



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS**

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Físico-Química



1150056096



IQ

T/UNICAMP T12s

Dissertação de Mestrado

**Seleção de sistemas líquidos bifásicos
para a reciclagem de catalisadores
homogêneos de Pd e Rh.**

Aluno: Eduardo dos Santos Tada

Orientador: *Prof.Dr. Watson Loh*

Co-orientadora: *Profa. Dra. Regina Buffon*

Campinas, maio de 2003

Dedico essa Dissertação de Mestrado:

*À minha esposa, Susely
Aos meus pais, Paulo e Maria da Glória
Ao meu irmão João Paulo.*

*“Por Ele, com Ele e n’Ele, a Vós Deus
Pai onipotente, pertence e é dada
toda a honra e glória, com o Espírito
Santo”*

Cânon da Missa, Doxologia Final.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr Watson Loh por me aceitar como aluno, pela orientação durante a Iniciação Científica, pela orientação desse trabalho de mestrado e pelo exemplo de profissionalismo.

À Profa. Dra. Regina Buffon, por me aceitar como aluno, pela compreensão de minhas limitações em catálise homogênea, por permitir-me trabalhar em seu laboratório e participar das discussões de seu grupo de pesquisa, e finalmente, pela co-orientação desse projeto.

Ao Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt, por permitir o uso de seu reator Parr para a realização da reação de hidroformilação, durante o mês de janeiro de 2003.

Ao Prof. José Salvador Baroni, pela cortesia em quantificar a lixiviação de Rh por absorção atômica.

Ao Prof. Dr. Carlos Roque Duarte Correia e ao Ângelo Henrique Machado, pelo empréstimo do ácido fenilborônico, utilizado na reação de Suzuki.

A José Daniel Ribeiro de Campos e Vanderlei Inácio de Paula, por me auxiliar nas técnicas experimentais em química inorgânica, no início desse trabalho de mestrado. A Marcos Spitzer, por me auxiliar em técnicas de preparação de diagramas de fases de sistemas bifásicos líquido-líquido.

À técnica Priscila, pela sua competência e pela organização que mantém o laboratório.

Aos técnicos Deuma (tratamento de solventes), Sônia (RMN), Márcia (infravermelho) e Aparecido (CG-EM) pelos serviços prestados.

Aos colegas de laboratório, Rogério (Sassônia), Evandro, Melissa, Déia, Mika, Nara, Luciana, Vanessa, Laís, Ari, Cristiane e Rodrigo por permitirem um bom ambiente de trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela concessão da bolsa de mestrado (Processo 01/01856-9).

Campinas, 30 de maio de 2003, dia de Santa Joana D'arc

Curriculum Vitae

1. Identificação

Nome: Eduardo dos Santos Tada

Data de Nascimento: 27 de julho de 1978

Local de Nascimento: Franca-SP

Nacionalidade: Brasileira

Filiação: Paulo Tsunehiko Tada e Maria da Glória dos Santos Tada

Estado Civil: Casado

Residência: Av. Santa Isabel, 756, Ed. Daniela Cristina, apto. 12

E-mail: stadabr@yahoo.com.br

2. Formação

Bacharel em Química Tecnológica

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Campinas, SP

Período: março/1997 - janeiro/2001

3. Atividades acadêmicas

- **Iniciação científica**

Título: *“Estudos de propriedades físico-químicas de sistemas líquidos multifásicos e aplicações em processos de separação”*, Bolsa de pesquisa CNPq (processo 524381/96-8).

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh

Período: agosto/1999 – fevereiro/2001

- **Iniciação científica**

Título: *“Estudos de aromas frutais usando microextração em fase sólida acoplada em cromatografia gasosa: Desenvolvimentos Básicos e a Aplicação ao aroma do Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*, Spreng.)”*, Bolsa de pesquisa FAPESP (processo 98/04760 – 8)

Orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto

Período: agosto/1998 – julho/1999

4. Trabalhos apresentados em congressos

- Tada, E.S.; Loh W.; *“Efeito da massa molar e da composição de copolímeros no equilíbrio de fases de sistemas aquosos bifásicos com água/dextrana/copolímero”*, 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, Livro de Resumos, FQ-001, 2001.
- Tada, E.S.; Augusto, F.; *“Efeito do tempo de Extração e da Força Iônica da matriz na aplicação de SPME a compostos típicos de aromas frutais”*, 10^o Encontro Nacional de Química analítica, Santa Maria, RS, Livro de Resumos, CE-54, 1999.
- de Sousa, A.L.D.V.R.; Tada, E.S.; Valente, A.L.P.; Augusto, F.; da Rocha, E.C.; *“Análise cromatográfica de pesticidas em chuchu empregando SPME”*, 10^o Encontro Nacional de Química analítica, Santa Maria, RS, Livro de Resumos, CE-57, 1999.
- Tada, E.S.; Augusto, F.; *“Efeito do Recobrimento da Fibra na aplicação de Microextração em Fase Sólida (SPME) a constituintes típicos de Aromas Naturais”*, 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, Livro de Resumos, QA-074, 1999.

5. Publicação

Augusto, F.; Valente, A.L.P.; Tada, E.S.; Rivelino, S.R.; *“Screening of Brazilian fruit aromas using solid – phase microextration – gas chromatography – mass spectrometry”*, *J. Chromatogr A*, 2000, 873, 117.

Resumo

A catálise homogênea com complexos de metais de transição apresenta dificuldades na separação entre produto e catalisador, que se encontram dispersos na mesma fase.

O objetivo desse trabalho foi a aplicação de sistemas líquidos bifásicos para realizar a separação entre produto e catalisador em reações catalíticas homogêneas. Essas reações foram a reação de Suzuki, que emprega Pd como o metal catalítico, e a reação de hidroformilação de olefinas, que emprega Rh como o metal catalítico.

A aplicação do sistema bifásico composto por dioxano/etilenoglicol/heptano na reação de Suzuki apresentou desativação do catalisador logo na primeira reação, impossibilitando a reciclagem do mesmo. Além disso, o sistema bifásico apresentou lixiviação do metal e da fosfina ligante para a fase extratora do produto.

Aplicando-se o sistema bifásico composto por THF/PEO600/heptano (PEO 600 = poli(óxido de etileno) 600g mol^{-1}) na reação de hidroformilação do estireno, foi possível realizar 5 reciclagens do catalisador. No entanto, a intensa lixiviação de metal catalítico para a fase extratora do produto causou a queda na conversão do substrato em todas as reciclagens.

Abstract

Homogeneous catalysis with transition metal complexes displays disadvantages related to separation of products and catalysts, which have generated a variety of efforts towards the development of new recycling procedures, mostly using biphasic systems. The aim of this work was the application of liquid biphasic systems to accomplish product/catalyst separation in Pd-catalyzed Suzuki reaction and Rh-catalyzed hydroformylation reaction.

The use of the biphasic system composed by dioxane + ethylene glycol + heptane in Pd-catalyzed Suzuki reaction caused deactivation of the catalyst during the first reaction, impeding attempts to its recycling. Moreover, significant losses of metal and phosphine to the extracting phase were observed with this biphasic system.

With the biphasic system composed by THF + PEO 600 + heptane, it was possible to perform 5 recyclings of the catalyst for hydroformylation of styrene. However, the significant loss of metal caused a marked reduction in substrate conversion along the recycling procedures.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. A CATÁLISE HOMOGÊNEA UTILIZANDO COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	1
1.2. CATÁLISE HOMOGÊNEA BIFÁSICA.....	1
1.2.1. <i>Sistemas bifásicos aquoso- orgânicos</i>	2
1.2.2. <i>Solventes fluorados</i>	2
1.2.3. <i>Líquidos iônicos</i>	3
1.2.4. <i>Catálise na presença de polímeros</i>	4
1.3. A REAÇÃO DE SUZUKI.....	6
1.4. A REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO.....	7
1.5. SELEÇÃO DOS SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS PARA A RECICLAGEM DE CATALISADORES DE PD E RH.....	10
2. OBJETIVOS	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	14
3.1. MATERIAIS	14
3.1.1. <i>Reação de Suzuki</i>	14
3.1.2. <i>Reação de hidroformilação</i>	15
3.2. INSTRUMENTAÇÃO	15
3.3. MÉTODOS	16
3.3.1. <i>Acoplamento de Suzuki entre clorotolueno e ácido fenilborônico</i>	16
3.3.2. <i>Estudo de diagramas de fases pseudo-ternários de sistemas bifásicos ternários</i>	18
3.3.3. <i>Testes de reciclagem do catalisador da reação de Suzuki através de sistemas líquidos bifásicos orgânicos</i>	19
3.3.4. <i>Síntese do complexo dimérico $[RhCl(CO)_2]_2$, precursor catalítico da reação de hidroformilação</i>	19
3.3.5. <i>Reação de hidroformilação</i>	20
3.3.6. <i>Monitoramento da reação de hidroformilação</i>	21
3.3.7. <i>Testes de reciclagem do catalisador da reação de hidroformilação através de sistemas líquidos bifásicos orgânicos</i>	22

3.3.8. Quantificação de ródio lixiviado	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. A REAÇÃO DE SUZUKI	25
4.1.1. Síntese e caracterização do produto	25
4.1.2. Determinação dos melhores componentes para o sistema bifásico de reciclagem	26
4.1.3. Testes de reciclagem do catalisador homogêneo da reação de Suzuki	33
4.2. A REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO	39
4.2.1. Efeito do solvente sobre a hidroformilação do 1-deceno e do estireno	39
4.2.2. Reciclagem do catalisador de Rh por sistemas bifásicos	47
5. CONCLUSÕES	53
6. APÊNDICE	55
6.1. HIDROFORMILAÇÃO DO ESTIRENO EM METANOL	55
6.1.1. Cromatogramas (CG-EM) de amostras da reação de hidroformilação do estireno em metanol	55
6.1.2. Espectros de massas dos acetais produzidos na hidroformilação do estireno em metanol	56
6.1.3. Padrões de espectros de massas dos acetais produzidos na hidroformilação do estireno em metanol	58
6.2. HIDROFORMILAÇÃO DO ESTIRENO EM SOLUÇÃO DE ETILENOGLICOL EM THF 40% EM MASSA	60
6.2.1. Cromatogramas (CG-EM) de amostras da reação de hidroformilação do estireno em solução de etilenoglicol em THF 40% em massa	60
6.2.2. Espectros de massa dos acetais formados na hidroformilação do estireno em solução de etilenoglicol em THF 40% em massa	61
6.2.3. Padrão de espectro de massa do acetal produzidos na hidroformilação do estireno solução de etilenoglicol em THF 40% em massa	63
7. BIBLIOGRAFIA	64

1. Introdução

1.1. A catálise homogênea utilizando complexos de metais de transição

O desenvolvimento de processos industriais envolvendo catálise homogênea nos últimos 35 anos cresceu paralelamente com o desenvolvimento da química de complexos de metais de transição. Novos conhecimentos sobre a estrutura e a reatividade desses compostos permitiram o desenvolvimento de novos processos catalíticos industriais e aperfeiçoou os antigos¹.

Os modernos métodos sintéticos permitem modular as propriedades estéricas e eletrônicas desses compostos catalíticos, através da alteração do centro metálico ou de seus ligantes. Os complexos produzidos são capazes de ativar um grande número de moléculas orgânicas em baixíssimas concentrações de catalisador, apresentam elevada seletividade para o produto desejado e alta conversão do substrato, sob condições brandas de reação^{1,2}. Além disso, os aspectos mecanísticos dos processos homogêneos que empregam complexos de metais de transição são melhores descritos que aqueles da catálise heterogênea¹.

Uma das desvantagens dos processos homogêneos em relação à catálise heterogênea é a dificuldade na separação entre os produtos e o catalisador homogêneo (geralmente composto por metais caros) e representa o maior obstáculo para a aplicação dessas reações catalíticas em escala industrial^{3,4}.

1.2. Catálise homogênea bifásica

Uma das técnicas que vem ganhando destaque na resolução de problemas de separação produto-catalisador em catálise homogênea consiste em provocar uma separação de fases⁵ no meio reacional (Figura 1). Dessa forma, pode-se selecionar um sistema bifásico no qual o produto e o substrato são isolados em duas fases distintas imiscíveis, com um mínimo de perda das duas espécies. Alguns exemplos de sistemas bifásicos utilizados na catálise bifásica empregam

água e solventes orgânicos, solventes fluorados, líquidos iônicos e catalisadores ligados a grupos poliméricos.

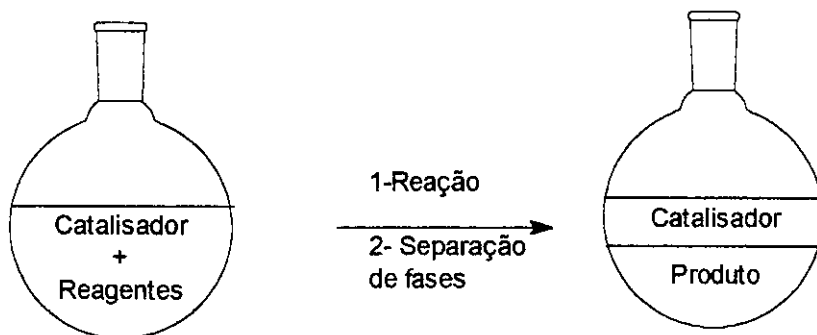


Figura 1: Separação entre produto e catalisador por catálise bifásica.

1.2.1. Sistemas bifásicos aquoso-orgânicos

São sistemas bifásicos compostos por água e solventes orgânicos de baixa polaridade (geralmente hidrocarbonetos)⁶ que permitem a separação do catalisador na fase aquosa e o produto na fase orgânica⁷. Um inconveniente desse processo é a necessidade de sintetizar o catalisador com ligantes que assegurem a sua solubilidade em água, como fosfinas sulfonadas. Além disso, muitos substratos orgânicos pouco miscíveis em água não podem ser aplicados nessa estratégia de separação. Outro inconveniente é que vários substratos e catalisadores sensíveis à água não podem ser utilizados em reações em meio bifásico aquoso-orgânico^{6,8}.

1.2.2. Solventes fluorados

Os sistemas bifásicos fluorados⁹ são formados por uma fase fluorada (fluorocarbonetos ou hidrocarbonetos, éteres e aminas terciárias perfluoradas) que contém o catalisador ou o reagente, e uma segunda fase orgânica pouco solúvel na fase fluorada. Esses sistemas quando aquecidos acima da temperatura crítica superior de solução UCST (da sigla inglesa Upper Critical Solution Temperature) tornam-se homogêneos, permitindo a mistura do substrato com o catalisador. Abaixando-se a temperatura após o término da reação, o sistema bifásico é regenerado, com o catalisador concentrado na fase fluorada e o produto na fase

orgânica⁶. Uma vantagem dessa estratégia sobre os sistemas aquoso-orgânicos é que solventes fluorados não degradam substratos ou catalisadores sensíveis à água.

No entanto, solventes fluorados não são biodegradáveis, o que representa uma desvantagem ambiental. Esses solventes são também caros, o que dificulta o desenvolvimento de processos industriais em larga escala. Outra desvantagem é a necessidade da síntese de catalisadores com ligantes perfluorados caros que permitam a sua solubilidade em solventes perfluorados¹⁰, similar ao que exigem sistemas bifásicos aquoso-orgânicos.

1.2.3. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são sais que se apresentam como líquidos de baixa viscosidade a baixas temperaturas ($<100^{\circ}\text{C}$)¹¹. Os mais comuns são formados pela associação do cátion 1,3-imidazólio e ânions fracamente coordenantes (BF_4 , PF_6)¹². São líquidos de alta polaridade, alta densidade e insolúveis em hidrocarbonetos. Ao contrário dos solventes orgânicos voláteis, os líquidos iônicos possuem baixíssimas pressões de vapor, o que os torna interessantes do ponto de vista ambiental, uma vez que as perdas desses líquidos para a atmosfera são desprezíveis.

Em reações cujos produtos são insolúveis em líquidos iônicos (hidroformilação¹³, oligomerização¹⁴, metátese¹⁵, Heck¹⁶), o catalisador é facilmente recuperado na fase iônica e reutilizado em outras bateladas. Os produtos são obtidos ou por decantação simples, ou por extração com solventes ou por destilação a partir do líquido iônico⁸.

Embora haja um consenso de que esses líquidos iônicos permitem a transposição direta dos processo homogêneo para o sistema bifásico sem a necessidade de catalisadores com ligantes especiais^{8,17}, foram observados perdas de catalisador da fase iônica para a fase extratora do produto em reações de hidroformilação^{18,19} prejudicando a atividade catalítica. Esses problemas exigiram a utilização de catalisadores com ligantes iônicos^{13,20,21} para evitar problemas de lixiviação do catalisador.

1.2.4. Catálise na presença de polímeros

Outra estratégia de recuperação de catalisadores a base de metais de transição é a ligação do centro metálico a um grupo polimérico²². Dessa forma, catalisadores com grupos poliméricos, como polietileno, dissolvidos em determinados solventes, pode ser recuperado por precipitação, resfriando-se a solução abaixo da UCST. Por outro lado, ligantes poliméricos como o poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) permitem precipitar o catalisador aquecendo-se a solução acima da temperatura crítica inferior de solução LCST (sigla inglesa para Lower Critical Solution Temperature).

O catalisador polimérico pode ser recuperado também por precipitação pela adição de um mau solvente ou pelo uso de sistemas de dois solventes que tornam-se bifásicos ao atingir uma temperatura crítica, geralmente resfriando-se o sistema. Nesse caso, o catalisador é utilizado na reação em uma mistura de solventes homogênea a altas temperaturas. Após a reação, o sistema é resfriado abaixo da UCST, tornando-se bifásico, com catalisador e produto particionados em fases distintas.

Por outro lado, nosso grupo^{23,24} utilizou o sistema bifásico composto por metanol/PEO3350/n-heptano na reciclagem do complexo catiônico de ródio $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (cod = cicloocta-1,5-dieno), utilizado na hidrogenação do 1-hexeno (Figura 2:).

Controlando-se alguns parâmetros do sistema bifásico (como sua composição ou temperatura) foi possível separar produto e catalisador em fases distintas e reciclar o catalisador, sem a necessidade de qualquer alteração química do complexo catalítico. O catalisador foi reciclado em 8 reações sem mudanças significativas na sua atividade e com baixa lixiviação de Rh para a fase do produto (0,083% em massa).

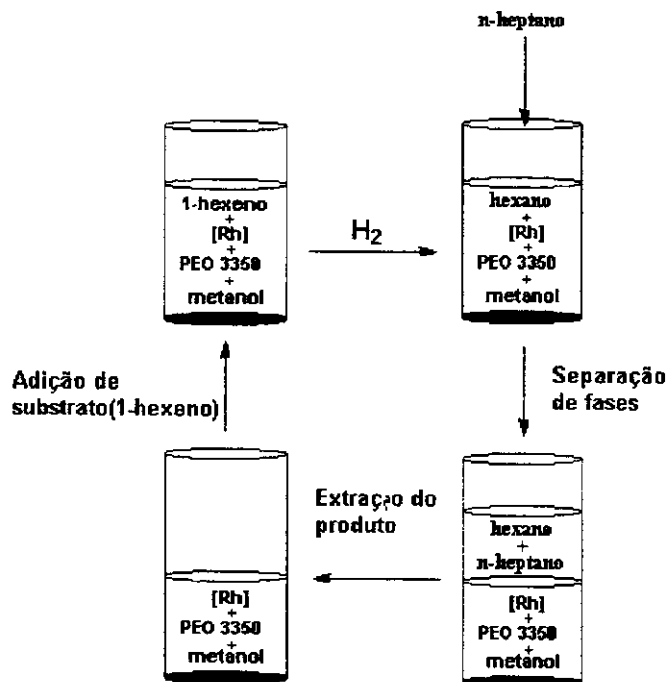


Figura 2: Reciclagem do catalisador de Rh utilizado na hidrogenação do 1-hexeno, empregando-se o sistema bifásico com metanol/PEO3350/n-heptano. [Rh] = $[Rh(cod)(dppe)]PF_6$

Isso representou uma vantagem sobre os sistemas bifásicos descritos nos itens 1.2.1-1.2.4, que exigem a síntese de catalisadores com ligantes especiais.

