

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
INSTITUTO DE QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Preparação, Caracterização e Propriedades Catalíticas de
Complexos de Ródio Ancorados em Sílicas Funcionalizadas**

José Daniel Ribeiro de Campos

Orientadora: Profa. Dra. Regina Buffon

**Campinas-SP
Janeiro/1999**



UNIDADE	IQ		
N.º CHAMADA:	UNICAMP		
	C157p		
V.	Ex.		
TOMBO BC/	38902		
PROC.	229/99		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	06/10/99		
N.º CPD			

CM-00126227-9

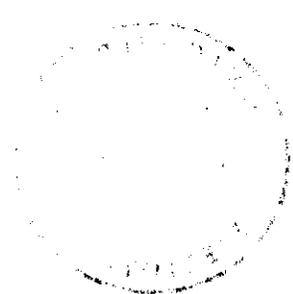
**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

C157p Campos, José Daniel Ribeiro de
Preparação, caracterização e propriedades catalíticas de
complexos de ródio ancorados em sílicas funcionalizadas / José
Daniel Ribeiro de Campos. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999

Orientador: Regina Buffon

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Ródio. 2. Sílica modificada. 3. Hidroformilação.
I. Buffon, Regina. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Química. III. Título.



*Dedico este trabalho
A meus pais Valdivino e
Neuza, a meus irmãos Júnior
E Arminda, aos amigos e mestres
Que me apoiaram neste trabalho*

Agradecimentos

- À Profa. Dra. Regina Buffon, por ter me recebido como aluno, pela amizade e por ter me orientado e dedicado-se muito ao desenvolvimento deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa, por ter auxiliado na minha maturidade profissional, pela amizade e dedicação;
- Ao Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt, pelas sugestões, pelo empréstimo de equipamentos, reagentes e dependências do laboratório;
- Aos Prof. Dr. Celso U. Davanzo e Elena V. Goussevskaia, pela participação na banca de defesa de dissertação de mestrado;
- À Profa. Dra. Maria Domingues Vargas, pelo empréstimo de reagentes e equipamentos;
- Aos colegas e amigos do laboratório, pelas discussões, sugestões e amizade;
- Aos técnicos de laboratório, pelo auxílio nas análises;
- Ao CNPq, pela concessão da bolsa;
- Aos funcionários do Instituto de Química, pelo apoio.

À família Gonçalves,

por ter me propiciado um lar em Campinas,

Aos amigos,

pela companhia e compreensão,

Aos meus pais e a Deus,

por terem me dado a vida.

Índice

Resumo	iii
Abstract	iv
1. Introdução	1
1.1 Hidroformilação	1
1.2 Sistemas Híbridos	5
1.3 Técnicas de Caracterização	7
1.4 Estado da Arte / Objetivos.....	8
2. Experimental	10
2.1 Sínteses	10
2.2 Preparação dos Sistemas Catalíticos	12
2.2.1 Sistemas Heterogeneizados	12
2.2.2 Sistemas Homogêneos	14
2.3 Testes Catalíticos	15
2.4 Técnicas de Análise	16
3. Resultados e Discussão	19
3.1 Preparação e Caracterização dos Complexos Ancorados e de Seus Análogos Homogêneos	20
3.1.1 Preparação da Sílica Funcionalizada com a Fosfina (1) $[(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$	20
3.1.1.1 Sistema A: $(\{\text{SiO}_2\}\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)\text{Rh}_2\text{Cl}(\text{CO})_3)$	22
3.1.1.2 Sistema AH: $\{[(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)\text{RhCl}(\text{CO})]_2\}$	24
3.1.1.3 Sistema B: $(\{\text{SiO}_2\}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)\text{Rh}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_3)$	26
3.1.1.4 Sistema BH: $\{(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)\text{Rh}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_3\}$	28
3.1.2 Preparação da Sílica Funcionalizada com a Fosfina (2) (PPh_2Cl)	30
3.1.2.1 Sistema C: $[\{\text{SiO}_2\}(\text{PPh}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2]$	31

3.1.3 Preparação da Sílica Funcionalizada com a Diamina (3) [(OCH ₃) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH ₂] ..	32
3.1.3.1 Sistema D: [{SiO ₂ }Si(OCH ₃) ₃ (CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ (NH ₂)RhCl(CO) ₂]	34
3.1.3.2 Sistema DH: [(OCH ₃) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ (NH ₂)RhCl(CO) ₂] ..	36
3.2 Testes Catalíticos ..	37
3.2.1 Sistema A, ({SiO ₂ }OSi(OCH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ (PPh ₂)Rh ₂ Cl(CO) ₃), e AH {[(OCH ₃) ₃ Si(CH ₂) ₂ (PPh ₂)RhCl(CO)] ₂ }	38
3.2.2 Sistema B, ({SiO ₂ }Si(OCH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ (PPh ₂)Rh ₂ (μ-S ^t Bu) ₂ (CO) ₃), e BH, {(OCH ₃)Si(CH ₂) ₂ (PPh ₂)Rh ₂ (μ-S ^t Bu) ₂ (CO) ₃ }	41
3.2.3 Sistema C, [{SiO ₂ }(PPh ₂)RhCl(CO) ₂] ..	45
3.2.4 Sistema D, [{SiO ₂ }Si(OCH ₃) ₃ (CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ (NH ₂)RhCl(CO) ₂], e DH, [(OCH ₃) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ (NH ₂)RhCl(CO) ₂] ..	46
3.2.5 Correlação entre estrutura e atividade catalítica dos sistemas ..	49
4. Conclusões ..	52
5. Bibliografia ..	54

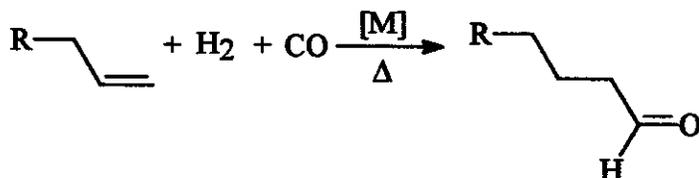
1. Introdução

1.1 Hidroformilação

Otto Roelen, em 1938, nos laboratórios da Ruhrchemie AG, na Alemanha, através da passagem de uma mistura de etileno e gás de síntese sobre um catalisador contendo cobalto, a 150°C e 100 bar de pressão, tinha como pretensão obter um aumento na cadeia de hidrocarbonetos obtidos pelo processo Fischer-Tropsch (FT). Mas, nesse experimento ele detectou, isolou e caracterizou uma pequena quantidade de propanal, descobrindo uma nova reação química, a hidroformilação de olefinas [1]. Atualmente, são produzidos cerca de 6 milhões de toneladas/ano de produtos baseados nesta reação [2].

Catalisadores de hidroformilação consistem em um átomo de metal de transição (M) capaz de formar espécies metal-carbonila e metal-hidreto. Como opção, esses complexos são modificados pela adição de outros ligantes (L), formando uma estrutura $H_xM_y(CO)_zL_n$ [1].

A reação de hidroformilação consiste na adição de uma molécula de H_2 e outra de CO a uma ligação dupla (esquema 1.1), levando à formação de aldeídos, que podem ser lineares (n) ou ramificados (i). Como produtos de reações secundárias, pode haver formação de álcoois (hidrogenação de aldeídos) e de produtos de hidrogenação/isomerização da olefina inicial [1].



Esquema 1.1: Hidroformilação de uma olefina terminal.

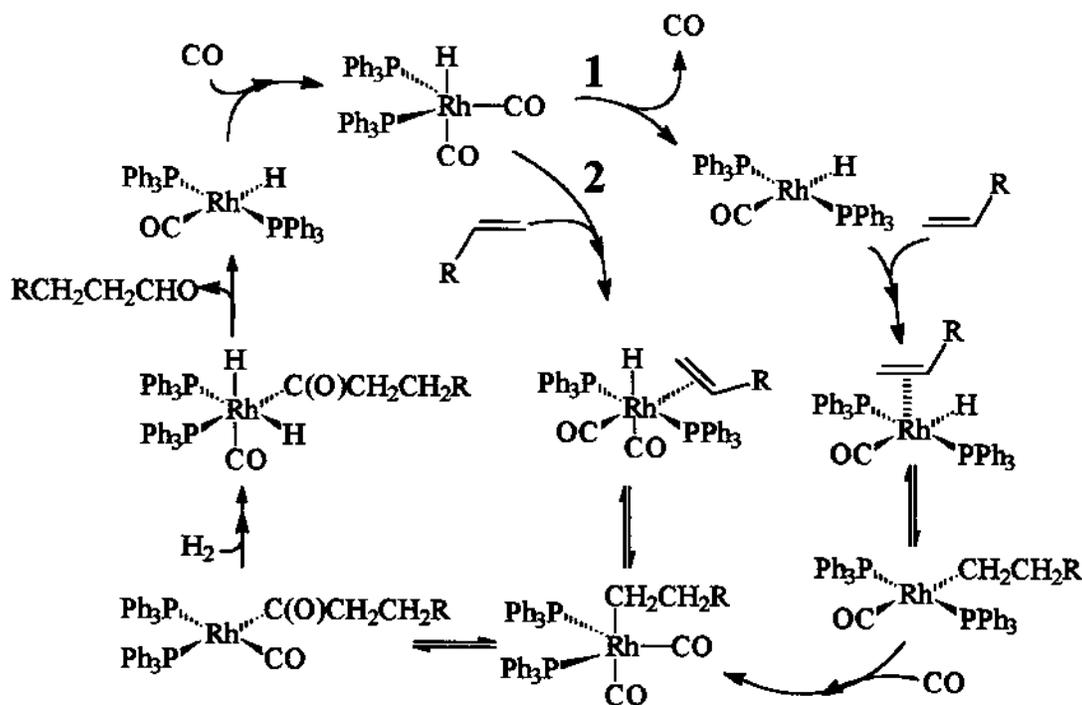
A primeira geração de processos industriais de hidroformilação (BASF, ICI, Kuhlmann, Ruhrchemie) utilizava exclusivamente cobalto como catalisador metálico. O precursor catalítico utilizado nestes processos era o $Co_2(CO)_8$, o qual, em presença de H_2 , produz a espécie ativa $HCo(CO)_4$. Esses processos exigem condições drásticas de reação: pressões entre 200 e 350 bar e temperaturas entre 150 e 180°C [1].

Os principais problemas enfrentados por esses sistemas são as condições reacionais e a baixa seletividade. Uma evolução foi a descoberta, em 1960, por pesquisadores da Shell, que a adição de fosfinas (ou arsinas) permite a utilização de condições mais brandas de reação, com

aumento na seletividade do sistema [1]. Surgiram, então, os processos denominados de segunda geração, que combinam as vantagens da adição dos ligantes acima citados com a substituição do cobalto pelo ródio como catalisador. A primeira aplicação comercial de sistemas ródio-fosfina ocorreu em 1974, pela Celanese Corporation (atual Hoechst Celanese Corporation).

Por analogia ao composto de cobalto $\text{HCo}(\text{CO})_4$, Vaska, em 1963, sintetizou e caracterizou estruturalmente o complexo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Cinco anos depois, Wilkinson mostrou que esse complexo é ativo em hidroformilação [3]. Em 1976, a Union Carbide Corporation colocou em operação uma planta de hidroformilação do propeno utilizando $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ em fase homogênea, cujo processo intitulava-se “Processo Oxo de Baixa Pressão”, ou simplesmente LPO [2].

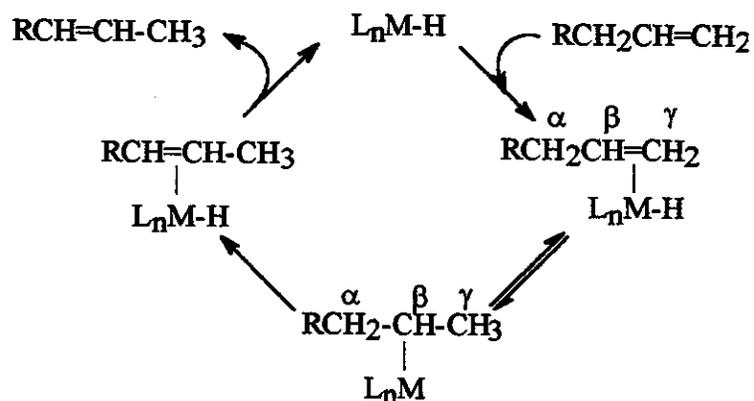
Wilkinson propôs dois mecanismos, associativo e dissociativo, para a hidroformilação de olefinas utilizando complexos de ródio (esquema 1.2) [1].



Esquema 1.2: Mecanismos de hidroformilação de olefina: 1, dissociativo e 2, associativo.

Como se pode ver, o mecanismo de hidroformilação (esquema 1.2) requer a presença de espécies hidreto. Assim, reações secundárias que geralmente ocorrem em processos de hidroformilação de olefinas são a hidrogenação e a isomerização das mesmas. Dentre essas reações, a isomerização (esquema 1.3) é a mais importante, pois os produtos de isomerização

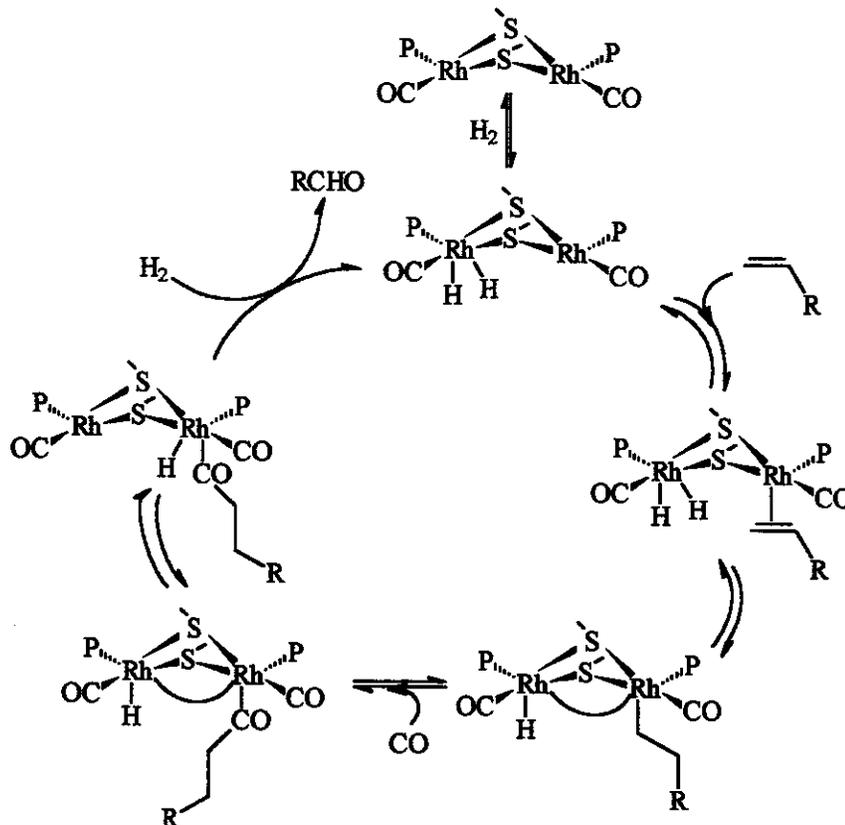
também podem sofrer hidroformilação, levando à formação de aldeídos ramificados, quando a olefina inicial é terminal [4].



Esquema 1.3: Mecanismo de isomerização de olefinas.

Comparando os processos de primeira geração (baseados em Co) com os de segunda (baseados em Rh/fosfina), observou-se um avanço com relação à questão energética, ou seja, enquanto que os primeiros precisavam de condições drásticas de reação, os outros necessitavam de condições brandas. Mas, no que se refere à separação entre catalisador e produtos, assim como no reciclo do catalisador, não se obteve avanço algum. Assim, por volta de 1980 iniciaram-se estudos visando a resolução de tais problemas. Começaram a surgir, então, os catalisadores de terceira geração. A idéia básica foi a utilização de fosfinas solúveis em água como ligante, transferindo a hidroformilação para a fase aquosa [1]. Em 1984 foi implantado um processo industrial pela Ruhrchemie/Rhône-Poulenc baseado nesta idéia: substituiu-se a trifenilfosfina (PPh_3) pela trifenilfosfina meta-sulfonada (TPPTS, como sal de sódio) como ligante, produzindo o catalisador solúvel em água $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$, análogo ao anteriormente utilizado em sistemas monofásicos, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ [2]. Paralelamente aos estudos de hidroformilação em sistemas bifásicos utilizando TPPTS, Kalck e colaboradores descobriram que a adição de tióis, como por exemplo HS^tBu , ao complexo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, em fase homogênea monofásica, na hidroformilação do 1-hexeno causa uma melhora significativa no rendimento e na seletividade para aldeídos lineares. Isto seria devido à formação do complexo metálico dimérico $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ [5]. A atividade deste complexo é atribuída à sua estrutura dimérica. Segundo esses pesquisadores, a forma dimérica facilita a transferência de hidretos de um átomo de ródio para outro, devido às diversas conformações que estes dímeros podem ter no meio reacional (esquema 1.4) [5]. Posteriormente, eles tentaram aplicar esta

mesma técnica em sistemas bifásicos, partindo de $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$. Neste caso, de fato houve melhoras semelhantes às observadas anteriormente, mas aqueles autores concluíram que a espécie ativa formada no meio aquoso era monomérica, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$, e que havia muita perda de ródio na forma de $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})]_2$ para a fase orgânica [6].



Esquema 1.4: Mecanismo de hidroformilação utilizando complexos de ródio diméricos com ponte de tiolato.

Um dos problemas enfrentados por esses sistemas bifásicos é a solubilidade da olefina na água, ou seja, quanto maior a olefina menor a solubilidade, portanto, menor a atividade catalítica. Assim, os sistemas bifásicos são muito bem aplicados apenas na hidroformilação do propeno. Como forma de superar tal deficiência, foi sugerida a utilização de ciclodextrinas, as quais são excelentes transferidoras de massa entre as fases aquosa e orgânica [2].

Líquidos iônicos têm sido estudados como uma nova classe de solventes não-aquosos para catálise bifásica. Tipicamente, utiliza-se uma mistura de sal de amônio quaternário, como o cloreto de 1,3-dialquilimidazólio, com cloreto de alumínio. Por exemplo, obtêve-se êxito na

hidroformilação do 1-penteno catalisada por complexos catiônicos de ródio em sais de 1-n-butil-1-metilimidazólio [2].

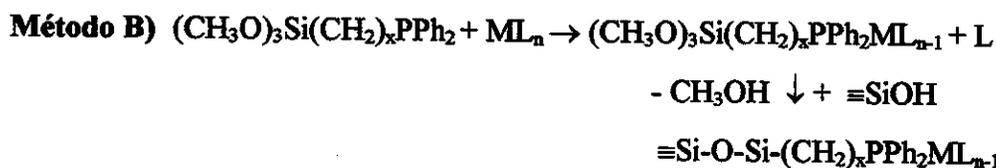
Em 1994, Horvath e Rabai [7] propuseram um meio bifásico fluorado para a hidroformilação de alcenos. Esses sistemas bifásicos fluorados (FBS) consistem de uma fase fluorada (comumente alcanos, éteres e aminas terciárias perfluoradas) que contenha o catalisador, e outra fase (orgânica ou inorgânica). Os aldeídos produzidos são menos solúveis que os alcenos na fase que contém flúor. Um complexo metálico estudado como catalisador nessas condições é o $[\text{HRh}(\text{CO})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)\}_3]$. O inconveniente do uso de tais sistemas recai sobre o alto custo, a alta toxidez e os problemas com a depreciação do ozônio devido a compostos fluorados [2].

1.2 Sistemas híbridos

Paralelamente aos sistemas homogêneos bifásicos apresentados anteriormente, estudou-se a possibilidade de ancoramento dos complexos de reconhecida atividade em fase homogênea, em suportes orgânicos e inorgânicos. Esses sistemas são denominados heterogeneizados ou híbridos. Isto se deve ao fato de apresentarem “parte homogênea” (complexo metálico) e “parte heterogênea” (suporte). Teoricamente, pretende-se com essa estratégia obter alta seletividade e atividade (comparáveis aos sistemas homogêneos), combinadas com a facilidade de separação do catalisador dos produtos de reação (devido à “parte heterogênea”) [4].

