

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Orgânica

*Alquilguanidinas Imobilizadas em Matrizes Inorgânicas:
Novos Catalisadores Básicos para Síntese Orgânica*

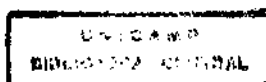
Ricardo da Silva Sercheli

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Tese para a obtenção do
Título de Doutor em
Ciências, na área de
Química Orgânica

Campinas, SP

Junho de 1999



Agradecimentos

Agradeço

Ao apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas bolsas concedidas e pelos recursos cedidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Ulf pela orientação, amizade e confiança.

Ao Prof. Roger A. Sheldon e seu grupo de pesquisa pela orientação e coleguismo.

Ao Prof. Fred Fujiwara pelas enriquecedoras discussões e, principalmente, por seu infinito bom astral.

Aos professores deste Instituto que se tornaram bons amigos e me ajudaram em meu desenvolvimento profissional durante os últimos dez anos.

Aos meus ex-colegas de grupo com quem trabalhei durante muitos anos, Prof. Mário C. Guerreiro, Prof. Rochel Montero Lago, Dr. Rogério M. Vargas e o Prof. Marcelo Moreira Santos, e que muito me ajudaram em minha formação.

Aos colegas do grupo de pesquisa do Prof. Ulf que fizeram desta tese uma grande diversão. Sobretudo, agradeço aos meus pais, irmãos e à Flávia pelos episódios felizes e engraçados.



Súmula Curricular

1.1 Lista de Publicações

1. "Transition-Metal Catalyzed Autoxidation of cis- and trans-Pinane to a Mixture of Diastereoisomeric Pinanols" Ricardo Sercheli, A.L.B. Ferreira, L.H.B. Baptistella, U. Schuchardt, , *J. Agric. Food Chem.*, 45 (1997) 1361-1364.
2. "Encapsulation of N,N',N"-tricyclohexylguanidine in Hydrophobic Zeolite Y: Synthesis and Catalytic Activity" Ricardo Sercheli, Alfredo L.B. Ferreira, Mário C. Guerreiro, Rogério M. Vargas, Roger A. Sheldon e Ulf Schuchardt, , *Tetrahedron Lett.*, 38 (1997) 1325-1328.
3. "sym-Pentacicloexilbiguanidina: Síntese e Atividade Catalítica" C.P.M. Xavier, Ricardo Sercheli, R.M. Vargas e U. Schuchardt, *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise*, 2 (1997) 185-190.
4. "Transesterification of Vegetable Oils: a Review", U. Schuchardt, Ricardo Sercheli e R.M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1998) 199-210.
5. "Guanidines Anchored to MCM-41 and Encapsulated in Zeolite Y: Synthesis and Catalytic Activity", Ricardo Sercheli, R.M. Vargas, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, aceito para publicação.
6. "Oclusão de 1,2,3-tricicloexilguanidina em Matrizes Preparadas pelo Processo Sol-Gel: Síntese e Atividade Catalítica", Ricardo Sercheli, Sérgio Teixeira, Marcelo L. Ribeiro, Regina Buffon e U. Schuchardt, *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, aceito para publicação.
7. "Heterogeneously Catalyzed Transesterification of Vegetable Oils", Ricardo Sercheli, U. Schuchardt e R.M. Vargas, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, aceito para publicação.

1.2 Participações em Congressos Nacionais e Internacionais

1. "Degradação Oxidativa de Ligninas pelo Sistema Biomimético Gif", Marcello M. Santos, Ricardo S. Sercheli, Ulf Schuchardt, , XVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, maio de 1993.

2. "Catalytic Conversion of *Pinus* oil to Compounds Used as Fragrances and Flavors", U. Schuchardt, Ricardo S. Sercheli, Alfredo L. Barcellos e Lúcia H.B. Baptistella, 6th Inter. Symp. on the Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalysis, Noodwijkerhout - Holanda, abril de 1996.
3. "Transformação de Óleo de *Pinus* em Linalol", Ricardo Sercheli, Alfredo L.B. Ferreira, Lúcia H.B. Baptistella e U. Schuchardt, XIX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, maio de 1996.
4. "sym-Penta(cicloexil)biguanidina: Preparação e Atividade Catalítica" Cristiane P.M. Xavier, Ricardo Sercheli, Rogério M. Vargas e U. Schuchardt, XX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio de 1997.
5. "Synthesis and Catalytic Activity of Zeolite Y-encapsulated *N,N,N'*-tricyclohexilguanidine", Ricardo Sercheli, Alfredo L.B. Ferreira, Mário C. Guerreiro, Rogério M. Vargas, Roger A. Sheldon e U. Schuchardt, 3rd International Symposium - Supported Reagents & Catalysts in Chemistry, Limerick, Irlanda, julho de 1997.
6. "Synthesis and Catalytic Activity of Zeolite Y-encapsulated *N,N,N'*-tricyclohexilguanidine", Ricardo Sercheli, Alfredo L.B. Ferreira, Mário C. Guerreiro, Rogério M. Vargas, Roger A. Sheldon e U. Schuchardt, SON Werkgeenschap Katalyse, Lunteren, Holanda, janeiro de 1998.
7. "Guanidinas como Catalisadores para Adições de Michael", Ricardo Sercheli, Roger A. Sheldon e Ulf Schuchardt, XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio de 1998.
8. "Racemization of an α -Aminoester Catalised by Guanidines", Ricardo Sercheli, M. A. Wegman, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, 8th Brazilian Meeting on Organic Chemistry, São Pedro, setembro de 1998.
9. "Transesterificação de Óleo de Soja Catalisada por Alquilguanidinas Heterogeneizadas" Ricardo Sercheli, Marcelo L. Ribeiro, Rogério M. Vargas e U. Schuchardt, XXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio de 1999.

1.3 Bolsas de Estudo Obtidas

1. FAPESP - Bolsa de doutorado, março de 1996 a março de 2000.
2. FAPESP - Bolsa de aperfeiçoamento no exterior realizado na Delft University of Technology, Holanda, de agosto de 1997 a fevereiro de 1998.
3. CAPES - Bolsa de mestrado, março de 1994 a fevereiro de 1996.
4. CNPq - Iniciação científica, sob orientação do Prof. Dr. Ulf Schuchardt, na Universidade Estadual de Campinas, novembro de 1992 a dezembro de 1993.

1.4 Estágio no Exterior

1. Estágio para doutorado no Laboratory for Organic Chemistry and Catalysis na Delft University of Technology, sob orientação do Prof. Dr. Roger A. Sheldon , de agosto de 1997 a fevereiro de 1998.

1.5 Repercussão do Trabalho de Doutorado na Mídia

1. Matéria jornalística sobre a produção e utilização de Biodiesel, apresentada no programa *Repórter Eco*, TV CULTURA, julho de 1997.
2. Matéria jornalística intitulada “Óleo de Cozinha Move Carro”, publicada pelo Jornal da Unicamp, na edição de setembro de 1997.
3. Matéria jornalística intitulada “Biodiesel é Ecológico, mas Anti-econômico”, publicada em 3 de outubro de 1997 pela Radiobrás na divisão de Ciência e Tecnologia.

Índice Geral

<i>Índice Geral</i>	<i>i</i>
<i>Apêndice</i>	<i>v</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>vi</i>
<i>Índice de Tabelas</i>	<i>x</i>
<i>Símbolos e Abreviações</i>	<i>xi</i>
<i>Resumo</i>	<i>xii</i>
<i>Summary</i>	<i>xiii</i>

Capítulo 1 . Preparação dos Catalisadores *1*

<i>Introdução</i>	<i>1</i>
<i>Zeólitas e peneiras moleculares</i>	<i>1</i>
<i>As matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel</i>	<i>7</i>
<i>A basicidade em peneiras moleculares</i>	<i>8</i>
<i>As alquilguanidinas</i>	<i>11</i>
<i>Objetivos</i>	<i>14</i>
<i>Experimental</i>	<i>15</i>
<i>Reagentes e solventes</i>	<i>15</i>
<i>A preparação dos catalisadores</i>	<i>15</i>
<i>As alquilguanidinas</i>	<i>15</i>

<i>A sílica mesoporosa MCM-41.....</i>	16
<i>A organofuncionalização de MCM-41.....</i>	16
<i>O ancoramento de PBG na MCM-41 organofuncionalizada.....</i>	17
<i>O ancoramento de PBD na MCM-41 organofuncionalizada.....</i>	17
<i>O encapsulamento das alquilguanidinas em Wessalith®</i>	18
<i>A adsorção de PBG e DSG em Wessalith®</i>	18
<i>A oclusão de PBG em matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel.....</i>	19
<i>A troca iônica da resina HY com cério.....</i>	19
<i>A caracterização dos catalisadores heterogêneos.....</i>	20
<i>Difração de raios-X.....</i>	20
<i>Ressonância magnética nuclear de sólidos com rotação no ângulo mágico de ¹³C e ²⁹Si.....</i>	20
<i>Análise elementar.....</i>	20
<i>Espectroscopia na região do infravermelho.....</i>	21
<i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	21
<i>Espectrometria de massas por injeção direta de sólidos.....</i>	21
<i>Fluorescência de raios-X.....</i>	21
<i>Resultados e Discussão.....</i>	22
<i>Algumas considerações sobre a preparação dos catalisadores e como vimos a estudá-la.....</i>	22
<i>O encapsulamento de alquilguanidinas em Wessalith®</i>	23
<i>A caracterização dos catalisadores preparados por encapsulamento de alquilguanidinas.....</i>	25
<i>Espectroscopia na região do infravermelho.....</i>	25
<i>Difração de raios-X.....</i>	29
<i>Ressonância magnética nuclear de ¹³C para sólidos.....</i>	32
<i>Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si para sólidos.....</i>	35

<i>Espectrometria de massas por injeção direta de sólidos.....</i>	35
<i>O ancoramento de alquilguanidinas em MCM-41.....</i>	37
<i>A caracterização dos catalisadores preparados por ancoramento de alquilguanidinas.....</i>	40
<i>Espectroscopia na região do infravermelho.....</i>	40
<i>Difração de raios-X.....</i>	45
<i>Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para sólidos.....</i>	46
<i>Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para sólidos.....</i>	50
<i>A oclusão de TCG em matrizes de SiO_2 preparadas pelo processo sol-gel.....</i>	53
<i>A caracterização do catalisador preparado por oclusão em matrizes de SiO_2.....</i>	55
<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	55
<i>Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para sólidos.....</i>	56
<i>Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para sólidos.....</i>	57
<i>Bibliografia.....</i>	58

Capítulo 2. Testes Catalíticos..... 65

<i>Introdução.....</i>	65
<i>Zeólitas e peneiras moleculares como catalisadores.....</i>	65
<i>Alquilguanidinas como catalisadores.....</i>	68
<i>Objetivos.....</i>	71
<i>Experimental.....</i>	72
<i>Reagentes e solventes.....</i>	72
<i>Testes catalíticos.....</i>	72
<i>Reação de benzaldeído com acetona.....</i>	72
<i>Transesterificação de óleo de soja com metanol.....</i>	73
<i>Análise dos produtos.....</i>	73
<i>Análise quantitativa dos produtos da reação de aldol.....</i>	73
<i>Análise qualitativa dos produtos da reação de aldol.....</i>	74

	<i>Análise quantitativa dos produtos da transesterificação de óleo de</i>	75
<i>soja</i>		
	<i>Resultados e Discussão.....</i>	76
	<i>Reação de benzaldeído com acetona.....</i>	76
	<i>Reações catalisadas por alquilguanidinas livres.....</i>	76
	<i>Reações catalisadas por alquilguanidinas encapsuladas em</i>	79
<i>Wessalith®</i>		
	<i>Reações catalisadas por alquilguanidinas ancoradas em MCM-</i>	82
<i>41</i>		
	<i>Reações catalisadas por FCG oculta em matrizes de SiO₂</i>	87
<i>preparadas pelo processo sol-gel.....</i>		
	<i>Transesterificação de óleos vegetais.....</i>	88
	<i>Conclusões.....</i>	91
	<i>Bibliografia.....</i>	92

Apêndice 1

Espectro de RMN ^{13}C da TCG	A1
Espectro de RMN ^1H da TCG	A2
Espectro de IV da TCG	A3
Espectro de massas da TCG	A4
Espectro de RMN ^{13}C da DSG	A5
Espectro de RMN ^1H da DSG	A6
Espectro de IV da DSG	A7
Espectro de massas da DSG	A8
Espectro de RMN ^{13}C da 4-fenil-3-buten-2-ona	A9
Espectro de RMN ^1H da 4-fenil-3-buten-2-ona	A9a
Espectro de IV da 4-fenil-3-buten-2-ona	A10
Espectro de massas da 4-fenil-3-buten-2-ona	A10a
Espectro de RMN ^{13}C da 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona	A11
Espectro de RMN ^{13}C da 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona	A12
Espectro de RMN ^1H da 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona	A13
Espectro de RMN ^1H da 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona	A14
Espectro de IV da 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona	A15
Espectro de massas da 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona	A16
Espectro de RMN ^1H – Transesterificação de óleo de soja com metanol	A17

Índice de Figuras

Capítulo 1. Preparação dos catalisadores

<i>Figura 1.</i> Estruturas das zeólitas com estrutura FAU. (a) cavidade sodalita; (b) zeólita A; (c) zeólita X e Y.	2
<i>Figura 2.</i> Relação entre a capacidade de absorção de diferentes moléculas em estruturas zeolíticas.	3
<i>Figura 3.</i> Três exemplos clássicos de seletividade observados para peneiras moleculares.	4
<i>Figura 4.</i> Diagrama de fases esquemático de brometo de cetiltrimetilamônio (C ₁₆ TMABr) em água.	5
<i>Figura 5.</i> Formação da MCM-41 a partir de micelas do surfactante.	6
<i>Figura 6.</i> Organofuncionalização em superfície de sílica com organossilanos.	10
<i>Figura 7.</i> Modificações de sílica organofuncionalizada com aminopropil.	10
<i>Figura 8.</i> Estruturas da guanidina, derivados de ocorrência natural e sintéticos.	12
<i>Figura 9.</i> Métodos clássicos para a preparação de derivados de guanidinas.	13
<i>Figura 10.</i> Novos métodos para a preparação de derivados da guanidina.	14
<i>Figura 11.</i> Encapsulamento de TCG dentro das supercavidades da Wessalith®.	23
<i>Figura 12.</i> Formação de dicioexiluréia como resultado da hidrólise de DCC.	24
<i>Figura 13.</i> Espectro de infravermelho da Wessalith®.	25
<i>Figura 14.</i> Espectro de infravermelho da {TCG}-Y.	26
<i>Figura 15.</i> Espectro de infravermelho da {DSG}-Y.	27
<i>Figura 16.</i> Difratoograma de raios-X da Wessalith®.	29
<i>Figura 17.</i> Difratoogramas de raios-X da {TCG}-Y; (a) 0,42 mmol de TCG por grama de Wessalith®, (b) 0,58 mmol de TCG por grama de Wessalith®.	30
<i>Figura 18.</i> Difratoograma de raios-X da TCG livre.	31
<i>Figura 19.</i> Difratoograma de raios-X da {DSG}-Y.	32
<i>Figura 20.</i> Espectro de RMN CP MAS de ¹³ C da {TCG}-Y.	33

<i>Figura 21.</i> Sinais de RMN de ^{13}C para TCG livre.	33
<i>Figura 22.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {DSG}-Y.	34
<i>Figura 23.</i> Sinais de RMN de ^{13}C para DSG livre.	34
<i>Figura 24.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da Wessalith®.	35
<i>Figura 25.</i> Abundância de íons em função da temperatura na espectrometria de massas por injeção direta da {TCG}-Y.	36
<i>Figura 26.</i> Abundância de íons em função da temperatura na espectrometria de massas por injeção direta de sólidos. (a) DSG livre; (b) {DSG}-Y.	37
<i>Figura 27.</i> Organofuncionalização de MCM-41 com GTS.	38
<i>Figura 28.</i> Formação de grupos siloxano pela condensação dos silanóis da superfície da MCM-41.	39
<i>Figura 29.</i> Ancoramento de alquilguanidinas em MCM-41. (a) {TCG}-MCM-41; (b) {TBD}-MCM-41.	39
<i>Figura 30.</i> Espectro de infravermelho da MCM-41.	41
<i>Figura 31.</i> Espectro de infravermelho da {GTS}-MCM-41.	42
<i>Figura 32.</i> Espectros de infravermelho das alquilguanidinas ancoradas. (a) {TCG}-MCM-41; (b) {TBD}-MCM-41.	43
<i>Figura 33.</i> Interação da ligação C=N da TBD com grupo silanol da superfície da MCM-41.	44
<i>Figura 34.</i> Difratoograma de raios-X da MCM-41.	45
<i>Figura 35.</i> Difratoogramas de raios-X das alquilguanidinas ancoradas em MCM-41. (a) {TCG}-MCM-41; (b) {TBD}-MCM-41.	46
<i>Figura 36.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {GTS}-MCM-41.	47
<i>Figura 37.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {TCG}-MCM-41.	48
<i>Figura 38.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {TBD}-MCM-41.	49
<i>Figura 39.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da MCM-41.	50
<i>Figura 40.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da {GTS}-MCM-41.	51
<i>Figura 41.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da {TCG}-MCM-41.	52
<i>Figura 42.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da {TBD}-MCM-41.	53
<i>Figura 43.</i> Espectro de infravermelho da {TCG}-gel.	55

<i>Figura 44.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {TCG}-gel	56
<i>Figura 45.</i> Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da {TCG}-gel	57
<i>Capítulo 2. Testes catalíticos</i>	
<i>Figura 1.</i> Oxidação de terpenos catalisada por CrAPO-5.	66
<i>Figura 2.</i> Oxidação de álcoois, olefinas e cicloexano catalisada por peneiras moleculares trocadas com vanádio.	67
<i>Figura 3.</i> Aplicações de MCM-41 organofuncionalizada na (a) síntese de monoglicerídeos e (b) como auxiliar quiral na alquilação enantiosseletiva de benzaldeído.	67
<i>Figura 4.</i> Algumas aplicações de alquilguanidinas como catalisadores em síntese orgânica.	68
<i>Figura 5.</i> Transesterificação de triglicerídeos com metanol catalisada por alquilguanidinas.	69
<i>Figura 6.</i> Produtos formados na reação de benzaldeído com acetona.	69
<i>Figura 7.</i> Algumas reações catalisadas por TBD ancorada em MCM-41.	70
<i>Figura 8.</i> Produtos formados na reação de benzaldeído com acetona.	76
<i>Figura 9.</i> Mecanismo proposto para a reação de benzaldeído com acetona.	77
<i>Figura 10.</i> Formação do produto de condensação na reação de benzaldeído com acetona catalisada por TCG livre e KOH.	79
<i>Figura 11.</i> Rendimento de produtos em função do tempo na reação catalisada por {TCG}-Y. Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de metanol, 25°C.	81
<i>Figura 12.</i> Rendimento de produtos em função do tempo da reação em metanol catalisada por {TCG}-MCM-41. Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de metanol, 25°C.	83
<i>Figura 13.</i> Rendimento de produtos em função do tempo da reação em <i>i</i> -propanol catalisada por {TCG}-MCM-41. Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de metanol, 25°C.	84
<i>Figura 14.</i> Rendimento de produtos em função do tempo da reação em <i>tert</i> -butanol catalisada por {TCG}-MCM-41. Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de metanol, 25°C.	85
<i>Figura 15.</i> Rendimento de produtos na reciclagem de {TCG}-MCM-41 na	86

reação em metanol. Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de metanol, 25°C.

Figura 16. Conversões de benzaldeído na reação de benzaldeído com acetona catalisada por {TCG}-gel em diferentes solventes, em função do tempo. Condições: 80 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de solvente, 24 h, 25°C.