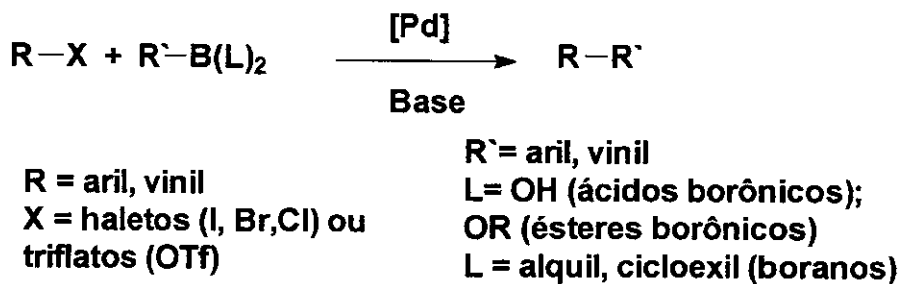
Posteriormente, Dallman, Buffon e Loh²⁵ realizaram a epoxidação do cis-cicloteno na presença do complexo $MoO_2(acac)_2$ (acac = acetilacetato), t-butilidroperóxido (TBHP), t-butanol e do polímero PEO 3350 $gmol^{-1}$. Após o término da reação, a solução foi resfriada à temperatura ambiente, provocando a precipitação do PEO que arrastava o catalisador de Mo por complexação com o polímero. Esse complexo PEO-Mo foi reciclado em 3 corridas sem queda significativa no número de rotação (NR = 129, 133, 125). A partir da 4ª corrida, o número de rotação sofreu um pequeno decréscimo (NR=95) mantendo-se constante até a 6ª corrida (NR = 79). As perdas de Mo do complexo polimérico por lixiviação (em torno de 1-15% em massa) não comprometeram a atividade catalítica entre as reciclagens.

Esses resultados nos incentivaram a estudar a reciclagem de complexos dos metais de transição Pd e Rh, utilizados como catalisadores em reações de acoplamento C-C (Suzuki) e na hidroformilação de olefinas, através de sistemas líquidos orgânicos bifásicos.

1.3. A reação de Suzuki

A reação de Suzuki²⁶ envolve reações de acoplamento entre haletos ou triflatos de vinila ou arila e compostos organoborados de arila ou vinila (ácidos borônicos, ésteres borônicos ou boranos) produzindo geralmente dienos conjugados e biarilas, na presença de complexos precursores de paládio e de uma base [1].

[1]



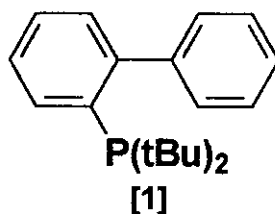
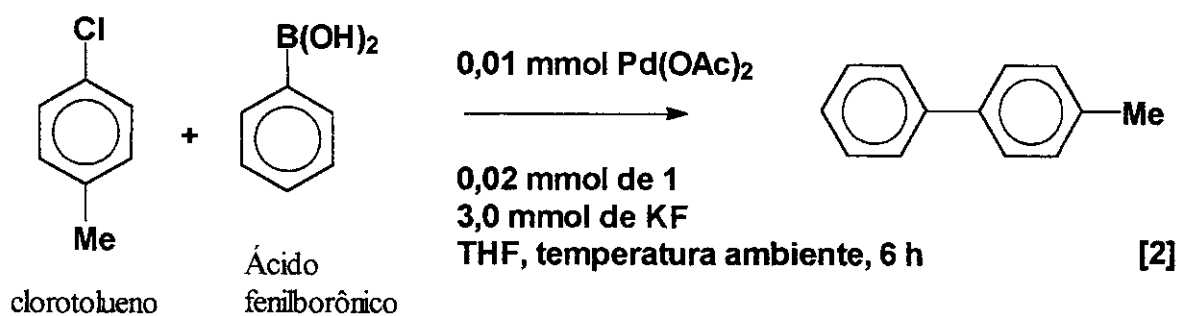
O acoplamento de Suzuki representa uma das principais estratégias de formação de ligação C-C utilizada em síntese orgânica. O interesse na aplicação industrial dessa reação é comprovada pelas várias patentes que descrevem a aplicação da reação de Suzuki na produção de polímeros luminescentes²⁷, bifenilas²⁸ (utilizadas como filtros de UV, cristais líquidos, alvejantes fluorescentes, etc.), herbicidas²⁹ e produtos farmacêuticos^{30 31 32}.

Além disso, os substratos empregados na reação são caros (como os iodetos e brometos de arila) assim como o Pd que compõe o catalisador, dificultando o desenvolvimento de processos industriais em larga escala. Portanto, tornou-se necessário o desenvolvimento de processos de recuperação do metal catalítico e sua reciclagem em outras reações.

Uma das estratégias para solucionar esses problemas foi alterar quimicamente os catalisadores de Suzuki já conhecidos, para serem reciclados utilizando-se sistemas bifásicos. Como exemplo, podem-se citar o emprego de sistemas bifásicos com solventes perfluorados¹⁰, líquidos iônicos³³ ou sistemas bifásicos aquoso-orgânicos³⁴.

Esse interesse na recuperação do catalisador de Suzuki incentivou-nos a estudar sistemas bifásicos orgânicos que tornassem possível a reciclagem do catalisador dessa reação, assim como foi possível para as reações de hidrogenação²³ e epoxidação²⁵.

A reação de Suzuki escolhida foi o acoplamento entre clorotolueno e o ácido fenilborônico, na presença de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, da base KF , da fosfina 2-bifenil-di-*t*-butilfosfina(1), produzindo a bifenila 4-metilbifenil([2]), segundo o trabalho de Buchwald e colaboradores³⁵.



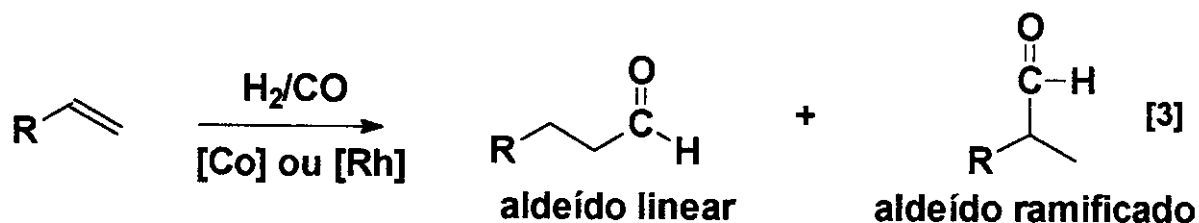
Várias razões nos levaram à escolha dessa reação para testes de reciclagem com sistemas bifásicos orgânicos. A primeira razão foi que o acoplamento entre clorotolueno e ácido fenilborônico produz uma bifenila apolar (4-metilbifenil). Isso favoreceria a separação do produto na fase apolar do sistema bifásico.

Outra razão foi que a reação [2] ocorre em condições amenas de temperatura e utiliza uma fosfina estável ao ar, não necessitando técnicas de

atmosfera inerte para sua manipulação. A reação também permite o acoplamento de cloretos de arila (clorotolueno.), substratos mais baratos quando comparados com os correspondentes brometos e iodetos de arila.

1.4. A reação de hidroformilação.

A reação de hidroformilação de olefinas consiste na reação entre uma olefina e monóxido de carbono e hidrogênio, produzindo aldeídos lineares ou ramificados (iso-aldeídos) na presença de complexos catalíticos de cobalto ou ródio [3].



Os catalisadores mais utilizados para a reação de hidroformilação são complexos do tipo geral $\text{H}_x\text{M}_y(\text{CO})_z\text{L}_n$ como $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ e $[\text{Co}(\text{CO})_8]$ ³⁶

A hidroformilação de olefinas representa um dos processos industriais mais utilizados, que emprega catálise homogênea, produzindo cerca de 6 milhões de toneladas de aldeídos lineares ao ano que são utilizados na preparação de sabões, detergentes e plastificantes³⁶.

Como exemplo de processo industrial, citamos o processo Ruhrchemie/Rhône Poulenc, que utiliza complexos de Rh ligados a trifenilfosfina tri-sulfonada, o que os tornam solúveis em água. Nesse processo, o propeno é convertido a n-butanal, que é facilmente separado do catalisador por ser pouco solúvel em água.

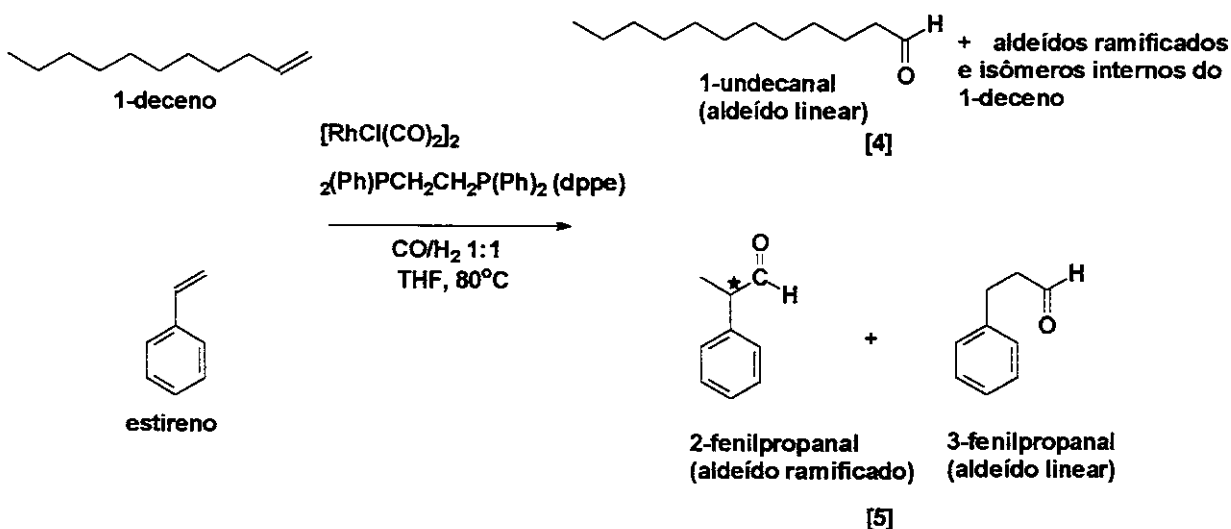
No entanto a hidroformilação de olefinas maiores que o propeno em sistemas aquoso-bifásico é dificultada pela baixas solubilidades dessas olefinas em água. As principais estratégias de separação são a imobilização do catalisador em uma grande variedade de suportes; a funcionalização de catalisadores com

grupos poliméricos³⁷, sistemas bifásicos com solventes perfluorados³⁸ e sistemas bifásicos aquosos orgânicos.

Um grande número de patentes descrevem a aplicação de sistemas bifásicos com fluidos supercríticos^{39,40}, líquidos iônicos^{41,42} ou aquosos orgânicos^{43,44} para a separação entre catalisador e produto de hidroformilação. Outras patentes descrevem a aplicação de catalisadores ligados a polímeros^{45,46}

Devido ao interesse industrial na aplicação de sistemas bifásicos na hidroformilação de olefinas para a recuperação do catalisador de Rh, nós decidimos estudar a reciclagem do catalisador de hidroformilação através de sistemas orgânicos bifásicos.

As reações escolhidas foram as reações de hidroformilação do 1-deceno [4] e do estireno [5], na presença do catalisador preparado in situ $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2/\text{bis}(\text{difenilfosfino})\text{etano}$ (dppe)



A hidroformilação do 1-deceno tem como principal produto comercial o aldeído linear 1-undecanal. O aldeído ramificado, 1-metildecanal, já não apresenta o mesmo interesse industrial. Como o Rh também catalisa a isomerização da dupla ligação presente no 1-deceno, isômeros internos dessa olefina são produtos paralelos a reação. A posterior hidroformilação dos isômeros internos produz outros aldeídos ramificados.

A hidroformilação do estireno tem como produto mais valorizado o aldeído ramificado 2-fenilpropanal, por apresentar um carbono assimétrico, marcado com * ([5]). Essa reação é, portanto, uma reação modelo para testar a enantiosseletividade de diferentes catalisadores. O estireno apresenta uma única dupla que não é isomerizada devido à presença do anel aromático.

Os componentes das duas reações foram escolhidos visando-se a separação entre produto e catalisador por um sistema bifásico composto por uma fase apolar e uma fase polar. A fase apolar é a fase extratora do produto e a fase polar concentra o catalisador para ser reciclado em outras reações.

O 1-deceno e o estireno foram escolhidos como substratos da reação por serem convertidos em aldeídos de baixa polaridade, com grandes grupos orgânicos. A baixa polaridade os tornam solúveis na fase apolar, onde os produtos são extraídos.

A fosfina bis(difenilfosfino)etano (dppe) foi escolhida por ser uma fosfina bidentada, ligando-se ao Rh através dos dois fósforos. Esse fato evita a dissociação entre a fosfina e o Rh presente na espécie catalítica ativa, o que causaria quedas na atividade catalítica e perdas de seletividade para o produto desejado. O mesmo procedimento foi realizado com sucesso por da Rosa, Martinelli, da Silva e Loh²³ na aplicação dos sistemas bifásicos com PEO 3350/heptano/ diclorometano ou metanol na reciclagem do catalisador à base de Rh, utilizado na hidrogenação do 1-hexeno.

1.5. Seleção dos sistemas líquidos bifásicos para a reciclagem de catalisadores de Pd e Rh

Os sistemas bifásicos estudados para a reciclagem de catalisadores de Pd e Rh são compostos de uma fase polar e uma fase extratora. A fase polar é composta pelo solvente da reação. São solventes polares para solubilizar o complexo catalítico e para apresentar pouca miscibilidade com a fase extratora. A fase extratora deve ser apolar para extrair os produtos de baixa polaridade das reações de Suzuki e hidroformilação (hidrocarbonetos ou aldeídos de cadeia carbônica longa) e para ser pouco miscível com a fase polar. O solvente da fase extratora escolhido foi heptano, produto comercial que é uma mistura de hidrocarbonetos C_7 e representa uma alternativa mais barata para o uso do *n*-heptano. Isso condiz com nossos objetivos de obter um processo barato para posterior aplicação industrial.

Nos casos em que o solvente da reação é miscível em heptano formando uma mistura homogênea, a separação de fases foi induzida pela adição de componentes polares. Os componentes escolhidos foram o etilenoglicol, dietilenoglicol e poli(óxido de etileno) (PEO) de massas molares 200, 600 e 3350 g mol^{-1} , por serem polares, solúveis nos solventes polares citados acima e insolúveis em heptano, provocando a separação de fases.

Quanto mais diferentes forem as fases do sistema bifásico, melhor seria a separação entre produto e catalisadores em fases distintas, evitando a lixiviação do catalisador para a fase do produto. Essa lixiviação é um dos fatores responsáveis pela queda de atividade catalítica entre as reciclagens da fase contendo o catalisador e sua eliminação ou redução constitui um dos objetivos deste trabalho.

Em princípio, as fases serão mais diferentes quanto mais diferente for a polaridade entre os componentes do sistema bifásico. Quanto maior essa diferença de polaridade entre os componentes, menor será a miscibilidade entre eles, favorecendo a separação de fases. Assim, a seletividade para a reciclagem do catalisador e para a extração do produto aumentam também.

A diferença de polaridade entre os componentes e a distinção entre as fases relacionam-se com o comprimento da linha de amarração do diagrama de fases do sistema bifásico (Figura 3).

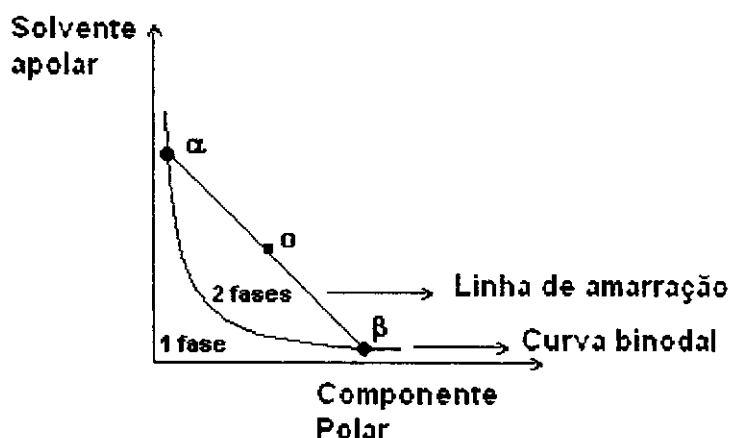


Figura 3: Diagrama de fases pseudo-ternário para um sistema bifásico ternário composto por um solvente polar, um solvente apolar e um componente de alta polaridade.

No diagrama pseudo-ternário apresentado na Figura 3, cada ponto representa uma mistura ternária. O eixo y indica a composição do solvente apolar, o eixo X indica a composição do componente polar para a separação de fases. O terceiro componente, o solvente polar, é obtido pela diferença entre a composição total da mistura e a soma dos outros dois componentes.

A curva binodal delimita a região de misturas ternárias homogêneas e a região de misturas bifásicas.

A linha de amarração relaciona as composições das fases em equilíbrio do sistema bifásico (α e β) com a composição total do sistema, dado pelo ponto global (o). Todos os sistemas bifásicos localizados sobre a mesma linha de amarração terão suas fases com composições idênticas, mas a massa de cada fase serão diferentes. As composições das fases são dadas pelos pontos extremos da linha de amarração.

Através do diagrama de fases (Figura 3) observa-se que quanto maior o comprimento da linha de amarração, mais distintas entre si serão as fases.

Portanto, os componentes polar e apolar do sistema bifásico de reciclagem foram escolhidos visando serem o mais distintos possíveis em polaridade. Esses componentes formariam um sistema bifásico com fases bem distintas em polaridade, o que favorece a separação entre produto e catalisador.

2. Objetivos

➤ Seleção de sistemas bifásicos líquido-líquidos e a aplicação desses sistemas em reações catalíticas em fase homogênea. Esses sistemas bifásicos serão utilizados para separarem o produto e o catalisador homogêneo em fases distintas e para reciclar esse catalisador em outras reações sucessivas.

➤ As duas reações escolhidas para testes de reciclagem de seus catalisadores foram a reação de Suzuki e a reação de hidroformilação de olefinas. A primeira reação emprega catalisadores a base de Pd, e a última emprega catalisadores a base de Rh.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais

3.1.1. Reação de Suzuki

Dioxano, THF (Merck) e heptano (Synth) foram tratados com sódio metálico, na presença de indicador de umidade (benzofenona), e destilados sob atmosfera de argônio imediatamente antes da reação.

Clorotolueno (Acros) foi refluxado na presença de CaSO_4 e destilado sob argônio imediatamente antes da reação.

Acetonitrila (Carlos Erba) foi destilada sob atmosfera de argônio por três vezes, na presença de P_2O_5 . O solvente foi transferido em seguida para um balão contendo CaH_2 e refluxado mais uma vez. Para ser utilizada, a acetonitrila foi destilada imediatamente antes da reação, sob argônio.

Ciclooctano (Aldrich) ou tolueno (Aldrich) foi utilizado como padrão interno cromatográfico para a análise dos resultados da reação de Suzuki.

KF (Acros) foi seco em tubo de Schlenk sob pressão reduzida a 120°C , estocado em tubo de Schlenk, sob pressão de argônio.

O precursor catalítico $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (Aldrich), a fosfina 2-bifenil-di-t-butil-fosfina (Strem) e o ácido fenilborônico (Acros) foram utilizados sem nenhum tratamento adicional.

O polímeros poli(óxido de etileno) de massa molar 200 g mol^{-1} (PEO 200, Aldrich), líquido, foi seco na presença de peneira molecular ativada (400°C , 24 horas em mufla) durante 24 horas. O polímero poli(óxido de etileno) de massa molar 3350 g mol^{-1} (PEO 3350, Aldrich), sólido, foi seco em dessecador com P_2O_5 e sílica-gel com indicador de umidade, a baixa pressão. Etilenoglicol foi destilado sob baixa pressão, na presença de CaSO_4 . Dietilenoglicol e PEO 600 g mol^{-1} foi aplicado sem qualquer tratamento, apenas na preparação de sistemas bifásicos para a obtenção de seu diagrama de fases, assim como o etilenoglicol e todos os oligômeros do óxido de etileno quando utilizados para esse fim.

3.1.2. Reação de hidroformilação

Metanol (Merck) foi destilado na presença de CaO ativado (800°C, 4 horas, em mufla), sob atmosfera de argônio, para um balão de fundo redondo de 500 mL contendo aproximadamente 7g de aparas de magnésio. Foram adicionados em seguida 0,7 g de iodo ressublimado e a solução foi refluxada sob atmosfera de argônio até o consumo do iodo, indicado pela descoloração do metanol. Esse procedimento foi repetido mais duas vezes e o solvente foi estocado sob argônio no balão contendo magnésio residual da reação com iodo⁴⁷. Para ser utilizado, o metanol tratado foi destilado imediatamente antes da reação, sob argônio.

As olefinas utilizadas como substrato para a reação de hidroformilação foram 1-deceno (Aldrich) e estireno (Acros). O 1-deceno foi utilizado sem nenhum tratamento adicional. O estireno foi passado por uma pipeta pasteur contendo alumina ativada (170°C, 4 horas em estufa) para separação do inibidor de polimerização, imediatamente antes da reação.

O $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Strem) e a fosfina bis(difenilfosfino)etano (dppe, Strem) foram utilizados sem tratamentos adicionais.

Os aldeídos 1-undecanal (Acros) e o D,L-2-fenilpropanal (Acros) foram utilizados como padrões cromatográficos para quantificar os produtos da hidroformilação do 1-deceno e do estireno respectivamente. Ciclooctano (Aldrich), decano (Aldrich) e pentadecano (Aldrich) foram utilizados como padrões internos da reação.

3.2. Instrumentação

A reação de hidroformilação foi realizada em um reator Parr (Ilinois, EUA) de aço inoxidável, com capacidade de 100 mL e revestido com Teflon.