Tecnicamente, uma das vantagens em se suportar catalisadores em relação ao seu uso em fase homogênea é a habilidade de se obter um catalisador na concentração desejada, o que pode ser impossível sob condições homogêneas devido à limitação da solubilidade do mesmo no meio reacional. Um problema similar ocorre em sistemas bifásicos, devido à solubilidade da olefina no meio aquoso [1]. Pequenos reatores podem ser utilizados para altas concentrações de catalisador, o que reduz o custo da planta. Assim, a escolha de solventes adequados para catálise homogênea é limitada pela solubilidade característica do catalisador. Isto não apresenta problema algum para um catalisador suportado, visto que as espécies ativas estão todas disponíveis para interação com as moléculas do substrato. Catalisadores suportados também podem ser utilizados em reações em fase gasosa [4].

O problema de corrosão nos reatores causado por reações catalíticas em fase homogênea também pode ser superado pela utilização de catalisadores suportados. Além disso,



- Método A: reage-se um ligante contendo uma terminação $\text{Si}(\text{OR})_3$ com a superfície da sílica e, em seguida, com o complexo metálico. Através deste método pode-se obter uma monocamada e, através do método de tratamento térmico da sílica, a obtenção de grupos funcionalizantes com distâncias suficientes para não haver interação entre eles, o que facilita a caracterização das espécies de superfície;
- Método B: reage-se o complexo metálico com o ligante contendo uma terminação $\text{Si}(\text{OR})_3$ e, em seguida, com a superfície da sílica. Este método permite o controle da relação metal/ligante.

1.3 Técnicas de caracterização

1.3.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no infravermelho é largamente utilizada na caracterização de complexos sobre superfícies. Os trabalhos mais antigos descritos na literatura baseavam suas caracterizações quase que apenas nos dados obtidos por esta técnica [26-28].

Quando se utilizam complexos metálicos que possuem carbonilas, esta técnica é de suma importância. As frequências de estiramento C-O de carbonilas metálicas são encontradas em duas regiões do espectro no infravermelho: $\sim 2200 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ (carbonilas terminais) e $\sim 1900 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ (carbonilas em ponte) [29]. Através do monitoramento do comportamento dessas bandas antes e após a heterogeneização, pode-se ter uma idéia quali ou quantitativa do que está ocorrendo sobre o centro metálico de superfície.

1.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Essa técnica é muito utilizada na caracterização de sistemas ancorados. Por tratar-se de um sólido, a qualidade do espectro passa a ser bem inferior à obtida em fase líquida, mas ela pode ser melhorada a partir do uso de técnicas de rotação no ângulo mágico (MAS) e polarização cruzada (CP) (CP/MAS NMR) [30].

No caso de sistemas que contêm fosfinas, a espectroscopia de RMN no estado sólido é muito útil. O núcleo de spin $\frac{1}{2}$, ^{31}P , possui abundância natural de 100% e grande dispersão de deslocamento químico. Além desse núcleo, também são constantemente observados ^{29}Si (abundância natural 4,70% e spin $\frac{1}{2}$) e ^{13}C (abundância natural 1,108% e spin $\frac{1}{2}$) [30]. Atualmente, esta técnica vem sendo muito utilizada neste campo da química, sendo que até mecanismos de reações estão sendo propostos através da utilização de RMN de ^{13}C no estado sólido *in situ* [31].

1.4 Estado da Arte / Objetivos

Sistemas híbridos utilizando sílica como suporte foram muito estudados nas décadas de 70 e 80, mas ainda hoje muitos pesquisadores se empenham em tais estudos. Em vista das dificuldades técnicas encontradas pelos pesquisadores das décadas passadas, muitos trabalhos deixam a desejar quanto à caracterização dos sistemas. Isto se deve basicamente ao fato das técnicas espectroscópicas disponíveis na época serem de mais baixa resolução com relação às atuais. Diante disso, fazia-se uma caracterização superficial dos sistemas, preocupando-se mais com sua reatividade. Desta forma, a associação entre a estrutura da espécie de superfície e a atividade era negligenciada.

Numa série de 5 trabalhos [8, 32-35], Howell e colaboradores relatam a atividade de alguns sistemas formados a partir de complexos organometálicos de Rh ancorados sobre sílica funcionalizada com fosfinas, nas reações de hidrogenação e de hidroformilação de olefinas. Os sistemas são testados e brevemente caracterizados por espectroscopia no infravermelho. As atividades desses catalisadores são comparadas à de catalisadores ativos em fase homogênea. As conclusões destes trabalhos foram que sistemas ancorados são ativos, mas a lixiviação é um grave problema. Capka e colaboradores [36] sintetizaram uma gama de ligantes silano-fosfina e estudaram o efeito desses ligantes sobre a atividade dos catalisadores resultantes em reações de hidrogenação e de hidrossililação de olefinas. Seus sistemas são mais bem caracterizados do que os relatados por Howell *et al.* Neste caso, eles utilizavam técnicas de infravermelho, RMN, XPS e RPE. Com base nos resultados obtidos por essas técnicas, puderam propor mecanismos de lixiviação e de desativação dos catalisadores. Nos últimos anos, Blumell e colaboradores têm utilizado técnicas de caracterização mais eficientes, como por exemplo RMN no estado sólido. Relataram sistemas de níquel suportados em sílica modificada por fosfinas [19,37-41]. Maciel *et al* se preocuparam mais com a caracterização de sílicas modificadas [13,20,42]. Assim, devido à

melhoria das técnicas de caracterização e ao surgimento de novas, tornou-se possível obter dados cada vez mais precisos sobre as estruturas de complexos organometálicos ancorados em sólidos.

Capka *et al* fizeram um importante estudo sobre a relação entre o comprimento da cadeia alquílica do ligante fosfina e a reatividade dos complexos de Rh(I) ancorados. As reações escolhidas foram hidrossililação e hidrogenação de olefinas. Eles observaram que quanto menor a cadeia alquílica do ligante, maior era sua atividade com relação a essas reações. Concluíram, ainda, que quanto menor a mobilidade do ligante, menor é a possibilidade de interação entre os centros metálicos, o que impede a formação de espécies diméricas inativas [43].

Quando se pretende ancorar ródio, em geral são utilizados dímeros com ponte de cloro como precursores, como por exemplo: $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ [44-46] e $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ [34]. Isto se deve à grande labilidade desta ponte, ou seja, ela rompe-se facilmente abrindo um sítio de coordenação, o qual pode ser ocupado pelo ligante ancorado. Outros trabalhos mostram que em solução contendo ligantes coordenantes, a ponte de cloro permanece intacta e há substituição de ligantes terminais do dímero, permanecendo o complexo na forma dimérica [47,48]. Por outro lado, compostos com pontes de enxofre (tiolatos), como $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$, foram muito estudados por Kalck e colaboradores [5,49,50]. Trabalhos referentes a este complexo atribuem uma grande rigidez à ponte de enxofre na presença de ligantes coordenantes. Além disso, atribuem a boa atividade de complexos como $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ em reações de hidroformilação de olefinas à permanência do complexo na forma dimérica. Entretanto, um trabalho mais recente desses mesmo pesquisadores mostra que essa ponte pode ser rompida [6].

Através da funcionalização de sílica com $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, PPh_2Cl e $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, seguida da coordenação dos dímeros de ródio $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ e $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$, pretende-se estudar se há ou não quebra das pontes dos dímeros. Além disso, o estudo desses sistemas híbridos tem como objetivo caracterizar as espécies de superfície e estudar a relação entre suas estruturas e suas performances catalíticas frente a uma reação conhecida, como a hidroformilação do 1-hexeno.

2. Experimental

2.1 Sínteses

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

2.1.1 Síntese da fosfina HPPh_2

A HPPh_2 foi sintetizada conforme a literatura [51]. Em um balão volumétrico de 100 mL foram pesados, por diferença, 0,08 mol de lítio metálico em pó (Aldrich). Em um Schlenk foi preparada uma solução de 0,04 mol de PPh_3 (Alfa) em 25 mL de THF (Alfa). Essa solução foi adicionada lentamente, com o auxílio de uma seringa, ao balão contendo o lítio, sob vigorosa agitação. Nos primeiros momentos de reação houve um pequeno refluxo com o próprio calor da reação. A solução foi agitada e assim mantida por 2 horas à temperatura ambiente, até a solução ficar de cor vermelho sangue, indicando a formação de PPh_2Li . Em seguida, a solução foi transferida, com o auxílio de uma cânula, para um funil de placa porosa contendo Celite[®] (previamente seca a 100°C por 24 horas), para reter o lítio que não havia reagido. Ao filtrado foram adicionados lentamente (20 min), com uma seringa, 0,04 mol de brometo de t-butila, para eliminar o organometálico (PhLi) formado. A solução foi novamente filtrada sobre Celite[®] a fim de remover o sal LiBr formado. Ao filtrado foram adicionados, lentamente, com um funil de adição, 30 mL de H_2O degaseificada, sob agitação. Quando esta foi cessada, observou-se a formação de duas fases. A fase superior, orgânica, foi, então, transferida com uma cânula para um Schlenk contendo Na_2SO_4 anidro. Esta solução ficou secando por 24 horas e, em seguida, transferida para outro Schlenk, onde o solvente foi retirado sob vácuo. O produto foi destilado a vácuo (170°C/10⁻² Torr). O rendimento foi de 60%, sendo que o produto final apresentava-se na forma de um líquido viscoso e incolor. Análises: RMN-³¹P, $\delta = -39,7$; RMN-¹H, $\delta = 5,7-4,9$ (d, 1H, $^1\text{J}(\text{H}-^{31}\text{P}) = 220$ Hz), $\delta = 7,5$ (m, 10H).

2.1.2 Síntese da fosfina $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

A fosfina $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ foi sintetizada conforme a literatura [52]. Nesta síntese foi utilizado um Schlenk que possuía sua parte inferior de quartzo. Neste foram colocados 0,012 mol de $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ (Aldrich) e 0,010 mol de HPPH_2 , previamente sintetizada. O sistema permaneceu fechado, sob agitação e sob a incidência de radiação ultravioleta (125W, proveniente de uma lâmpada de mercúrio) por 48 horas, à temperatura ambiente. Ao término desse tempo fez-se uma destilação a vácuo (10^{-2} Torr) à temperatura ambiente, removendo-se o silano que havia sido colocado em excesso. O espectro de RMN de ^{31}P apresentou apenas um sinal ($\delta = -8,6$) indicando, assim, que toda a HPPH_2 foi consumida, ou seja, 100% de conversão. O produto também foi analisado por RMN- ^1H , $\delta = 0,75$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Si}$), $\delta = 2,15$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$), $\delta = 3,6$ (s, 9H, $\text{OCH}_3\text{'s}$), $\delta = 7,4$ (m, 10H, Ph's); RMN- ^{13}C , $\delta = 4,8$ (dt, $\text{CH}_2\text{-Si}$), $\delta = 20,2$ (dt, $\text{CH}_2\text{-P}$), $\delta = 50,5$ (s, $\text{OCH}_3\text{'s}$), $\delta = 128,5\text{-}138,5$ (m, Ph's).

2.1.3 Síntese do complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$

O complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ foi sintetizado conforme a literatura [53]. Em um aparato de vidro contendo placa porosa colocaram-se 1,4 mmol de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alfa, 99,9%). O sistema foi colocado num banho de óleo de silicone de modo que a placa porosa, onde estava o sal de ródio, estivesse mergulhada no banho. Através de uma das extremidades do aparato introduziu-se um fluxo lento de CO (2.0 White Martins) e na outra, um borbulhador para controlar o fluxo. O banho foi então aquecido até 80°C e o sistema assim mantido por 18 horas. Ao término desse tempo, o produto foi solubilizado em hexano e filtrado, de modo a remover o RhCl_3 anidro formado no decorrer da reação. Em seguida, o solvente foi removido a vácuo. O produto final $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ apresentou-se na forma de cristais de cor vermelha intensa, pouco sensível ao ar, mas muito à umidade. O rendimento da reação foi de 68%. O produto foi analisado por espectroscopia no infravermelho utilizando um acessório de reflectância difusa. As bandas referentes aos estiramentos $\text{CO}'\text{s}$ observadas foram: 2103 (2105), 2117 (2089), 2057 (2080), 2038 (2035), 2004 (2003) cm^{-1} ; os estiramentos entre parênteses foram obtidos em hexano [53].

2.1.4 Síntese do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$

O complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ foi sintetizado conforme a literatura [54]. Em um balão de duas bocas previamente purgado e sob argônio foram adicionados 0,2g de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,75 mmol de átomos de Rh) e 45 mL de metanol (seco com peneira molecular e desgaseificado por 1h com fluxo de argônio). Houve a formação de uma solução vermelha. A solução foi agitada e CO (White Martins, 2.0) foi borbulhado através da mistura. Um condensador de refluxo foi conectado ao balão e a temperatura da solução foi aumentada lentamente (~3h) até 65°C. Durante a carbonilação, a mistura reacional foi tornando-se amarela, sendo que a reação se completou após 15h. A solução foi resfriada à temperatura ambiente e o fluxo de CO substituído pelo de argônio, por cerca de 1h, com o intuito de remover o HCl formado durante a reação. Adicionou-se, através de um septo de borracha, uma quantidade equimolar de HS^tBu (Aldrich, 99%) (0,1353g, 0,17 mL; 1,5 mmol) à temperatura ambiente e sob agitação. O volume da solução foi reduzido à metade, sob vácuo, e então ela foi resfriada a ~ -5°C por uma noite. Então, sob vácuo, todo o solvente restante foi removido, sendo obtido um sólido marrom amarelado. O rendimento foi de 90% (0,17g) do $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$. O produto foi então caracterizado por espectroscopia no infravermelho utilizando um acessório de reflectância difusa: $\nu_{\text{CO}} = 2071 (2060) \text{ cm}^{-1}$, $2038 (2044) \text{ cm}^{-1}$, $2018 (2003) \text{ cm}^{-1}$, $2004 (1990) \text{ e } 1971 (1983) \text{ cm}^{-1}$. Os valores dos estiramentos entre parênteses foram obtidos em hexano [54].

2.2 Preparação dos sistemas catalíticos

2.2.1 Sistemas Heterogeneizados

2.2.1.1 Tratamento da sílica

Em um aparato de vidro foram colocados 2g de sílica Merck 60 (35-70 mesh). Este foi aquecido a 500°C sob alto vácuo (10^{-5} Torr) por 16 horas, de modo a remover a água adsorvida e condensar grupos silanóis vicinais da superfície da sílica. Segundo dados da literatura [23], qualquer sílica após tratada nessas condições, possui cerca de 0,66 mmol de silanóis (SiOH) por grama de sílica (SiOH/g). Dentre essa quantidade de silanóis, estima-se que apenas 70% (0,46 mmol SiOH/g) sejam acessíveis para reagir com um agente funcionalizante.

2.2.1.2 Preparação de sílica modificada pelas fosfinas $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (1), PPh_2Cl (2) e pela diamina $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (3)

Todas as funcionalizações das sílicas foram efetuadas utilizando-se o mesmo procedimento [19]. Em cada preparação foram utilizados 2 g de sílica previamente tratada como descrito acima, estimando-se em 0,92 mmol a quantidade de silanóis acessíveis nessa massa de sílica. Assim, foram utilizados 1,32 mmol (excesso) do agente funcionalizante (1, 2 ou 3), para garantir que todos os silanóis acessíveis reagissem. As reações foram efetuadas em 8 mL de hexano, à temperatura ambiente e no mesmo reator onde as sílicas foram tratadas. As reações permaneceram sob agitação por 16h, o solvente foi removido e o sólido lavado 7 vezes com porções de 5 mL de hexano. Os sólidos, então, foram secos por 3h sob vácuo (10^{-2} Torr) e 1h sob alto vácuo (10^{-5} Torr). Em seguida, cerca de 500 mg do sólido resultante foi ampolado sob alto vácuo e analisado por RMN no estado sólido: **fosfina (1)** ^{31}P , $\delta = -9$; ^{29}Si , $\delta = -107, -101, -58$ e -50 ; ^{13}C , $\delta = 132, 127, 49, 20$ e 6 ; **fosfina (2)** ^{31}P , $\delta = 30$; **diamina (3)** ^{13}C , $\delta = 52,5; 41,8; 23,5$ e $9,2$; ^{29}Si , $\delta = -101, -103, -65, -58$ e -50 .

2.2.1.3 Reação das sílicas modificadas pelos agentes funcionalizantes (1), (2) e (3) com $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ e de (1) com $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$

Admitindo-se que os agentes funcionalizantes tivessem reagido com $\sim 0,92$ mmol dos silanóis das sílicas e que ~ 500 mg foram retirados, teriam restado no reator $\sim 1,5$ g de sílica funcionalizada. Assim, estimou-se que as sílicas funcionalizadas com a fosfina (1) e (2) contivessem $\sim 0,69$ mmol de fosfina; e com a diamina (3), $\sim 1,38$ mmol de amina ancorada.

Os procedimentos de ancoramento dos complexos $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ e $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ foram os mesmos [19]. Todas as reações foram efetuadas em 8 mL de hexano, à temperatura ambiente. De modo a evitar possíveis contaminações, não foram feitas transferências, ou seja, no mesmo reator eram feitos: tratamento térmico, funcionalização e ancoramento do complexo metálico.

Na reação entre a sílica funcionalizada com a fosfina (1) e o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (sistema A), pretendia-se obter um complexo de superfície com relação molar Rh/P = 1/1. Assim, deveria se empregar 0,35 mmol de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ para reagir com $\sim 0,69$ mmol de fosfina presente na sílica funcionalizada. Estimando-se que apenas 70% das fosfinas estariam disponíveis

para o ancoramento, utilizou-se 0,25 mmol de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ na reação. O mesmo procedimento foi utilizado para o ancoramento do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ na sílica funcionalizada com a fosfina (1) (sistema B), e do complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ com a sílica funcionalizada com a fosfina (2), sistema C. No caso da reação entre o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ e a sílica funcionalizada com a diamina (3), também pretendeu-se obter um complexo com relação molar Rh/N = 1/2. Assim, deveria se utilizar 0,35 mmol de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ para reagir com os 1,38mmol de amina da sílica funcionalizada. Estimando-se que apenas 70% das aminas estivessem disponíveis para ancoramento, utilizou-se 0,25 mmol de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ na reação (sistema D):

As misturas reacionais permaneceram sob agitação por 16h, e então o solvente foi retirado com uma cânula e o sólido lavado com porções de hexano até obtenção de um solvente de lavagem límpido, indicando que não havia mais complexo fisissorvido no suporte. A seguir, os sólidos foram secos por 3h sob vácuo e 1h sob alto vácuo. O sistema A apresentou coloração amarela; o B, marrom-amarelada; o C, amarelo-clara, e o D, vermelha. Novamente, ~500mg do produto foram ampolados sob alto vácuo para análise de RMN e infravermelho, e o 1g restante foi dividido em 4 ampolas para posteriores testes catalíticos. Análises: **sistema A:** RMN de ^{31}P no estado sólido: $\delta = 47$, IV com reflectância difusa: $\nu_{\text{CO}} = 1992, 2022$ e 2090cm^{-1} ; **sistema B:** RMN de ^{31}P no estado sólido: $\delta = 34$, IV em reflectância difusa: $\nu_{\text{CO}} = 1992, 2009$ e 2068cm^{-1} ; **sistema C:** RMN de ^{31}P no estado sólido: $\delta = 27$, IV com reflectância difusa: $\nu_{\text{CO}} = 2018$ e 2090cm^{-1} ; **sistema D:** RMN de ^{13}C no estado sólido: $\delta = 50,7; 41,6; 23,0$ e $8,6$; IV com reflectância difusa: $\nu_{\text{CO}} = 2025$ e 2093cm^{-1} .