87

*Índice de Tabelas**Capítulo 1. Preparação dos catalisadores*

<i>Tabela 1.</i> Tamanho de poros e dimensões de peneiras moleculares	3
<i>Tabela 2.</i> Tipos de catalisadores básicos heterogêneos	8
<i>Tabela 3.</i> Números de onda para ligações N-H e C=N de {TCG}-Y e {DSG}-Y.	27
<i>Tabela 4.</i> Números de onda para a ligação C=N de {TCG}-MCM-41 e {TBD}-MCM-41.	44

Capítulo 2. Testes catalíticos

<i>Tabela 1.</i> Condições de análise da cromatografia a gás	74
<i>Tabela 2.</i> Condições de análise da cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas	74
<i>Tabela 3.</i> Influência do solvente na reação catalisada por TCG.	76
<i>Tabela 4.</i> Rendimentos obtidos nas reações com catalisadores homogêneos.	78
<i>Tabela 5.</i> Rendimentos obtidos nas reações catalisadas por alquilguanidinas encapsuladas em zeólita Y.	79
<i>Tabela 6.</i> Rendimentos obtidos nas reações catalisadas por alquilguanidinas ancoradas em MCM-41.	82
<i>Tabela 7.</i> Seletividades obtidas nas reações catalisadas por {TCG}-gel.	88
<i>Tabela 8.</i> Conversão do óleo de soja em função do tempo, sistema catalítico e concentração do catalisador.	89

Símbolos e Abreviações

{DSG}-Y = DSG encapsulada em Wessalith®

{GTS}-MCM-41 = MCM-41 organofuncionalizada com GTS

{TBD}-MCM-41 = TBD ancorada em MCM-41

{TCG}-gel = TCG enjaulada em matrizes preparadas pelo processo sol-gel

{TCG}-MCM-41 = TCG ancorada em MCM-41

{TCG}-Y = TCG encapsulada em Wessalith®

CTMABr = cetiltrimetilamônio

DCC = dicicloexilcarbodiimida

DSG = 1,3-dicicloexil-2-*sec*-butilguanidina

FAU = faujasita

GTS = 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano

MCM = Mobil's Composition of Matter

TBD = 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno

TCG = 1,2,3-tricicloexilguanidina

TEOS = tetraetilortossilicato

TMAOH = hidróxido de tetrametilamônio

Alquilguanidinas imobilizadas em matrizes inorgânicas: novos catalisadores básicos para síntese orgânica

Autor: Ricardo da Silva Sercheli

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

CP 6154, 13083-970, Campinas, SP

Resumo

Foram estudadas as preparações de novos catalisadores básicos pela imobilização de alquilguanidinas em zeólita Y hidrofóbica, sílica hexagonal mesoporosa MCM-41 e matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel. O encapsulamento de alquilguanidinas em zeólita Y hidrofóbica foi feito pela difusão de dicicloexilcarbodiimida (DCC) para dentro do sistema microporoso do material e sua reação com uma amina primária para a formação da alquilguanidina. O ancoramento de alquilguanidinas em MCM-41 foi feito pela organofuncionalização da superfície da MCM-41 com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, seguido do ataque nucleofílico das alquilguanidinas já preparadas no anel oxirano deste organossilano. O enjaulamento de uma alquilguanidina em matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel foi feito pela dispersão da alquilguanidina no sol de preparação das matrizes. Os catalisadores preparados pelo encapsulamento de alquilguanidinas em zeólita Y hidrofóbica mostraram uma atividade muito baixa na reação de benzaldeído com acetona, bem como na transesterificação de óleo de soja, em comparação aos resultados obtidos nas reações catalisadas por alquilguanidinas livres. No entanto, não ocorre lixiviação das bases do suporte. Os catalisadores preparados por ancoramento em MCM-41 mostraram atividades similares às aquelas obtidas em fase homogênea quando a reação de benzaldeído com acetona utiliza metanol como solvente, além de uma boa atividade na transesterificação de óleo de soja com metanol. Estes catalisadores mostraram lixiviação das bases durante os testes catalíticos, porém a base lixiviada não é a única responsável pela catálise. A atividade da alquilguanidina enjaulada em matrizes de SiO₂ é muito baixa nas reações estudadas, comparável às obtidas com alquilguanidinas encapsuladas em zeólita Y hidrofóbica. Além disso, ocorre lixiviação das bases durante as reações de transesterificação, provavelmente devido à desfragmentação do suporte inorgânico amorfo nas condições reacionais. Apesar das alquilguanidinas imobilizadas nos diferentes suportes não se mostrarem tão eficientes como desejado, todas mostraram uma maior seletividade para o produto de adição na reação de benzaldeído com acetona, ao contrário do que foi observado nas reações catalisadas por alquilguanidinas livres.

Alkylguanidines immobilised on inorganic matrixes: novel basic catalysts for organic synthesis

Author: Ricardo da Silva Sercheli

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

CP 6154, 13083-970, Campinas, SP – Brazil

Summary

The preparation of novel base catalysts by the immobilisation of alkylguanidines in hydrophobic zeolite Y, hexagonal mesoporous silica MCM-41 and SiO₂ sol-gel matrixes was studied. The encapsulated alkylguanidines were prepared by the reaction of primary amines with dicyclohexylcarbodiimide previously diffused into the zeolite. The anchoring of alkylguanidines was carried out by organofunctionalisation of the MCM-41 surface with and 3-glycidoxypropyltrimetoxysilane and subsequent nucleophilic attack of the alkylguanidines at the oxirane ring on the organosilane. The entrapment of an alkylguanidine in SiO₂ sol-gel matrixes was effected by the addition of the alkylguanidine to the sol mixtures. The catalysts prepared by encapsulation of alkylguanidines in hydrophobic zeolite Y show low activities in reactions of benzaldehyde with acetone and transesterification of soybean oil with methanol, compared to those obtained in the homogeneously catalysed reactions. However, no leaching of the alkylguanidines was observed. The catalysts prepared by anchoring of alkylguanidines at the surface of MCM-41 show similar catalytic activities to those observed in the reaction of benzaldehyde with acetone when methanol is used as a solvent, besides reasonable activities for the transesterification of soybean oil with methanol. These catalysts show leaching of the bases from the supports during the reactions. However, the activities are not only due to the leached guanidine. The activity of the entrapped alkylguanidine in SiO₂ matrixes is also low and comparable to that of encapsulated alkylguanidines. Furthermore, the base leaches out from the support during the transesterification reaction, probably due to dissolution of the amorphous structure of the support. Despite the alkylguanidines immobilised on the different supports do not show the expected efficiency, all show a higher selectivity for the addition product in the reaction of benzaldehyde with acetone, as opposed to the homogeneously catalysed reaction, which forms the condensation product preferentially.

Introdução

Que coisa...

Zeólitas e peneiras moleculares

Sheldon *et al.*¹ já relataram que as zeólitas são consideradas por alguns cientistas como a pedra filosofal da química moderna. No entanto, Francis Barrett,² em seu magnífico tratado completo de alquimia e filosofia oculta, já descrevia as pedras filosofais como “a jóia da alquimia, ou grande elixir, que transforma os metais inferiores em ouro puro, segundo as excelentíssimas instruções da arte hermética, para tornar os homens saudáveis, sábios e felizes”. Evidentemente, a metáfora destes cientistas não se refere diretamente às zeólitas como Barrett se referia às pedras filosofais, tratando-as como a vassoura de Deus que passa sobre a Terra, transformando os homens e seus bens em valiosas jóias. Por outro lado, se referem às zeólitas como eficientes catalisadores para transformações químicas de importância significativa, devido à suas particularidades estruturais e habilidade para serem modificadas. Uma outra referência, mais cabível aos dias de hoje, é que estes materiais possam ser consideradas como verdadeiras enzimas inorgânicas.³

O início dos estudos das zeólitas pode ser atribuído à descoberta do material estilbita, em 1756, por A.F. Cronstedt,⁴ que lhe conferiu o termo grego *zeolithos*. Literalmente, *zeolithos* significa pedra que ebule, e faz referência à saída rápida de água do material quando este é exposto à altas temperaturas. Posteriormente, McBain⁵ introduziu em 1932 o termo genérico “peneiras moleculares” para definir materiais sólidos e porosos (principalmente carvão ativo e zeólitas) que agem como peneiras em escala molecular.

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, microporosos e hidratados, contendo metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos em sua estrutura. Peneiras moleculares, por outro lado, nem sempre são cristalinas e devem ser consideradas somente como sólidos que possuem canais e poros de dimensões definidos, capazes de discriminar moléculas com diferentes diâmetros cinéticos. As zeólitas apresentam estrutura cristalina altamente ordenada, formada por uma combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, P$ ou, mais raramente, Ga, B , etc.) unidos por átomos de oxigênio comuns.^{6,7} O sistema de poros pode ser mono, di ou tridimensional. Como exemplo, a estrutura monodimensional AFI tem um sistema de poros (diâmetro de 7,3 Å) que pode ser representado como uma massa de espaguete e a estrutura

tridimensional FAU consiste de um sistema de canais ortogonais (diâmetro 7,4 Å) que são interconectados por supercavidades (diâmetro 13 Å).⁸ As zeólitas com estrutura FAU, que também ocorrem como minerais,⁹ são discriminadas em duas categorias: zeólita X e zeólita Y, de acordo com o número de tetraedros que formam a cela unitária e a relação Si/Al. Na Figura 1 são mostradas a cavidade sodalita que formam as estruturas da zeólita A e zeólitas X e Y.

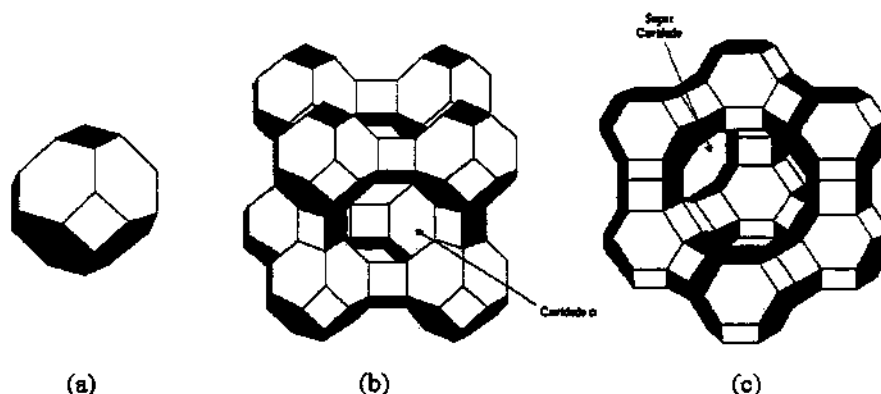


Figura 1. Estruturas das zeólitas com estrutura FAU. (a) cavidade sodalita; (b) zeólita A; (c) zeólita X e Y.

A zeólita A apresenta uma relação Si/Al = 1 e pertence ao sistema cúbico. A união das cavidades sodalita, através de suas faces quadradas, dá origem à cavidade α de diâmetro interno de 11,4 Å, que são acessadas através de poros com diâmetro de 4,2 Å. Devido ao seu reduzido diâmetro, o acesso a este sistema de canais é limitado a moléculas com diâmetros cinéticos inferiores a 4,5 Å, tais como alcanos lineares, água, CO₂, etc.¹⁰

As zeólitas X e Y, ainda que com nomes diferentes, representam a mesma estrutura cristalina. A diferença se refere à relação Si/Al, uma vez que as zeólitas X apresentam uma relação Si/Al entre 1 e 1,5, e as zeólitas Y razões superiores a 1,5. Estas zeólitas pertencem ao sistema cúbico e sua estrutura cristalina pode ser descrita da mesma forma que a zeólita A. A diferença está na cela unitária ser formada pela união das cavidades sodalita através de sua face hexagonal, dando origem à supercavidade α , que tem um diâmetro interno de 13 Å e é acessada por poros de 7,4 Å.^{11,12} Este sistema de canais pode ser acessado até mesmo por moléculas relativamente grandes, tais como 1,3,5-trimetilbenzeno (Figura 2).

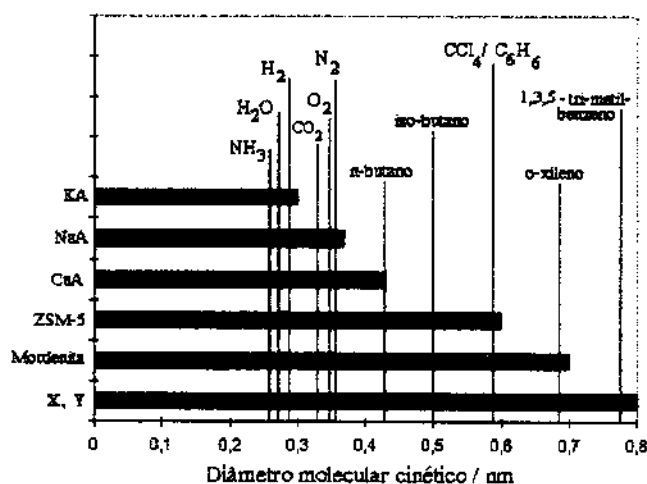


Figura 2. Relação entre a capacidade de absorção de diferentes moléculas em estruturas zeolíticas.¹³

As zeólitas X e Y podem ser consideradas estruturas de poros grandes, sendo apenas menores que aluminofosfatos, tais como cloverita, $\text{AlPO}_4\text{-8}$, VPI-5 e as peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Tamanho de poros e dimensões de peneiras moleculares.¹

Tamanho de poro	Tipo de estrutura	Nome	Diâmetro de poro (Å)	Dimensionalidade
Pequeno	LTA	zeólita A	4,1	3
Médio	MFI	ZSM-5, TS-1	5,3 x 5,6	3
	MEL	ZSM-11, TS-2	5,3 x 5,4	3
	não definida	MCM-22	5,6	2; 1
	TON	Theta-1	4,4 x 5,5	1
Grande	MOR	mordenita	6,5 x 7,0	não determinada
	BEA	zeólita β	7,6 x 6,4	1; 2
	EMT	faujasita hexagonal	7,1; 7,4 x 6,5	1; 2
	FAU	zeólita X ou Y	7,4	3
Extra grande	AET	$\text{AlPO}_4\text{-8}$	7,9 x 8,7	1
	CLO	cloverita	13,2 x 4,0	não determinada
	VFI	VPI-5	12,1	1
Mesoporosas	não definida	MCM-41	15-100	1

Entre as vantagens que tornam estes materiais particularmente interessantes como catalisadores ou suporte para catalisadores, pode-se citar o (i) tamanho de poros e estrutura altamente regulares, (ii) largura de poros de dimensões moleculares compatíveis aos das moléculas utilizadas na indústria, (iii) propriedades ácidas ou básicas que podem ser adquiridas por diferentes metodologias, (iv) possibilidade de troca iônica ou sofrer substituição isomórfica por diferentes íons, (v) alta estabilidade térmica, que permite a reativação de catalisadores desativados e (vi) a possibilidade de serem hospedeiros para diferentes espécies catalíticas.^{14,15} Estas características conferem às peneiras moleculares muitas similaridades com a parte protéica das enzimas naturais, sugerindo diferentes tipos de seletividades, como mostrado na Figura 3.

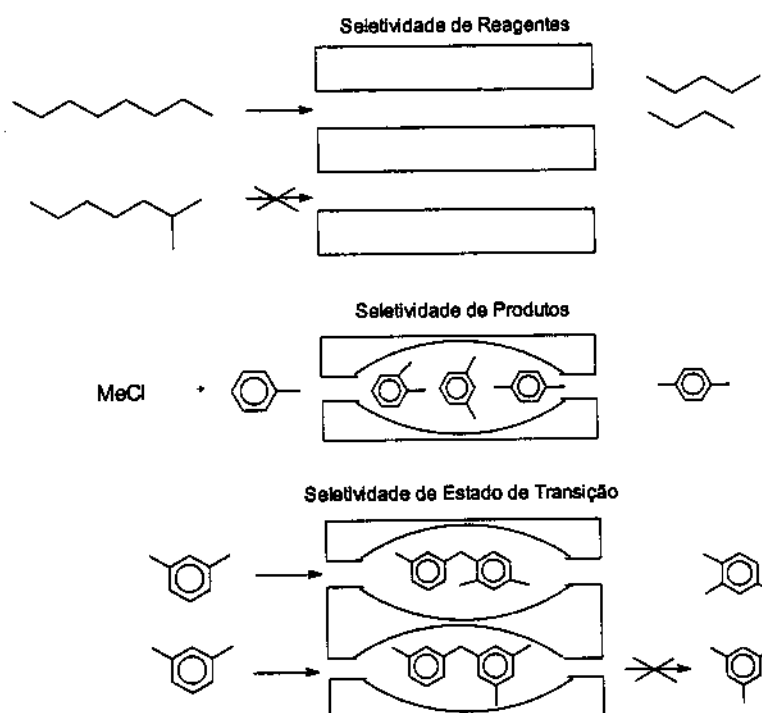


Figura 3. Três exemplos clássicos de seletividade observados para peneiras moleculares.¹⁶

As seletividades de forma são comuns às zeólitas, que tem dimensões de poros moleculares, ao contrário das peneiras moleculares mesoporosas que, por terem poros maiores,

desfavorecendo este tipo de seleção em processos catalíticos.¹⁷ A seletividade de reagente é observada quando pelo menos um dos reagentes é grande demais para entrar no sistema poroso do material. A seletividade de produtos é observada quando pelo menos um dos produtos formados dentro do sistema poroso é grande demais para sair para a solução e a seletividade de estado de transição é observada quando um ou mais produtos não podem ser formados por requererem um estado de transição maior que o espaço disponível nas cavidades.

A descoberta de uma nova classe de peneiras moleculares (M41S) por pesquisadores da Mobil Research and Development,^{18,19} a primeira das peneiras moleculares com mesoporos ordenados, no início da década de 90, recebeu a atenção dos pesquisadores no mundo.²⁰ Os materiais M41S expandiram a variedade de tamanho de poros das peneiras moleculares substancialmente, uma vez que os aluminofosfatos VPI-5, cloverita e JDF-20 são as únicas zeólitas de poros extra grande, com diâmetro de poros não superiores a 15 Å,²¹ além da UTD-1, uma nova zeólita com poros de 75 Å, recentemente sintetizada.²²

A preparação dos materiais M41S envolve o uso de surfactantes como direcionadores de estrutura, *i.e.* sais de amônio quaternários do tipo $\dot{C}_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+X^-$ (n é um número par de 6 a 22; $X^- = OH^-, Cl^-, Br^-$ ou HSO_4^-), que apresentam diagramas de fase como o mostrado na Figura 4.

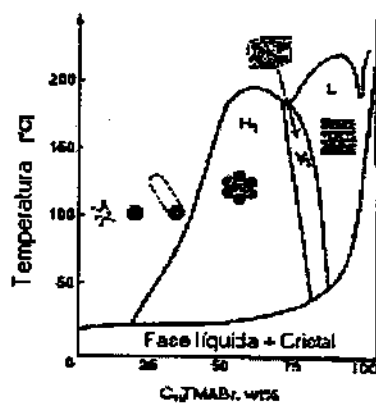


Figura 4. Diagrama de fases esquemático de brometo de cetiltrimetilamônio ($C_{16}TMABr$) em água.²¹

Surfactantes tendem a se autoorganizar dependendo da temperatura e concentração. Em concentrações muito baixas, os surfactantes estão presentes como moléculas dissolvidas e adsorvidas nas interfaces. Em concentrações levemente maiores, chamadas de concentração micelar crítica, as moléculas de surfactantes formam pequenos agregados esféricos, chamados de

micelas. Em concentrações maiores, as micelas se reorganizam para formar micelas cilíndricas alongadas. A superfície externa destas micela é constituída pelos grupos hidrofílicos, enquanto as cadeias hidrofóbicas estão direcionadas para o centro. Em concentrações ainda maiores, fases de cristal líquido são formadas, pela agregação das micelas em matrizes hexagonais. Assim que a concentração aumenta, fases cúbicas e lamelares também são formadas.^{23,24}

Pesquisadores acreditaram que um mecanismo do tipo cristal líquido, onde os direcionadores de estrutura estão organizados em um arranjo hexagonal, seria responsável pela ordem dos canais da MCM-41 (Figura 5).

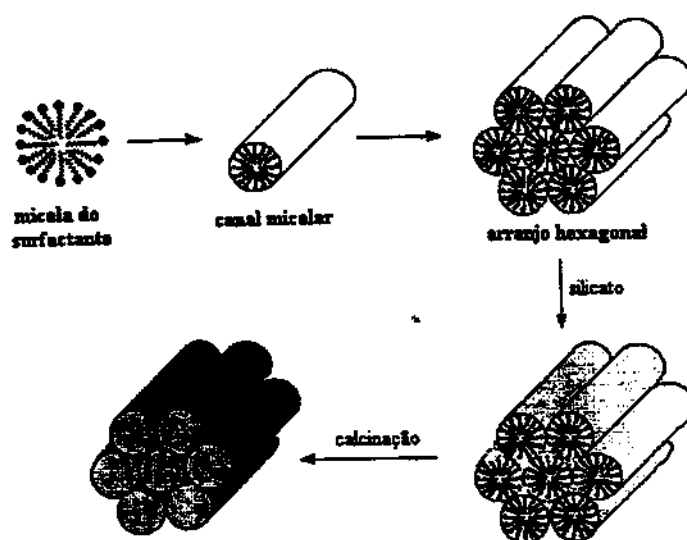


Figura 5. Formação da MCM-41 a partir de micelas do surfactante.

Entretanto, uma modificação neste mecanismo foi recentemente proposta, sugerindo que as micelas cilíndricas somente seriam formadas na presença do silicato ou de seus respectivos íons.²⁵ De fato, as micelas cilíndricas podem ser obtidas em concentrações de surfactante muito inferiores àquela necessária para a formação dos canais em fase aquosa,²⁶ e as fases hexagonais, cúbicas e lamelares podem ser obtidas apenas com a variação na concentração de sílica.^{27,28}

O diâmetro dos canais da MCM-41 pode variar de 15 a 100 Å, dependendo da metodologia utilizada na síntese, tais como a variação do tamanho da cadeia do agente direcionador de estrutura,¹⁴ adição de moléculas orgânicas auxiliares (que se acumulam na região hidrofóbica dos agregados dos agentes direcionadores de estrutura para aumentar o tamanho das micelas)¹⁴ ou reestruturação hidrotérmica do gel aumentando-se a temperatura e tempo de

cristalização.^{29,30,31,32} A uniformidade do tamanho dos poros e a ordenação da estrutura também podem ser controlados com as condições da síntese.^{33,34} O tamanho dos cristais da MCM-41 pode variar entre 0,4 a 0,6 μm ,³⁵ mas recentes trabalhos já descreveram cristais que variam entre 4 a 8 μm .³⁶

As matrizes de SiO_2 preparadas pelo processo sol-gel

O processo sol-gel caracteriza-se pela preparação de determinadas estruturas, baseadas em aerogéis ou xerogéis obtidos por hidrólise e condensação-polimerização de alcóxidos metálicos ou semi-metálicos, principalmente alcóxidos de silício.³⁷ O processo baseia-se na formação de uma suspensão coloidal, chamada de sol. Quando o sol apresenta líquido em seus interstícios, ocorre a formação de uma nova fase, denominada de gel.³⁸ Na preparação de matrizes de SiO_2 pelo processo sol-gel, utiliza-se um alcoxissilano como precursor, que sofrerá hidrólise e condensação para a formação do gel. Após a remoção do solvente presente nos poros do material, a matriz de SiO_2 é obtida.^{39,40}

O processo sol-gel é uma técnica especialmente adequada para se preparar matrizes inorgânicas dopadas com moléculas orgânicas, onde soluções do alcóxido metálico contendo os dopantes são utilizados como material de partida.^{41,42} A maioria dos métodos descritos na literatura envolve a hidrólise dos alcóxidos metálicos, mas também existem trabalho que se referem à sínteses feitas na ausência de solvente, por métodos não-hidrolíticos.^{43,44} Dessa forma, obtém-se um novo material que une a rigidez e estabilidade da matriz inorgânica com as espécies orgânicas, que durante a precipitação podem ocupar os interstícios da matriz.^{45,46,47,48} As matrizes de silício também podem ser utilizadas para ocluir diversas espécies orgânicas ou complexos metálicos,^{49,50} através do crescimento da matriz ao seu redor. Recentemente, muita atenção tem sido dada para a preparação de matrizes de sol-gel bioativas, pelo enjaulamento de aminoácidos enantiomericamente puros,⁵¹ agentes complexantes,⁵² corantes,^{53,54} proteínas,⁵⁵ anticorpos⁵⁶ e, mais particularmente, enzimas. Estas matrizes são utilizadas como *drug carriers* e têm algumas vantagens em relação às matrizes orgânicas, tais como não serem sujeitas a ataques microbiológicos, mudanças de porosidade de acordo com o pH e, sobretudo, pela possibilidade de preparação do material à temperatura ambiente, preservando a atividade da enzima.^{57,58}

A basicidade em Peneiras Moleculares

Em sistemas homogêneos, um vasto número de reações catalisadas por ácidos e bases são conhecidas. Em sistemas heterogêneos, por outro lado, um pequeno número de catalisadores básicos são conhecidos em comparação aos processos catalisados por ácidos. A catálise ácida heterogênea atrai muita atenção devido à sua grande aplicação em processos de refinamento de petróleo e por serem reconhecidos como os principais catalisadores para processos de craqueamento, que é o maior dentre os processos industriais. Os catalisadores básicos heterogêneos, por outro lado, são facilmente desativados e sua reativação não é simples. Apesar disso, vários sistemas já foram estudados (Tabela 2).