As análises por cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo a gás HP-5890A Series II, equipado com detector por ionização em chama (DIC) e coluna cromatográfica HP-5 (5% fenilmetilsilicona reticulada, 30m x 0,32 mm x 0,25 µm de espessura de filme). Gás de arraste: nitrogênio ultrapuro

(Air Liquide); comburente para a chama: Ar sintético (Air Liquide); combustível para a chama: hidrogênio (White Martins). Pressão na cabeça da coluna: 15 psi.

As análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas foram realizadas em um cromatógrafo HP-3988A equipado com espectrômetro de massas por impacto de elétrons e coluna HP-Ultra 2 (fenilmetilsilicona; 25m x 0,2 mm x 0,33 μ m). Gás de arraste: hélio; pressão na cabeça da coluna: 15 psi.

As análises por RMN de ^1H e RMN de ^{31}P foram realizadas em um espectrômetro Varian Gemini 2000, 300 MHz, utilizando como padrões internos o tetrametilsilano e solução aquosa de H_3PO_4 85%, respectivamente. As amostras foram analisadas em CDCl_3 ou adicionou-se um capilar de D_2O às amostras em solvente não deuterado.

A análise por infravermelho foi efetuada em espectrofotômetro Bomen FTIR, MB Series, modelo B100.

As análises de Rh lixiviado, por absorção atômica, foram realizadas por cortesia do Prof. José Salvador Barone (IQ/Unicamp) em sua empresa Puriquima, em São Paulo. Foi utilizado um espectrofotômetro de chama Varian A-6, utilizando lâmpada de catodo oco com Rh, emitindo em 343,5nm, e chama oxidante alimentada por NO/Acetileno. Amperagem da lâmpada: 5mA; Fenda: 5nm.

3.3. Métodos

3.3.1. Acoplamento de Suzuki entre clorotolueno e ácido fenilborônico

A menos que seja mencionado o contrário, todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio, utilizando técnicas de Schlenk.

Foi utilizado o procedimento descrito por Buchwald e colaboradores³⁵. Em um tubo de Schlenk seco em estufa, foram introduzidos 3,00 mmol de KF (174,3 mg). O tubo de Schlenk foi fechado com um septo de borracha e o sólido foi seco a baixa pressão, sob aquecimento de uma pistola flambadora, por ser muito higroscópico. O Schlenk foi resfriado, purgado com argônio e adicionou-se 0,01

mmol de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (2,2 mg), 0,02 mmol de 2-bifenil-di-t-butilfosfina (6,0 mg) e 3,00 mmol de ácido fenilborônico (184,3 mg). O Schlenk foi novamente purgado com argônio. Utilizando-se seringas, foram adicionados 1,00 mmol de clorotolueno (0,12 mL), 0,10mL do padrão interno (ciclooctano) e o volume apropriado de solvente. Retirou-se o septo de borracha e tampou-se o Schlenk com uma tampa de teflon com rosca. A reação foi mantida à temperatura ambiente (25-30°C), sob agitação magnética, durante 6 horas, a menos que se especifique outro período de reação. Os solventes testados para a reação de Suzuki foram dioxano e THF pois eles formam sistemas bifásicos quando misturados com heptano e polímeros ou oligômeros do óxido de etileno. Outros solventes testados foram acetonitrila e DMF, por serem pouco miscíveis em heptano, formando sistemas bifásicos sem a necessidade de um terceiro componente de alta polaridade. Como o padrão interno ciclooctano é pouco miscível em DMF e acetonitrila, as reações realizadas com esses dois solventes empregaram tolueno como padrão interno.

O melhor volume de solvente da reação foi determinado observando-se a conversão do clorotolueno em função do volume de solvente.

A conversão do clorotolueno (reagente limitante) na presença de padrão interno foi monitorada, através da análise de alíquotas diluídas do meio reacional por cromatografia gasosa, no início e no fim da reação (equação 1). Condições cromatográficas: temperatura inicial: 40°C durante 5 min; rampa: 10°C/min até 280°C. Temperatura final: 280°C durante 5 min. Temperatura do detector e do injetor : 280°C

$$\% \text{Conversão} = 100 \times \frac{(A_{\text{inicial}} - A_{\text{final}})}{A_{\text{inicial}}} \quad [1]$$

em que A = área do pico do clorotolueno/área do pico do padrão interno

O número de rotação NR da reação de Suzuki foi medida através da equação [2]

$$\text{NR} = N_p / N_c \quad [2]$$

na qual N_p = número de mols do produto formado em um certo tempo de reação e N_c = número de mols do catalisador.

O número de mols do produto formado N_p é dado pela equação [3]

$$N_p = C \times N_{ri} \quad [3]$$

na qual N_{ri} = número de mols do reagente no início da reação e C é a conversão do clorotolueno.

Substituindo-se a equação [3] na equação [2] obtemos a equação [4], no qual é possível o cálculo do NR para Suzuki a partir da quantidade de substrato inicial (clorotolueno).

$$NR = C \times N_{ri} / N_c \quad [4]$$

Essa relação foi utilizada para o cálculo de NR para a reação de Suzuki.

O produto foi isolado e purificado para a caracterização, seguindo o seguinte procedimento. A solução reacional foi diluída em seguida em 30 mL de éter dietílico. A solução foi transferida para um funil de separação e extraída com 20 mL de solução aquosa de NaOH 1 mol L^{-1} . A fase aquosa foi separada e lavada com 20 mL de éter dietílico. As fases etéreas foram reunidas, lavadas com 20 mL de solução aquosa saturada em NaCl, secas com MgSO_4 , filtradas através de um funil com algodão e concentradas sob baixa pressão. O resíduo foi passado em uma coluna com sílica gel, utilizando hexano como fase móvel. O sólido resultante foi caracterizado por RMN de ^1H

3.3.2. Estudo de diagramas de fases pseudo-ternários de sistemas bifásicos ternários

Os diagramas de fases foram obtidos por titulação turbidimétrica. Em tubos de ensaio de 20 mL com tampa foram preparadas soluções dos componentes para separação de fases (etilenoglicol, dietilenoglicol, PEO 200 e PEO 600) em THF nas concentrações de 5%, 10%, 20%, 40%, 60%, 80% e 90% em massa, pela pesagem em balança analítica. A massa total de cada solução foi

aproximadamente 2,0 g. As soluções foram então submetidas a 25,0°C em banho termostaticado e tituladas com volumes de 100µL do solvente apolar (n-heptano ou heptano), utilizando-se micropipeta, até o aparecimento de turbidez permanente. Deixando-se as amostras tituladas em repouso, a turbidez progredia para um sistema bifásico, confirmando a separação de fases.

A concentração de solvente apolar necessária para a separação de fases foi relacionada com a concentração dos componentes para separação de fases, em um diagrama de fases pseudo-ternário (Figura 3).

3.3.3. Testes de reciclagem do catalisador da reação de Suzuki através de sistemas líquidos bifásicos orgânicos

A reação de Suzuki foi conduzida como no item 3.3.1, com exceção da introdução de 1,8 mL de etilenoglicol e 3,0 mL de dioxano após a adição dos sólidos, para formar uma solução 40% desse composto em dioxano.

Após o término da reação, o tubo de Schlenk foi fechado com um septo de borracha através do qual foi adicionado o solvente extrator (heptano), formando imediatamente um sistema bifásico.

A fase extratora foi separada através de uma seringa e a fase inferior foi transferida por cânula sob argônio para um Schlenk com as mesmas quantidades de KF, ácido fenilborônico e clorotolueno da primeira reação, e 0,10 mL de padrão interno (ciclooctano). O rendimento de cada reação foi obtido por análise por cromatografia gasosa da mistura reacional, entre cada reciclagem.

3.3.4. Síntese do complexo dimérico $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, precursor catalítico da reação de hidroformilação

Foi utilizado o procedimento descrito por Wilkinson e MacClevarty⁴⁸. No recipiente de vidro mostrado na Figura 4 foram depositados 0,6 mmol de $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (150,7 mg) sobre a placa sinterizada. Em seguida, conectou-se o recipiente a um cilindro de CO e um fluxo mínimo do gás foi difundido através do sistema para evitar que o complexo, bastante volátil, escapasse do recipiente. O

recipiente foi aquecido a aproximadamente 80°C com banho de óleo de silicona, durante uma noite. Após o término da reação, o complexo dimérico sublimado sobre as paredes do recipiente foi lavado com 20 mL de hexano seco. Esse solvente foi eliminado sob pressão reduzida em tubo de Schlenk, resultando em 75,7 mg do composto desejado (Rendimento: 68%). Para a caracterização do complexo, o dímero foi analisado por infravermelho.

ν (pastilhas de KBr; cm^{-1}): 2105(2102); 2083(2080); 2035(2035); 2003(2003) (estiramentos de carbonila). Os valores da literatura⁴⁸ em parênteses referem-se ao complexo dissolvido em hexano.

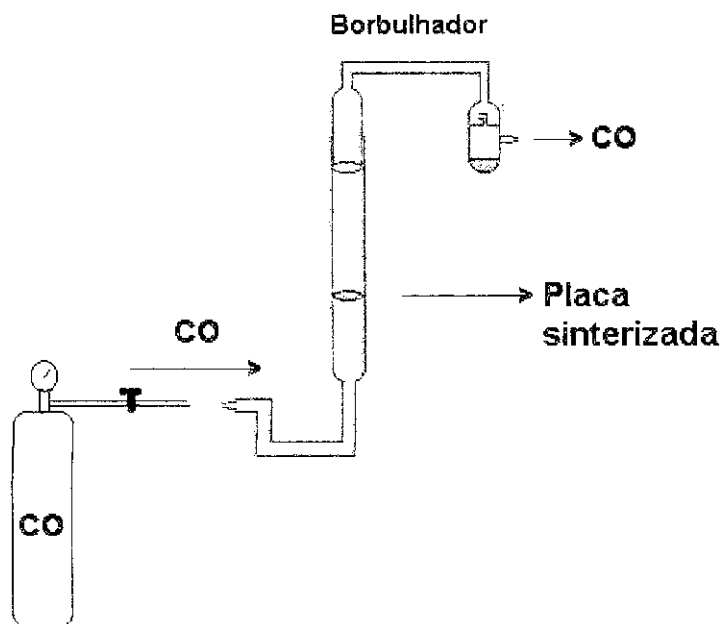


Figura 4: Montagem para a preparação do complexo dimérico $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$.

3.3.5. Reação de hidroformilação

A reação de hidroformilação do 1-deceno ou estireno não necessitou atmosfera de argônio. Em um experimento catalítico típico, a autoclave foi carregada com 0,013 mmol (5,0 mg) do precursor catalítico $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, 0,026 mmol da fosfina dppe (10,2 mg), 12,8 mmol de 1-deceno (1,8 g) ou de estireno (1,3 g) e 200 μL de ciclooctano (padrão interno). Foram adicionados em seguida

30 mL de THF. A autoclave foi fechada, purgada com hidrogênio em três ciclos preenchimento/evacuação e pressurizada com 50 bar de mistura 1:1 CO/H₂. A solução foi aquecida a 80°C sob agitação mecânica de 200 rpm.

A conversão do substrato e o rendimento do produto da reação foram determinados por cromatografia gasosa, utilizando curva analítica dos reagentes e produtos disponíveis.

As condições cromatográficas utilizadas na reação de hidroformilação do 1-deceno foram: temperatura inicial: 50°C durante 10 min; rampa: 10°C/min até 280°C. Temperatura final: 280°C durante 5 min. Temperatura do detector e do injetor : 250°C. As condições cromatográficas para a hidroformilação do estireno foram idênticas, com exceção do aquecimento inicial durante apenas 5 min.

3.3.6. Monitoramento da reação de hidroformilação

O objetivo do monitoramento da hidroformilação do estireno ou do 1-deceno é obter um período de reação durante o qual tem-se uma boa quantidade de produtos formados e uma boa conversão do substrato.

Outro objetivo do monitoramento é determinar o período durante o qual se tem mais formação do produto de interesse, uma vez que tanto a hidroformilação do 1-deceno como a hidroformilação do estireno apresentam mais de um produto. Para mostrar qual o produto formado preferencialmente em um determinado período da reação, foi calculado o rendimento em aldeídos lineares (n) e o rendimento em aldeídos ramificados (l) em função do período da reação.

O monitoramento das reações de hidroformilação de olefinas acima foi realizado por cromatografia gasosa das alíquotas da reação, utilizando ciclooctano como padrão interno. A alíquota correspondente ao tempo inicial (t₀) foi coletada antes do fechamento da autoclave. As demais alíquotas foram retiradas da solução reacional em intervalos de 30 min, a menos que seja mencionado o contrário. As quantidades de substrato consumido e as quantidades de produtos de hidroformilação foram relacionados com o período da reação. O número de rotação NR das reações de hidroformilação realizadas foi calculado tanto para o consumo do substrato ([4]) quanto para a formação de produto.

Os produtos paralelos formados, além do aldeídos, foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. As condições cromatográficas foram: temperatura inicial: 50°C; tempo inicial: 5 min; rampa de aquecimento: 10°C/min; temperatura final: 280°C; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 280°C; massa rastreada: 40-250g/mol; período de corrida do solvente na coluna cromatográfica(delay): 3 min.

Foi realizado o monitoramento da hidroformilação do 1-deceno e do estireno em THF e em metanol para determinar-se qual o melhor solvente.

A hidroformilação do estireno foi monitorada também em soluções de etilenoglicol e PEO 600 40% em THF, para determinar-se qual o melhor componente polar para o sistema bifásico de extração. As soluções foram preparadas pesando-se em balança analítica cerca de 17,7g de componente polar e 26,0 g de THF (30 mL).

3.3.7. Testes de reciclagem do catalisador da reação de hidroformilação através de sistemas líquidos bifásicos orgânicos

A reação de hidroformilação do estireno foi realizada como no item 3.3.5., utilizando-se metade da quantidade de estireno. O solvente da reação utilizado foi uma solução de PEO 600 em THF 40% (m/m) preparada pela pesagem em balança analítica de 13,8g de PEO 600 e 20,1 g de THF, juntamente com os demais componentes da mistura reacional. O período de reação foi de 4 horas.

Após o término da reação, a solução reacional foi transferida para um tubo de ensaio de 50 mL com tampa. Cerca de 15 mL de heptano foram adicionados via seringa à mistura reacional, formando um sistema bifásico. O tubo de ensaio foi mantido em banho termostatizado à 30°C para tornar mais rápido a separação das fases, visualizada pela formação de duas fases macroscópicas transparentes.

A fase do produto foi retirada via seringa, e a mistura reacional foi extraída mais duas vezes, adicionando-se 5 mL de heptano. As fases extraídas foram reunidas, pesadas em frascos de amostras e analisadas por CG para a determinação da quantidade de produto extraído na extração.

A fase contendo o catalisador foi novamente transferida para o reator, contendo as mesmas quantidades de substrato e padrão interno da primeira reação. O solvente THF foi repostado até completar a massa total pesada para a primeira reação. O polímero PEO 600, perdido nas extrações, foi repostado só após o fim de reação para não prejudicar o seu rendimento. As demais reciclagens seguiram o mesmo procedimento dado acima.

O rendimento da primeira reação e de cada reciclagem foi determinado analisando-se a mistura reacional por cromatografia gasosa utilizando padrão interno, antes e depois de cada reação. A quantidade de padrão interno colocado no início de uma reciclagem não se mantinha para a reciclagem seguinte, pois era extraído pelo heptano junto com o produto. Portanto, para a reciclagem seguinte, um novo padrão interno era adicionado. A primeira reação de hidroformilação e as duas reciclagens seguintes empregaram ciclooctano, decano e pentadecano respectivamente, como padrões internos. A mesma seqüência de padrões internos foi utilizada para as três reciclagens seguintes, pois as extrações anteriores com heptano deixaram apenas traços dos padrões das reações anteriores.

Para cada reciclagem, foram calculados a conversão do estireno, os rendimentos em aldeídos linear e ramificado, e o número de rotação NR da reação. O cálculo do número de rotação levou em conta a quantidade de metal catalítico lixiviado, determinado pelo item 3.3.8.

3.3.8. Quantificação de ródio lixiviado

Embora o sistema bifásico com THF/PEO600/heptano concentre o produto e o catalisador de Rh em fases distintas, observou-se a partição de Rh para a fase extratora do produto, como indicou a coloração amarela dessa fase. Portanto, as extrações com heptano causaram perdas de catalisador e representaram um dos fatores para a queda na conversão do estireno nas reciclagens seguintes.

A fase extratora do produto foi transferida para um béquer de 400 mL e concentrada em uma capela, sob aquecimento de 40°C (no máximo), restando apenas os líquidos de maior ponto de ebulição (estireno, aldeídos, PEO 600). Em seguida, a amostra foi digerida alternadamente com uma solução 1:3 (v/v) de

HNO_3 concentrado/ H_2O_2 (90% v/v) e HNO_3 concentrado para a digestão do poliestireno precipitado. As digestões com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ foram realizadas utilizando-se 10 mL da solução e aquecendo-se a amostra a 70°C (no máximo). Como a decomposição da água oxigenada liberando oxigênio é extremamente exotérmica, o béquer era imediatamente transferido para uma superfície fria ou banho de gelo para que seu conteúdo não transbordasse. As digestões com ácido nítrico puro foram realizadas adicionando-se 10 mL do ácido concentrado à amostra, aquecida à 150°C . Devido à elevada temperatura empregada no tratamento com HNO_2 , o ácido só era adicionado após a decomposição total da H_2O_2 , utilizada na digestão com solução $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. A digestão das amostras durou aproximadamente 12 horas.

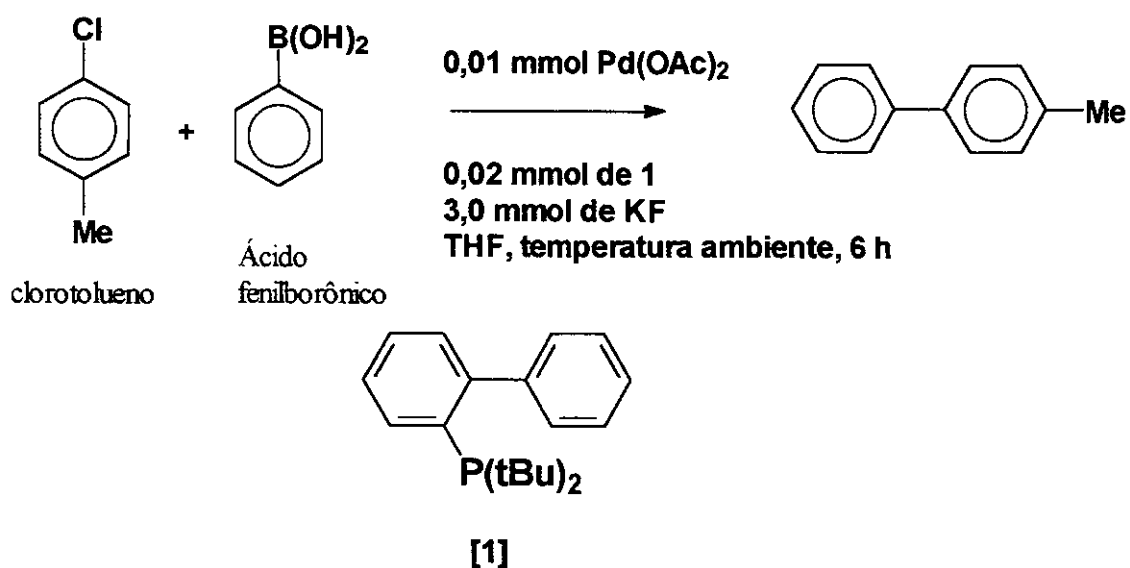
Após a digestão das amostras de fase extraída, o volume das amostras foram reduzidos a 2 mL e diluídas com água deionizada até 25 mL, em balões volumétricos. As amostras foram encaminhadas, em seguida, para análise por absorção atômica.

4. Resultados e Discussão

4.1. A reação de Suzuki

4.1.1. Síntese e caracterização do produto

A reação [2] foi testada a fim de determinar sua reprodutibilidade com o protocolo dado pela literatura³⁵.



Acompanhando-se a variação da concentração do reagente limitante (clorotolueno) entre o início e o final da reação por cromatografia gasosa, observou-se uma conversão de 91,5%. O número de rotação NR calculado (equação [4]) foi de 91,5 em 6 horas de reação, utilizando uma relação Pd/fosfina [1] de 1:2, e uma relação substrato (clorotolueno)/ Pd de 1:100. A literatura³⁵ apresentou uma conversão de 100% do clorotolueno (CG), rendimento de 95% (produto isolado) e NR igual a 95, em 6 horas.

O produto da reação foi analisado por RMN de ¹H e seu espectro é mostrado na Figura 5. O espectro mostra os nove prótons presentes nos dois anéis aromáticos da bifenila com deslocamentos químicos entre 7,2 a 7,5 ppm.

O singlete em 2,4 ppm foi atribuído ao grupo metil ligado à bifenila. Os demais sinais em 1,5 e 1,2 ppm foram atribuídos a impurezas da amostra.