2.2.2 Sistemas homogêneos

Todos os sistemas homogêneos foram preparados de acordo com a mesma rota sintética [33]. Em uma preparação típica, no caso do sistema AH, foram colocados em um Schlenk 2 mL de tolueno, previamente desgaseificado, e $18 \cdot 10^{-3}$ g ($4,7 \cdot 10^{-5}$ mol) de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$. Em outro Schlenk, preparou-se uma solução de $31 \cdot 10^{-3}$ g ($9,4 \cdot 10^{-5}$ mol) da fosfina $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (1) em 1 mL de tolueno, também desgaseificado. Desta forma, foi obtido, para esse sistema, uma relação Rh/P=1/1. A solução de fosfina foi adicionada lentamente (~15 min), sob agitação, à do complexo metálico. Terminada a adição, a solução resultante permaneceu sob agitação por mais 2h. O volume da solução foi reduzido, sob vácuo, a cerca de

1/5, quando então foi adicionado 1 mL de pentano. Observou-se a formação de um óleo amarelo. A solução foi colocada sob vácuo por 1h, para completa remoção do solvente. O produto final, sistema **AH**, foi analisado por espectroscopia no infravermelho em cela de KBr (1978, 2020, 2067 e 2090 cm^{-1}) e RMN de ^{31}P em CDCl_3 ($\delta = 30,7$ (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 124,4$ Hz) e $30,5$ (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 124,4$ Hz).

No caso do sistema **BH**, utilizou-se o complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ e a mesma fosfina utilizada na preparação do sistema **AH**. A relação Rh/P utilizada, neste caso, foi de 2/1. O produto final foi um óleo com coloração marrom amarelada. Ele foi analisado por espectroscopia no infravermelho em cela de KBr (1964, 1989, 2050 e 2067 cm^{-1}) e RMN de ^{31}P em CDCl_3 ($\delta = 30,5$ (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 123,8$ Hz), $35,2$ (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 150,9$ Hz) e $39,0$ (d, $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 169,5$ Hz).

Já o sistema **DH** foi preparado utilizando-se o complexo metálico $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ e a diamina $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (**3**), com uma relação Rh/N=1/2. O produto final apresentou-se na forma de um pó preto. Ele foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho em pastilha de KBr (1993, 2015, 2061 e 2087 cm^{-1}).

2.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de aço inoxidável (Parr, 250 mL) munido de tacômetro e de sensor de pressão digital, permitindo o controle da velocidade de agitação e da pressão, respectivamente. A temperatura no interior do reator foi controlada através de um termopar.

Todos os sistemas foram testados na reação de hidroformilação do 1-hexeno. Em uma reação típica, foram agregados ao copo de aço do reator uma ampola contendo cerca de 250 mg de catalisador heterogêneo ou ~10 mg de homogêneo, 3,58 g (42,5 mmol) de 1-hexeno (Aldrich), relação molar Rh/olefina (~ 1/1000, aproximadamente, para os testes heterogêneos e, para os homogêneos, ~ 1/4500), 500 mg de ciclooctano (Fluka) como padrão interno, e 100 mL de ciclohexano (Riedel-De Haën) como solvente. O reator foi fechado e então purgado com 3 ciclos de pressão/descompressão com H_2 (White Martins 5.0), sendo, em seguida, pressurizado a 20 bar com CO/H_2 (1/1) (CO (White Martins 2.0), 10 bar/ H_2 , 10 bar). A seguir, o reator foi aquecido a 100°C utilizando-se um forno elétrico. Quando essa temperatura foi atingida, a

agitação mecânica foi acionada a fim de quebrar a ampola, liberando o catalisador para o meio reacional. O sistema foi, então, agitado a 500 rpm (300 rpm para sistemas homogêneos) por 4 horas. Ao final desse tempo, o reator foi esfriado à temperatura ambiente e despressurizado. Os produtos foram quantificados por cromatografia em fase gasosa (CG) da fase líquida e caracterizados por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

2.3.1 Reciclagem

Ao fim de cada reação a solução era filtrada ao ar, rapidamente, de modo a recuperar o máximo possível de catalisador. Este era, então, lavado com 4 porções de 5 mL de cicloexano, sendo, em seguida, seco a vácuo por 1h. Feito isto, o sólido era ampulado sob vácuo para ser utilizado em nova reação.

Após a análise dos produtos da reação, verificava-se se o catalisador permanecia ativo, isto é, se tinha havido conversão. Em caso afirmativo, o catalisador era reutilizado.

2.3.2 Teste de lixiviação

O teste de lixiviação foi efetuado apenas para o sistema A. Fez-se uma reação em condições de hidroformilação mas na ausência do substrato (1-hexeno). No final das 4h, a solução foi filtrada nas condições reacionais (100°C e 500 rpm de agitação). Em seguida, colocou-se o substrato na solução filtrada que foi submetida a nova reação.

2.3.3 Testes em branco

As sílicas funcionalizadas com as fosfinas $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ e PPh_2Cl) e diamina $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$ foram testadas na hidroformilação do 1-hexeno nas mesmas condições utilizadas para os sistemas contendo ródio.

2.4 Técnicas de análise

2.4.1 Espectroscopia de RMN

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker AC 300 P. Os núcleos observados foram: ^1H (300,1 MHz), ^{13}C (75,5 MHz), ^{31}P (121,5 MHz) e ^{29}Si (59,6 MHz). Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente (298 K).

2.4.1.1 Em solução

Em todas as análises líquidas utilizou-se CDCl_3 como solvente (seco e dasgaseificado). Como referência externa para o núcleo de ^{31}P utilizou-se $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq.})$ 85% ($\delta(^{31}\text{P}) = 0$) e para ^1H e ^{13}C , TMS. Foram utilizadas somente tubos de 5 mm, sendo todas as amostras preparadas sob atmosfera inerte.

2.4.1.2 No estado sólido

As amostras foram preparadas sob atmosfera inerte. Foram utilizados rotores de ZrO_2 . Foram aplicadas técnicas de polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS), com velocidades de rotação de 3000 e 3700 Hz no caso das análises do núcleo de ^{31}P [30]. As duas velocidades foram necessárias para se diferenciar o sinal isotrópico das bandas laterais. Isto ocorre devido à presença do núcleo de ^{103}Rh de spin $\frac{1}{2}$ e abundância 100%, o qual acopla com o ^{31}P , dando origem a bandas de rotação, interferindo na análise. Utilizou-se tempo de contato de 1 ms, 4 s como tempo de relaxação, 500 varreduras e referência externa $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq.})$ 85%. Para o núcleo de ^{29}Si utilizou-se como referência externa o TMS; tempo de contato de 2 ms; tempo de relaxação de 1,1 s e 6500 varreduras. Para o núcleo de ^{13}C utilizou-se como referência externa o TMS, tempo de contato de 1 ms; tempo de relaxação de 1,2 s e 61000 varreduras.

2.4.2 Cromatografia em fase gasosa

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo HP-5890, utilizando-se uma coluna capilar (HP-5, fase de metil-silicone) de 0,25 mm de diâmetro interno, 30 m de comprimento e 0,25 μm de espessura do filme. Utilizou-se 1 mL/min como fluxo de gás de arraste (nitrogênio) na coluna, resultando numa pressão de 15 psi. A programação de temperatura do forno foi: 50°C (5 min), 10°C/min até 100°C (0 min), totalizando 10 minutos de análise. A quantificação das reações foi efetuada utilizando-se o método do padrão interno (ciclooctano). Um cromatograma típico das reação é mostrado no Anexo 1.

2.4.3 Cromatografia gasosa/espectrometria de massas

A técnica de CG/EM foi empregada na elucidação dos produtos da reação de hidroformilação do 1-hexeno. As análises foram efetuadas num equipamento HP-5970 Mass Spectrometer equipado com a mesma coluna empregada nas análises cromatográficas. A

programação de temperatura do forno foi: 30°C (15min), 10°C/min até 100°C (3min), totalizando 25 min de análise.

2.4.4 Espectroscopia de infravermelho

Para as amostras sólidas as análises foram efetuadas utilizando um acessório de reflectância difusa (DR-81), utilizando 128 varreduras em cada análise. Para os sistemas homogêneos, foram feitas em nujol em cela de KBr ou em pastilha de KBr (usando 16 varreduras), conforme indicado. Todas análises foram efetuadas em um aparelho Nicolet-520 (FT-IR Spectrophotometer).

2.4.5 Determinação da Superfície Específica dos Sólidos (BET)

Foi utilizado um equipamento Micromeritics Flow Sorb 2300. As medidas foram efetuadas utilizando nitrogênio como adsorbato, a -196°C, após pré-tratar as amostras a 150°C, sob nitrogênio, por 1h.

2.4.6 Espectroscopia no Ultravioleta

Nessas análises foi utilizado um equipamento HP-8452A Diode Array Spectrophotometer. As análises das soluções das reações foram efetuadas utilizando como branco uma solução de 1-hexeno/heptaldeído (1/1) em cicloexano.

3. Resultados e Discussão

Neste trabalho foram utilizados três agentes funcionalizantes diferentes: as fosfinas $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (1) e PPh_2Cl (2); e a diamina $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (3). A fosfina (1) foi utilizada visando a obtenção de complexos metálicos relativamente afastados da superfície do suporte. Esse distanciamento é proporcionado pela cadeia alquílica de dois carbonos entre o suporte e o ligante fosfina. Capka e colaboradores estudaram complexos de ródio ancorados em fosfinas semelhantes à fosfina (1), variando de 1 a 6 carbonos o comprimento da cadeia alquílica do ligante. Esses complexos ancorados foram testados na hidrossililação de olefinas, concluindo-se que quanto menor o comprimento da cadeia alquílica do ligante, maior a atividade catalítica do sistema [43].

Com a sílica funcionalizada com a fosfina (1) foram utilizados dois dímeros precursores de ródio: $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (I) e $[\text{Rh}(\mu\text{-}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ (II), a fim de avaliar a rigidez relativa das pontes de cloro e de tiolato em sistemas heterogeneizados. Relatos da literatura mostram que a ponte de cloro do dímero (I) é facilmente quebrada em sistemas homogêneos [26] e heterogêneos [45]. Já no caso da ponte de tiolato do dímero (II) há muitas controvérsias, ou seja, alguns trabalhos sugerem que não haja rompimento da ponte [5], mas outros sugerem o contrário [46,55,56].

A utilização da fosfina (2) (PPh_2Cl) seria o caso extremo de funcionalização, ou seja, é a forma de se deixar o ligante o mais próximo possível do suporte. Assim, pode-se verificar o efeito do suporte sobre o complexo metálico ancorado.

Um outro agente funcionalizante utilizado foi a diamina (3) $((\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$. Apesar das fosfinas serem ligantes melhores do que aminas em relação a complexos de metais de transição em baixo estado de oxidação [56], o fato desse ligante ser bidentado permitiria que se determinasse sua forma preferencial de coordenação ao ródio: se pelo nitrogênio interno, pelo externo ou pelos dois (quelato).

3.1 Preparação e Caracterização dos Complexos Ancorados e de Seus Análogos Homogêneos

3.1.1 Preparação da Sílica Funcionalizada com a Fosfina 1 [(OCH₃)₃Si(CH₂)₂(PPh₂)]

A sílica funcionalizada com a fosfina (1), (Si(OCH₃)₃(CH₂)₂PPh₂), foi caracterizada por RMN de ³¹P, ¹³C e ²⁹Si, no estado sólido. No espectro de ³¹P, Fig. 3.1, observa-se um singlete estreito em $\delta = -9$ (literatura, $\delta = -11$ [20]).

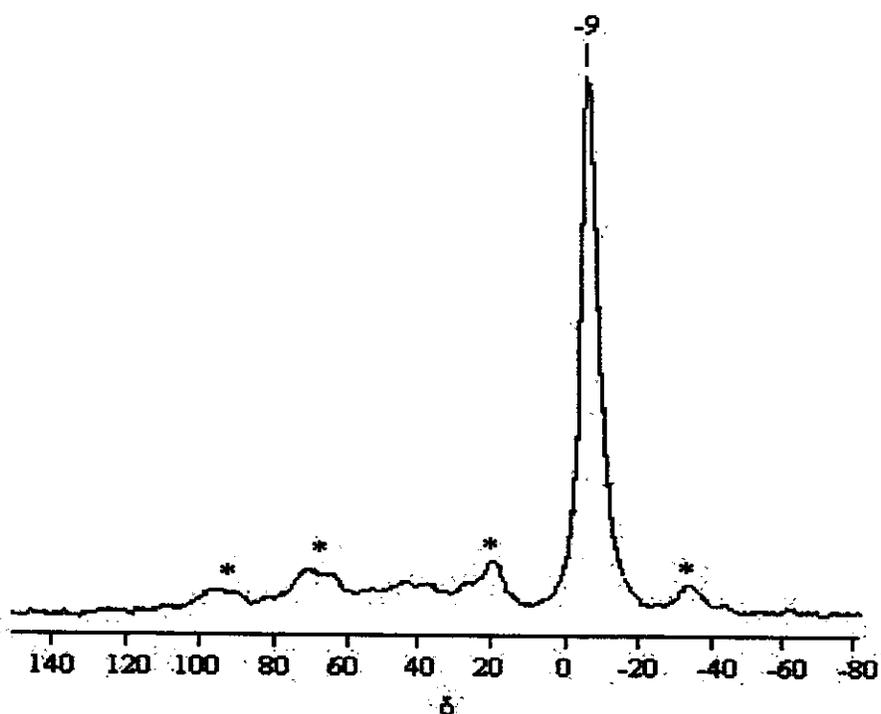


Fig. 3.1: Espectro de RMN de ³¹P no estado sólido da fosfina (1); (*) bandas laterais

O espectro de RMN de ¹³C no estado sólido da mesma amostra, Fig. 3.2, apresenta ressonâncias em $\delta = 6, 20, 49, 127$ e 132 , atribuíveis a C1, C2, OCH₃ e aromáticos, respectivamente, (Tabela 3.1). Pequenas diferenças em relação aos dados da literatura são devidas à largura dos picos, pois tratam-se de espectros no estado sólido.

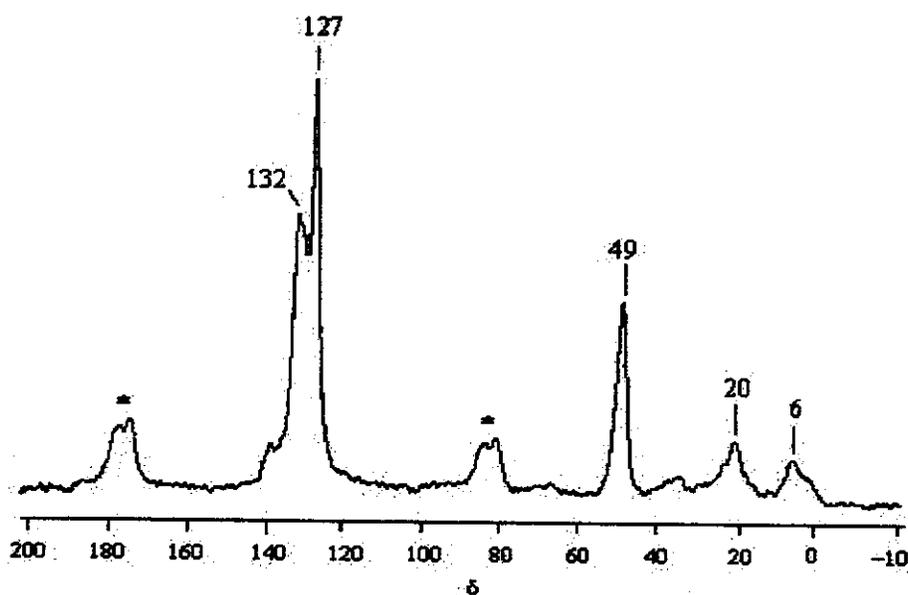
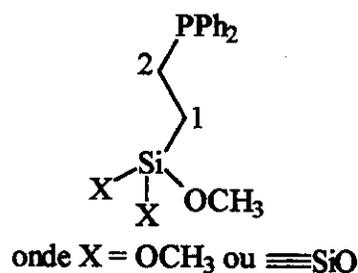


Fig. 3.2: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido da sílica funcionalizada com a fosfina (1); (*) satélites devidos ao acoplamento $J^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$.

Tabela 3.1: Comparação entre os deslocamentos de RMN de ^{13}C no estado sólido da sílica funcionalizada com a fosfina (1) e dos valores obtidos na literatura [20].

Carbono	δ obtido	δ literatura
C1	6,0	6,8
C2	20,0	27,4
OCH ₃	49,0	18,7;60,2;51,6
Aromáticos	127 e 132	130,2



O espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido sugere que o agente funcionalizante ligou-se à superfície da sílica por uma ou duas metoxilas, sendo que a ligação por uma metoxila foi a mais abundante, de acordo com a intensidade dos sinais. A presença de um sinal a $\delta = -101$ indica que a funcionalização da sílica com esta fosfina não foi completa. Além disso, não houve alteração significativa na área superficial, que passou de 207 ± 3 para 201 ± 2 m²/g. A funcionalização da sílica foi efetuada à temperatura ambiente, conforme descrito na literatura [19]. Talvez utilizando-se refluxo fosse possível obter uma maior funcionalização.

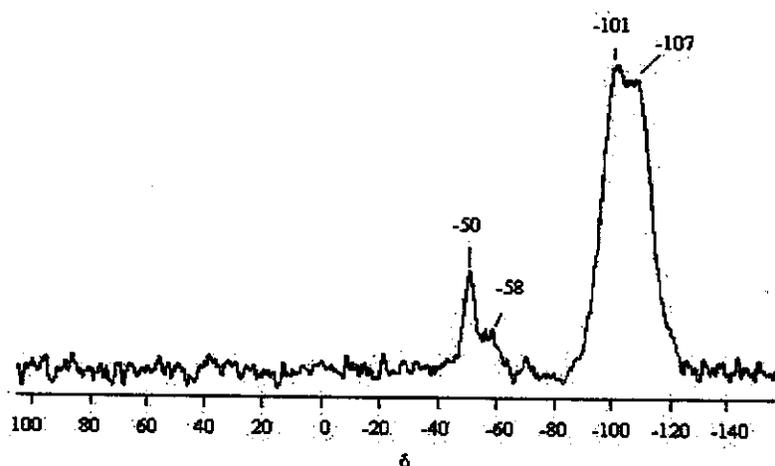


Fig. 3.3: Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido da sílica funcionalizada com a fosfina (1)

Tabela 3.2: Deslocamentos de ^{29}Si para a sílica funcionalizada com a fosfina (1)

Tipo de silício	δ obtido	δ literatura	Observação
$(\equiv\text{Si-O})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{R}$	-49	-49	reação de uma metoxila [57]
$(\equiv\text{Si-O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{R}$	-55	-55	reação de duas metoxilas [20]
$(\equiv\text{Si-O})_3\text{SiOH}$	-101	-100	grupos silanóis [20]
$(\equiv\text{Si-O})_4\text{Si}$	-107	-109	grupos siloxanos [20]

3.1.1.1 Sistema A: $(\{\text{SiO}_2\}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_3)$

A reação desta sílica funcionalizada com $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ foi efetuada no mesmo reator onde se fez o tratamento e a funcionalização da sílica, a fim de evitar oxidação da fosfina. Nesta preparação utilizou-se uma quantidade de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ estimada como suficiente para utilizar todas as fosfinas presentes sobre a sílica modificada com a fosfina (1), caso essa funcionalização tivesse sido quantitativa. Mas os resultados de RMN de ^{29}Si no estado sólido e de área superficial dessa sílica funcionalizada mostraram que a funcionalização não foi quantitativa, ou seja, sobraram muitos silanóis sem reagir. Assim, a quantidade de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ utilizada foi muito excessiva. Isto pôde ser comprovado na preparação, onde a solução sobrenadante apresentava coloração amarela. Após lavagem e secagem, foi obtido um sólido de coloração amarelo escuro. O produto dessa reação, sistema A, foi analisado por RMN de ^{31}P no estado sólido (Fig. 3.4), em cujo espectro se observam várias bandas laterais.

Comparando espectros obtidos empregando-se velocidades de rotação diferentes, pode-se atribuir o sinal a $\delta = 47$ ao complexo ancorado. Observa-se, também, que este sinal exibe um deslocamento para campo mais baixo com relação ao apresentado pela sílica apenas funcionalizada ($\delta = -9$), mostrando uma desblindagem do núcleo de fósforo. Isto pode ser explicado pelo fato da fosfina ser melhor σ -doadora do que π -receptora [58]; assim, o ródio retira densidade eletrônica do fósforo, deixando-o mais desblindado.

