterogênea” (suporte). Teoricamente, pretende-se com essa estratégia obter alta seletividade e atividade (comparáveis aos sistemas homogêneos), combinadas com a facilidade de separação do catalisador dos produtos de reação (devido à “parte heterogênea”) [3].

Tecnicamente, uma das vantagens em se suportar catalisadores em relação ao seu uso em fase homogênea é a habilidade de se obter um catalisador na concentração desejada, o que pode ser impossível sob condições homogêneas devido à limitação da solubilidade do mesmo no meio reacional. Um problema similar ocorre em sistemas bifásicos, devido à solubilidade da olefina no meio aquoso [1]. Pequenos reatores podem ser utilizados para altas concentrações de catalisador, o que reduz o custo da planta. Assim, a escolha de solventes adequados para catálise homogênea é limitada pela solubilidade característica do catalisador. Isto não apresenta problema algum para um catalisador suportado, visto que as espécies ativas estão todas disponíveis para interação com as

moléculas do substrato. Catalisadores suportados também podem ser utilizados em reações em fase gasosa [3].

O problema de corrosão nos reatores causado por reações catalíticas em fase homogênea também pode ser superado pela utilização de catalisadores suportados. Além disso, o ancoramento de complexos organometálicos (muitas vezes, tóxicos) evita que os mesmos sejam lançados no meio ambiente [45].

Há duas classes de suportes utilizados no ancoramento de complexos metálicos: polímeros orgânicos e óxidos inorgânicos, sendo que os primeiros são os mais estudados [46]. Os polímeros orgânicos comumente empregados como suporte são: poliestireno, polipropileno, poli(acrilatos e poli(cloreto de vinila), sendo que o poliestireno é o mais estudado. Sua utilização apresenta algumas vantagens como: *i*) facilidade de funcionalização, particularmente os que possuem grupos arila, por exemplo poliestireno; *ii*) inércia química, não alterando as propriedades da espécie catalítica; *iii*) possibilidade de alteração de suas propriedades físicas para a produção de suportes mais ou menos rígidos. Por outro lado, eles possuem limitações térmicas e propriedades mecânicas ruins [3].

Catalisadores homogêneos ancorados em matrizes orgânicas e inorgânicas possuem algumas diferenças, sendo a estabilidade térmica a principal delas. Suportes poliméricos orgânicos, em geral, sofrem degradação térmica a cerca de 690°C na ausência de oxigênio, enquanto que a aplicação de um catalisador ancorado em suporte inorgânico é geralmente limitada pela estabilidade térmica do complexo metálico utilizado. Outra diferença significativa é a maior resistência mecânica de óxidos inorgânicos se comparados aos polímeros orgânicos. Os suportes inorgânicos são mais robustos e podem ser submetidos a altas pressões, além de suportarem pressão reduzida quando da rápida evacuação do solvente [1].

1.1.4.1 Catalisadores homogêneos ancorados em suportes orgânicos

Na literatura existem muitos trabalhos sobre catalisadores homogêneos ancorados em suportes orgânicos [47, 48]. A relativa facilidade de funcionalização devido às propriedades físicas, assim como o controle do grau de reticulação,

levaram à síntese de uma grande variedade de poliestirenos funcionalizados que são utilizados como suporte na imobilização de complexos de metais de transição [49]. Polímeros lineares também são utilizados como suporte de muitos catalisadores homogêneos [46]. Bayer e Schuring [50] mostraram que a imobilização de catalisadores homogêneos em polímeros lineares leva a sistemas que apresentam grande solubilidade em solventes orgânicos. No entanto, a recuperação do catalisador via ultrafiltração ou precipitação é muito difícil. Um conceito interessante neste campo foi introduzido por Bergbreiter *et al.* [51], que fizeram uso da solubilidade de polímeros lineares em função da temperatura. Catalisadores homogêneos são ancorados em polímeros que são solúveis a temperaturas elevadas e insolúveis à temperatura ambiente. Polímeros como polietileno, óxido de polietileno, poli(N-isopropilacril)aminas e polímeros fluorados foram funcionalizados com complexos de metais de transição e aplicados em catálise [52].

A dificuldade de recuperação dos catalisadores ancorados em polímeros solúveis levou alguns pesquisadores a estudar sistemas poliméricos orgânicos ancorados em materiais inorgânicos rígidos, como por exemplo a sílica [53, 54]. Tais materiais foram preparados e utilizados com sucesso em um reator de fluxo contínuo na hidroformilação do estireno [55, 56]. Dendrímeros suportados em sílica utilizando esta mesma idéia e utilizando ródio como catalisador metálico foram utilizados em hidroformilação [57].

1.1.4.2 Catalisadores homogêneos ancorados em suportes inorgânicos

Os principais suportes inorgânicos utilizados são: sílica, alumina, vidro, argila e zeólitas. Suas principais vantagens em relação aos polímeros orgânicos são suas excelentes estabilidades térmica e mecânica, juntamente com razoáveis propriedades de transferência de calor [3]. Dentre os suportes inorgânicos citados, a sílica é o mais utilizado. Sua superfície contém grupos silanóis, $\equiv\text{Si-OH}$, que podem ser ligados diretamente ao íon metálico [58, 59, 60], ou funcionalizados (ligados a um grupo funcional, como amina [61, 62, 63, 64], fosfina [65, 66, 67, 68], etc). Através de tratamento térmico pode-se obter apenas grupos silanóis

isolados [69, 70, 71], permitindo prever a quantidade da espécie a ser reagida com eles para se obter uma monocamada [72]. Assim, torna-se possível a obtenção de uma superfície homogênea e de fácil caracterização.

Um dos grandes problemas enfrentados por sistemas catalíticos envolvendo complexos metálicos ancorados é a lixiviação. Em trabalho prévio foram estudados diversos sistemas contendo complexos de ródio ancorados em sílicas funcionalizadas com fosfinas monodentadas, além de um sistema contendo uma diamina quelante, sendo todos testados na reação de hidroformilação de 1-hexeno [73]. Em todos os casos o grande problema observado foi a lixiviação de ródio. Embora todos os sistemas fossem preparados sob atmosfera inerte e alto vácuo, a lixiviação era atribuída à oxidação da fosfina. Nos sistemas contendo fosfina um dos grandes problemas é a oxidação. Estudos de hidroformilação *in situ* sempre mostram que a perda de atividade e, principalmente, de seletividade dos complexos se dá devido à oxidação da fosfina [74, 75]. Isto pode ocorrer pela presença de traços de H₂O, CO₂ ou O₂ [76]. Van Leeuwen *et al.* [77] relataram, recentemente, o ancoramento de complexos de ródio em sílicas funcionalizadas com fosfinas quelantes, sendo os materiais testados na hidroformilação de 1-octeno. Tais sistemas mostraram-se livres de lixiviação. Blümel *et al.* [78] testaram materiais semelhantes em hidrogenação, também com êxito.

Uma idéia semelhante à de ancoramento de complexos na superfície de suportes obtidos comercialmente, é a preparação dos suportes juntamente com os complexos através do processo sol-gel. O complexo ficaria, então, preso no interior dos poros do material, ao invés de estar na sua superfície. Blum *et al.* [79] usaram a idéia de heterogeneização pelo processo sol-gel para encapsular fisicamente vários complexos de metais de transição. Além disso, obtiveram sucesso usando complexos catiônicos de metais de transição. Provavelmente, interações com a superfície polar do suporte estejam envolvidas no aprisionamento do catalisador no interior da matriz de polissilicato. Diversos trabalhos mostraram a heterogeneização de diferentes complexos, testando-os em diferentes reações catalíticas como: isomerização [80], hidroformilação [81],

hidrogenação [82], hidrossililação [83] e epoxidação [84], sendo que em muitos casos não se observou qualquer tipo de lixiviação.

1.2 Processo Sol-Gel

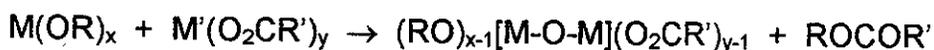
As reações químicas relativas ao processo sol-gel (PSG) começaram a ser estudadas por volta de 1840, quando Elbemen observou que uma solução de SiCl_4 em álcool, após exposição à atmosfera, formava um gel [85]. Durante muitas décadas apenas os químicos se interessaram por esta reação, até que Geffcken, na década de 1930, descobriu que alcóxidos poderiam ser utilizados na preparação de filmes óxidos [86]. Daí por diante descobriu-se que o PSG poderia ser utilizado na preparação de uma infinidade de materiais como cerâmicas, vidros para óptica não linear, condutores, semicondutores, catalisadores, sensores, biossensores, entre outros [85].

No PSG está envolvida a formação de uma rede polimérica inorgânica através de reações químicas em solução. No início, formam-se pequenas partículas com diâmetros em torno de 10 nm (colóide): tem-se, então, uma dispersão coloidal ou, simplesmente, sol. Reações químicas entre essas partículas coloidais levam à formação de redes poliméricas, as quais possuem solvente no interior de suas estruturas. Assim, obtém-se um gel. Daí a expressão sol-gel [87]. O ponto de gel é observado quando o menisco de um sol em um recipiente permanece na horizontal quando o recipiente é agitado [88].

O PSG pode ser dividido, de acordo com o reagente de partida, em hidrolíticoⁱ e não-hidrolítico. O primeiro caso caracteriza-se, em geral, pela utilização de espécies que contenham ligações hidrolisáveis, envolvendo grupos alcóxidos ou haletos. Dentre estas, os alcóxidos do tipo $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ etc, em que R é um grupo alquila, são os mais empregados. No caso dos alcoxissilanos, os mais utilizados são o tetrametilortossilicato (TMOS) e o tetraetilortossilicato (TEOS). O caso de sol-gel não-hidrolítico utiliza haletos

ⁱ A grande maioria dos trabalhos que envolvem PSG baseia-se, principalmente, no caso hidrolítico.

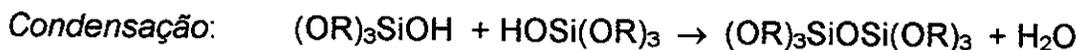
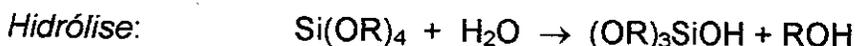
metálicos, como SiCl_4 , AlCl_3 entre outros, juntamente com alcoxissilanos. Este sistema é empregado quando se deseja evitar o meio aquoso [89, 90]. O PSG não-hidrolítico também pode se dar pela reação de alcóxido metálico ($\text{M}(\text{OR})_x$) com carboxilato metálico ($\text{M}'(\text{O}_2\text{CR}')_y$). Um éster é formado como co-produto da reação. Uma característica importante desta reação é a ausência de caráter nucleofílico do éster formado, o que reduz a reversibilidade da reação de clivagem da ponte M-O-M' (esquema 1.5)[91].



onde, $\text{M}=\text{Zr}$; $\text{M}'=\text{Si}$, Zr ; $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}'=\text{CH}_3$

Esquema 1.5: Mecanismo de processo sol-gel não-hidrolítico

As principais etapas do processo hidrolítico são as reações de hidrólise e de condensação [85]:



Dentre os alcóxidos metálicos mais estudados os de silício são os menos reativos [91]. Assim, quando são utilizados alcóxidos reativos como $\text{Zn}(\text{O}^i\text{Pr})_2$, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ etc, necessita-se de inibidores químicos (troca de álcool (transesterificação), adição de ácidos carboxílicos ou β -dicetonas) para diminuir a reatividade deles [92]. Isto é feito para impedir a formação de precipitados. Um método utilizado é baseado na reação da acetona com alcóxido de zinco, que resulta num gel [93].

Yoldas [94] concluiu que reações de hidrólise e condensação não são separadas no tempo, ocorrendo simultaneamente. A presença de H_3O^+ em solução aumenta a velocidade de hidrólise, enquanto que o íon OH^- aumenta a velocidade de condensação. Hidrólise rápida e condensação lenta favorecem a formação de polímeros lineares; por outro lado, hidrólise lenta e condensação rápida resultam num polímero volumoso e mais ramificado [88].

De maneira geral, o PSG tem como principal atributo a confecção de materiais sob medida através da utilização de temperaturas brandas de reação. No caso da preparação de cerâmicas utilizam-se condições muito enérgicas. No

encapsulamento de complexos organometálicos com atividade catalítica, assim como de enzimas [95], que são moléculas sensíveis a altas temperaturas, a utilização de condições brandas de preparação é de suma importância.

1.2.1 Principais fatores envolvidos no PSG

Existem diversos fatores que influenciam as reações de hidrólise e condensação envolvidas no PSG, assim como o envelhecimento do gel, sua secagem e densificação. Através da variação dos fatores a serem citados, pode-se obter materiais com diferentes características físicas e morfológicas. De maneira geral, o processo sol-gel pode ser resumido conforme a Fig. 1.3.

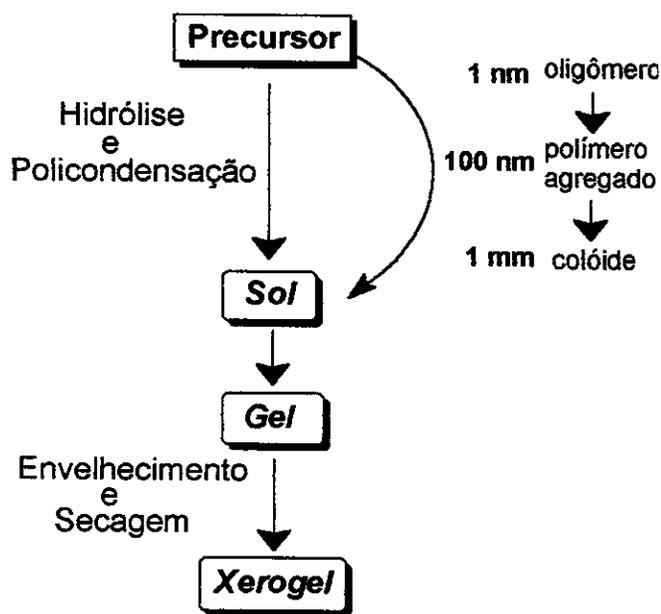
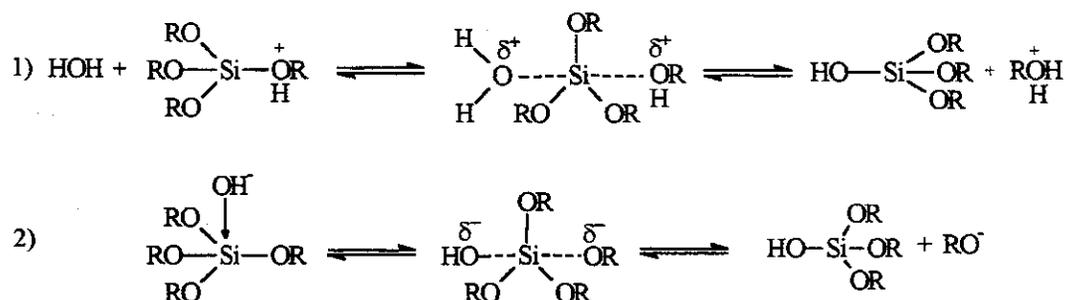


Figura 1.3: Processo sol-gel [96]

1.2.1.1 Hidrólise

A hidrólise ocorre através do ataque nucleofílico do oxigênio da molécula de água sobre o silício do alcóxido (esquema 1.6). A hidrólise é mais rápida e completa quando são utilizados catalisadores, em geral, ácidos (HCl, H₃PO₄, AcOH, etc) ou bases (KOH, aminas, NH₃, etc). Aelion *et al.* [97] observaram que a velocidade de hidrólise é muito influenciada pela força e concentração do ácido ou da base utilizada como catalisador. Bases fracas, como hidróxido de amônio e

piridina, produzem velocidades de reação mensuráveis somente se estiverem em grandes concentrações [85, 97].



Esquema 1.6: Mecanismos de hidrólise ácida (1) e básica (2); ambas são caracterizadas como $\text{S}_{\text{N}}2$ (substituição nucleofílica bimolecular) [85].

No caso de organossilanos, o fator estérico é de suma importância. Dependendo do(s) grupo(s) orgânico(s) ligado(s) ao silício, pode-se obter diferentes velocidades de hidrólise. O efeito indutivo causado por grupos alquílicos facilita a hidrólise, enquanto que o impedimento estérico causado por eles, caso sejam ramificados, dificulta esta reação [98].

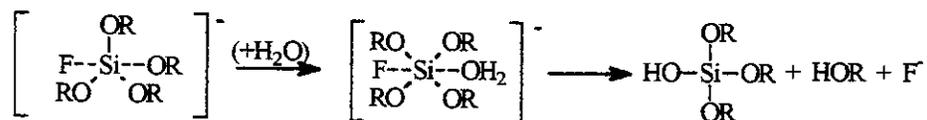
O solvente também afeta a reação. Quando se utiliza um determinado alcóxido metálico, geralmente usa-se como solvente o álcool correspondente a este alcóxido. Caso seja utilizado outro, ocorrem reações de transesterificação ($\text{Si}(\text{OR})_4 + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{Si}(\text{OR})_3(\text{OR}') + \text{ROH}$). Este tipo de reação às vezes é desejável para se obter uma diferente velocidade de hidrólise, que resultará em um produto com diferentes características [99].

Artaki *et al.* [100] observaram que a adição de formaldeído ao sol de um alcóxissilano leva a uma drástica redução na velocidade de hidrólise.

Variando-se o alcóxido, pode-se controlar a velocidade de hidrólise. Quanto maior a cadeia orgânica do alcóxido de partida (metóxido, etóxido, butóxido, etc) menor é a velocidade de hidrólise. Além disso, o álcool formado tem baixa pressão de vapor, portanto permanece no “bulk” da solução, aumentando o volume do gel [101].

Outro tipo de catalisador muito usado no PSG é o F^- . Este íon tem a habilidade de aumentar o número de coordenação do silício para mais de 4. As propriedades catalíticas do F^- são similares às do OH^- , o que representa uma

catálise básica. O mecanismo de hidrólise envolvendo F^- é SN_2 , onde o F^- desloca um grupo RO^- via ataque nucleofílico ao centro de Si (esquema 1.7) [85].



Esquema 1.7: Mecanismo da reação de hidrólise catalisada por íon F^- .

O ácido acético (AcOH) também atua por um mecanismo de hidrólise interessante. Quando este ácido reage com um alcóxido metálico, ao invés de formar álcool tem-se a formação de um éster ($\text{Si}(\text{OR})_4 + \text{HOAc} \rightarrow \text{HOSi}(\text{OR})_3 + \text{H}_3\text{CCOOR}$) [85, 91].

Em virtude dessas diferenças existentes entre os diferentes catalisadores, observa-se que há uma diferença significativa entre o tempo de formação do gel entre os sistemas que os utilizam. Na Tab. 1.1 pode-se ver que tanto a natureza do catalisador, quanto o pH do meio são importantes no tempo de formação do gel [85].

Tabela 1.1: Variação do tempo de formação do gel (t_{gel}) com a espécie catalítica [85]

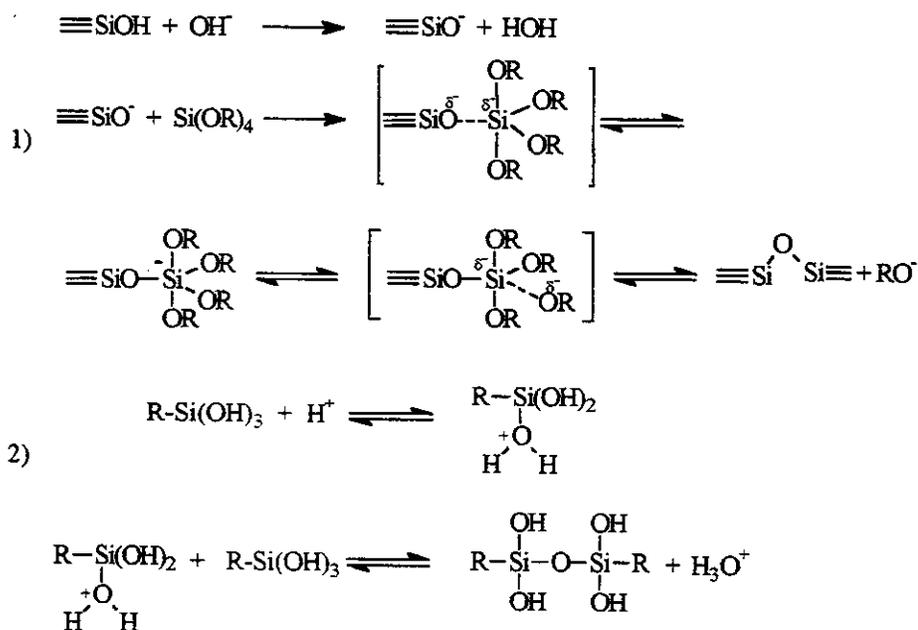
Catalisador	Concentração molar de TEOS	pH da solução	t_{gel} (h)
HF	0,05	1,9	12
HCl	0,05	0,05	92
HNO ₃	0,05	0,05	100
H ₂ SO ₄	0,05	0,05	106
AcOH	0,05	3,70	72
NH ₄ OH	0,05	9,95	107
Sem catalisador	-	5,00	1000

1.2.1.2 Condensação

A reação de polimerização para formar ligações siloxano pode ocorrer de duas maneiras: reação de condensação para produzir álcool (A) ou para produzir água (B) [85].



O mecanismo de condensação (esquema 1.8) é afetado por fatores estéricos. Por exemplo, a velocidade de condensação de triorganossilanóis diminui com o aumento do tamanho ou ramificações da cadeia do grupamento alquila, ou, no caso da presença de grupos aromáticos, com o aumento de seu número.



Esquema 1.8: Mecanismos de condensação básica (1) e ácida (2) [85]

Quando a condensação se dá em pH neutro, o mecanismo da reação é de substituição nucleofílica, no qual o silanol desprotonado e carregado negativamente ataca outro silanol ($\equiv\text{SiO}^- + \text{HOSi}\equiv \rightleftharpoons \equiv\text{SiOSi}\equiv + \text{OH}^-$). Então, os íons OH^- são abstraídos pelos H^+ para manter o pH neutro. A espécie sugerida para o complexo ativado desta reação pode ser vista na Fig. 1.4.

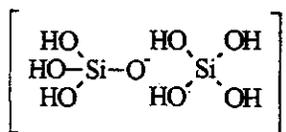


Figura 1.4: Complexo ativado.

Partindo deste princípio, Artaki *et al.* [100] estudaram a influência de alguns aditivos químicos (solventes orgânicos com diferentes propriedades) na reação de condensação de silanóis. Os solventes e aditivos utilizados no estudo foram agrupados em três categorias: *i*) polar prótico (água, metanol, formamida); *ii*) dipolar aprótico (acetonitrila, dimetilformamida); *iii*) e não-polar aprótico (dioxano). Concluíram que solventes polares próticos podem diminuir a velocidade de condensação pela desativação do nucleófilo através de interações por ligações de hidrogênio; solventes dipolares apróticos não podem desativar o nucleófilo, mas podem estabilizar o complexo ativado, diminuindo a velocidade de condensação; e em solventes não-polares apróticos, a reação de condensação é mais eficiente, pois esses solventes não têm nenhum efeito.

1.2.1.3 Envelhecimento

O envelhecimento de um gel caracteriza-se pelo tempo em que o gel fica em repouso após ele ter sido formado. O fato de ter sido formado o gel não significa que as reações químicas cessaram, ou seja, elas ainda continuam ocorrendo, mas de forma muito mais lenta. Isto é devido a problemas de difusão causados pelo gel. Einarsrud *et al.* [102] mostraram, através de Espalhamento de Nêutrons a Baixo Ângulo (SANS), que durante o envelhecimento há um aumento no tamanho dos aglomerados de partículas devido à formação de ligações químicas entre as partículas pequenas. Estudos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e espectroscopia Raman também indicaram que condensação em sílica gel continua após a formação do gel, devido à grande concentração de grupos hidroxilas. No envelhecimento do gel ocorre um processo designado sinerese, que é o encolhimento da rede de gel resultando na expulsão do líquido presente nos poros. Ou seja, durante o processo de envelhecimento, a formação de novas ligações químicas leva a uma diminuição do volume do gel; assim, essa contração de volume leva à expulsão do solvente presente no “bulk” do gel [85].

1.2.1.4 Secagem do gel

O processo de secagem do gel é uma etapa importante para o controle da porosidade do material. A água e o solvente estão presos no interior dos poros da

rede polimérica do gel. Esse sistema pode ser mais bem compreendido através da Fig. 1.5 [103]. Nas paredes dos poros do gel existem grupos silanóis não condensados, os quais fazem ligações de hidrogênio com a água. Desta forma, quanto mais rápida for a secagem maior será o "stress" ou a tensão capilar causada nas paredes dos poros, levando ao seu rompimento. Outro fator é a pressão de vapor do solvente, ou seja, quanto mais volátil, mais "stress" causará às paredes do gel. Quando o gel é seco através da evaporação do solvente utilizando vácuo e/ou aquecimento, dá-se o nome ao material final de xerogel. Se o gel é colocado em uma autoclave e seco em condições supercríticas, não há interface entre líquido e vapor, não havendo pressão capilar. O produto desse processo é chamado de aerogel [103].



Figura 1.5: Equilíbrio líquido-vapor nos poros do gel [103]

Num estudo de Kumar *et al.*[104], após ter sido preparado o gel este foi submetido a lavagens sob refluxo com diferentes solventes (metanol, etanol e acetona) para verificar se este processo tinha alguma influência nas propriedades físicas do material final. A idéia do trabalho consistia em verificar a influência desses solventes na secagem do material. Eles concluíram que solventes com baixos valores de pressão de vapor, tensão superficial, constante dielétrica e grande volume molecular, quando utilizados como líquido de secagem, favorecem a alta porosidade nos xerogéis resultantes. Metanol tem alta pressão de vapor, alta constante dielétrica, alta tensão superficial e pequeno volume molecular, assim produziu géis com pequena área superficial e volume de poro.

1.2.1.5 Densificação

Densificação é o último processo de tratamento do gel. Em geral, observa-se um aumento na área superficial do material até temperaturas entre 300 e 400°C, sendo que acima disto ela começa a diminuir. O aumento da área superficial pode se atribuído à remoção de água e de compostos orgânicos [87].

1.2.2 Materiais Híbridos

A formação de géis ou espécies coloidais é um reflexo direto do processo de crescimento e de diferentes interações polímero-solvente. O controle da natureza das espécies intermediárias através do controle das condições de reação é essencial para se obter um material com uma estrutura “sob-medida”. A reatividade do alcóxido metálico, a razão de hidrólise ($[H_2O]:[alcóxido]$), solvente, temperatura da reação, o uso de agentes complexantes ou catalisadores são os principais parâmetros usados para se obter um controle do tamanho e morfologia do material final.

No início das pesquisas envolvendo PSG o objetivo era a preparação de sólidos a baixas temperaturas. Através da variação de alguns dos fatores descritos acima pode-se obter materiais com diferentes características físicas, como área superficial, porosidade e densidade. Entretanto, há mais ou menos uma década atrás se começou a estudar o PSG envolvendo a preparação de materiais híbridos, os quais contêm uma estrutura orgânica/inorgânica. Esses materiais passaram a ser denominados “ormosil” (sílica organicamente modificada) [105]. No caso destes materiais, o objetivo é usar reações de sol-gel na presença de moléculas orgânicas, tipicamente polímeros, que contêm grupos que podem se ligar à fase inorgânica. Esses materiais híbridos obtidos pelo PSG têm o potencial de produzir combinações de propriedades que não podem ser obtidas por outros materiais. A preparação, caracterização e aplicação destes materiais híbridos é uma área de pesquisa que está se expandindo rapidamente em ciência de materiais [93].

No caso dos materiais híbridos, as propriedades do material final são controladas a partir da natureza química das fases orgânica e inorgânica, do tamanho e da morfologia das fases, e da natureza das interações de interface.

Quanto à natureza da interface orgânica/inorgânica, os materiais híbridos podem ser divididos em duas classes distintas, classes I e II [106]. Na classe I, compostos orgânicos e inorgânicos estão embutidos um no outro, existindo entre eles apenas interações fracas do tipo ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals, formando uma estrutura coesa. Nos materiais da classe II, as duas fases são ligadas através de fortes interações químicas (ligações covalentes). Entretanto, muitos materiais da classe II, além de interações fortes, podem ter interações fracas como os materiais da classe I.

O caso mais simples de obtenção de um material híbrido pelo PSG seria a polimerização de $R_nSi(OR')_{4-n}$, em que R = alquila ou arila e R' = Me ou Et, e $0 < n < 4$. A partir do momento em que se utiliza esse tipo de precursor alcóxido, sozinho ou copolimerizado com tetraalcoxissilano, obtém-se um material hidrofóbico. O tempo de formação do gel pode ser alterado dependendo do número e do volume estérico do grupamento orgânico ligado ao silício. Por exemplo, a hidrólise do TEOS é 5 vezes mais rápida do que a do octiltrióxissilano. Entretanto, as velocidades de hidrólise do metiltrióxissilano e do etiltrióxissilano são muito maiores do que a do TEOS [98].

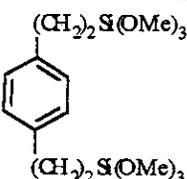
Grupamentos do tipo $R(CH_2)_nSi(OR')_3$, em que R = grupo funcional amina, fosfina ou tiol e R' = Me ou Et, são geralmente utilizados para complexar metais de transição, sendo que o produto final pode ser utilizado como catalisador [107]. O complexo metálico pode ficar quimissorvido (complexado) à matriz inorgânica ou, caso o material seja calcinado sob oxigênio a elevadas temperaturas, o metal ficará na forma de óxido (fisissorvido na superfície da matriz) [108]. No primeiro caso tem-se a formação de catalisadores heterogeneizados, e no segundo, de heterogêneos.

Um grupo de materiais da classe II muito estudado ultimamente é do tipo $(X)_nSi-(CH)_n-Si(X)_n$, em que X é um grupo hidrolisável (haletos, alcóxidos ou hidretos) e $(CH)_n$ é um "espaçador" orgânico [93]. A forma mais utilizada para se preparar

esse tipo de silanos funcionalizados é através da reação de dienos com HSi(OR)_3 na presença de catalisadores, como $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ou RhCl_3 . Desta forma, o silano terciário é adicionado estereosseletivamente de maneira *anti*-Markovnikov às duas ligações duplas terminais do alceno (reação de hidrossilação).

Assim como nos outros casos citados anteriormente, as características físicas do produto final são muito dependentes das condições experimentais. A área superficial do material final, por exemplo, depende do solvente, da concentração dos reagentes, do tipo de catalisador e da funcionalidade do precursor silano. Além disso, a natureza da espécie orgânica é um parâmetro importante. No artigo de revisão de Curriu *et al.* [93] pode-se ter uma idéia desta variação da área superficial com esses parâmetros citados (Tab. 1.2).