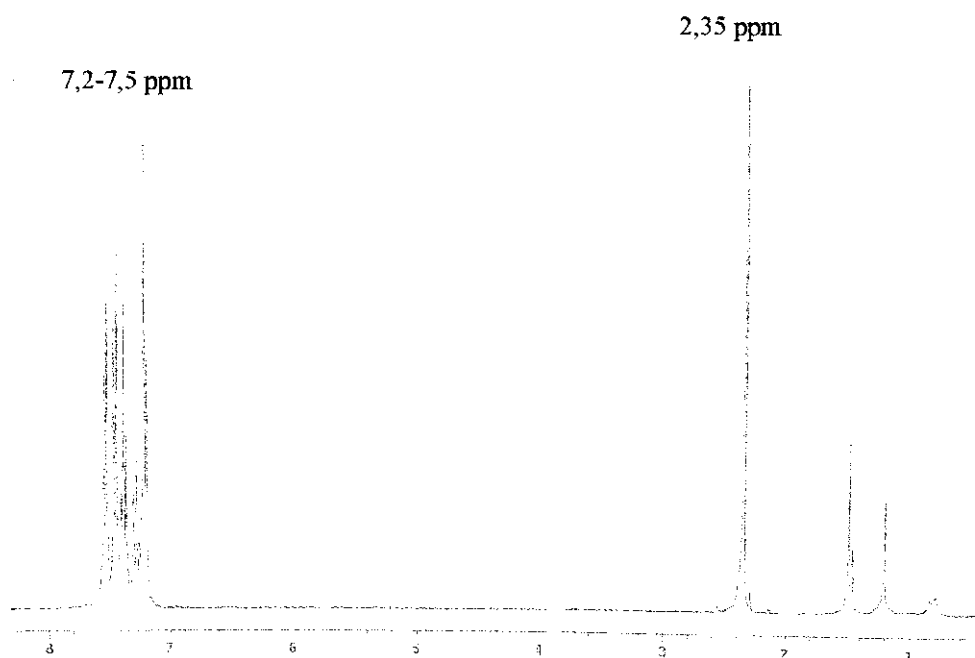


Figura 5: Espectro de RMN de ^1H do produto da reação de Suzuki 4-metilbifenil. Padrão interno: tetrametilsilano; solvente da amostra: CDCl_3 .

Essas atribuições foram confirmadas por comparação com os dados da literatura⁴⁹: os nove prótons da bifenila apresentaram deslocamentos químicos entre 7,23 e 7,57 ppm; o grupo metil ligado à bifenila apresentou deslocamento químico de 2,4 ppm.

4.1.2. Determinação dos melhores componentes para o sistema bifásico de reciclagem

O sistema bifásico para reciclagem do catalisador de Pd da reação de Suzuki é formado por uma fase rica em solvente polar para solubilizar o catalisador. A outra fase é rica em solvente apolar para solubilizar o produto da reação (4-metilbifenil). Dessa forma, produto e catalisador são separados em fases distintas.

O solvente polar do sistema bifásico é o solvente no qual ocorre a reação de Suzuki. Portanto, foi estudado o efeito do solvente sobre a reação de Suzuki ([2]) para a escolha do melhor solvente polar para o sistema bifásico.

A Tabela 1 apresenta os resultados de conversão para a reação 1 realizada em diferentes solventes.

Tabela 1: Influência do solvente sobre a reação de Suzuki.

Solvente da reação	Conversão (%)
Dioxano ^a	90-100
Tetraidrofurano ^a	90-100
Dimetilformamida ^b	25
Acetonitrila ^b	79

a: Pd/substrato: 1:100; Pd/fosfina 1:2; 6 h de reação; temperatura ambiente; padrão interno: ciclooctano; faixa de conversão para 4 replicatas realizadas ; b: 24 h de reação; padrão interno: tolueno; resultado de uma única reação

Os resultados acima demonstram como o rendimento da reação de Suzuki depende muito da natureza do solvente. Os melhores desempenhos da reação foram obtidos com os solventes THF e dioxano, com conversões semelhantes³⁵.

Os dois melhores solventes para a reação de Suzuki são também bastante semelhantes em termos de equilíbrio de fases, como mostrou a Figura 6.

Portanto, os dados acima indicam que THF e dioxano são solventes equivalentes para a aplicação no processo de reciclagem do catalisador de Suzuki com sistemas bifásicos. O solvente dioxano foi escolhido como solvente da reação, por ser um solvente bastante aplicado tanto na reação de Suzuki³⁵ como na reação de Heck^{50,51}.

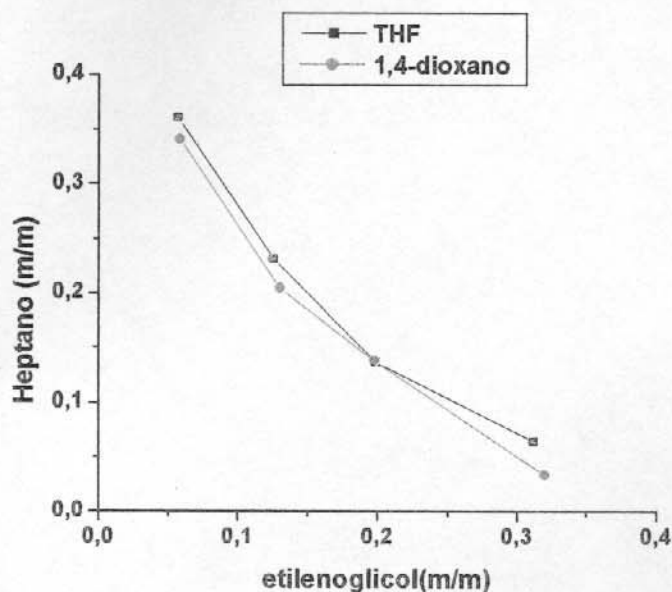


Figura 6: Diagramas de fases dos sistemas bifásicos dioxano/etilenoglicol/heptano (●) e THF/etilenoglicol/heptano (■). Concentrações expressas em frações mássicas.

Em seguida foi determinado qual o maior volume de solvente polar possível de ser utilizado na reação de Suzuki, sem causar quedas na atividade catalítica devido à diluição do substrato. Esse estudo foi necessário devido aos baixos volumes empregados para essa reação (1mL / mmol de clorotolueno)³⁵ o que dificultaria bastante a manipulação de uma sistema bifásico. Durante os testes realizados com a reação em diferentes volumes de THF, as quantidades de Pd e fosfina não foram aumentadas proporcionalmente ao volume de solvente. Como o volume determinado nessa etapa será utilizado para compor o sistema bifásico de reciclagem, um aumento nas quantidades de metal e fosfina proporcionariam maiores perdas desses elementos para a fase do produto, durante as reciclagens.

A Figura 7 apresenta a variação do número de rotação NR em função do volume de solvente (THF) empregado na reação.

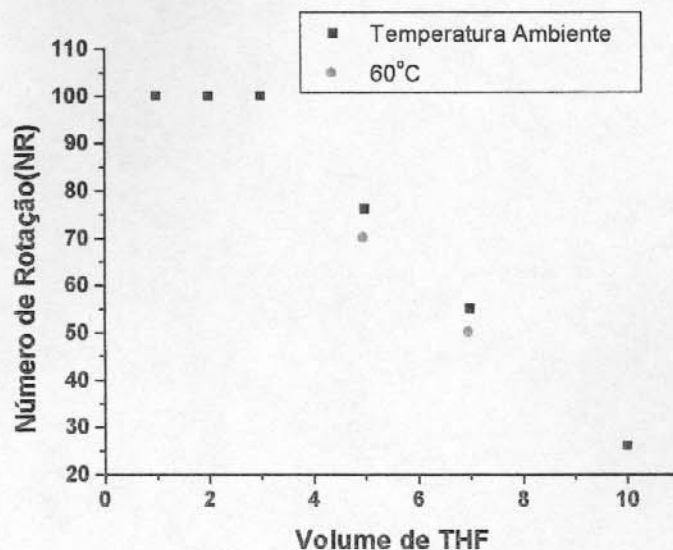


Figura 7: NR em função do volume de THF como solvente da reação, a temperatura ambiente(■). Reações realizadas a 60°C (●).NR=[clorobenzeno consumido]/[Pd]

De acordo com a Figura 7, utilizando-se até 3 mL de solvente, observou-se conversão quantitativa do clorotolueno, com NR igual a 100. A partir de 5 mL a conversão começou a cair, chegando a 26% com 10 mL de THF. O aquecimento das reações com volumes de 5 e 7 mL para 60°C (pontos em vermelho) não melhorou a conversão do substrato, que permaneceu praticamente nos mesmos valores. Portanto foi escolhido um volume de 3 mL para a reação de Suzuki e para compor o sistema bifásico de reciclagem.

O solvente apolar para o sistema bifásico foi escolhido entre heptano e n-heptano, por comparação entre os diagramas de fases dos sistema bifásicos com THF/PEO 600/heptano e THF/PEO 600/n-heptano (Figura 8).

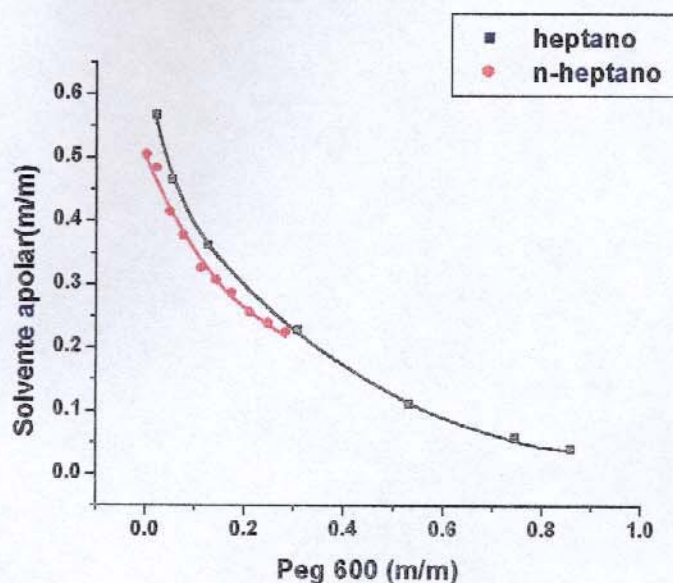


Figura 8: Diagramas de fases dos sistemas bifásicos com THF/PEO600/heptano (■) e THF/PEO600/n-heptano (●). Concentrações expressas em frações mássicas.

A Figura 8 mostrou que os diagramas de fases dos sistemas com heptano e n-heptano têm as áreas da região bifásica muito semelhantes. Portanto, ambos são equivalentes para serem utilizados no sistema bifásico de reciclagem. O solvente heptano foi escolhido por se tratar de uma mistura de isômeros C₇, uma alternativa mais barata ao n-heptano. Isso favorece a aplicação industrial do processo de separação e reciclagem de catalisadores de metais de transição que se deseja desenvolver nessa dissertação de mestrado.

Como os solventes escolhidos heptano e dioxano são miscíveis entre si, foi necessário a adição de mais um componente de alta polaridade que aumentasse a diferença de polaridade entre os componentes da mistura, tornando-a bifásica.

O componente polar para tornar a mistura dioxano/heptano bifásica foi escolhido por comparação entre os diagramas de fases dos sistemas bifásicos com THF/heptano/componente polar, sendo etilenoglicol, dietilenoglicol, PEO 200 e PEO 600 os componentes polares (Figura 9). Como a natureza dos dois

solventes orgânicos (THF e heptano) foi mantida constante, as influências sobre o diagrama de fases foram atribuídas somente aos componentes polares estudados. THF foi escolhido para compor os sistemas bifásicos por comportar-se de forma semelhante ao dioxano.

Observando-se a Figura 9, há poucas diferenças entre diagramas de fases com THF/heptano/dietilenoglicol, PEO 200 e PEO 600. Por outro lado, o sistema bifásico com THF/heptano/etilenoglicol mostrou uma comportamento diferente, apresentando a maior área da região bifásica.

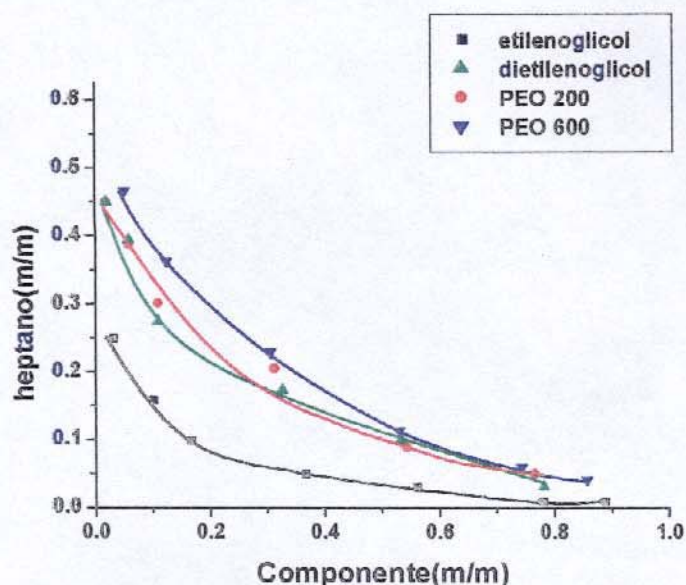


Figura 9: Diagramas de fases para os sistemas líquidos bifásicos orgânicos THF/heptano/ componente polar. Componente polar: etilenoglicol (■), dietilenoglicol (▲), PEO 200 (●), PEO 600 (▼). Concentrações expressas em frações mássicas.

Spitzer, da Silva e Loh⁵² observaram diferenças semelhantes entre os diagramas de fases dos sistemas bifásicos compostos por CH_2Cl_2 /heptano/ PEO 200 ou dietilenoglicol. A área da região bifásica para o sistema com dietilenoglicol mostrou-se maior que a área correspondente do sistema bifásico com PEO 200.

Essas diferenças foram explicadas em termos da contribuição relativa dos grupos hidroxilas presentes nesses compostos (Figura 10).

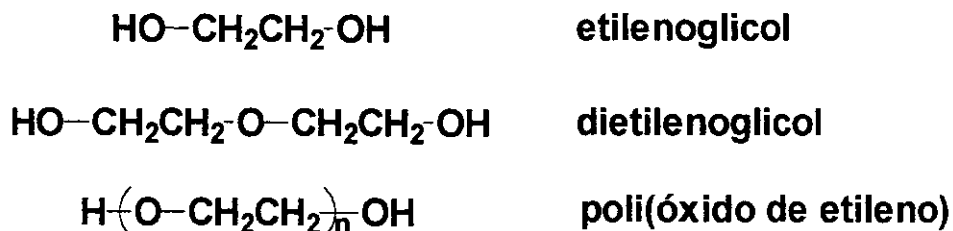


Figura 10: fórmulas moleculares do etilenoglicol, dietilenoglicol e polímeros do óxido de etileno.

Através da Figura 10, observa-se que a contribuição dos grupos hidroxilas nos oligômeros do óxido de etileno diminui com o aumento da cadeia poliéter, formada pelo encadeamento das unidades de óxido de etileno (n). Quanto maior o tamanho da cadeia poliéter apolar em relação aos grupos hidroxilas, menos polar será o polímero. Portanto o PEO 600 ($n=13$) é o mais apolar entre os oligômeros testados, por possuir a maior cadeia poliéter quando comparado com PEO 200 ($n = 4$) e dietilenoglicol. O etilenoglicol, que não possui nenhuma unidade éter, apresenta maior contribuição relativa dos grupos hidroxilas, sendo o mais polar entre os componentes testados.

Por ser mais polar, o etilenoglicol é menos miscível que os demais oligômeros em heptano, o que justifica a maior área da região bifásica para o sistema bifásico com THF/heptano/etilenoglicol (Figura 9).

A diminuição da polaridade de PEO's com o aumento da massa molar (maior número de grupos éter) foi observada posteriormente por Spitzer, Sabadini e Loh⁵³ ao estudarem a partição de polímeros do óxido de etileno de várias massas molares em sistemas bifásicos aquoso-orgânicos compostos por diclorometano, clorofórmio ou clorobenzeno. Os resultados com os sistemas bifásicos com diclorometano e clorofórmio mostraram que a partição dos polímeros para a fase orgânica aumenta com o aumento de suas massas

molares, apesar da elevada solubilidade desses polímeros em água. A partição preferencial dos polímeros para a fase orgânica (constante de partição $K > 1$) já iniciou-se com PEO's de baixas massas molares, como o PEO 300 (para clorofórmio) e PEO 400 (para diclorometano). Portanto, o caráter apolar da cadeia poliéter já prevalece sobre o caráter polar dos grupos hidroxila para os polímeros de menores massas molares. Esse fato demonstra a diferença de polaridade entre os oligômeros testados (PEO 200 e 600) e o etilenoglicol, e justifica a maior área da região bifásica para o sistema bifásico com etilenoglicol.

Portanto, o etilenoglicol foi escolhido para compor o sistema bifásico de extração, juntamente com dioxano e heptano, por apresentar a maior área da região bifásica. Em princípio, por apresentar maior área bifásica, o diagrama de fases com etilenoglicol teria linhas de amarração maiores que os diagramas com dietilenoglicol, PEO 200 e PEO 600. Isso significa que o sistema bifásico com etilenoglicol apresenta fases mais distintas (Figura 9). Isso, como foi dito antes colaboraria para a separação entre produto e catalisador em fases distintas, evitando a lixiviação do metal catalítico (paládio).

4.1.3. Testes de reciclagem do catalisador homogêneo da reação de Suzuki

Após a escolha do melhor componente polar para o sistema bifásico, o passo seguinte foi testar o sistema bifásico para a separação entre o catalisador/produto e para a reciclagem do catalisador.

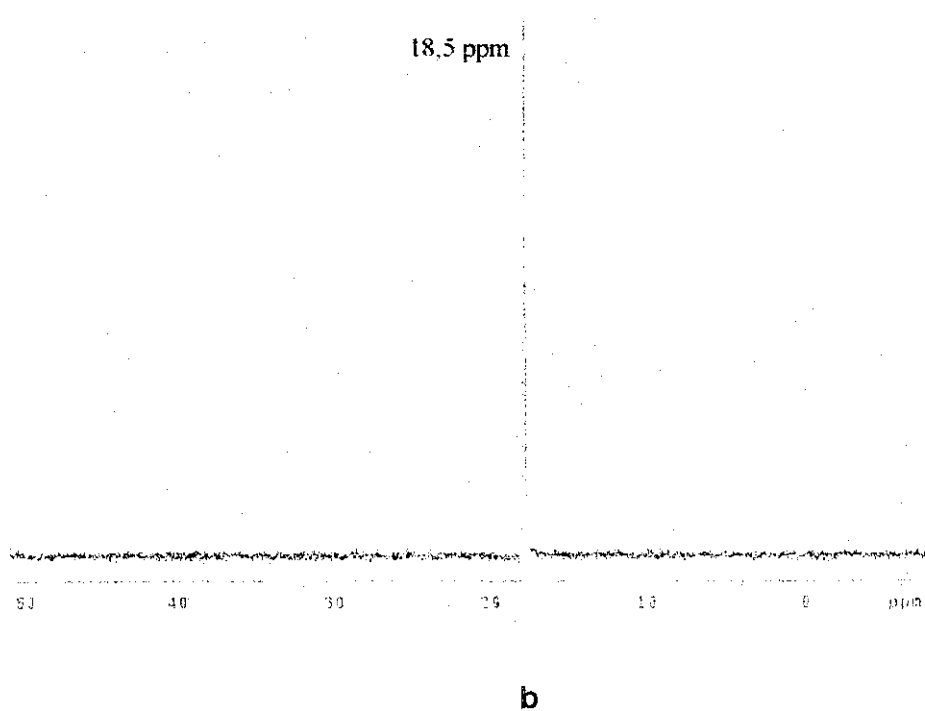
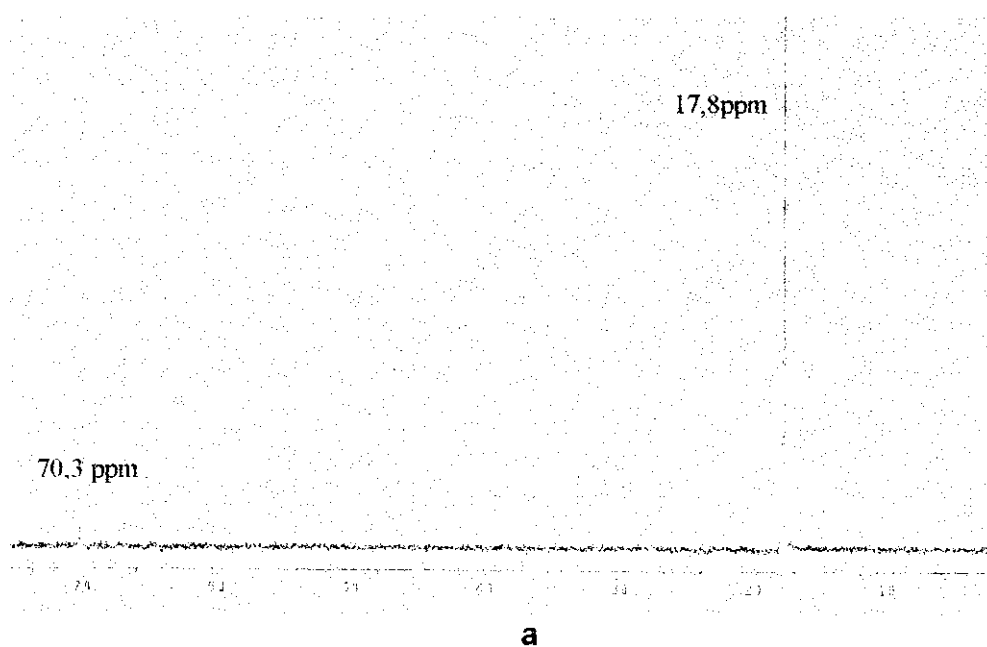
A reação de acoplamento entre o ácido fenilborônico e o clorotolueno foi realizada adicionando-se o componente polar (etilenoglicol) juntamente com o solvente dioxano logo no início da reação. Após o término do período da reação (6 horas), seria adicionado o solvente apolar heptano à mistura reacional para a formação do sistema bifásico e a separação entre produto e catalisador.