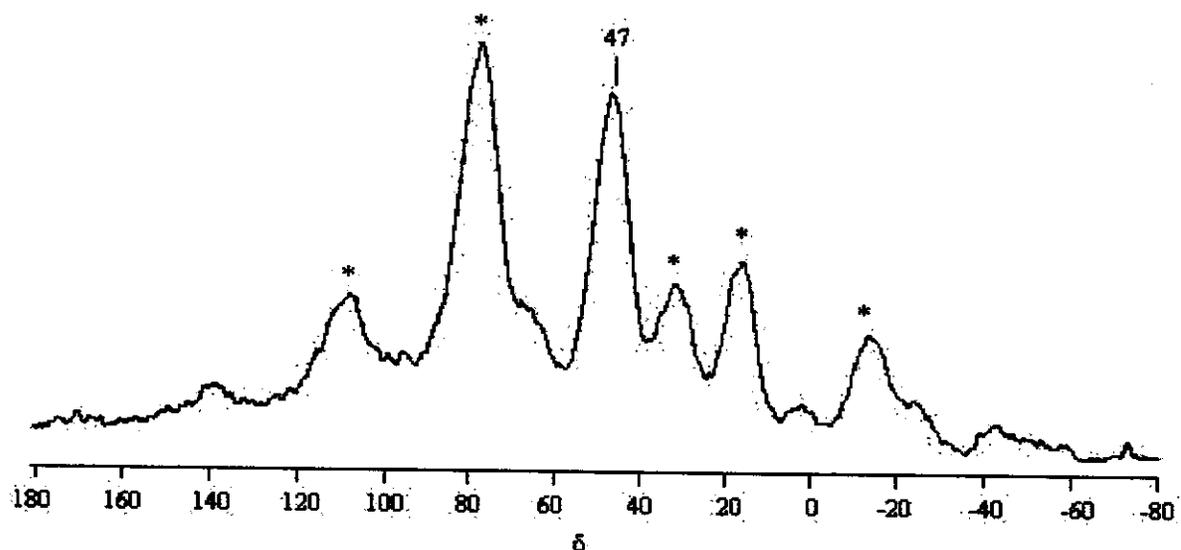


Fig. 3.4: Espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido do sistema A, velocidade de rotação=3700 Hz; (*) bandas laterais.

No espectro no infravermelho do sistema A, Fig. 3.5, observam-se uma banda estreita e de intensidade média em $\nu_{\text{CO}} = 2090 \text{ cm}^{-1}$ e outra larga em 1992 cm^{-1} , a qual possui um ombro em $\sim 2022 \text{ cm}^{-1}$. Por comparação com dados da literatura para o dímero $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$, que apresenta três bandas de estiramento CO (ν_{CO}) em ν_{CO} a 2086, 2017 e 2004 cm^{-1} [59], pode-se propor que não tenha havido quebra da ponte de cloro, mantendo-se o complexo ancorado na forma dimérica. Por outro lado, não se pode descartar a presença simultânea de uma espécie monomérica, uma vez que o complexo *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ apresenta duas bandas ν_{CO} , em 2090 e 2005 cm^{-1} [48]. No nosso caso, esta última banda poderia estar encoberta pela banda muito larga centrada em 1992 cm^{-1} . Assim, pode-se propor duas estruturas para o sistema A (Fig. 3.6).

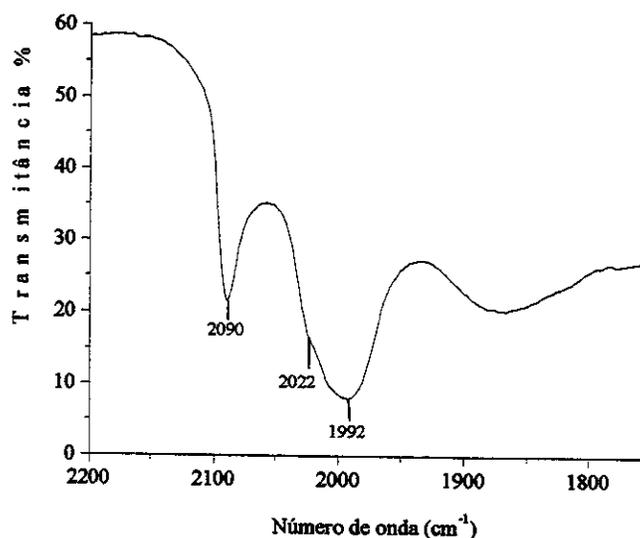


Fig. 3.5: Espectro no infravermelho do sistema A

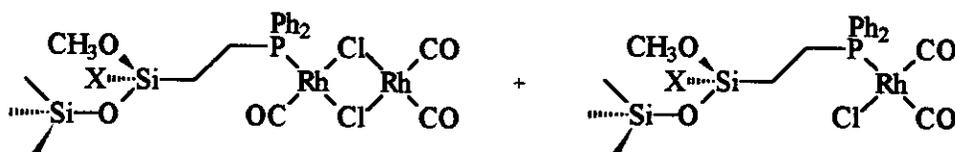


Fig. 3.6: Estruturas propostas para o sistema A

Nenhum dado espectroscópico sugere a presença de espécies difosfínicas, o que é coerente com o baixo grau de funcionalização da sílica, reduzindo a possibilidade de haver duas fosfinas suficientemente próximas entre si para se coordenarem ao mesmo átomo de ródio.

3.1.1.2 Sistema AH: $\{[(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)\text{RhCl}(\text{CO})]_2\}$

O análogo homogêneo do sistema A, $[(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)\text{RhCl}(\text{CO})]_2$, AH, foi preparado a partir da reação da fosfina (1) com o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, empregando-se uma relação Rh/P = 1/1. Optou-se por essa relação pois o sistema A apresenta tanto relação Rh/P = 2/1 quanto 1/1. Em seu espectro no infravermelho, em cela de KBr (Fig. 3.7), observam-se uma banda intensa em 1978 cm^{-1} , a qual possui um ombro em $\sim 2020\text{ cm}^{-1}$, uma banda larga e fraca em $\sim 2067\text{ cm}^{-1}$, e outra fraca em 2090 cm^{-1} . Esse espectro é

significativamente diferente daquele obtido para o sistema heterogeneizado, principalmente no que se refere à intensidade relativa das bandas principais.

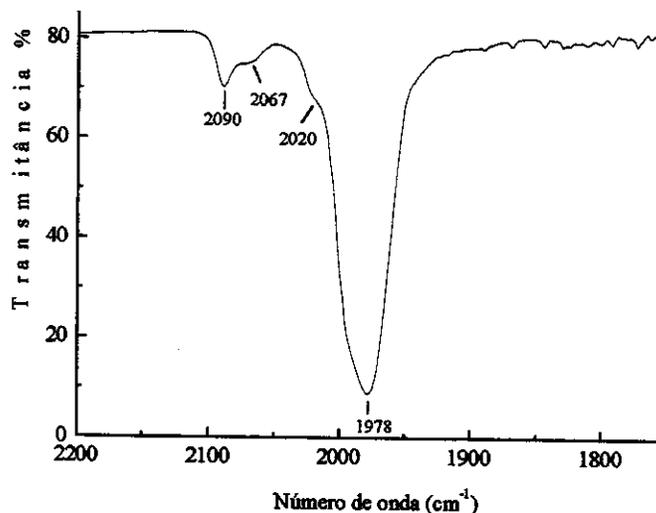


Fig. 3.7: Espectro no infravermelho do sistema AH em cela de KBr.

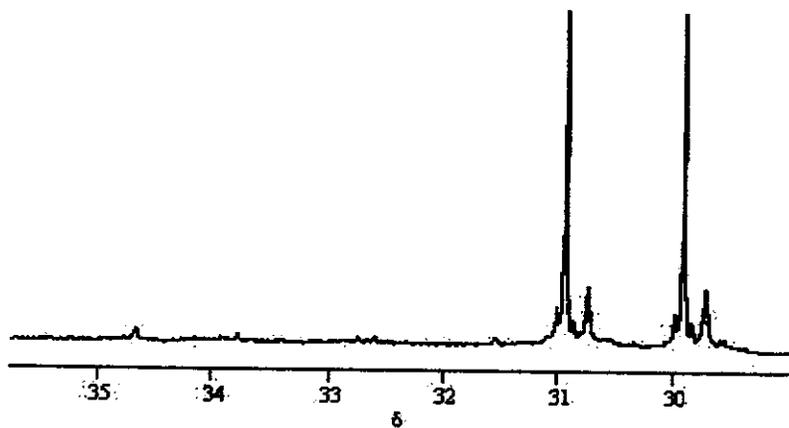


Fig. 3.8: Espectro de RMN de ^{31}P em CDCl_3 do sistema AH.

O espectro de RMN de ^{31}P dessa amostra (Fig. 3.8) apresenta um dubleto centralizado em $\delta = 30,7$ ($J[^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}] = 124,4$ Hz) e outro de menor intensidade em $\delta = 30,5$ ($J[^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}] = 124,4$ Hz), não se observando nenhum sinal referente à fosfina que não reagiu ($\delta = -8,6$). Comparando-se esses dados com os relatados para o complexo *trans*- $\{\text{RhCl}(\text{CO})[(\text{PPh}_2)(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3]_2\}$, que apresenta uma banda ν_{CO} em 1970 cm^{-1} (em C_6D_6) e um sinal em $\delta = 30$ ($J[^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}] = 127,5$ Hz) [60] no espectro de RMN de ^{31}P , pode-se

propor a formação majoritária de um complexo semelhante. Espécies minoritárias dicarbonílicas também poderiam estar presentes: o complexo *cis*-[RhCl(CO)₂(PPh₃)] apresenta duas bandas ν_{CO} , em 2090 e em 2005 cm⁻¹ [48]. Assim, a banda observada em 2090 cm⁻¹ poderia ser atribuída ao complexo *cis*-{RhCl(CO)₂[PPh₂(CH₂)₂Si(OCH₃)₃]}, (a segunda banda estaria encoberta), assim como o dubleto de menor intensidade ($\delta = 30,5$ (J[³¹P-¹⁰³Rh] = 124,4 Hz)) observado no espectro de RMN de ³¹P.

As demais bandas observadas no espectro na região do infravermelho, em 2020 e 2067 cm⁻¹, podem ser atribuídas ao complexo de partida.

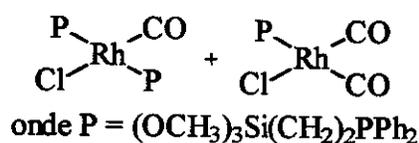


Fig. 3.9: Estruturas propostas para o sistema AH

3.1.1.3 Sistema B: ({SiO₂}Si(OCH₃)₂(CH₂)₂(PPh₂)Rh₂(μ -S^tBu)₂(CO)₃)

O sistema B foi preparado pela reação de [Rh(μ -S^tBu)(CO)₂]₂ com a mesma sílica funcionalizada utilizada na preparação do sistema A, a fim de comparar a estabilidade dos dois complexos diméricos de Rh. Novamente, foi utilizado um excesso de Rh, como foi evidenciado pela coloração da solução sobrenadante. Após lavagem, o complexo ancorado sobre a sílica, sistema B, apresentou coloração marrom-amarelada.

No espectro de RMN de ³¹P no estado sólido (Fig. 3.10) do sistema B, o sinal correspondente ao complexo ancorado aparece em $\delta = 34$, também muito deslocado com relação ao sinal da fosfina ancorada ($\delta = -9$). Observa-se que o sinal de fósforo deste complexo está deslocado para campo mais alto com relação ao do sistema A, o que pode ser explicado pelo fato do grupo S^tBu ser um melhor σ -doador do que o Cl, o que deixa o centro metálico com maior densidade eletrônica para retrodoar para o fósforo, deixando-o mais blindado.

O espectro no infravermelho do sistema B, Fig. 3.11, mostra três bandas de estiramento CO, em 2068 cm⁻¹, 2008 cm⁻¹ e 1992 cm⁻¹, sugerindo a formação de uma espécie tricarbonílica, por comparação com o complexo [Rh₂Cl₂(CO)₃(PPh₃)], cujo espectro no infravermelho apresenta três bandas ν_{CO} , em 2086, 2017 e 2004 cm⁻¹ [59]. As bandas ν_{CO}

referentes ao complexo com ponte de tiolato estão deslocadas para números de onda menores com relação aos compostos com ponte de cloro descrito na literatura.

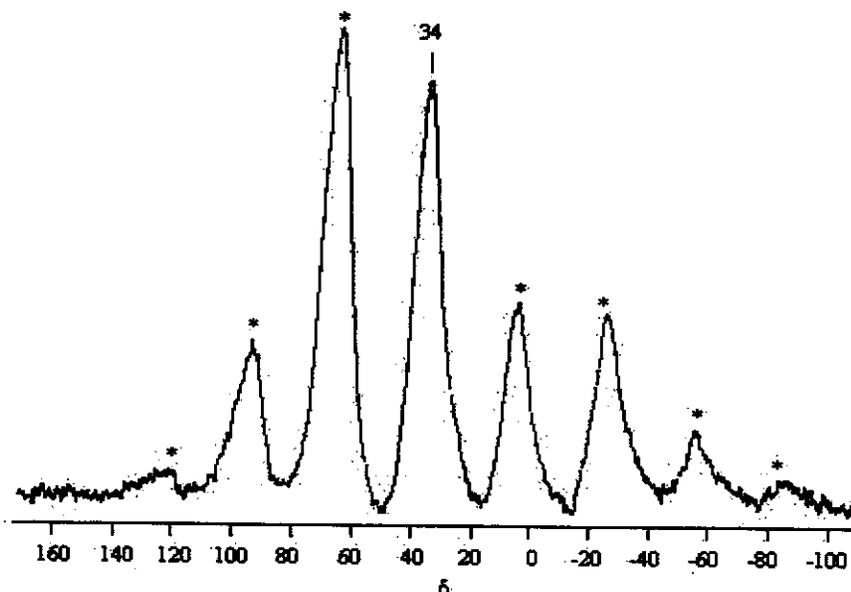


Fig. 3.10: Espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido do sistema **B**; velocidade de rotação: 3500 Hz; (*) bandas de rotação.

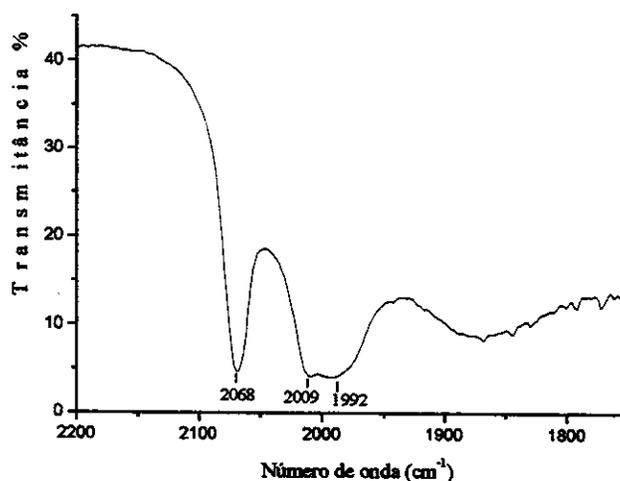


Fig. 3.11: Espectro no infravermelho do sistema **B**

O tiolato, sendo um melhor σ -doador que o cloro, faz com que haja mais retrodoação do ródio para as carbonilas, deslocando suas bandas para regiões de menor energia. Assim, a ponte de tiolato teria permanecido intacta, tendo havido reação da fosfina ancorada com apenas um átomo de ródio, permanecendo o complexo metálico na forma dimérica (Fig.

3.12). Essa conclusão está de acordo com a literatura, pois complexos diméricos de ródio contendo pontes de tiolato exibem grande rigidez em presença de fosfinas (em fase homogênea), conservando a estrutura dimérica [5,49].

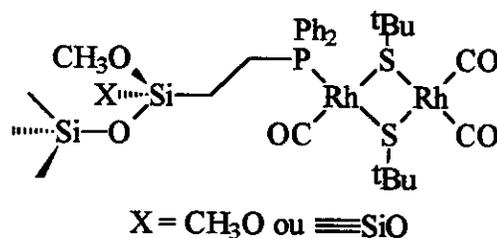


Fig. 3.12: Estrutura proposta para o sistema B

3.1.1.4 Sistema BH: $\{(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)\text{Rh}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_3\}$

O complexo homogêneo análogo ao sistema B, BH, foi preparado pela reação da fosfina (1) com o dímero $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ (relação Rh/P = 2/1). O complexo obtido foi analisado por espectroscopia no infravermelho e seu espectro, Fig. 3.13, exibe quatro bandas na região de carbonilas terminais: $\nu_{\text{CO}} = 1964, 1989, 2050$ e 2067 cm^{-1} .

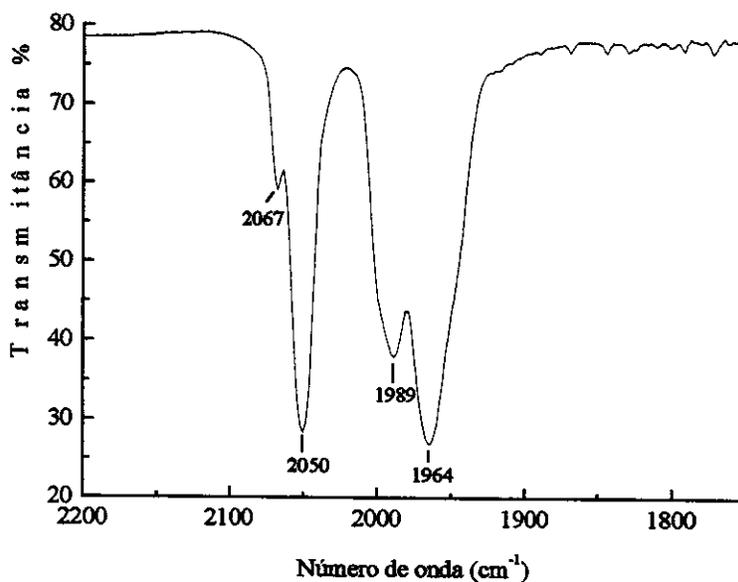


Fig. 3.13: Espectros no infravermelho do sistema BH em cela de KBr.

Esse espectro é significativamente diferente daquele obtido para o sistema ancorado sobre a sílica. Seu espectro de RMN de ^{31}P (Fig. 3.14) apresenta três dubletos: $\delta = 35,2$ ($^1J[^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}] = 150,9$ Hz), $\delta = 30,5$ ($^1J[^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}] = 123,8$ Hz) e $\delta = 39,0$ ($^1J[^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}] = 169,5$ Hz). Kalck e colaboradores [5] mostraram que o complexo *cis*- $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ é caracterizado por um dubleto centralizado em $\delta = 35,5$ ($^1J[^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}] = 153,0$ Hz) no espectro de RMN de ^{31}P , e por duas vibrações na região do infravermelho, em 1965 e 1948 cm^{-1} . Desta forma, pode-se sugerir que o dubleto em $\delta = 35,2$, assim como a banda larga em 1964 cm^{-1} referem-se ao complexo dimérico difosfínico *cis* (Fig. 3.15).