Tabela 1.2: Relação entre o precursor organo-alcóxido e a área obtida para o produto final [93].

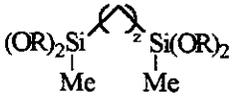
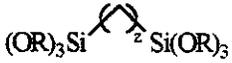
Nº	Precursor	Concentração (mol/L)	Solvente	Catalisador	t_{gel} (min)	AS(BET) (m^2/g)
1		3	MeOH	$\text{NH}_4\text{F}(10^{-3})$	10^{-1}	1030
2		1	MeOH	$\text{NH}_4\text{F}(10^{-3})$	10	516
3		1	THF	$\text{NH}_4\text{F}(10^{-3})$	1	493
4		0,5	THF	$\text{NH}_4\text{OH}(2,6)$	45	1260
5		0,5	THF	$\text{NH}_4\text{OH}(10^{-2})$	95	380
6		0,5	THF	$\text{HCl}(5 \times 10^{-3})$	600	129
7		0,5	MeOH	$\text{HCl}(10^{-2})$	95	770
8		0,5	MeOH	$\text{NH}_4\text{F}(10^{-2})$	45	5
9		0,5	MeOH	$\text{NH}_4\text{OH}(10^{-2})$	8×10^4	4
10		0,5	THF	$\text{NH}_4\text{F}(10^{-2})$	3900	7
11		0,5	THF	$\text{NH}_4\text{OH}(10^{-2})$	360	0
12		0,5	THF	$\text{HCl}(10^{-2})$	30	8
13	$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OMe})_3$	1	MeOH	$\text{NH}_4\text{F}(10^{-3})$	3	433
14	$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OMe})_3$	1	MeOH	$\text{NH}_4\text{F}(10^{-3})$	20	0
15	$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OMe})_3$	1	MeOH	$\text{NH}_4\text{F}(10^{-3})$	1	0

No estudo referente aos materiais obtidos e mostrados na tabela 1.2, os espaçadores orgânicos servem para modular a porosidade do material final, visto que após a secagem do material efetua-se sua calcinação, acabando com a estrutura orgânica do mesmo.

Além desta função, esses silanos contendo espaçadores orgânicos flexíveis são utilizados para conferir à matriz sólida uma maior flexibilidade e hidrofobicidade, como mostrado por Lindner *et al.* (Tab. 1.3) [81]. Esta nova classe

de materiais, que é chamada de polissilsesquioxanos em ponte, forma redes tridimensionais tendo um fragmento orgânico como ponte entre segmentos de siloxanos.

Tabela 1.3: Correlação entre o agente de co-condensação e as propriedades dos produtos finais [81]

Nº	Agente de co-condensação	z	Propriedades
1	$(R')_2Si(OR)_2$		Introduz flexibilidade
2	$R'Si(OR)_3$		Matriz modificada mais flexível que TEOS
3	$Si(OR)_4$		Matriz de sílica gel rígida
4		6-14	Matriz menos reticulada que 2 e 3 e mais flexível que as espécies 1 e 2
5		2-14	Matriz mais reticulada do que o esperado para as matrizes 4

Oviatt *et al.* [109] estudaram a relação entre o comprimento da cadeia do espaçador orgânico (C₂-C₁₄) e o tipo de catálise utilizada (ácida ou básica) nas características morfológicas do material híbrido final. A análise de RMN de ²⁹Si no estado sólido mostrou que xerogéis obtidos por catálise básica são muito mais condensados que os obtidos por catálise ácida. No caso de matrizes inorgânicas puras, este tipo de relação também foi observado, como discutido anteriormente. Em relação às características morfológicas do material híbrido final, xerogéis formados em sistemas básicos exibem áreas superficiais maiores que em sistemas ácidos. No caso de sistemas básicos, foi observado que quanto maior o comprimento da cadeia do espaçador, menor é a área superficial do produto final. No caso de xerogéis preparados por catálise ácida, eles são microporosos (diâmetro do poro (D) < 20 Å), sendo que para espaçadores muito longos eles são não porosos, assim como não possuem áreas superficiais significativas. Por outro lado, xerogéis preparados por catálise básica podem ser micro ou mesoporosos (20 < D < 500 Å), mas com uma distribuição de poros com uma maior tendência para mesoporoso. O comportamento da área superficial é similar ao obtido para catálise ácida. Isto pode ser compreendido pela estrutura do polímero de sílica formado durante o processo sol-gel, como mostrado na Fig. 1.6.

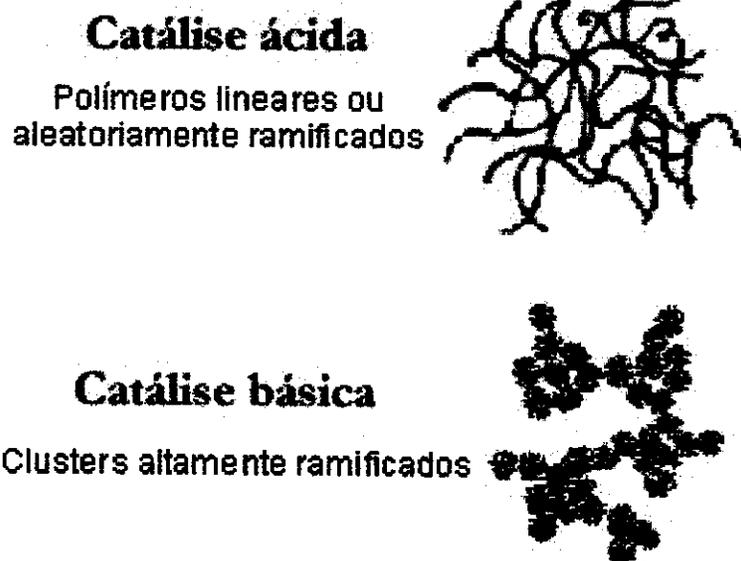


Figura 1.6: Estruturas poliméricas de sílica formadas durante o processo sol-gel dependendo o tipo de catálise utilizada [88]

1.3 Estado da Arte e Objetivos

Como visto anteriormente, inúmeras alternativas estão sendo estudadas para heterogeneizar complexos ativos em hidroformilação de olefinas. A alternativa mais recente e ainda pouco estudada é o encapsulamento de complexos em matrizes de sílica pelo processo sol-gel. Blum *et al.* [110] foram os pioneiros nesse estudo, propondo o encapsulamento do sais de Co, Rh e Pt juntamente com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e tetrametilortossilicato (TMOS) ou TEOS (tetraetilortossilicato). O objetivo do trabalho era encapsular complexos contendo pares iônicos em matrizes de sílica para utilizá-los na hidrogenação e hidroformilação de olefinas. Os experimentos mostraram que mudanças na preparação do material (pH e precursor de alcóxido TEOS ou TMOS) afetam muito a atividade catalítica dos sistemas. Além disso, a atividade dos complexos encapsulados diminui com o decorrer das reciclagens e a lixiviação de metal foi entre 0-5ppm. O complexo encapsulado $\text{CoCl}_2/\text{CTAB}$ mostrou-se ativo na hidroformilação do cicloexeno, mas a sua atividade não foi relatada. Sistemas semelhantes foram relatados com $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Aliquat 336}^\circ$ na hidroformilação de diversas olefinas, sendo obtidas baixas seletividades para aldeídos lineares, mas

sem lixiviação de ródio [111]. Na tentativa de encapsulamento de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ verificou-se que apenas uma pequena quantidade de metal podia ser encapsulada devido à baixa solubilidade dos complexos nos solventes da preparação. Entretanto, substituindo-se a PPh_3 pela $\text{Ph}_2\text{P}(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$, solúvel em água, a quantidade de metal encapsulada foi bem maior. Esses sistemas foram testados na isomerização do alilbenzeno não sendo observado lixiviação [112].

Em 1999, van Leeuwen *et al.* [113] relataram o encapsulamento de complexos de ródio em matrizes de sílica utilizando o ligante *N*-(3-trimetoxissilano-*n*-propil)-4,5-*bis*(difenilfosfanil)-fenoxazina ou *siloxantphos*. Este ligante é quelante e possui grupamentos hidrolisáveis, que o prenderão à matriz. Os testes desses sistemas na hidroformilação do 1-octeno mostraram grande seletividade para aldeídos lineares ($n/i > 30$), atividades semelhantes no decorrer das reciclagens e ausência de lixiviação. Esses materiais mostraram-se ativos em hidroformilação seguida de hidrogenação, sem perda de atividade e seletividade, ou seja, sem deteriorar o complexo encapsulado [77, 114]. A alta seletividade foi atribuída pelos autores ao grande ângulo de quelação (108°) do ligante *siloxantphos*, fosfina da família das XANTPHOS, muito estudadas por eles [115].

Os trabalhos citados acima foram efetuados utilizando matrizes inorgânicas de sílica. Por outro lado, Lindner *et al.* [81, 116, 117, 118, 119] estudaram o encapsulamento de complexos de ródio em matrizes híbrida com ligantes fosfina e amina contendo grupamentos hidrolisáveis. Os materiais preparados são não-porosos com áreas superficiais inferiores a $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Desta forma, o solvente utilizado na reação intumescer o material, fazendo com que o substrato entre em contato com o centro metálico. Esses materiais foram exaustivamente caracterizados (RMN no estado sólido, EXAFS, BET, entre outras técnicas), mas os resultados de hidroformilação em termos de seletividade são inferiores aos obtidos para os sistemas estudados por van Leeuwen.

Assim, os objetivos do nosso trabalho foram: *i*) estudar o efeito da matriz no encapsulamento de complexos neutros e catiônicos de ródio em matrizes inorgânicas e híbridas de sílica preparadas pelo processo sol-gel; *ii*) estudar o

efeito de ligantes fosfina e tiolatos contendo grupamentos hidrolisáveis no encapsulamento de complexos; *iii*) estudar a possibilidade de encapsulamento de complexos de ródio contendo ligantes quirais para se fazer hidroformilação assimétrica; e *iv*) testar os materiais na hidroformilação do 1-hexeno, assim como de olefinas maiores.

1.4 Bibliografia

- ¹ B. Cornils, W. A. Herrmann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, New York, V.1, **1996**, p. 29-92;
- ² G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", VCH, New York, V.5, **1997**, p. 2231-2242;
- ³ B. Cornils, W. A. Herrmann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, New York, V.2, **1996**, p. 981-90;
- ⁴ E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, "Comprehensive Asymmetric Catalysis", V. 1, Heidelberg, **2000**, 381-416;
- ⁵ M. Barber, *Stereotechnol. Pharm. Manuf. Int.*, **1990**, 137 (referência citada em [1]);
- ⁶ P. L. Mills, R. V. Chaudhari, *Catal. Today*, **1997**, 37, 267;
- ⁷ S. S. Bath, L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3500;
- ⁸ S. J. LaPlaca, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3501;
- ⁹ D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 3133;
- ¹⁰ B. Driessen-Hölscher, "Advances in Catalysis", Academic Press, San Diego, V.42, **1998**, p.483;
- ¹¹ B. Cornils, E. G. Kunts, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 502, 177;
- ¹² B. Cornils, E. Wiebus, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1996**, 115, 211;
- ¹³ O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, *Catal. Today*, **1998**, 42, 373;
- ¹⁴ W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1524;
- ¹⁵ E. Wiebus, B. Cornils, *Chemtech*, **1995**, 25(1), 33;
- ¹⁶ B. Cornils, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 32, 1575;
- ¹⁷ E. G. Kuntz, *Chemtech*, **1987**, 17(9), 570;
- ¹⁸ S. Otto, J. B. F. N. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 6788;
- ¹⁹ P. Kalck, *Polyhedron*, **1988**, 7, 2441;

- ²⁰ F. Monteil, R. Quéau, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 480, 177;
- ²¹ R. T. Baker, W. Tumas, *Science*, **1999**, 284, 1477;
- ²² I. T. Horváth, J. Rábai, *Science*, **1994**, 266, 72;
- ²³ D. F. Foster, D. J. Adams, D. Gudmunsen, A. M. Stuart, E. G. Hope, D. J. Hamilton, *Chem. Commun.*, **2002**, 722;
- ²⁴ P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 475;
- ²⁵ S. Kainz, W. Leitner, *Catal. Lett.*, **1998**, 55, 223;
- ²⁶ D. R. Palo, C. Erkey, *Organometallics*, **2000**, 19, 81;
- ²⁷ I. Bach, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.*, **1998**, 1463;
- ²⁸ S. Kaintz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1628;
- ²⁹ D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13398;
- ³⁰ Y. Hu, W. Chen, A. M. B. Osuna, J. A. Iggo, J. Xiao, *Chem. Commun.*, **2002**, 788;
- ³¹ S. Sugden, H. Wilkings, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1291;
- ³² J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 480;
- ³³ S. E. Fry, N. J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6399;
- ³⁴ Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1715;
- ³⁵ R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *J. Mol. Catal.*, **1990**, 63, 125;
- ³⁶ P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3772;
- ³⁷ C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12932;
- ³⁸ J. P. Arhanchet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature*, **1989**, 339, 454;
- ³⁹ M. E. Davis, *Chemtech*, **1992**, 22(18), 498;
- ⁴⁰ I. T. Horváth, *Catal. Lett.*, **1990**, 6, 43;
- ⁴¹ K. T. Wan, M. E. Davis, *J. Catal.*, **1994**, 148, 1;
- ⁴² K. T. Wan, M. E. Davis, *Nature*, **1994**, 370, 449;
- ⁴³ M. S. Anson, M. P. Leese, L. Tonks, J. M. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3529;
- ⁴⁴ I. Tóth, I. Guo, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal.*, **1997**, 116, 217;
- ⁴⁵ K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkenthly, *J. Catal.*, **1976**, 43, 322;

- ⁴⁶ F. R. Hartley, "Supported Metal Complexes", D. Reidel, Boston, p.1-26 (1985);
- ⁴⁷ F. R. Hartley, P. N. Vezev, *Adv. Organomet. Chem.*, **1977**, *15*, 189;
- ⁴⁸ Y. Iwasawa, "Tailored Metal Catalysts", Reidel, Dordrecht, **1986**;
- ⁴⁹ W. Kein, B. Driessen-Hölscher, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", V.1, VCH, Weinheim, **1997**, 231;
- ⁵⁰ E. Bayer, V. Schuring, *Chemtech*, **1976**, *6(3)*, 212;
- ⁵¹ D. E. Bergbreiter, L. Zhang, V. M. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9296;
- ⁵² D. E. Bergbreiter, *Catal. Today.*, **1998**, *42*, 389;
- ⁵³ L. A. Gerritsen, W. Klut, M. H. Vreugdenhil, J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.*, **1980**, *9*, 257;
- ⁵⁴ G. Challa, *J. Mol. Catal.*, **1983**, *21*, 1;
- ⁵⁵ T. Jongsma, H. van Aert, M. Fossen, G. Challa, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *83*, 37;
- ⁵⁶ T. Jongsma, H. van Aert G. Challa, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Mol. Catal.*, **1993**, *83*, 17;
- ⁵⁷ L. Rapartz, R. E. Morris, D. F. Foster, D. J. Cole-Hamilton, *J. Mol. Catal.(A): Chem.*, **2002**, *182-183*, 99;
- ⁵⁸ P. Basu, D. Panaytov, J. T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2074;
- ⁵⁹ H. C. Foley, S. J. DeCanio, K. D. Tau, K. J. Chao, J. H. Onuferko, C. Dybowski, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3074;
- ⁶⁰ S. L. Scott, P. Dufour, C. C. Santini, J-M. Basset, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 869;
- ⁶¹ J. J. Yang, I. M. El-Nahhal, G. E. Maciel, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, *204*, 105;
- ⁶² I. S. Khatib, R. V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *369*, 9;
- ⁶³ K. Tanaka, S. Shinoda, Y. Saito, *Chem. Lett.*, **1979**, 179;
- ⁶⁴ S. Shinoda, Y. Saito, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *63*, 23;
- ⁶⁵ S. Shinoda, K. Nakamura, Y. Saito, *J. Mol. Catal.*, **1982**, *17*, 77;
- ⁶⁶ R. V. Parish, D. Habibi, V. Mohammadi, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *369*, 17;
- ⁶⁷ J. Blümel, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5050;
- ⁶⁸ J. J. Yang, I. M. El-Nahhal, I-Ssuer Chuang, G. Maciel, *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, *212*, 281;
- ⁶⁹ M. Sato, T. Kanbayashi, N. Kobayashi, Y. Shima, *J. Catal.*, **1967**, *7*, 342;
- ⁷⁰ D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1487;

- ⁷¹ L. T. Zhuravlev, *Langmuir*, **1987**, 3, 316;
- ⁷² I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 8050;
- ⁷³ J. D. R. de Campos, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química – UNICAMP, **1999**;
- ⁷⁴ O. Pàmies, G. Net, M. Widhalm, A. Ruiz, C. Claver, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 587, 136;
- ⁷⁵ I. del Rio, W. G. J. de Lange, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1293;
- ⁷⁶ P. W. N. M. van Leeuwen, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 212, 61;
- ⁷⁷ A. J. Sandee, J. N. M. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8468;
- ⁷⁸ C. Merckle, S. Haubrich, J. Blumel, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 627, 44;
- ⁷⁹ J. Blum, D. Avnir, H. Schumann, *Chemtech*, **1999**, 29(2), 32;
- ⁸⁰ H. Sertchook, D. Avnir, J. Blum, F. Joó, A. Kathó, H. Schumann, R. Weimann, S. Wernik, *J. Mol. Catal.*, **1996**, 108, 153;
- ⁸¹ E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2154;
- ⁸² E. Lindner, A. Jäger, F. Auer, W. Wielandt, P. Wegner, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 129, 91;
- ⁸³ J.-Z Yao, Y.-Y Chen, B.-S Tian, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 534, 51;
- ⁸⁴ K. Dallmann, S. Teixeira, U. Schuchardt, R. Buffon, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 182-183, 167;
- ⁸⁵ C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, New York, **1990**;
- ⁸⁶ W. Geffcken, E. Berger, *German Patent 736 411 (May 1939)*, referência citada em [83];
- ⁸⁷ L. L. Hench, J. K. West, *Chem Rev.*, **1990**, 90, 33;
- ⁸⁸ R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, **1979**;
- ⁸⁹ J. N. Hay, H. M. Haval, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1233;
- ⁹⁰ J. Hay, D. Porter, H. Haval, *Chem. Commun.*, **1999**, 81;
- ⁹¹ M. Jansen, E. Guenther, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 2110;
- ⁹² J. Livage, C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 145, 11;
- ⁹³ R. J. P. Curriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1420;
- ⁹⁴ B. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 63, 145;

- ⁹⁵ I. Gill, A. Ballesteros, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8587;
- ⁹⁶ B. Boury, R. J. P. Corriu, *Chem. Commun.*, **2002**, 795;
- ⁹⁷ Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 5705;
- ⁹⁸ S. A. Rodriguez, L. A. Cólón, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 754;
- ⁹⁹ M. D. Curran, T. E. Gedris, A. E. Stiegman, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1604;
- ¹⁰⁰ I. Artaki, T. W. Zerda, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, *81*, 381;
- ¹⁰¹ K. C. Chen, T. Tsuchiya, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **1986**, *81*, 227;
- ¹⁰² M.-A. Einarsrud, M. B. Kirkedelen, E. Nilsen, K. Mortensen, J. Samseth, , *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, *231*, 10;
- ¹⁰³ S. J. Teichner, *Chemtech*, **1991**, *21(6)*, 372;
- ¹⁰⁴ S. R. Kumar, P. K. Pillai, K. G. K. Warriar, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 1699;
- ¹⁰⁵ G. Philipp, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, *82*, 31;
- ¹⁰⁶ C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.*, **1994**, *18*, 1007;
- ¹⁰⁷ U. Schubert, C. Egger, K. Rose, C. Alt, *J. Mol. Catal.*, **1989**, *55*, 330;
- ¹⁰⁸ M. A. Cauqui, J. M. Rodriguez-Izquierdo, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *147&148*, 724;
- ¹⁰⁹ H. W. Oviatt, Jr., K. J. Shea, J. H. Small, *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 943;
- ¹¹⁰ A. Rosenfeld, D. Avnir, J. Blum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 583;
- ¹¹¹ J. Blum, A. Rosenfeld, N. Polak, O. Israelson, H. Schumann, D. Avnir, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *107*, 217;
- ¹¹² H. Sertchook, D. Avnir, J. Blum, F. Joó, A. Kathó, H. Schumann, R. Weimann, S. Wernik, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *108*, 153;
- ¹¹³ A. J. Sandee, L. A. van der Veen, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3231;
- ¹¹⁴ P. W. N. M. van Leeuwen, A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *182-183*, 107;
- ¹¹⁵ L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11616;
- ¹¹⁶ E. Lindner, F. Auer, A. Baumann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *157*, 97;
- ¹¹⁷ E. Lindner, T. Salesch, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *628*, 151;
- ¹¹⁸ E. Lindner, T. Salesch, S. Brugger, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *641*, 165;
- ¹¹⁹ Z.-lin Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3543.

Capítulo 2

*Encapsulamento de Complexos
Neutros e Catiônicos Utilizando
Fosfinas Quelantes*

Capítulo 2

2. Encapsulamento de complexos neutros e catiônicos utilizando fosfinas quelantes

2.1 Introdução

O desenvolvimento de sistemas catalíticos bem definidos que combinam alta atividade com fácil separação catalisador/produto ainda é um desafio para os cientistas. Uma tentativa para facilitar a recuperação de catalisadores homogêneos é seu encapsulamento em matrizes organo-inorgânicas (híbridas) ou inorgânicas de sílica. O encapsulamento de catalisadores homogêneos em matrizes porosas preparadas pelo processo sol-gel parece ser uma estratégia promissora para a recuperação de catalisadores [1].

A adição de agentes de co-condensação orgânico-inorgânicos ((RO)₃Si-R'-Si(OR)₃) juntamente com precursores clássicos de sol-gel (Si(OR)₄) leva à formação de redes poliméricas inorgânicas contendo fragmentos orgânicos como um componente integrante de sua estrutura. O emprego de tais matrizes organo-inorgânicas, ou simplesmente híbridas, para encapsulamento de catalisadores foi estudado por alguns grupos de pesquisa [2, 3, 4, 5]. Como resultado do emprego de matriz híbrida espera-se que: *i*) a presença de grupamentos orgânicos na matriz facilite o intumescimento da matriz pelo solvente da reação; *ii*) a flexibilidade da matriz possa também minimizar o rompimento dos poros causado pela pressão e agitação durante o processo catalítico, o que levaria à lixiviação do complexo metálico encapsulado [6].

Blum *et al.* [7, 8] fizeram estudos preliminares de encapsulamento de alguns complexos monofosfínicos (contendo ou não grupamentos hidrolisáveis, ou seja, um ligante que possui grupamentos -Si(OR)₃) usados em hidroformilação de olefinas em matrizes inorgânicas de sílica preparadas pelo processo sol-gel. No

entanto, nenhum estudo relativo às características da matriz que conduz a um sistema livre de lixiviação foi publicado. Neste capítulo, estudaram-se os efeitos da natureza do complexo precursor, da fosfina e também de agentes de co-condensação híbridos ((EtO)₃Si(C₆H₄)Si(OEt)₃ e (EtO)₃Si(CH₂)₂Si(OEt)₃) sobre as propriedades da matriz, assim como sobre a reciclagem de catalisadores de hidroformilação de olefinas.

2.2 Resultados e Discussão

Para determinar os efeitos da natureza do complexo de ródio sobre a estrutura da matriz, foi estudado o encapsulamento dos complexos [RhCl(CO)₂]₂, [Rh(OMe)(COD)]₂, [Rh(CO)₂(acac)] e [Rh(COD)(acac)], juntamente com as fosfinas dppe, dppf, DPEphos e XANTPHOS (fosfinas com diferentes ângulos de quelação), preparando os complexos *in situ* e encapsulando-os em matrizes inorgânicas (utilização de apenas TMOS na síntese da matriz), sistemas que serão designados “a”, e em matrizes híbridas (utilização de TMOS e 1,4-*bis*(trietoxissilil)benzeno ou 1,2-*bis*(trietoxissilil)etano), sendo os primeiros designados “b” e o segundo, “c”.

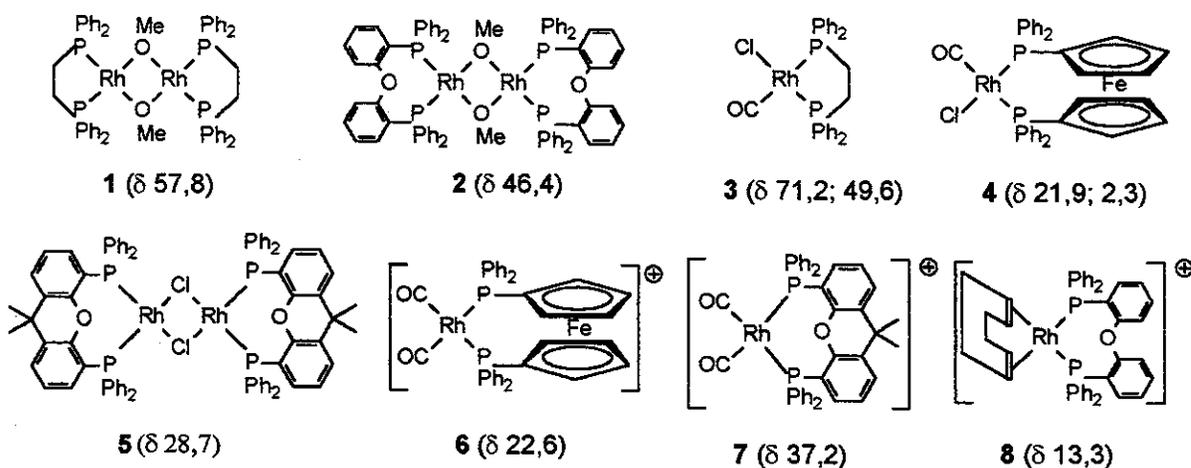


Figura 2.1: Estruturas propostas para os compostos em fase homogênea, de acordo com análise de RMN de ³¹P

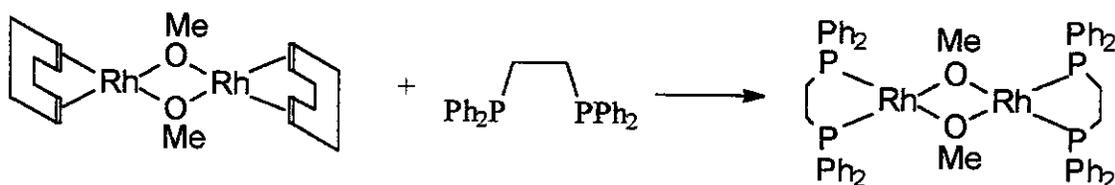
A análise das soluções por RMN de ³¹P sugere que as espécies presentes em cada caso sejam as representadas na Fig. 2.1.

Todos os sistemas foram testados na hidroformilação de 1-hexeno, usando 30mL de THF como solvente. As condições reacionais de temperatura, 80°C, e pressão, 50 bar (CO/H₂=1/1) foram as utilizadas por van Leeuwen *et al.* para sistemas semelhantes [9]. Este capítulo está dividido em duas partes: testes catalíticos e caracterização dos catalisadores.

2.2.1 Testes catalíticos

2.2.1.1 Sistemas 1a, 1b, 2a e 2b

Os sistemas **1** e **2** foram preparados utilizando o mesmo complexo metálico [Rh(OMe)(COD)]₂, mas fosfinas diferentes. Assim, **1a** e **1b** foram preparados com dppe (1,2-bis(difenilfosfina)etano), e os sistemas **2a** e **2b**, com DPEphos (bis(2-difenilfosfinafeníl)éter). As estruturas propostas para os complexos encapsulados são mostradas na Fig. 2.1. Os sistemas **1a** e **1b** foram preparados segundo o esquema 2.1, diferindo apenas com relação à matriz utilizada.



Esquema 2.1: Preparação do complexo encapsulado nos sistemas **1a** e **1b**

O teor de ródio encapsulado variando-se a natureza da matriz (inorgânica ou híbrida) é muito próximo, sendo um pouco menor para matrizes híbridas (Tab. 2.1).

Para os sistemas **1a** e **1b**, as reações catalíticas foram monitoradas (Fig. 2.2). O monitoramento de uma reação do **sistema 1a** foi feito em duas etapas: na primeira foram retiradas alíquotas a cada 2h, finalizando com 10h de reação; na segunda, utilizando outra porção do material, as alíquotas foram retiradas a partir de 16h de reação, também a cada 2h, até 24h. Desta forma, foram feitas duas reações para observar se o comportamento do catalisador mantinha-se constante. A conversão obtida no monitoramento (22%) é inferior à expressa na primeira reação da Tab. 2.1 (34%), isto devido à série de alíquotas tiradas do reator. Por tratar-se de reação sob pressão, não era possível retirar pequenas alíquotas, o

que afetou muito a atividade do sistema. De acordo com dados da Tab. 2.1, o **sistema 1b** em 12h é muito mais ativo para hidroformilação de 1-hexeno do que o **1a** em 24h. Entretanto, para o **sistema 1b** observou-se que, após a reação catalítica, a solução apresentava uma coloração amarela, indicando lixiviação. Isto não foi observado para o **sistema 1a**, sugerindo que a alta atividade catalítica do **sistema 1b** seja devida à catálise homogênea. O **sistema 1a** mostrou-se ativo por pelo menos 8 corridas, com sua atividade aumentando a cada corrida. Para determinar se estava havendo ou não influência do ligante fosfina, o complexo $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ foi testado na ausência e na presença de ligante fosfina (dppe) em fase homogênea. Os resultados mostram a atividade superior do complexo em fase homogênea se comparado ao complexo encapsulado, o que pode ser explicado pelo problema de difusão do substrato nos poros da matriz. Observa-se que na ausência de fosfina a seletividade para aldeídos lineares é de 50%, enquanto que com a adição de 2 moles de fosfina por ródio a seletividade aumenta para 66%.