No entanto, nenhuma conversão do clorotolueno foi observada na presença do etilenoglicol, mesmo quando o período da reação foi prolongado para 24 horas. Esse fato ocorreu provavelmente devido à formação de um sistema bifásico logo no início da reação de Suzuki, através da mistura entre alguns componentes da

reação (ácido fenilborônico, KF e dioxano) e o etilenoglicol. A reação de Suzuki em meio bifásico seria então prejudicada pela separação entre os componentes da mistura reacional, ficando a atividade catalítica dependente da agitação do meio. Além disso, álcoois (como metanol, etanol e isopropanol) não são bons solventes para a reação de Suzuki³⁵, e causam a redução do haleto de arila^{35,54}. Portanto, o etilenoglicol pode ter prejudicado o rendimento da reação.

As análises das fases desse sistema bifásico por cromatografia gasosa indicaram que a fase inferior era concentrada em etilenoglicol e a fase superior concentrada em dioxano. A coloração avermelhada da fase superior do sistema bifásico indicou que o metal catalítico, paládio, concentrou-se nessa fase. A adição de heptano sobre o sistema bifásico apenas extraía o restante do metal dissolvido na fase inferior e aumentava o volume da fase superior. A reciclagem dessa fase superior em uma nova reação de Suzuki não apresentou conversão alguma do substrato, clorotolueno.

Para verificar o estado do complexo catalítico, a amostra da fase superior foi analisada por RMN de ³¹P. Os deslocamentos químicos de ³¹P apresentados pela amostra da fase (**Figura 11a**) foram comparados com os deslocamento da fosfina 2 bifenil-di-t-butil-fosfina pura (**Figura 11b**) e com os deslocamentos de ³¹P observados para o complexo Pd–fosfina(**Figura 11c**). Esse complexo foi sintetizado pela reação de Pd(OAc)₂ e a fosfina 2 bifenil-di-t -butil-fosfina em dioxano, utilizando uma relação Pd/fosfina de 1:2. A reação ocorreu sob atmosfera inerte, utilizando técnicas de Schlenk.



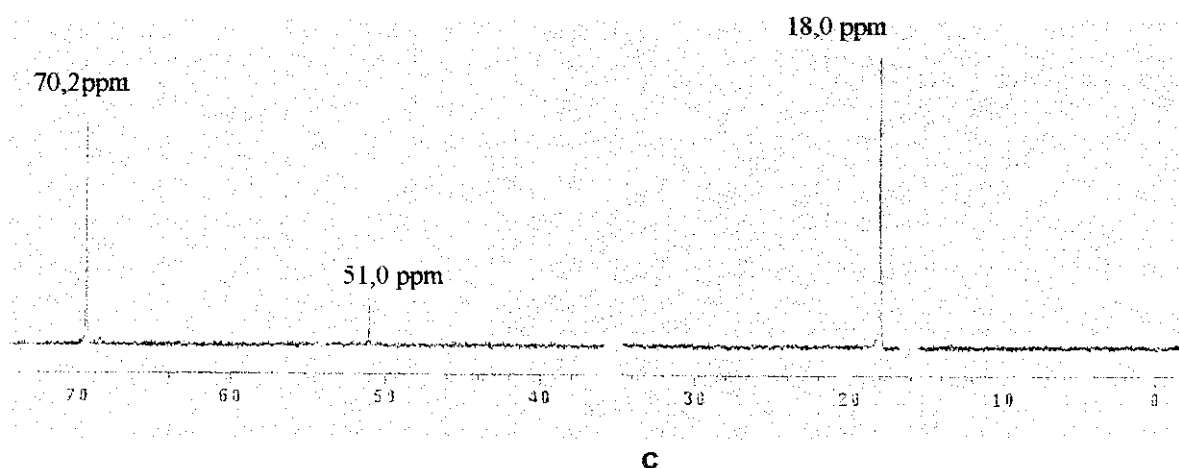


Figura 11: a: espectro de RMN de ^{31}P da fase rica em dioxano; solvente da amostra: dioxano; capilar de D_2O imerso na amostra; b: espectro da fosfina pura (2-bifenil-di-t-butilfosfina); solvente: CDCl_3 . c: espectro do complexo Pd-fosfina. solvente: dioxano; capilar de D_2O imerso na amostra. Padrão interno de ^{31}P : 85% H_3PO_4 .

O espectro da fosfina pura (Figura 11b) apresenta um único singlete em 18,5 ppm. O espectro do complexo Pd-fosfina (Figura 11c) apresenta um singlete com deslocamento químico semelhante em 18,0 ppm atribuído portanto ao excesso de fosfina na reação de síntese. O outro sinal em 70,2ppm provavelmente pertence ao complexo Pd-fosfina. O pequeno singlete em 51 ppm pertence ao óxido da fosfina.

A partir desses dados, concluiu-se pelo exame da Figura 11a que o pequeno sinal em 70,3 ppm corresponde ao complexo Pd-fosfina em baixas quantidades. Além disso, o singlete em 17,8 ppm pertence à fosfina, comprovando que ela também é particionada para a fase rica em dioxano e que ela se encontra provavelmente dissociada do metal catalítico, justificando a ausência de atividade catalítica.

Portanto, o sistema bifásico composto por dioxano/heptano/etilenoglicol mostrou evidências de desativação do catalisador por dissociação de fosfina, mostrando sua ineficácia na reciclagem do catalisador de Pd. Além disso, o

sistema apresentou também perdas de fosfina para a fase onde seria extraído o produto.

O problema de perda de fosfina para a fase extratora do produto foi observado também por da Rosa, Martinelli, da Silva e Loh²³ na reciclagem do catalisador de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{P}(\text{Ph})_3)_3$, utilizado na hidrogenação do 1-hexeno. Esses autores utilizaram a mistura entre CH_2Cl_2 e PEO 3350 (bifásica à -40°C) na reciclagem do catalisador e observaram quedas na atividade catalítica a partir da 3ª reciclagem. O decréscimo da atividade catalítica foi causado pelo processo de reciclagem, que provocava a perda do ligante $\text{P}(\text{Ph})_3$ (em equilíbrio com o complexo catalítico) para a fase do produto, que era separada.

Para evitar esse problema de perdas de fosfina, os autores utilizaram o complexo catalítico $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ (cod = cicloocta-1,5-dieno), com a fosfina quelante dppe. Como o ligante prendia-se por dois sítios quelantes ao Rh, não foi observado dissociação da fosfina do centro metálico (Rh) e a atividade catalítica não caiu entre as reciclagens.

A reação de Suzuki foi testada posteriormente na presença de outros compostos diferentes de etilenoglicol, como PEO 200 e PEO 3350, a fim de verificar alguma conversão do substrato. No entanto, foram observados conversões bastante flutuantes de 33% (PEO 200) e até de 0% (PEO 3350). Portanto esses compostos não se mostraram adequados para compor o sistema bifásico de reciclagem do catalisador.

O sistema bifásico composto por acetonitrila/heptano foi testado para a reciclagem do catalisador de Suzuki, pois o solvente acetonitrila foi o que apresentou melhores conversões de clorotolueno (79%, tabela 1) depois de THF e dioxano. Este sistema bifásico apresenta a vantagem de não necessitar de um terceiro componente, pois a acetonitrila é bastante polar e pouco miscível em heptano.

A primeira reação Suzuki em acetonitrila, antes da reciclagem, mostrou conversão do clorotolueno de 65% (CG), inferior à conversão observada pelo estudo do melhor solvente para a reação (79%, Tabela 1). A coloração da mistura

reacional alterou-se entre o início e o fim da reação de vermelho para amarelo claro.

Após o término da reação, foi adicionado 3 mL de heptano à mistura reacional, formando um sistema bifásico. A fase contendo heptano e o produto foi separada da fase inferior por seringa. A fase inferior, com acetonitrila, foi transferida via cânula, sob atmosfera de argônio, para um outro Schlenk carregado com as quantidades de base (KF) e reagentes (clorotolueno, ácido fenilborônico e KF) para uma nova reação. A reciclagem da fase inferior não mostrou conversão alguma do clorotolueno. Provavelmente, a alteração da coloração da solução reacional indicou alguma mudança do complexo catalítico que causou a perda de atividade catalítica. Essa alteração no complexo poderia ser a dissociação de fosfina, como observou-se anteriormente com o sistema bifásico dioxano/etilenoglicol/heptano. Não foi estudado a relação entre a mudança de cor da solução reacional e o estado do complexo catalítico.

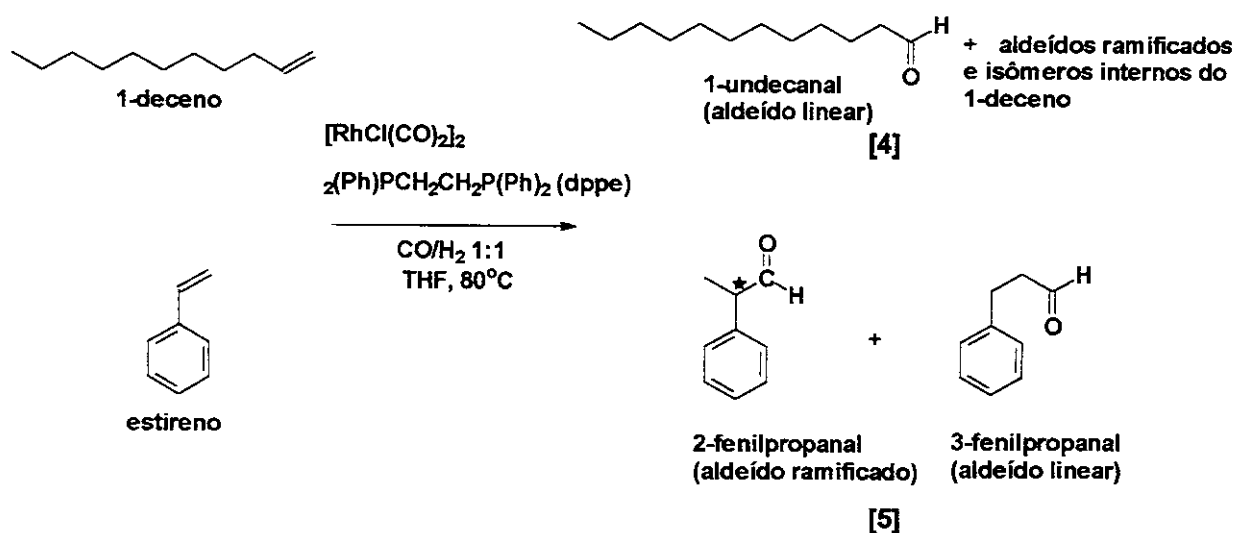
Esses resultados indicam que provavelmente o complexo catalítico formado *in situ* por Pd(OAc)₂/ 2-bifenil-di-*t*-butilfosfina não permanece ativo ao final da reação não sendo possível reciclá-lo em novas reações.

Devido aos resultados negativos descritos acima, não foram realizados novos testes com a reação de Suzuki.

4.2. A reação de Hidroformilação

As etapas posteriores desse trabalho de mestrado envolveram a aplicação de sistemas bifásicos para a reciclagem do catalisador homogêneo de ródio usado nas reações de hidroformilação de 1-deceno [4] e estireno [5].

4.2.1. Efeito do solvente sobre a hidroformilação do 1-deceno e do estireno.



As reações de hidroformilação do 1-deceno e do estireno foram monitoradas inicialmente em THF, um solvente clássico para essa reação, para o estudo dos produtos formados (Figura 12[a] e [b]).

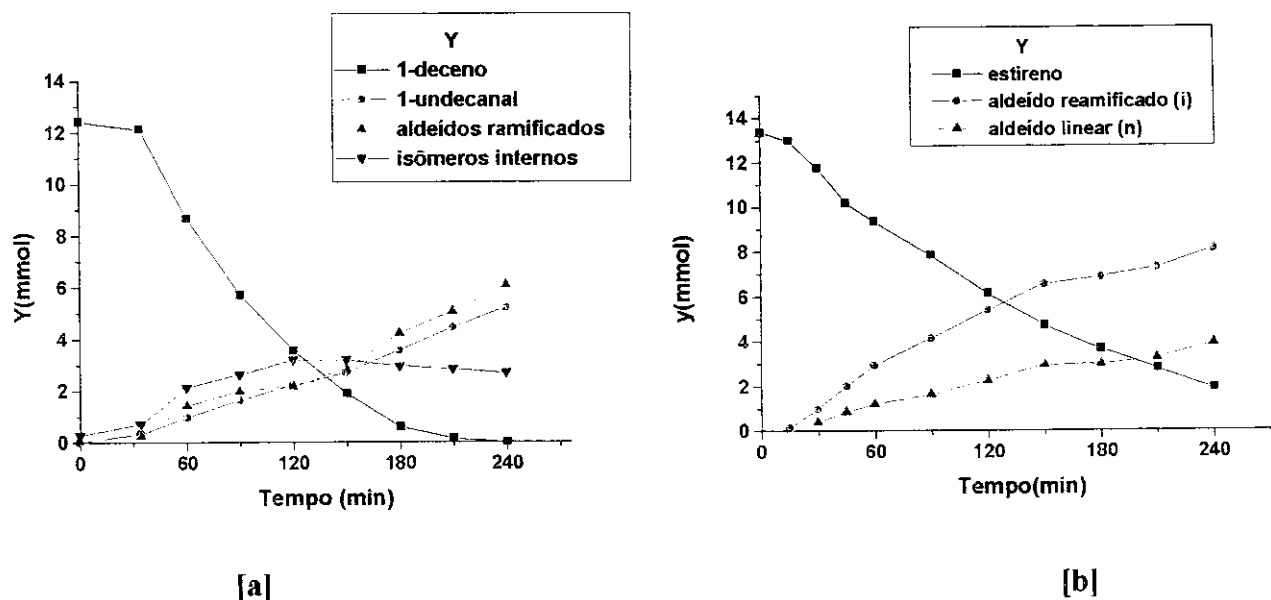


Figura 12: Monitoramento da reação de hidroformilação do 1-deceno [a] e do estireno [b] em THF. $[Rh]/[1\text{-deceno}] = 1:500$; $[Rh]/[P]=1:2$

O monitoramento da hidroformilação do 1-deceno apresentou uma conversão total do substrato em 4 horas de reação. Os isômeros internos do 1-deceno foram produzidos preferencialmente no início da reação, atingindo uma quantidade máxima em 2 horas de reação. A partir desse período, a quantidade de isômeros internos diminuiu devido à hidroformilação dessas olefinas a aldeídos ramificados. A quantidade total de aldeídos ramificados produzidos é superior à quantidade de 1-undecanal produzido, durante todo o período da reação. O rendimento em 1-undecanal foi de 41% e o número de rotação foi de 499, após 4 horas de reação. (Tabela 2).

Tabela 2: Resultados de conversão do 1-deceno, rendimento em aldeído linear e número de rotação NR para a hidroformilação do 1-deceno em diferentes solventes.

	THF	Metanol ²
Conversão do 1-deceno (%)	99	89
Seletividade para o aldeído n (%)	41	5
Número de rotação ⁵	499	445
n/i ⁶	0,8	-

¹[Rh]/[substrato]=1:500(aproximadamente); [Rh]/[P]=1:2; ²4 horas; ³1,25 horas; ⁴etilenoglicol; ⁵5 horas; ⁶NR = [1-deceno consumido]/[Rh]; ⁶ [aldeído linear]/[aldeídos ramificados]

O monitoramento da hidroformilação do estireno em THF apresentou a conversão de 86% em 4 horas de reação. O aldeído ramificado (i), 2-fenilpropanal, foi produzido preferencialmente, em detrimento do aldeído linear (3-fenilpropanal, n) durante todo o período da reação. O rendimento em aldeído ramificado foi de 61% e o número de rotação medido foi de 448, após 4 horas de reação (Tabela 3)

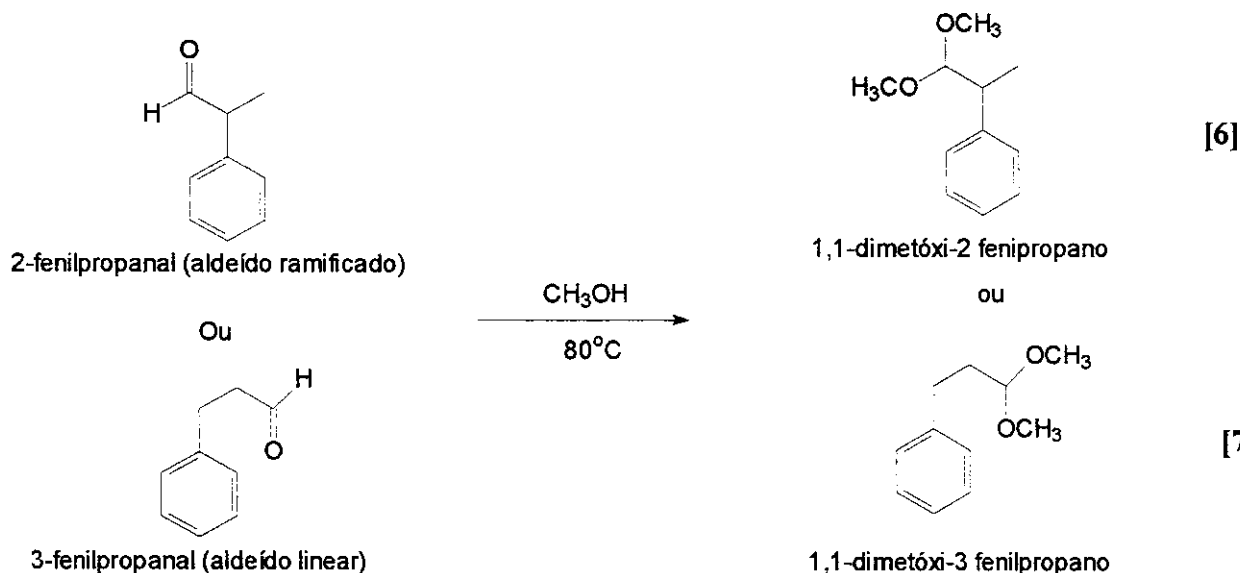
As reações de hidroformilação do estireno e do 1-deceno foram testadas também em metanol, por ele ser um solvente pouco miscível em heptano, formando um sistema bifásico. Essa baixa miscibilidade evitaria a necessidade de adição de um 3º componente polar à mistura metanol-heptano para torná-la bifásica, o que provocaria baixos rendimento da reação, conforme foi observado para a reação de Suzuki.

Tabela 3. Resultados de conversão do estireno, rendimento em aldeído ramificado, número de rotação NR e razão $[i]/[n]$ para a hidroformilação do estireno em diferentes solventes.

	THF	Metanol ²	40%EG ³ /THF	40% PEO600/THF ⁴
Conversão do estireno(%)	86	73	74	80
Seletividade para o aldeído i(%)	68	8	5	56
Número de rotação	448	366	393	396
$[i]/[n]$ ⁶	2,1	5,8	*	3,2

¹[Rh]/[substrato]=1:500(aproximadamente); [Rh]/[P]=1:2; 4 horas; ²1,25 horas; ³etilenoglicol; ⁴ 5 horas; ⁵NR = [estireno consumido]/[Rh]; ⁶ [aldeído ramificado]/[aldeído linear]; * Não foi observado o aldeído linear

No entanto, a hidroformilação do 1-deceno e do estireno em metanol apresentou baixos rendimentos para os aldeídos esperados (Tabela 2 e Tabela 3) e a formação de outros produtos diferentes. No caso da hidroformilação do estireno, observou-se a formação de dois compostos distintos. Segundo dados da literatura^{55, 56}, esses compostos foram formados a partir da reação entre os aldeídos ramificado e linear com o metanol, o solvente da reação, formando os respectivos acetais ([6] e [7]).



Os acetais formados a partir dos aldeídos ramificado e linear foram analisados por espectrometria de massas acoplada a cromatografia gasosa (vide apêndice, itens 6.1.1 e 6.1.2) e identificados por comparação com espectros de massa da literatura⁵⁷ (apêndice, item 6.1.3).