Tabela 2. Tipos de catalisadores básicos heterogêneos.⁵⁹

1	<i>óxidos metálicos</i> óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos óxidos de terras raras
2	<i>zeólitas</i> por troca iônica com metais alcalinos deposição de clusters de metais alcalinos organofuncionalização com bases orgânicas encapsulamento de bases orgânicas
3	<i>íons de metais alcalinos suportados</i> íons de metais alcalinos em sílica íons de metais alcalinos em alumina metais alcalinos em óxidos de metais alcalinos terrosos
4	<i>argilas</i> hidrotalcita crisolita sepiolita
5	<i>não óxidos</i> KF suportado em alumina

Para a preparação de zeólitas básicas, duas metodologias têm sido usadas.⁶⁰ A primeira é a troca iônica dos cátions de compensação de carga do material com metais alcalinos, e a segunda é a impregnação da zeólita com partículas de caráter básico. Estas metodologias dão origem a sítios básicos relativamente fracos e fortes, respectivamente. O efeito de íons de metais alcalinos na força básica tem a seguinte ordem: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, mostrando que quanto menor a razão carga/raio iônico, maior a basicidade adquirida. Os sítios básicos são sempre os oxigênios estruturais da zeólita que, quando interagem com os metais alcalinos, adquirem maior basicidade de Brønsted, catalisando com relativa eficiência reações como condensações de Knoevenagel,⁶¹ isomerização de alcenos,⁶² alquilação de fenóis,⁶³ alquilação de tolueno⁶⁴ e adições de Michael.⁶⁵ As peneiras moleculares podem ainda adquirir basicidade por impregnação com fluoreto de potássio,⁶⁶ imidas de lantanídeos,⁶⁷ e outros óxidos metálicos.⁶⁸ Recentemente, foi mostrado que hidrotalcitas de Mg-Al fornecem bons resultados em condensações aldólicas e de Knoevenagel,⁶⁹ cianoetilação de álcoois⁷⁰ e para a epoxidação de olefinas com H_2O_2 na presença de nitrilas.⁷¹

Muitos estudos já foram feitos sobre o encapsulamento de complexos metálicos em zeólitas,⁷² mas a maioria se refere à preparação de catalisadores a serem utilizados na oxidação de hidrocarbonetos.^{73,74} A descrição do encapsulamento de 1,2,3-tricicloexilguanidina (TCG) em zeólita Y foi a primeiro e o último relato, no melhor de nosso conhecimento, da imobilização de uma base orgânica em peneiras moleculares.⁷⁵

Por outro lado, a preparação de catalisadores básicos heterogêneos, normalmente derivados de MCM-41,⁷⁶ pela organofuncionalização de suportes mesoporosos com bases orgânicas,⁷⁷ tem sido muito estudada nos últimos anos. O método mais popular utilizado atualmente (*grafting*), provavelmente devido à sua simplicidade, é a organofuncionalização da superfície do suporte com organossilanos.

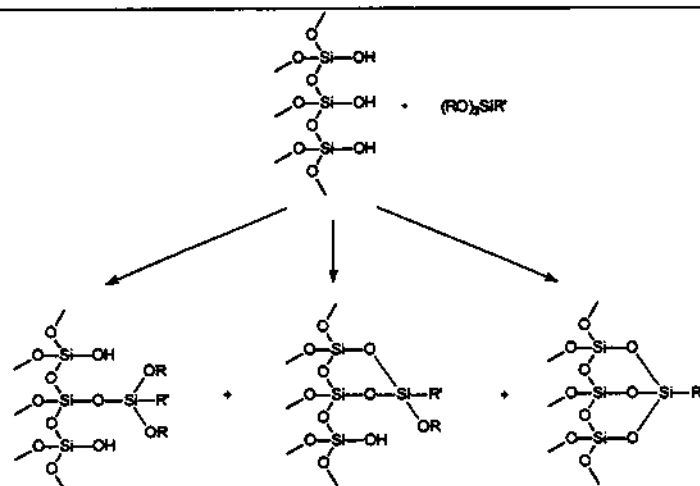


Figura 6. Organofuncionalização em superfície de sílica com organossilanos.

Este método é versátil, devido à variedade de precursores disponíveis, leva a quantidades do organossilano variando entre 0,3-1,0 mmol por grama de sílica. Estes valores aumentam significativamente para 1,0-1,7 mmol/g quando MCM-41 é utilizada.⁷⁸ O ancoramento de complexos metálicos em materiais mesoporos através deste método de síntese também já foi descrito na literatura.^{79,80,81,82} Um segundo método, bem menos utilizado, é a cloração da superfície do suporte para, a seguir, ser reagida com um reagente de Grignard ou um organolítio. Existem ainda alguns outros métodos descritos para a organofuncionalização de sílicas, porém, não tão comuns à preparação de catalisadores.^{83,84,85} No entanto, para qualquer método empregado, a posterior modificação dos grupos funcionais é quase sempre necessária. Na Figura 7 são mostradas algumas destas possíveis modificações.

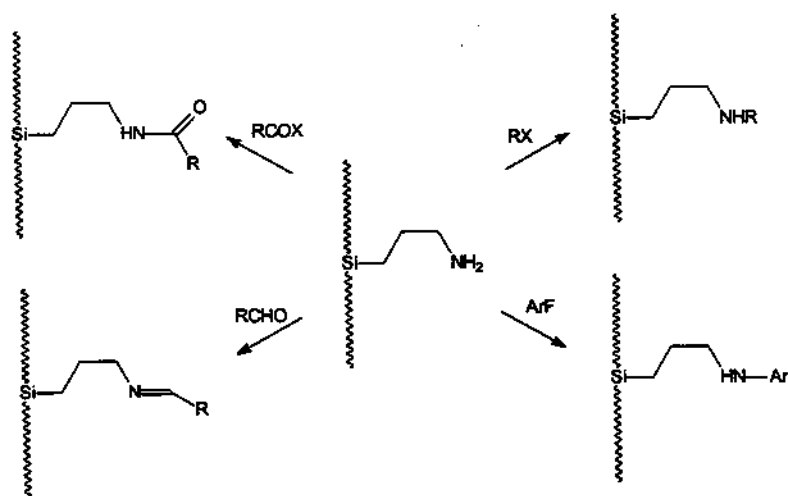


Figura 7. Modificações de sílica organofuncionalizada com aminopropil.

A grande maioria dos trabalhos descreve somente a imobilização de aminas para a preparação de catalisadores básicos heterogêneos que, normalmente, são utilizados em condensações de Knoevenagel ou reações de benzaldeído com cianoacetato de etila ou malononitrila.^{86,87,88,89} Dentre estas aminas, *n*-propilamina é a mais utilizada, mas catalisadores com fenolatos como centro básico também já foram descritos.⁹⁰

Como os catalisadores preparados por imobilização de aminas limitam o seu uso devido à reduzida força básica dos centros ativos, a imobilização de alquilguanidinas se tornou uma alternativa interessante. Jacobs *et al.*⁹¹ mostraram que 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) imobilizada em MCM-41 tem boa atividade catalítica em adições de Michael e Brunel *et al.*⁹² mostraram a atividade do mesmo catalisador na transesterificação de propionato de etila com *n*-propanol. Mais recentemente, mostramos a atividade catalítica de TCG ancorada em MCM-41 na reação de benzaldeído com acetona em comparação às alquilguanidinas encapsuladas em zeólita Y,⁹³ e na transesterificação de óleo de soja com metanol.⁹⁴

As alquilguanidinas

O termo “guanidina” é utilizado para designar uma série de compostos, os quais podem ser considerados derivados substituídos da guanidina (Figura 8). A essas substâncias se dá o nome de aril- ou alquilguanidinas, as quais podem ser cíclicas ou acíclicas, como a 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) ou a 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), respectivamente.⁹⁵

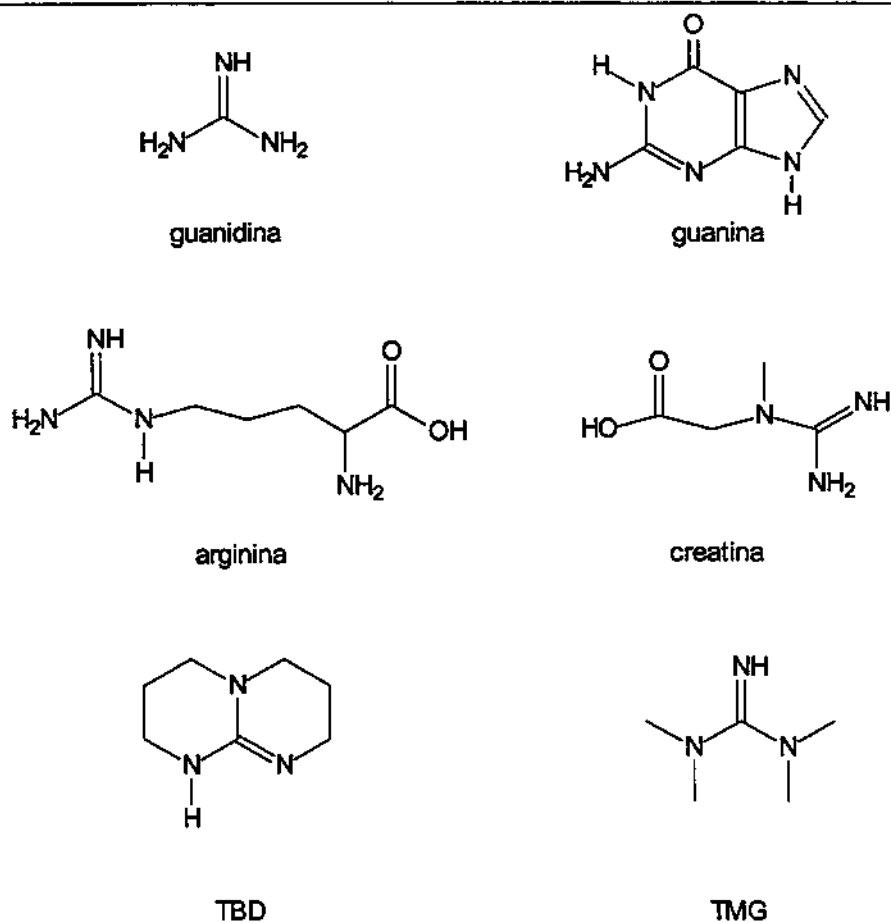


Figura 8. Estruturas da guanidina, derivados de ocorrência natural e sintéticos.

Embora a guanidina e seus sais ocorram na natureza apenas em quantidades muito pequenas, muitos de seus derivados, como a própria guanina, arginina e creatina constituem importantes componentes de organismos vivos.⁹⁶ Esse fato tem levado, já há muito tempo, vários pesquisadores a estudarem rotas sintéticas para a preparação de derivados da guanidina e suas aplicações farmacológicas.⁹⁷

Dentre os métodos mais comuns para a preparação desta classe de compostos, destacam-se as reações de aminas primárias ou secundárias com carbodiimidas^{98,99,100} que, por sua vez, podem ser preparadas a partir da desidratação de derivados de uréia ou eliminação de H_2S de derivados de tiouréia.^{101,102,103,104} Também são comuns reações de alquilação, acilação ou arilação de guanidinas, utilizando agentes alquilantes tais como, $(CH_3)_2SO_4$, RNH_2 , $PhNH_2$ ou $RCOCl$,⁹¹ e reações de aminas primárias com sais de Vilsmeier.^{105,106}

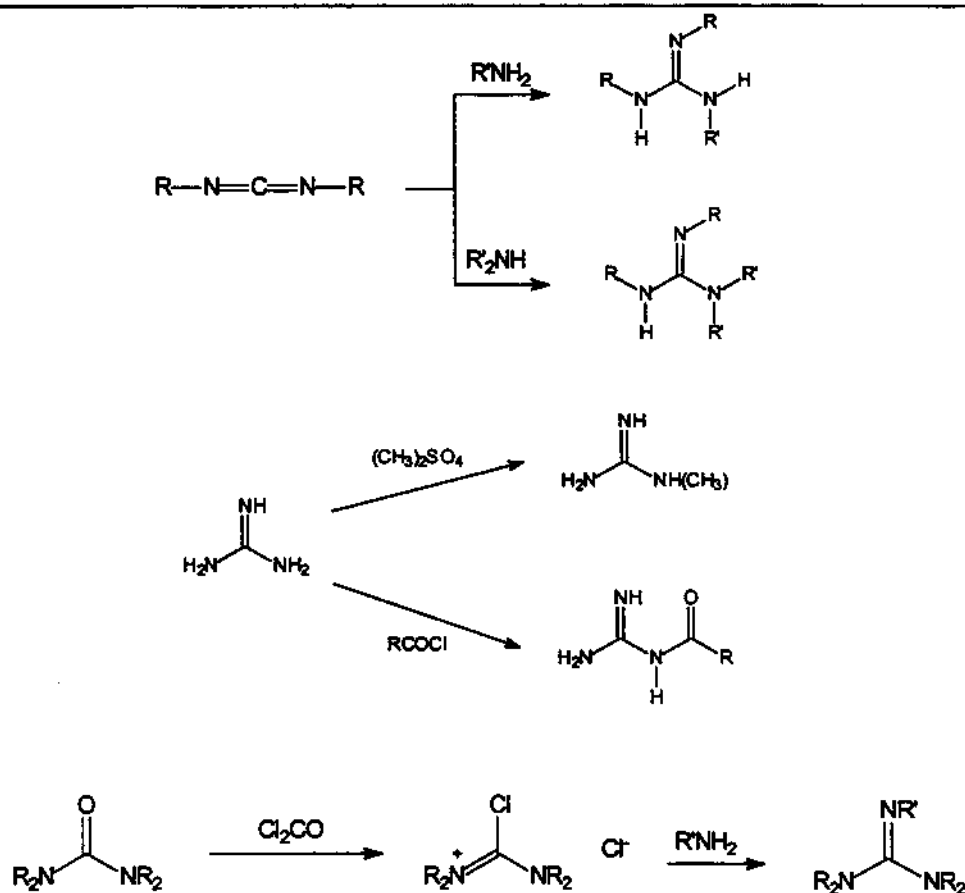


Figura 9. Métodos clássicos para a preparação de derivados de guanidinas.

Mais recentemente, sínteses envolvendo métodos clássicos, tais como reações de aminas primárias e secundárias com benzotriazol-1-carboxamidínio tosilato,¹⁰⁷ alquilação,¹⁰⁸ alquilação seguida de ciclização¹⁰⁹ e ciclização de um derivado de tiouréia,¹¹⁰ também foram descritos. Paralelamente, também foram descritos métodos de síntese promovidos por HgCl_2 ,¹¹¹ oxidação de tiouréias por metaperiodato de sódio¹¹² e tiouréias na presença de *lac sulfur* em alumina¹¹³ ou sulfato de cobre/sílica.¹¹⁴

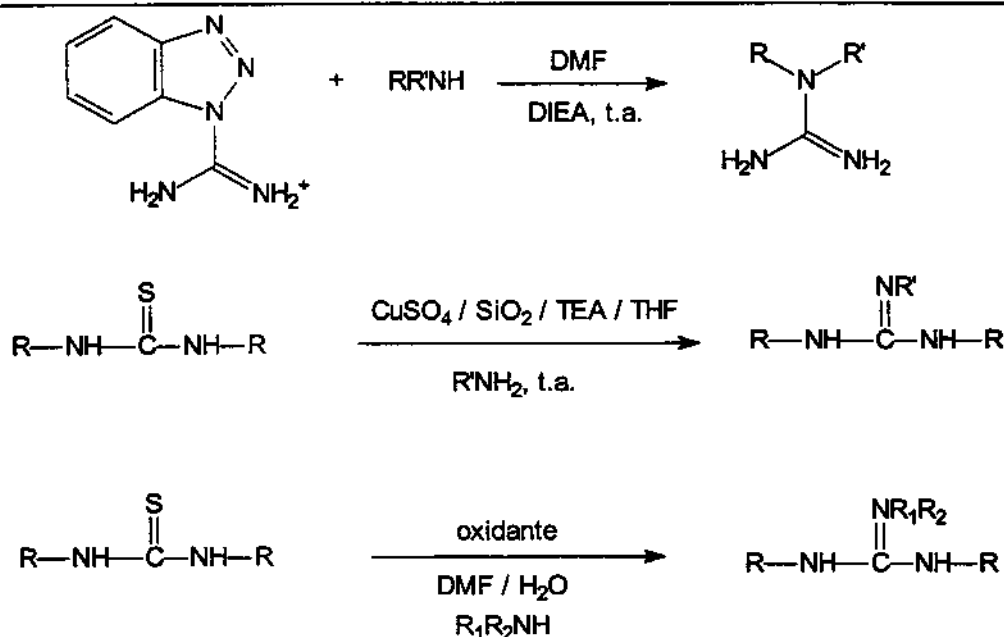


Figura 10. Novos métodos para a preparação de derivados da guanidina.

Objetivos

Tivemos como objetivo a preparação de novos catalisadores de elevada basicidade, pela imobilização de alquilguanidinas em matrizes inorgânicas micro e mesoporosas. As metodologias empregadas para a obtenção dos catalisadores envolveram (i) o encapsulamento de alquilguanidinas em zeólita Y hidrofóbica, (ii) ancoramento de alquilguanidinas na superfície de MCM-41 previamente organofuncionalizada e (iii) a oclusão de uma alquilguanidina em matrizes de SiO_2 preparadas pelo processo sol-gel. A atividade destes catalisadores é comparada com a de seus análogos homogêneos na reação de aldol de benzaldeído com acetona e na transesterificação de óleo de soja.

Experimental

Reagentes e solventes

Zeólita HY desaluminada (Wessalith®, Si/Al > 100, Degussa), zeólita HY (Si/Al = 2,6, Degussa), cloreto de cério (Pharmacia Fine Chemicals), sílica amorfa (Aerosil 200, Degussa), metassilicato de sódio (Aldrich), brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, Aldrich), solução aquosa de hidróxido de tetrametilamônio a 25% (TMAOH, Aldrich), tetraetilortossilicato (TEOS, Aldrich), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GTS, Aldrich), cicloexilamina (Aldrich), *sec*-butilamina (Aldrich), 1,3-dicicloexilcarbodiimida (DCC, Aldrich) e 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD, Aldrich), empregados na preparação dos catalisadores heterogêneos, foram utilizados sem tratamento prévio. Tolueno (Merck) foi refluxado na presença de sódio metálico e posteriormente destilado, e *terc*-butanol (Merck) foi usado sem tratamento prévio.

A preparação dos catalisadores

As alquilguanidinas

As alquilguanidinas foram preparadas a partir de uma solução contendo 1,3-dicicloexilcarbodiimida (1,0 g, 5 mmol, DCC) e uma amina (10 mmol) em *terc*-butanol (10 mL). A solução foi aquecida a 100°C por 19 h, sob agitação magnética e atmosfera inerte, o solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto destilado em Kugelrohr. Os espectros de caracterização e identificação das alquilguanidinas preparadas estão no Apêndice A1-A8.

- 1,2,3-tricicloexilguanidina (TCG): pf: 94-95°C; rendimento: 1,4 g (68%); IV (KBr, cm⁻¹): 3250 (ν N-H) e 1615 (ν C=N); RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 1,0-1,9 (32H, m) e 3,1-3,3 (3H, m); RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 25,2, 25,9, 34,2 e 52,5; *m/z* 98, 60, 55, 56, 141 305.
- 1,3-dicicloexil-2-*sec*-butilguanidina (DSG): pe: 150°C/3 mbar; rendimento: 1,2 g (85%); IV (filme, cm⁻¹): 3344 (ν N-H) e 1643 (ν C=N); RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 0,9 (3H, t), 1,0-1,9 (27H, m) e 3,1-3,3 (3H, m); RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 10,5, 20,8, 24,8, 25,2, 30,4, 51,0, 52,5 e 153,4; *m/z* 98, 55, 60, 72, 141 e 279.

A sílica mesoporosa MCM-41

A sílica mesoporosa MCM-41 foi preparada a partir de dois procedimentos distintos. No primeiro procedimento, descrito por Beck *et al.*,¹⁹ um gel de síntese formado por SiO₂ (2,0 g), hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH)/água 25% m/m (6,4 g) e água (23,3 g) e uma solução composta de metassilicato de sódio (9,7 g), SiO₂ (7,0 g) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, 22,8 g) em água (185,9 g) foi agitado por 2 h a 25°C e, em seguida, mantido a 100°C durante 3 dias. O sólido resultante foi filtrado, lavado com água, seco a 90°C sob pressão reduzida e os agentes direcionadores de estrutura foram removidos por calcinação do material a 540°C por 10 h, sob fluxo de ar seco (100 mL/min). No segundo procedimento, descrito por Carvalho *et al.*,¹¹⁵ o gel de síntese foi feito pela suspensão das fontes de sílica em uma solução aquosa de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH, 25%) e a posterior combinação desta solução com brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) dissolvido em água. O gel obtido tem uma composição molar de 1 SiO₂ : 0,11 Na₂SiO₃: 0,08 TMAOH: 0,21 CTMABr: 125 H₂O. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação magnética por 16 h. O sólido resultante foi filtrado, lavado com água e seco até peso constante em um forno a 120°C. Os agentes direcionadores de estrutura foram removidos por calcinação do material a 540°C, por 1 h sob fluxo de nitrogênio (100 mL/min) e por 6 h sob fluxo de ar seco (100 mL/min).