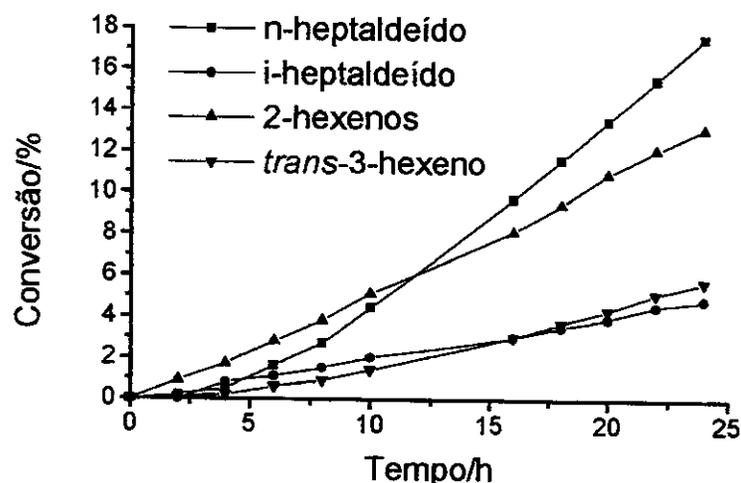
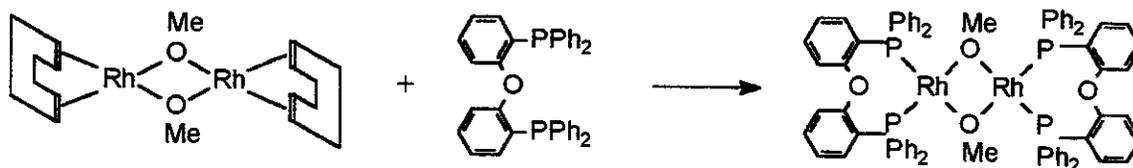


Figura 2.2: Monitoramento de reação catalítica para o **sistema 1a**

No caso dos sistemas **2a** e **2b**, ambos os géis se formaram em uma noite; entretanto, para o **sistema 2a** o gel era homogêneo e para o **2b**, heterogêneo, observando-se a precipitação do complexo metálico. Os sistemas **2a** e **2b** foram preparados segundo o esquema 2.2, diferindo apenas com relação à matriz utilizada.



Esquema 2.2: Preparação do complexo encapsulado nos sistemas **2a** e **2b**

Tabela 2.1: Atividade catalítica dos sistemas **1a**, **1b**, **2a** e **2b** na hidroformilação de 1-hexeno ($[Rh]/[1\text{-hexeno}]=1/1000$, $T=80^{\circ}\text{C}$, $p=50\text{bar}$ ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$)).

Sistema	%Rh	Corrida	Conv % ^a	n%	i%	H%	l%	TON	t(h)
1a	0,25	1	34	72	28	63	37	340	24
1a		2	32	71	29	63	37	320	24
1a		4	40	71	29	62	38	400	24
1a		5	57	71	29	60	40	570	24
1a		8	65	67	33	64	36	650	24
1b	0,15	1	59	72	28	64	36	590	12
2a	0,24	1	38	72	28	52	48	380	24
2a		2	46	71	29	60	40	460	24
2b	0,15	1	55	70	30	57	43	550	3
2b		2	46	71	29	52	48	460	5
2b		3	49	70	30	52	48	490	5
$[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2^b$		Homogêneo	46	44	56	50	50	2300	2,5
$[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2 + \text{dppe}^{b,c}$		Homogêneo	56	63	57	66	34	2800	2,5

^aConversão em produtos de hidroformilação; ^brelação molar $[\text{Rh}]/[1\text{-hexeno}]=1/5000$; ^c $[\text{Rh}]/[\text{P}]=1/2$; n=aldeídos lineares; i=aldeídos ramificados; H=produtos de hidroformilação; l=produtos de isomerização; t=tempo de reação; TON=número de turnover (número de mols de substrato em produtos de hidroformilação convertido/mol de Rh) num dado tempo de reação.

O sistema **2a** foi ativo em apenas duas reações, observando-se lixiviação em ambas as reações. Esta atividade foi atribuída à catálise homogênea.

O sistema **2b** apresentou-se muito ativo. O monitoramento da primeira reação mostrou que em apenas 2h praticamente todo o 1-hexeno havia sido

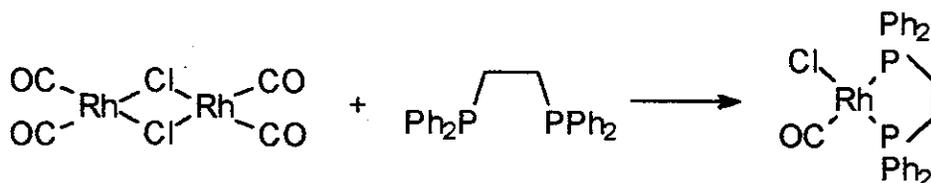
consumido (conversão total de 97%). Nas demais corridas, o sistema **2b** mantinha-se ainda ativo, entretanto, essa conversão era obtida com 5h de reação. As análises das misturas reacionais mostraram altas taxas de lixiviação, em torno de 20% de Rh em massa para cada reação. Estes resultados sugerem que o complexo não ficou bem encapsulado na matriz híbrida do **sistema 2b**, o que resultou em catálise homogênea. Isto também foi observado para o **sistema 1b**, também baseado em matriz híbrida. Desta forma, usando o complexo $[[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2]$ e a fosfina DPEphos o encapsulamento tanto em matriz inorgânica quanto em híbrida não foi eficiente.

2.1.1.2 Sistemas 3a, 3b, 3c, 4b, 4c, 5a e 5b

Os sistemas **3a**, **3b**, **3c**, **4b**, **4c**, **5a** e **5b** foram preparados utilizando o mesmo complexo metálico $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, variando-se a fosfina: dppe (**sistemas 3**), dppf (1,1'-bis-difenilfosfina(ferroceno) (**sistema 4**) e XANTPHOS (9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfanil)xanteno) (**sistema 5**).

Assim como nos sistemas anteriores, os teores de ródio em matrizes inorgânicas foram maiores do que em híbridas.

Os sistemas **3a**, **3b** e **3c** foram preparados segundo o esquema 2.3, diferindo apenas com relação à matriz utilizada. O **sistema 3b** apresentou uma atividade catalítica superior à do **sistema 3a**. No caso do **sistema 3a**, a atividade foi decrescendo no decorrer das corridas, desativando-se na sexta. Entretanto, as seletividades para aldeído linear, assim como para hidroformilação permaneceram constantes. Já o **sistema 3b** mostrou-se ativo ainda na quinta corrida, observando-se um aumento em sua atividade no decorrer das reciclagens. Este aumento de atividade sugere que a formação das espécies ativas (provavelmente hidretos de ródio) é muito lenta, e sua concentração aumenta no decorrer das reciclagens.



Esquema 2.3: Preparação do complexo encapsulado nos sistemas **3a**, **3b** e **3c**

No caso do **sistema 3a**, a perda de atividade pode ser atribuída ao bloqueio parcial dos poros durante o processo catalítico, e/ou à oxidação da dppe. A mudança na cor do material após a primeira reação catalítica, de amarelo para alaranjado, sugere a deterioração do complexo de ródio. De modo a comprovar a reprodutibilidade dos resultados, a preparação do material foi repetida, obtendo-se o sistema designado por **sistema 3a'**. A quantificação de ródio no material mostrou que a quantidade de ródio encapsulada foi menor que no primeiro caso. Em **3a** tínhamos 0,33% e em **3a'**, 0,26% em massa de ródio encapsulado (Tab. 2.2). Os resultados dos testes catalíticos mostram a mesma tendência entre eles, ou seja, em ambos os casos observou-se uma diminuição na atividade catalítica no decorrer das reciclagens. Estes resultados evidenciam a dificuldade de reprodutibilidade dos materiais. O **sistema 3b** também foi ativo na hidroformilação do estireno (Tabela 2.2). O fato de se ter encapsulado um complexo de ródio contendo uma difosfina ativo na hidroformilação do estireno abre a possibilidade de se usar complexos de ródio com ligantes quirais para fazer hidroformilação assimétrica deste substrato.

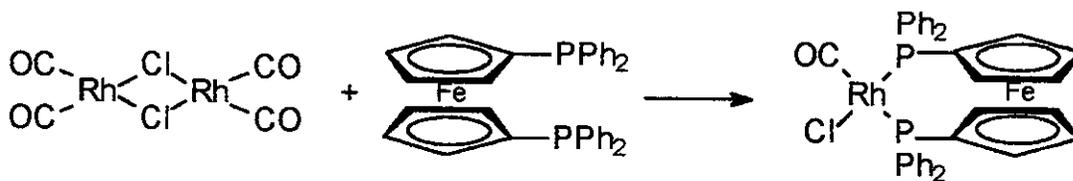
Os testes catalíticos na hidroformilação de 1-hexeno usando o **sistema 3c** mostraram que a substituição do espaçador 1,4-*bis*(trietoxissilil)benzeno pelo 1,2-*bis*(trietoxissilil)etano diminuiu a atividade catalítica do material. Neste caso foi possível fazer apenas uma reciclagem. No entanto, não foi detectada lixiviação de ródio, sugerindo que possa ter ocorrido obstrução dos poros, impedindo o acesso do substrato ao centro metálico. Comparando os sistemas **3b** e **3c**, observou-se que quantidade de ródio encapsulada do primeiro foi maior do que no segundo. Esses resultados evidenciaram que a alteração da estrutura da matriz afetou tanto a capacidade de encapsulamento como a atividade catalítica dos complexos encapsulados.

Tabela 2.2: Atividade catalítica dos sistemas **3a**, **3b** e **4b** na hidroformilação do 1-hexeno e estireno ([Rh]/[olefina]=1/1000, T=80°C, p=50bar (CO/H₂=1/1), t=24h)

Sistema	%Rh	Corrida	Conv % ^a	n%	i%	H%	l%	TON
3a(3a')	0,33(0,26)	1(1)	65(64)	67(62)	33(38)	67(72)	33(28)	650(640)
3a(3a')		2(2)	46(55)	71(66)	29(34)	63(63)	37(37)	460(550)
3a(3a')		3(3)	39(41)	71(71)	29(29)	63(63)	37(37)	390(410)
3a(3a')		6	10	71	29	66	34	100
3b	0,23	1	46	71	29	63	37	810 ^b
3b		5	67	68	32	66	34	990 ^c
3b^d	0,23	1	77	33	67	100	0	770
3c	0,14	1	14	70	30	66	34	140
3c		2	9	69	31	66	34	90
4b	0,21	1	74	62	38	75	25	740
4b		2	70	66	34	71	29	700
4b		6	71	63	37	72	28	710
4c	0,17	1	56	66	34	68	32	560
4c		2	60	69	31	63	37	600
4c		3	55	63	37	67	33	550
5a	0,22	1	25	66	34	55	45	250
5b	0,12	1	44	64	36	57	43	440
5b		2	27	60	40	52	48	270

Valores entre parênteses são referentes à reação efetuada com o sistema **3a'**. ^aConv=conversão em produtos de hidroformilação; ^b[Rh]/[1-hexeno]=1/1770; ^c[Rh]/[1-hexeno]=1/1500; ^dolefina=estireno; n=aldeídos lineares; i=aldeídos ramificados; H=produtos de hidroformilação; l=produtos de isomerização; TON=número de turnover em 24h de reação.

Tentou-se encapsular o complexo ([RhCl(CO)₂]₂ + dppf preparado *in situ*) em matriz inorgânica, mas sem êxito. Observou-se uma mudança na coloração da solução após 1 dia de preparação e não houve formação de gel em uma semana. Entretanto, no encapsulamento com matriz híbrida obteve-se um gel amarelo homogêneo em apenas uma noite (**sistema 4b**). Os sistemas **4b** e **4c** foram preparados segundo o esquema 2.4, diferindo apenas com relação à matriz utilizada.



Esquema 2.4: Preparação do complexo encapsulado nos sistemas **4b** e **4c**

Tabela 2.3: Atividade catalítica dos sistemas **3b** e **4b** na hidroformilação de 1-hexeno e 1-deceno ([Rh]/[olefina]=1/5000) sem uso de solvente e do complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ em fase homogênea usando 30mL de THF como solvente.

Sistema	%Rh	Conv % ^a	n%	i%	H%	I%	TON	t(h)
3b^b	0,23	35	63	37	92	8	1750	24
3b^c	0,23	72	58	42	74	26	3600	48
4b^b	0,21	42	69	31	90	10	2300	24
4b^b	0,21	64	71	29	96	4	3180	48
$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ + dppe ^b	-	34	68	32	57	43	1700	2,5
$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ + dppf ^b	-	26	64	36	47	53	1330	2,5
$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2^b$	-	46	41	59	47	53	2300	2,5

^aConv = conversão em produtos de hidroformilação; ^bolefina=1-hexeno; ^colefina=1-deceno; n=aldeídos lineares; i=aldeídos ramificados; H=produtos de hidroformilação; I=produtos de isomerização; t=tempo de reação; TON=número de turnover num dado tempo de reação.

Os dados da Tab. 2.2 mostram que o **sistema 4b** continuou ativo por pelo menos 6 corridas. Entretanto, a seletividade para a produção de aldeídos lineares foi um pouco menor do que a obtida para os sistemas contendo dppe como ligante (**3a** e **3b**). Em vista da grande atividade catalítica do **sistema 4b**, preparou-se um sistema semelhante utilizando-se o agente de co-condensação $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$, sistema esse designado **4c**. Na Tab. 2.2 observa-se que sua atividade é inferior à observada para o **sistema 4b**. No entanto, sua atividade permanece praticamente constante por pelo menos três corridas e sua seletividade para aldeídos lineares é praticamente a mesma do **sistema 4b**. Ambos os sistemas (**4b** e **4c**) não apresentaram lixiviação durante os testes catalíticos. Estes resultados mostram que a mudança do agente de co-condensação leva a uma alteração na atividade catalítica do complexo

encapsulado. Isto sugere que a matriz do **sistema 4b** permite um melhor acesso do substrato do que a do **sistema 4c**. Isto também foi observado para os sistemas **3b** e **3c** ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2 + \text{dppe}$), em que **3b** foi ativo por pelo menos 5 corridas e **3c** desativa-se em apenas duas. Observa-se, também, que a quantidade de ródio encapsulada em **4b** foi maior do que em **4c**. Isto também foi observado para os sistemas **3b** e **3c**.

Os sistemas **3b** e **4b** apresentaram as mais altas atividades entre os sistemas estudados usando THF como solvente. Foram, então, testados na hidroformilação de 1-hexeno e 1-deceno sem o uso de solvente (Tab. 2.3). Ambos os sistemas mostraram-se ativos, no entanto, **3b** apresentou uma seletividade para aldeídos lineares inferior à obtida quando foi usado solvente; com **4b**, essa seletividade foi um pouco maior. Nas reações efetuadas sem solvente não foi observada lixiviação. O complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ em fase homogênea mostrou-se muito ativo, mas pouco seletivo tanto para hidroformilação, quanto para aldeídos lineares. Quando este complexo foi utilizado em fase homogênea na presença de fosfinas (dppe ou dppf), observa-se seletividades para aldeídos lineares semelhantes às observadas para os complexos encapsulados. Entretanto, os complexos encapsulados apresentaram uma seletividade para produtos de hidroformilação maior do que em fase homogênea. Observa-se, novamente, que o encapsulamento de complexos leva a uma melhoria na seletividade. Esses dados são de suma importância do ponto de vista ambiental, visto que a não utilização de solventes leva a processos catalíticos mais limpos, com baixos impactos ambientais.

O **sistema 4b** apresentou uma seletividade para aldeídos lineares um pouco menor do que os **sistemas 3 (a, b, c)**. Como a adição de excesso de fosfina melhora a seletividade para aldeídos lineares, foram feitos alguns experimentos adicionando-se excesso de PPh_3 (Tab. 2.4). Este procedimento é sempre utilizado em plantas industriais [10]. Nestes experimentos a PPh_3 foi adicionada na forma sólida ao meio reacional, com o objetivo de verificar se a fosfina penetra no sistema poroso e interage com o complexo encapsulado para alterar sua atividade. No caso não foi utilizada a dppf por tratar-se de uma fosfina

muito mais volumosa que a PPh_3 , o que dificultaria o acesso ao complexo encapsulado no sistema poroso. O sistema **4b** foi escolhido para este estudo, pois não apresentou lixiviação: assim, o efeito seria verificado no complexo apenas encapsulado.

Tabela 2.4: Atividade catalítica do sistema **4b** na hidroformilação de 1-hexeno com adição de fosfina ($\text{P}=\text{PPh}_3$) ($[\text{Rh}]/[\text{1-hexeno}]=1/1000$, $T=80^\circ\text{C}$, $p=50\text{bar}$ ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$), $t=24\text{h}$)

Corrida	[P]/[Rh] ^a	Conv% ^b	n%	i%	H%	I%	TON
1	6	56	66	34	63	37	560
2	6	45	66	34	60	40	450
3	6	37	68	32	60	40	370
1	20	79	68	32	96	4	790
2	20	26	67	33	100	0	260

^arelação molar entre PPh_3 adicionada e ródio encapsulado ^bConv = conversão em produtos de hidroformilação; n=aldeídos lineares; i=aldeídos ramificados; H=produtos de hidroformilação; I=produtos de isomerização; TON=número de turnover em 24h de reação.

De acordo com a Tab. 2.4, a adição de PPh_3 ($[\text{P}]/[\text{Rh}]=6$) diminuiu a atividade do sistema, não melhorou a seletividade para aldeídos lineares e nem reduziu a isomerização. Por outro lado, a adição de mais fosfina ($[\text{P}]/[\text{Rh}]=20$) praticamente eliminou a isomerização, deixou o sistema mais ativo do que sem adição de fosfina (Tab. 2.4). Mas, logo na segunda corrida do sistema observou-se uma queda brusca de sua atividade, e na terceira corrida não se observou qualquer atividade. Inicialmente, pensou-se que o grande excesso de PPh_3 poderia ter causado o entupimento dos poros do material, não deixando o substrato ter acesso ao centro ativo. Desta forma, após a primeira corrida colocou-se o material num banho de ultra-som com CH_2Cl_2 por 30 minutos, a fim de remover a fosfina dos poros. Em seguida, o material foi testado na hidroformilação de 1-hexeno, não se observando nenhuma atividade. Neste caso, pode ter ocorrido a formação de espécies polifosfínicas estáveis e inativas (Fig. 2.3) [11].

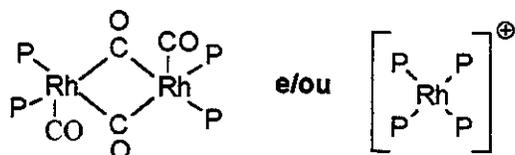
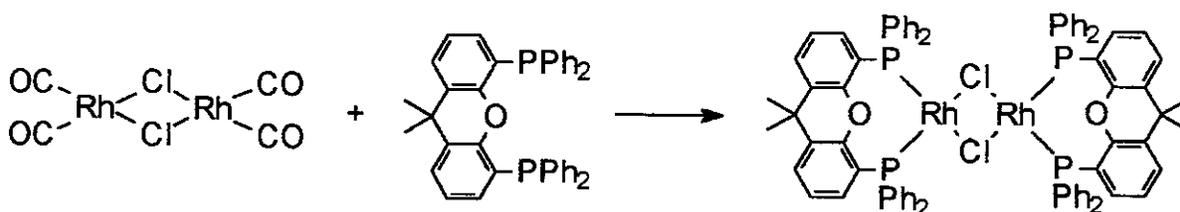


Figura 2.3: Espécies inativas para hidroformilação de olefinas.

O **sistema 5a** mostrou-se ativo por apenas uma reação, apresentando uma conversão de 25% (TON=250 moles de 1-hexeno convertido em aldeídos por mol de Rh), com seletividade para aldeídos lineares de 66% e de hidroformilação de 55% (Tab. 2.2). Na segunda corrida não foi observado qualquer tipo de atividade para o material. Os sistemas **5a** e **5b** foram preparados segundo o esquema 2.5, diferindo apenas com relação à matriz utilizada.



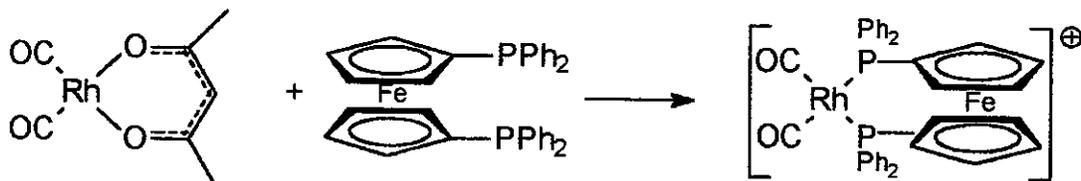
Esquema 2.5: Preparação do complexo encapsulado nos sistemas **5a** e **5b**

Os testes catalíticos do **sistema 5b** mostraram uma alta atividade catalítica na primeira reação, no entanto observa-se que na reciclagem tanto a atividade quanto a seletividade para aldeídos lineares (*n*) diminuem (Tab. 2.2). Talvez essas diminuições pudessem ser contornadas através da adição de um excesso de XANTPHOS ao meio reacional. Entretanto, quando se trabalha com complexos presos no interior dos poros de uma matriz, o impedimento causado por esses poros impede a interação de moléculas muito volumosas com o centro metálico. Sendo a XANTPHOS uma molécula grande, ela dificilmente atingiria o centro metálico, mesmo colocada em excesso no sistema. Em nenhum dos sistemas testados (**3**, **4** e **5**) foi observada lixiviação de metal durante os testes catalíticos.

2.1.1.3 Sistemas **6a**, **6b**, **7a** e **7b**

Os sistemas **6a**, **6b**, **7a** e **7b** foram preparados utilizando o mesmo complexo metálico $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$, mas variando a fosfina: dppf (**6a** e **6b**) e

XANTPHOS (7a e 7b). Os sistemas 6a e 6b foram preparados segundo o esquema 2.6, diferindo apenas com relação à matriz utilizada.



Esquema 2.6: Preparação do complexo encapsulado nos sistemas 6a e 6b

Na preparação do sistema 6a não foi utilizado o catalisador de hidrólise e condensação $(\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$. Segundo van Leeuwen *et al.* [9] o complexo catiônico formado *in situ* é o catalisador das reações de hidrólise e condensação durante o processo de encapsulamento. A formação de gel, que se dava, geralmente, em uma noite, neste caso ocorreu em 3 dias.

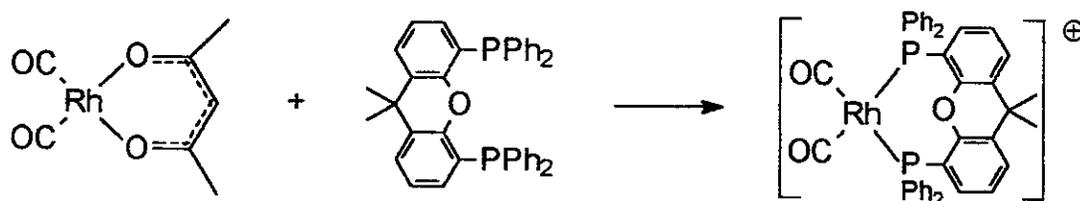
Tabela 2.5: Atividade catalítica dos sistemas 6a, 6b, 7a e 7b na hidroformilação de 1-hexeno ($[\text{Rh}]/[1\text{-hexeno}]=1/1000$, $T=80^\circ\text{C}$, $p=50\text{bar}$ ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$))

Sistema	%Rh	Corrida	Conv %	n%	i%	H%	I%	TON	t(h)
6a	0,12	1	27	72	28	100	0	270	24
6a		2	7	74	26	50	50	70	24
6b	0,07	1	91	44	56	95	5	910	24
6b		2	45	50	50	71	29	450	24
7a	0,22	1	5	62	38	38	62	50	24
7b	0,10	1	21	64	36	52	48	210	24
$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]^+$ XANTPHOS		Homogêneo	21	78	22	76	24	210	6

Conv = conversão em produtos de hidroformilação; n=aldeídos lineares; i=aldeídos ramificados; H=produtos de hidroformilação; I=produtos de isomerização; t=tempo de reação; TON=número de turnover num dado tempo de reação.

O sistema 6a não apresentou isomerização na primeira reação (Tab. 2.5), além disso, teve uma boa seletividade para aldeídos lineares (72%). Entretanto, o sistema não se mostrou muito ativo, pois em 24 horas de reação apresentou um TON de apenas 270. Na segunda corrida do material, observou-se uma queda na atividade para cerca de 1/3 da anterior; a seletividade para aldeídos lineares aumentou um pouco (74%), mas o sistema começou a apresentar isomerização, além de hidrogenação (1,8%). Essa falta de seletividade para hidroformilação pode ser atribuída à oxidação das fosfinas [12]. O sistema 6b durante o processo

de lavagem na preparação apresentou muita lixiviação. Após secagem do gel, o sólido foi lavado com CH_2Cl_2 , o qual retirou quase todo o complexo utilizado inicialmente. A quantificação de ródio mostrou a pequena quantidade de metal encapsulada (0,07%). Este sistema foi ativo por apenas duas reações, apresentando muita lixiviação em ambas. Na primeira reação observou-se uma alta taxa de conversão, mas uma baixa seletividade para aldeídos lineares. O que ocorreu neste caso foi uma grande lixiviação de complexo metálico, o que causou uma grande atividade (catálise homogênea), sendo que após todo o 1-hexeno ter sido consumido, os produtos de isomerização começaram a ser hidroformilados. Isto fez a quantidade de aldeído ramificado crescer muito e a quantidade de isômeros diminuir.

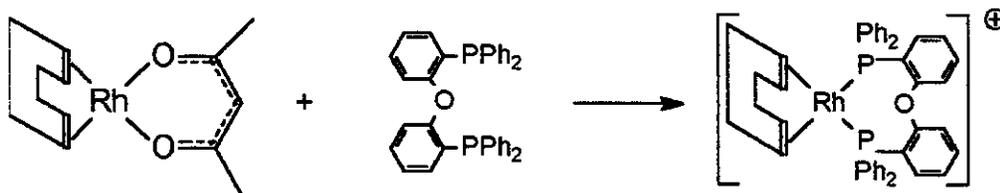


Esquema 2.7: Preparação do complexo encapsulado nos sistemas **7a** e **7b**

Os **sistemas 7a** e **7b** foram preparados utilizando o ligante XANTPHOS (esquema 2.7). Em fase homogênea, este ligante é muito seletivo na produção de aldeídos lineares [13]. Como pode-se ver na Tab. 2.5, o sistema **7a** foi muito pouco ativo na hidroformilação de 1-hexeno: após 24h de reação foi obtida uma conversão de apenas 5%. Já o **sistema 7b** apresentou no mesmo tempo 21% de conversão, além de uma melhor seletividade para produtos de hidroformilação (52% com relação aos 38% do **sistema 7a**). Observa-se, novamente, que a matriz alterou em muito a atividade do sistema catalítico. O teste catalítico em fase homogênea do complexo encapsulado mostrou seletividades bem maiores do que a dos complexos encapsulados, mas muito inferior à descrita na literatura. Testes catalíticos de hidroformilação de 1-octeno usando o complexo $\text{Rh}(\text{CO}_2(\text{acac}))$ com o ligante XANTPHOS (a 80°C , pressão de 10bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$), $[\text{XANTPHOS}]/[\text{Rh}]=2/1$, em tolueno) mostram alta seletividade para aldeídos lineares (98%) [14].

2.1.1.4 Sistemas 8a e 8b

Os sistemas **8a** e **8b** foram preparados utilizando o complexo [Rh(COD)(acac)] e a fosfina DPEphos (esquema 2.8) e não utilizando o catalisador (Bu)₂Sn(OAc)₂, como nas preparações do item 2.1.1.3. A formação dos géis ocorreu em uma noite. Ambos os materiais apresentaram lixiviação na preparação (lavagem com CH₂Cl₂). Eles foram testados na reação de hidroformilação de 1-hexeno, sendo os dados mostrados na Tab. 2.6.



Esquema 2.8: Preparação do complexo encapsulado nos sistemas **8a** e **8b**

Tabela 2.6: Atividade catalítica dos sistemas **8a** e **8b** na hidroformilação de 1-hexeno ([Rh]/[1-hexeno]=1/1000, T=80°C, p=50bar (CO/H₂=1/1), t=24h)

Sistema	%Rh	Corrida	Conv %	n%	I%	H%	I%	TON
8a	0,05	1	51	41	59	81	19	510
8a		2	75	47	53	91	9	750
8b	0,02	1	90	41	59	100	0	900

Conv = conversão em produtos de hidroformilação; n=aldeídos lineares; i=aldeídos ramificados; H=produtos de hidroformilação; I=produtos de isomerização; TON=número de turnover em 24h de reação.

O sistema **8a**, se comparado aos anteriores, mostrou-se muito ativo para hidroformilação de 1-hexeno, levando a menos produtos de isomerização. Tanto na primeira reação quanto na reciclagem, a mistura reacional estava amarela, indicando lixiviação do complexo metálico. Observa-se na Tab. 2.6 que a seletividade para aldeídos lineares é muito baixa, e a seletividade para produtos de hidroformilação em relação à isomerização, muito alta. Isto sugere que o complexo metálico lixiviado seja responsável pela conversão, produzindo muito isômeros que foram hidroformilados, aumentando a quantidade de produtos de hidroformilação, assim como de aldeídos ramificados. Essa grande atividade do sistema durou apenas até a segunda corrida, pois na terceira não foram obtidos produtos de hidroformilação nem de isomerização. O sistema **8b** mostrou-se ativo

por apenas uma reação, apresentando muita lixiviação. Na segunda corrida não teve atividade alguma. Com este complexo tanto matriz inorgânica quanto híbrida não levaram a um encapsulamento satisfatório, levando a uma grande lixiviação.

2.2.2 Caracterização dos materiais

Os diversos complexos foram analisados por RMN de ^{31}P antes do encapsulamento. O complexo preparado *in situ*, utilizado na síntese dos sistemas 1 apresentou um dubleto centralizado em 57,8 ppm, com $J_{\text{P-Rh}}=130,5\text{Hz}$; sistemas 2: um dubleto centralizado em 46,4 ppm, com $J_{\text{P-Rh}}=196,2\text{Hz}$; sistemas 3: dois duplos dubletos: um centralizado em 71,2 ppm, com $J_{\text{P-Rh}}=157,0\text{Hz}$ e $J_{\text{P-P}}=34,9\text{Hz}$ (fósforo *trans* ao Cl) e outro em 49,6 ppm, com $J_{\text{P-Rh}}=126,4\text{Hz}$ e $J_{\text{P-P}}=34,9\text{Hz}$ (fósforo *trans* ao CO); sistemas 4: dois duplos dubletos: um centralizado em 21,9 ppm, com $J_{\text{P-Rh}}=126,4\text{Hz}$ e $J_{\text{P-P}}=13,1\text{Hz}$ (fósforo *trans* ao Cl) e outro em 2,3 ppm, com $J_{\text{P-Rh}}=81,7\text{Hz}$ e $J_{\text{P-P}}=13,1\text{Hz}$ (fósforo *trans* ao CO); sistemas 5: um dubleto centralizado em 28,7 ppm, com $J_{\text{P-Rh}}=195,1\text{Hz}$; sistemas 6: um dubleto centralizado em 22,6 ppm, com $J_{\text{P-Rh}}=152,6\text{Hz}$; sistemas 7: um dubleto centralizado em 37,2 ppm, com $J_{\text{P-Rh}}=155,3\text{Hz}$ e sistemas 8: um dubleto centralizado em 13,3 ppm, com $J_{\text{P-Rh}}=144,2\text{Hz}$. Essas análises de RMN de ^{31}P foram feitas em solução de THF com capilar de D_2O e as estruturas dos complexos são mostradas na Fig. 2.1.