Portanto, a reação paralela entre os aldeídos linear e ramificado com metanol, produzindo acetais, justificou os baixos rendimento para esses aldeídos, na hidroformilação do estireno. Provavelmente, o aldeído linear (n) é consumido na reação com o solvente preferencialmente ao aldeído ramificado, resultando uma razão $[i]/[n] = 5,8$ (Tabela 3) maior do que aquela observada para a hidroformilação do estireno em THF puro ($[i]/[n] = 2,1$).

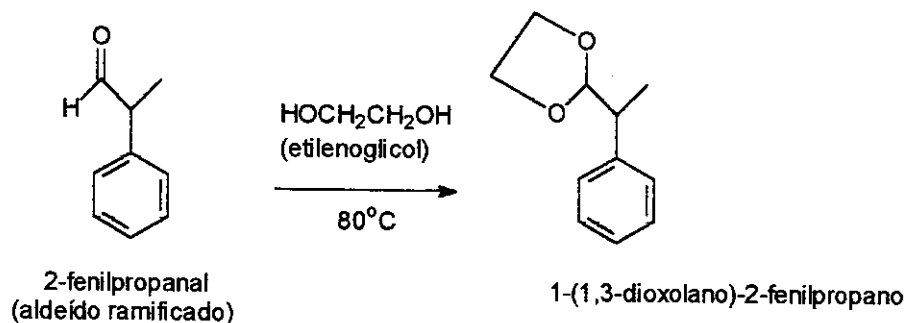
Como a hidroformilação do 1-deceno produz mais aldeídos ramificados que a hidroformilação do estireno, uma maior variedade de produtos da reação com o álcool foi observado utilizando-se a olefina C₁₀. Esses produtos não foram identificados.

Os resultados descritos nos levaram a descartar o metanol como opção para solvente de reação e a adotar o THF como o melhor solvente para a hidroformilação de olefinas. O estireno foi a olefina preferida ao 1-deceno para os testes catalíticos posteriores por gerar uma menor números de aldeídos, o que restringe a formação de produtos indesejáveis.

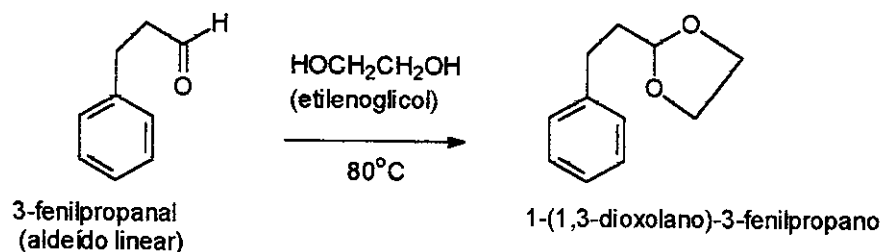
Como o THF é miscível em heptano, o etilenoglicol foi o componente escolhido para tornar a mistura de solventes bifásica, como na reação de Suzuki. Portanto, foi estudada a hidroformilação do estireno na presença de uma mistura de etilenoglicol e THF (40% m/m), como solvente da reação. Nessas condições, a reação apresentou baixo rendimento para o aldeído ramificado, nenhum rendimento em aldeído linear (Tabela 3) e a formação de dois produtos paralelos, como no caso da hidroformilação em metanol.

A princípio, baseando-se nos resultados de hidroformilação em metanol, considerou-se que esses dois produtos paralelos são acetais, formados na reação entre os aldeídos ramificados e linear com o etilenoglicol (reações [8] e [9]). Ambos os produtos foram analisados por CG-MS (vide apêndice itens 6.2.1 e 6.2.2). Um dos compostos foi identificado, por comparação com o espectro de massa da literatura⁵⁷, como o acetal formado pela reação entre etilenoglicol e o aldeído ramificado do estireno (apêndice, item 6.2.3). Não foi encontrado o padrão de espectro de massas para a identificação do provável acetal do aldeído linear.

A presença dos acetais mostrou que o meio reacional com etilenoglicol é suficientemente ácido para catalisar a produção de acetais, a partir dos aldeídos linear e ramificado do estireno^{55, 37} (reações [8] e [9]). Isso justifica o baixo rendimento para o aldeído ramificado e a ausência do aldeído linear.



[8]



[9]

O problema da formação acetais devido à reação de aldeídos com compostos alcoólicos foi evitado realizando-se a hidroformilação do estireno em uma solução de PEO 600 em THF (40% m/m), substituindo o etilenoglicol (Figura 13).

A formação de acetais foi evitada pois o polímero PEO 600 apresenta maior caráter de éter do que de álcool, apesar da presença dos dois grupos OH localizados nas extremidades da cadeia polimérica (vide Figura 10 e discussão).

O monitoramento da hidroformilação do estireno realizado em solução de PEO 600/THF 40% apresentaram resultados de rendimento para o aldeído ramificado e número de rotação inferiores aos obtidos em THF puro, mesmo com um período maior de reação (5 horas, Tabela 3).

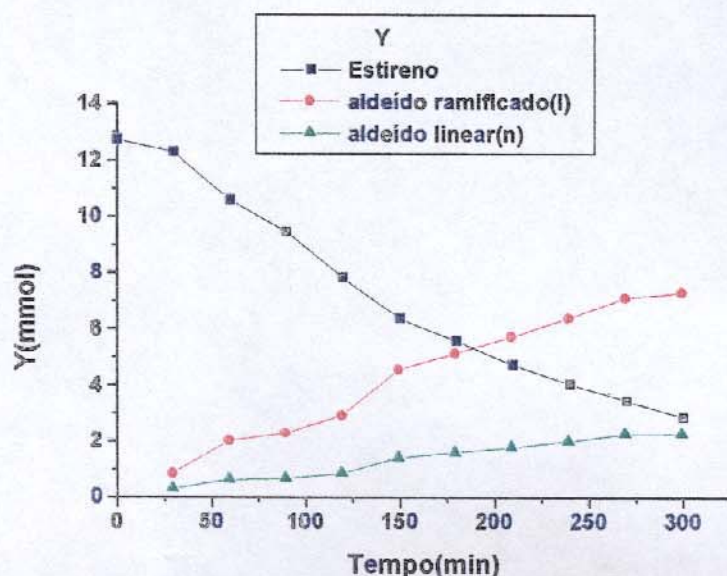


Figura 13: monitoramento da hidroformilação do estireno em solução de PEO 600 em THF (40% m/m). $[Rh]/[estireno] = 1:500$; $[Rh]/[P]=1:2$

Essa queda na atividade catalítica foi atribuída a problemas difusionais causados pelo aumento da viscosidade do meio pela presença do polímero. Um comportamento semelhante foi observado por Dallman, Buffon e Loh²⁵ na epoxidação do cis-cicloocteno na presença do complexo $MoO_2(acac)_2$ e do polímero PEO 3350 g mol^{-1} . O aumento da quantidade de polímero na reação de

epoxidação de 1:25 ($\text{MoO}_2(\text{Acac})$):PEO 3350; m/m) para 1:150 causou uma diminuição considerável na atividade catalítica do complexo de molibdênio.

A produção do aldeído ramificado de interesse em relação ao aldeído linear foi preferencial durante todo o período da reação (Figura 14)

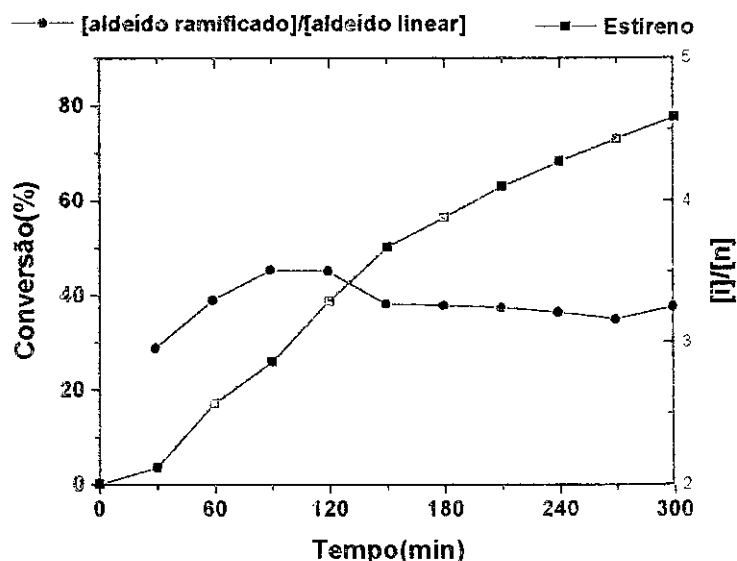


Figura 14: Variação da conversão do estireno e da razão $[i]/[n]$ durante a hidroformilação do estireno em solução de PEO 600 em THF (40% m/m).

A razão entre os aldeídos ramificado e linear produzidos ($[i]/[n]$) atingiu um patamar máximo entre 1,5 e 2 horas de reação. A partir desse período a razão $[i]/[n]$ mantém-se constante em 3,2, e o rendimento em aldeído ramificado/aldeído linear permaneceu em 77%/ 24%. Comparando-se esse valor de $[i]/[n]$ em PEO 600/THF com o valor obtido para a reação em THF (2,1; Tabela 3), observou-se que a produção do aldeído ramificado é preferencial em solução de PEO 600/THF.

Como a razão $[n]/[i]$ não varia consideravelmente durante o período de maior conversão do estireno, as condições reacionais adotadas foram de $[Rh]/[estireno]$ igual a 1:250 e 4 horas de reação, a fim de se obter a maior conversão da olefina e o maior rendimento para o aldeído ramificado.

4.2.2. Reciclagem do catalisador de Rh por sistemas bifásicos.

A Tabela 4: apresenta os resultados de 5 reciclagens realizadas a partir da reação 1, através do sistema bifásico com THF/heptano/PEO 600.

Tabela 4: Reciclagens do catalisador de Rh da hidroformilação do estireno, realizadas com o sistema bifásico com THF/heptano/PEO 600.

Reação ¹	Conversão do estireno (%)	Rendimento em aldeídos (%)			Lixiviação(%)		NR ²
		I	n	T ³	%	Mg	
1	83	56	25	81	27	0,72	202
2	72	49	28	77	8	0,15	264
3	39	25	15	40	6	0,11	148
4	23	13	9	22	4	0,07	98
5	27	4	2	6	6	0,09	32
6	31	5	2	7	3	0,05	33

¹ $[Rh]/[estireno] = 1:250$, na 1ª reação; $[Rh]/[P] = 1:2$; 4 horas; ²NR = $[aldeídos\ i+n]/[Rh]$;

³rendimento total em aldeídos(i+n)

Os resultados mostraram quedas na conversão do estireno, no rendimento em aldeídos e no NR do catalisador durante todo o período da reação. Essa diminuição dos rendimento da reação foi atribuída à lixiviação do complexo catalítico de Rh para a fase extratora do produto. As perdas de Rh são significativas, principalmente na 1ª reciclagem, quando comparadas com as perdas de metal observadas em outras estratégias de reciclagem.

Na aplicação do sistema bifásico com metanol/heptano/PEO 3350 para a reciclagem do catalisador de hidrogenação do 1-hexeno²³, foram observadas perdas de Rh de apenas 0,083% entre as reciclagens, sem quedas na atividade catalítica.

Utilizando-se sistemas bifásicos com solventes perfluorados e catalisadores com ligantes também perfluorados na hidroformilação de olefinas, foram observado perdas de Rh entre 0,5 e 2,5%, ou até de 0,05%, entre as reciclagens do catalisador.^{38,58, 59,60}

Na hidroformilação de olefinas utilizando-se líquidos iônicos e catalisadores contendo fosfinas funcionalizadas com grupos iônicos^{20,21}, as reciclagens do catalisador mostraram perdas de Rh inferiores a 2%, chegando a valores de 0,003% ou 5 ppb.

Liu *et al.*⁶¹ realizaram a hidroformilação do 1-deceno em meio bifásico aquoso orgânico (água/heptano) e utilizando um catalisador cujo ligante foi o óxido de trifenilfosfina ligado a grupos poli(óxido) de etileno (PEO). O catalisador com grupos PEO era separado na fase aquosa, enquanto os produtos eram isolados na fase orgânica. Foram realizadas 4 reações reciclando-se a fase aquosa, com baixas perdas de Rh oscilando entre 0,6 e 2,3%.

Por outro lado, Wang *et al.*⁶² realizaram a hidroformilação do 1-dodeceno utilizando catalisadores ligados à fosfina $P[p-C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH]_3$, funcionalizada com grupos PEO. Esse ligante polimérico corresponde à fosfina do respectivo óxido de fosfina utilizado por Liu *et al.* A reação foi realizada a 130°C, temperatura na qual o catalisador polimérico mostrou-se solúvel. Ao término da reação, o meio reacional foi resfriado abaixo da temperatura crítica superior de solução, causando a precipitação do catalisador, que foi facilmente separado do produto. Foram realizadas 7 reações reciclando-se o catalisador, sem quedas na atividade catalítica. O rendimento de aldeídos (linear +ramificados) manteve-se entre 92,4% e 95,8%.

O aumento do número de rotação NR (Tabela 4) foi explicada pela quantidade de polímero presente nessa reação. Após a reação 1, as extrações com heptano retiraram parte do PEO 600 e do THF presentes no início da reação.

Na reação 2, foi repostado o THF no início e o PEO 600 foi repostado ao término da reação, para a separação de fases. Portanto, a reação 2 foi realizada em um meio mais diluído em polímero, o que favoreceu o aumento do NR.

Os elevados valores de conversão do estireno em relação ao rendimento em aldeídos nas reações 5 e 6 foram atribuídos à formação de poliestireno. A Figura 15 apresenta o RMN de ^1H do polímero isolado do meio reacional.

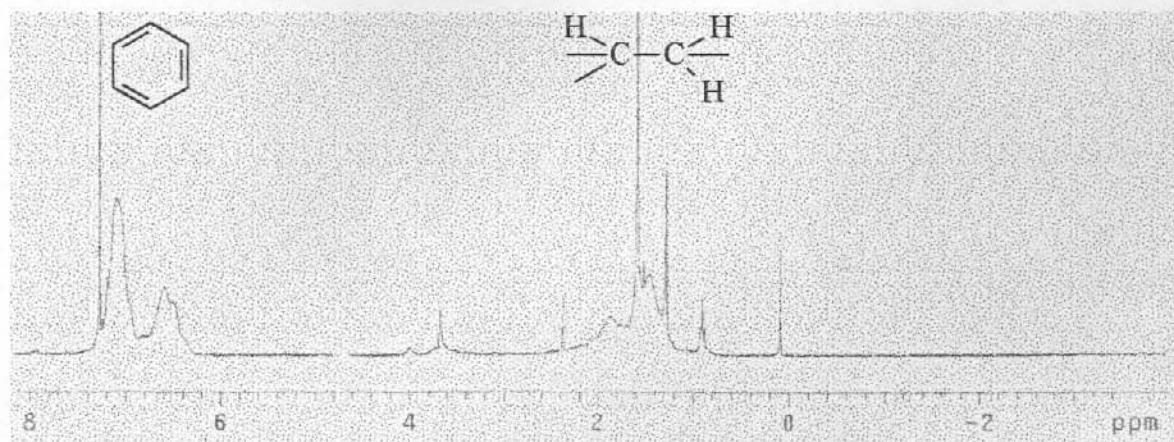


Figura 15: espectro de RMN de ^1H de poliestireno. Solvente: CDCl_3 .

Os picos entre 1,2 ppm e 2,0 ppm foram atribuídos aos prótons do grupo $-\text{CH}=\text{CH}_2$ presente no estireno. Os picos entre 6,4 ppm e 7,4 ppm foram atribuídos aos prótons presentes no anel aromático. O pico em 7,3 ppm pertence a impurezas de CHCl_3 no clorofórmio deuterado. Os espectros de RMN de ^1H do poliestireno encontrado na literatura^{63, 64} confirmam as atribuições realizadas: os prótons fenílicos apresentam deslocamentos químicos entre 6,4 e 7,1 ppm; os prótons vinílicos apresentam deslocamentos químicos entre 1,1 e 2,6 ppm.

A Tabela 5 apresenta os dados de recuperação do produto através das extrações da fase com heptano e a relação $[\text{i}]/[\text{n}]$ para cada reação.

Tabela 5: Extração de aldeídos e do estireno por sistema bifásico para cada reação.

Reação	Aldeídos extraídos (mmol)	Estireno extraído (mmol)	Aldeídos extraídos ¹ (%)	Estireno extraído ² (%)
1	1,8	0,4	34	40
2³	3,2	1,5	52	80
3	0,7	1,2	13	27
4	0,8	3,8	29	67
5	0,6	4,9	33	78
6	0,4	2,5	28	55

¹[aldeídos extraídos]/[aldeídos em solução]; ²[estireno extraído]/[estireno não consumido];

³ foram realizadas 4 extrações.

Os dados da Tabela 5 indicam que apenas 30% dos aldeídos são extraídos do meio reacional, através do sistema bifásico. O estireno é extraído preferencialmente aos aldeídos. Foi estimado para o estireno e para os aldeídos a constante de distribuição média, definida como a razão entre o valor médio de aldeídos (l+n) ou estireno (em mmol) extraído em 3 extrações (C_M) e a quantidade de aldeídos ou estireno (em mmol) que não foram extraídos (C_T ; equação 5).

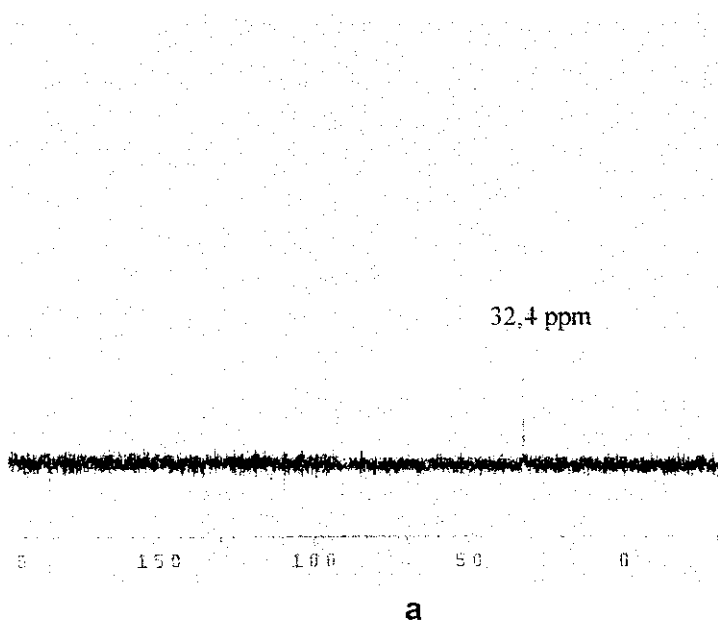
$$Q = \frac{C_m}{C_T} \quad [5]$$

onde C_T representa a diferença entre o total de aldeídos ou estireno antes da extração e a quantidade média de aldeídos ou estireno extraído (C_M), em mmol . A constante Q foi estimada para os aldeídos extraídos na primeira reação, na qual houve maior rendimento em aldeídos. Por outro lado, a constante Q foi estimada para o estireno extraído na 5ª reação, na qual houve a menor conversão desse substrato, restando uma quantidade maior dele em solução. Os valores de Q para estireno e os aldeídos foram **0,4** e **0,2** respectivamente.

Extração maior na 2ª reação foi obtida realizando-se 4 extrações (1 extração adicionando-se 15 mL de heptano, para a separação de fases e 3 extrações adicionando-se 5 mL de heptano). Esse procedimento não foi adotado para as reciclagens seguintes para evitar mais perdas de metal.

Como o rendimento em aldeídos caiu consideravelmente da 3ª para a 6ª reação, a quantidade de aldeídos extraídos diminuiu pois a quantidade de produto foi cada vez menos disponível para extração. Por outro lado, como as conversões de estireno diminuíram entre as reciclagens, a quantidade de estireno extraída aumentou, pois a quantidade de substrato disponível para extração aumentou entre as reciclagens.

Amostras da fase extratora recolhidas na 1ª reação e nas 5 reciclagens foram analisadas por RMN de ^{31}P . O espectro de todas as amostras apresentaram um único singlete em torno de 32 ppm (**Figura 16a**). A fosfina dppe pura apresenta um singlete em -10 ppm, indicando a baixa basicidade dessa fosfina e comprovando a baixa tendência dessa fosfina em oxidar-se (**Figura 16b**). Por outro lado, o espectro do óxido da dppe mostrou um único singlete em 35 ppm (**Figura 16c**).