- MCM-41: DRX: 2 θ = 2,4, 4,2, 4,8 e 6,1°; RMN CP MAS de ²⁹Si (59 MHz) δ -90, -100 e -109.

A organofuncionalização de MCM-41

A MCM-41 organofuncionalizada com o agente silanizante, {GTS}-MCM-41, foi preparada pela adição de uma amostra de MCM-41 (500 mg), previamente seca a 150°C por 15 h, à uma solução de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (0,16 mL, 0,75 mmol, GTS) em tolueno (4,2 mL) previamente seco por destilação na presença de sódio metálico. A mistura foi refluxada por 24 h sob agitação magnética em atmosfera seca, de acordo com Subba Rao *et al.*.⁷⁹ O material foi filtrado e lavado com tolueno e metanol.

- {GTS}-MCM-41: análise elementar: C 14,6%, H 2,7% que corresponde a 1,9 mmol de GTS por grama de MCM-41; RMN CP MAS de ^{13}C (75 MHz) δ 9, 23, 45, 51, 71 e 73; RMN CP MAS de ^{29}Si (59 MHz) δ -55, -65, -100 e -109.

O ancoramento de TCG na MCM-41 organofuncionalizada

O catalisador preparado pelo ancoramento de TCG em {GTS}-MCM-41, que será denominado por {TCG}-MCM-41, foi sintetizado em um frasco Schlenk equipado com um condensador pela adição de {GTS}-MCM-41 (300 mg), previamente seco sob vácuo a 80°C por 12 h, e TCG (200 mg, 0,65 mmol) em tolueno (2 mL) previamente seco por destilação na presença de sódio metálico. A mistura foi mantida a 70°C por 36 h, sob atmosfera inerte. O material foi filtrado, submetido à extração em Soxhlet com diclorometano por 12 h e seco a 100°C por 12 h, sob pressão reduzida.

- {TCG}-MCM-41: análise elementar: C 16,8%, H 2,57%, N 2,35% que corresponde a 0,56 mmol de TCG por grama de MCM-41; IV (KBr, cm^{-1}) 1618 (ν C=N); RMN CP MAS de ^{13}C (75 MHz) δ 9, 23, 33, 44, 51 e 73; RMN CP MAS de ^{29}Si (59 MHz) δ -57, -65, -100 e -109.

O ancoramento de TBD na MCM-41 organofuncionalizada

O catalisador preparado pelo ancoramento de TBD em {GTS}-MCM-41, que será denominado por {TBD}-MCM-41, foi sintetizado em um frasco Schlenk pela adição de {GTS}-MCM-41 (500 mg), previamente seco sob vácuo a 80°C por 12 h, e 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-7-eno (180 mg, 1,2 mmol, TBD) em tolueno (8,9 mL), previamente seco por destilação na presença de sódio metálico. A mistura foi mantida a 25°C por 10 h, sob atmosfera inerte. O material foi filtrado, submetido à extração por Soxhlet com diclorometano por 12 h e seco a 100°C por 12 h, sob pressão reduzida.

- {TBD}-MCM-41: análise elementar: C 16,2%, H 3,0%, N 2,2% que correspondem a 0,52 mmol de TBD/grama de MCM-41; IV (KBr, cm^{-1}) 1638 (ν C=N); RMN CP MAS de ^{13}C (75 MHz) δ 9, 21, 37, 47, 64, 71 e 152; RMN CP MAS de ^{29}Si (59 MHz) δ -58, -66, -101 e -110.

O encapsulamento das alquilguanidinas em Wessalith®

Os catalisadores preparados pelo encapsulamento de TCG e DSG em Wessalith® serão denominados por {TCG}-Y e {DSG}-Y, respectivamente. A síntese foi feita em um balão de 10 mL onde foram adicionados *tert*-butanol (2,2 mL), DCC (144 mg, 0,7 mmol) e Wessalith® (1,0 g), seca a 100°C por 24 h. A mistura foi mantida a 25°C por 24 h, adicionando-se, a seguir, cicloexilamina (140 mg, 1,4 mmol) ou *sec*-butilamina (100 mg, 1,4 mmol). O balão foi equipado com um condensador de refluxo e a suspensão foi refluxada por 24 h. Após a reação, *tert*-butanol (5 mL) foi adicionado e a mistura reacional filtrada. O sólido foi lavado com clorofórmio (20 mL), seco a 50°C sob pressão reduzida e neutralizado com uma suspensão de Li₂CO₃ (40 mg) em metanol (10 mL) por 0,5 h, sob agitação magnética.

- {TCG}-Y: análise elementar: C 13,2%, H 2,0%, N 2,4% que corresponde a 0,58 mmol de TCG por grama de Wessalith®; IV (KBr, cm⁻¹): 1627 (ν C=N) e 3330 (ν N-H); RMN CP MAS de ¹³C (75 MHz) δ 24, 26, 31 e 51; RMN CP MAS de ²⁹Si (59 MHz) δ -107 e -100; DRX: 2θ = 6,1, 7,6, 10,1, 11,9, 15,4, 15,7, 17,2 e 18,8°; *m/z* 56, 67, 82 e 97.
- {DSG}-Y: análise elementar: C 11,2%, H 1,8%, N 2,3% que corresponde a 0,55 mmol de DCSG por grama de Wessalith®; IV (KBr, cm⁻¹): 1626 (ν C=N); RMN CP MAS de ¹³C (75 MHz) δ 9, 25, 29, 34, 50, 57 e 157; RMN CP MAS de ²⁹Si (59 MHz) δ -107 e -100; DRX: 2θ = 6,1, 7,3, 10,1, 11,9, 15,7, 16,9 e 18,8°; *m/z* 56, 67, 82 e 97.

A adsorção de TCG e DSG em Wessalith®

A um balão de 100 mL foram adicionados *tert*-butanol (10 mL), TCG (231 mg, 0,7 mmol) ou DSG (195 mg, 0,7 mmol) e Wessalith® (1,0 g). A mistura foi mantida a 100°C por 24 h, sob agitação magnética e, a seguir, o sólido foi filtrado e lavado com clorofórmio (20 mL) e seco a 50°C sob pressão reduzida.

- TCG adsorvida: IV (KBr, cm⁻¹): 3250 (ν N-H); 1626 (ν C=N).
- DSG adsorvida: IV (KBr, cm⁻¹): 3344 (ν N-H); 1643 (ν C=N).

A oclusão de TCG em matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel

O catalisador preparado pela oclusão de TCG em matrizes de SiO₂, preparadas pelo processo sol-gel, será denominado por {TCG}-gel. A síntese foi feita em um béquer de 50 mL onde foram adicionados TCG (15-200 mg, 0,05-0,66 mmol), etanol (5 mL, 86 mmol), água (2,5 mL, 138 mmol) e tetraetilortossilicato (2,5 mL, 17 mmol, TEOS). A mistura foi submetida à agitação magnética a 25°C durante 0,5 h e mantida sob repouso por períodos de até 12 h. Outras preparações foram feitas na ausência de TCG. Após a formação do gel, os materiais foram filtrados e lavados com etanol (50 mL), diclorometano (50 mL) e secos a 40°C, sob pressão reduzida, até peso constante.

- {TCG}-gel: análise elementar: C 5,2%, H 2,1%, N 1,0% que correspondem a 0,23 mmol de TCG por grama de gel; IV (KBr, cm⁻¹) 1622 (ν C=N); RMN CP MAS de ¹³C (75 MHz) δ 25, 33, 52; RMN CP MAS de ²⁹Si (59 MHz) δ -101 e -109.

A troca iônica da zeólita HY com cério

A troca iônica da zeólita HY com cério foi feita em um reator de aço inox, onde foram adicionados HY (Si/Al=2,6, 1 g) e CsCl (350 mg), previamente misturados mecanicamente. A mistura foi mantida sob pressão reduzida, a 150°C durante 1 h, e então a 500°C por 6 h. Após o tratamento térmico a mistura foi filtrada e lavada com duas porções de água destilada (50 mL) a 50°C, e seca em estufa por 24h. A concentração de cério trocado foi determinada indiretamente pela titulação dos íons cloreto presentes na água de lavagem do material com AgNO₃, através do método de Mohr.¹¹⁶

- FRX: material com 22% em massa de íons cério; troca de 45% dos prótons. DRX: 2θ = 6,1, 7,4, 10,1, 11,9, 15,4, 15,7, 17,1 e 18,8°

A caracterização dos catalisadores heterogêneos

Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XD-3A, com radiação de Cu K α . Os espectros foram registrados entre $2\theta = 1,5^\circ$ e 50° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} , usando uma corrente no cátodo de 20 mA e uma voltagem de 30 kV. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas dos compostos puros.

Ressonância magnética nuclear de sólidos com rotação no ângulo mágico de ^{13}C e ^{29}Si

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker AC300 (7,05 T). Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C em rotação no ângulo mágico com polarização cruzada (RMN CP MAS de ^{13}C) foram obtidos utilizando as seguintes condições: frequência de 75,468 MHz, frequência de rotação de 4000 Hz, tempo de aquisição de 0,18 μs , tempo de contato de 1 ms e 22,727 kHz de largura espectral. Acumulação de 25600 varreduras com tempo de relaxação de 3 s entre cada varredura.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si em rotação no ângulo mágico com polarização cruzada (RMN CP MAS de ^{29}Si) foram obtidos utilizando as seguintes condições: frequência de 59,628 MHz, frequência de rotação de 4000 Hz, tempo de aquisição de 0,114 μs , tempo de contato de 3 ms e 17,857 kHz de largura espectral. Acumulação de 2634 varreduras com tempo de relaxação de 5 s entre cada varredura. Utilizou-se TMS como referência externa para os espectros de ^{13}C e ^{29}Si .

Análise elementar

A relação C/H/N foi obtida em um analisador elementar Perkin Elmer modelo 2401, com temperatura de combustão de 950°C .

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 1600, utilizando pastilhas de KBr. Os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-T300, usando uma tensão de aceleração de 25 kV e ampliações na faixa de 750 a 10000 vezes.

Espectrometria de massas por injeção direta de sólidos

Os termogramas foram obtidos utilizando um espectrômetro de massas de impacto de elétrons Shimadzu QP-5000 operando a 70 eV, acoplado a um sonda de sólidos Shimadzu DI-50 para injeção direta de sólidos. A análise foi feita sob pressão de 1.10^{-5} bar, mantendo-se a temperatura em 60°C por 2 min e, a seguir, aquecendo-se de 60°C a 250°C com uma velocidade de 15°C/min, onde foi mantida por 8 min.

Fluorescência de raios-X

As amostras utilizadas para a construção da curva de calibração foram preparadas utilizando-se o mesmo microambiente zeolítico da zeólita Y. Para isso, SiO_2 (3,0 g) e Al_2O_3 (0,98 g) foram misturados mecanicamente em água (30 mL) por 1 h. A mistura foi filtrada, seca sob pressão reduzida e, a seguir, CsCl foi adicionado de modo a se obter amostras com concentrações de 0, 10, 20, 35, 50 e 60% em massa de Cs. Os espectros de fluorescência de raios-X foram obtidos em um espectrofotômetro de energia dispersiva de raios-X specTRACE 5000, utilizando um filtro de 0,127 mm de ródio, sob ar atmosférico, voltagem e corrente do tubo de 45 kV e 0,06 mA, e tempo de acumulação de 100 s.

Resultados e Discussão

Algumas considerações sobre a preparação dos catalisadores e como viemos a estudá-la

O grupo de pesquisa do Prof. Ulf Schuchardt começou a trabalhar com alquilguanidinas no início da década de oitenta, empregando estas bases como catalisadores para processos de transesterificação de óleos vegetais em fase homogênea. Devido aos significativos resultados obtidos com estes estudos, que levaram à redação de diversos artigos^{117,118,119,120} e patentes^{121,122,123}, e pelo reconhecimento da comunidade científica que resultou no Prêmio Governador do Estado de 1982 para o Prof. Schuchardt e no Prêmio Jovem Cientista do ano de 1982 para o então aluno de doutorado, Prof. Osvaldo C. Lopes, foi dada continuidade aos estudos para a obtenção de catalisadores heterogêneos, obtidos pela imobilização das alquilguanidinas em polímeros orgânicos. As alquilguanidinas imobilizadas em poliestirenos modificados forneceram resultados semelhantes aos obtidos com as alquilguanidinas livres. No entanto, as bases lixiviavam dos polímeros a partir do primeiro ciclo catalítico. Solucionar o problema da lixiviação foi o que nos incentivou a desenvolver esta tese de doutorado.

A rotina de desenvolvimento do primeiro catalisador, obtido pelo encapsulamento de alquilguanidinas em Wessalith®, foi genuinamente empírica,⁷⁵ uma vez que não foram encontrados relatos na literatura sobre este tipo de química até aquele momento. A segunda geração de catalisadores, preparada pelo ancoramento de alquilguanidinas em sílica mesoporosa MCM-41, foi simultaneamente desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Prof. P.A. Jacobs⁹¹ em Leuven, Bélgica, e teve uma particular contribuição para a obtenção de nossos resultados. A terceira geração de catalisadores, *i.e.* a oclusão de alquilguanidinas em matrizes de sílica preparadas pelo processo sol-gel,⁹⁴ também não havia sido descrita na literatura. O uso de bases orgânicas como catalisadores para a formação dos géis já havia sido relatado, mas assim que as matrizes de sílica são formadas, as bases são eliminadas. Na preparação de nossos materiais, a alquilguanidina é empregada como catalisador para a formação da estrutura de SiO₂ e também como a espécie cataliticamente ativa nos testes catalíticos.

Daqui em diante serão discutidas as metodologias de síntese e técnicas de caracterização dos catalisadores preparados, bem como as dificuldades surgidas, durante os estudos destes novos sistemas catalíticos.

O encapsulamento de alquilguanidinas em Wessalith®

A Wessalith® apresenta a mesma estrutura que zeólitas do tipo faujasita, com a cela unitária formada por três unidades básicas: prisma hexagonal, sodalita e supercavidade (13 Å de diâmetro).¹²⁴ Wessalith® é fabricada pela Degussa após a desaluminação de uma zeólita Y com menor razão Si/Al, conduzida a 600°C sob fluxo de vapor d'água, e posterior preenchimento dos defeitos na estrutura com agentes silanizantes. Sobretudo, a Wessalith® apresenta uma área superficial BET de 700 m²/g e razão Si/Al > 100, que faz o material ter caráter hidrofóbico, demonstrado em estudos comparativos de absorção de tolueno e água.¹²⁵

O encapsulamento de 1,2,3-tricicloexilguanidina (TCG) e 1,3-dicicloexil-2-*sec*-butilguanidina (DSG) foi feito pela reação de 1,3-dicicloexilcarbodiimida (DCC) com cicloexilamina ou *sec*-butilamina, respectivamente, dentro das supercavidades de Wessalith®, como é mostrado na Figura 11.

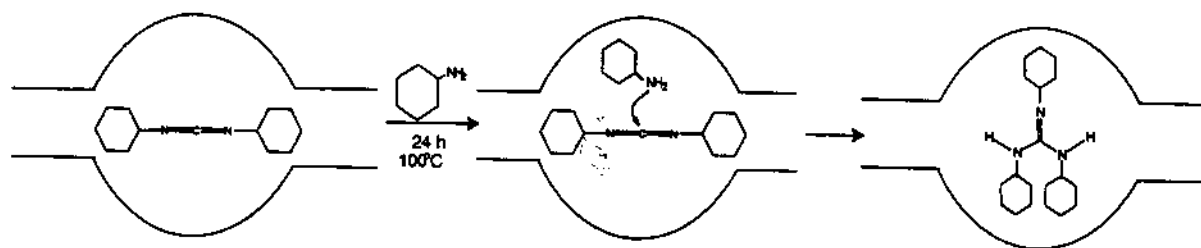


Figura 11. Encapsulamento de TCG dentro das supercavidades da Wessalith®.

Este procedimento para a imobilização de espécies cataliticamente ativas em zeólitas é denominado por *ship-in-a-bottle* – i.e. como um navio é construído no interior de uma garrafa pela introdução de seus pequenos pedaços e, quando finalmente construído, não pode mais sair por ser grande demais. A garrafa neste caso é a zeólita hidrofóbica com estrutura faujasita, e os navios são alquilguanidinas, construídas após o ataque nucleofílico do par de elétrons das aminas no carbono eletrofílico da DCC. O cálculo das dimensões no plano CN₃ das alquilguanidinas, utilizando o programa semi-empírico Spartan 4.0, mostra que TCG (8,7×8,7×11,0 Å) e DSG (10,2×8,7×7,8 Å) uma vez formadas, não podem mais sair das supercavidades da Wessalith®, já que o diâmetro de abertura de poro é de apenas 7,4 Å. A Wessalith® também tem mesoporos

onde as alquilguanidinas podem ser formadas, mas estas são eliminadas durante a lavagem do material após a síntese.

A análise termogravimétrica mostra que a perda de massa da amostra de Wessalith® é de no máximo 0,5%, na faixa de 20-950°C. No entanto, Wessalith® foi seca a 100°C por 24 h para eliminar qualquer resíduo de água presente no material de partida. A presença de água reduziria os rendimentos das alquilguanidinas, pois ocorreria hidrólise da DCC, levando à formação de dicitcloexiluréia (Figura 12).

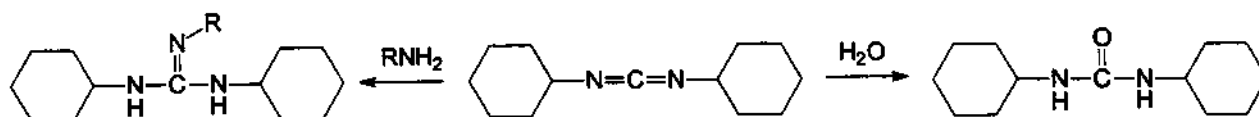


Figura 12. Formação de dicitcloexiluréia como resultado da hidrólise de DCC.

Optou-se por usar *terc*-butanol como solvente por reconhecidamente favorecer a formação de alquilguanidinas em fase homogênea,¹¹⁸ bem como por seu caráter hidrofílico, que evita o entupimento do sistema microporoso da Wessalith®, que tem caráter hidrofóbico.

A nossa experiência mostrou que o volume de solvente utilizado na difusão de DCC para dentro das supercavidades da Wessalith® deve ser próximo ao volume do sistema microporoso do material (impregnação a seco). Nestas condições, se possibilita que grande parte do DCC esteja dentro das supercavidades quando o processo de difusão atingir o equilíbrio, evitando a formação indesejada das alquilguanidinas fora da zeólita. Os numerosos experimentos (aproximadamente 40) que antecederam uma síntese reprodutível destes novos catalisadores ainda mostraram que a etapa de difusão pode ser feita com uma quantidade equimolar de DCC em relação ao número de supercavidades da Wessalith®, calculada a partir da fórmula de sua cela unitária.¹²⁶ A quantidade de alquilguanidina encapsulada não varia significativamente, mesmo quando são conduzidas sínteses com razões molares de 2:1 para DCC e supercavidades, respectivamente.

O mecanismo de formação das alquilguanidinas dentro das supercavidades é provavelmente o mesmo daquele em fase homogênea. No entanto, as aminas tem que difundir pelos canais da Wessalith®, para que ocorra o ataque nucleofílico no carbono deficiente de elétrons do DCC dentro da supercavidade.

Análise elementar de C/H/N de {TCG}-Y mostram que 0,42 mmol de TCG por grama de Wessalith® foram encapsulados. Este valor varia um pouco e pode alcançar 0,58 mmol de TCG por grama de Wessalith®, que correspondem de 60 a 84% de ocupação das supercavidades. As análises elementares de C/H/N de {DSG}-Y mostram que a capacidade do catalisador pode variar de 0,35 a 0,55 mmol de DSG por grama de Wessalith®, que correspondem de 50 a 78% de ocupação das supercavidades. As micrografias da Wessalith® e da {TCG}-Y e {DSG}-Y não mostram diferença na morfologia do material.

A caracterização dos catalisadores preparados por encapsulamento de alquilguanidinas

Espectroscopia na região do infravermelho

Amostras de zeólita Y desaluminada, neste caso a Wessalith®, apresentam um espectro na região do infravermelho típico, como mostrado na Figura 13.

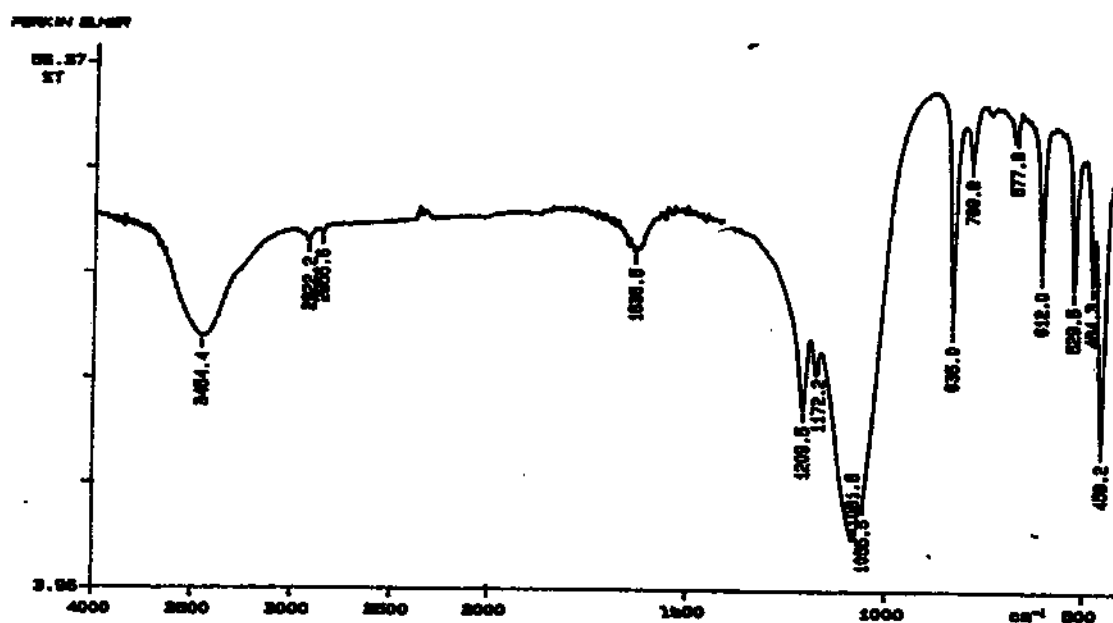


Figura 13. Espectro de infravermelho da Wessalith®.