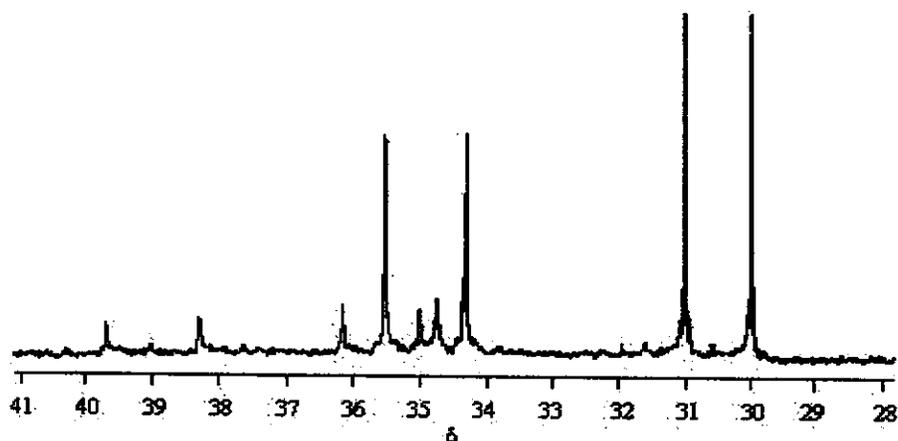
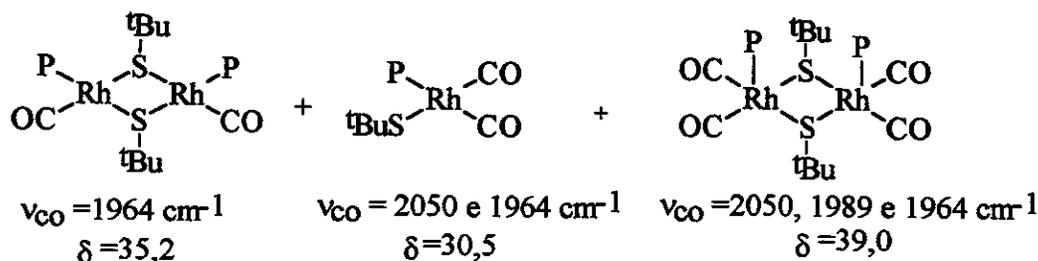


Fig. 3.14: Espectro de RMN de ^{31}P do sistema BH

Por outro lado, o dubleto a $\delta = 30,5$ ($^1J[^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}] = 123,8$ Hz) assemelha-se ao obtido para o sistema AH: $\delta = 30,5$ ($J(^{31}\text{P}-^{103}\text{Rh}) = 124,4$ Hz) sugerindo que os sistemas AH e BH contenham espécies análogas. Além disso, o espectro no infravermelho do complexo $[\text{Rh}(\text{SR})(\text{CO})_2(\text{PR}'_3)]$ ancorado à sílica exibe duas bandas de estiramento CO de intensidades similares nas regiões $2055\text{-}2065$ e $1965\text{-}1975$ cm^{-1} , conforme R' [46]. Assim, as bandas em 2050 e 1964 cm^{-1} , de intensidades semelhantes, sugerem a formação de uma estrutura próxima à descrita acima. Já o complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]_2$, o qual possui Rh pentacoordenado, apresenta em seu espectro no infravermelho três bandas de estiramento CO, em 2050 , 1990 e 1971 cm^{-1} [49]. Assim, a formação de um complexo pentacoordenado não pode ser descartada. A banda em 2067 cm^{-1} é atribuída ao $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ que não reagiu.



onde $\text{P} = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$

Fig. 3.15: Estruturas propostas para o sistema BH

3.1.2 Preparação da sílica funcionalizada com a fosfina 2: (PPh_2Cl)

A sílica funcionalizada com a fosfina (2) foi caracterizada por RMN de ^{31}P no estado sólido. No seu espectro (Fig. 3.16) observa-se um conjunto de sinais largos, decorrentes da dificuldade de relaxação dos átomos de fósforo, provavelmente devido à proximidade entre eles e a superfície da sílica. O sinal atribuído à fosfina ancorada, $\delta = 30$, aparece em campo bem mais baixo em relação ao sinal observado para a fosfina ancorada (1). Isto se deve à presença de um átomo de oxigênio ligado ao fósforo: por ser mais eletronegativo, o átomo de oxigênio retira densidade eletrônica do átomo de fósforo, deixando-o mais desblindado.

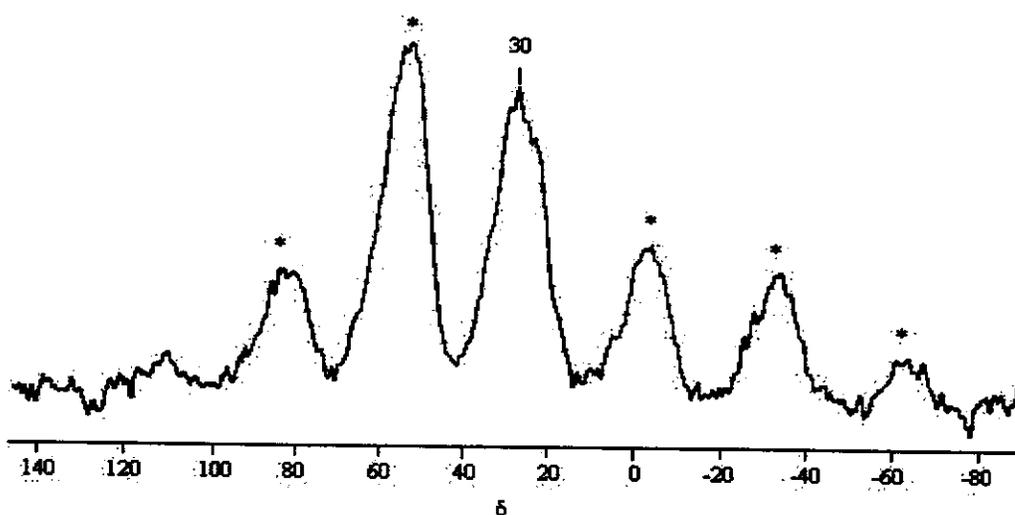


Fig. 3.16: Espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido da sílica funcionalizada com a fosfina (2); velocidade de rotação: 3700 Hz; (*) bandas de rotação.

Uma vez que o grupo funcionalizante PPh_2Cl possui apenas um grupo hidrolisável, o cloreto, esta técnica foi suficiente para caracterizar o produto formado na superfície da sílica. A área superficial da sílica tratada era de $256 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo que após a funcionalização sua área diminuiu para $230 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$. A funcionalização foi mais efetiva neste caso do que quando foi utilizada a fosfina (1), pois o cloreto, grupo hidrolisável da fosfina (2), é muito mais reativo do que a metoxila da fosfina (1) [25].

3.1.2.1 Sistema C: $[\{\text{SiO}_2\}(\text{PPh}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2]$

A quantidade de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ utilizada nesta preparação levava em conta uma funcionalização quantitativa da sílica funcionalizada com a fosfina (2). Após a adição do complexo à suspensão da sílica funcionalizada em hexano, observou-se uma mudança de cor (amarelo intenso para amarelo pálido). Observou-se que a solução sobrenadante final apresentava coloração amarela, mostrando que nem todo o complexo utilizado foi ancorado. Isto indica que também não houve uma funcionalização quantitativa com o agente funcionalizante PPh_2Cl .

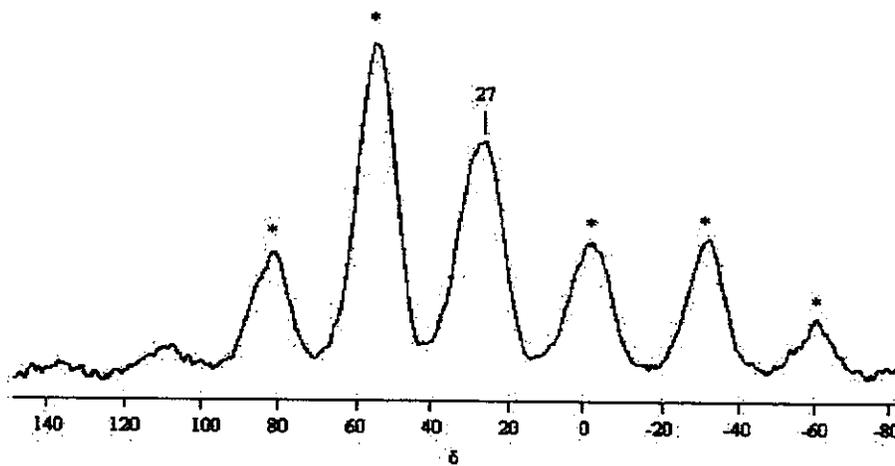


Fig. 3.17: Espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido do sistema C; (*) bandas laterais de rotação; velocidade de rotação: 3700 Hz

Após reação com o complexo metálico $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, o produto formado foi caracterizado por RMN de ^{31}P no estado sólido, observando-se um sinal em $\delta = 27$ (Fig. 3.17). O pequeno deslocamento do sinal de fósforo para campo mais alto em relação à fosfina apenas ancorada deve-se à retrodoação de densidade eletrônica do ródio para o fósforo, deixando-o ligeiramente mais blindado.

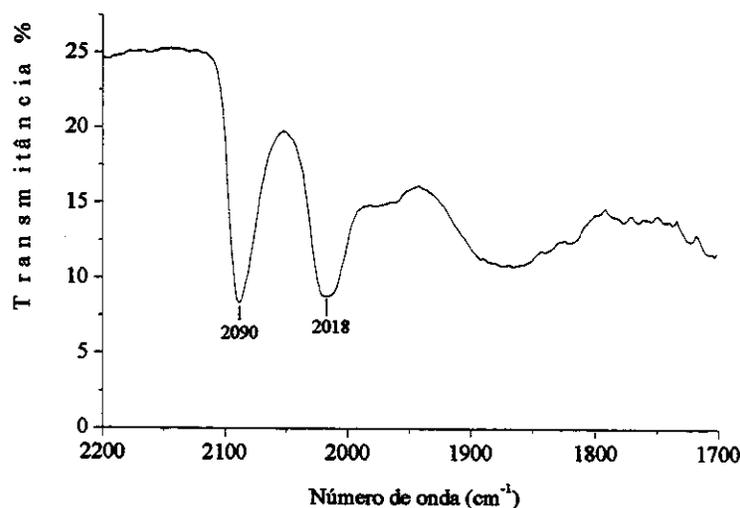


Fig. 3.18: Espectro no infravermelho do sistema C

O espectro no infravermelho desse complexo, Fig. 3.18, apresenta duas bandas na região de ν_{CO} , em 2018 e 2090 cm^{-1} . De acordo com as intensidades relativas dessas bandas, pode-se propor a formação de uma espécie *cis*-[RhCl(CO)₂(PPh₂)OSi≡] (Fig. 3.19) [61].

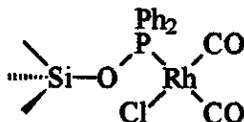


Fig. 3.19: Estrutura proposta para o sistema C

O análogo homogêneo deste sistema não chegou a ser preparado, pois se pretendia estudar apenas o efeito do suporte sobre a estrutura do complexo ancorado.

3.1.3 Preparação da Sílica Funcionalizada com a Diamina 3 [(OCH₃)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂]

A sílica funcionalizada com a diamina (3) foi caracterizada por RMN de ¹³C (Fig. 20) e de ²⁹Si (Fig. 3.21) no estado sólido. As atribuições dos deslocamentos, assim como a comparação dos mesmos com os da literatura estão fornecidos nas tabelas 3.3 e 3.4. As pequenas diferenças entre os valores observados e os esperados são devidas à largura dos

picos. De acordo com o espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido, observa-se que a diamina (3) ligou-se à superfície da sílica por uma, duas ou três metoxilas, sendo que a ligação por duas metoxilas foi a mais abundante, de acordo com a intensidade dos sinais. Esse resultado é bem diferente daquele obtido com a fosfina (1), para a qual não se observou ligação por três metoxilas, e a ligação por uma metoxila foi a mais abundante.

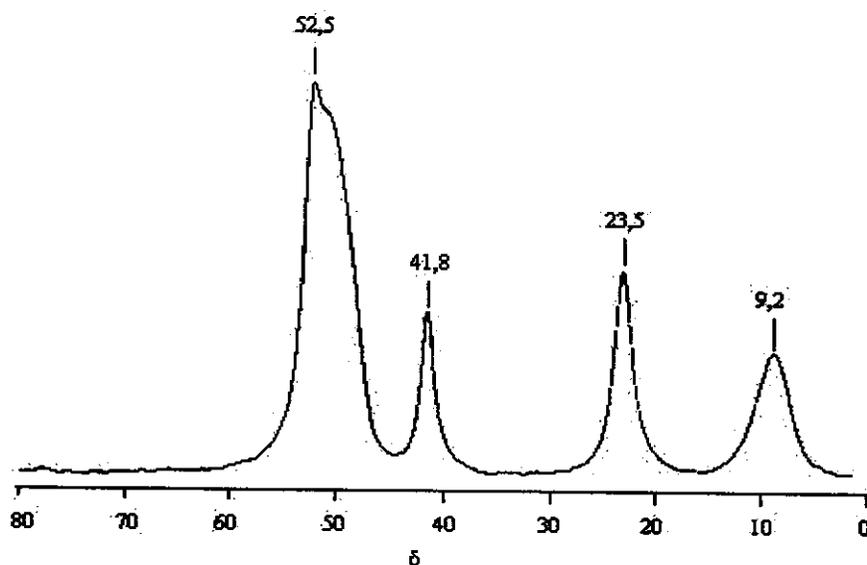
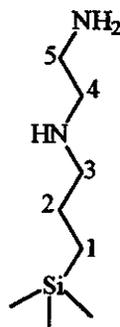


Fig. 3.20: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido da sílica funcionalizada com a diamina (3)

Tabela 3.3: Comparação entre os deslocamentos de RMN de ^{13}C no estado sólido da sílica funcionalizada com a diamina (3) e os valores obtidos na literatura [42].

Carbono	δ obtido	δ literatura
C1	9,2	12,1
C2	23,5	25,8
C3	52,5	52,1
C4	52,5	52,1
C5	41,8	42,3



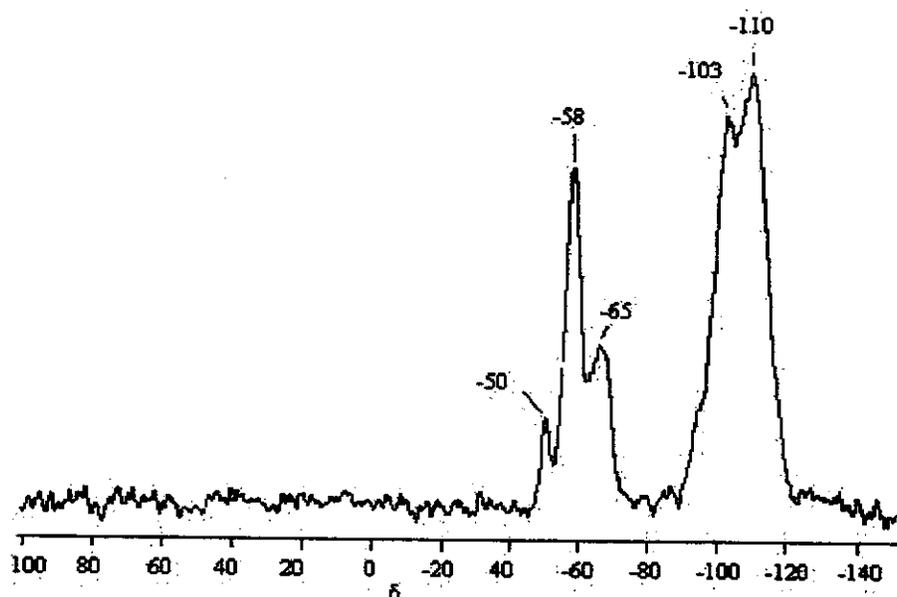


Fig. 3.21: Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido da sílica funcionalizada com a diamina (3)

A funcionalização acarretou uma diminuição na área superficial de $207 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$ para $175 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$. Essa diamina levou a uma funcionalização mais efetiva do que a obtida com os outros dois agentes funcionalizantes. Isto pode ser devido ao fato das aminas catalisarem a hidrólise de grupamentos alcóxido, o que facilita o seu ancoramento [62].

Tabela 3.4: Deslocamentos de ^{29}Si para a sílica funcionalizada com a diamina (3)

Tipo de silício	δ obtido	δ literatura [20]	Observação
$(\equiv\text{Si-O})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{R}$	-50	-49	reação de uma metoxila
$(\equiv\text{Si-O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{R}$	-58	-55	reação de duas metoxilas
$(\equiv\text{Si-O})_3\text{SiR}$	-65	-65	reação de três metoxilas
$(\equiv\text{Si-O})_3\text{SiOH}$	-103	-100	grupos silanóis
$(\equiv\text{Si-O})_4\text{Si}$	-110	-109	grupos siloxanos

3.1.3.1 Sistema D: $\{[\text{SiO}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2\}$

Quando se adicionou o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ à suspensão de sílica funcionalizada com a diamina (3) em hexano, observou-se uma mudança de coloração de amarelo para vermelho em poucos minutos. No final da preparação obtêve-se um sólido vermelho e uma solução sobrenadante límpida. Após o sólido ser seco sob vácuo, ele apresentou uma

coloração alaranjada. O fato da solução sobrenadante final ficar límpida é um indício de que o ancoramento do complexo tenha sido quantitativo.

O complexo de superfície foi caracterizado por RMN de ^{13}C no estado sólido, cujo espectro apresenta picos em $\delta = 50,7$ (C3 e C4); 41,6 (C5); 23,0 (C2) e 8,6 (C1) (Fig. 3.22).

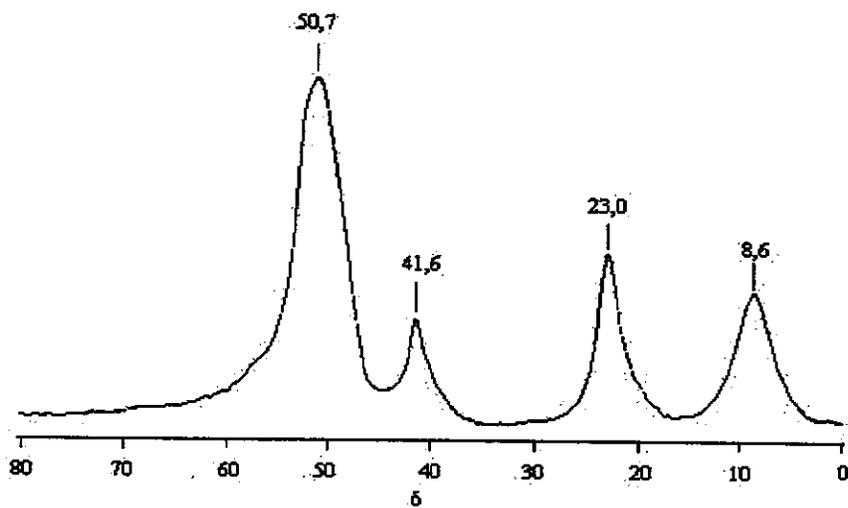


Fig. 3.22: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido do sistema **D**

Comparando-os com os deslocamentos de ^{13}C observados para a sílica apenas funcionalizada, observa-se um alargamento dos sinais atribuíveis a C3-C4 e a C5, sugerindo que a diamina formou um complexo quelato de Rh (I), pois todos os sinais relativos aos carbonos vizinhos a átomos de nitrogênio foram ligeiramente alargados [61]. O ^{103}Rh possui spin $\frac{1}{2}$ e abundância 100%; assim, os carbonos ligados aos nitrogênios são afetados devido à presença desse núcleo, alargando os sinais referentes a estes carbonos.

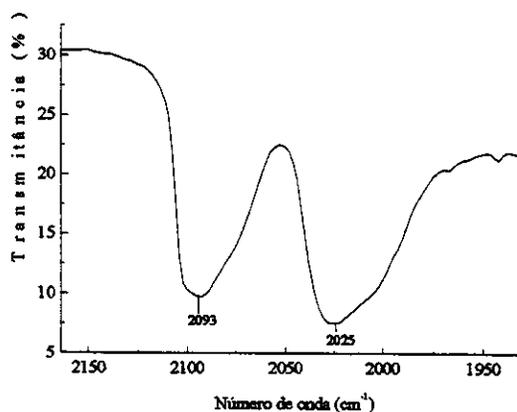


Fig. 3.23: Espectro no infravermelho do sistema **D**

O espectro na região do infravermelho (Fig. 3.23) revela a presença de duas bandas ν_{CO} em 2093 e 2025 cm^{-1} . A intensidade relativa dessas duas bandas sugere a formação de uma espécie dicarbonílica *cis* [63]. Entretanto, como essas bandas são muito largas e apresentam ombros em regiões de menor frequência, outras espécies também poderiam estar presentes.

De acordo com os dados de RMN de ^{13}C no estado sólido e de espectroscopia no infravermelho, propõe-se que o sistema D contenha uma espécie majoritária com a estrutura mostrada na Fig. 3.24.