Alguns materiais foram analisados por DTA (Análise Termo Diferencial) e TG (Termogravimetria) para determinar a estabilidade térmica da matriz e do complexo encapsulado. Estas análises visavam determinar as condições de tratamento que poderiam ser aplicadas nas análises de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C . Alguns termogramas são mostrados na Fig. 2.4, um par de análises para matriz inorgânica e outro para híbrida.

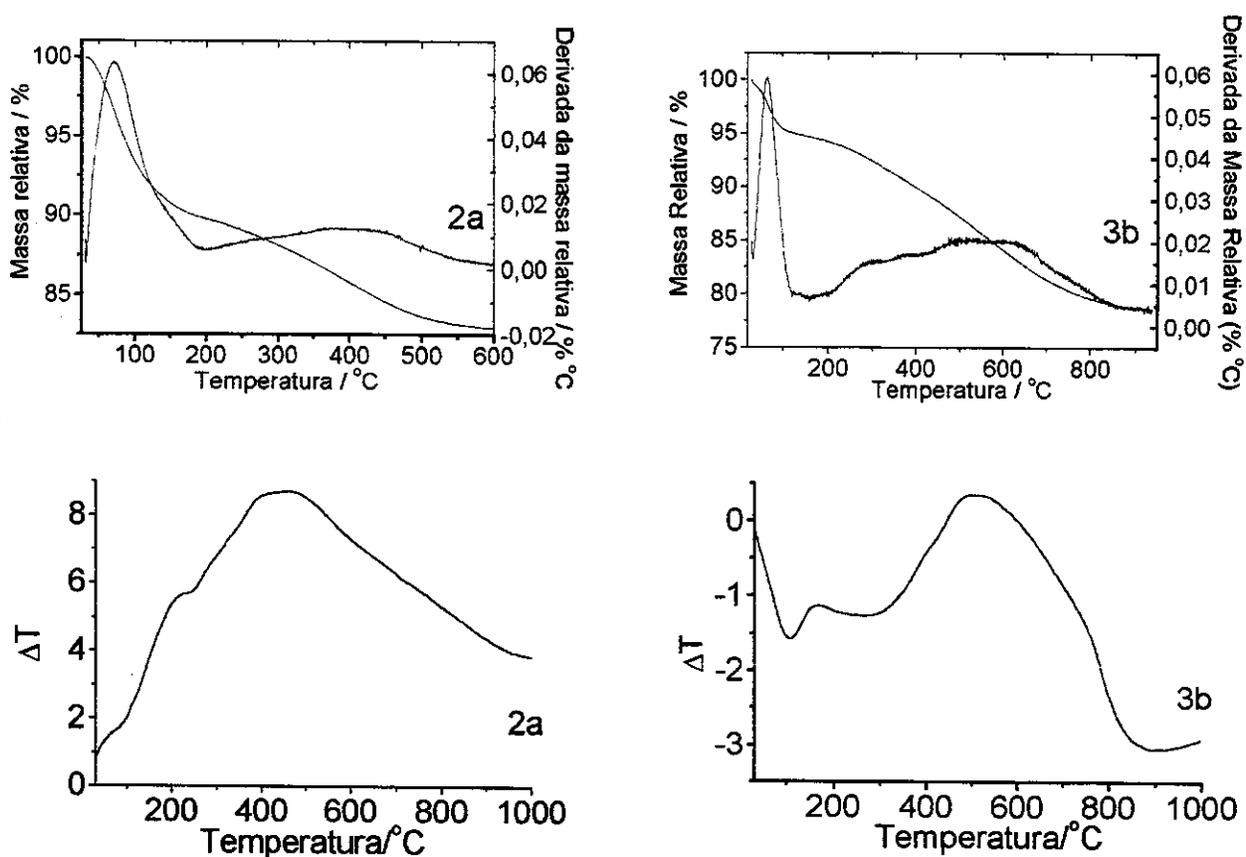


Figura 2.4: Termogramas TG (topo) e DTA (abaixo) obtidos para os sistemas **2a** e **3b**.

A curva termogravimétrica do **sistema 3b** ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2 + \text{dppe}$) (Fig. 2.4) mostra uma perda de massa em $\sim 80^\circ\text{C}$, que pode ser atribuída à perda de metanol e água. Na faixa de temperatura 200-400 $^\circ\text{C}$, a perda de massa pode ser atribuída à água adsorvida na matriz, à água proveniente de reações entre silanóis para formação de ligações siloxano, e à decomposição da matéria orgânica [15]. A curva termogravimétrica do **sistema 2a** ($[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2 + \text{DPEphos}$) (matriz inorgânica) sugere a perda de água da matriz e de metanol proveniente de metóxido que não reagiu (100°C) e, na faixa de temperatura de 200-600 $^\circ\text{C}$, a perda de massa pode ser atribuída à água proveniente de reações entre silanóis para formação de ligações siloxano e à perda de matéria orgânica proveniente dos ligantes. Como as análises de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C são feitas sob vácuo, os materiais passaram a ser tratados a 80°C . As áreas superficiais BET,

volume médio de poros e tamanho médio de poros foram determinados a partir das isotermas obtidas para os materiais.

Algumas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ são mostradas na Fig. 2.5, alguns gráficos de distribuição de poros na Fig. 2.6 e os dados de porosidade referentes às matrizes analisadas, na Tab. 2.7.

Para os sistemas **1a** ($[Rh(OMe)(COD)]_2 + dppe$), **3b** ($[RhCl(CO)_2]_2 + dppe$) e **4b** ($[RhCl(CO)_2]_2 + dppf$) foram obtidas isotermas do tipo I (classificação IUPAC) [16], características de materiais microporosos. A isoterma do **sistema 1a** foi a que apresentou a menor histerese e a do **3b**, a maior. A histerese apresentada pela isoterma pode ser atribuída às diferentes geometrias e à distribuição do tamanho dos poros (Fig. 2.6). Na isoterma do tipo I do **sistema 3b** observou-se uma pequena histerese, estando os poros do material distribuídos na faixa de 0,5-2nm, sendo que a maior parte dos poros está na faixa de 0,5-1,0nm. A pequena histerese apresentada sugere que os poros são principalmente cilíndricos, indicando uma baixa contribuição de mesoporos [17]. Os volumes adsorvidos a baixas pressões relativas, em todos os casos, indicam um grande volume de poros extremamente pequenos. A homogeneidade dos poros do material na faixa de 0,5-1,0nm (domínio microporoso) pode ter implicação na ausência de lixiviação do complexo durante os testes catalíticos.

Para determinar a estabilidade da estrutura da matriz do **sistema 1a**, fez-se análise de adsorção/dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ do material inicial e após a 8ª corrida (Fig. 2.5). Ambas isotermas são do tipo I, mostrando que o material manteve sua microporosidade, assim como uma homogeneidade na distribuição dos poros. Os resultados mostram que após a 8ª corrida a área superficial diminuiu apenas $60m^2/g$ (8% da inicial), o volume de poros diminuiu $0,03cm^3/g$ (7% do inicial) e o diâmetro de poros aumentou em 0,02nm (3% do inicial). Estas pequenas variações podem estar dentro do erro experimental. Observa-se que a estrutura manteve-se praticamente coesa, ou seja, estrutura microporosa com distribuição de poros similar (Fig. 2.6).

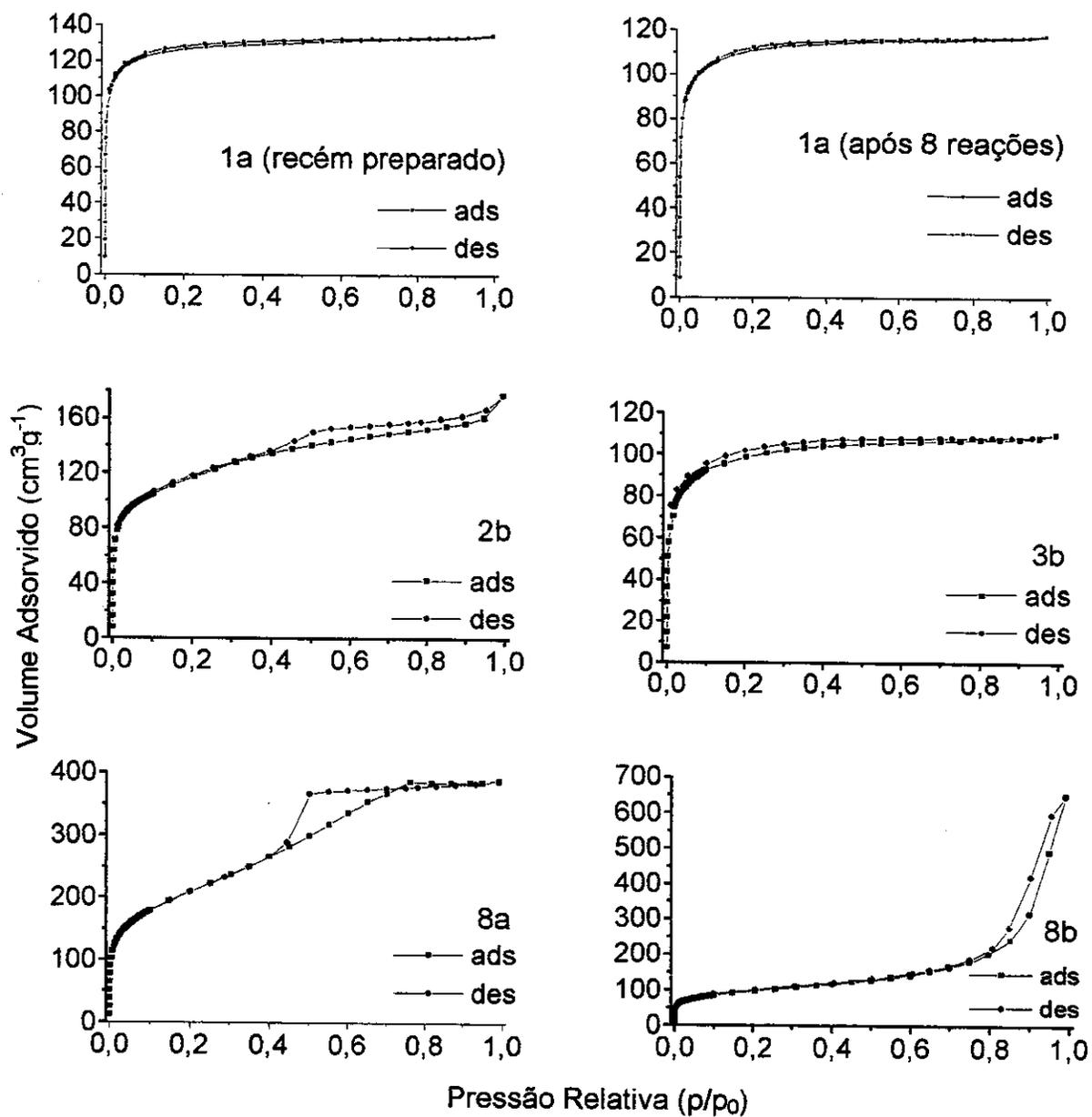


Figura 2.5: Isothermas de adsorção de N_2 dos sistemas 1a, 2b, 3b, 8a e 8b

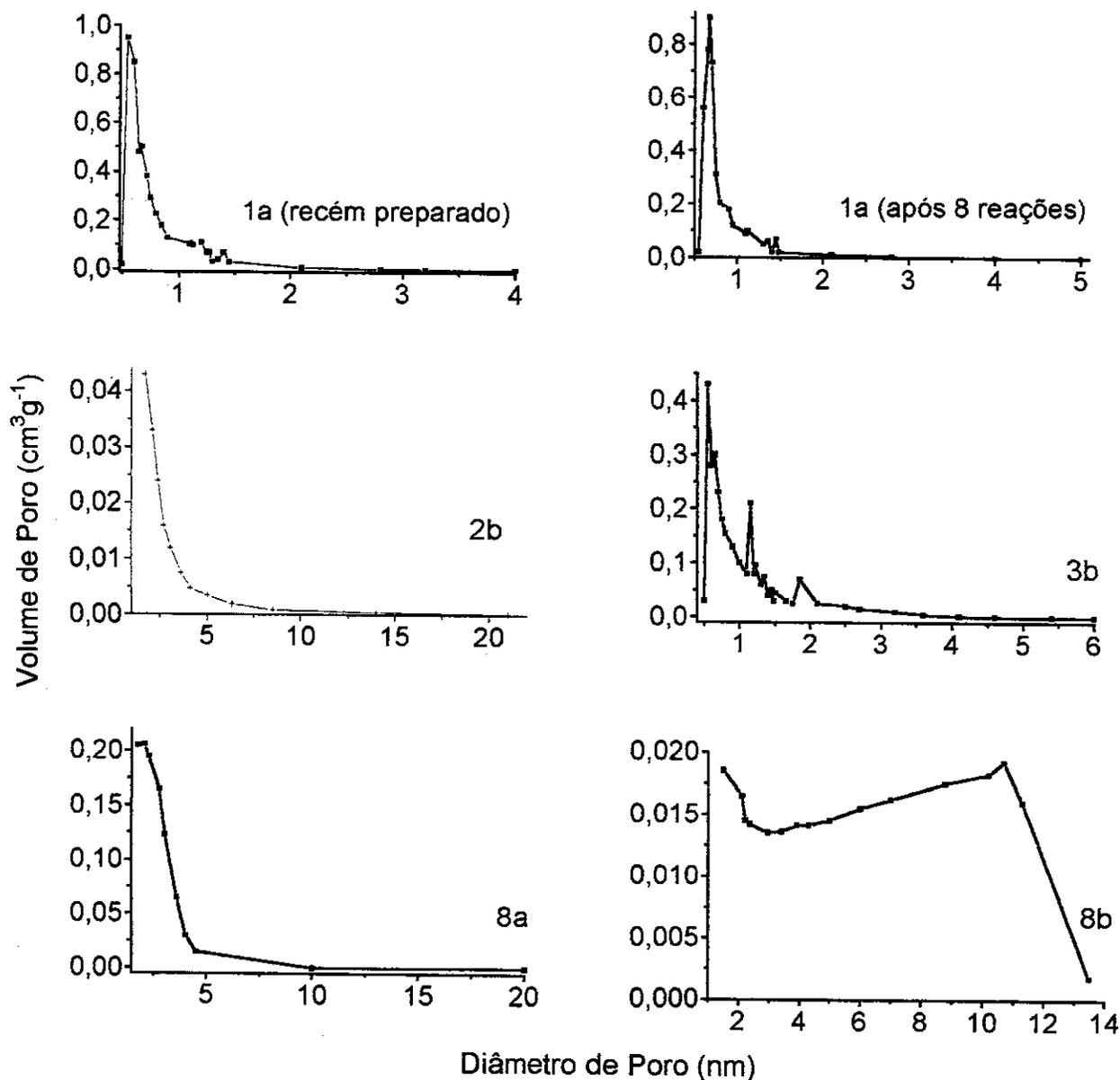


Figura 2.6: Distribuição de poros referentes às isotermas dos sistemas **1a**, **2b**, **3b**, **8a** e **8b**

Para os sistemas **2b** ($[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2 + \text{DPEphos}$), **6a**, **6b** ($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})] + \text{dppf}$), **8a** e **8b** ($[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})] + \text{DPEphos}$) foram obtidas isotermas do tipo IV (classificação IUPAC), características de materiais mesoporosos. Os sistemas **6a** e **8a** apresentam uma histerese do tipo H2 (classificação IUPAC). Suas isotermas indicam a presença de poros do tipo garrafa [17]. A histerese observada na isoterma do sistema **2b** é do tipo H4,

indicando que seu sistema mesoporoso não é bem definido. O volume adsorvido a baixas pressões relativas representa cerca de 50 e 30% do volume total de poros para os sistemas **2b** e **6a** (assim como para **8a**), respectivamente, indicando, em ambos os casos, um volume significativo de poros extremamente pequenos. Os sistemas **6a** e **8a** apresentam poros maiores (até 12 nm), com um volume adsorvido a baixas pressões relativas que representa menos de 10% do volume total de poros para estes materiais. As isotermas e as curvas de distribuição de poros BJH são mostradas nas Fig. 2.5 e 2.6, respectivamente. Os testes catalíticos dos sistemas mesoporosos mostraram, diferentemente dos sistemas microporosos, muita lixiviação de complexo metálico. Não foi possível obter isotermas para os sistemas **1b** e **3a**. Observou-se, também, que quanto maior a distribuição de mesoporos (Fig. 2.6) mais intensa a lixiviação, como no caso dos sistemas **6b** e **8b**. Nestes casos, observou-se o encapsulamento de uma pequena quantidade de ródio e uma rápida extinção da atividade catalítica devido à lixiviação do complexo metálico.

Tabela 2.7: Dados relativos a isotermas de adsorção de N₂ de alguns sistemas

Sistema	AS (m ² /g)	DP (nm)	VP (cm ³ /g)	Sistema poroso
1a	480	0,70	0,21^a	Microporoso
1a^b	420	0,72	0,18^c	Microporoso
2b	420	4,36	0,27 ^c	Mesoporoso
3b	370	0,85	0,17 ^a	Microporoso
4b	410	0,66	0,10^a	Microporoso
6a	670	2,95	0,53 ^c	Mesoporoso
6b	390	12,1	1,04 ^c	Mesoporoso
8a	750	2,68	0,60 ^c	Mesoporoso
8b	360	12,5	1,00 ^c	Mesoporoso

^aMétodo Horvath-Kawazoe; ^bapós 8 reações; ^cMétodo BJH

A fim de tentar correlacionar o grau de condensação com a porosidade das matrizes inorgânicas ou híbridas, fizeram-se análises de RMN de ²⁹Si no estado sólido de alguns materiais. Os espectros da Fig. 2.7 mostram, para o sistema **5a** (matriz inorgânica), a presença de espécies de silício Q², Q³ e Q⁴ com

preponderância das espécies Q^3 ($\equiv Si-OH$, silanóis isolados, $\delta \sim -100$), seguida das espécies Q^4 ($\equiv Si-O-Si\equiv$, grupos siloxanos, $\delta \sim -109$) e uma pequena quantidade de Q^2 ($=Si(OH)_2$, grupos silanóis geminais, $\delta \sim -91$). Para os sistemas **2b** e **4b** (matrizes híbridas) observam-se, além das espécies Q de silício, estruturas T^3 ($\equiv Si-R$, $\delta \sim -79$), T^2 ($=Si(OH)R$, $\delta \sim -71$) e T^1 ($-Si(OH)_2R$, $\delta \sim -62$) referentes aos grupamentos de silício monossustituídos do espaçador (1,4-bis(trietoxissilil)benzeno). Segundo os dados da Tab. 2.8, o grau de condensação do TMOS é maior quando o espaçador é usado. Entretanto, não é possível determinar exatamente o grau de condensação, visto que os espectros foram obtidos usando a técnica de polarização cruzada. Nos espectros da Fig. 2.9 observa-se que os sinais dominantes são Q^3 e T^2 , os quais representam espécies monossilanóis. A espécie Q representa o TMOS e a T , o agente de co-condensação utilizado. Desta forma, sugere-se que a razão Q^3/T^2 deva significar, de modo relativo, o grau de incorporação do 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno na matriz: quanto maior a quantidade de espécies T , maior será o grau de hibridização da matriz. Com base nesta idéia, o grau de hibridização do sistema **1b** ($[Rh(OMe)(COD)]_2 + dppe$) seria maior do que o do **2b** ($[Rh(OMe)(COD)]_2 + DPEphos$). No entanto, observou-se que ambas as matrizes apresentam problemas de lixiviação de complexo nos testes catalíticos.

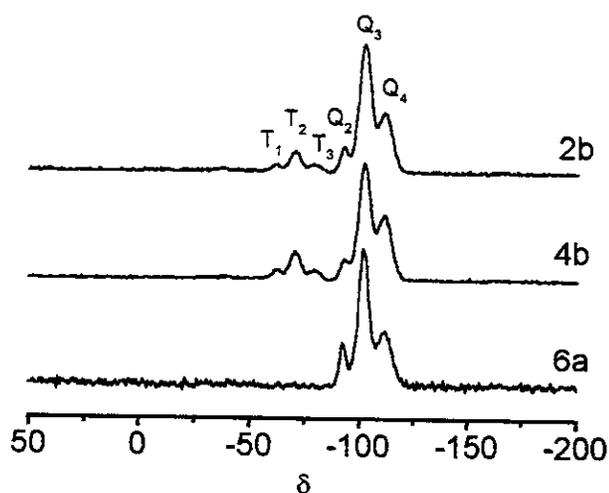


Figura 2.7: Espectros de CP-MAS RMN de ^{29}Si no estado sólido para os sistemas **2b**, **4b** e **6a**.

Tabela 2.8: Intensidades relativas dos sinais de CP-MAS RMN de ^{29}Si de alguns materiais

Sistema	Q^4/Q^2	Q^4/Q^3	Q^3/T^2	T^3/T^2	Sistema poroso
1a ($[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2 + \text{dppe}$)	1,77	0,36			microporoso
6a ($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})] + \text{dppf}$)	1,39	0,43			mesoporoso
1b ($[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2 + \text{dppe}$)	2,63	0,52	3,46	0,50	
2b ($[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2 + \text{DPEphos}$)	2,46	0,48	6,88	0,40	mesoporoso
4b ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2 + \text{dppf}$)	3,15	0,58	4,39	0,36	microporoso

O sistema **3a** ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2 + \text{dppe}$) apresentou queda da sua atividade catalítica no decorrer das reciclagens. Duas hipóteses poderiam ser levantadas: *i*) bloqueio dos poros, ou rompimento da estrutura porosa, o que impediria o acesso do substrato ao centro metálico, ou; *ii*) oxidação da fosfina, resultando em perda de atividade. Não foi possível analisar o sistema **3a** por adsorção de N_2 . Já análises por CP-MAS RMN de ^{31}P no estado sólido, inicialmente e após a 5ª corrida, mostraram a presença da mesma espécie de fósforo (Fig. 2.8). O sinal obtido é muito largo e centrado em δ 40, o que dificulta a sua atribuição. No entanto, nesta região pode-se encontrar tanto o óxido de dppe (δ 33) como a espécie $[\text{RhCl}(\text{dppe})]_2$ (δ 35). A estrutura do material foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (SEM). Por SEM foram observados “buracos” com diâmetros entre 0,4 e $1,3\mu\text{m}$ (Fig. 2.9, abaixo à direita), pensando-se, inicialmente, tratar-se de macroporos. Por outro lado, houve um encapsulamento de uma grande quantidade de ródio (0,33% em massa) e os testes catalíticos mostraram que não havia lixiviação, embora a atividade diminuísse a cada reciclagem. Pelos dados discutidos até agora, apenas sistemas com estruturas microporosas apresentaram ausência de lixiviação do complexo metálico. A imagem de TEM do material sugere que ele seja compacto e denso. Desta forma, acredita-se que o sistema **3a** possua uma estrutura não-porosa com domínios microporosos, ou seja, a perda de atividade pode ser atribuída ao entupimento dos poros, não permitindo que o substrato atinja o complexo encapsulado.

Comparando os sistemas 1 e 4, observa-se que a quantidade de complexo de ródio encapsulada nos materiais é significativamente maior na ausência de agentes de co-condensação. O maior grau de condensação de TMOS obtido pela adição do agente de co-condensação poderia responder por esta observação: quando foram obtidas matrizes microporosas (sistemas 1a, 3b e 4b), os sistemas híbridos apresentaram áreas superficiais BET e volumes médios de poros menores do que os inorgânicos. O grau de incorporação do agente de co-condensação, porém, parece depender da natureza da espécie de ródio encapsulada, e não pode ser correlacionado diretamente à porosidade da matriz.

Os sistemas de 1 a 5 foram preparados usando $(\text{AcO})_2\text{SnBu}_2$ como catalisador de condensação, o que permitiu que o gel fosse formado em uma noite. Nos outros casos, não foi empregado, e a formação do gel levou pelo menos 3 dias. Os sistemas de 6 a 8 foram preparados sem o catalisador de estanho, esperando-se que os complexos catiônicos de ródio pudessem catalisar a reação de condensação. Complexos de ródio que contêm o ligante acac^- reagem com bifosfinas formando espécies catiônicas do tipo $[\text{RhL}_2(\text{bifosfina})]^+[\text{acac}]^-$ (L = ligante neutro) [9]. Os dados das tabelas 2.5 e 2.6 mostram que esta estratégia levou ao encapsulamento de pequenas quantidades de ródio. Também pode ser observado que na presença de precursores contendo acac^- as matrizes resultantes apresentaram um sistema mesoporoso, que parece não ser capaz de encapsular os complexos de ródio adequadamente. Além disso, para os sistemas 6 e 8 a influência do agente de co-condensação foi clara: conduziu a uma diminuição significativa no volume de microporos e a uma larga distribuição de mesoporos. Assim, os complexos de ródio foram extraídos na lavagem com Soxhlet, e a quantidade muito baixa ($\sim 0,02\%$ de ródio em massa) do complexo restante foi lixiviada nos testes catalíticos.

Todos os sistemas preparados com DPEphos (utilizando os complexos $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ ou $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$, apresentaram um alto grau de lixiviação de ródio, além de serem mesoporosos (para os três casos analisados). O ângulo de quelação deste ligante, juntamente com sua grande flexibilidade ($86-120^\circ$) [18],

poderia favorecer poros maiores para acomodar melhor um complexo mais volumoso.

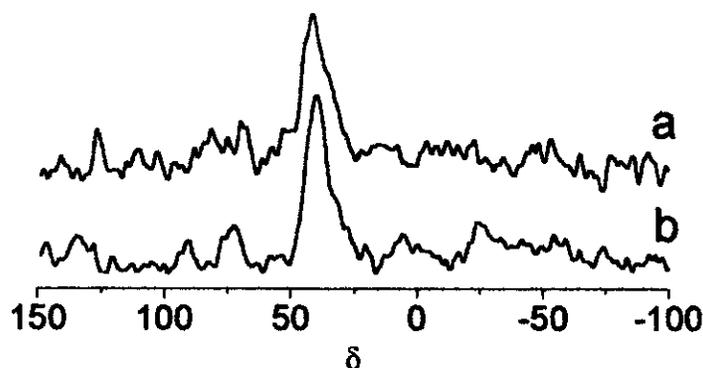


Figura 2.8: CP-MAS RMN de ^{31}P do sistema **3a**: a) inicial e b) após a 5ª corrida

Além do sistema **3a** foram analisados por CP-MAS RMN de ^{31}P os sistemas **1a**, **1b** ($[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2 + \text{dppe}$), **2b** ($[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2 + \text{DPEphos}$), **4b** ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2 + \text{dppf}$) e **6a** ($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})] + \text{dppf}$). Para o sistema **1a** observou-se o sinal da fosfina livre e nos demais, apenas o sinal do óxido das respectivas fosfinas. O fato de ter sido obtido apenas o sinal do óxido não quer dizer que os complexos metálicos mostrados na Fig. 2.1 não estejam presentes: a atividade e a seletividade apresentadas nos testes catalíticos sugerem sua formação. Vale lembrar que em todas as preparações utilizou-se excesso de fosfina com relação ao ródio. Assim, o sinal referente à fosfina livre ou ao óxido de fosfina será predominante no espectro, dificultando a observação do sinal referente ao complexo encapsulado, que estaria em baixa concentração.

Na Fig. 2.9 são mostradas as imagens de TEM dos sistemas **3b** (microporoso), **3a** (não-poroso com domínios microporosos) e **6a** (mesoporoso). Notam-se diferenças nas imagens quanto à estrutura dos materiais. Nestas análises não foi detectada presença de partículas metálicas de ródio no interior do material.

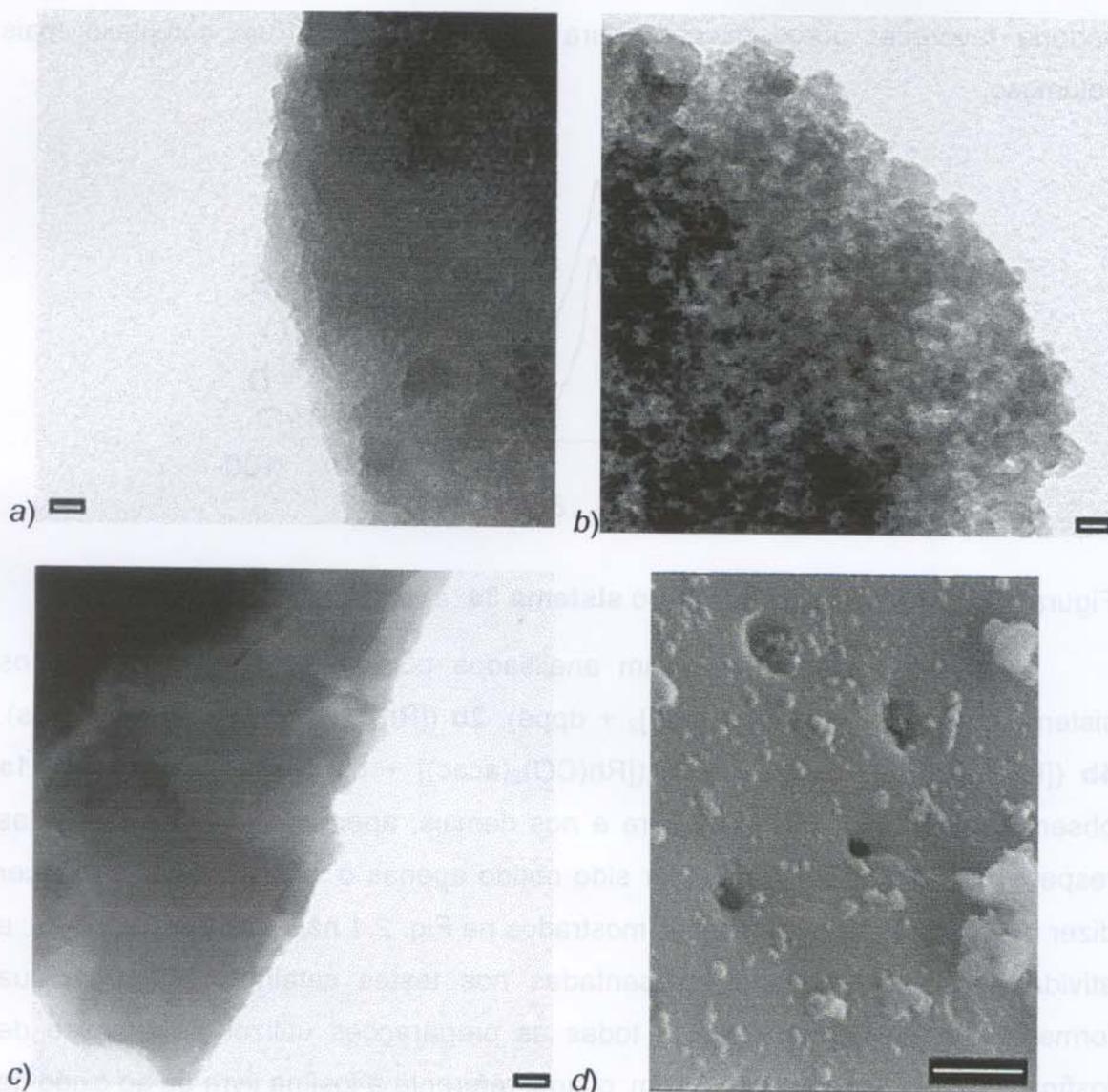


Figura 2.9: Imagens de TEM (barra=10nm) do sistema **3b**(a), **6a**(b), **3a**(c); imagem de SEM do sistema **3a**(d; barra=2 μ m)

2.3 Conclusões

Complexos de ródio derivados de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ou $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ e dppe ou dppf podem ser preparados *in situ* e serem encapsulados em sistemas porosos de matrizes inorgânicas ou híbridas pelo método de sol-gel. Apenas os sistemas microporosos podem ser reciclados sem perda de ródio. Os sistemas híbridos **3b** ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ + dppe) e **4b** ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ + dppf) foram os melhores sistemas estudados neste trabalho, mostrando-se altamente ativos e estáveis por pelo

menos 8 corridas. Eles foram preparados a partir de fosfinas disponíveis comercialmente e de precursores de ródio facilmente sintetizados. Olefinas maiores como 1-deceno e estireno também podem ser hidroformiladas. A seletividade para aldeídos lineares foi, em alguns casos, maior do que a observada em solução homogênea.