A fraca intensidade da banda na região próxima a 3500 cm^{-1} , onde ocorre a absorção relativa ao estiramento da ligação O-H da água, mostra o caráter hidrofóbico do material, como consequência da alta razão Si/Al da Wessalith[®]. Observa-se, também, duas bandas com intensidade muito baixa a 2922 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos C-H de grupos CH_3 - e $-\text{CH}_2$ - do agente direcionador que não foi completamente eliminado após a preparação da zeólita. A banda em 1636 cm^{-1} corresponde à deformação da ligação O-H da água e na região entre 1209 cm^{-1} e 450 cm^{-1} se encontram as bandas relativas às vibrações fundamentais das ligações Si-O da rede. Na Figura 14 é mostrado um espectro de infravermelho típico da {TCG}-Y.

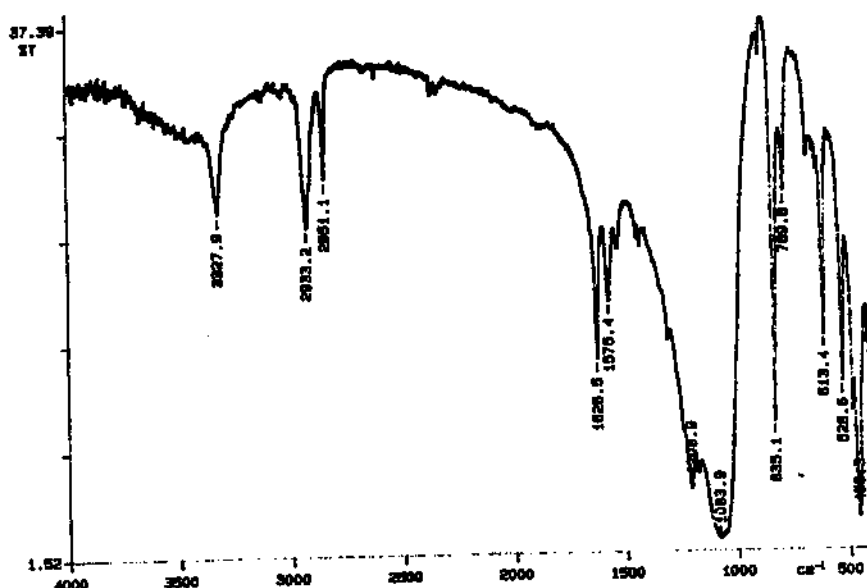


Figura 14. Espectro de infravermelho da {TCG}-Y.

Além das bandas características da Wessalith[®], observam-se o estiramento da ligação N-H, característico de nitrogênio secundário, em 3328 cm^{-1} , os estiramentos das ligações C-H dos grupos cicloexil em 2933 e 2851 cm^{-1} e o estiramento relativo à ligação C=N em 1626 cm^{-1} . O espectro de infravermelho da {DSG}-Y é mostrado na Figura 15.

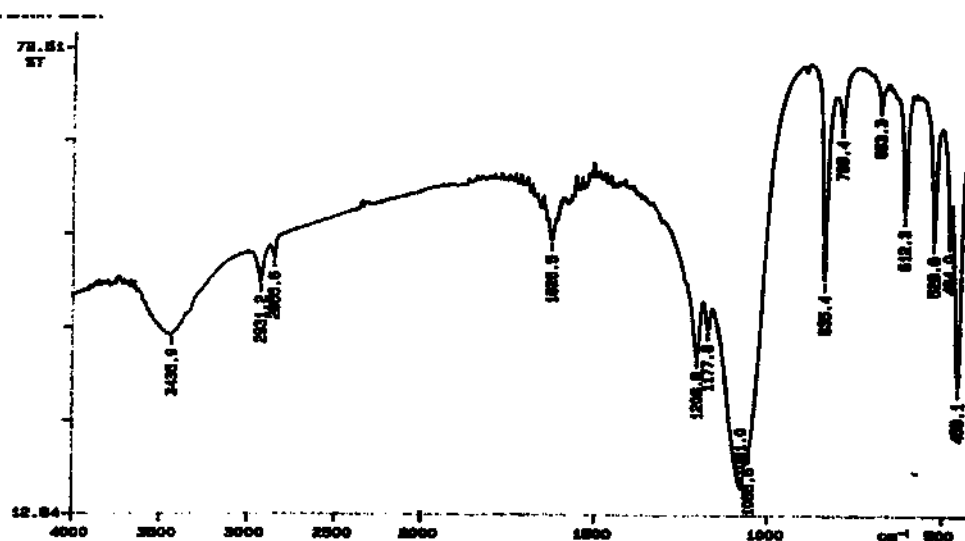


Figura 15. Espectro de infravermelho da {DSG}-Y.

Da mesma forma que no espectro de infravermelho da DSG livre (Apêndice A7), não se observa a banda relativa à ligação N-H no espectro da {DSG}-Y, mas são observados as bandas em 2931 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} referentes aos estiramentos da ligação C-H e a banda em 1626 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação C=N. As bandas relacionadas às vibrações dos átomos da rede de SiO_4 não mostraram alteração em relação à Wessalith[®] pura.

A espectroscopia de infravermelho foi a primeira técnica utilizada na caracterização dos novos catalisadores e, devido ao deslocamento das bandas características das alquilguanidinas encapsuladas para números de onda maiores em comparação às alquilguanidinas livres (Tabela 3), também foi a primeira indicação que nos levou a acreditar no sucesso da reação de encapsulamento.

Tabela 3. Números de onda para ligações N-H e C=N de {TCG}-Y e {DSG}-Y.

Forma	TCG		DSG	
	$\nu\text{ N-H (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{ C=N (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{ N-H (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{ C=N (cm}^{-1}\text{)}$
Livre	3250	1615	3344	1643
Adsorvida	3250	1615	3344	1643
Encapsulada	3328	1626	*	1626

* Sobreposto pelo estiramento da ligação O-H.

Para verificar se os deslocamentos observados para os estiramentos N-H e C=N eram devidos ao encapsulamento das alquilguanidinas ou somente à adsorção na superfície externa da Wessalith®, TCG e DSG foram adsorvidas em Wessalith®, através de refluxo em condições de síntese. Como esperado, não houve deslocamento dos estiramentos quando as alquilguanidinas estão somente adsorvidas na superfície externa. Isto nos levou a crer que estavam realmente encapsuladas dentro das supercavidades de Wessalith® e que os deslocamentos observados são devidos ao microambiente no qual as bases se encontram.

O tratamento de {TCG}-Y e {DSG}-Y em condições anidras e não-anidras também indicaram o encapsulamento das alquilguanidinas. Quando os catalisadores são submetidos à extração em um Soxhlet com clorofórmio não anidro, se observa a formação de dicitloexiluréia, caracterizada pela presença do estiramento C=O em 1650 cm^{-1} . No espectro não há mais a presença da banda relacionada ao estiramento C=N, demonstrando que ocorreu a hidrólise das bases, e a conseqüente formação de dicitloexiluréia (que fica adsorvida dentro das supercavidades) e cicloexilamina, que sai da supercavidade durante o refluxo. Quando os catalisadores são extraídos com clorofórmio anidro, não se observa a remoção das alquilguanidinas das supercavidades.

Difração de raios-X

O difratograma de raios-X da Wessalith[®] apresenta sinais e intensidades característicos de zeólitas com estrutura da faujasita e alta razão Si/Al,¹²⁷ como mostrado na Figura 16.

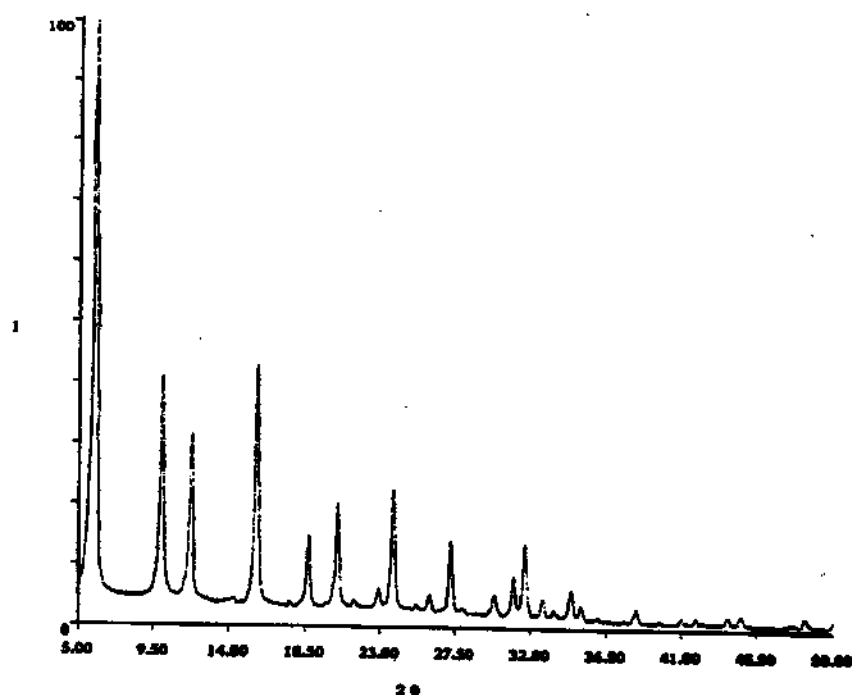


Figura 16. Difratograma de raios-X da Wessalith[®].

Difratogramas de raios-X da {TCG}-Y com diferentes capacidades de TCG são mostrados na Figura 17.

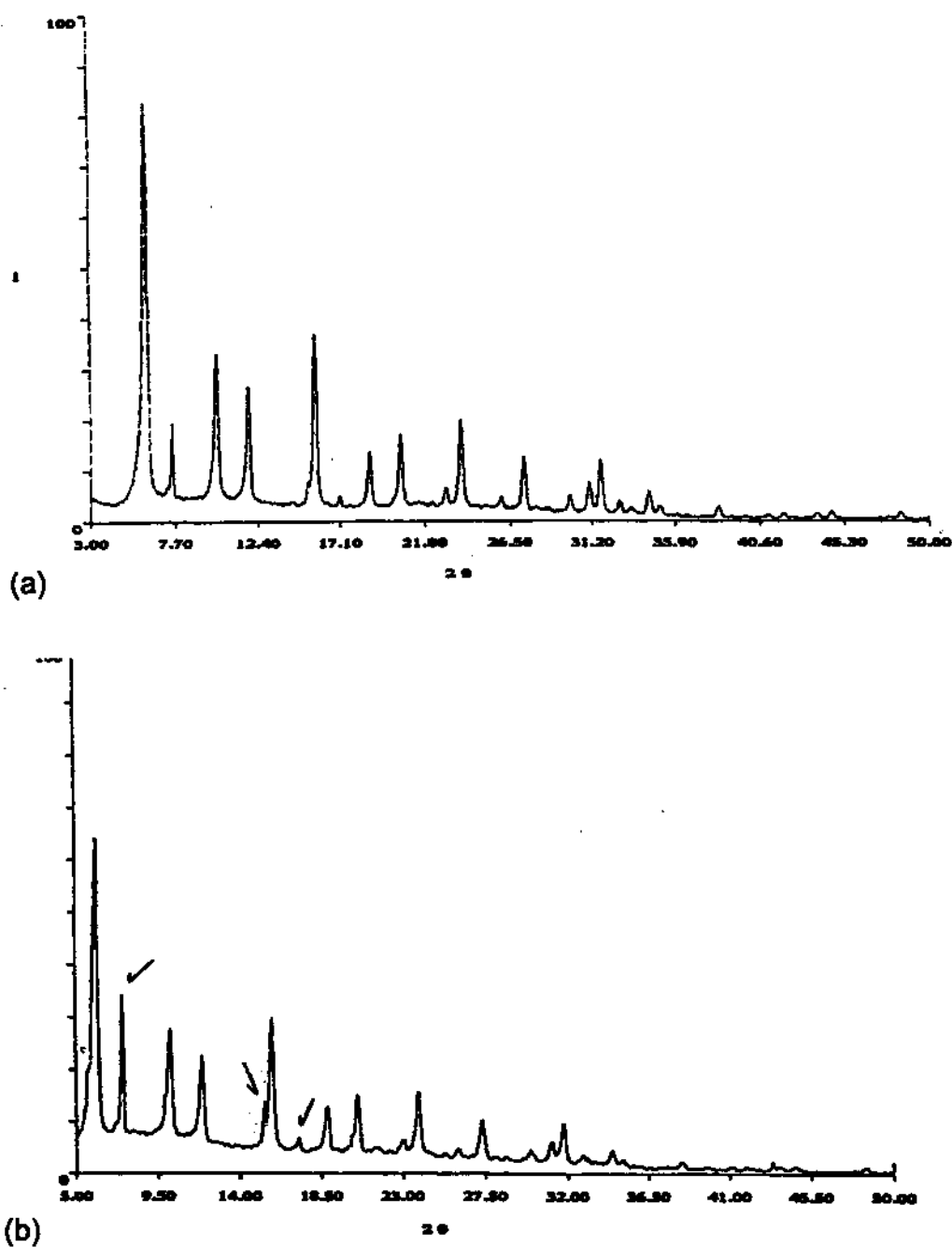


Figura 17. Difratogramas de raios-X da {TCG}-Y; (a) 0,42 mmol de TCG por grama de Wessalith®, (b) 0,58 mmol de TCG por grama de Wessalith®.

A razão de intensidade dos picos característicos da zeólita é a mesma para Wessalith[®] pura e para {TCG}-Y, confirmando que a estrutura da zeólita não foi afetada após a preparação do catalisador. No entanto, os difratogramas mostram três sinais adicionais em $2\theta = 7,6^\circ$, $15,4^\circ$ e $17,2^\circ$, que acreditávamos estar relacionados à pequenas mudanças na simetria da estrutura da Wessalith[®]. No entanto, o difratograma de raios-X da TCG pura (Figura 18) mostrou que estávamos enganados.

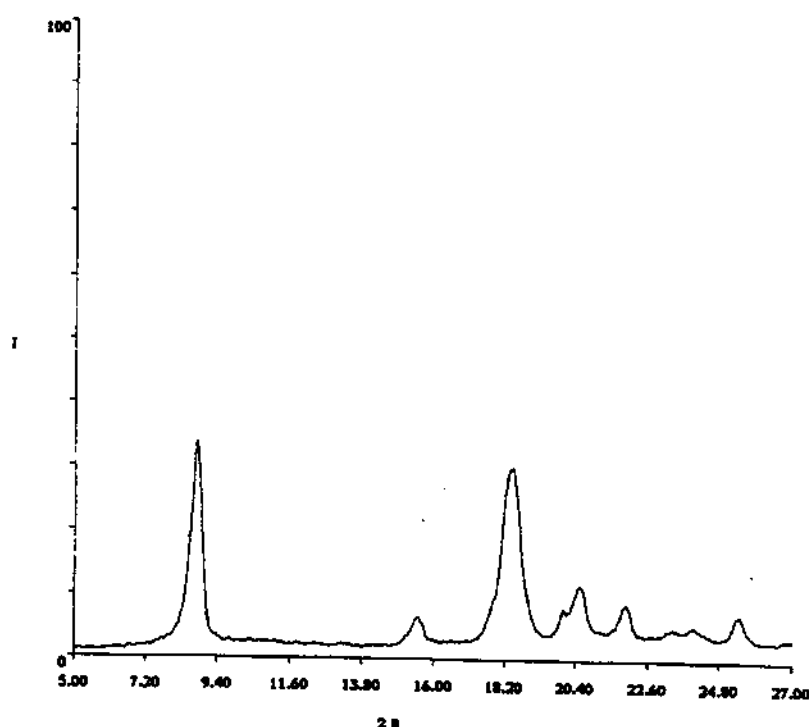


Figura 18. Difratograma de raios-X da TCG livre.

O difratograma da TCG mostra três sinais em $2\theta = 8,5^\circ$, $15,4^\circ$ e $18,1^\circ$, que estão próximos aos sinais adicionais encontrados nos difratogramas da {TCG}-Y. Sobretudo, a intensidade destes sinais varia proporcionalmente com a quantidade de TCG encapsulada, como pode ser observado na Figura 17 para os catalisadores com quantidades de TCG de 0,42 e 0,58 mmol por grama de Wessalith[®]. Dessa forma, e assumindo que ocorre uma distribuição homogênea da TCG dentro do sistema microporoso da Wessalith[®] após o encapsulamento, acreditamos que os picos sejam

oriundos de uma nova fase cristalina, composta de TCG e o sistema microporoso da Wessalith®. O difratograma de raios-X da {DSG}-Y é mostrado na Figura 19.

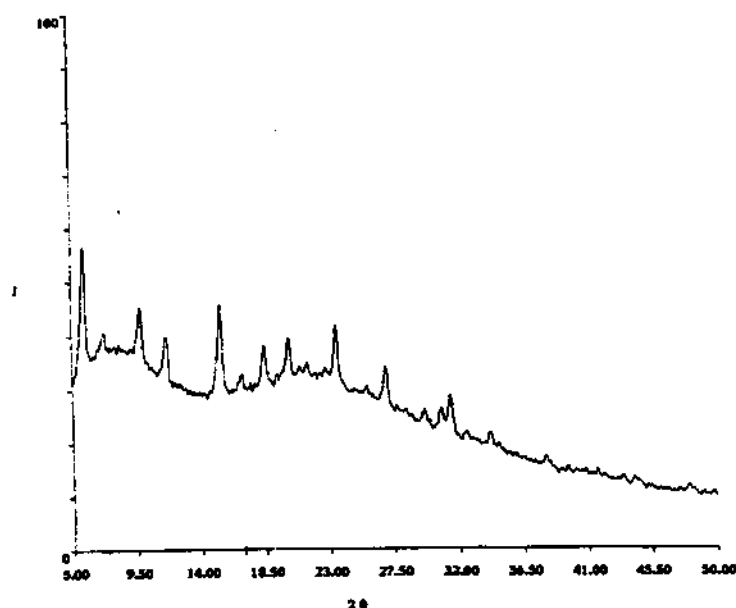


Figura 19. Difratograma de raios-X da {DSG}-Y.

Observa-se claramente que houve perda da cristalinidade da estrutura da Wessalith® após o encapsulamento da DSG, evidenciada por uma fase amorfa que se distribui por todo o difratograma. Além disso, é possível observar dois sinais adicionais em $2\theta = 7,3^\circ$ e $16,9^\circ$, que podem ser atribuídos à DSG, pois estão próximos aos sinais observados para TCG que também tem grupos cicloexil como substituintes do grupo guanidina. Entretanto, não é possível obter um difratograma da DSG, pois se trata de um material líquido à temperatura ambiente.

Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para sólidos

A identidade das alquilguanidinas encapsuladas foi comprovada por ressonância magnética nuclear de ^{13}C com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada.

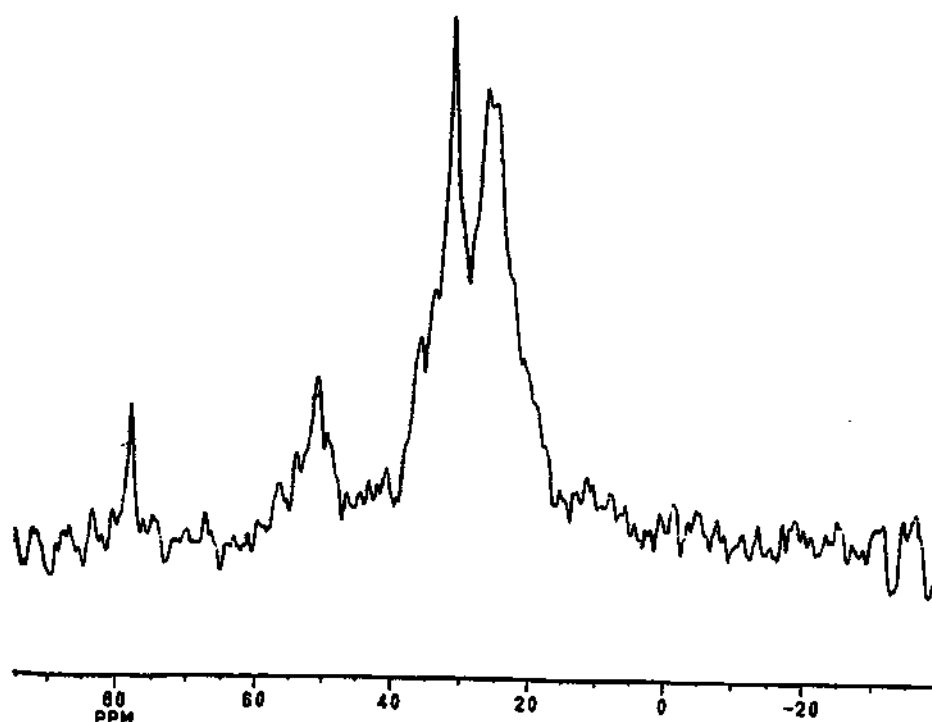


Figura 20. Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {TCG}-Y.