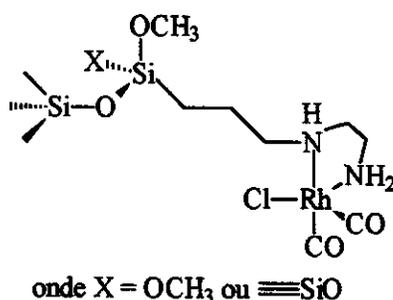


Fig. 3.24: Estrutura proposta para o sistema D

3.1.3.2 Sistema DH: $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2]$

Um complexo teoricamente análogo ao sistema D foi preparado a partir da reação da diamina (3) com o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (relação Rh/N = 1/2). Na sua preparação observou-se que após a adição de ~ 1 equivalente da diamina à solução do complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, a coloração da solução passava de amarela para vermelha. Conforme o segundo equivalente de diamina era adicionado, a solução tornava-se castanha. Após o término da adição, a solução tornava-se preta. O produto obtido, um sólido preto, foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (Fig. 3.25). Esse espectro exibe bandas nas regiões de carbonilas terminais (2200-1900 cm^{-1}) e de carbonilas em ponte (1900-1600 cm^{-1}). Esse resultado, somado ao fato do complexo apresentar-se na forma de um pó preto, é um indício de formação de *clusters* metálicos. Sabe-se da literatura [61,63] que $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, em presença de ligantes amina, em fase homogênea, decompõe-se, originando *clusters* aniônicos de ródio e outros produtos de decomposição, os quais apresentam

colorações escuras. Diante disso, torna-se praticamente impossível propor uma estrutura para este complexo (sistema **DH**).

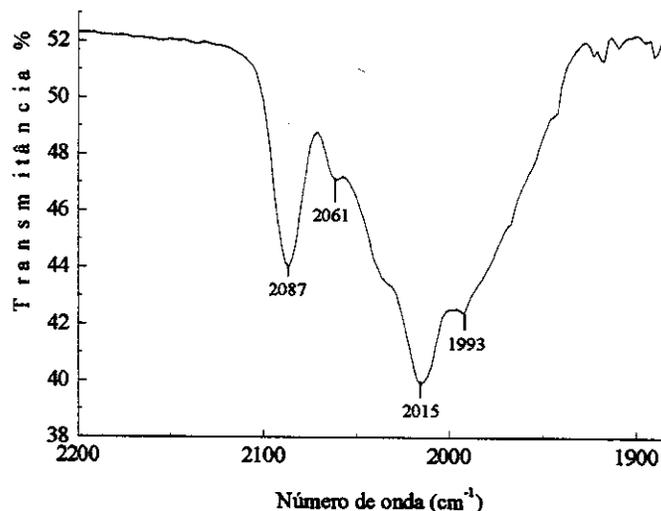


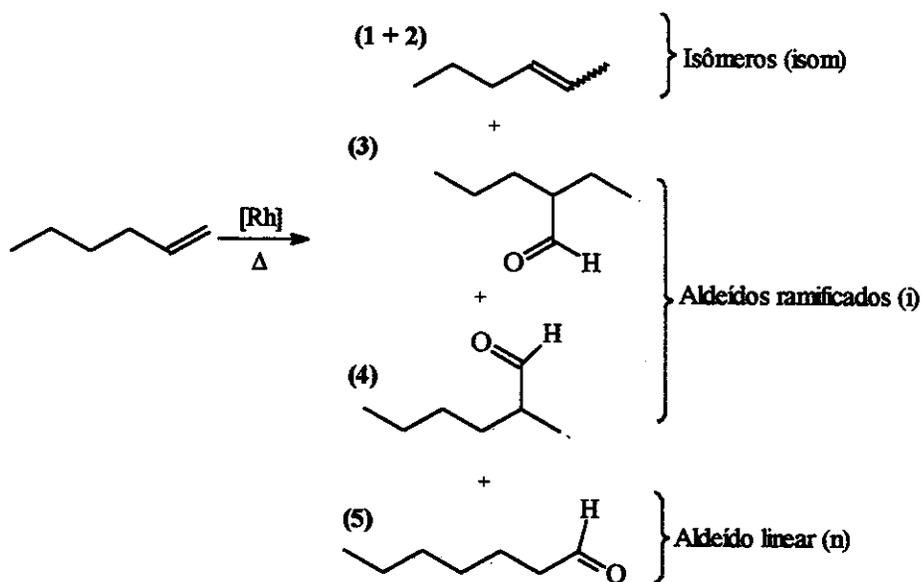
Fig. 3.25: Espectro no infravermelho em pastilha de KBr do sistema **DH**

3.2. Testes catalíticos

Complexos de ródio contendo ligantes amina e, principalmente, fosfinas, apresentam atividade catalítica na hidroformilação de olefinas [1]. Assim, testou-se os complexos preparados na hidroformilação do 1-hexeno. A preparação de complexos homogêneos análogos aos suportados em sílicas funcionalizadas visou, principalmente, comparar suas seletividades utilizando-se as mesmas condições reacionais, possibilitando, então, uma melhor compreensão da relação entre estrutura do complexo e atividade catalítica.

Há uma grande discrepância entre a relação $[Rh]/[olefina]$ para os sistemas ancorados ($\sim 1/1000$) e para os homogêneos ($\sim 1/4500$). Os teores de ródio do sistemas ancorados não foram determinados, e sim, estimados. Como discutido anteriormente na caracterização dos catalisadores, os sistemas contendo fosfina (**A**, **B**, **C**) não reagiram com todo o complexo de ródio adicionado na preparação. Portanto, estes sistemas possuem quantidades de ródio inferiores à adicionada na preparação. Já no caso do sistema **D**, parece que houve ancoramento quantitativo do complexo $[RhCl(CO)_2]_2$. Portanto, neste caso, a estimativa é mais próxima da realidade. Entretanto, utilizou-se uma relação $[Rh]/[olefina]$ inferior para todos os sistemas homogêneos. Considerando que os sistemas heterogêneos

possuem muito mais problemas de difusão do que os homogêneos, empregaram-se velocidades de agitação diferentes para os dois casos: 500 rpm para os sistemas heterogêneos e 300 rpm para os homogêneos. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (Anexo 1) e caracterizados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM), Anexo 2.



Esquema 3.1: Produtos obtidos nos testes catalíticos

3.2.1 Sistemas A, $(\{\text{SiO}_2\}\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{Ph}_2\text{PRh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_3\})$, e AH, $\{[(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)]\text{RhCl}(\text{CO})\}_2$

Os resultados obtidos para os sistemas A e AH são mostrados na Tabela 3.6. Observa-se que o sistema A permaneceu ativo, apresentando seletividades similares até o quarto reciclo. Após a primeira reação foi obtida uma solução amarela, indicando que tinha havido lixiviação de complexos de ródio. Após os demais reciclos, as soluções finais apresentavam-se límpidas. Mas, por espectroscopia no ultravioleta (UV) qualitativo das soluções de todas as misturas reacionais, observou-se uma banda em 328 nm (Fig. 3.26). Isto sugere que tenha havido uma maior lixiviação na primeira reação, e nas subsequentes, a lixiviação teria ocorrido em menor escala; além disso, todas as lixiviações parecem ter ocorrido de forma similar, uma vez que, em todas as soluções, observou-se a presença de apenas uma banda no UV.

Observa-se na Tabela 3.6 que a relação hidroformilação/isomerização (n+i/isom) para o sistema A é ~1. Pensou-se, inicialmente, que o suporte, embora longe do complexo ancorado, estaria exercendo alguma influência sobre a seletividade da reação, ou seja, aumentando a taxa de isomerização. Através de um branco (sílica apenas funcionalizada com fosfina), não se obteve nenhuma conversão, indicando que o suporte era de fato inerte. Geralmente, em fase homogênea utiliza-se excesso de fosfina (principalmente PPh₃) como um supressor de isomerização [1,64]. Este procedimento não foi adotado, visto que a fosfina em fase homogênea iria competir com a suportada, o que acarretaria uma maior lixiviação do complexo metálico.

Tabela 3.6: Atividade catalítica dos sistemas A e AH na hidroformilação do 1-hexeno. t = 4 h, p = 20 bar (CO/H₂ = 1:1), [Rh]/[olefina] ~ 1/1000 (A) e ~ 1/4500 (AH e [RhCl(CO)₂]₂), T=100°C, solvente = ciclohexano

Sistema	Reciclo	conv%	Seletividade					n/i*	n+i/isom	UV-vis
			1+2	3	4	5				
A	0	99%	45%	8%	24%	21%	0,6	1,2	328nm	
"	4	97%	51%	7%	21%	20%	0,7	1,0	328nm	
"	5	57%	88%	3%	1%	7%	1,8	0,1	-	
Lixiviação	-	99%	52%	7%	20%	19%	0,7	0,9	328nm	
Branco	-	0%	-	-	-	-	-	-	-	
AH	-	99%	43%	8%	25%	22%	0,7	1,3	328nm	
[RhCl(CO) ₂] ₂	-	100%	24%	12%	34%	28%	0,6	3,1	328nm	

* relação molar entre aldeídos ramificados (i) e linear (n) produzidos na reação; isom=isômero; conv%=conversão; UV-vis = espectroscopia na região de ultravioleta e visível.

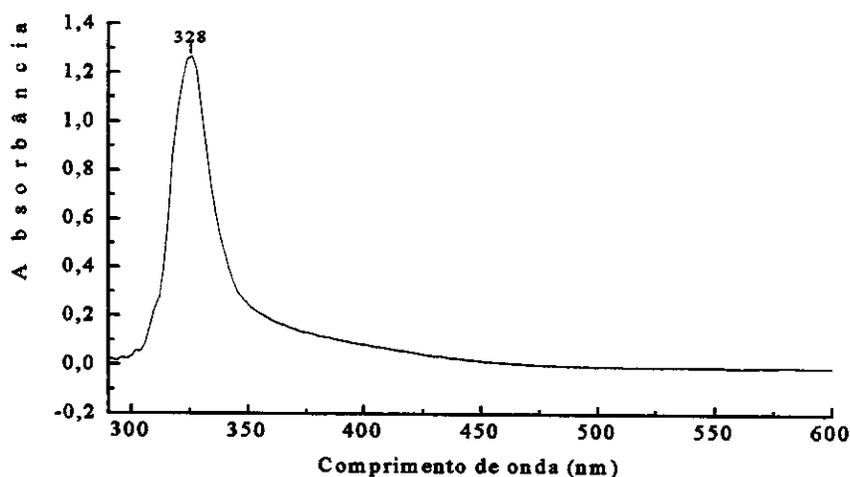
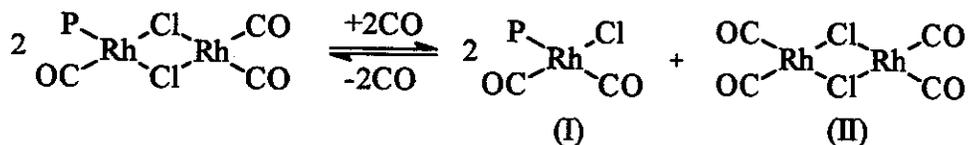


Fig. 3.26: Espectro na região de UV-visível da solução do sistema A após a primeira reação.

Investigou-se, também, a possibilidade do complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ser a espécie ativa da reação. A fosfina estava quimissorvida ao suporte, e não iria para o meio reacional, mas o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ poderia ser liberado, conforme mostrado no esquema 3.2 [48].



onde $\text{P}=(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$

Esquema 3.2

Nas condições reacionais, onde está presente CO, a reação sugerida no esquema 3.2 poderia estar ocorrendo. Dados da literatura mostram que o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ é ativo em reações de hidroformilação de olefinas [65]. Conforme os resultados obtidos (Tabela 3.6) para este complexo, o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ não deve ser a única espécie ativa no sistema, visto que sua seletividade é bem diferente daquela observada para o sistema A. Por outro lado, o espectro no UV-vis qualitativo da solução de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, após a reação, mostra apenas uma banda em 328 nm, semelhante à observada para as soluções reacionais do sistema A. Isto sugere que a reação mostrada no esquema 3.2 pode estar ocorrendo. A espécie (I) do esquema 3.2 também estaria presente. Portanto, se a reação proposta no esquema 3.2 estiver realmente ocorrendo, estará havendo lixiviação do complexo dimérico precursor $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ e uma espécie monomérica *cis*-dicarbonilica (espécie (I)) permanecerá sobre a superfície do suporte. Diante disso, propõe-se que: i) a espécie lixiviada $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ é responsável pelo aumento na taxa de hidroformilação; ii) a espécie que permanece suportada (espécie (I)) é responsável pela isomerização; iii) assim, estaria havendo contribuições homogêneas (hidroformilação) e heterogêneas (isomerização).

De acordo com o esquema 3.2, conforme eram feitos ciclos o complexo precursor $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ era lixiviado, o que foi evidenciado por espectroscopia no UV-vis. Desta forma, restava na superfície do suporte apenas a espécie (I). De acordo com a tabela 3.6, no 5º ciclo o sistema A teve sua seletividade voltada para a isomerização e seu espectro na região do UV-vis não apresentou banda em 328 nm. Portanto, no 5º ciclo não havia mais $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ para lixiviar e hidroformilar o substrato, mas apenas espécies *cis*-dicarbonilicas (espécie (I)) para isomerizá-lo.

O análogo homogêneo, sistema **AH**, foi testado em condições similares às do heterogêneo. Observa-se, na Tabela 3.6, que os resultados obtidos para este sistema são similares, em termos de conversão e de seletividade, aos obtidos para o sistema **A**. Como discutido anteriormente, o sistema **AH** seria constituído de dois complexos: *cis*-[RhCl(CO)₂] e *trans*-[RhCl(CO)P₂], onde P=(CH₃O)₃Si(CH₃)₂PPh₂. Caso as reações do esquema 3.2 tivessem ocorrido nos testes catalíticos do sistema ancorado, teria havido a formação de mais espécies *cis*-[RhCl(CO)₂P], que foi caracterizada como presente no sistema **AH**. Assim, a semelhança entre as espécies ativas do sistemas **A** e **AH** pode ser a explicação para a similaridade dos resultados.

Diante da idéia de determinar se estava havendo catálise homogênea ou heterogênea, fez-se um teste de lixiviação para o sistema **A**. Nota-se que esses resultados (Tabela 3.6) são similares aos obtidos no 4º reciclo do sistema **A**. Estaria havendo lixiviação, entretanto os resultados de seletividade sugerem que as espécies lixiviadas não sejam as mesmas presentes quando se utiliza o dímero em solução.

3.2.2 Sistemas **B**, $\{\{\text{SiO}_2\}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)\text{Rh}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_3\}$, e **BH**, $\{(\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_2)\text{Rh}_2(\mu\text{-S}^t\text{Bu})_2(\text{CO})_3\}$

Os sistemas ancorado **B** e homogêneo **BH**, foram testados na hidroformilação do 1-hexeno em condições similares às anteriores. Os resultados obtidos para estes sistemas são mostrados na Tabela 3.7: o sistema **B** apresentou uma seletividade voltada para a hidroformilação na primeira reação, onde se observa uma relação hidroformilação/isomerização (*n+i/ison*) ~ 1,2. No primeiro reciclo houve uma inversão nesta seletividade, a qual voltou-se para a isomerização (*n+i/isom* ~ 0,6), sendo mantida até o terceiro reciclo, quando o catalisador foi desativado.

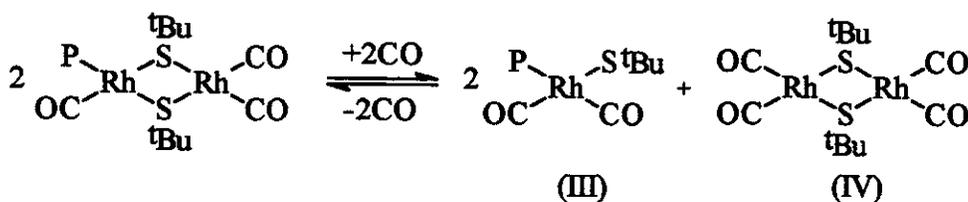
Comparando as seletividades entre as primeiras reações do sistema **A** com o **B**, observa-se a mesma relação entre hidroformilação/isomerização (~1,2), mas o sistema **B** é mais seletivo para a produção de aldeído linear (**B**: *n/i* = 1,6 e **A**: 0,6). O efeito estereo causado pelo maior volume do ligante tiolato (sistema **B**) se comparado ao cloro (sistema **A**) pode ser o responsável pela maior seletividade do sistema **B** para a produção de aldeídos lineares. A similaridade existente entre esses complexos pode ser compreendida fazendo-se

uma analogia entre o esquema 3.2, utilizado para explicar o sistema A, e o esquema 3.3, para o sistema B.

Tabela 3.7: Atividade catalítica dos sistemas B e BH na hidroformilação do 1-hexeno. $t = 4$ h, $[Rh]/[olefina] \sim 1/1000$ (B) e $\sim 1/4500$ (BH e $[Rh(S^tBu)(CO)]_2$), $p = 20$ bar ($CO/H_2 = 1:1$), $T=100^\circ C$; solvente = cicloexano

Sistema	Reciclo	conv%	Seletividade						UV-vis
			1+2	3	4	5	n/i	n+i/isom	
B	0	98%	45%	3%	18%	33%	1,6	1,2	326 e 372nm
“	1	99%	61%	4%	15%	19%	0,9	0,6	314nm
“	2	98%	68%	3%	13%	15%	1,0	0,5	314nm
“	3	99%	67%	4%	13%	15%	0,8	0,5	314nm
BH	-	99%	63%	4%	14%	18%	1,0	0,6	298nm
Branco	-	0%	-	-	-	-	-	-	-
A	0	99%	45%	8%	24%	21%	0,6	1,2	328nm
$[Rh(S^tBu)(CO)]_2$	-	28%	84%	0%	4%	11%	2,5	0,2	344 e 372nm

* relação molar entre aldeídos ramificados (i) e linear (n) produzidos na reação; isom=isômero; conv%=conversão; UV-vis = espectroscopia na região ultravioleta-visível.



onde $P=(CH_3O)_3Si(CH_2)_2PPh_2$

Esquema 3.3

Apesar do complexo $[Rh(\mu\text{-S}^tBu)(CO)]_2$ ser descrito como inativo em reações de hidroformilação de olefinas [8,46], ele foi testado em nossas condições reacionais. Os resultados da Tabela 3.7 para este complexo mostram que de fato ele é pouco ativo para a hidroformilação do 1-hexeno. Mas, na tentativa de compreender se o esquema 3.3 é válido, fez-se um espectro no UV-visível qualitativo da solução final do complexo $[Rh(\mu\text{-S}^tBu)(CO)]_2$ e da solução da primeira reação do sistema B (Fig. 3.28).

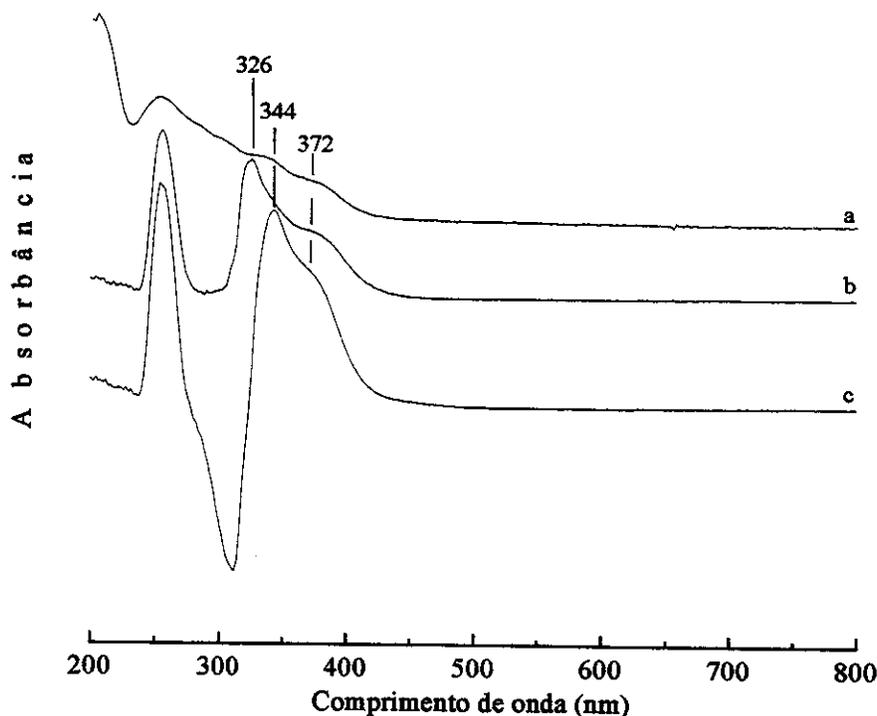


Fig. 3.27: Comparação entre os espectros de UV: a) solução do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ em cicloexano; b) solução da primeira reação com o sistema B; c) solução do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ após reação.