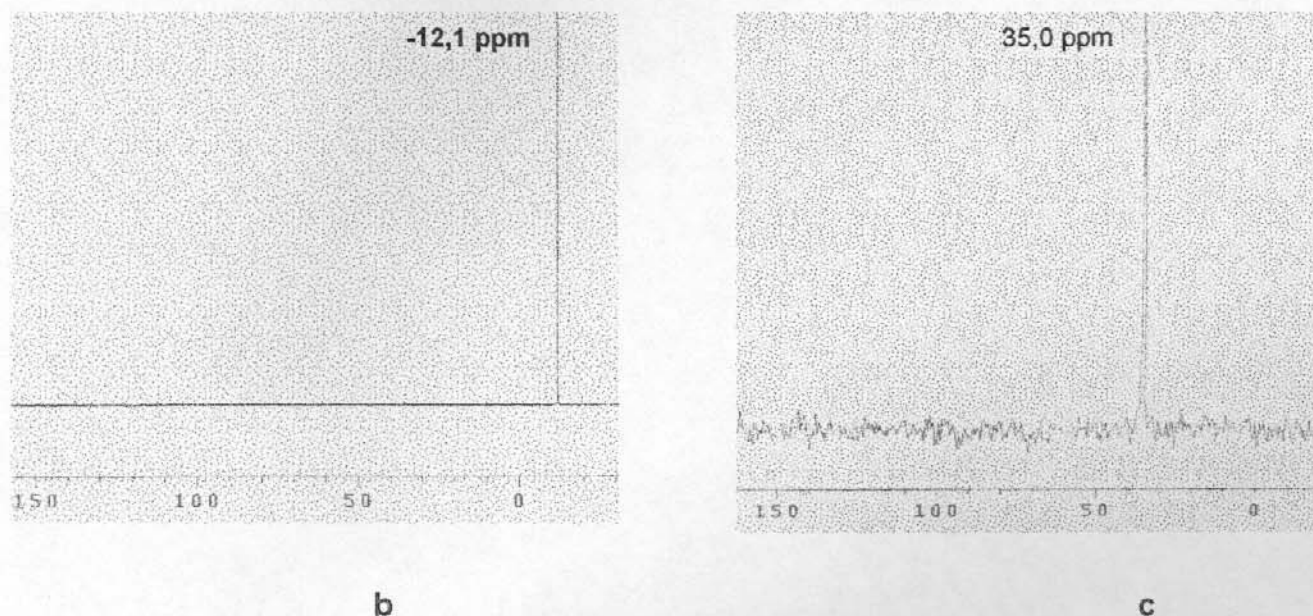


Figura 16: Espectro de RMN de ^{31}P obtidos de amostras em THF, como capilar de D_2O imerso na amostra. Espectro da amostra de fase recolhida na 5^a reciclagem (a); amostra de fosfina pura (b); amostra de fosfina oxidada com H_2O_2 30% em volume (c).

Observando-se a proximidade dos deslocamentos químicos das figuras 16a e 16c concluiu-se que a fosfina dppe foi oxidada já a partir da primeira reação de hidroformilação. Além disso, o espectro da figura 16a não apresentou acoplamento Rh - fósforo, indicando que o deslocamento químico observado para o fósforo não pode ser atribuído a um complexo Rh-fosfina.

5. Conclusões

A escolha do melhor sistema bifásico para a reciclagem do catalisador da reação de Suzuki envolveu a escolha de um solvente de reação (dioxano), um solvente extrator do produto (heptano) e um componente polar para induzir a separação de fases.

Os testes da reação de Suzuki na presença de diferentes solventes (THF, dioxano, acetonitrila e dimetilformamida) ou na presença de diferentes componentes polares para a separação de fases (PEO 200, PEO 3350, etilenoglicol), mostraram o rendimento da reação depende consideravelmente das propriedades do solvente. Em particular, as reações realizadas na presença de PEO's foram bastante prejudicadas, apresentando baixos rendimentos.

A aplicação do sistema bifásico com dioxano/heptano/etilenoglicol na reação de Suzuki apresentou perdas de Pd e fosfina para a fase extratora do produto, além de desativação do catalisador logo na primeira reação, como mostraram as análises de RMN de ^{31}P . Na aplicação do sistema bifásico com acetonitrila/heptano, foi observada uma conversão de 65% na primeira reação. A reciclagem da fase polar contendo acetonitrila e o catalisador não apresentou conversão alguma.

A reação de hidroformilação do estireno foi realizada em diferentes solventes (THF ou metanol), ou misturas de um solvente (THF) e um componente polar para a separação de fases (etilenoglicol ou PEO 600) para se determinar a composição do melhor sistema bifásico de reciclagem. As reações conduzidas em metanol ou na mistura etilenoglicol/THF apresentaram a formação preferencial de acetais, em detrimento dos aldeídos esperados, devido à natureza alcoólica do solvente. Portanto, o sistema bifásico escolhido foi composto por THF/heptano/PEO 600.

As reciclagens realizadas com a reação de hidroformilação do estireno apresentaram elevadas perdas de Rh (entre 27 e 3%), o que causou quedas no rendimento de aldeídos e no número de rotação da reação. As perdas de

catalisador foram maiores quando comparado com o sistema bifásico com metanol/heptano/PEO3350, aplicado na hidrogenação do 1-hexeno²³.

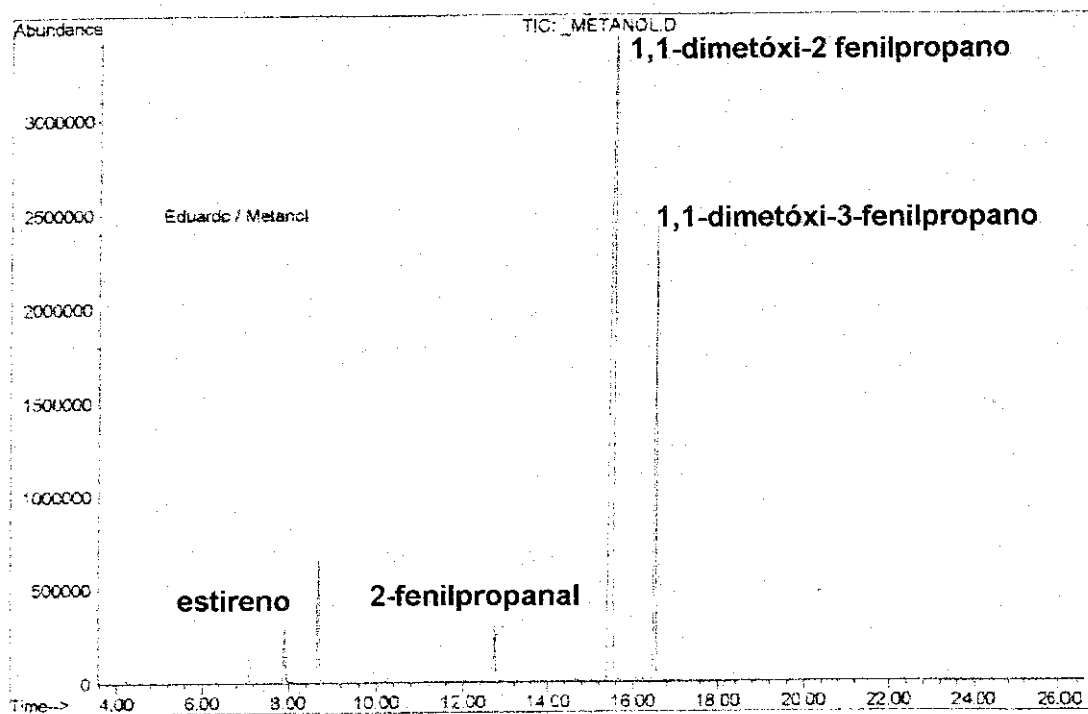
Esse trabalho mostrou que a estabilidade do complexo catalítico é de fundamental importância para que seja possível a reciclagem do catalisador, sem que ele se desative nas reciclagens seguintes. Provavelmente, melhores resultados seriam obtidos com a escolha de uma outra combinação de sal de Pd/fosfina. Outros complexos de Pd poderiam ser escolhidos também, como os complexos paladacíclicos, conhecidos por sua elevada estabilidade térmica.

A reciclagem do catalisador de Rh em 3 reações mostrou que a aplicação de sistemas bifásicos líquido-líquidos contendo polímeros é viável para a reação de hidroformilação. A queda nos rendimentos de aldeído pela lixiviação do Rh poderia ser diminuída ou até eliminada modulando-se facilmente algumas propriedades do sistema bifásico (concentração dos componentes, natureza dos componentes). Outras alternativas seriam a escolha de misturas de solventes e polímeros ou de misturas de solventes apenas que se tornam bifásicos em determinadas condições de temperatura. Essas alternativas oferecidas pela estratégia que emprega sistemas líquidos bifásicos representam uma alternativa simples e viável quando comparadas com a aplicação de sistemas bifásicos perfluorados ou com catalisadores poliméricos, que exigem a síntese de catalisadores especiais e empregam solventes caros.

6. Apêndice

6.1. Hidroformilação do estireno em metanol.

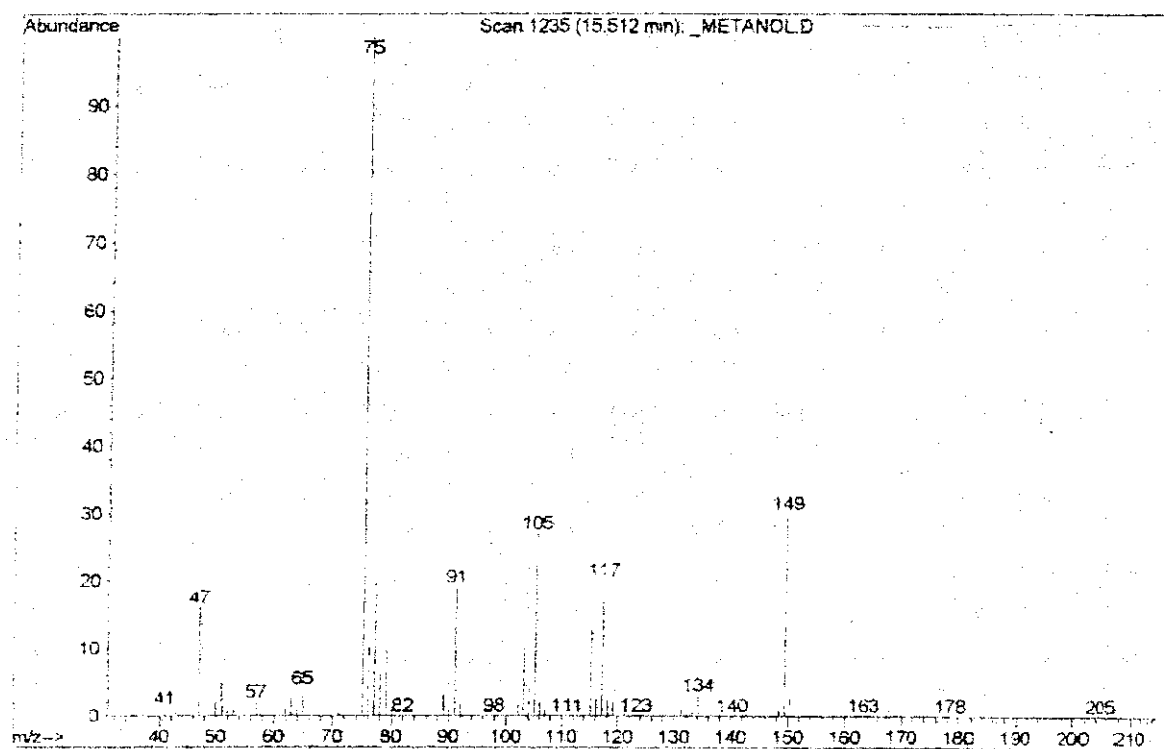
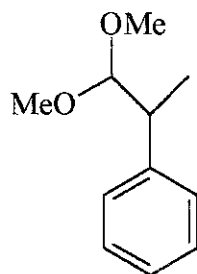
6.1.1. Cromatograma (CG-EM) de amostras da reação de hidroformilação do estireno em metanol



6.1.2. Espectros de massas dos acetais produzidos na hidroformilação do estireno em metanol

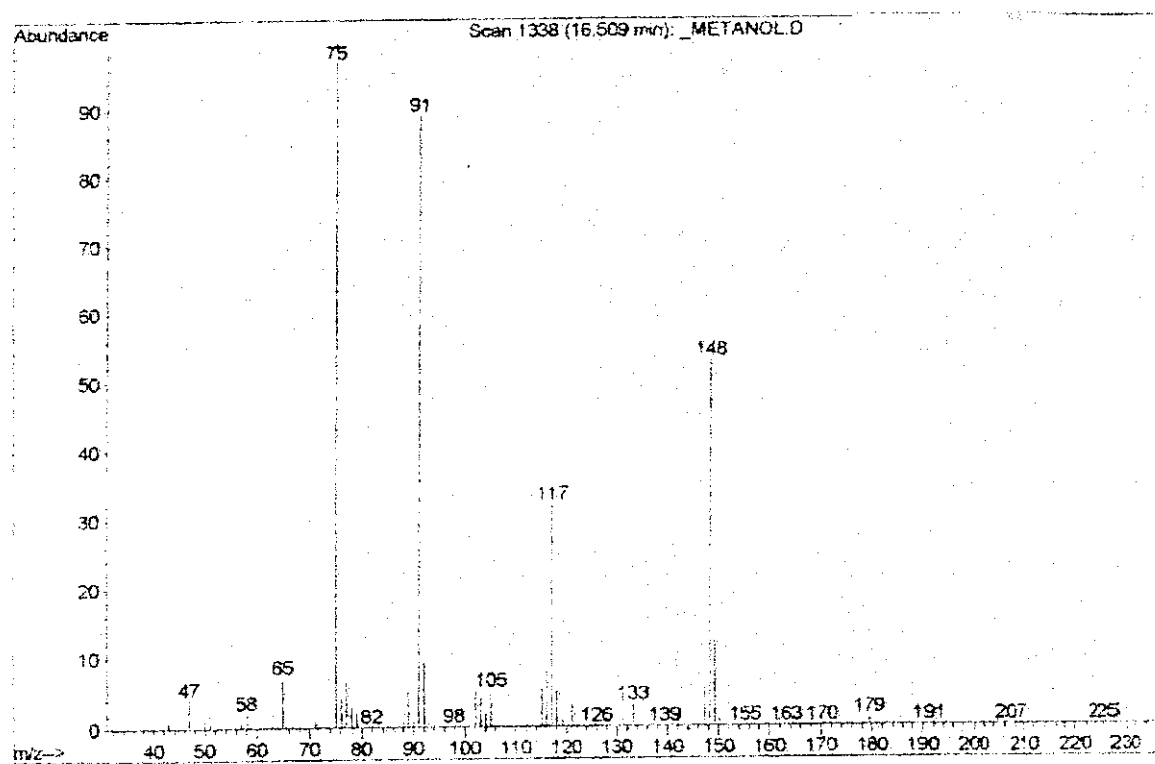
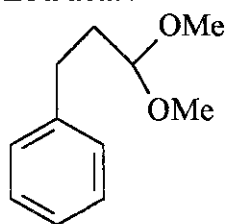
6.1.2.1. 1,1-dimetóxi-2-fenilpropano

Estrutura:



6.1.2.2. 1,1-dimetóxi-3 -fenilpropano

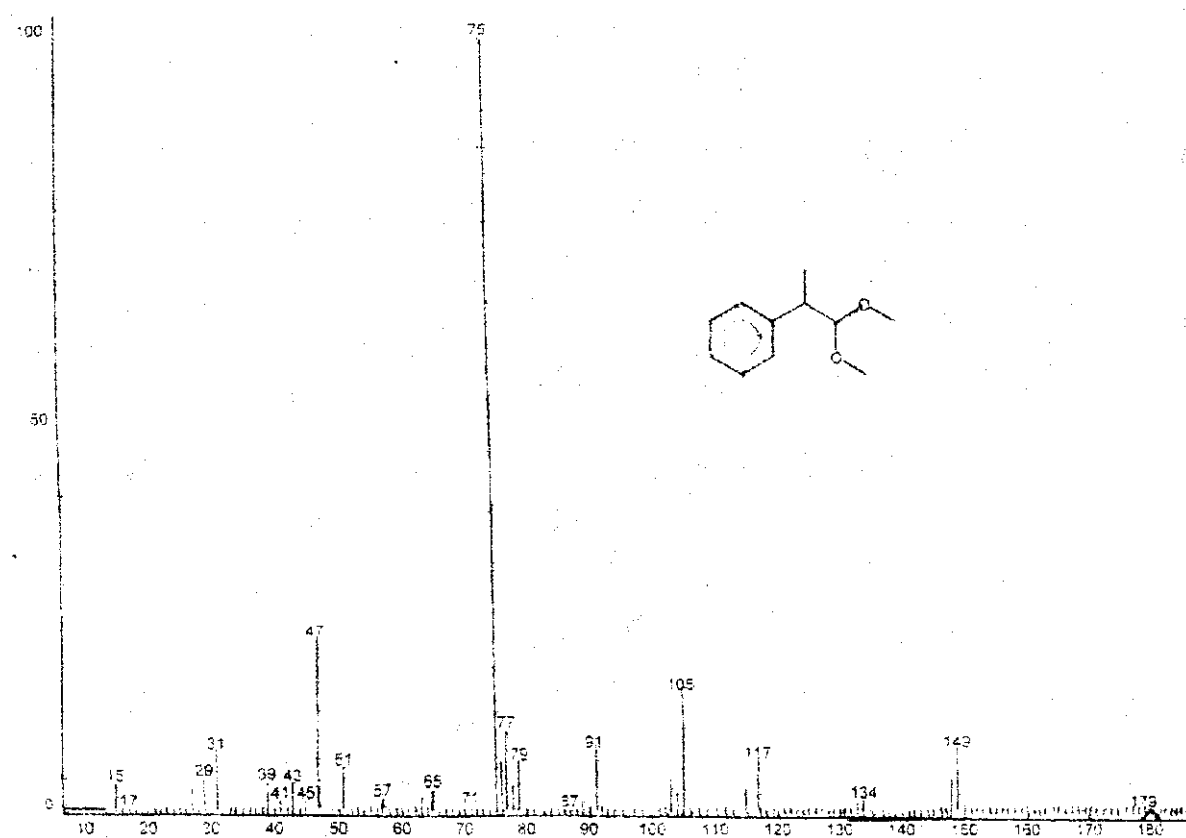
Estrutura



6.1.3. Padrões de espectros de massas dos acetais produzidos na hidroformilação do estireno em metanol

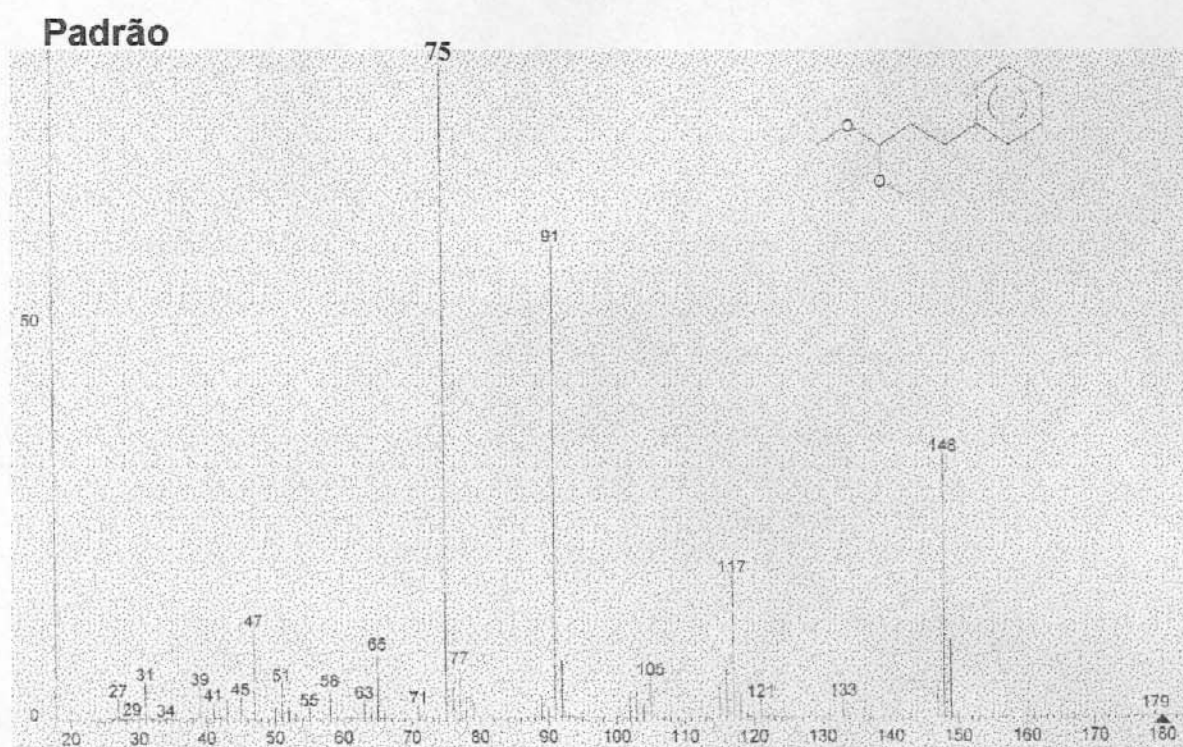
6.1.3.1. 1,1-dimetóxi-2- fenilpropano

Padrão¹



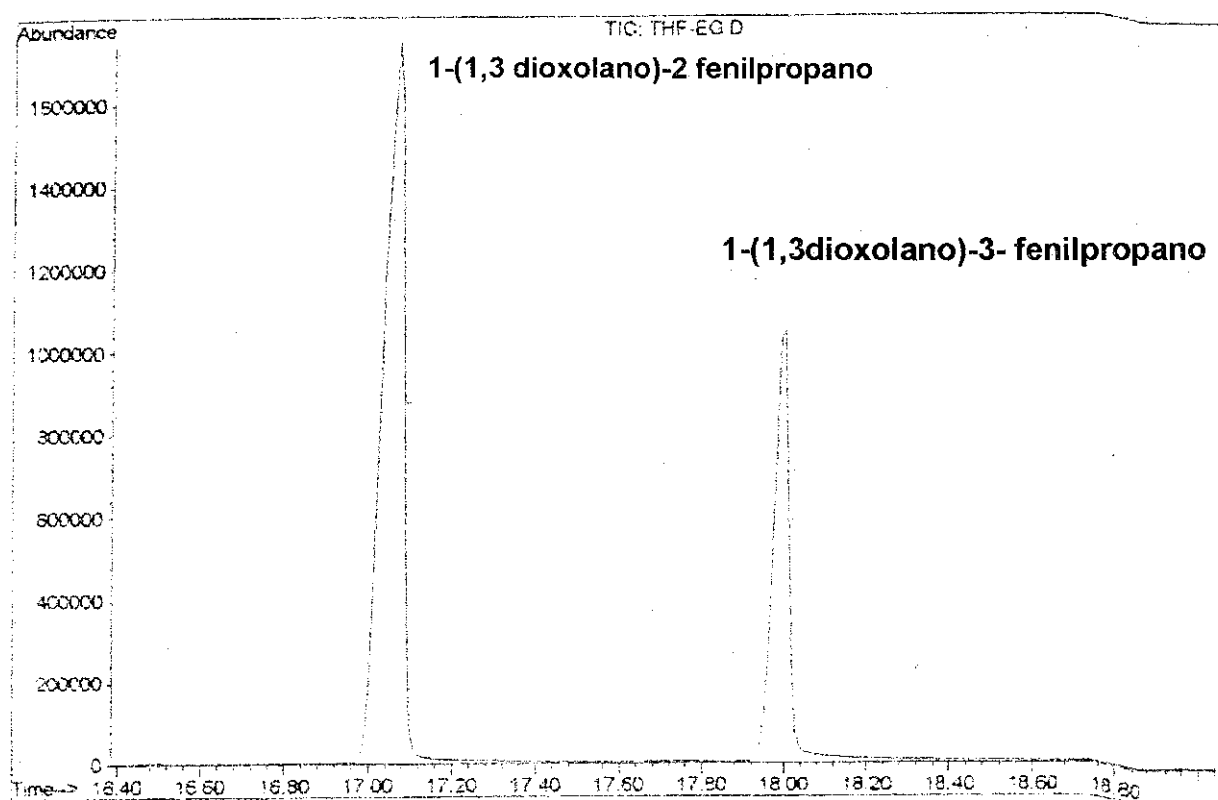
¹ NIST Mass Spectra Library With windows search program, versão 1.6.

6.1.3.2. 1,1-dimetóxi-3- fenilpropano



6.2. Hidroformilação do estireno em solução de etilenoglicol em THF 40% em massa.

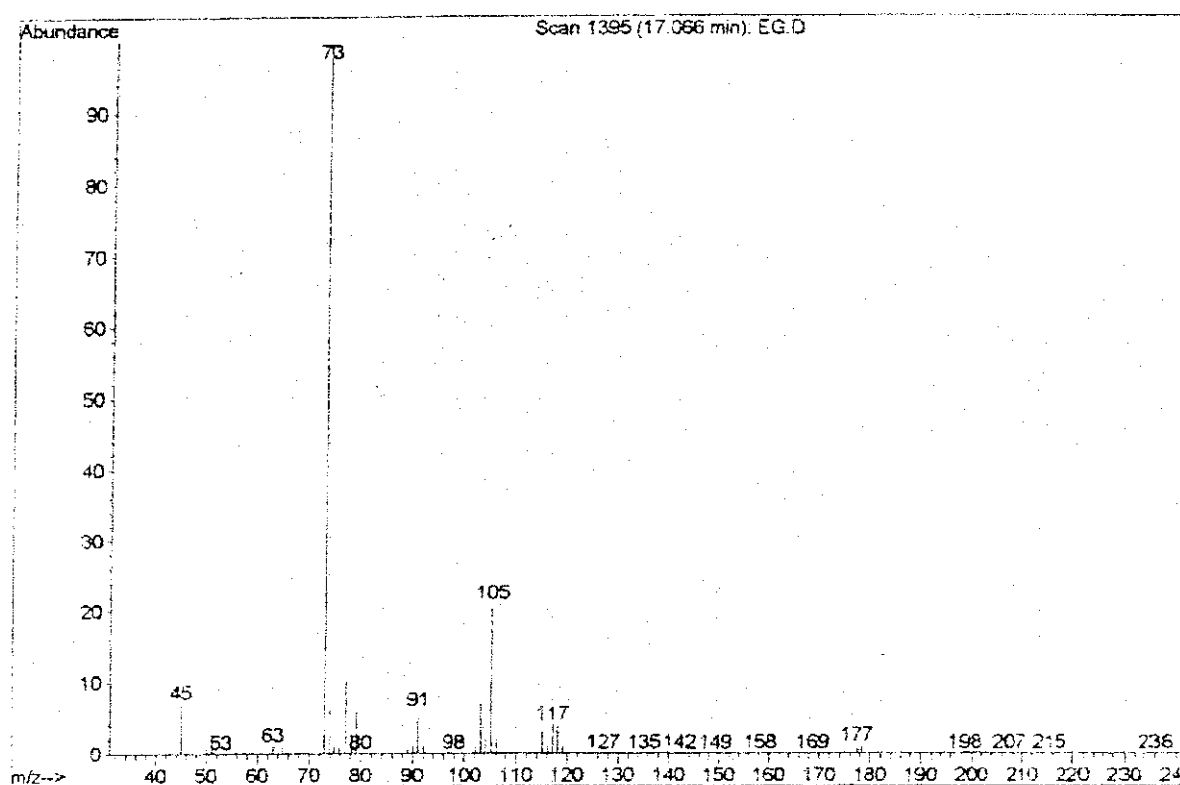
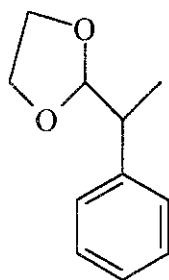
6.2.1. Cromatograma (CG-EM) de amostras da reação de hidroformilação do estireno em solução de etilenoglicol em THF 40% em massa.



6.2.2. Espectros de massa dos acetais formados na hidroformilação do estireno em *solução de etilenoglicol* em THF 40% em massa.

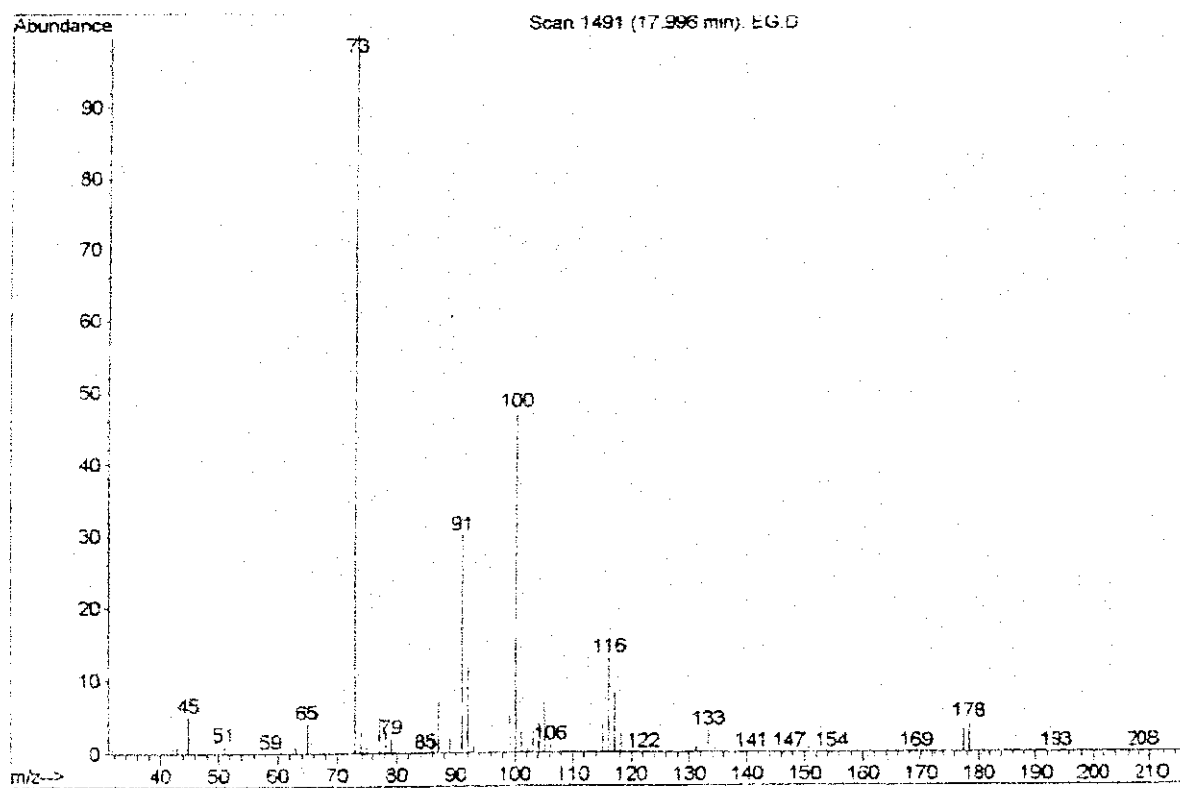
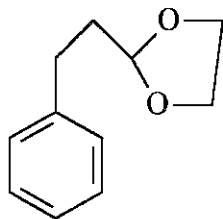
6.2.2.1. 1-(1,3 dioxolano)-2- fenilpropano

Estrutura:



6.2.2.2. 1-(1,3 dioxolano)-3- fenilpropano

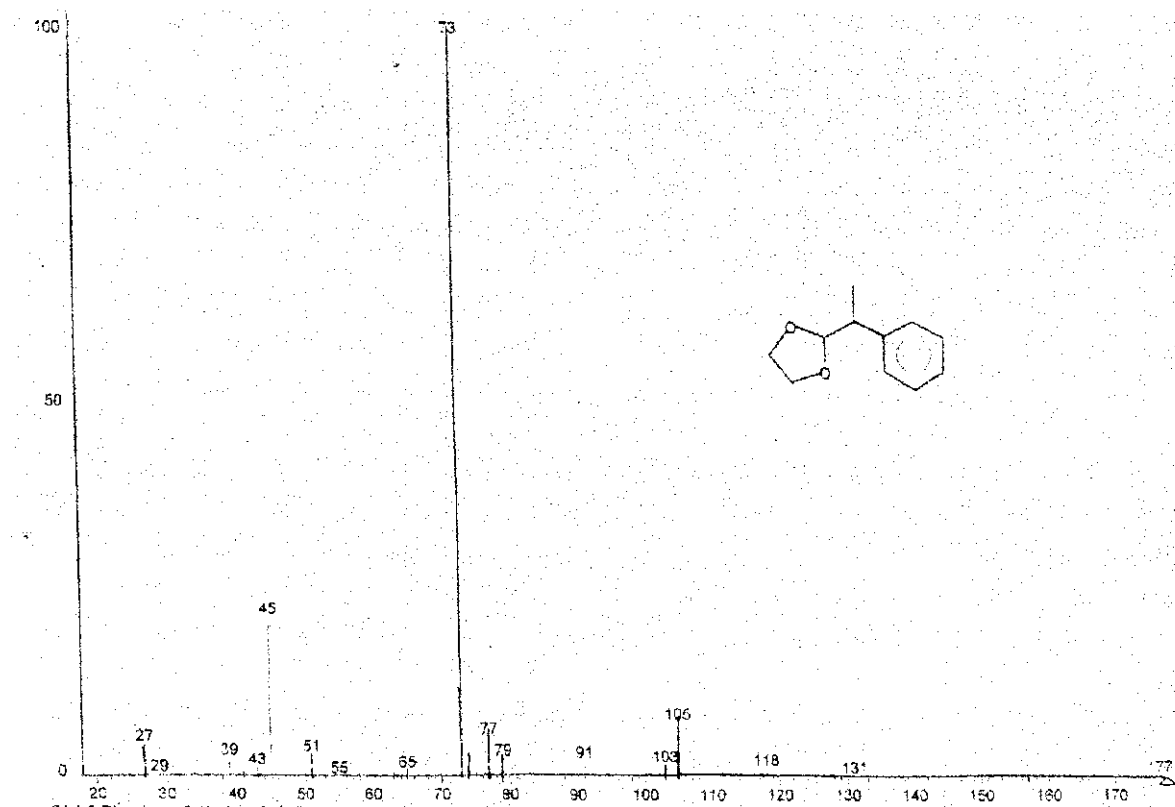
Estrutura:



6.2.3. Padrão de espectro de massas do acetal produzido na hidroformilação do estireno em solução de etilenoglicol em THF 40% em massa.

6.2.3.1. 1-(1,3 dioxolano)-2- fenilpropano

Padrão¹



7. Bibliografia

- ¹ Herrmann, W.A.; Cornils, B.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 1049.
- ² Bertoux, F.; Monflier, E.; Castanet, Y.; Mortreux, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 143, 11.
- ³ Cornils, B.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 1575.
- ⁴ Herrmann, W.A.; Kohlpaintner, C. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1524.
- ⁵ Hanson, B.E.; Zoeller, J.R.; *Catal. Today* **1998**, 42, 371.
- ⁶ Horvath, I.T.; Rabai, J.; *Science* **1994**, 266, 72.
- ⁷ Haggin, J.; *Chem. Eng. News* **1994**, 72, 28.
- ⁸ Dupont, J.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 825.
- ⁹ Hope, E.G.; Stuart, A. M.; *J. Fluorine Chem.* **1999**, 100, 75.
- ¹⁰ Schneider, S.; Bannwarth, W.; *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 735.
- ¹¹ Wassercheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3772.
- ¹² Herrmannn, W.A.; Bohm, V.P.W.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572, 141.
- ¹³ Sellin, M.F.; Webb, P.B.; Cole-Hamilton, D.J.; *Chem. Commun.* **2001**, 781.
- ¹⁴ Chauvin, Y.; Olivier, H.; Wyrvalski C.N.; Simon, L.C.; de Souza, R.F.; *J. Catal.* **1997**, 165, 275.
- ¹⁵ Semeril, D.; Olivier-Bourbigou, H.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; *Chem. Commun.* **2002**, 146.
- ¹⁶ Sheldon, R.; *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
- ¹⁷ Dupont, J.; Consorti, C.S.; Spencer, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 337.
- ¹⁸ Dupont, J.; Silva, S.M.; de Souza, R.F.; *Catal. Lett.* **2001**, 77, 131.
- ¹⁹ Wassercheid, P.; Waffenschmidt, H.; Machnitzki, P; Kottsieper, K.W.; Stelzer, O.; *Chem. Commun.*, **2001**, 451.
- ²⁰ Bronger, R.P.J.; Silva, S.M.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; *Chem. Commun.* **2002**, 3044
- ²¹ Favre, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Commereuc, D.; Saussini, L.; *Chem. Commun.* **2001**, 1360.
- ²² Osburn, P.L; Bergbreiter, D.E.; *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 2015.

- ²³ da Rosa, R. G.; Martinelli, L.; da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *Chem. Commun.* **2000**, 33
- ²⁴ da Silva, L.H.M.; da Rosa, R.G.; Martinelli, L.; Spitzer, M.; Loh, W. *Br PI* 5,589-1, **2000**.
- ²⁵ Dallman, K.; Buffon, R.; Loh, W; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 178, 43
- ²⁶ Miyaoura, N; Suzuki, A.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- ²⁷ Pei, Q.; US. pat appl. No. 20030013843, **2003**, (CA94025)
- ²⁸ Tinkl, M.; Hafner, A.; *US pat* 6,417,357, **2002**.
- ²⁹ van Almsick, A.; Willms, L.; Auler, T.; Bieringer, H.; Thurwachter, F.; US pat. appl. No. 20020173424, **2002**
- ³⁰ Failli, A.A.; Caggiano, T.J.; Shumsky, J.S.; Trybulsky, E.J.; Memoli, K.A.; Dusza, J.; US pat. appl. No. 20030018024, **2003**.
- ³¹ Failli, A.A.; Sanders, W.J.; Trybulsky, E.J.; Shumsky, J.S.; US pat. appl. No. 20030004159, **2003**
- ³² Guram, A.; Bei, X.; *US pat.* 6,268,513, **2001**
- ³³ Mathews, C.J.; Smith, P.J.; Welton, T.; *Chem. Commun.* **2000**, 1249.
- ³⁴ Dupuis, C.; Adiey, K.; Charruault, L; Michelet, V.; Savignac, M.; Genet, J. P.; *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 6523; Shaughnessy, K.H.; Booth, R.S.; *Org. Lett.* **2001**, 3, 2757.
- ³⁵ Wolfe, J.P.; Singer, R.A.; Yang, B.H.; Buchwald, S.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9550.
- ³⁶ Cornils, B.; Herrmann, W.A.; *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds, vol 1*, VCH. New York, 1990, págs. 29-35.
- ³⁷ Balue, J.; Bayon, J.C; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 137, 193.
- ³⁸ Mathivet, T.; Monflier, E.; Castanet, Y.; Morteux, A.; Couturier, J.L.; *Tetrahedron*, **2002**, 58, 3877.
- ³⁹ Leitner, W.; Kainz, S.; Koch, D.; Francio, G.; *US pat* 6,399,834 **2002**.
- ⁴⁰ Leitner, W.; Koch, D.; *US pat* 6,388,141 **2002**.
- ⁴¹ Bahrmann, H.; *US. pat.* 6,114,272 **2000**

- ⁴² Bahrmann, H.; Bohlen, H.; *US pat.* 6,472,565 **2000**
- ⁴³ Monflier, E.; Mortreux, A.; Castanet, Y.; *US pat.* 5,847,228 **1998**
- ⁴⁴ Cornils, B.; Hibbel, J.; Lieder, B.; Much, J.; Schmidt, V.; Wiebus, E.; Konkol, W.; *US pat.* 4,523,036 **1985**.
- ⁴⁵ Woo, S.; Ro, K.; *US pat.* 5,093,297 **1992**.
- ⁴⁶ Carlock, J. T.; *US pat.* 4,214,109 **1980**.
- ⁴⁷ Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.; *Purification of Laboratory Chemicals*. 3th ed., Pergamon Press, New York, 1988, pág. 217.
- ⁴⁸ McCleverty, J.A.; Wilkinson, G.; *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 84.
- ⁴⁹ Old, D.W.; Wolfe, J.P.; Buchwald, S.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722.
- ⁵⁰ Littke, A.F.; Fu, G.C.; *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 10.
- ⁵¹ Littke, A.F.; Fu, G.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6989.
- ⁵² Spitzer, M.; da Silva, L.H.M.; Loh, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 375.
- ⁵³ Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 7.
- ⁵⁴ Zask, A.; Helquist, P.; *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1619.
- ⁵⁵ Streitweiser, A.; Heathcock, C.; Kosower, E.M.; *Introduction to Organic Chemistry*, 4th ed., M.P.C, New York, 1990, pág. 394.
- ⁵⁶ Nozaki, K.; Sakai, N.; Nanno, T.; Higashijima, T.; Mano, S.; Horiushi, T.; Takaia, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4413.
- ⁵⁷ NIST Mass Spectra Library With windows search program, versão 1.6. Software disponível no IQ/Unicamp.
- ⁵⁸ Horvath, I.; Kiss, G.; Cook, R.A.; Bond, J.E.; Stevens, P.A.; Rabai, J.; Mozeleski, E.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3133.
- ⁵⁹ Foster, D.F.; Adams, D.J.; Gudmunson, D.; Stuart, A.M.; Hope, E.G.; Cole-Hamilton, D.J.; *Chem. Commun.* **2002**, 722.
- ⁶⁰ Foster, D.F.; Adams, D.J.; Gudmunson, D.; Stuart, A.M.; Hope, E.G.; Cole-Hamilton, D.J.; Schwarz G.P.; Pogorzelec, P.; *Tetrahedron* **2002**, 58, 3901.
- ⁶¹ Liu X.Z.; Li H.M.; Kong F.Z.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 1.
- ⁶² Wang, Y.H.; Jiang, J.Y.; Zhang, R.; Liu, X.H.; Jin, Z.L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 157, 111.

⁶³ Neto, J.M.M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil 1994.

⁶⁴ Qin, D.Q.; Qin, S.H.; Qiu, K.Y.; *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 3464