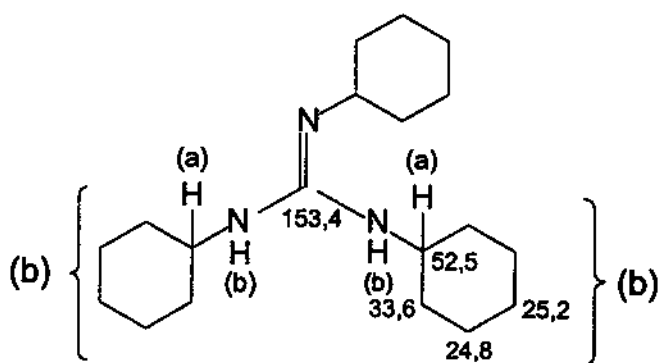


Figura 21. Sinais de RMN de ^{13}C para TCG livre.

O espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {TCG}-Y (Figura 20) mostra quatro sinais, δ 24,5, 25,9, 30,9 e 50,6, que estão ligeiramente deslocados se comparados com aos sinais da TCG livre, δ 25,2, 25,9, 34,2 e 52,5. A diferença do microambiente é a responsável por estes pequenos deslocamentos. O espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {DSG}-Y é mostrado na Figura 22.

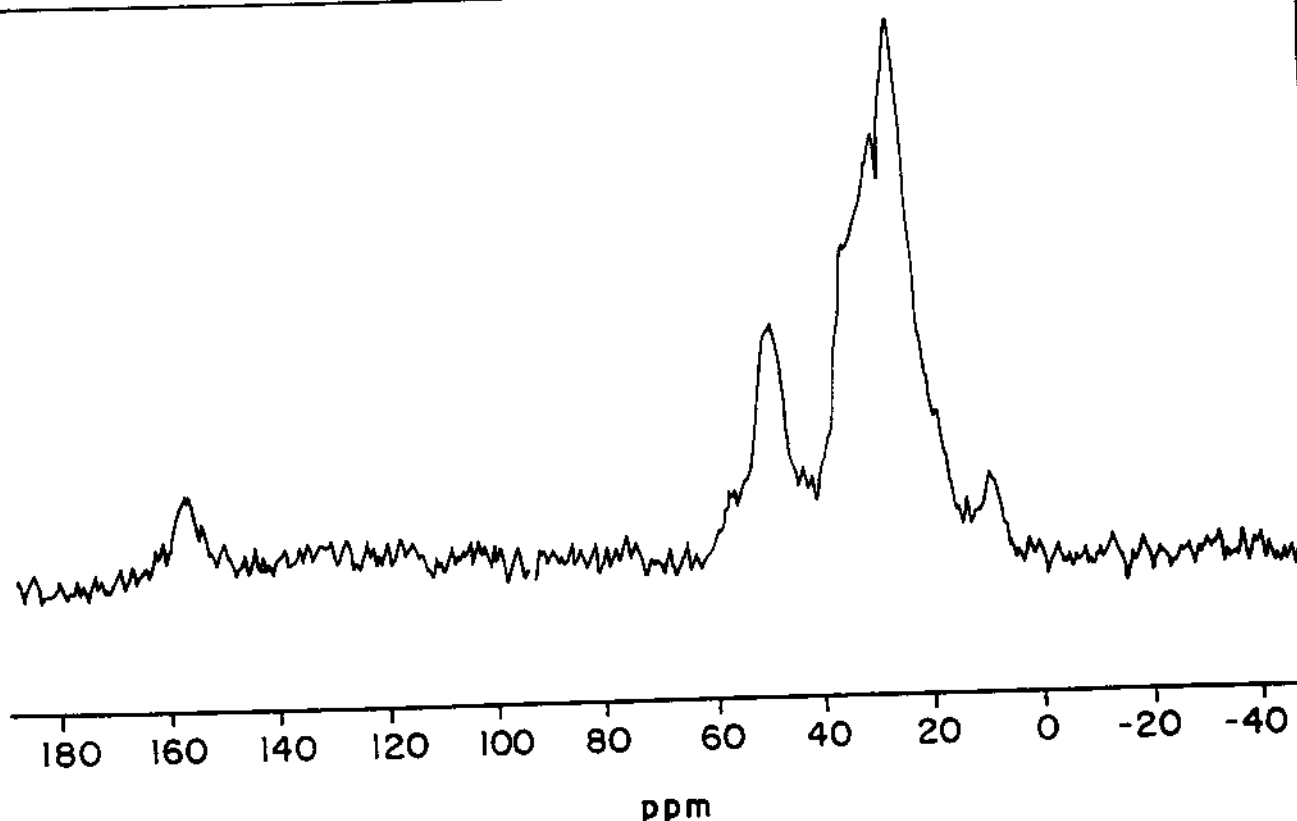


Figura 22. Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {DSG}-Y.

O espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {DSG}-Y mostra sete sinais, δ 9; 25; 29; 34; 50; 57 e 157, ao contrário do espectro da DSG livre que apresenta nove sinais, como mostrado na Figura 23.

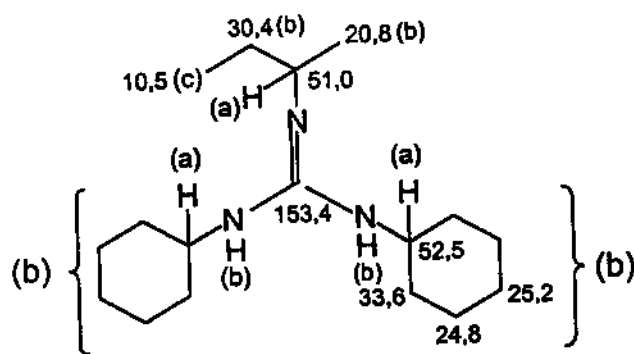


Figura 23. Sinais de RMN de ^{13}C para DSG livre.

Como os sinais relacionados aos substituintes do grupo guanidina não tem deslocamentos químicos muito diferentes, os sinais que não aparecem no espectro da {DSG}-Y, estão, provavelmente, sobrepostos aos sinais de maior intensidade. Sobretudo, ainda é possível observar o efeito da diferença de microambiente, pelas pequenas diferenças nos

deslocamentos químicos dos sinais da DSG livre e encapsulada.

Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para sólidos

Wessalith® apresenta um espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si característico de estruturas com razão $\text{Si}/\text{Al} > 100$ (Figura 24).

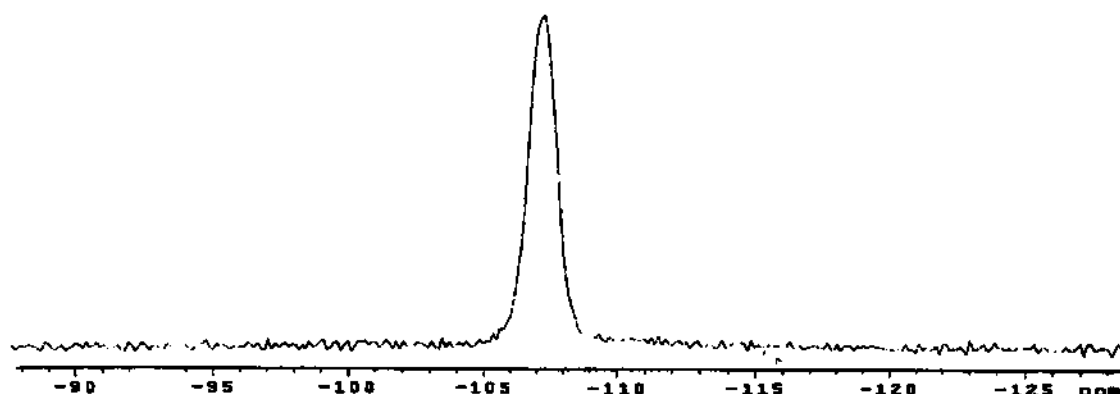


Figura 24. Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da Wessalith®.

O espectro tem apenas um sinal em δ -109, relativo aos grupos $(\text{SiO})_4\text{Si}$, mostrando que a Wessalith® tem um número muito reduzido de grupos silanóis, $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, não observados no espectro. Este material tem estas características porque sua preparação compreende a síntese de uma zeólita Y por métodos convencionais e posterior desaluminação e preenchimento dos defeitos criados na estrutura por agentes silanizantes. Este último passo na preparação da Wessalith® garante a redução do número de grupos silanóis, tornando o material hidrofóbico. O espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si obtido após a preparação da {TCG}-Y e da {DSG}-Y não mostram alteração em relação ao espectro da Wessalith® pura.

Espectrometria de massas por injeção direta de sólidos

O encapsulamento de TCG e DSG em Wessalith® foi comprovado por espectrometria de massas dos catalisadores preparados. Os espectros de massas foram obtidos por análise direta dos sólidos em uma câmara de aquecimento sob pressão reduzida, de forma que os compostos orgânicos presentes nestes materiais fossem ionizados e seus fragmentos analisados.

Os termogramas da TCG livre e adsorvida na superfície da Wessalith® são muito parecidos, mostrando à 60°C espectros similares (m/z 98 pico base, 60, 55, 56, 141 e 305) àquele descrito para TCG na biblioteca de espectros padrões Wiley NBS (IS > 90). A abundância de íons formados em função da temperatura na análise da {TCG}-Y é mostrado na Figura 25.

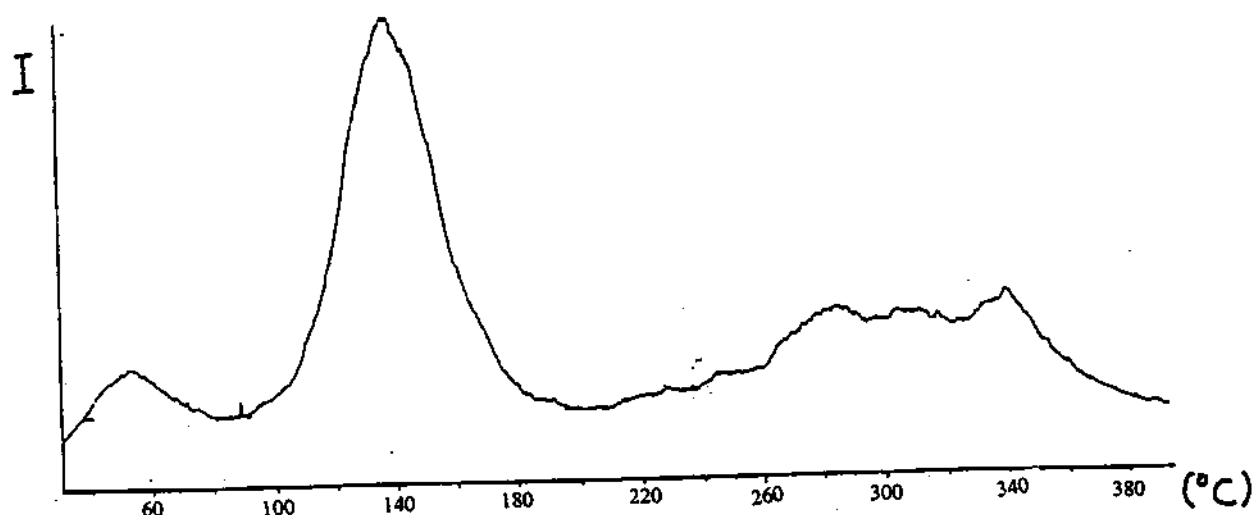


Figura 25. Abundância de íons em função da temperatura na espectrometria de massas por injeção direta da {TCG}-Y.

O termograma da {TCG}-Y mostra a 60°C, por outro lado, um espectro similar ao descrito para cicloexilamina e, a 150°C, observa-se uma alta abundância de íons referente a um espectro similar (m/z 56 pico base, 67, 54, 82 e 97) àquele descrito para 1,6-*n*-hexildiisocianato (IS > 90). Estes resultados sugerem que ainda havia uma pequena quantidade de cicloexilamina presente no material, não eliminada totalmente após a síntese do catalisador e, sobretudo, que a TCG somente pode deixar as supercavidades após se decompor em moléculas menores, uma vez que quando adsorvida na superfície de Wessalith®, seus íons são detectados a 60°C a relacionados a um espectro idêntico ao obtido na análise da TCG livre. Os termogramas da {DSG}-Y são mostrados na Figura 26.

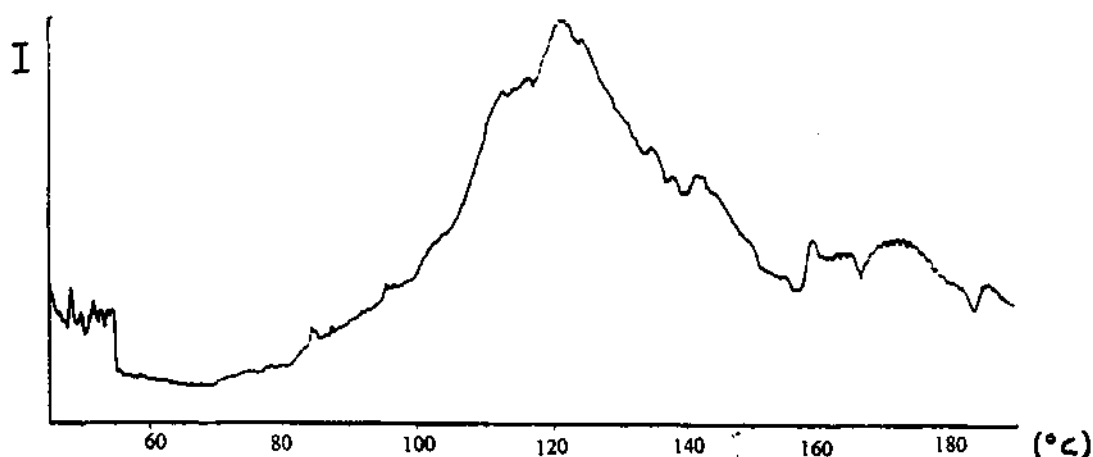


Figura 26. Abundância de íons em função da temperatura na espectrometria de massas por injeção direta de {DSG}-Y

Observa-se o mesmo comportamento na análise da DSG livre e adsorvida na superfície externa da Wessalith®. Neste caso, os espectros são idênticos (m/z 98, 55, 60, 72, 141 e 279) e detectados a 60°C. Não foi possível fazer uma comparação com a biblioteca de espectros de massas padrão, por se tratar de um composto não descrito na literatura, mas o espectro tem um padrão de fragmentação similar ao da TCG, além de mostrar o pico do íon molecular em m/z 279. O termograma da {DSG}-Y indica a presença de *tert*-butanol na faixa de 40-50°C e, a 120°C, observam-se íons referentes a um espectro similar (m/z 56 pico base, 67, 54, 82 e 97) àquele descrito para 1,6-*n*-hexildiisocianato. Acreditamos que os átomos de oxigênio do diisocianato são provenientes da estrutura da Wessalith®.

O ancoramento de alquilguanidinas em MCM-41

A primeira metodologia utilizada para a preparação de MCM-41 foi testada no início do estágio na Universidade Tecnológica de Delft, Holanda. Este método, utilizado por diversos grupos de pesquisa, envolve a formação do gel e seu envelhecimento em uma autoclave, que pode ser simplesmente um copo de polipropileno com tampa, a 100°C, durante 3 dias. Foi

sugerido que melhores resultados poderiam ser obtidos com tempos de envelhecimento maiores. Porém, o uso deste método não é aconselhável pela necessidade das autoclaves, nem sempre comuns à maioria dos laboratórios, bem como as estufas onde as autoclaves permanecerão. Sobretudo, devido ao tempo de preparação do material, que pode variar de 3 a 5 dias. O segundo método de preparação da MCM-41 foi desenvolvido no grupo de pesquisa do Prof. Ulf Schuchardt, pelo então aluno de doutorado, Prof. Wagner Alves Carvalho. Esta síntese é conduzida sob refluxo, feita em um simples balão de vidro equipado com condensador e agitação magnética e, como a grande vantagem, ter um tempo de preparação de apenas 16 h. Os materiais preparados pelos dois métodos foram caracterizados por difração de raios-X, mostrando o arranjo hexagonal mesoporoso característico destes materiais, com linhas de difração em $2\theta = 2,4^\circ$, $4,2^\circ$, $4,8^\circ$ e $6,1^\circ$.

A organofuncionalização da MCM-41 com 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GTS) é mostrada na Figura 27 (a representação da superfície da MCM-41 é apenas ilustrativa).

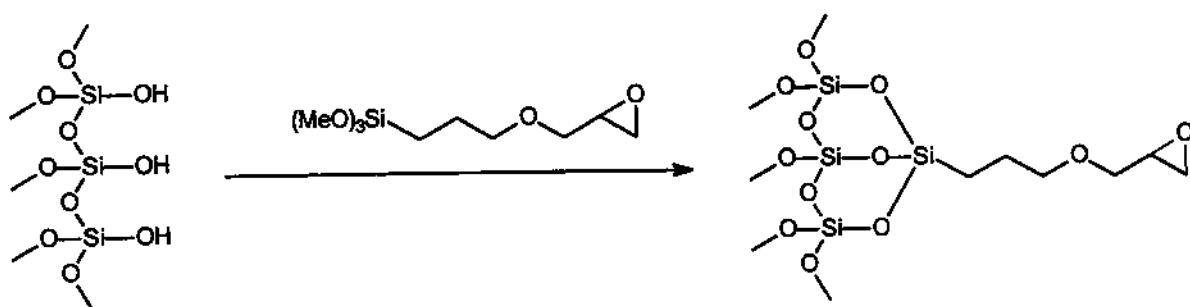


Figura 27. Organofuncionalização de MCM-41 com GTS.

O procedimento para a organofuncionalização de matrizes de SiO_2 é um procedimento simples, mas alguns cuidados devem ser tomados. A maioria dos trabalhos existentes na literatura não indicam qual a temperatura e tempo de ativação da MCM-41 antes da síntese – *i.e.* a água adsorvida na estrutura tem que ser eliminada para desobstruir os poros e, principalmente, não provocar hidrólise do agente silanizante. Isso levou a uma perda de tempo considerável no desenvolvimento da preparação do catalisador. Os primeiros testes foram feitos com temperaturas em torno de 450°C por 24 h, mas a organofuncionalização não era obtida como esperado. Consideramos que nesta temperatura poderia haver a formação de grupos siloxanos pela

condensação dos silanóis da superfície (Figura 28), o que impossibilita a síntese e decidimos utilizar condições mais brandas para a ativação do material.

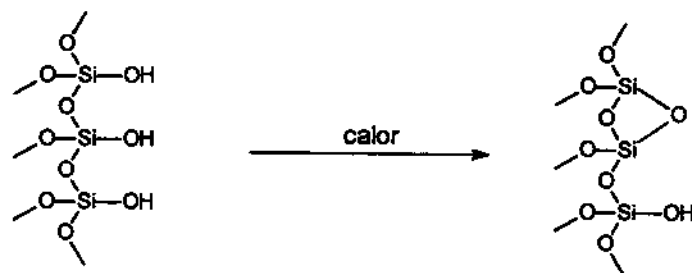


Figura 28. Formação de grupos siloxano pela condensação dos silanóis da superfície da MCM-41.

Quando a ativação da MCM-41 foi feita a 150°C por 15 h, foram obtidos bons resultados, mesmo utilizando tolueno não tratado como solvente. Esta etapa da preparação do catalisador, como as demais, tem que ser conduzida sob agitação moderada para que a estrutura da MCM-41 não seja prejudicada. Deve-se também prestar atenção à lavagem do material após a síntese. A presença de GTS livre nos poros da {GTS}-MCM-41 deve ser evitada, pois obstrui os canais e prejudica os rendimentos da etapa seguinte, o ancoramento das alquilguanidinas.

A preparação das alquilguanidinas ancoradas em MCM-41 é mostrada na Figura 29.

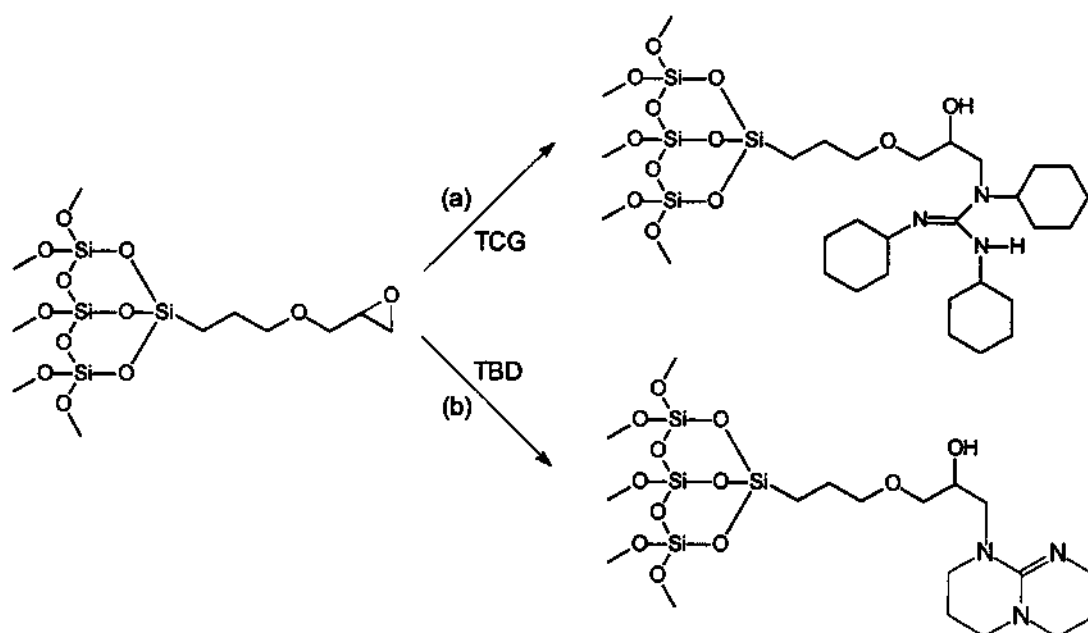


Figura 29. Ancoramento de alquilguanidinas em MCM-41. (a) {TCG}-MCM-41; (b) {TBD}-MCM-41.