Testes catalíticos de complexos encapsulados em sistemas microporosos mostraram que não é necessário o uso de solvente na hidroformilação de olefinas. Do ponto de vista industrial isto é um ponto positivo, pois não há necessidade de separar o solvente dos produtos no final do processo; e, do lado ambiental, a ausência de solventes diminui a quantidade de efluentes. Além disso, testes catalíticos sem solvente mostraram ser muito seletivos para a reação de hidroformilação.

Embora as matrizes híbridas levassem aos melhores catalisadores, a presença do agente de co-condensação híbrido não assegurou a formação de matrizes microporosas. O grau de incorporação não pôde ser correlacionado diretamente à porosidade da matriz, que parecia ser mais dependente da natureza dos complexos de ródio utilizados. Assim, aparentemente espécies catiônicas de ródio favorecem a formação de estruturas mesoporosas, sugerindo que precursores contendo o ligante acac^- (acetilacetato) devam ser evitados, pelo menos quando nenhum ligante hidrolisável é empregado.

O complexo encapsulado pode estar envolvido nas reações de hidrólise e condensação no processo de formação do gel. Isto pode ser verificado quando se mantêm todas as condições e se varia apenas o complexo metálico, observando-se uma grande diferença no tempo de formação do gel, assim como na estrutura porosa do material final.

O estudo comparativo entre materiais preparados por matriz híbrida e inorgânica mostrou que, em todos os casos, a quantidade de Rh encapsulada em matriz inorgânica é maior do que em matriz híbrida. Entretanto, a capacidade de encapsular complexos metálicos parece não ter nenhuma relação com a atividade catalítica do material.

O fato de ser possível encapsular certos complexos em matrizes híbridas e não em inorgânicas, ou vice-versa, ainda não foi bem compreendido.

Grande parte dos resultados deste capítulo 2 foram publicados ("Entrapment of Rhodium Complexes in Inorganic or Hybrid Matrices via the Sol-Gel Method", J. D. R. de Campos and R. Buffon, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 446-451).

2.4 Bibliografia

- ¹ J. Blum, D. Avnir, H. Schumann, *Chemtech*, **1999**, 29(2), 32;
- ² R. J. P. Curriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1420;
- ³ U. Schubert, *New J. Chem.*, **1994**, 18, 1049;
- ⁴ K. J. Shea, D. A. Loy, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 707;
- ⁵ P. Chevalier, R. J. P. Corriu, P. Delord, J. J. E. Moreau, M. W. Chi Man, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 423;
- ⁶ Z.-lin Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3543;
- ⁷ A. Rosenfeld, D. Avnir, J. Blum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 583;
- ⁸ J. Blum, A. Rosenfeld, N. Polak, O. Israelson, H. Schumann, D. Avnir, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, 107, 217;
- ⁹ A. J. Sandee, L. A. van der Veen, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3231;
- ¹⁰ B. Cornils, W. A. Herrmann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, New York, V.1, **1996**, p. 29-92;
- ¹¹ O. Pàmies, G. Net, M. Widhalm, A. Ruiz, C. Claver, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 587, 136;
- ¹² I. del Rio, W. G. J. de Lange, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1293;
- ¹³ P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 11, 895;
- ¹⁴ M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, and P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, **1997**, 14, 3081
- ¹⁵ P. J. Barrie, S. W. Carr, D. L. Ou, A. C. Sullivan, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 265;
- ¹⁶ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603;
- ¹⁷ C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego, **1990**, p. 522-525;
- ¹⁸ P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chemtech*, **1998**, 28(9), 27.

Capítulo 3

*Encapsulamento de Complexos
Contendo Ligantes com
Grupamentos Hidrolisáveis*

Capítulo 3

3. Encapsulamento de Complexos Contendo Ligantes com Grupamentos Hidrolisáveis

3.1 Introdução

A maior parte dos relatos da literatura é referente a complexos encapsulados cujos ligantes contêm grupamentos hidrolisáveis [1]. Dentre os ligantes utilizados, os mais comuns são fosfinas, aminas e tióis contendo grupamento(s) $\text{Si}(\text{OR})_3$ em sua(s) extremidade(s). Esses ligantes são geralmente utilizados de modo a garantir que o complexo metálico fique preso ao polímero de sílica formado durante o processo sol-gel.

Em 1999, van Leeuwen *et al.* [2] relataram o encapsulamento de complexos de ródio em matrizes de sílica utilizando os ligantes *N*-(3-trimetoxissilano-*n*-propil)-4,5-*bis*(difenilfosfanil)-fenoxazina ou *siloxantphos* (ângulo de quelação de 108°) (**A**) e *N*-(3-trietoxissilano-*n*-propil)-*N',N'*-*bis*[2-(difenilfosfanil)etil]urea (ângulo de quelação de 96°) (**B**) (Fig. 3.1). Estes ligantes quelantes com diferentes ângulos de quelação possuem grupamentos hidrolisáveis ($\text{Si}(\text{OR})_3$). Os testes na hidroformilação do 1-octeno mostraram que usando o ligante (**A**) juntamente com o complexo $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ obtém-se um catalisador com grande seletividade para aldeídos lineares (maior que 97%), atividades semelhantes no decorrer das reciclagens e ausência de lixiviação. Por outro lado, quando utilizado o ligante (**B**) com o mesmo complexo de ródio, o catalisador obtido foi muito menos seletivo para aldeídos lineares do que no caso anterior (70%) mas, como no caso anterior, não apresentou lixiviação de ródio. Os autores atribuíram tal diferença de seletividade à diferença no ângulo de quelação dos ligantes. O catalisador preparado utilizando o ligante (**A**) também foi testado na hidroformilação do 1-octeno sem o uso de solventes, sendo observada uma atividade semelhante à do complexo em fase homogênea (TOF=287 moles de aldeídos/mol de ródio x h,

para o sistema heterogêneo e TOF=283 moles de aldeídos/mol de ródio x h, para o homogêneo) e alta seletividade para aldeídos lineares (98%, para heterogêneo e 97% para homogêneo). Nesse trabalho, os materiais foram preparados utilizando matrizes inorgânicas, ou seja, apenas com TMOS.

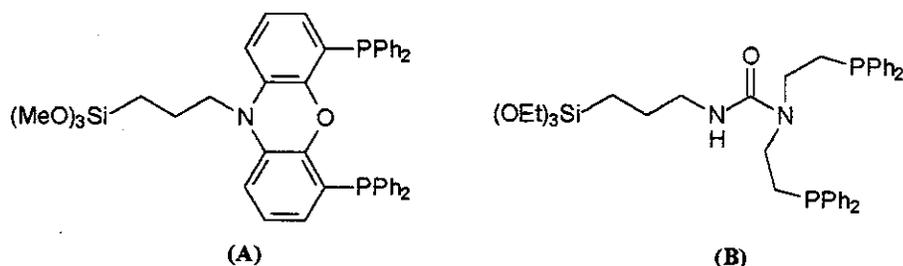


Figura 3.1: Ligantes *N*-(3-trimetoxissilano-*n*-propil)-4,5-*bis*(difenilfosfanil)-fenoxazina (ângulo de quelação de 108°) (A) e *N*-(3-trietoxissilano-*n*-propil)-*N',N'*-*bis*[2-(difenilfosfanil)etil]urea (ângulo de quelação de 96°) (B)

Em 2001, o mesmo grupo de pesquisa relatou o encapsulamento do complexo $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ com o ligante (A), melhor sistema obtido no trabalho anterior, para fazer hidroformilação do 1-octeno seguida da hidrogenação dos produtos de hidroformilação [3]. Esses materiais mostraram-se ativos e sem perda de atividade e seletividade, ou seja, sem deterioração do complexo encapsulado. Novamente, a alta seletividade para aldeídos lineares foi atribuída ao grande ângulo de quelação (108°) do ligante *siloxantphos*, fosfina da família das XANTPHOS, muito estudada por eles [4].

Os trabalhos citados acima foram efetuados utilizando matrizes inorgânicas de sílica. Por outro lado, Lindner *et al.* [5, 6, 7, 8] estudaram o encapsulamento de complexos de ródio em matrizes híbridas com ligantes fosfina e amina contendo grupamentos hidrolisáveis. Nesses trabalhos eram utilizados apenas os “espaçadores”, ou seja, sem TEOS ou TMOS. Os materiais preparados são não-porosos e possuem áreas superficiais inferiores a 20 m²/g. Diferentemente dos estudos efetuados por van Leeuwen *et al.*, o objetivo destes era obter uma matriz capaz de ser intumescida pelo solvente utilizado na reação. Isto facilitaria o acesso do substrato ao centro metálico. Em todos os trabalhos de Lindner *et al.* os materiais foram exaustivamente caracterizados (RMN no estado sólido, EXAFS, BET, entre outras técnicas). Os resultados de hidroformilação, em termos de

seletividade, são menos interessantes do que os obtidos para os sistemas estudados por van Leeuwen.

Como visto no capítulo 2, a utilização de matriz inorgânica ou híbrida influencia a atividade catalítica de complexos neutros e catiônicos encapsulados, além do que, observou-se a necessidade de uma matriz microporosa para o encapsulamento de complexos neutros para que não houvesse lixiviação. Assim, no capítulo 3 foi estudado o encapsulamento de complexos contendo ligantes tiol, P-S (ligante bidentado tioéter-fosfina) e monofosfina com grupos hidrolisáveis (metoxilas) na tentativa de prender os complexos na matriz e evitar a necessidade de sistemas microporosos, visando dificultar a lixiviação do metal.

3.2 Resultados e discussão

3.2.1 Testes Catalíticos

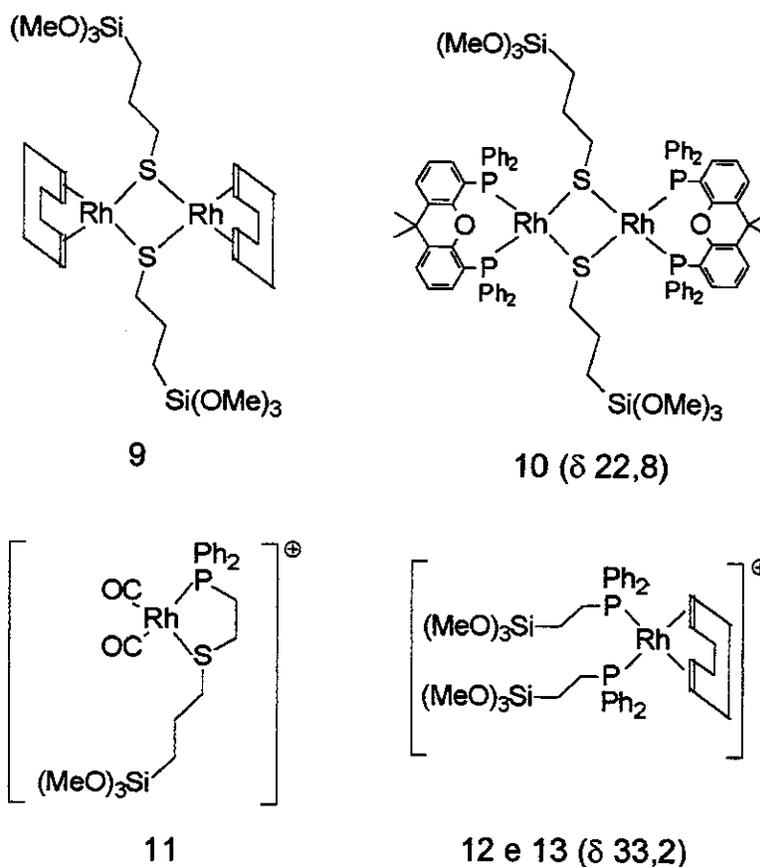


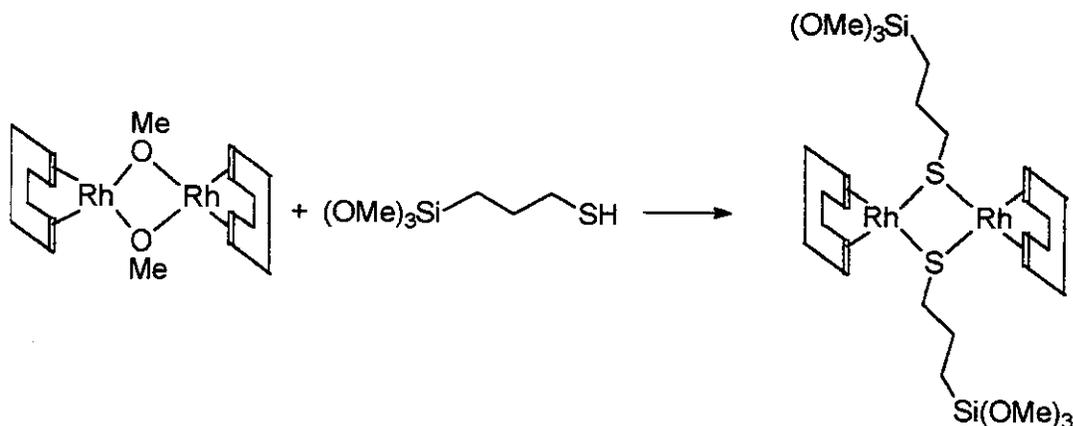
Figura 3.2: Estruturas propostas para os compostos em fase homogênea, de acordo com análise de RMN de ^{31}P (exceto o sistema 9)

Os materiais baseados em matrizes inorgânicas (apenas TMOS) serão designados de “a”, os baseados em matrizes híbridas contendo o agente de co-condensação 1,4-*bis*(trietoxissilil)benzeno, de “b”, e os preparados com 1,2-*bis*(trietoxissilil)etano, de “c”. As estruturas sugeridas para os complexos encapsulados são dadas na Fig. 3.2 de acordo com os dados de RMN de ^{31}P em solução, exceto nos sistemas 9.

3.2.1.1 Sistemas 9a, 9b, 9c, 10a e 11b

Os sistemas 9a, 9b e 9c foram preparados conforme o esquema 3.1, diferindo apenas com relação à matriz utilizada. Tanto em hidroformilação em fase homogênea [9, 10], quanto em sistemas ancorados utilizando ligantes tióis [11], utilizou-se o complexo de ródio $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$. O objetivo de utilizar tal complexo é a facilidade com que o grupo metoxila (OMe) é trocado com o grupo tiol (SH), deixando o complexo dimérico. Além disso, quando em condições de hidroformilação, os ligantes 1,5-ciclooctadieno (COD) são facilmente trocados por fosfinas adicionadas ao meio reacional.

Ao estudar complexos de ródio contendo ligantes μ -tiolato na reação de hidroformilação de olefinas, Kalck *et al.* [12] propuseram um mecanismo no qual a ponte não se romperia durante a reação catalítica. Quando complexos desse tipo foram ancorados na superfície de sílica, a taxa de lixiviação observada foi muito pequena [13]. Assim, o uso de complexos diméricos com ponte de tiolato permitiria a adição de diversos tipos de fosfinas (quirais, quelantes ou monofosfinas) ao sistema, permitindo a manipulação de sua seletividade, e evitando a lixiviação.



Esquema 3.1: Preparação do complexo encapsulado nos sistemas **9a**, **9b** e **9c**.

Nos sistemas **9** foi encapsulado o complexo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)]_2$ variando-se a matriz e o agente de co-condensação, a fim de verificar o efeito da natureza da matriz na atividade catalítica do complexo metálico encapsulado.

O **sistema 9a** (matriz inorgânica) foi preparado *in situ* a partir do complexo $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ e do ligante $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ ($[\text{Rh}]/[\text{S}]=1/4$). O tempo de formação do gel foi de 8 dias, muito longo se comparado a sistemas contendo complexos neutros de ródio (usualmente, uma noite, como para os materiais estudados no capítulo 2). A quantificação de ródio mostrou 0,35% de Rh em massa do material. Ao ser testado na reação de hidroformilação de 1-hexeno, adicionando-se PPh_3 ($[\text{Rh}]/[\text{P}]=1/5$) no estado sólido ao meio reacional, não se observou nem hidroformilação, nem isomerização. A mistura reacional final apresentava-se incolor, sugerindo ausência de lixiviação. A ausência de atividade pode ser atribuída à não interação entre a PPh_3 e o complexo encapsulado, visto que o complexo encapsulado (sem fosfina) é inativo para hidroformilação de olefinas [14].

O **sistema 9b** foi preparado de forma similar ao **9a**, mas utilizando o “espaçador” $(\text{OEt})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OEt})_3$ para tornar a matriz híbrida. O gel foi formado também em 8 dias, sendo que a quantidade de ródio foi de 0,22% em massa. O **sistema 9b** mostrou-se ativo para hidroformilação do 1-hexeno em pelo menos 3 corridas (Tab. 3.1). Na primeira reação do sistema obteve-se uma atividade maior do que nas demais corridas. Nas reações seguintes observou-se uma semelhança entre atividade e seletividade. O sistema, embora ativo para hidroformilação,

mostrou-se pouco seletivo para esta reação. Entretanto, dados apresentados na literatura para o complexo $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2 + 2 \text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{Me})_2 + 4 \text{PPh}_3$ na hidroformilação do 1-hexeno em fase homogênea mostram uma seletividade para aldeídos lineares de 77% [15]. A seletividade apresentada por este sistema é superior à obtida para os complexos encapsulados contendo o ligante $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$. Isto pode estar relacionado à dificuldade da PPh_3 atingir o complexo no sistema poroso. Assim como no **sistema 9a**, as misturas reacionais finais apresentavam-se incolores, sugerindo ausência de lixiviação em todas as reciclagens. A duplicata do **sistema 9b** apresentou, na primeira reação, uma conversão de 47% (TON=470), seletividade para aldeídos lineares de 67% e para hidroformilação de 60%. Desta forma, a conversão média passa a ser de 45,5% para as duas reações.

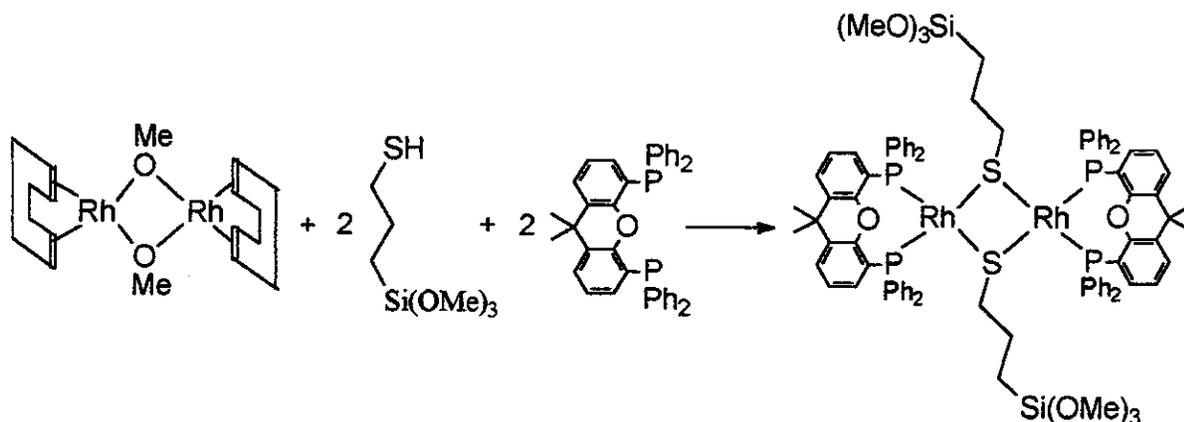
Tabela 3.1: Atividade catalítica na hidroformilação do 1-hexeno dos sistemas **9a**, **9b**, **9c**, **10a** e **11b** ($[\text{Rh}][1\text{-hexeno}]=1/1000$, $T=80^\circ\text{C}$, $p=50\text{bar}$ ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$), solvente=THF, $t=24\text{h}$)

Sistema	Complexo	Ligante	%Rh	Corrida	Conv%	n%	i%	H%	I%	TON
9a ^a	$[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$	Si-SH	0,35	1	0	0	0	0	0	0
9b ^a	$[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$	Si-SH	0,22	1	44	66	34	60	40	440
9b ^a				2	30	64	36	52	48	300
9b ^a				3	30	68	32	52	48	300
9c ^a	$[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$	Si-SH	0,15	1	3	55	45	41	59	30
10a	$[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$	Si-SH+X	0,31	1	22	66	34	52	48	220
10a				2	8	66	34	52	48	80
11b	$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})_2]$	Si-PS	0,24	1	57	67	33	62	38	570
11b				2	51	64	36	60	40	510
11b				3	25	66	34	57	43	250
11b				4	18	67	33	58	42	180

^aadição de PPh_3 ($[\text{Rh}]/[\text{P}]=1/5$), conv=conversão em produtos de hidroformilação; n=aldeídos lineares; i=aldeídos ramificados; H=produtos de hidroformilação; I=produtos de isomerização; Si-SH = $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$; Si-PS = $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$; X = XANTPHOS

O sistema **9c** foi preparado de forma similar ao **9b**, mas empregando 0,9 mL de $(\text{OEt})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ para tornar a matriz híbrida. O gel foi formado também em 8 dias, sendo que a quantificação de ródio do material revelou 0,27% em massa. Este sistema foi pouco ativo na reação de hidroformilação de 1-hexeno: após 24 horas de reação foi obtida uma conversão em produtos de hidroformilação de apenas 2,6%, com seletividade para aldeídos lineares de 55% e para hidroformilação de apenas 41%. Esses dados mostram que o sistema **9c** foi mais ativo para isomerização do que para hidroformilação. Contrariamente ao sistema **9a**, o sistema **9c** apresentou alguma atividade, embora tenha sido muito baixa. A mistura reacional final apresentava-se incolor, sugerindo ausência de lixiviação.

O sistema **10a** foi preparado utilizando o mesmo complexo anterior, mas empregando o ligante XANTPHOS (esquema 3.2). Desta forma, o complexo não necessitaria de adição de fosfina, pois ele já possui na sua estrutura.

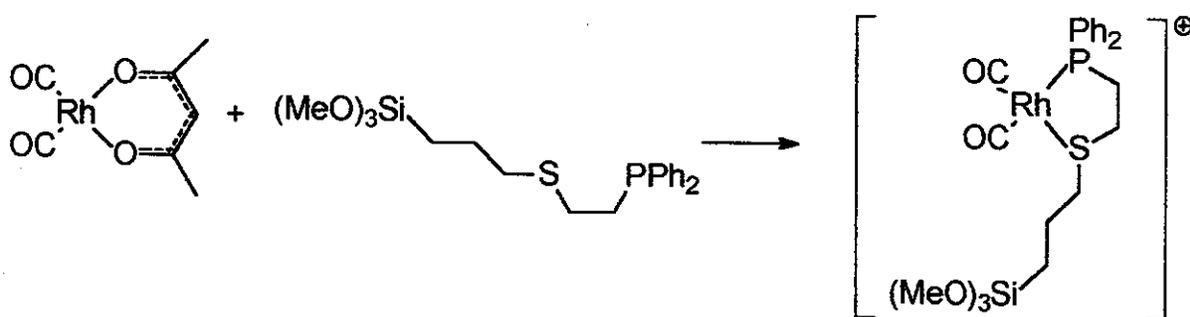


Esquema 3.2: Preparação do complexo encapsulado no sistema **10a**.

Assim, o sistema **10a** foi preparado da seguinte forma: em um Schlenk de 50 mL foram dissolvidos 5mg (0,01mmol) de $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ e 10mg (0,05mmol) de $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ em THF. Após 15 min sob agitação, foram adicionados 24mg (0,04mmol) de XANTPHOS, deixando a solução sob agitação por mais 15 min, procedendo-se, em seguida, como descrito na parte experimental. A formação do gel ocorreu em uma noite, e o material continha 0,31% de Rh em massa.

Os resultados dos testes catalíticos apresentados na Tab. 3.1 mostram que a seletividade para aldeídos lineares é muito menor do que a descrita na literatura para sistemas homogêneos de hidroformilação de 1-octeno contendo o ligante XANTPHOS (98% de aldeídos lineares) [2]. Esta grande discrepância de seletividade se comparado à literatura pode ser atribuída às condições experimentais, ao fato deste complexo ser um dímero contendo ligante μ -tiolato e/ou à não adição de um excesso de fosfina, o que é necessário para que haja alta seletividade. Além disso, o sistema mostrou-se pouco resistente, pois na primeira reciclagem sua atividade caiu drasticamente. Neste caso não foi adicionado excesso de fosfina, como feito para os sistemas **9**. Desta forma, pode ter ocorrido a oxidação da fosfina e, não havendo um excesso da mesma, o sistema perdeu sua atividade e seletividade.

Na preparação do **sistema 11b** foi utilizado um ligante quelante que possui grupamento alcoxissilano, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$, podendo ligar-se à matriz de sílica no processo de encapsulamento do complexo. A síntese deste ligante já foi descrita na literatura visando a imobilização de complexos metálicos em superfícies. No entanto, ele foi utilizado na imobilização do complexo $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_2)_2]_2$ em sílica para fazer hidrossililação de 1-hepteno com *tris*(trimetilssiloxi)silano e na hidrossulfurização do tiofeno [16], mas não há relatos de sua utilização em hidroformilação de olefinas. A preparação do complexo encapsulado é mostrada no esquema 3.3.



Esquema 3.3: Preparação do complexo encapsulado no **sistema 11b**.

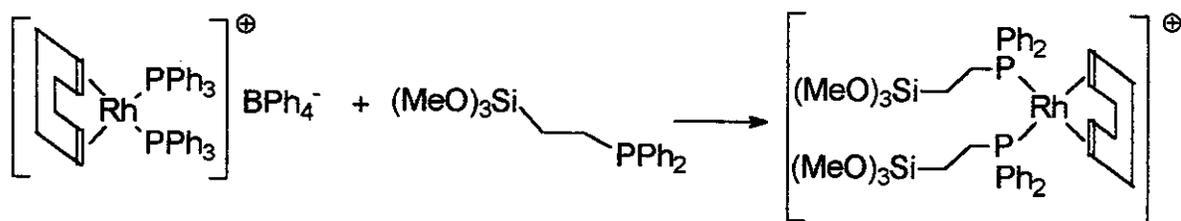
Os dados do capítulo 2 mostraram que quando era encapsulado um complexo catiônico sempre era obtida uma matriz mesoporosa. No caso de complexos que não estavam ligados à matriz, o fato da matriz ser mesoporosa era

sinal de lixiviação. Um trabalho de van Leeuwen *et al.* [2], utilizando o complexo $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ e a fosfina *siloxantphos* (ligante quelante e com grupamentos $\text{Si}(\text{OMe})$), mostrou que mesmo tendo uma matriz mesoporosa não se observava lixiviação. Em materiais mesoporosos a acessibilidade do substrato ao centro metálico é maior que em microporosos. Desta forma, o **sistema 11b** foi preparado utilizando o complexo $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ como ligante, e o espaçador $(\text{OEt})_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OEt})_3$, com o intuito de se obter uma matriz mesoporosa. A formação do gel ocorreu em uma noite. A quantificação de ródio mostrou 0,24% em massa do material. O sistema foi testado na reação de hidroformilação de 1-hexeno e os resultados apresentados na Tab.3.1. A duplicata da primeira reação do **sistema 11b** mostrou uma conversão de 54%, 67% de aldeídos lineares e 58% de hidroformilação. Desta forma, a conversão média é de 55,5%. Observa-se que há perda de atividade no decorrer das reciclagens: o número de “turnover” que, na primeira reação era de 570, caiu para 180 na quarta. Em todas as reações envolvendo o **sistema 11b** foram obtidas soluções reacionais incolores. Este tipo de perda de atividade também foi observado por Blum *et al.*, sendo atribuído ao bloqueio de poros [17].

O **sistema 11b** também foi testado na hidroformilação de olefinas grandes como 1-deceno ($[\text{1-deceno}]/[\text{Rh}] = 4540/1$, TON em 24 h: 2450; 60% de aldeídos lineares e 73% de hidroformilação) sem o uso de solvente e 1-octadeceno em solução de THF ($[\text{1-octadeceno}]/[\text{Rh}] = 1000/1$; TON=530 em 24h; 70% de aldeídos lineares e 63% de hidroformilação), não sendo observado lixiviação em ambos os casos. Na tentativa de determinar se o complexo estava no interior do sistema poroso ou na superfície externa do material efetuou-se um teste catalítico de hidroformilação do limoneno. Este substrato é muito mais volumoso do que 1-hexeno e 1-deceno (ver capítulo 4). Observou-se que após 24 h de reação não houve conversão alguma para produtos de hidroformilação, tampouco de isomerização. Desta forma, este experimento sugere que o complexo está no interior do sistema poroso, pois caso estivesse na superfície externa do material seria observada reação.