Observa-se nos espectros da Fig. 3.27 que a solução do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ apresenta bandas em 344 e 372 nm, enquanto que o espectro da solução do sistema B apresenta absorção em 326 e 372 nm. Observa-se, também, uma similaridade entre essas bandas, embora uma delas não seja coincidente.

Diante disso, o esquema 3.3 parece válido, levando-nos a crer que houve lixiviação de complexo metálico na forma de $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$. De acordo com o esquema 3.3, a espécie ativa seria formada pela quebra da ponte de tiolato. Este resultado é contrário aos descritos por Kalck e colaboradores, os quais sugerem que a atividade do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$ se deve à rigidez da ponte de tiolato [6]. Eles chegaram a propor um mecanismo para hidroformilação, utilizando o complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$, onde todas as espécies ativas são diméricas (esquema 1.4) [6]. Por outro lado, Davis e colaboradores mostraram que a cinética de hidroformilação do 1-hexeno (2 bar, CO/H_2 (1/1),

80°C) é de meia ordem com relação à concentração do $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)]_2$, sugerindo a dissociação do dímero em espécies mononucleares ativas [55]. A sugestão de existência de espécies *cis*-dicarbonílicas (estrutura (III) do esquema 3.3) é proposta também por Angelici *et al* [46]. Assim, parece que o complexo *cis*- $[\text{Rh}(\text{S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]$ seja a espécie ativa, pois o complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ possui pequena atividade nas condições reacionais testadas. Julgou-se desnecessário o teste de lixiviação para este sistema, pois o complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ só poderia promover conversão se estivesse ligado à fosfina ancorada.

Nos reciclos do sistema **B**, observou-se uma seletividade voltada para a isomerização (Tabela 3.7). Os espectros UV-visível qualitativo das soluções do reciclo (Fig. 3.28) mostram apenas uma banda de absorção em 314 nm, diferente das obtidas para a primeira reação (326 e 372 nm). Assim, as espécies lixiviadas nos reciclos, provavelmente, são diferentes das presentes na primeira reação, o que justifica a mudança na seletividade.

No caso do sistema **BH**, onde estariam presentes os complexos $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2\text{P}]_2$, *trans*- $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})\text{P}]_2$, e *cis*- $[\text{Rh}(\text{S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2\text{P}]$, onde $\text{P} = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, observa-se (Tabela 3.7) que sua seletividade é semelhante à obtida nos reciclos do sistema **B**. Comparando os espectros no UV-vis das soluções dos reciclos do sistema **B** com o do sistema **BH** (Fig. 3.28), propõe-se que a banda em 314 nm (reciclos) esteja inserida na banda larga centralizada em 292 nm (sistema **BH**), sugerindo que há semelhança entre as espécies em solução nos dois casos, o que pode ser uma justificativa para a semelhança nas seletividades. Na primeira reação do sistema **B** tínhamos uma espécie dimérica. Mas, após esta reação, sugere-se, de acordo com o esquema 3.3, que houve lixiviação do dímero precursor $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ e que sobre a superfície do suporte restaram espécies monoméricas *cis*-dicarbonílicas (espécie (III)). Espécies semelhantes a esta poderiam ser formadas quando utilizado o sistema **BH** (esquema 3.4). Portanto, a semelhança entre as seletividades dos reciclos do sistema **B** e do sistema **BH** pode ser atribuída à espécie (III), presente em ambos os sistemas.

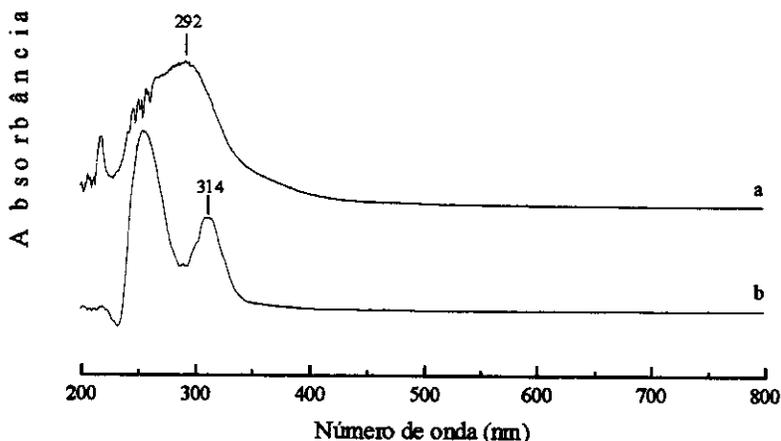
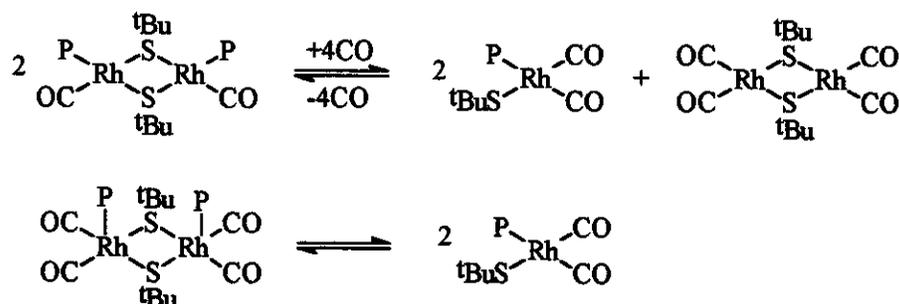


Fig. 3.28: Espectro UV-visível: a, sistema BH; b, reciclos do sistema B.



Esquema 3.4

onde $\text{P} = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$

3.2.3 Sistema C, $[\{\text{SiO}_2\}\text{PPh}_2\text{RhCl}(\text{CO})_2]$

Os resultados de hidroformilação do sistema C são mostrados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Atividade catalítica do sistema C na reação de hidroformilação do 1-hexeno. $t = 4, [\text{Rh}]/[\text{P}] \sim 1/1000, p = 20 \text{ bar} (\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1), T = 100^\circ\text{C}$, solvente = cicloexano.

Sistema	Reciclo	conv%	Seletividade					n/i	n+i/isom	UV-vis
			1+2	3	4	5				
(C)	0	78%	88%	3%	1%	8%	2,1	0,1	348nm	
"	1	98%	87%	4%	0%	8%	1,8	0,1	348nm	
"	2	8%	47%	6%	7%	12%	0,9	1,1	348nm	
Branco	-	0%	-	-	-	-	-	-	-	
$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$	-	100%	24%	12%	34%	28%	0,6	3,1	328nm	

* relação molar entre aldeídos ramificados (i) e linear (n) produzidos na reação; isom=isômero; conv%=conversão; UV-vis = espectroscopia na região ultravioleta-visível.

O sistema C, ainda na primeira reação, se mostrou pouco ativo para hidroformilação, mas muito para isomerização. Este sistema possui uma espécie *cis*- $[\equiv\text{SiO}(\text{PPh}_2)\text{RhCl}(\text{CO})_2]$, semelhante à ativa para isomerização no sistema A (*cis*-

$[\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{P}]$, onde $\text{P}=(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2$), o que justifica sua seletividade. A grande proximidade do complexo com o suporte pode ser a responsável pela rápida desativação do catalisador (apenas um reciclo). O branco desse sistema, sílica funcionalizada ($\equiv\text{SiOPPh}_2$), mostrou-se inativo tanto para hidroformilação quanto para isomerização. Após a primeira reação, obtêve-se uma solução amarela, indicando que houve lixiviação. Pensou-se, então, que a lixiviação tivesse ocorrido da mesma forma que para o sistema A, ou seja, na forma de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$. Mas, as análises de UV-vis da solução da primeira reação, assim como do reciclo, apresentaram uma banda de absorção em 348 nm, diferente da obtida para $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (328 nm). Estes resultados são coerentes, pois como visto na Tabela 3.8 o complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ é muito ativo para hidroformilação, enquanto que o sistema C mostrou-se pouco ativo.

3.2.4 Sistemas D, $(\{\text{SiO}_2\}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$, e DH, $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{RhCl}(\text{CO})_2]$

Os resultados obtidos para a hidroformilação do 1-hexeno utilizando os sistemas D e DH são mostrados na Tabela 3.9. Os resultados da primeira reação do sistema D mostraram que ele é mais ativo para isomerização do que para hidroformilação. Comparando-os com os obtidos na primeira reação do sistema A, que continha fosfina como ligante, comprova-se que complexos de ródio ligados a fosfinas são mais seletivos para hidroformilação do que os ligados a aminas. Esse resultado está de acordo com a literatura, onde consta que complexos de ródio com ligantes amina, quando testados em condições de hidroformilação, induzem a formação de isômeros [61].

O sistema D inicialmente possuía coloração alaranjada mas, após a primeira reação, o sólido tornou-se preto e a solução, verde. Essa solução foi analisada por espectroscopia no UV-vis, cujo espectro mostra duas bandas de absorção: 342 e 442 nm (Fig. 3.29).

As soluções dos demais reciclos apresentaram apenas uma banda de absorção, em 342 nm. Foram efetuados 5 reciclos, sendo que todos apresentaram seletividades e conversões semelhantes, sendo as seletividades diferentes daquelas observadas na primeira reação (Tabela 3.9). Além disso, as soluções dos reciclos apresentavam-se límpidas, indicando pouca lixiviação. Os resultados obtidos por espectroscopia UV-visível sugerem que: i) na primeira reação houve lixiviação de complexos de ródio de duas formas (342 e 442 nm), pois o sólido

inicial é alaranjado e o final, preto; ii) nos reciclos, observou-se apenas uma banda em 342 nm, que corresponde a uma das bandas anteriormente observada. Esta pode ser uma explicação para as diferenças entre as seletividades observadas na primeira reação e nos demais reciclos: as espécies presentes são diferentes.

Tabela 3.9: Atividade catalítica dos sistemas **D** e **DH** na hidroformilação do 1-hexeno. $t = 4$ h, $[Rh]/[olefina] \sim 1/1000$ (**D**) e $\sim 1/4500$ (**DH** e $[RhCl(CO)_2]_2$), $p = 20$ bar ($CO/H_2 = 1:1$), $T=100^\circ C$; solvente = cicloexano.

Sistema	Reciclo	conv%	Seletividade					n/i*	n+i/isom	UV-vis
			1+2	3	4	5				
(D)	0	99%	69%	5%	14%	11%	0,6	0,5	342 e 442nm	
"	1	99%	81%	2%	7%	10%	1,1	0,3	342nm	
"	5	96%	77%	2%	9%	11%	1,1	0,3	342nm	
Branco	-	0%	-	-	-	-	-	-	-	
(DH)	-	99%	58%	6%	18%	17%	0,7	0,7	296nm	
(A)	0	99%	45%	8%	24%	21%	0,6	1,2	328nm	
$[RhCl(CO)_2]_2$	-	100%	24%	15%	33%	27%	0,6	3,3	328nm	

* relação molar entre aldeídos ramificados (i) e linear (n) produzidos na reação; isom=isômero; conv%=conversão; UV-vis = espectroscopia na região ultravioleta-visível.

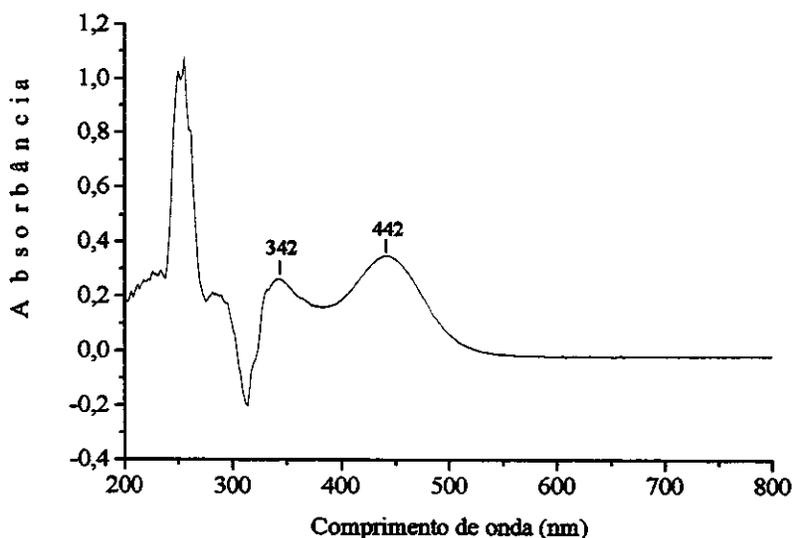


Fig. 3.29: Espectro UV-visível da solução da primeira reação com o sistema **D**

Em solução, $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, em presença de aminas, forma *clusters* aniônicos de ródio [63]. A amina é protonada, tendo os *clusters* aniônicos como contra-ions. Assim, preparou-se uma solução de iodeto de *terc*-butilamônio ($[\text{N}(\text{tBu})_4]\text{I}$) em THF, a qual foi adicionada ao sólido preto na tentativa de se extrair esses *clusters*. A solução sobrenadante apresentou uma coloração preta, a qual foi analisada por espectroscopia no infravermelho em solução de THF. Seu espectro (Fig. 3.31) mostrou cinco bandas na região de estiramento CO, em 2056, 2012, 1981, 1779 e 1725 cm^{-1} . O *cluster* $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}\text{I}]^{2-}$, descrito na literatura [29], apresenta também cinco bandas em solução de THF: 2058, 2018, 1996, 1777 e 1763 cm^{-1} . Comparando os dados obtidos com os da literatura, sugere-se que sobre a superfície da sílica do sistema D tenha sido formado o *cluster* $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}\text{Cl}]^{2-}$. Já tinha sido observado que o complexo *cis*- $\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{amina})$ sob $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ (70 bar) e 100°C , levava à formação de $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ [65], o que vem a confirmar os resultados obtidos. *Clusters* de ródio são ativos na hidroformilação de olefinas [66].

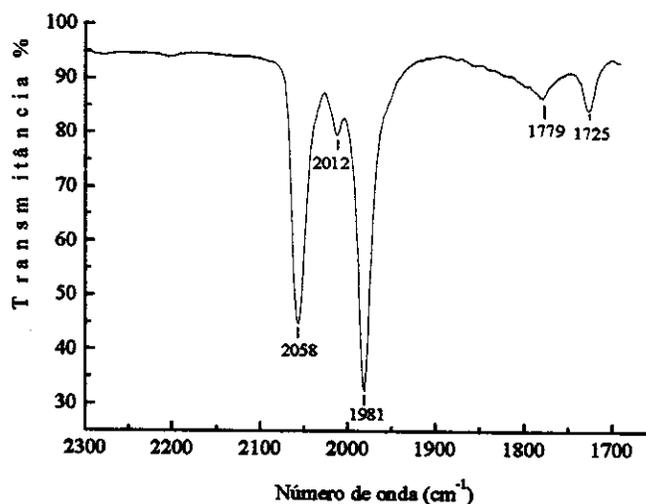


Fig. 3.31: Espectro no infravermelho, em THF, da espécie extraída do sistema D

Comparando novamente o sistema A com o D, observa-se que o sistema A apresentou-se ativo por 4 ciclos, desativando-se devido à grande lixiviação de ródio. O sistema D permaneceu ativo por pelo menos 5 ciclos. No caso do sistema D, pode-se propor que parte do metal tenha lixiviado e parte tenha ficado ligada à superfície do suporte por ligação iônica.

O fato do meio reacional ser orgânico, provavelmente, diminuiu a lixiviação de ródio, deixando o sistema **D** ativo por mais ciclos.

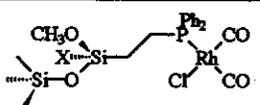
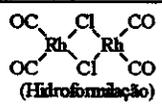
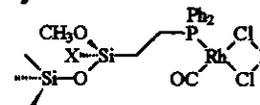
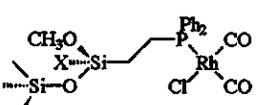
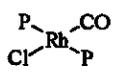
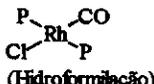
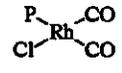
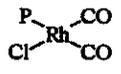
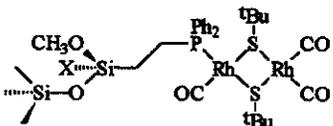
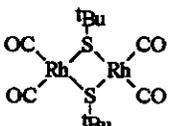
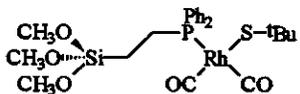
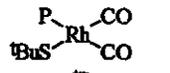
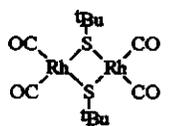
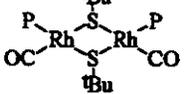
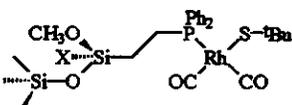
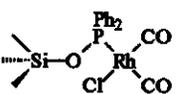
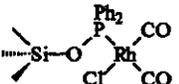
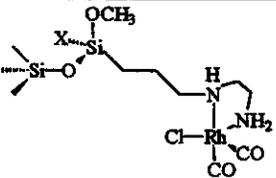
O sistema **DH**, homogêneo, o qual foi caracterizado como sendo um *cluster* de ródio, também foi testado. Seus resultados (Tabela 3.9) mostram que ele é um pouco mais seletivo para hidroformilação do que o sistema **D**. Sua seletividade está mais próxima da obtida na primeira reação do sistema **D** do que da seletividade observada nos ciclos. Isto, aparentemente, é uma contradição, pois, estruturalmente, o sistema **DH** assemelha-se mais às espécies presentes nos ciclos. Assim, esperava-se que ambos fornecessem seletividades semelhantes. Por outro lado, o espectro no UV-vis da primeira reação sugere que houve catálise tanto pelo complexo caracterizado inicialmente, quanto por *clusters*. Desta forma, o resultado obtido para o sistema **DH** é coerente.

3.2.5 Correlação entre estrutura e atividade catalítica dos sistemas

Racionalizando-se os resultados obtidos (Tabela 3.10), pode-se dizer que as atividades catalíticas dos sistemas **A** e **AH** são muito semelhantes, o que é coerente com a existência de uma espécie cataliticamente ativa em comum entre esses dois sistemas, no caso a *cis*-dicarbonílica. Comparando o comportamento dos sistemas **A** e **B**, observa-se apenas uma mudança na seletividade quanto à produção de aldeídos lineares em relação aos ramificados (*n/i*). O sistema **B** é mais seletivo para aldeídos lineares do que o **A** (tabela 3.7). O ligante tiolato do sistema **B** é muito mais volumoso que o cloro do sistema **A**, assim essa diferença de efeito estéreo causada pelos ligantes é a justificativa para essa diferença na seletividade desses dois sistemas. Aparentemente, não haveria efeito diretamente relacionado com o fato das espécies serem diméricas ou monoméricas, pois de acordo com as reações dos esquemas 3.2 e 3.4, tanto espécies monoméricas quanto diméricas estariam sendo formadas.

A seletividade da 1ª reação do sistema **B** é bem diferente da obtida para o sistema **BH**. Entretanto, a seletividade dos ciclos do sistema **B** é semelhante à do **BH**. Essa semelhança é atribuída à semelhança das espécies ativas, no caso a espécie *cis*-dicarbonílica. A esta espécie atribui-se atividade tanto para hidroformilação quanto para isomerização, visto que, ao contrário do sistema **A**, o dímero precursor lixiviado ($[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$) neste caso é inativo para ambas reações (tabela 3.7).

Tabela 3.10: Relação entre estrutura e atividade catalítica dos sistemas estudados.

Sistema	Complexos Iniciais	Espécies Presentes em Condições Reacionais	Fase
A		 (Hidroformilação)	Homogênea
		 (Isomerização)	Heterogênea
AH		 (Hidroformilação)	Homogênea
		 (Isomerização)	
B		 (Inativo)	Homogênea
		 (Hidroformilação/Isomerização)	Heterogênea
BH		 (Inativo)	Homogênea
		 (Hidroformilação/Isomerização)	
C			Heterogênea
D		$[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}\text{Cl}]^{2-}$ (isomerização)	Heterogênea e Homogênea
DH	Não determinado	Não determinada	Homogênea

O sistema C mostrou-se o menos seletivo para hidroformilação, dentre todos os sistemas testados. Ele possui uma estrutura semelhante à ativa para o sistema A, *cis*-dicarbonílica, a qual foi caracterizada como sendo a responsável pela alta taxa de isomerização. Além disso o complexo metálico no sistema C está muito próximo à superfície do suporte, o que seria responsável pela sua rápida desativação.