As alquilguanidinas são ancoradas covalentemente na superfície da MCM-41 após o ataque nucleofílico no anel oxirano. Observou-se que a nucleofilicidade da alquilguanidina utilizada e seu diâmetro cinético são os fatores determinantes nas reações de ancoramento, bem como condições rigorosamente anidras.

O procedimento para a preparação de {TCG}-MCM-41 foi extensivamente estudado. A variação da temperatura, volume de solvente e tempo reacional, mostrou que os melhores resultados são obtidos quando a reação é feita a 70°C por 36 h, com a prévia ativação de {GTS}-MCM-41 a 80°C por 3 h, sob pressão reduzida. Por outro lado, TBD (pKa ~ 26, DMSO) se mostrou muito mais nucleofílica que TCG, pois o ancoramento pode ser conduzido a 25°C por 10 h. Acredita-se que as condições mais brandas utilizadas nesta reação também são devidas ao menor diâmetro cinético da TBD em comparação à TCG, que facilita sua difusão nos canais da {GTS}-MCM-41.

{TCG}-MCM-41 e {TBD}-MCM-41 foram submetidos à extração por Soxhlet com diclorometano para garantir que as alquilguanidinas adsorvidas sejam eliminadas e que somente permaneçam as covalentemente ancoradas.

Os resultados das análises elementares mostraram que o grau de heterogeneização de TCG e TBD giram em torno de 0,56-0,52 mmol por grama de MCM-41. Sobretudo, mostraram que este método de heterogeneização de alquilguanidinas tem uma eficiência semelhante ao método de encapsulamento previamente descrito, que também conduz a graus de heterogeneização em torno de 0,5 mmol de alquilguanidinas por grama de Wessalith®.

A caracterização dos catalisadores preparados por ancoramento de alquilguanidinas

Espectroscopia na região do infravermelho

Amostras de MCM-41 apresentam um espectro típico, como mostrado na Figura 30.

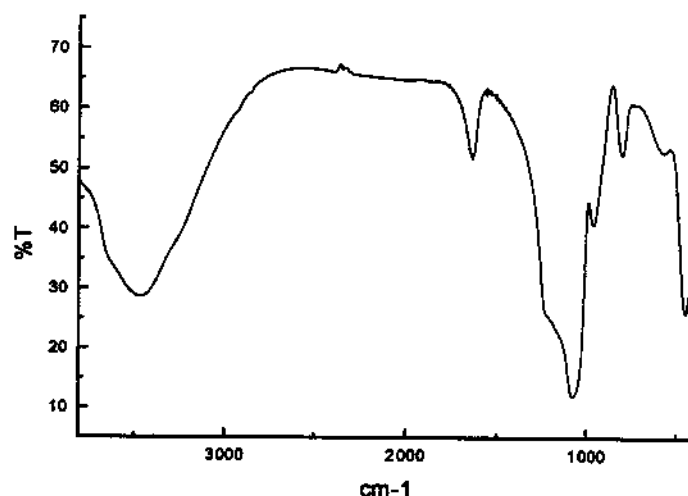


Figura 30. Espectro de infravermelho da MCM-41.

Por se tratar de um material altamente higroscópico, devido ao elevado número de grupos silanóis, o espectro possui uma banda larga acima de 3000 cm^{-1} , região onde ocorre a absorção relativa ao estiramento O-H da água, o que impede a visualização das bandas características dos silanóis.¹²⁸ As bandas de fraca intensidade em 2922 e 2855 cm^{-1} são relativas aos estiramentos C-H dos grupos CH_3 e CH_2 do agente direcionador que não foi completamente removido durante a calcinação do material e a banda em 1636 cm^{-1} é relativa à deformação no plano das ligações O-H da água. Na região entre 1400 e 500 cm^{-1} observam-se as bandas relativas às vibrações fundamentais da rede.¹²⁹ O espectro de infravermelho da {GTS}-MCM-41 é mostrado na Figura 31.

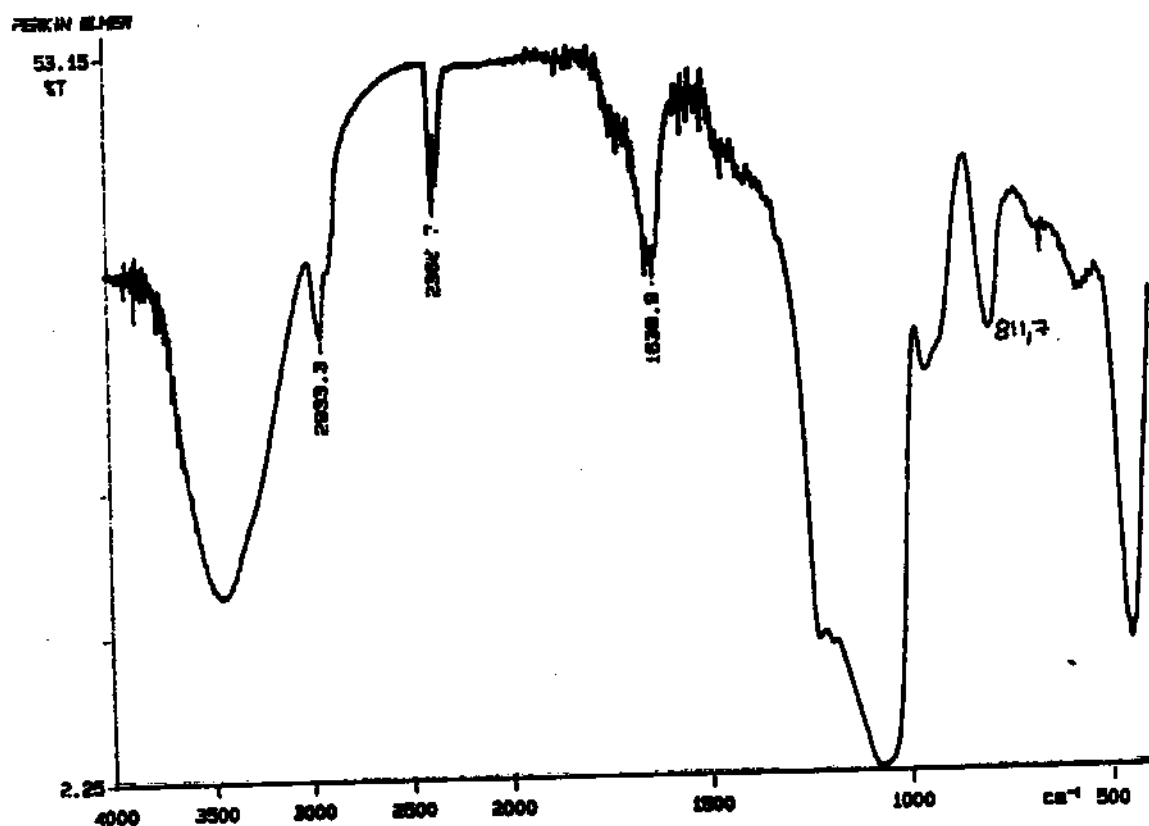


Figura 31. Espectro de infravermelho da {GTS}-MCM-41.

Observa-se que o espectro da MCM-41 organofuncionalizada, {GTS}-MCM-41, apresenta as mesmas bandas da MCM-41, além de uma maior intensidade para os estiramentos característico de ligações C-H. A banda relativa ao estiramento do anel oxirano, que seria observada normalmente na região de 800 cm^{-1} pode estar sobreposta na banda em 811 cm^{-1} , relativa às vibrações da rede. Os espectros de infravermelho da {TCG}-MCM-41 e da {TBD}-MCM-41 são mostrados na Figura 32.

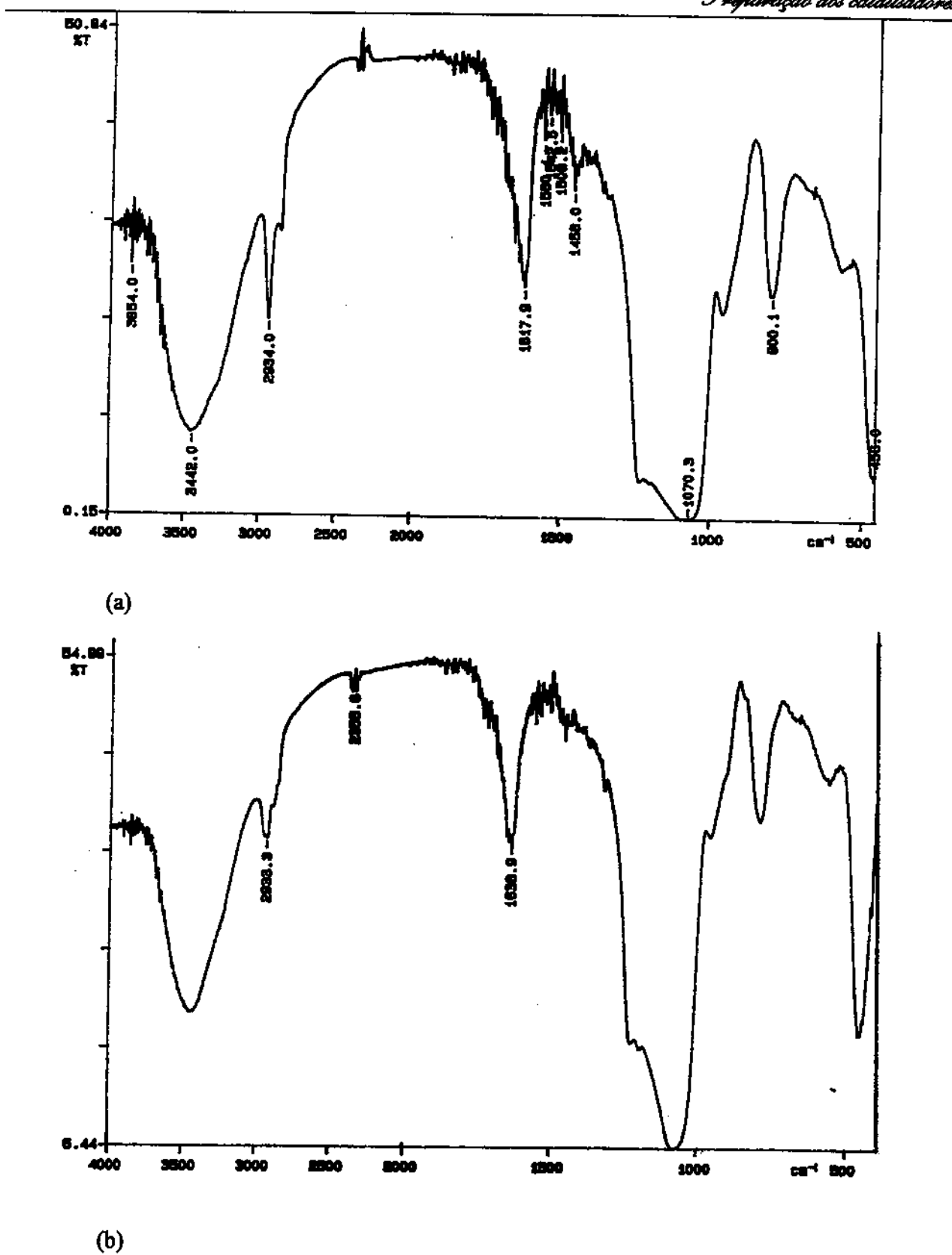


Figura 32. Espectros de infravermelho das alquilguanidinas ancoradas. (a) (TCG)-MCM-41; (b) (TBD)-MCM-41.

O espectro da {TCG}-MCM-41 mostra as bandas características da MCM-41, além dos estiramentos das ligações C-H, em 2934 e 2856 cm^{-1} , presentes nos anéis cicloexila e o estiramento relativo à ligação C=N em 1617 cm^{-1} . Não é possível observar o estiramento da ligação N-H devido à água adsorvida no material que dá origem à banda na região de 3000 cm^{-1} . O espectro da {TBD}-MCM-41 tem o mesmo perfil, mas a banda relativa à ligação C=N aparece em 1638 cm^{-1} . Uma comparação entre os deslocamento dos números de onda das ligações C=N das alquilguanidinas livres e ancoradas é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Números de onda para a ligação C=N de {TCG}-MCM-41 e {TBD}-MCM-41.

Forma	TCG (cm^{-1})	TBD (cm^{-1})
Livre	1615	1654
Ancorada	1617	1638

Acreditamos que as diferenças nos deslocamentos descritos acima sejam devido à interações dos átomos de nitrogênio das iminas, que tem a maior densidade de elétrons, das alquilguanidinas com os silanóis da superfície da MCM-41 (Figura 33), como descrito por Brunel *et al.*⁹²

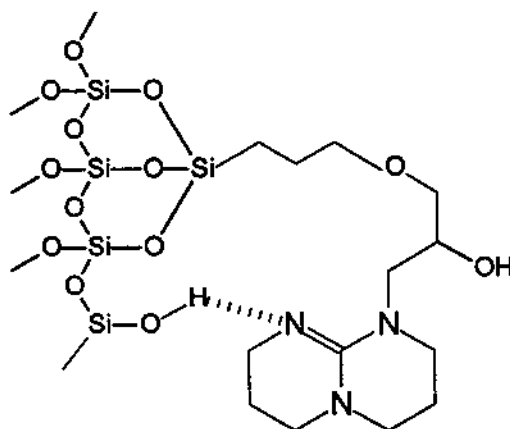


Figura 33. Interação da ligação C=N da TBD com grupo silanol da superfície da MCM-41.

Como TBD é uma molécula relativamente pequena, esta interação com os grupos hidroxila da superfície pode ser mais eficiente, levando à uma redução da energia da ligação

C=N, como observado na Tabela 4. Por outro lado, o maior volume da TCG impede que esta interação seja tão pronunciada como no caso anterior, não havendo uma diferença grande de energia entre a TCG livre e ancorada.

Difração de raios-X

O difratograma característico da MCM-41 é mostrado na Figura 34.

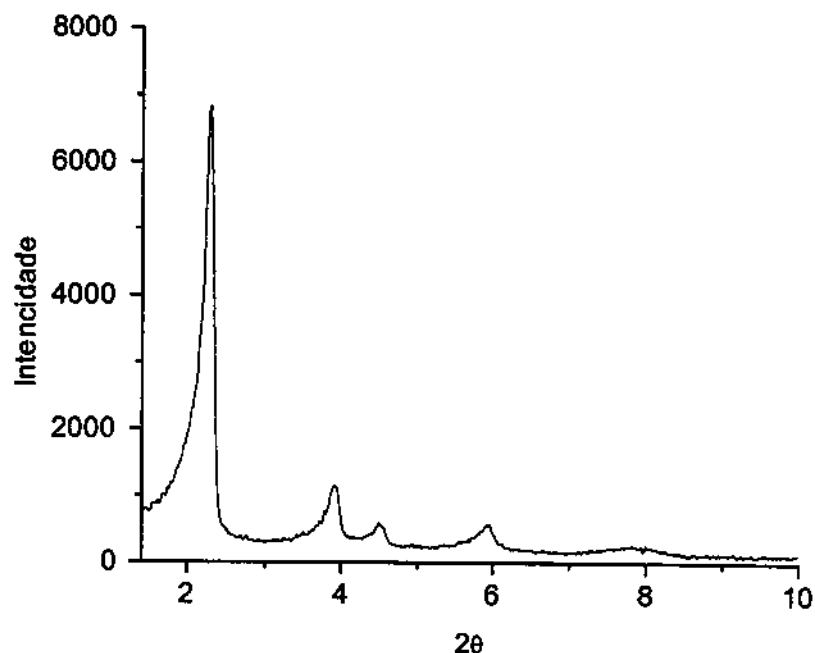
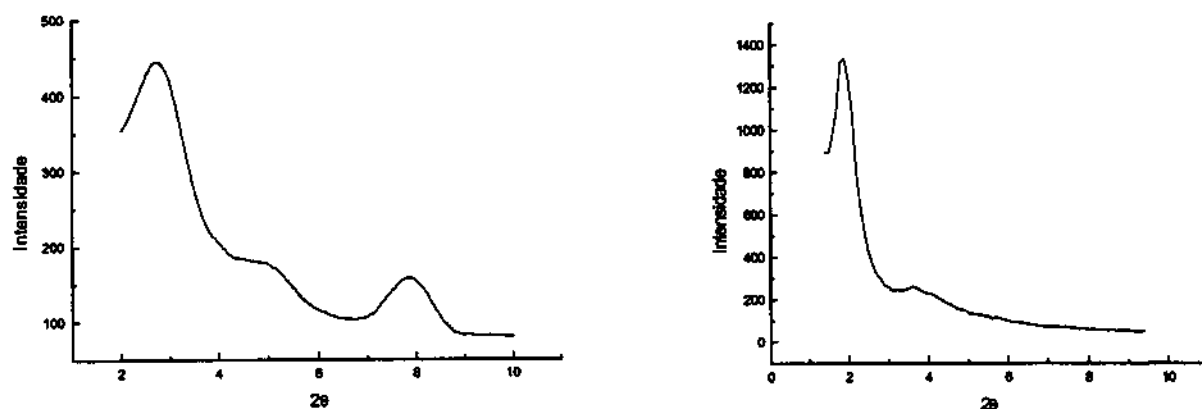


Figura 34. Difratograma de raios-X da MCM-41.

Os picos podem ser indexados a uma estrutura com simetria hexagonal ($hk0$),^{15,16} onde observam-se 4 ângulos de Bragg para materiais que estejam bem ordenados. Estes ângulos podem ser indexados a uma simetria P6 como 100, 110, 200 e 210. Como as paredes da MCM-41 não tem uma estrutura ordenada, aparece um pico largo entre 20° e 30°.^{130,131} Um erro muito comum é sugerir que a estrutura da MCM-41 seja cristalina, no entanto, o único elemento de ordem é a disposição hexagonal e regular dos canais. Ao contrário da sugestão de alguns autores,¹³² desaconselhamos o uso do termo cristalinidade para este tipo de ordenação. Os difratogramas da {TCG}-MCM-41 e {TBD}-MCM-41 são mostrados na Figura 35.



(a)

(b)

Figura 35. Difratomogramas de raios-X das alquilguanidinas ancoradas em MCM-41. (a) {TCG}-MCM-41; (b) {TBD}-MCM-41.

Observa-se que ocorre uma diminuição da ordem na disposição dos canais após o ancoramento, pois os picos em $2\theta = 4,2$, $4,8$ e $6,1^\circ$ não estão presentes nos difratogramas. Isto é ainda mais pronunciado no difratograma da {TCG}-MCM-41, que mostra uma forte redução da intensidade do sinal em $2\theta = 2,4^\circ$, evidenciando as condições mais drásticas de síntese utilizadas na preparação deste catalisador.

Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para sólidos

A identidade da MCM-41 organofuncionalizada, {GTS}-MCM-41, e das alquilguanidinas ancoradas foi comprovada por ressonância magnética de ^{13}C com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada. O espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {GTS}-MCM-41 é mostrado na Figura 36.

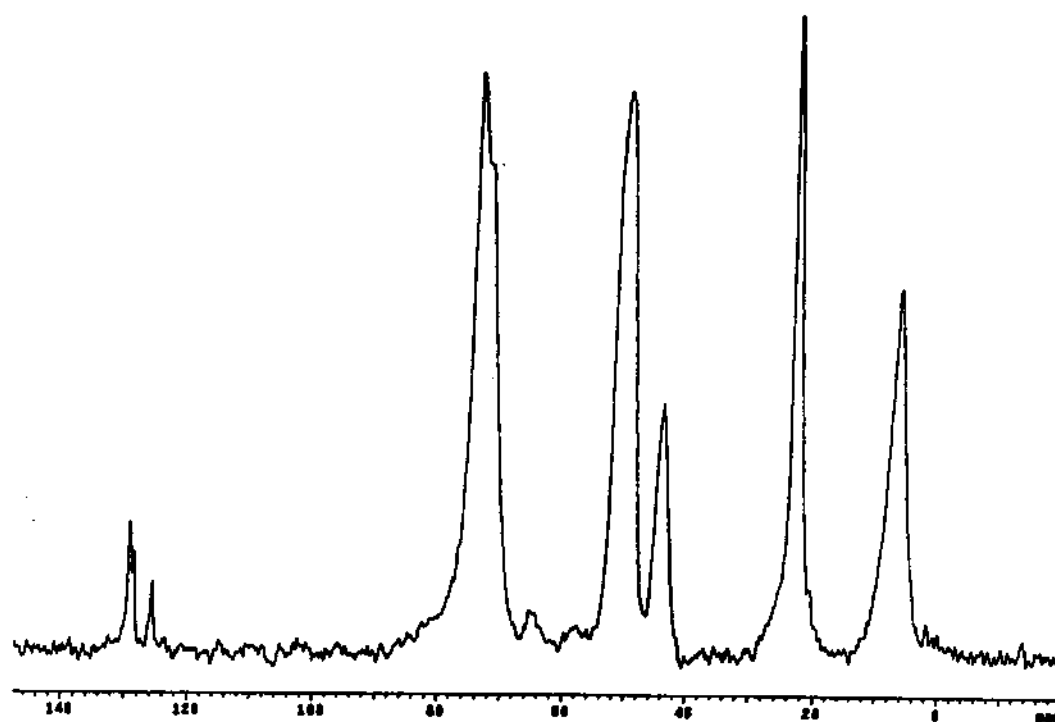


Figura 36. Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {GTS}-MCM-41.

O espectro da {GTS}-MCM-41 mostra seis sinais, δ 8,6, 22,9, 44,7, 51,4, 71,4 e 73,0, que estão ligeiramente deslocados se comparados ao GTS livre que mostra cinco sinais em δ 5,2, 22,8, 44,3, 50,5, 50,8, 71,4 e 73,5. No espectro da {GTS}-MCM-41 observa-se a ausência do sinal em δ 50,5, referente aos grupos metoxila, mostrando que o organossilano foi ligado à superfície da MCM-41 e a presença do sinal em δ 44,7 mostrando que o anel oxirano foi mantido intacto após a reação de organofuncionalização. Podem ainda ser observados sinais em δ 126 e 129 relativos ao tolueno utilizado como solvente na preparação do material. O espectro da {TCG}-MCM-41 é mostrado na Figura 37.