3.2.1.2 Sistemas 12a e 13a

O complexo encapsulado no **sistema 12a** foi preparado conforme o esquema 3.4. Ao invés de fixar o complexo à matriz utilizando ligantes tiolatos, como nos sistemas anteriores, passou-se a estudar complexos contendo o ligante fosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$. O **sistema 12a** foi preparado a partir de $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BPh}_4^-$, substituindo as fosfinas (PPh_3) por $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ ($[\text{P}]/[\text{Rh}]=10$). Nesta preparação, o gel se formou em 3 dias e o material apresentou 0,02% de Rh em massa. Como no **sistema 11b**, o objetivo era o encapsulamento de um complexo catiônico, mas desta vez utilizando uma fosfina monodentada. O complexo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BPh}_4^-$ foi escolhido devido à facilidade de troca das PPh_3 pela fosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$.



Esquema 3.4: Preparação do complexo encapsulado no **sistema 12a**.

Quando testado na hidroformilação de 1-hexeno, o **sistema 12a** apresentou na primeira reação uma conversão para aldeídos de 7,4% e seletividade para aldeídos lineares de 71%, sendo que na primeira reciclagem o catalisador não apresentou atividade alguma para hidroformilação, nem para isomerização (Tab. 3.2). A baixa atividade do sistema pode ser atribuída: *i*) a estabilização do complexo pela fosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$, ou seja, espécie(s) inativa(s) para hidroformilação, semelhantes às mostradas na Fig. 3.3 [18]; *ii*) ao baixo teor de ródio encapsulado, diminuindo a probabilidade do substrato encontrar o complexo encapsulado; *iii*) à quebra da ligação Si-C do ligante (ligação fraca em ligantes do tipo etil-silano), desprendendo o complexo da matriz.

Como a fosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ foi colocada num excesso de 10 vezes em relação ao Rh, uma distribuição não homogênea pelo material poderia acarretar a formação de espécies polifosfínicas. Na Tab. 3.2 observa-se que a

seletividade para aldeídos lineares para o sistema 12a é a mesma que para o complexo análogo $[Rh(COD)(PPh_3)_2]BPh_4$ em fase homogênea (71%).

Tabela 3.2: Atividade catalítica na hidroformilação do 1-hexeno dos sistemas 12a e 13a ($[Rh]/[1\text{-hexeno}]=1/1000$, $T=80^\circ C$, $p=50\text{bar}$ ($CO/H_2=1/1$), solvente: THF, $t=24\text{h}$)

Sistema	Complexo	Ligante	%Rh	Corrida	Conv%	n%	i%	H%	l%	TON	t(h)
12a	$[Rh(COD)(PPh_3)_2]^+$	Si-PPh ₂	0,02	1	7,4	71	29	100	0	74	24
13a	$[Rh(COD)(acac)]$	Si-PPh ₂	0,09	1	91	50	50	94	6	910	24
13a				2	95	47	53	98	2	950	24
13a				3	94	50	50	95	5	940	24
-	$[Rh(COD)(PPh_3)_2]^+$	Homogêneo	-	-	84	71	29	55	45	840	7
-	$[Rh(COD)(PPh_3)_2]^+$	Homogêneo ^a	-	-	98	74	26	100	0	980	5

^aAdição de PPh_3 ($[Rh]/[P]=1/20$); conv = conversão em aldeídos, n=aldeídos lineares; i=aldeídos ramificados; H=produtos de hidroformilação; l=produtos de isomerização; t=tempo de reação; TON = mol de aldeídos por mol de ródio num dado tempo de reação; Si-PPh₂ = $Ph_2P(CH_2)_2Si(OMe)_3$

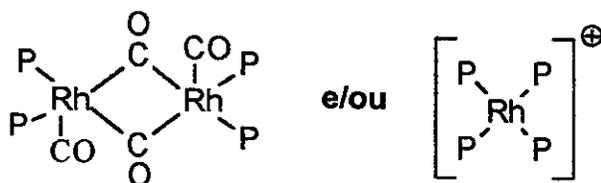
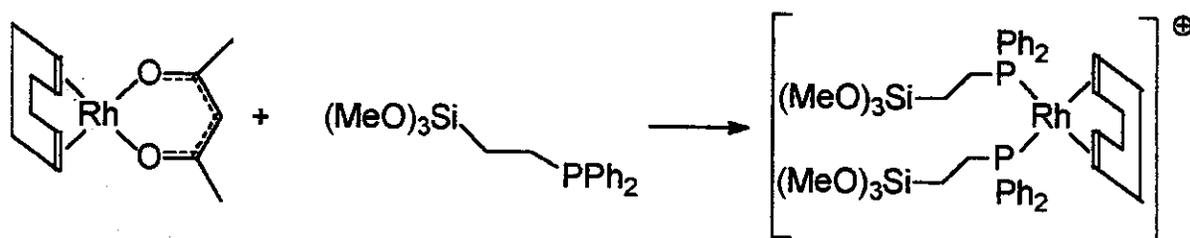


Figura 3.3: Espécies polifosfínicas.

No teste catalítico em fase homogênea não foi adicionado excesso de fosfina (PPh_3), sendo observado produtos de isomerização (seletividade para hidroformilação de 55%). O teste catalítico com a adição de excesso de fosfina mostrou que o sistema foi mais ativo (98% de conversão em produtos de hidroformilação em 5h de reação) e um pouco mais seletivo para aldeídos lineares (74%), não sendo observados produtos de isomerização. No caso do sistema 12a, a supressão da isomerização pode ser atribuída à presença de excesso de fosfina no interior dos poros.



Esquema 3.5: Preparação do complexo encapsulado no sistema 13a

O **sistema 13a** foi preparado em analogia ao **sistema 12a**, *in situ*, mas utilizando o complexo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$, sendo a fosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ adicionada na mesma relação $[\text{P}]/[\text{Rh}]=10/1$. O objetivo de se trocar o complexo metálico de $([\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4^-)$ por $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ foi verificar se a troca do complexo afetava de alguma forma o encapsulamento, mesmo que o complexo final fosse o mesmo $([\text{Rh}(\text{COD})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2]^+)$. A formação do gel ocorreu em 6 dias, e o teor de ródio foi de 0,09% em massa. Observou-se que o tempo de formação do gel do **sistema 13a** foi muito maior que do **12a** (3 dias), no entanto, com a quantidade de ródio encapsulada ocorreu o contrário. A preparação do complexo encapsulado no **sistema 13a** é mostrado no esquema 3.5. Apesar de que os **sistemas 13a** e **12a** devessem resultar no mesmo complexo, o gel do **sistema 12a** foi formado em 3 dias, enquanto que o do **13a**, em 6. Quando testado na hidroformilação do 1-hexeno, o **sistema 13a** mostrou uma alta atividade (Tab.3.2), mas uma baixa seletividade para aldeídos lineares. Quantificações de ródio nas soluções reacionais mostraram uma alta taxa de lixiviação (~20% de ródio a cada corrida). Desta forma, atribui-se a grande atividade à catálise homogênea. A lixiviação observada para o **sistema 13a** pode ser atribuída: *i*) à oxidação do ligante fosfina; *ii*) à quebra da ligação Si-C do ligante (ligação fraca em ligantes do tipo etil-silano), desprendendo o complexo da matriz. Os resultados contraditórios obtidos para os sistemas **12a** e **13a** evidenciam a importância da natureza do complexo metálico utilizado como precursor sobre a estabilidade e a atividade catalítica do sistema resultante.

A quantidade de ródio encapsulada nos sistema **12a** e **13a** foi extremamente baixa se comparado com os outros materiais preparados. Nestes dois casos o encapsulamento não foi satisfatório.

3.2.2 Caracterização dos materiais

O **sistema 12a** foi caracterizado por RMN de ^{31}P no estado sólido (Fig. 3.4). O espectro de RMN de ^{31}P em solução de THF com capilar de D_2O do complexo encapsulado apresenta um dubleto centralizado em 33,24ppm com um acoplamento $J_{\text{P-Rh}}=147,23$ Hz. O espectro de RMN de ^{31}P em CDCl_3 do complexo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BPh}_4^-$ apresenta um dubleto centralizado em 27,22ppm com um

acoplamento $J_{P-Rh}=144,96$ Hz. Observa-se na Fig. 3.4 a presença de apenas um sinal largo entre 30-60 ppm. Desta forma, o espectro da Fig. 3.4 sugere que o complexo $[Rh(COD)(Ph_2P(CH_2)_2Si(OMe)_3)_2]^+BPh_4^-$ foi encapsulado.

O espectro de RMN de ^{31}P em solução de THF com capilar de D_2O do sistema 10 apresentou um dubleto centralizado em 22,8ppm com acoplamento $J_{P-Rh}=180,3$ Hz, sendo sua estrutura mostrada na Fig. 3.2.

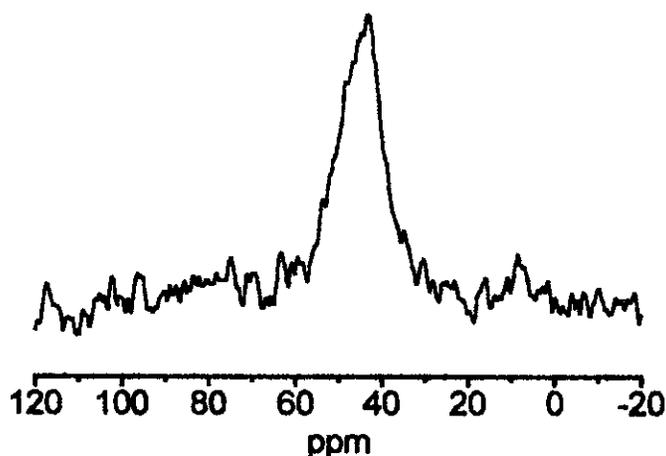


Figura 3.4: Espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido (rotação do rotor=6600rpm) do sistema 12a

Visando identificar a existência de relação entre a atividade catalítica e a estrutura da matriz, alguns sistemas foram caracterizados por adsorção/dessorção de N_2 a $-196^\circ C$. Isotermas de alguns materiais são mostradas na Fig. 3.5, suas curvas de distribuição de poros, na Fig. 3.6, e os dados estruturais da matriz na Tab. 3.3.

O sistema 9a é caracterizado por uma isoterma do tipo I, típica de materiais microporosos. No entanto, a distribuição de poros mostra que estes estão na faixa de micro (<2nm) e mesoporo (2-50nm). O teste catalítico deste material mostrou que em 24h de reação ele não possui atividade para hidroformilação de 1-hexeno. No teste catalítico adicionou-se PPh_3 , de modo a melhorar a seletividade do sistema. Assim, a natureza microporosa da matriz sugere que tenha ocorrido um bloqueio dos poros devido à presença da PPh_3 , tornando o complexo encapsulado inacessível ao substrato. A alteração da natureza da matriz observada para os

sistemas **9b** e **9c** (materiais híbridos) permitiu que eles fossem ativos em hidroformilação. O que os três sistemas têm em comum é que nenhum apresentou lixiviação de metal durante os testes catalíticos, evidenciando a importância do ligante estar preso à matriz. Não foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C para os sistemas **9b** e **9c**. No entanto, esses dois sistemas foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), sendo as micrografias mostradas na Fig. 3.5. As micrografias mostram tratar-se de materiais com estruturas densas, não sendo observada partículas metálicas de ródio no interior dos materiais.

Tabela 3.3: Dados estruturais de alguns materiais

Sistema	AS (m ² /g)	DP (nm)	VP (cm ³ /g)	Sistema poroso	Lixiviação
9a	340	3,55 ^a	0,18 ^a	Microporoso	Não
9b					Não
9c					Não
10a					Não
11b	250	1,11 ^a	0,12 ^a	Microporoso	Não
12a	400	0,64 ^a	0,18 ^a	Microporoso	Não
13a	600	6,65 ^b	0,69 ^b	Mesoporoso	Muito

AS = área superficial (BET), DP = diâmetro médio de poros, VP = volume médio de poros, **lix** = quantidade de ródio lixiviada para o meio reacional, ^aMétodo Horvath-Kawazoe, ^bMétodo BJH

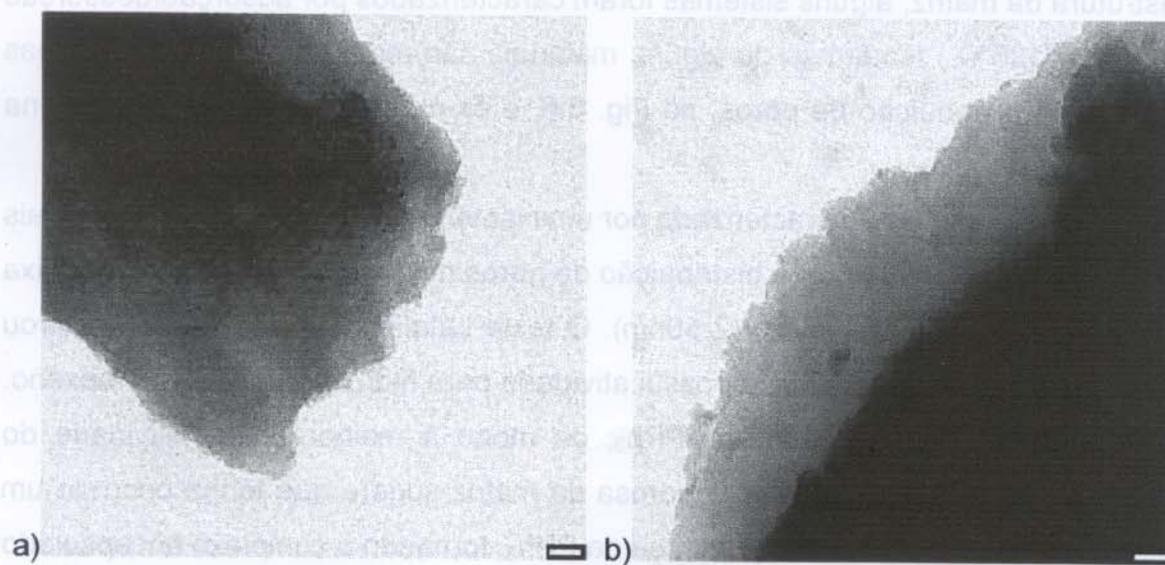


Figura 3.5: Micrografias de TEM dos sistemas **9b**(a) e **9c**(b)

O sistema **11b** também apresenta uma isoterma do tipo I (Fig. 3.6), entretanto com uma histerese muito maior do que a encontrada na isoterma do sistema **9a**. A distribuição de poros é bem heterogênea, mas neste caso, com predomínio de microporos. No capítulo 2 mostrou-se que materiais microporosos encapsulam melhor complexos metálicos do que os sistemas mesoporosos. Neste caso, além do material ser microporoso ele possui um ligante quelante com grupamento hidrolisável ($\text{Si}(\text{OMe})_3$), tudo isto contribuindo para que não houvesse lixiviação de ródio. O fato de não ser observada conversão alguma no teste catalítico de hidroformilação do limoneno mostrou que o complexo está no interior dos poros do material. O limoneno, por ser um substrato mais volumoso do que o 1-hexeno e o 1-deceno, não foi capaz de atingir o complexo encapsulado devido à estrutura microporosa do material.

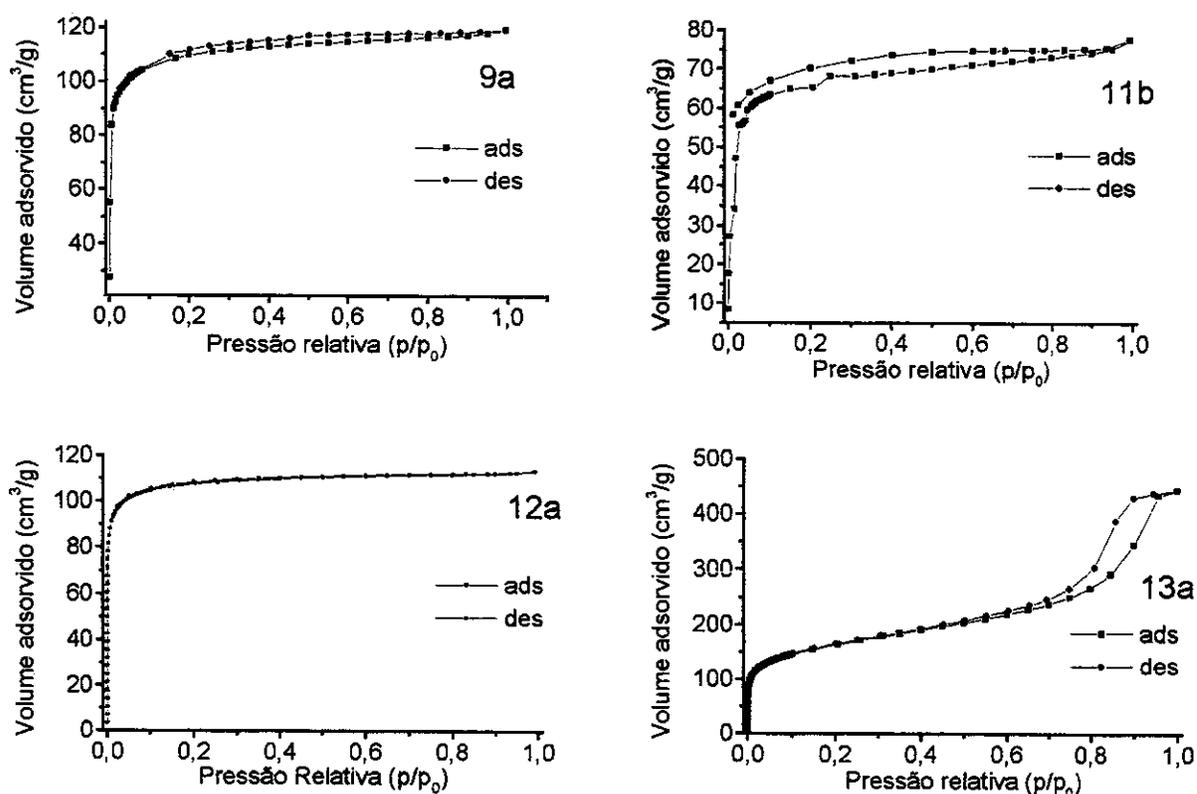


Figura 3.6: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C para os sistemas **9a**, **11b**, **12a** e **13a**

O sistema **12a** apresenta uma isoterma do tipo I (Fig. 3.6), no entanto a sua atividade catalítica é muito baixa. A curva de distribuição de poros

apresentada na Fig. 3.7 para este sistema mostra que os diâmetros de poros são muito pequenos, sugerindo que a pequena quantidade de complexo encapsulado (0,02% de Rh em massa) está presa no interior dos microporos, não ficando acessível ao substrato.

O sistema 13a apresenta uma isoterma do tipo IV, característica de material mesoporoso. A distribuição de poros mostra que não há mais do que 20% de microporos no material. Observamos que durante os testes catalíticos há uma grande lixiviação de ródio (~20% a cada corrida). Neste caso, pensou-se na possibilidade de ter ocorrido a oxidação da fosfina. No entanto, resultados de RMN de ^{31}P no estado sólido não foram conclusivos.

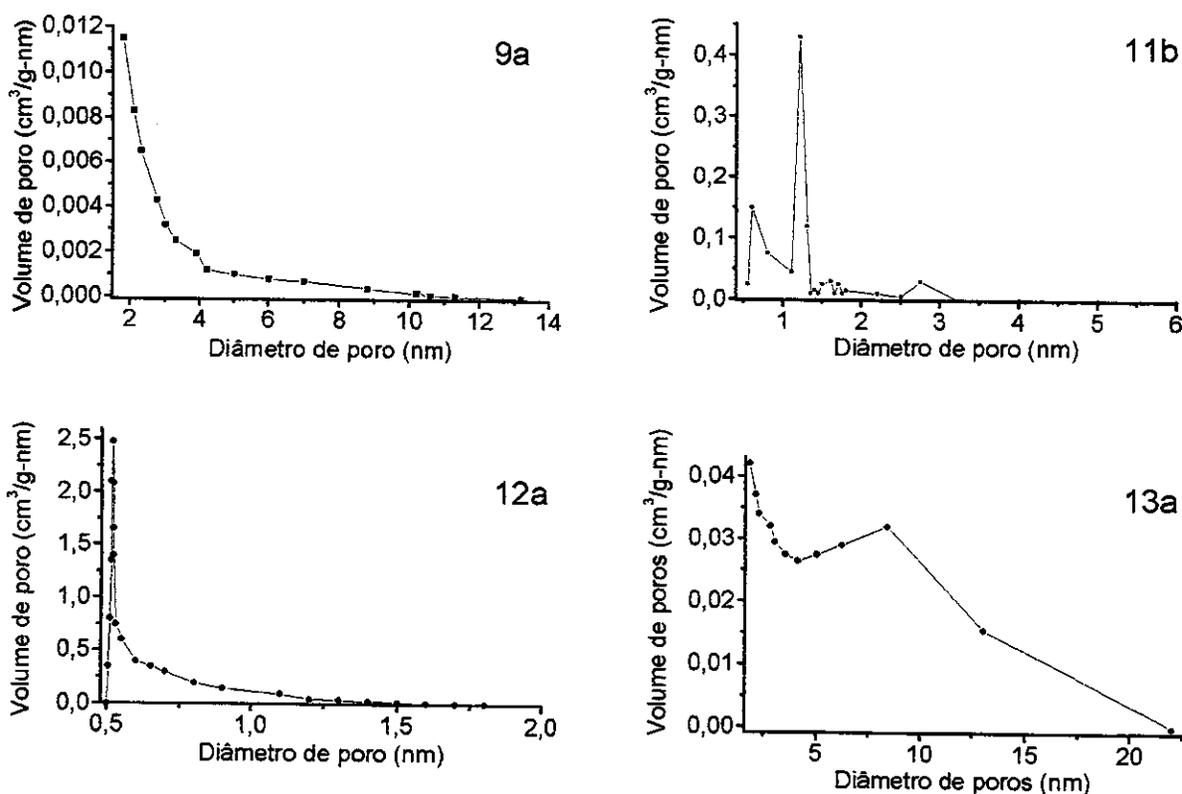


Figura 3.7: Curvas de distribuição de poros para os sistemas 9a, 11b, 12a e 13a

3.3 Conclusões

De todos os materiais testados o melhor foi o sistema 11b ($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ + $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$) devido à sua atividade e ausência de lixiviação. Apesar da atividade deste sistema diminuir no decorrer das reciclagens, ele pode

ser utilizado sem solvente e para olefinas maiores (1-deceno e 1-octadeceno), fornecendo números de “turnover” expressivos. A ausência de atividade na hidroformilação do limoneno sugere que de fato o complexo está no interior dos poros do material. Os sistemas **9a**, **9b** e **9c** mostraram que o mesmo complexo pode conduzir a diferentes comportamentos quando se alteram as características da matriz.

Nos sistemas **11b**, **12a** e **13a** foram encapsulados complexos catiônicos na tentativa de se obter matrizes mesoporosas utilizando complexos com ligantes presos à matriz. No entanto, apenas **13a** apresentou este tipo de matriz, sendo os outros sistemas caracterizados como microporosos, e o único que apresentou lixiviação. Neste caso pode ter havido oxidação da fosfina e, pela matriz ser mesoporosa, tudo contribuiu para o alto índice de lixiviação.

Nos sistemas **12a** e **13a** foi encapsulado o mesmo complexo metálico ($[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2]^+$), no entanto, observaram-se tempos de formação do gel e quantidades de complexo encapsulado bem diferentes. A matriz do sistema **12a** é microporosa e do **13a** mesoporosa. Os resultados contraditórios obtidos para os sistemas **12a** e **13a** evidenciam a importância da natureza do complexo metálico utilizado como precursor sobre a estabilidade e a atividade catalítica do sistema resultante.

3.4 Bibliografia

- ¹ Z.-lin Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3543;
- ² A. J. Sandee, L. A. van der Veen, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3231;
- ³ a) A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8468; b) P. W. N. M. van Leeuwen, A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *182-183*, 107;
- ⁴ L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11616;
- ⁵ E. Lindner, F. Auer, A. Baumann, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *157*, 97;
- ⁶ E. Lindner, T. Salesch, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *628*, 151;
- ⁷ E. Lindner, T. Salesch, S. Brugger, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *641*, 165;

- ⁸ Z.-Lin Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3543;
- ⁹ M. Diéguez, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, A. Ruiz, P. W. N. M. van Leeuwen, G. Schoemaker, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2107;
- ¹⁰ A. Castellanos-Páez, S. Castillón, C. Claver, P. W. N. M. van Leeuwen, W. G. J. de Lange, *Organometallics*, **1998**, *17*, 2543;
- ¹¹ J. Balué, J. C. Bayón, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *137*, 193;
- ¹² F. Monteil, R. Quéau, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *480*, 177;
- ¹³ H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3063;
- ¹⁴ R. J. Angelici, H. Gao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *145*, 83;
- ¹⁵ L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bergman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11616;
- ¹⁶ M. Čapka, M. Czakoová, E. Hillerová, E. Paetzold, G. Oehme, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**, *104*, L123;
- ¹⁷ F. Gelman, D. Avnir, H. Schumann, J. Blum, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *146*, 123;
- ¹⁸ O. Pàmies, G. Net, M. Widhalm, A. Ruiz, C. Claver, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *587*, 136.

Capítulo 4

*Encapsulamento de Complexo
Contendo Ligante Quiral*

Capítulo 4

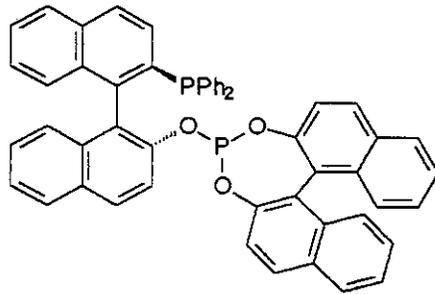
4. Encapsulamento de complexos quirais

4.1 Introdução

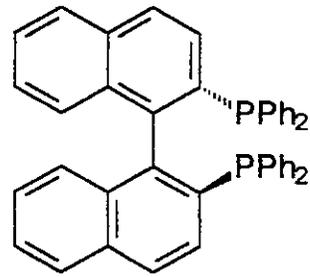
A hidroformilação assimétrica usando complexos de metais de transição contendo ligantes quirais é uma estratégia de síntese de compostos orgânicos não-racêmicos funcionalizados para viabilizar rotas sintéticas de antiinflamatórios a partir de arenos vinílicos [1]. Por exemplo, ácidos 2-arilpropiónicos, que são obtidos a partir da oxidação dos aldeídos correspondentes, dão origem a intermediários-chave para a produção de antiinflamatórios não-esteroidais, como naproxen ou ibuprofen [2].

O desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes que podem gerar altas regioseletividades (razão entre aldeídos ramificados e lineares) e enantioseletividades tem atraído muitos pesquisadores nos últimos anos [3]. Apesar de que cerca de 4,5 milhões de toneladas/ano de butanal são produzidas no mundo através da hidroformilação do propeno (estimado em 1993), nenhum processo industrial envolvendo hidroformilação assimétrica de olefinas foi colocado em operação [4].

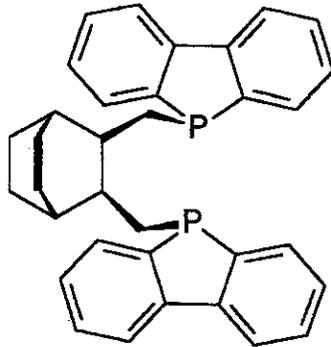
Os objetivos industriais são focados na preparação de aldeídos lineares (n) a partir de alcenos terminais. Por outro lado, a hidroformilação assimétrica, que requer a formação de aldeídos ramificados (i) a partir de 1-alcenos, foi estudada pela primeira vez em 1970 por alguns grupos de pesquisa, usando complexos de Rh(I) com fosfinas quirais como catalisadores [5, 6, 7]. Desde então, diversos ligantes quirais estão sendo estudados para hidroformilação assimétrica e usados em combinação com íons de metais de transição como Pt(II) e Rh(I).



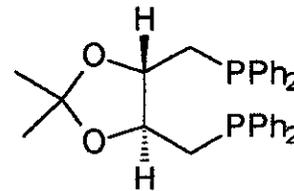
BINAPHOS



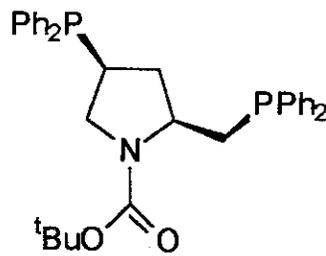
BINAP



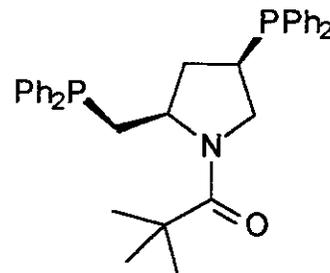
Bco-Dbp



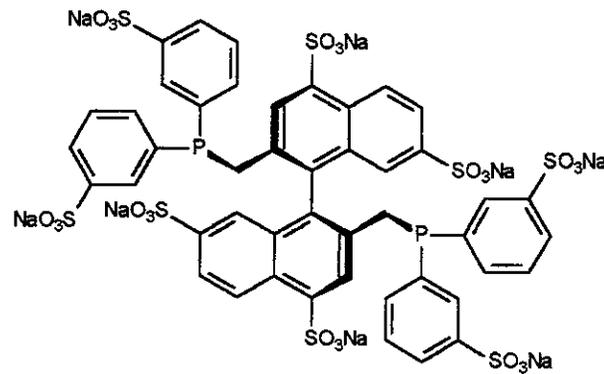
DIOP



BDPP



BPPM



NAPHOS sulfonado

Esquema 4.1: Alguns ligantes quirais utilizados em hidroformilação assimétrica de olefinas

Embora a “primeira geração” de catalisadores tenha sido de complexos de Rh(I) contendo ligantes quirais, Pt(II) foi considerado o melhor metal para hidroformilação assimétrica até meados de 1990. Usando complexos do tipo [PtCl₂-bifosfina quiral] como catalisador, altas atividades e seletividades (*i/n*) são obtidas através da adição de um ácido de Lewis como SnCl₂, dando origem a uma nova espécie, [PtCl(SnCl₃)(bifosfina quiral)] [8]. Catalisadores chamados de “segunda geração” foram relatados por Stille *et al.* [9] e Consiglio *et al.* [10] em 1991, quando a hidroformilação assimétrica do estireno atingiu o ápice, com excessos enantioméricos (ee) superiores a 96%. Eles utilizaram complexos de PtCl₂ com bifosfinas quirais, BPPM ((-)-(2*S*,4*S*)-2-difenilfosfinometil-4-difenilfosfina-1-*t*-butoxicarbonilpirrolidina) e Bco-Dbp ((*R,R*)-[biciclo[2.2.2]octano-3,4-diil-*bis*(metileno)]*bis*(5*H*-benzo[*b*]fosfindola) (esquema 4.1), em combinação com SnCl₂. Por outro lado, esses sistemas eram pouco seletivos para a produção de aldeídos ramificados, além de terem suas atividades diminuídas devido à reação competitiva de hidrogenação.