Comparando os sistemas D (diamina) e A (fosfina), pode-se confirmar que sistemas contendo fosfina são mais ativos para hidroformilação do que os contendo amina. Já no caso da comparação entre o sistema D e DH, torna-se difícil relacionar estrutura e atividade, visto que a estrutura do sistema DH não pôde ser determinada.

4. Conclusões

Dentre todos os sistemas testados, o **A** ($\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2 + [\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$) mostrou-se o mais estável (manteve sua seletividade até o 4º reciclo), e também o mais seletivo para hidroformilação do 1-hexeno (relação hidroformilação/isomerização ~ 1). A comparação deste sistema com seu análogo homogêneo **AH**, sugeriu que o suporte é inerte com relação à espécie cataliticamente ativa presente em sua superfície. Assim, a espécie cataliticamente ativa (para isomerização) em ambos os casos seria monomérica, *cis*-dicarbonílica ($\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{RhCl}(\text{CO})_2$), de acordo com a comparação de dados de espectroscopia no ultravioleta-visível da solução dos reciclos e do complexo $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ após reação. A hidroformilação ocorreria, principalmente, em fase homogênea. O teste de lixiviação para o sistema **A** mostrou que as espécies lixiviadas não são as mesmas presentes quando se utiliza o complexo precursor $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ em solução.

No sistema **B** ($\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2 + [\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$) o complexo de ródio presente na superfície do suporte parece estar na forma dimérica. Mas, em meio reacional, haveria quebra da ponte de tiolato e a espécie ativa seria monomérica *cis*-dicarbonílica. Esta sugestão baseia-se em dados de espectroscopia no ultravioleta-visível da solução dos reciclos e do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ após reação. A seletividade da primeira reação do sistema **B** é semelhante à do sistema **A**, com relação à hidroformilação/isomerização. O complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-S}^t\text{Bu})(\text{CO})_2]_2$ mostrou-se pouco ativo para a hidroformilação do 1-hexeno nas nossas condições, enquanto que, quanto ancorado à sílica funcionalizada com fosfina (sistema **B**) mostrou-se muito ativo.

O sistema **C** ($\equiv\text{SiOPPh}_2 + [\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$) foi caracterizado como uma espécie monomérica *cis*-dicarbonílica, semelhante à ativa para o sistema **A**. Mas, a grande proximidade do complexo metálico do sistema **C** à superfície do suporte levaria a uma grande instabilidade do complexo em condições de catálise. Além disso, esse sistema mostrou-se pouco ativo para hidroformilação, mas muito para isomerização.

Dados de RMN de ^{13}C no estado sólido mostraram que a diamina formou um complexo quelato com o ródio no sistema **D** ($\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 + [\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$). Além disso, dados de espectroscopia no infravermelho sugerem que o sistema possui duas

carbonilas *cis*. O sistema D, contendo amina, é menos seletivo para hidroformilação do que o A, contendo fosfina.

Para todos os sistemas testados sugere-se que durante a reação catalítica formaram-se espécies *cis*-dicarbonílicas, as quais foram caracterizadas como sendo as responsáveis pela alta taxa de isomerização dos sistemas.

5. Bibliografia

1. B. Cornils, W. A. Herrmann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, New York, V.1, 1996, p. 29-92;
2. B. Driessen-Hölscher, "Advances in Catalysis", Academic Press, San Diego, V.42, 1998, p.483;
3. D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *The Reaction of Hydridocarbonyl-tris(triphenylphosphine)rhodium with Carbon Monoxide, and of the Reaction Products, Hydridodicarbonyl-bis(triphenylphosphine)rhodium and Dimeric Species, with Hydrogen*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 2660;
4. B. Cornils, W. A. Herrmann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, New York, V.2, 1996, p. 981-90;
5. P. Kalck, *Cooperative Effect Between Two Metal Centres in Hydroformylation: Routes Towards Heterobimetallic Catalysis*, Polyhedron, 1988, 7, 2441;
6. F. Monteil, R. Quéau, P. Kalck, *Behavior of Water-Soluble Dinuclear Rhodium Complexes in the Hydroformylation Reaction of Oct-1-ene*, J. Organomet. Chem., 1994, 480, 177;
7. I. T. Horvath, J. Rabai, *Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins*, Science, 1994, 266, 72;
8. K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkenthly, *Supported Transition Metal Complexes, IV. Rhodium Catalysts for the Liquid Phase Hydroformylation of Hexene-1*, J. Catal., 1976, 43, 322;
9. F. R. Hartley, "Supported Metal Complexes", D. Reidel, Boston, p.1-26 (1985);
10. P. Basu, D. Panaytov, J. T. Yates, *Rhodium-Carbon Monoxide Surface Chemistry: The Involvement of Surface Hydroxyl Groups on Al₂O₃ and SiO₂ Supports*, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 2074;
11. H. C. Foley, S. J. DeCanio, K. D. Tau, K. J. Chao, J. H. Onuferko, C. Dybowski, B. C. Gates, *Surface Organometallic Chemistry: Reactivity of Silica-Bound Rhodium Allyl Complexes and the Genesis of Highly Dispersed Supported Rhodium Catalysts*, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 3074;

12. S. L. Scott, P. Dufour, C. C. Santini, J-M. Basset, *Surface Organometallic Chemistry on Oxides: Reaction of Trimethylphosphine with Bis(allyl)rhodium Grafted onto Silica*, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 869;
13. J. J. Yang, I. M. El-Nahhal, G. E. Maciel, *Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of Some Functionalized Polysiloxanes*, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, *204*, 105;
14. I. S. Khatib, R. V. Parish, *Insoluble Ligands and Their Applications, I. A Comparison of Silica-Immobilized Ligands and Functionalized Polysiloxanes*, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *369*, 9;
15. K. Tanaka, S. Shinoda, Y. Saito, *Characterization of γ -Aminopropyl and N- β -(Aminoethyl) γ -Aminopropyl Groups Immobilized on Silica Gel by Using CMR Spectroscopy*, *Chem. Let.*, **1979**, 179;
16. S. Shinoda, Y. Saito, *Complex Formation of Platinum(II) and Rhodium(III) Ions With Aminated Silica Surfaces as Studied by C-13 NMR Spectroscopy*, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *63*, 23;
17. S. Shinoda, K. Nakamura, Y. Saito, *Accessibility of Silica-Bonded Phosphine Ligands to Rhodium(I) as Probed by High-Resolution ^{31}P NMR Spectroscopy*, *J. Mol. Catal.*, **1982**, *17*, 77;
18. R. V. Parish, D. Habibi, V. Mohammadi, *Insoluble Ligands and Their Applications, II. Polysiloxane-Phosphine Ligands, Their Complexes, and Hydrogenation Catalysts*, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *369*, 17;
19. J. Blümel, *Reactions of Phosphines With Silica: A Solid-State NMR Study*, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5050;
20. J. J. Yang, I. M. El-Nahhal, I-Ssuer Chuang, G. Maciel, *Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of Polysiloxane-Immobilized Phosphine, Phosphine-Amine and Phosphine-Thiol Ligand Systems*, *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, *212*, 281;
21. M. Sato, T. Kanbayashi, N. Kobayashi, Y. Shima, *Hydroxyl Groups on Silica, Alumina, and Silica-Alumina Catalysts*, *J. Catal.*, **1967**, *7*, 342;
22. D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *^{29}Si NMR Study of Dehydrated/Rehydrated Silica Gel Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1487;

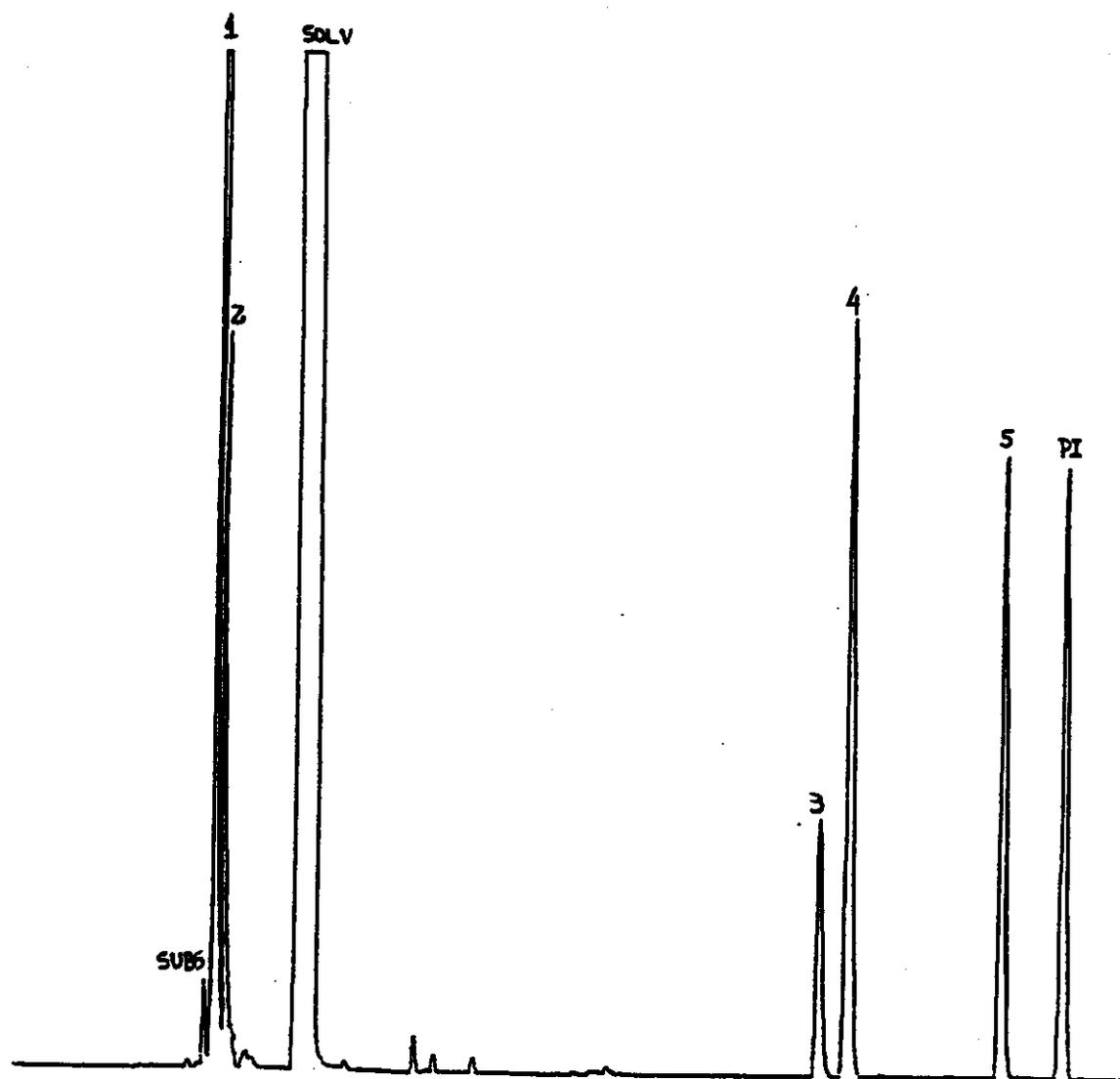
23. L. T. Zhuravlev, *Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silica*, *Langmuir*, **1987**, *3*, 316;
24. I. Haller, *Covalently Attached Organic Monolayers on Semiconductor Surfaces*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 8050;
25. Y. Iawasawa, "Tailored Metal Catalysts", D. Reidel, Boston, **1986**, p. 25-6;
26. D. N. Lawson, G. Wilkinson, *Bridge-Splitting and Replacement Reactions of Rhodium Carbonyl Chloride*, *J. Chem. Soc. (A)*, **1965**, 1900;
27. P. Uguagliati, G. Deganelo, L. Busetto, U. Belluco, *Novel Complexes of Rhodium and Iridium With Electronegative Olefins*, *Inorg. Chem.*, **1969**, *8*, 1625;
28. D. E. Morris, H. B. Tinker, *Infrared Examination of a Catalyst in Action*, *Chemtech*, **1972**, 554;
29. P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *High Nuclearity Metal Carbonyl Clusters*, *Adv. Organomet. Chem.*, **1976**, *14*, 285;
30. H. Günther, "NMR Spectroscopy", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, **1995**, pp.11 e 387;
31. B. L. Moroz, I. L. Moudrakovski, V. A. Likholobov, *Heterogenized Catalysts for Olefin Hydroformylation Containing Cobalt and Palladium-Cobalt Complexes Anchored on Phosphinated SiO₂: a ¹³C Solid-State NMR Study*, *J. Mol. Catal. (A)*, **1996**, *112*, 217;
32. K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkenthly, P. J. Robinson, *Supported Transition Metal Complexes, I. Organic Polymers as the Support*, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *87*, 189;
33. K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, S. McKenzie, R. C. Pitkenthly, P. J. Robinson, *Supported Transition Metal Complexes, II. Silica as the Support*, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *87*, 203;
34. K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, T. E. Lester, S. McKenzie, R. C. Pitkenthly, P. J. Robinson, *Supported Transition Metal Complexes, III. Catalysts for the Hydrogenation of Olefins and Dienes*, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *107*, 393;
35. K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, T. E. Lester, S. McKenzie, R. C. Pitkenthly, P. J. Robinson, *Supported Transition Metal Complexes, V. Liquid Phase Catalytic*

- Hydrogenation of Hexene-1, Cyclohexene and Isoprene Under Continuous Flow Conditions*, *J. Catal.*, **1976**, *43*, 331;
36. M. Capka, *Catalysts and Biocatalysts Anchored to Inorganic Supports*, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1990**, *55*, 2803;
37. K. D. Behringer, J. Blümel, *Suspension NMR Spectroscopy of Phosphines and Carbonylnickel Complexes Immobilized on Silica*, *Z. Naturforsch.*, **1995**, *50b*, 1723;
38. J. Blümel, *Reactions of Ethoxysilanes With Silica: A Solid-State NMR Study*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 2112;
39. K. D. Behringer, J. Blümel, *Immobilization and Chelation of Metal Complexes With Bifunctional Phosphine Ligands: A Solid State NMR Study*, *Chem. Commun.*, **1996**, 653;
40. K. D. Behringer, J. Blümel, *Immobilization of Carbonylnickel Complexes: A Solid-State NMR Study*, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1814;
41. K. D. Behringer, J. Blümel, *Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State NMR Study*, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, **1996**, *19*, 2753;
42. I. L. El-Nahhal, J. J. Yang, I-Ssuer Chuang, G. E. Maciel, *Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of Polysiloxane-Immobilized Thiol-Amine Ligands*, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, *208*, 105;
43. Z. M. Michalka, M. Capka, J. Stoch, *Silica-Supported Rhodium Complexes. Relation Between Catalyst Structure and Activity*, *J. Mol. Catal.*, **1981**, *11*, 323;
44. M. Bartholin, C. H. Graillat, A. Guyot, G. Coudurier, J. Bandiera, C. Naccache, *Fixation and Evolution of Organometallic Rhodium Complexes Supported on Modified Polyphenylsiloxane and Silica*, *J. Mol. Catal.*, **1977/78**, *3*, 17;
45. H. Arai, T. Kaneko, T. Kunugi, *Catalytic Vapor Phase Hydroformylation of Olefins Over Polymer-Immobilized Rhodium Complexes*, *Chem. Lett.*, **1975**, 265;
46. H. Gao, R. J. Angelici, *Hydroformylation of 1-Octene under Atmospheric Pressure Catalysed by Rhodium Carbonyl Thiolate Complexes Thetered to Silica*, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3063;
47. R. Poilblanc, J. Galay, *Nouveaux Complexes Mono et Dinucléaires Dérivés du μ -Dichlorotétracarbonyl Dirhodium*, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *27*, C53;

48. P. Uguagliati, G. Deganello, U. Belluco, *The System μ -Dichlorotetracarbonyl-dirhodium - Tertiary Phosphines*, Inorg. Chim. Acta., 1974, 9, 203;
49. P. Kalck, R. Poilblanc, *Dimuclear Bridge d^8 Metal Complexes, V. Preparation and Structure of $[Rh(SR)(CO)_2L]_2$ and $[Rh(SR)(CO)L]_2$ Complexes (L =Triaryl Phosphine; $R=C_6H_5$, $t-C_4H_9$)*, Inorg. Chem., 1975, 14, 2779;
50. P. Kalck, J.-Marc Frances, P.-Marie Pfister, T. G. Southern, A. Thorez, *Sulphur Containing Dimuclear Rhodium Complexes as Catalyst Precursors for the Selective Hydroformylation of Alkenes*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 510;
51. A. Y. Garner, A. A. Tadeschi, *Reactions of Phosphorus Halides with Active Metals in Polar Solvents. I. Cleavage of Tetrahydrofuran with Formation of a Phosphorus-Carbon Bond*, J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 4734;
52. V. W. Niebergall, *Synthese von Organophosphorsubstituierten Silanen und Polysiloxanen*, Makromol. Chem., 1962, 52, 218;
53. J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Dichlorotetracarbonyldirhodium*, Inorg. Synth., 1966, 8, 211;
54. P. Kalck, F. Senocq, M. Siani, A. Thorez, *A Novel and Easy Way to Prepare the $Rh_2(\mu-SR)_2(CO)_4$ and $Rh_2(\mu-SR)_2(CO)_2(PR'_3)_2$ Complexes on a Large Scale*, J. Organomet. Chem., 1988, 350, 77;
55. R. Davis, J. W. Epton, T. G. Southern, *Hydroformylation of Alkenes Catalysed by $[Rh(SR)(CO)(PR'_3)]_2$: Evidence for a Mononuclear Active Species*, J. Mol. Catal., 1992, 77, 159;
56. E. S. Bolton, R. Havlin, G. R. Knox, *Hydrocarbon Metal Sulphide Complexes. III. The Stereochemistry of Some Rhodium Derivatives*, J. Organomet. Chem., 1969, 18, 153;
57. W. E. Rudzinski, T. L. Montgonery, *Surface Characterization of Systems with Diphenylphosphinoethylsilane Immobilized on Silica-Gel*, J. Catal., 1986, 98, 444;
58. R. H. Crabtree, "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1994, pp. 83-4, 258-61;
59. A. Maisonnat, P. Kalck, R. Poilblanc, *Dimuclear Bridged d^8 Metal Complexes. I. Preparation and Structure of $[RhCl(CO)L]_2$ Compounds*, Inorg. Chem., 1974, 13, 661;

60. Z. C. Brzezinska, W. R. Cullen, *Soluble (Chlorosilyl)Phosphine and Siloxyphosphine Complexes of Rhodium(I)*, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 3132;
61. L. M. Vallarino, S. W. Sheargold, *Solid-State Isomerism and Intermetallic Interactions in Rhodium(I) Carbonyl-Amine Complexes*, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *36*, 243;
62. L. L. Hench, J. K. West, *The Sol-Gel Process*, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 33;
63. A. K. Smith, J. M. Basset, *Transition Metal Cluster Complexes as Catalysts. A Review*, *J. Mol. Catal.*, **1977**, *2*, 229;
64. O. R. Hughes, J. D. Unruh, *Hydroformylation Catalysed by Rhodium Complexes with Diphosphine Ligands*, *J. Mol. Catal.*, **1981**, *12*, 71;
65. L. D. Rollmann, *Bridge-Splitting Reactions of Rhodium Carbonyl Chloride with Monomeric and Polymeric Ligands*, *Inorg. Chim. Acta*, **1972**, *6*, 137;
66. M. Lenarca, L. Storaro, R. Ganzerla, *Hydroformylation of Simple Olefins Catalysed by Metals and Clusters Supported on Unfunctionalized Inorganic Carriers*, *J. Mol. Catal. A*, **1996**, *111*, 203.

Anexo 1



Cromatograma típico da reação de hidroformilação do 1-hexeno

SUBS = 1-hexeno (substrato)

1 = *cis* ou *trans*-2-hexeno (isômero)

2 = *cis* ou *trans*-2-hexeno (isômero)

SOLV = cicloexano (solvente)

3 = 2-etilpentanal (aldeído ramificado i')

4 = 2-metilexanal (aldeído ramificado i)

5 = heptanal (aldeído linear n)

PI = ciclooctano (padrão interno)

Anexo 2

Os índices de similaridade (SI) dos espectros de massa são em relação à biblioteca Wiley-275.