Os catalisadores chamados de “terceira geração” ([Rh(I)-bifosfito quiral] e [Rh(I)-fosfina-fosfitos]) foram desenvolvidos entre 1992 e 1993. No entanto, já em 1980 foi descrito que complexos do tipo [Rh(I)-fosfitos] mostram altas atividades na hidroformilação de 1-alcenos e altas seletividades para aldeídos ramificados [11, 12, 13, 14]. Esta “revolução do fosfito” em síntese de aldeídos aquirais levou a um grande avanço na área de hidroformilação assimétrica. O ligante quiral fosfina-fosfito (*R,S*)-BINAPHOS ((2-difenilfosfina)-1,1'-binaftaleno-2'-il)(1,1'-binaftaleno-2,2'-diil)fosfito) (esquema 4.1), um ligante assimétrico bidentado, promoveu o mais alto nível de ee's, além de uma alta regiosseletividade (produção de aldeídos ramificados) e atividade para uma grande variedade de olefinas [15, 16, 17, 18].

Assim como nos sistemas aquirais, estuda-se a heterogeneização de sistema quirais. Em 1976, Bayer e Schuring publicaram o primeiro exemplo de um ligante quiral preso a um suporte polimérico solúvel [19]. Eles prepararam um poliestireno com ligante DIOP ((+)-2,3-O-isopropilideno-2,3-diidroxi-1,4-*bis*(difenilfosfina)butano) (esquema 4.1) suportado, o qual foi utilizado na hidroformilação assimétrica do estireno. Obtiveram 95% de regiosseletividade para

aldeídos ramificados, mas apenas 2% de excesso enantiomérico. Em 1987, Stille *et al.* estudaram complexos de Pt(II) com o ligante quiral (2*S*,4*S*)-*N*-(*t*-butoxicarbonil)-4-(difenilfosfino)-2-[(difenilfosfino)metil]pirrolidina [(-)-BPPM] (esquema 4.1) na presença de SnCl₂ suportados em poliestireno para fazer hidroformilação assimétrica de estireno, norborneno e acetato de vinila, entre outras olefinas [20]. Uma perda significativa de atividade catalítica foi observada devido ao sistema estar suportado, mas a enantiosseletividade do sistema em fase homogênea foi mantida. O catalisador foi reutilizado com pequena perda de atividade e seletividade. Complexos de ródio com (*R,S*)-BINAPHOS em matriz de divinilbenzeno/estireno = 55/45 levaram a sistemas catalíticos de hidroformilação assimétrica com o mesmo nível de régio- e enantiosseletividade que os análogos homogêneos [21]. Sistemas bifásicos também estão sendo estudados para hidroformilação assimétrica de olefinas. Neste caso utilizaram-se complexos de Rh(I) com o ligante NAPHOS sulfonado (2,2'-*bis*(difenilfosfinametil)-1,1'-binaftiloctassulfonada) (esquema 4.1). No entanto o rendimento ótico do sistema bifásico foi muito menor que no monofásico [22]. Outro método de heterogeneização utilizado foi o encapsulamento de [Rh(I)-BINAP] por atração eletrostática entre um polieletrólito (material polimérico) e um complexo carregado com carga oposta. Estes sistemas foram testados na hidroformilação assimétrica do acetato de vinila sendo obtido um excesso enantiomérico de 39%. Entretanto, para o estireno praticamente não foi observado excesso enantiomérico (ee=1-2%). O complexo foi reciclado e não foi observada lixiviação de ródio [23].

Ao invés de sintetizar novos e complexos ligantes quirais, estudou-se a utilização de um ligante quiral disponível comercialmente e utilizado em outros tipos de reações. Neste quarto capítulo, estudou-se o encapsulamento do complexo [RhCl(CO)₂]₂, melhor complexo utilizado no capítulo 2, com a fosfina BINAP (2,2'-*bis*(difenilfosfino)-1,1'-binaftil) racêmica e enantiomericamente pura (*S*)-BINAP. Na literatura não há estudo de encapsulamento pelo método sol-gel de complexos quirais utilizados em hidroformilação de olefinas.

4.2 Resultados e Discussão

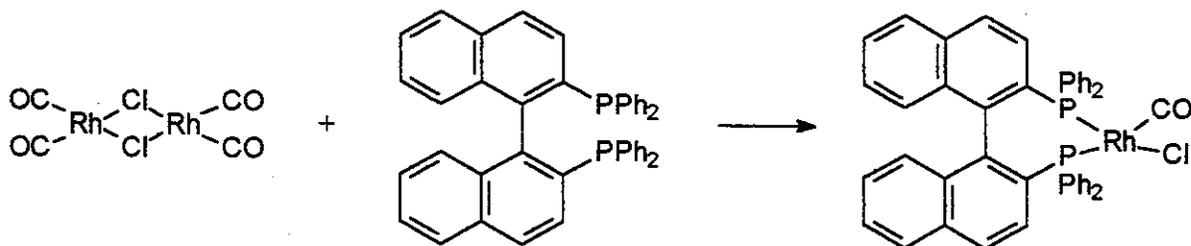
O complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ foi encapsulado com o ligante BINAP racêmico e com (S)-BINAP em matrizes inorgânicas de sílica, sistemas designados “a”, e híbridas utilizando TMOS e 1,2-bis(trietoxissilil)etano, sistemas designados “c”. Todos os sistemas foram testados na hidroformilação do estireno, usando 30mL de THF como solvente, 0,2g de ciclooctano como padrão interno, temperatura de 80°C e pressão de 50 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$).

4.2.1 Testes catalíticos

4.2.1.1 Sistemas 14a e 14c

Os sistemas **14a** e **14c** foram preparados conforme o esquema 4.2. Na preparação utilizou-se BINAP racêmica a fim de estudar a viabilidade de encapsulamento de complexos quirais de ródio em matrizes inorgânicas e híbridas de sílica.

Os testes catalíticos de hidroformilação do estireno para o **sistema 14a** mostram que sua atividade e seletividade mantiveram-se praticamente constantes no decorrer de pelo menos 3 corridas (Tab. 4.1). Além disso, sua seletividade para aldeídos ramificados (i/n) foi melhor do que a do complexo em solução. A análise de ródio das soluções por ICP/EAS mostrou que a quantidade do metal estava abaixo do limite de detecção do aparelho (<1ppm) para todas as reações dos sistemas **14a** e **14c**. A quantificação de ródio mostrou que o **sistema 14a** (inorgânico) apresenta uma maior quantidade de ródio em massa (0,16%) do que o **sistema 14b** (híbrido), 0,12%. Fenômeno semelhante já havia sido observado para materiais semelhantes estudados no capítulo 2.



Esquema 4.2: Preparação do complexo encapsulado nos sistema **14a** e **14c**

Tabela 4.1: Atividade catalítica dos sistemas **14a** e **14c** ($[Rh]/[estireno]=1/1000$, $T=80^{\circ}C$, $p=50bar$ ($CO/H_2=1/1$), $t=24h$).

Sistema	%Rh	Corrida	Conversão %	i%	n%	TON	t(h)
14a	0,16	1	32	72	28	320	24
14a	0,16	2	32	73	27	320	24
14a	0,16	3	27	73	27	270	24
14c	0,12	1	73	70	30	730	24
14c	0,12	2	69	70	30	690	24
14c	0,12	3	57	72	28	570	24
$[RhCl(CO)_2]_2 +$ (S)BINAP		Homogêneo	78	71	29	780	2,5

Embora o sistema **14c** tenha apresentado uma atividade maior do que a do sistema **14a**, a atividade diminuiu no decorrer das reciclagens. Ao contrário do sistema **14a**, o sistema **14c** foi menos seletivo do que o complexo em fase homogênea. Ambos os sistemas foram também testados na hidroformilação do limoneno, mas não houve conversão alguma em 24h de reação. Em fase homogênea, o sistema $[RhCl(CO)_2]_2/BINAP$ racêmica converteu 21% de limoneno em 4h, sendo produzidos principalmente os compostos mostrados na Fig. 4.1. O aldeído do limoneno (**B**) foi produzido em maior quantidade do que (**A**), no entanto não foi possível fazer suas quantificações devido à falta de padrões. A identificação dos produtos foi feita por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

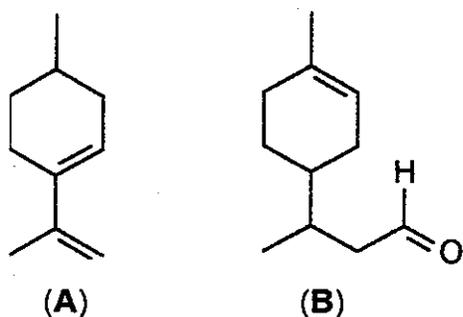
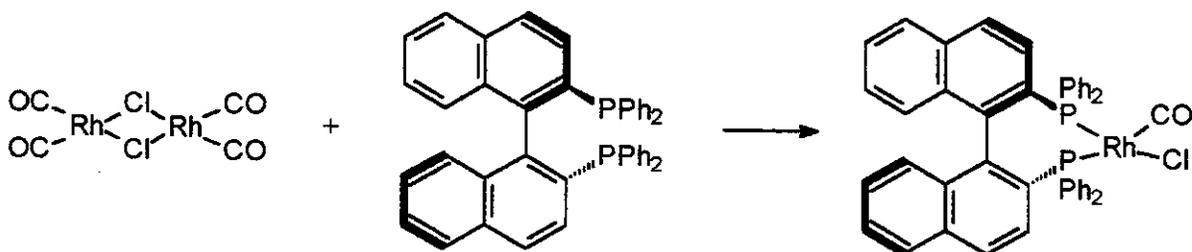


Figura 4.1: Compostos formados na hidroformilação do limoneno: **A**) terpinoleno e **B**) aldeído do limoneno [24]

4.2.1.2 Sistemas 15a e 15c

O fato dos catalisadores contendo BINAP racêmica terem apresentado boas conversões e seletividades para aldeídos ramificados, motivou a preparação de sistemas contendo a fosfina enantiomericamente pura (S)-BINAP. Os sistemas **15a** e **15c** foram preparados conforme o esquema 4.3 e foram testados na hidroformilação do estireno, sendo os dados apresentados na Tab. 4.2. A análise de ródio das soluções por ICP/EAS mostrou que a quantidade do metal estava abaixo do limite de detecção do aparelho (<1ppm) para todas as reações dos sistemas **15a** e **15c**.



Esquema 4.3: Preparação dos complexos encapsulados nos sistemas **15a** e **15c**

Diferentemente do caso anterior, os sistemas inorgânico e híbrido apresentaram a mesma quantidade de ródio em massa, 0,16%.

Tabela 4.2: Atividade catalítica dos sistemas **15a** e **15c** ([Rh]/[estireno]=1/1000, T=80°C, p=50bar (CO/H₂=1/1), t=24h).

Sistema	%Rh	Corrida	Conv %	i%	n%	(R)%	(S)%	ee	TON	t(h)
15a	0,16	1	49	71	29	56	44	12	490	24
15a	0,16	2	52	71	29	54	46	8	520	24
15a	0,16	3	35	70	30	53	47	6	350	24
15c	0,16	1	59	70	30	55	45	10	590	24
15c	0,16	2	40	70	30	53	47	6	400	24
15c	0,16	3	33	70	30	52	48	4	330	24
[Rh(Cl(CO) ₂) ₂ + (S)BINAP		Homogêneo	78	71	29	52	48	4	780	2,5

Conv= conversão em produtos de hidroformilação; i=aldeído ramificado; n=aldeído linear; (R) = (R)-2-fenilpropanal ; (S) = (S)-2-fenilpropanal; ee=excesso enantiomérico

O sistema **15a** mostrou-se mais ativo na hidroformilação do estireno do que o seu correspondente racêmico **14a**, sendo a seletividade para aldeídos

ramificados semelhantes. No caso dos sistemas híbridos observa-se que o **sistema 15c** foi menos ativo do que o **14c**, mas a seletividade para aldeídos ramificados foi a mesma (70%). A seletividade para aldeídos ramificados foi semelhante tanto para os complexos encapsulados quanto em fase homogênea. Observa-se na tabelas 4.1 e 4.2 que ambos os sistemas híbridos foram perdendo atividade no decorrer das reciclagens.

Quando se trata de catálise assimétrica um dado importante é o excesso enantiomérico (ee), que corresponde ao grau de enantiosseletividade do sistema. Assim, o ee, ou rendimento ótico, é determinado como [23]:

$$ee(\%) = 100 \times \frac{[\text{enantiômero majoritário}] - [\text{enantiômero minoritário}]}{[\text{enantiômero majoritário}] + [\text{enantiômero minoritário}]}$$

Com relação à enantiosseletividade dos catalisadores, observa-se que os excessos enantioméricos (ee) diminuem no decorrer das reciclagens. Quando a hidroformilação assimétrica é feita em fase homogênea, adiciona-se excesso de fosfina quiral pois sua dissociação leva a espécies de ródio não-modificadas, que são ativas em hidroformilação para produzir aldeídos racêmicos. No caso de bifosfinas como a BINAP, usualmente é adicionado um excesso de fosfina com relação ao ródio ($[\text{Rh}]/[\text{P}]=1/3$) [3]. No caso dos complexos encapsulados pode-se até adicionar fosfina na reação catalítica, mas para que tenha efeito faz-se necessário que esta fosfina extra atinja o centro metálico encapsulado. No caso da BINAP, o seu volume impediria o seu acesso ao sistema poroso. O maior ee obtido foi de 12% para a primeira reação do **sistema 15a**; para o **sistema 15c**, o máximo ee foi de 10%. Porém, comparando os ee's dos sistemas encapsulados com o do complexo ($[\text{Rh}(\text{Cl}(\text{CO})_2)_2 + (\text{S})\text{BINAP}$) em fase homogênea, observa-se que o encapsulamento do complexo leva a uma melhora na enantiosseletividade. Na literatura um sistema em fase homogênea ($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})] + (\text{R})\text{-BINAP}$ (ligante/ródio=3/1), em THF como solvente, 100°C, 50bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$), 2h) apresenta um excesso enantiomérico de 17,8%, mas com uma conversão muito baixa, 7,5% [25]. No caso, o baixo excesso enantiomérico por nós obtido pode ser devido à alta conversão (78%).

Os sistemas **15a** e **15c** foram testados na hidroformilação do limoneno, mas em 24h não foi observado qualquer tipo de reação.

4.2.2 Caracterização dos materiais

O complexo encapsulado em todos os sistemas deste capítulo foi caracterizado por RMN de ^{31}P em CDCl_3 . O espectro mostrou dois duplos dubletos: um centralizado em δ 45,74ppm ($^1J_{\text{P-Rh}} = 161,7\text{Hz}$ e $^2J_{\text{P-P}} = 42,7\text{Hz}$) referente ao fósforo *trans* ao Cl, e outro centralizado em δ 24,65ppm ($^1J_{\text{P-Rh}} = 128,2\text{Hz}$ e $^2J_{\text{P-P}} = 42,7\text{Hz}$), referente ao fósforo *trans* ao CO. Esses dados mostram que houve a quebra da ponte de Cl do complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, formando espécies monoméricas, como mostrado nos esquemas 4.2 e 4.3.

O sistema **14a** foi caracterizado por adsorção/dessorção de N_2 a -196°C , sendo que a isoterma e a curva de distribuição de poros são mostradas na Fig. 4.2. A isoterma obtida é do tipo I, característica de um material microporoso. Observa-se uma pequena histerese na isoterma, o que pode indicar uma heterogeneidade no tamanho dos poros. O volume máximo de N_2 adsorvido é muito pequeno, indicando que a área superficial do material também é pequena. A curva de distribuição de poros mostra que praticamente todos os poros do material são inferiores a 2nm. A área superficial obtida pelo método BET para esse material é de $154 \text{ m}^2/\text{g}$, o diâmetro médio de microporos (método Horvath-Kawazoe ou HK) é de 1,39 nm e o volume médio de microporos (método Horvath-Kawazoe) é de $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Como mostrado no capítulo 2, a condição para complexos neutros de ródio, sem ligantes presos à matriz, não apresentarem lixiviação é que a matriz seja microporosa (poros < 2nm). Desta forma, o fato do sistema **14a** não apresentar lixiviação pode ser atribuído à matriz microporosa do material.

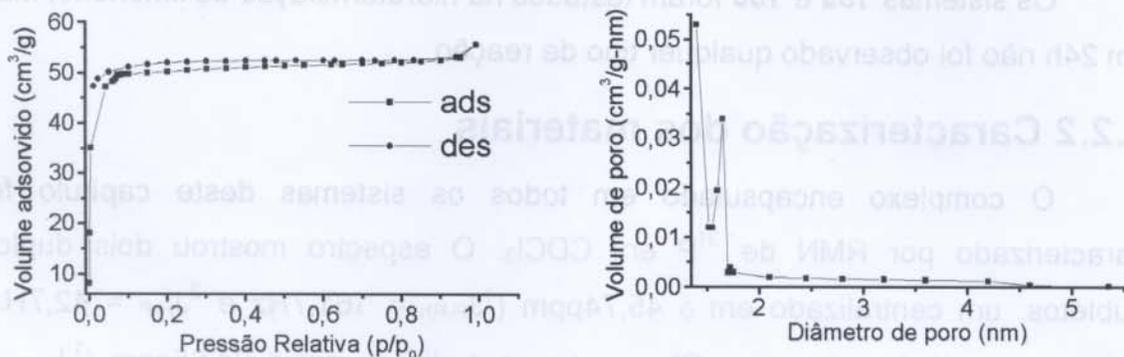


Figura 4.2: Isotherma de adsorção de N_2 a $-196^\circ C$ e curva de distribuição de poros do **sistema 14a**

Não foi possível obter isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ para o **sistema 14c**. No entanto, este material foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), sendo a micrografia mostrada na Fig. 4.3. A micrografia mostra que se trata de um material com uma estrutura densa, não sendo observada partículas metálicas de ródio no interior do material.

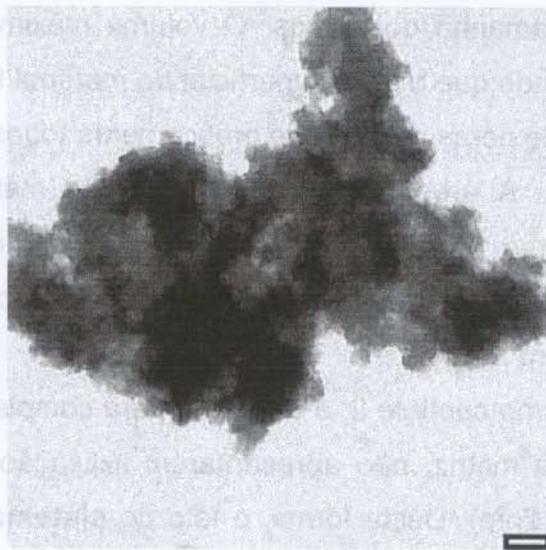


Figura 4.3: Micrografia de TEM do **sistema 14c** (barra=10nm)

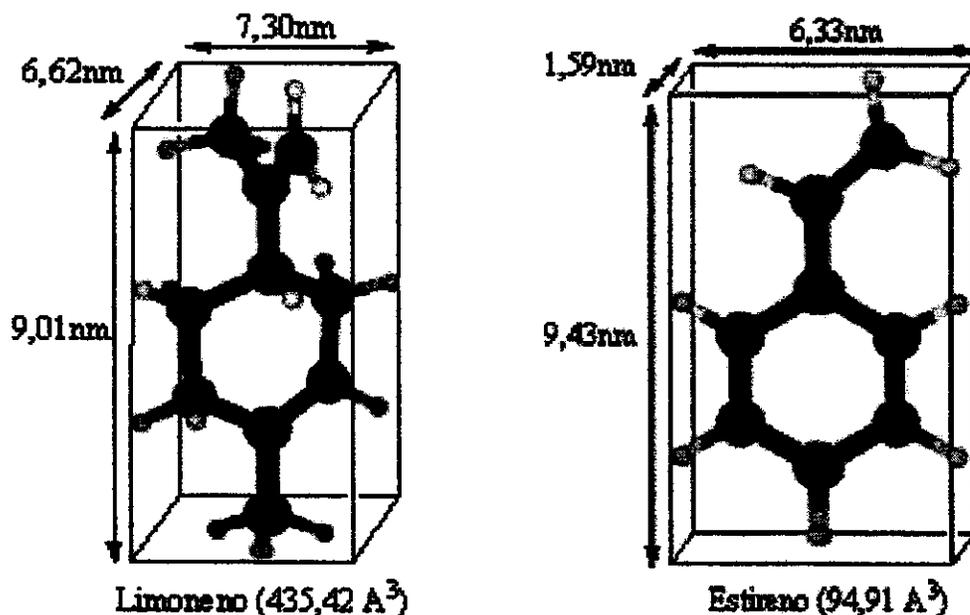


Figura 4.4: Estruturas tridimensionais de (a)limoneno e (b)estireno

O fato de todos os sistemas serem ativos na hidroformilação do estireno mas não para o limoneno causou, no início, uma certa estranheza. Inicialmente, pensou-se na dificuldade de hidroformilar o limoneno. Isto foi percebido quando comparamos os dados de atividade de hidroformilação em fase homogênea para o estireno e limoneno utilizando o mesmo complexo, 78% (2,5h) e 21% (4h), respectivamente. Em seguida, pensou-se na diferença de volume estéreo entre os dois compostos. Cálculos computacionais mostraram um volume para o estireno de 94,91 Å³ e de 435,42 Å³ para o limoneno, ou seja, este é 4,6 vezes mais volumoso do que aquele. A Fig. 4.4. mostra as estruturas tridimensionais dos compostos estudados, podendo-se observar que a ligação olefínica terminal do limoneno possui um impedimento estéreo maior do a que do estireno, que está no mesmo plano do anel aromático. O sistema 14a foi caracterizado como um material microporoso com diâmetro médio de poro de 1,39 nm. Desta forma, é muito difícil que o limoneno atinja o complexo metálico encapsulado num sistema microporoso deste tipo. Isto sugere que o complexo está no interior do sistema poroso.

4.3 Conclusões

Os resultados desse capítulo mostraram a possibilidade de fazer hidroformilação assimétrica utilizando o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2/\text{BINAP}$ encapsulado em matrizes inorgânicas e híbridas de sílica.

O **sistema 15a** mostrou-se mais ativo na hidroformilação do estireno do que o seu correspondente racêmico **14a** e com semelhante seletividade para aldeídos ramificados (70%). No caso dos sistemas híbridos observa-se que o **sistema 15c** foi menos ativo do que **14c**, mas a seletividade para aldeídos ramificados foi a mesma (70%). A seletividade para aldeídos ramificados foi semelhante tanto para os complexos encapsulados quanto em fase homogênea. No entanto, observa-se que ambos os sistemas híbridos foram perdendo atividade no decorrer das reciclagens.

Os ee's (excessos enantioméricos) diminuíram no decorrer das reciclagens, o que pode ser atribuído à deterioração do ligante fosfina quiral (S)-BINAP.

O maior ee obtido foi de 12% para a primeira reação do **sistema 15a**; para o **sistema 15c** o máximo ee foi de 10%. Porém, comparando os ee's dos sistemas encapsulados com o do complexo $([\text{Rh}(\text{Cl}(\text{CO})_2]_2 / (\text{S})\text{-BINAP})$ em fase homogênea, observa-se que o encapsulamento do complexo leva a uma melhora na enantiosseletividade.

A quantificação de ródio de todas as soluções por ICP/EAS mostrou que a quantidade do metal estava abaixo do limite de detecção do aparelho (<1ppm).

O **sistema 14a** foi caracterizado como um material microporoso e o **sistema 14c**, como um material com uma estrutura densa, sendo que ambos não apresentaram lixiviação de ródio durante os testes catalíticos. Isto já tinha sido observado para os materiais do capítulo 2.

Nenhum sistema foi ativo na hidroformilação do limoneno, mas todos o foram na do estireno. O fato do volume estéreo do limoneno ser 4,6 vezes o do estireno e pelo complexo estar encapsulado em um sistema poroso, podem ser os responsáveis pela ausência de atividade. Esta constatação comprova que o complexo está no interior do sistema poroso.

4.4 Bibliografia

- ¹ F. Agbossou, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2485;
- ² K. Nozaki, N. Sakai, T. Nanno, T. Higashijima, S. Mano, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4413;
- ³ E.N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, "Comprehensive Asymmetric Catalysis", V. 1, Heidelberg, **2000**, 381-416;
- ⁴ B. Cornils, W. A. Herrmann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, New York, V.1, **1996**, p. 29-92;
- ⁵ C. Botteghi, G. Consiglio, P. Pino, *Chimia*, **1972**, *26*, 141;
- ⁶ M. Tanaka, Y. Watanabe, T.A. Mitsudo, K. Yamamoto, Y. Takegami, *Chem. Lett.*, **1972**, 483;
- ⁷ I. Ogata, Y. Ikeda, *Chem. Lett.*, **1972**, 487;
- ⁸ W. R. Rocha, W. B. de Almeida, *Organometallics*, **1998**, *17*, 1961;
- ⁹ J. K. Stille, H. Su, P. Bechot, G. Parinello, L.S. Hegedus, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1183;
- ¹⁰ G. Consiglio, S.C.A. Nefkens, A. Boer, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2046;
- ¹¹ A. Polo, J. Real, C. Claver, S. Castillon, J.C. Bayón, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 600;
- ¹² A. van Rooy, E.N. Orij, P.C.J. Kamer, F. van der Aadweg, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 1096;
- ¹³ M. Kranenburg, Y.E.M. van der Burgt, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3081;
- ¹⁴ T.J. Kwok, D.J. Wink, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1954;
- ¹⁵ S. Naieli, J.-F. Carpentier, F. Agbossou, A. Mortreux, G. Nowogocki, J. P. Wignacourt, *Organometallics*, **1995**, *14*, 401;
- ¹⁶ a) S. Gladiali, J.C. Bayón, C. Claver, **1995**, *Tetrahedron Asymmetry*, *6*:1453; S. Gladiali, b) A. Doe, D. Fabbi, *Tetrahedron Asymmetry*, **1994**, *5*, 1143;
- ¹⁷ A. Kless, J. Holz, D. Heller, R. Kadyrov, R. Selke, C. Fischer, A. Börner, *Tetrahedron Asymmetry*, **1996**, *7*, 33;
- ¹⁸ G. Chelucci, M. A. Cabras, C. Botteghi, C. Basoli, M. Marchetti, *Tetrahedron Asymmetry*, **1996**, *7*, 33;
- ¹⁹ V. Schurig, E. Bayer, *Chemtech*, **1976**, *6*(3), 212;
- ²⁰ G. Parrinello, J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7122;
- ²¹ K. Nozaki, Y. Ito, F. Shibahara, E. Shirakawa, T. Ohta, H. Takaya, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4051;

- ²² R.W. Eckl, T. Priermeier, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 243;
- ²³ A. Köckritz, S. Bischoff, V. Morawsky, U. Prüße, K.-D. Vorlop, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 180, 231;
- ²⁴ I. Ciprés, P. Kalck, Dae-Chul Park, F. Serein-Spirau, *J. Mol. Catal.*, **1991**, 66, 399;
- ²⁵ A. Köckritz, S. Bischoff, M. Kant, R. Siefken, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 174, 119.

Capítulo 5

Conclusões Gerais

Capítulo 5

5.1 Conclusões Gerais

Complexos de ródio derivados de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ou $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ e dppe ou dppf podem ser preparados *in situ* e serem encapsulados em sistemas porosos de matrizes inorgânicas ou híbridas pelo método de sol-gel. Apenas os sistemas microporosos podem ser reciclados sem perda de ródio.

Testes catalíticos de complexos encapsulados em sistemas microporosos mostraram que não é necessário o uso de solvente na hidroformilação de olefinas. Do ponto de vista industrial isto é um ponto positivo, pois não há necessidade de separar o solvente dos produtos no final do processo; e, do lado ambiental, a ausência de solventes diminui a quantidade de efluentes.

A fosfina DPEphos não se mostrou um bom ligante para os complexos encapsulados. Todos os sistemas em que ela foi empregada apresentaram lixiviação de ródio durante os testes catalíticos.

O complexo encapsulado pode estar envolvido nas reações de hidrólise e condensação no processo de formação do gel. Isto pode ser verificado quando se mantêm todas as condições e se varia apenas o complexo metálico, observando-se uma grande diferença no tempo de formação do gel, assim como na estrutura porosa do material final.

O estudo comparativo entre materiais preparados por matriz híbrida e inorgânica mostrou que, em todos os casos, a quantidade de Rh encapsulada em matriz inorgânica é maior do que em matriz híbrida. Entretanto, a capacidade de encapsular complexos metálicos parece não ter nenhuma relação com a atividade catalítica do material.

Em materiais mesoporosos a acessibilidade do substrato ao centro metálico é maior do que em microporosos. No capítulo 2, os estudos mostraram que o encapsulamento de complexos catiônicos juntamente com ligantes quelantes leva a matrizes mesoporosas. Já no capítulo 3, os estudos mostraram que o

encapsulamento de complexos catiônicos nem sempre leva a matrizes mesoporosas.

Os resultados desse capítulo 4 mostraram a possibilidade de fazer hidroformilação assimétrica utilizando o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2/\text{BINAP}$ encapsulado em matrizes inorgânicas e híbridas de sílica.

Os ee's (excessos enantioméricos) diminuíram no decorrer das reciclagens, o que pode ser atribuído à perda do ligante fosfina quirais (S)-BINAP. O maior ee obtido foi de 12%.

Alguns sistemas foram testados na hidroformilação do limoneno, mas nenhum mostrou-se ativo em 24h de reação. O fato do volume estereo do limoneno muito maior que o do estireno e 1-hexeno e pelo complexo estar encapsulado em um sistema poroso, podem ser os responsáveis pela ausência de atividade. Esta constatação comprova que o complexo está no interior do sistema poroso.

5.2 Perspectivas Futuras

No sistema **11b** do capítulo 3, observamos que a utilização de ligante quelante contendo grupamentos hidrolisáveis ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$) levou a um catalisador ativo e que não apresentou lixiviação. Diante disto, pretende-se sintetizar outros ligantes fosfinas bidentados, juntamente com o complexo $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$, na tentativa de se obter materiais mesoporosos.

Os sistemas encapsulados contendo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2/(\text{S})\text{-BINAP}$ mostraram baixos excessos enantioméricos na hidroformilação do estireno. No entanto, ligantes BINAP enantiomericamente puros são utilizados, na maioria das vezes, em reações de hidrogenação de olefinas. Como os sistemas estudados no capítulo 4 não apresentaram lixiviação, pretende-se estudá-los na reação de hidrogenação assimétrica de olefinas contendo centros pró-quirais.

Capítulo 6

Parte Experimental

Capítulo 6

6. Parte Experimental

6.1 Sínteses

Todas as sínteses e preparações dos sistemas catalíticos foram efetuadas sob atmosfera de argônio. Os solventes utilizados foram secos sobre sódio/benzofenona, e destilados momentos antes do uso, sob argônio.

6.1.1 Síntese de fosfinas

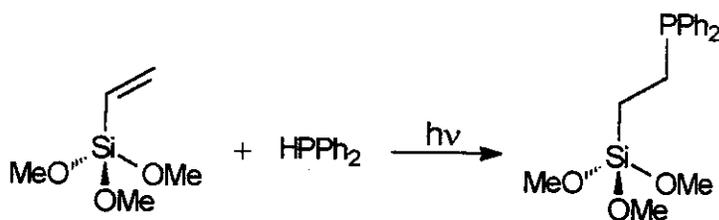
6.1.1.1 Síntese da fosfina HPPH_2

A HPPH_2 foi sintetizada conforme a literatura [1]. Em um balão volumétrico de 100 mL foram pesados, por diferença, 0,08 mol de lítio metálico em pó (Aldrich). Em um Schlenk foi preparada uma solução de 0,04 mol de PPh_3 (Alfa) em 25 mL de THF (Merck). Essa solução foi adicionada lentamente, com o auxílio de uma seringa, ao balão contendo o lítio, sob vigorosa agitação. Nos primeiros momentos de reação houve um pequeno refluxo com o próprio calor da reação. A solução foi agitada e assim mantida por 2 horas à temperatura ambiente, até a solução ficar de cor vermelho sangue, indicando a formação de PPh_2Li . Em seguida, a solução foi transferida, com o auxílio de uma cânula, para um funil de placa porosa contendo Celite® (previamente seca a 100°C por 24 horas), para reter o lítio que não havia reagido. Ao filtrado foram adicionados lentamente (20 min), com uma seringa, 0,04 mol de brometo de t-butila, para eliminar o organometálico (PhLi) formado. A solução foi novamente filtrada sobre Celite® a fim de remover o sal LiBr formado. Ao filtrado foram adicionados, lentamente, com um funil de adição, 30 mL de H_2O desgaseificada, sob agitação. Quando esta foi cessada, observou-se a formação de duas fases. A fase superior, orgânica, foi, então, transferida com uma cânula para um Schlenk contendo Na_2SO_4 anidro. Esta solução ficou secando por 24 horas e, em seguida, transferida para outro Schlenk, onde o solvente foi retirado sob vácuo. O produto foi destilado a vácuo

(170°C/10⁻² Torr). O rendimento foi de 60%, sendo que o produto final apresentava-se na forma de um líquido viscoso e incolor. Análises: RMN-³¹P, δ -39,7; RMN-¹H, δ 5,7-4,9 (d, 1H, $^1J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 220$ Hz), δ 7,5 (m, 10H).

6.1.1.2 Síntese de Ph₂P(CH₂)₂Si(OCH₃)₃

O ligante fosfina Ph₂P(CH₂)₂Si(OCH₃)₃ foi sintetizado conforme a literatura [2], sendo a reação mostrada no esquema 6.1. Nesta síntese foi utilizado um Schlenk que possuía sua parte inferior de quartzo. Neste foram colocados 12mmol de H₂C=CHSi(OCH₃)₃ (Aldrich) e 10mmol de HPPH₂, previamente sintetizada. Não foi utilizado solvente. O sistema permaneceu fechado sob argônio, sob agitação e sob a incidência de radiação ultravioleta (125W, proveniente do bulbo de uma lâmpada de mercúrio) por 48h, à temperatura ambiente (Fig. 6.1). Ao término desse tempo, fez-se uma destilação a vácuo (10⁻² Torr) à temperatura ambiente, removendo-se o silano que havia sido colocado em excesso. O espectro de RMN de ³¹P apresentou apenas um sinal (δ -8,6) indicando, assim, que toda a HPPH₂ foi consumida, ou seja, 100% de conversão. O produto também foi analisado por RMN-¹H, δ 0,75ppm (m, 2H, CH₂-Si), δ 2,15ppm (m, 2H, CH₂-P), δ 3,6ppm (s, 9H, OCH₃'s), δ 7,4ppm (m, 10H, Ph's).



Esquema 6.1: Reação de síntese do ligante (OMe)₃Si(CH₂)₂PPh₂

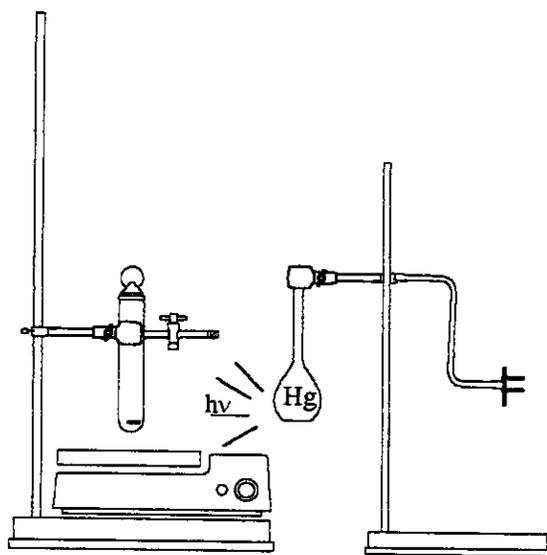
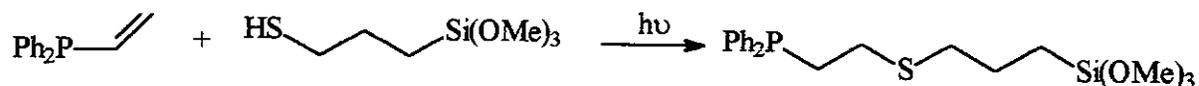


Figura 6.1: Montagem do sistema de síntese dos ligantes $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ e $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$

6.1.1.3 Síntese do ligante $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$

O ligante $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ foi sintetizado fotoquimicamente segundo o esquema 6.2. Em um Schlenk de 10 mL, possuindo a parte inferior em quartzo, foram colocados 0,31g (1,5 mmol) de $\text{PH}_2\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (Strem, 98%) e 0,29g (1,48 mmol) de $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (Aldrich, 95%) e o sistema permaneceu sob agitação por 2h, sendo irradiado durante esse tempo por radiação ultravioleta proveniente do bulbo de uma lâmpada de mercúrio de 125W (Fig. 6.1). O produto final foi caracterizado por RMN de ^{31}P em CDCl_3 : δ -16,25ppm [3].



Esquema 6.2: síntese do ligante $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$

6.1.2 Síntese de complexos

6.1.2.1 Síntese de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$

O complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ foi sintetizado conforme a literatura [4] e a montagem mostrada na Fig. 6.2. Em um aparato de vidro contendo placa porosa colocaram-se 1,4mmol de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,9%). O sistema foi colocado num banho de óleo de silicone de modo que a placa porosa, onde estava o sal de

ródio, estivesse mergulhada no banho. Através de uma das extremidades do aparato introduziu-se um fluxo lento de CO (99% White Martins) e na outra, um borbulhador para controlar o fluxo. O banho foi então aquecido até 80°C e o sistema assim mantido por 18h. Ao término desse tempo, o produto foi dissolvido em hexano e filtrado, de modo a remover o RhCl_3 anidro formado no decorrer da reação. Em seguida, o solvente foi removido a vácuo. O produto final $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ apresentou-se na forma de cristais de cor vermelha intensa, pouco sensível ao ar, mas muito à umidade. O rendimento da reação foi de 68%. O produto foi analisado por espectroscopia no infravermelho utilizando um acessório de refletância difusa. As bandas referentes aos estiramentos CO's observadas foram: 2103 (2105), 2117 (2089), 2057 (2080), 2038 (2035), 2004 (2003) cm^{-1} ; os estiramentos entre parênteses foram obtidos em hexano.

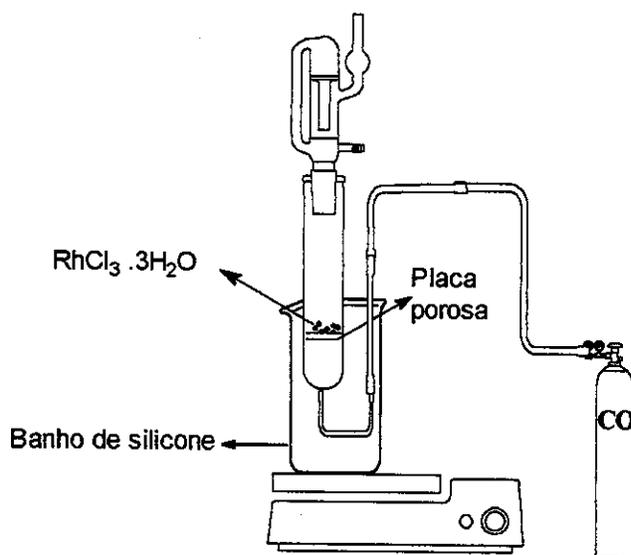


Figura 6.2: Montagem para a síntese do complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$

6.1.2.2 Síntese do complexo $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$

O complexo $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ foi sintetizado conforme a literatura [5]. Em um Schlenk de 20 mL de duas bocas conectou-se um condensador de refluxo e um borbulhador de argônio. Ao Schlenk foram adicionados 0,1g (0,38mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 0,04g (0,38mmol) de Na_2CO_3 . Em seguida, adicionaram-se 2 mL de uma mistura etanol:água (5:1) e 0,8 mL de COD (ciclooctadieno, Aldrich), aquecendo a mistura até o refluxo, o qual foi mantido por 18h. Durante este

tempo, observou-se a precipitação do produto na forma de um sólido amarelo-alaranjado. Após o refluxo, a mistura foi resfriada, imediatamente filtrada e o produto lavado com pentano e água:metanol (1:5) até teste negativo para cloreto. O produto foi seco sob vácuo e caracterizado por espectroscopia no IV em nujol sendo observadas 3 bandas intensas em 820, 965 e 1000 cm^{-1} .

6.1.2.3 $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$

O complexo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ foi preparado de acordo com a literatura [6]. Em um Schlenk de 50 mL contendo 0,243g (0,93mmol) de PPh_3 (Merck) dissolvida em 12 mL de metanol foram adicionados 0,03g (0,061mmol) de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ recém preparado. Após completa solubilização, adicionou-se 0,055g (0,16mmol) de NaBPh_4 à solução, sendo observado uma precipitação imediata. O sistema permaneceu sob agitação por mais 5 min, quando então a suspensão foi filtrada com o auxílio de uma cânula, o sólido lavado com benzeno (3x 3mL) e éter etílico (3x 3mL) e seco sob vácuo. A massa obtida foi de 0,098g, dando um rendimento de 77%. O complexo foi caracterizado por RMN de ^{31}P em CDCl_3 (dubleto centralizado em δ 27,22ppm, $J=144,96$ Hz) e análise elementar $\text{C}_{68}\text{H}_{62}\text{P}_2\text{BRh}$ (C=76,35%(77,4%); H=5,79%(5,9%)).

6.1.2.4 Síntese do complexo $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$

O complexo $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ foi sintetizado conforme a literatura [7]. Em um Schlenk foram solubilizados 0,0624g (0,13mmol) de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ em 7 mL de CH_2Cl_2 . Em seguida, foi adicionada uma solução de 0,014g (0,25mmol) de KOH em metanol, sendo observada uma precipitação imediata de um sólido amarelo. Após 30 min de agitação à temperatura ambiente, o solvente foi removido completamente sob vácuo. Então, 3 mL de metanol e, subseqüentemente, 5 mL de água foram adicionados ao sólido para lavá-lo. Este procedimento de lavagem foi feito por 3 vezes. O produto foi recristalizado com uma mistura de diclorometano e hexano e caracterizado por RMN de ^1H em CDCl_3 : δ 3,6ppm (8H, multiplete, prótons vinílicos); δ 2,5ppm (8H, singleto, prótons alílicos); δ 2,7ppm (6H, singleto, metoxilas); δ 1,6ppm (8H, multiplete, prótons alílicos).

6.1.2.5 Síntese do complexo [RhCl(CO)(dppe)]

Este complexo foi sintetizado conforme a literatura [8]. Em um balão de três bocas de 50 mL foram adicionados 0,05g (0,13mmol) de *bis*(difenilfosfina)etano (dppe) e 0,025g (0,065mmol) de [RhCl(CO)₂]₂ em 10 mL de benzeno. A mistura foi agitada e refluxada por 1h, sendo observada a formação de um precipitado amarelo. Então, a mistura reacional foi levada à temperatura ambiente e o solvente retirado sob vácuo. O produto, cristais amarelos, foi analisado por espectroscopia no IV ($\nu_{\text{CO}} = 2010\text{cm}^{-1}$ em pastilha de KBr) e por RMN de ³¹P em CDCl₃: δ 71,2ppm (¹J_{Rh-P}=158,5Hz e ²J_{P-P}=34,9Hz referente ao fósforo *trans* ao Cl) e δ 49,6ppm (¹J_{Rh-P}=126,4Hz e ²J_{P-P}=34,9Hz referente ao fósforo *trans* ao CO) [9].

6.1.2.6 [Rh(COD)(acac)]

O complexo [Rh(COD)(acac)] foi sintetizado conforme a literatura [10]. Em um Schlenk de 10 mL foram solubilizados 0,03g (0,061mmol) de [RhCl(COD)]₂ e 0,013 mL (0,122mmol) de acetilacetona (Aldrich) em 4 mL de éter etílico (Merck). Essa solução foi resfriada em um banho de gelo seco triturado para então se adicionar, lentamente e sob agitação, uma solução de 0,02g de KOH em 0,5 mL de água. Após a adição, a solução foi levada a 0°C e mais 4 mL de éter etílico foram adicionados à mesma. A solução permaneceu sob agitação nessa temperatura por mais 30 min. O solvente foi retirado sob vácuo e o produto caracterizado por análise elementar: C₉H₁₅O₂Rh (C=50,01%(50,3%); H=6,06%(6,1%)).

6.1.2.7 [Rh(CO)₂(acac)]

O complexo [Rh(CO)₂(acac)] foi sintetizado conforme a literatura [11]. Em um Schlenk de 30 mL foram solubilizados 0,1g (0,28mmol) de [RhCl(CO)₂]₂, 0,29 mL (2,8mmol) de acetilacetona (Aldrich) e 0,55g (2,8mmol) de Ba(CO₃) em 10 mL de hexano (Synth). A solução foi refluxada por uma semana. Após este tempo, a solução foi seca sob vácuo e o complexo sublimado, sendo obtido cristais verdes na forma de agulhas. O rendimento obtido foi de 21%. Foi feita análise elementar do complexo (C₈H₇O₃Rh) sendo obtido: C=32,04%(31,3%); H=2,8%(3,0%).

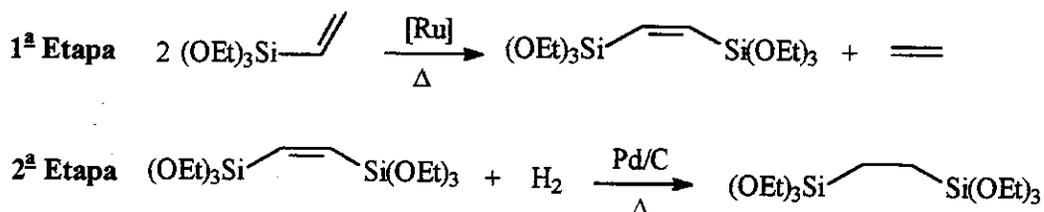
6.1.3 Síntese de espaçadores

6.1.3.1 Síntese de 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno

O espaçador 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno foi sintetizado de acordo com a literatura [12]. Em um balão de três bocas foram colocados 2g de magnésio metálico (83mmol), 47mL (210mmol) de TEOS e 30mL de THF. Em um funil de adição foram colocados 5g (21mmol) de 1,4-dibromobenzeno e 10mL de THF. Após adição de aproximadamente 2mL desta solução, a mistura reacional foi aquecida até ser obtido um refluxo. Então, o aquecimento foi retirado e o refluxo mantido pela adição da solução de 1,4-dibromobenzeno (60min). Após terminar a adição, a solução foi mantida sob refluxo por 16h. Após este tempo, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e o THF retirado sob vácuo. 30mL de hexano foram adicionados, para facilitar a precipitação de sais de magnésio, e a solução agitada por mais 2h. Em seguida, a solução foi transferida, com o auxílio de uma cânula, para um funil de placa porosa contendo Celite[®] (previamente seca a 100°C por 24h), para reter o sal de magnésio formado durante a reação. O hexano então foi retirado sob vácuo, assim como o TEOS que não havia reagido. O óleo resultante foi caracterizado por RMN de ¹H: δ 7,63ppm (s, 4H, ArH); δ 3,82ppm (q, 12H, CH₂'s); δ 1,19ppm (t, 18H, CH₃'s), condizentes com os dados descritos na literatura. O rendimento da reação foi de 70%.

6.1.3.2 (OEt)₃Si(CH₂)₂Si(OEt)₃ (1,2-bis(trietoxissilil)etano)

O espaçador (OEt)₃Si(CH₂)₂Si(OEt)₃ foi sintetizado em duas etapas. A primeira etapa consistiu na metátese do (OEt)₃Si(CH=CH₂) [13], dando origem ao alceno (OEt)₃Si(CH=CH)Si(OEt)₃, sendo a hidrogenação deste produto a segunda etapa da síntese. A descrição das etapas pode ser vista no esquema 6.3.



Esquema 6.3: Etapas de preparação do espaçador (OEt)₃Si(CH₂)₂Si(OEt)₃

1ª Etapa

Em um Schlenk de 10 mL, previamente purgado com ciclos de vácuo/argônio, foram colocados 10 mL (47,5 mmol) de $(\text{OEt})_3\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (Aldrich, 98%) e 0,045g (47,5 μmol) de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ($[\text{Ru}]/[\text{silano}]=1/1000$), sem a utilização de solvente. O sistema foi refluxado ($T \sim 160^\circ\text{C}$) por 24h. Ao término deste tempo, efetuou-se a destilação a vácuo do produto, o qual foi caracterizado por RMN de ^1H : δ 1,23ppm (CH_3 , t, 18H), δ 3,83ppm (CH_2O , q, 12H), δ 6,67ppm (CH , s, 2H), concordantes com dados da literatura [13].

2ª Etapa

Em um reator de vidro de 50 mL foram colocados 7,5 mL do alceno $(\text{OEt})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{OEt})_3$ formado na 1ª Etapa da síntese, 5 mL de THF (Merck) e 0,5g de Pd/C (5%). O reator foi purgado com 3 ciclos de pressão/descompressão de H_2 (White Martins, 99,999%) e pressurizado com esse gás a 2 bar. O reator foi aquecido até 80°C por 48h, sendo o produto completamente hidrogenado. Este foi destilado sob vácuo e caracterizado por RMN de ^1H : δ 0,86ppm (CH , s, 4H), δ 1,42ppm (CH_3 , t, 18H), δ 4,02ppm (CH_2O , q, 12H).

Outra alternativa nesta preparação é transferir todo o conteúdo da primeira etapa para o reator de vidro, pressurizá-lo com H_2 (segundo o mesmo procedimento anterior). Neste caso, o próprio $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ será o catalisador de hidrogenação.

6.2 Encapsulamento de complexos de ródio em matrizes inorgânicas e híbridas pelo processo sol-gel

O método de encapsulamento utilizado foi descrito na literatura [14]. Em um Schlenk de 50mL foram solubilizados 5mg de complexo de ródio em 8mL de THF. Em seguida, foi adicionada a difosfina ($[\text{Rh}]/[\text{P}]=1/5$) permanecendo sob agitação por 15min. Então foram adicionados 2mL de H_2O deionizada, 2mL de TMOS e, no caso de matriz híbrida, 1mL de espaçador (1,4-*bis*(trietoxissilil)benzeno). Desta forma obtinha-se uma solução turva, sendo então adicionado cerca de 1mL de metanol para acabar com a turbidez da solução, deixando-a homogênea. Em alguns casos eram adicionadas 4 gotas de $(\text{AcO})_2\text{Sn}(\text{Bu})_2$ 3% em

poli(dimetilsiloxano) (Dow Corning). O sistema permanecia sob agitação por mais 15min, quando então era mantido sob repouso até completa formação do gel. Em seguida, o gel era seco sob vácuo (uma noite), lavado com CH_2Cl_2 em extrator Soxhlet (~12h) e novamente seco sob vácuo (uma noite).

6.3 Testes Catalíticos

Em geral, foram utilizados 0,250g de material contendo cerca de $5\mu\text{mol}$ de complexo encapsulado, 0,4g (5mmol) de 1-hexeno (relação $[\text{Rh}]/[\text{olefina}] \sim 1/1000$), 0,2g de ciclooctano (padrão interno) e 30mL de THF (solvente). O reator foi purgado com H_2 e pressurizado a 50 bar ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$). Então foi aquecido a 80°C sob agitação de $\sim 300\text{rpm}$ por 24h. As reações foram monitoradas por cromatografia em fase gasosa (CG) da fase líquida e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

Caso os catalisadores ainda fossem ativos, após os testes catalíticos eles eram lavados com CH_2Cl_2 em extrator Soxhlet (~12h) e secos sob vácuo (uma noite) para serem utilizados em uma nova reação.

Nos testes catalíticos algumas reações foram monitoradas pela queda da pressão do reator. Isto foi feito para verificar a coerência entre queda de pressão e conversão do substrato. Como exemplo: na primeira reação do sistema **15c** houve uma conversão de 1,65mmol de estireno. Sabendo-se que a pressão inicial do reator era de 50atm, que o volume livre era de 50mL (0,05L) e que a temperatura era de 80°C (353K), pode-se calcular, através da equação dos gases ideais, a queda de pressão que esta conversão de olefina poderia causar ao sistema. Assim:

$$pV=nRT \therefore p=(1,65 \times 10^{-3} \times 0,082 \times 353)/0,05 \therefore p=0,95 \text{ atm } (\sim 14 \text{ psi})$$

sendo que a queda de pressão no reator foi de 16 psi. Por tratar-se de cálculos aproximados, o resultado experimental está coerente com o teórico.

6.4 Técnicas de análise

6.4.1 Espectroscopia de RMN em líquidos

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Gemini 300 P, à temperatura ambiente. Os núcleos observados foram: ^1H (300,1 MHz) e ^{31}P (121,5 MHz).

Utilizou-se CDCl_3 como solvente (seco e degaseificado), ou capilar de D_2O como especificado em cada caso. Como referência externa para o núcleo de ^{31}P utilizou-se $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq.})$ 85% e para ^1H , TMS. Foram utilizados somente tubos de 5 mm, sendo todas as amostras preparadas sob atmosfera inerte.

6.4.2 Espectroscopia de RMN no estado sólido

As análises foram feitas em um aparelho Varian/Inova de 500 MHz, utilizando uma sonda Doty, sendo utilizados rotores de ZrO_2 . Foram aplicadas técnicas de polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS), com velocidade de rotação de 5000-7000 Hz (especificado em cada caso) nas análises de ^{31}P . Utilizou-se tempo de contato de 1 ms, 4 s como tempo de relaxação, com 13000-18000 varreduras e referência externa $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq.})$ 85% [15]. Nas análises de ^{29}Si foi utilizada apenas a técnica de CP, utilizando os seguintes parâmetros: tempo de contato de 2 ms, 1,1 s como tempo de relaxação [15], com 8000 varreduras e referência externa TMS.

6.4.3 Espectroscopia no infravermelho

Para as amostras sólidas as análises foram efetuadas utilizando um acessório de reflectância difusa (DR-81), utilizando 128 varreduras em cada análise, ou em pastilhas obtidas com o próprio material de sílica (complexo encapsulado). As análises dos complexos sintetizados foram feitas em pastilha de KBr (usando 16 varreduras). Todas análises foram efetuadas em um aparelho Nicolet-520 (FT-IR Spectrophotometer). Em todos os caso foi utilizada uma resolução de 4cm^{-1} .

6.4.4 Cromatografia em fase gasosa

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo HP-5890, utilizando-se uma coluna capilar (HP-5, fase de metil-silicone) de 0,25mm de diâmetro interno, 30m de comprimento e 0,25µm de espessura do filme. Utilizou-se 1 mL/min como fluxo de gás de arraste (nitrogênio) na coluna, resultando numa pressão de 15 psi. A programação de temperatura do forno foi: 50°C (5 min), 10°C/min até 100°C (0 min), totalizando 10 minutos de análise. A temperatura do injetor foi de 250°C e do detector, 250°C. A quantificação das reações foi efetuada utilizando-se o método do padrão interno (ciclooctano) e curvas de calibração para reagentes e produtos, quando possível. A separação dos enantiômeros do 2-fenilpropanal foi feita utilizando uma coluna HP Chiral (20% Permethyated β-Cyclodextrin) de 0,25mm de diâmetro interno, 30m de comprimento e 0,25µm de espessura do filme. A pressão na cabeça da coluna foi de 15 psi. A programação de temperatura do forno foi: 70°C (10min), 5°C/min até 200°C (30min). A temperatura do injetor foi de 200°C e do detector, 250°C. Os aldeídos foram oxidados aos ácidos carboxílicos correspondentes utilizando Reagente de Jones (1g de CrO₃ + 1mL de H₂SO₄ + 3mL de H₂O) [16] e identificados utilizando o ácido (*R*)-2-fenilpropionico (99%ee, Acros).

6.4.5 Cromatografia gasosa/espectrometria de massas

As análises foram efetuadas num equipamento HP-5970 Mass Spectrometer equipado com a mesma coluna empregada nas análises cromatográficas. A programação de temperatura do forno foi: 30°C (15min), 10°C/min até 100°C (3min), totalizando 25 min de análise.

6.4.6 Determinação da Superfície Específica dos Sólidos

Foi utilizado um equipamento de adsorção de N₂ Micromeritics ASAP 2010. A análise foi feita pelo método volumétrico. A adsorção de N₂ foi determinada a -196°C. O tratamento da amostra foi feito a uma pressão de 10⁻⁴ Pa e 80°C por cerca de 24h. A massa das amostras variava entre 200 e 300mg e os cálculos foram feitos utilizando os programas que acompanham o equipamento.

6.4.7 Termogravimetria (TG)

As curvas TG foram obtidas utilizando um aparelho Thermogravimetric Analyzer, modelo Hi-Res TGA 2950 da TA Instruments. Foi utilizada uma programação de temperatura de 10°C/min até 950°C em atmosfera inerte.

6.4.8 Análise térmica diferencial (DTA)

As análises de DTA foram realizadas num aparelho DTA 1600 da TA Instruments. Foi utilizada uma programação de temperatura de 10°C/min até 950°C em atmosfera inerte.

6.4.9 Análise de Emissão Atômica (ICP)

Para a curva de calibração foi utilizado $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ como padrão. A preparação das amostras foi feita de acordo com a literatura [17]. Cerca de 50mg da amostra sólida foram tratados com 5mL de água régia ($\text{HNO}_3/\text{HCl}=1/3$) por ~10min a 100°C em cadinhos de teflon. À solução foram adicionados 5mL de HF 5%. A solução resultante foi totalmente seca a 100°C. Feito isto, adicionou-se ao resíduo 5mL de água régia. Essa solução foi filtrada e diluída a 50mL em balão volumétrico. No caso das soluções, estas foram colocadas em um béquer, o qual foi aquecido (100°C) até a total evaporação da matéria orgânica. Em seguida, foi adicionado 0,5mL de água régia ao resíduo. Essa solução foi filtrada e diluída a 5mL em balão volumétrico. As quantificações de Rh foram feitas em um Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma com Acoplamento Induzido – Perkin Elmer-3000DV.

6.4.10 Microscopia eletrônica de varredura

O aparelho utilizado foi um Jeol, modelo JSM-T300, utilizando deposição de ouro e uma potência de feixe de 20kV.

6.4.11 Microscopia eletrônica de transmissão

O aparelho utilizado foi um Zeiss CEM-902 equipado com uma câmera CDC Proscan e um high speed/slow scan system controller. As amostras foram

suspensas em iso-propanol e dispersas sobre uma micrograde de cobre recoberta com uma fina camada de carbono.

6.4.12 Análise Elementar (CHN)

Para análise elementar utilizou-se um aparelho Perkin Elmer 2400 CHNS/O Analyser Series II.

6.4.13 Metodologia dos Cálculos Teóricos

As geometrias do limoneno e estireno foram calculadas usando dois níveis de teoria: HF e DFT. Todas as estruturas foram completamente otimizadas em nível HF com conjunto de base 6-31G. Foram incluídos efeitos de correlação eletrônica nos cálculos usando o funcional de densidade de troca de Becke-B3 [18] combinado com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr – LYP [19].

Os cálculos usando o funcional B3LYP foram realizados em geometrias otimizadas anteriormente em nível HF. Os cálculos foram realizados usando os programas computacionais GAUSSIAN 98 [20]. Os arquivos de entrada foram construídos com o auxílio dos programas gráficos Molden e Spartan.

6.5 Bibliografia

- ¹ A. Y. Garner, A. A. Tadeschi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 4734;
- ² V. W. Niebergall, *Makromol. Chem.*, **1962**, *52*, 218;
- ³ M. Capka, M. Czakoová, E. Hillerová, E. Paetzold, G. Oehme, *J. Mol. Catal. A*, **1995**, *104*, L123;
- ⁴ J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **1966**, *8*, 211;
- ⁵ G. Giorgano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, **1979**, *19*, 218;
- ⁶ R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 2397;
- ⁷ R. Uson, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.*, **1985**, *23*, 127;
- ⁸ W. Hieber, R. Kummer, *Chem. Ber.*, **1967**, *100*, 159;
- ⁹ A. R. Sanger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 120;
- ¹⁰ R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 217;
- ¹¹ M. Benati, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3156;

- ¹² D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, S. A. Myers, R. A. Assink, K. J. Shea, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 656;
- ¹³ B. Marciniac, J. Gulinski, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 266, C19;
- ¹⁴ A. J. Sandee, L. A. van der Veen, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3231;
- ¹⁵ B. L. Moroz, I. L. Moudrakovski, V. A. Likholobov, *J. Mol. Catal. (A)*, **1996**, 112, 217;
- ¹⁶ D. L. Pavia, "Introduction to Organic Laboratory Techniques, 1st ed., Saunders College Publishing, **1976**, pg. 412;
- ¹⁷ R. V. Parish, D. Habibi, V. Mohammadi, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 369, 17;
- ¹⁸ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372;
- ¹⁹ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785;
- ²⁰ GAUSSIAN 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuba, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.