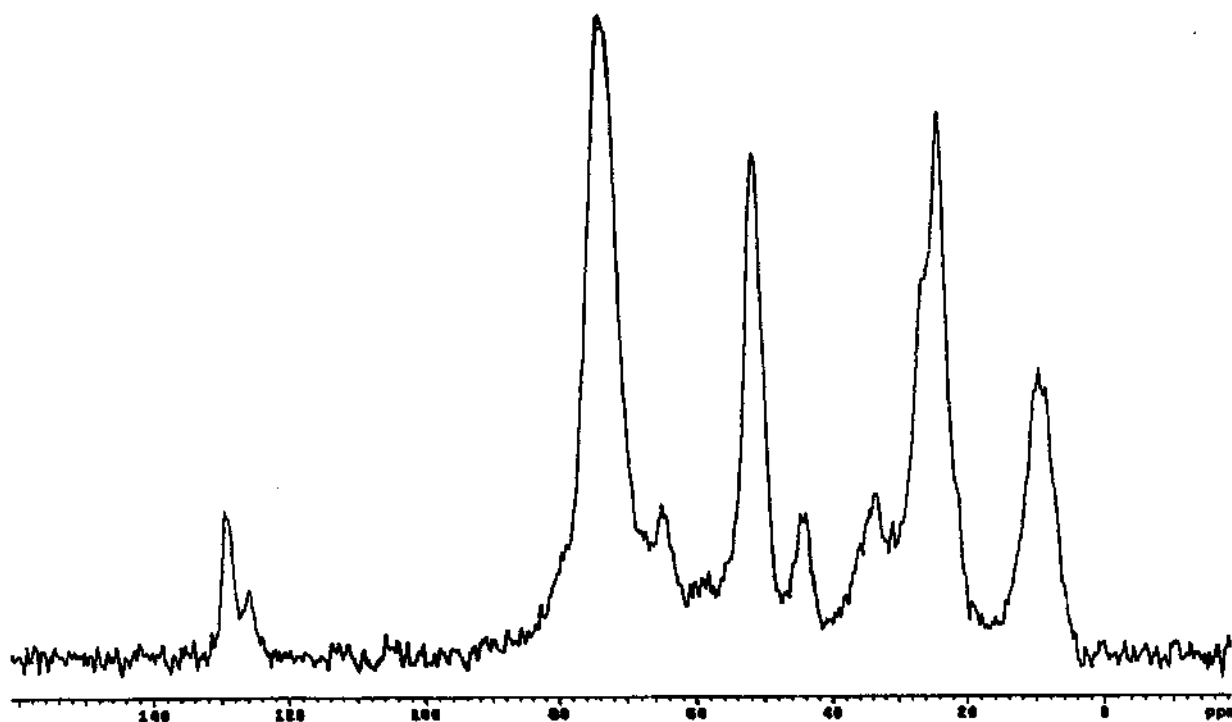


Figura 37. Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {TCG}-MCM-41.

O espectro mostra os sinais referentes à TCG, além dos sinais do GTS ligado à superfície. No entanto, estes sinais estão sobrepostos e a maior concentração de grupos GTS no material dificulta a identificação de todos os sinais referentes à TCG. Os sinais em δ 126 e 129 são relativos ao tolueno utilizado como solvente na preparação do material. O espectro da {TBD}-MCM-41 é mostrado na Figura 38.

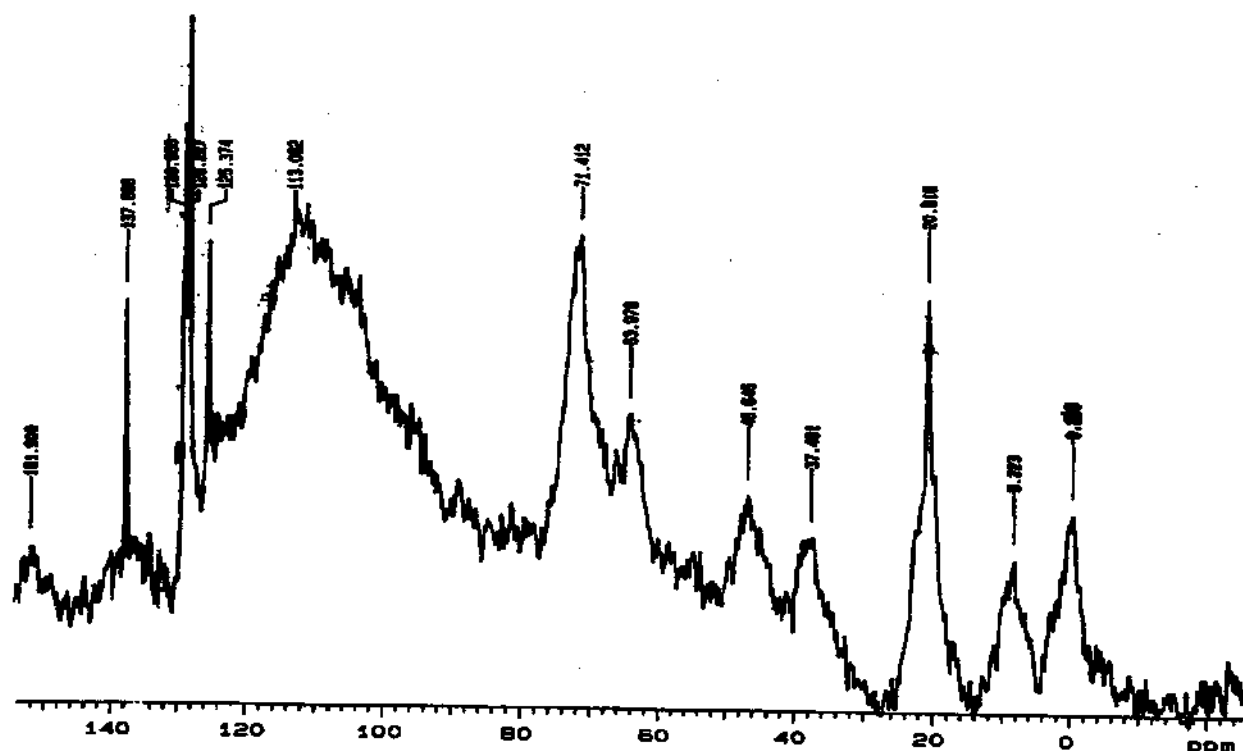


Figura 38. Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {TBD}-MCM-41.

O espectro mostra sinais em δ 8,2, 20,8, 37,4, 46,4, 63,9, 71,4 e 151,9, que são referentes aos sinais da TBD e do GTS. Entretanto, neste caso é possível observar o sinal em δ 151,9, referente ao carbono quaternário do grupo guanidina na TBD.

Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para sólidos

O espectro da MCM-41 não modificada é apresentado na Figura 39.

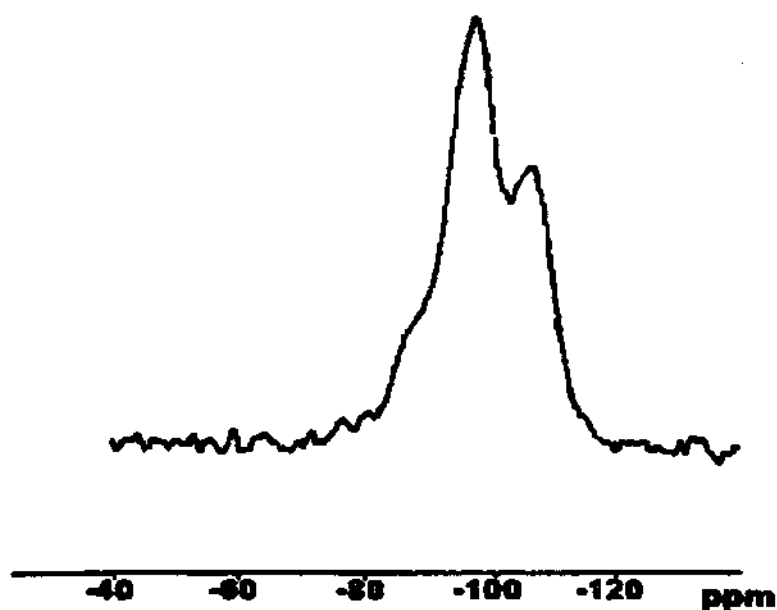


Figura 39. Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da MCM-41.

O espectro mostra sinais largos, refletindo a grande variação de ângulos das ligações Si-O-Si existentes nas paredes da MCM-41, em torno de δ -90, -100 e -109 que são atribuídos aos grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ e $(\text{SiO})_4\text{Si}$, respectivamente. A alta intensidade do sinal em δ -100 mostra o elevado número de grupos silanóis na superfície da MCM-41. O espectro da {GTS}-MCM-41 é mostrado na Figura 40.

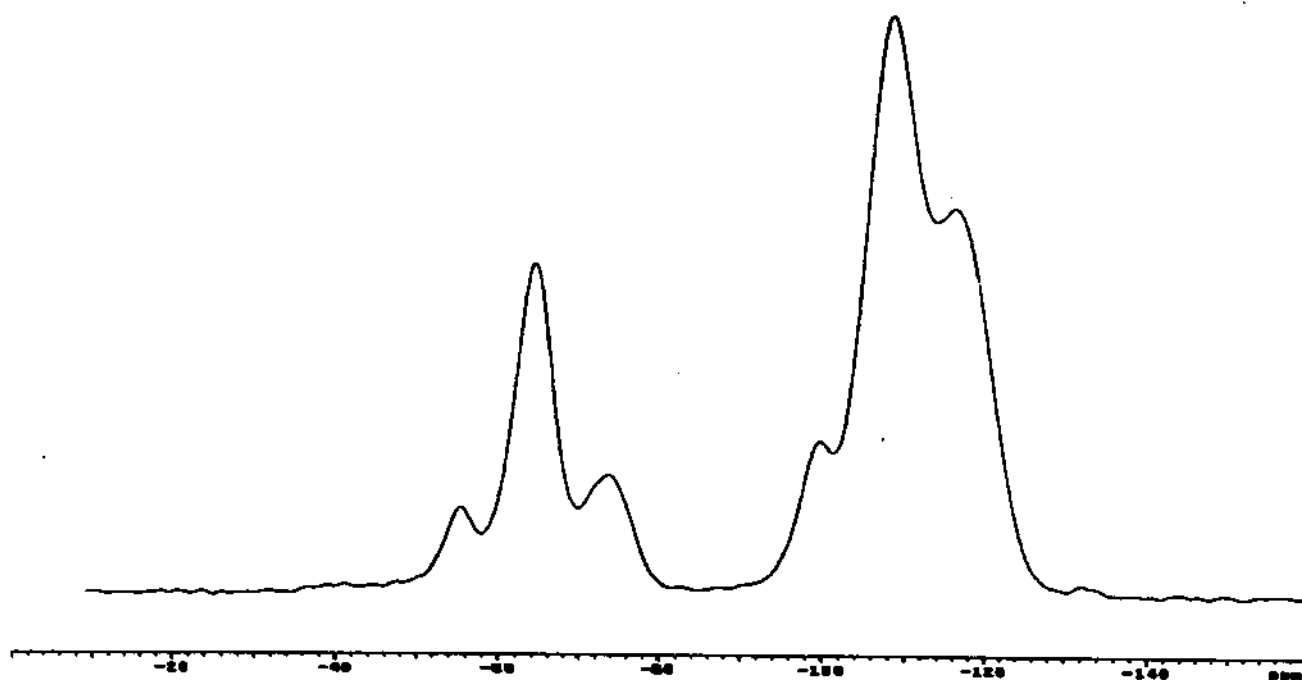


Figura 40. Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da {GTS}-MCM-41.

A organofuncionalização da superfície da MCM-41 com GTS é demonstrada pela ausência do sinal em δ -90 e pela menor intensidade do sinal em δ -100 em comparação ao sinal em δ -109. Os sinais adicionais em δ -55 e -65 podem ser atribuídos aos grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{GTS})$ e $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{GTS})$, respectivamente, mostrando que ocorre a organofuncionalização da superfície da MCM-41. O sinal em δ -116 mostra a presença de sílica amorfa,¹³³ resultante do colapso da estrutura da MCM-41 durante a reação. O espectro da {TCG}-MCM-41 é mostrado na Figura 41.

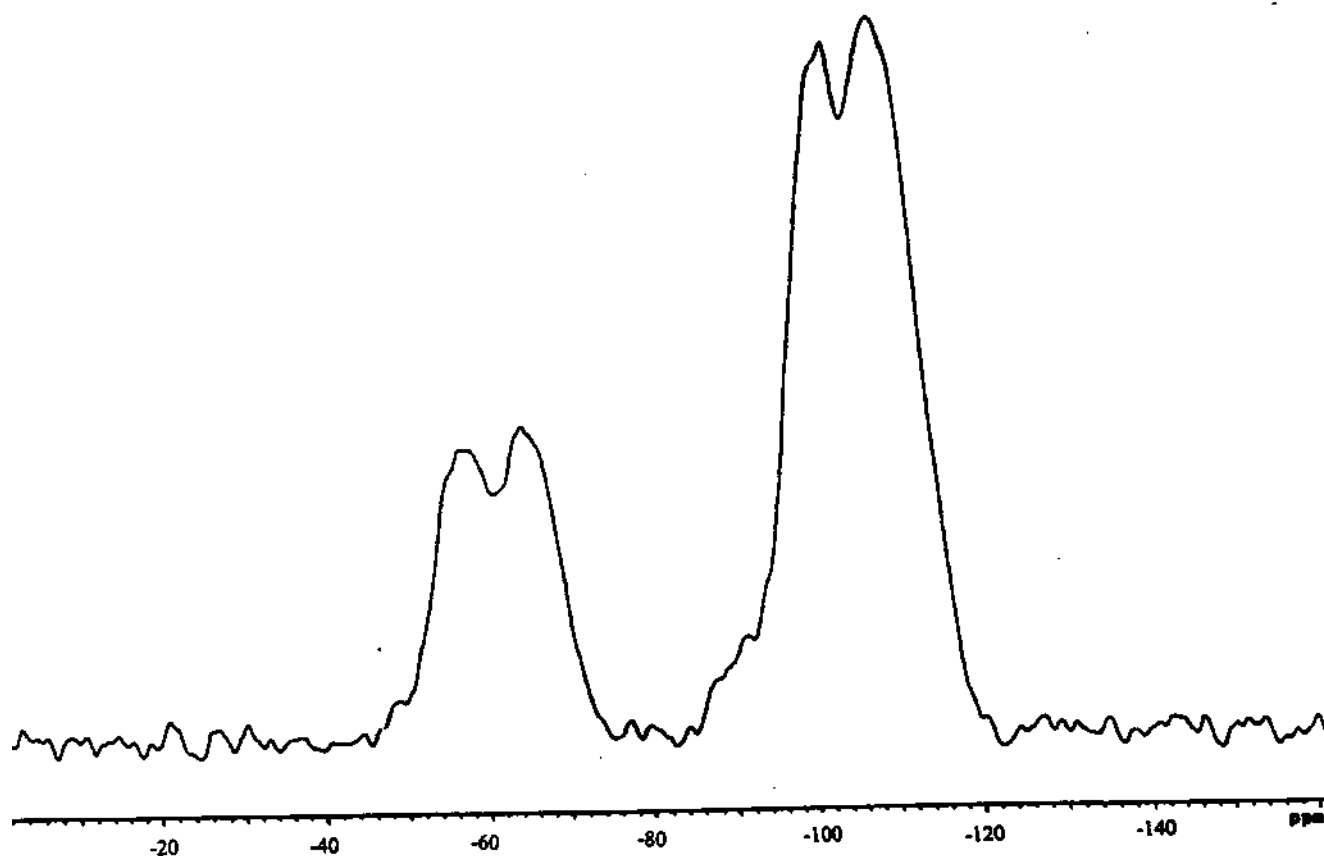


Figura 41. Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da {TCG}-MCM-41.

O espectro mostra sinais em δ -57 e -65, juntamente com os sinais em δ -100 e -109, que tem aproximadamente a mesma intensidade, demonstrando que parte dos grupos $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{GTS})$ foi convertida em grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{GTS})$ após a reação com TCG. O espectro da {TBD}-MCM-41 é mostrado na Figura 42.

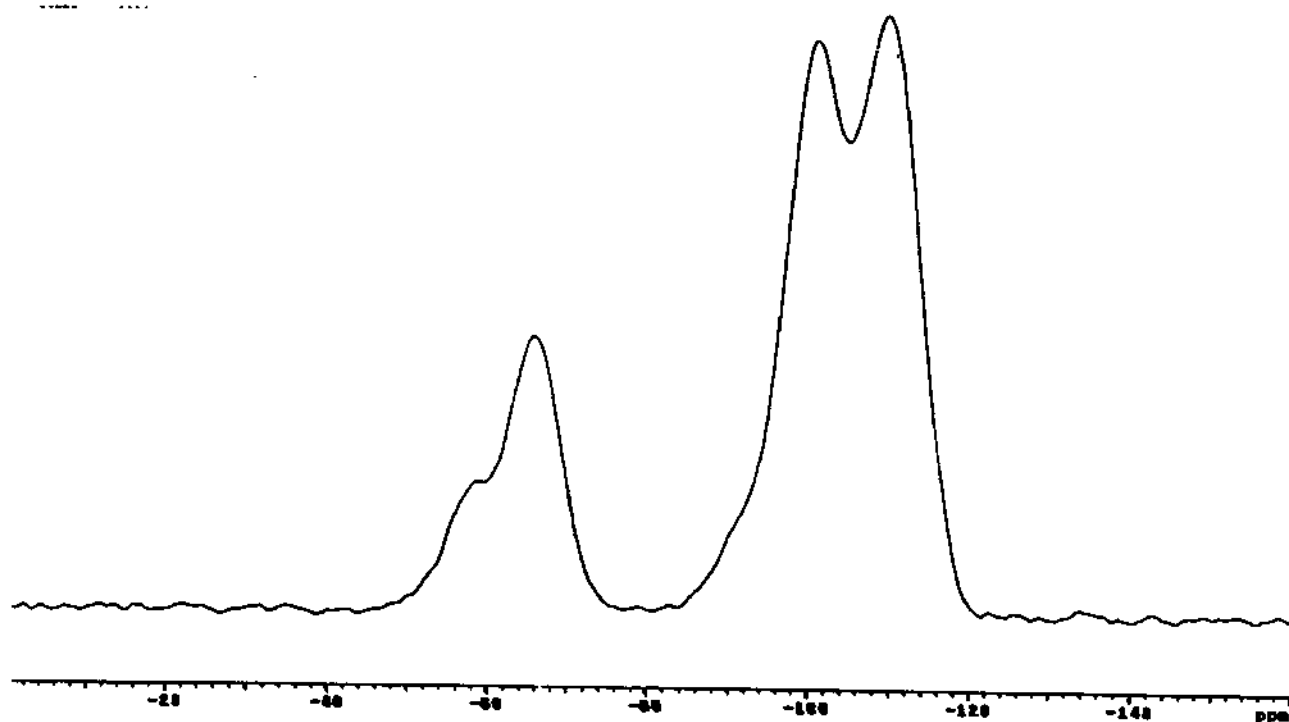


Figura 42. Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da {TBD}-MCM-41.

O espectro mostra sinais em δ -58 e -66, que tem intensidades mais próximas se comparadas às intensidades dos sinais em δ -55 e -65 no espectro da {GTS}-MCM-41. Isto também indica uma conversão dos grupos $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{GTS})$ para os grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{GTS})$ após a reação com TBD. A intensidade dos sinais em δ -100 e -109 colaboram com esta observação. O rompimento das ligações SiO-GTS ocorre provavelmente devido ao ataque nucleofílico das guanidinas no átomo de sítio do GTS. A ligação Si-N formada é a seguir rompida devido à sua alta instabilidade em meio básico,¹³⁴ levando à formação dos grupos $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{GTS})$ na superfície da MCM-41.

A oclusão de TCG em matrizes de SiO_2 preparadas pelo processo sol-gel

A terceira e última metodologia para a preparação de alquilguanidinas imobilizadas em matrizes inorgânicas envolveu a oclusão de TCG em matrizes de sílica preparadas pelo processo

sol-gel. A preparação destes catalisadores, demoninados por {TCG}-gel, envolve um procedimento muito simples, no qual um sol preparado com água, etanol, tetraetilortossilicato (TEOS) e TCG envelhece em sistemas abertos por períodos de até 12 h, até a formação do gel. Este novo catalisador, como saberemos a seguir no Capítulo 2, mostra uma atividade catalítica muito próxima daquela obtida com alquilguanidinas encapsuladas em zeólita Y desaluminizada. No entanto, ao contrário de seu análogo cristalino, pode ser preparado em meio úmido, utilizando procedimentos e vidrarias muito simples em um tempo consideravelmente curto, *e.g.* se o procedimento de preparação é iniciado pela manhã, o material estará pronto para uso já no dia seguinte. A metodologia de oclusão envolve o procedimento inverso do empregado no encapsulamento em Wessalith®, onde uma alquilguanidina é construída dentro de uma matriz inorgânica já preparada. Neste caso, a matriz inorgânica se constrói ao redor de uma alquilguanidina já preparada, que fica ocluída dentro do sistema microporoso do material. Durante o processo de gelificação também são formados mesoporos na estrutura da sílica, mas a TCG que aí se encontra é eliminada durante a lavagem do material após a síntese.

Se a preparação do catalisador é conduzida na ausência de TCG, a gelificação ocorre somente após 48 h. Na presença de TCG, o gel é formado em até 12 h. Já é conhecido que bases de Lewis como piridina e *N,N*-dimetil-*p*-aminopiridina (DMAP) aceleram os processos de gelificação,¹³⁵ mas não há relatos na literatura do uso de alquilguanidinas nestes sistemas, que catalisam eficientemente as reações de hidrólise e condensação, devido à sua elevada basicidade intrínseca. Análises elementares de C/H/N de {TCG}-gel mostram uma oclusão em torno de 0,25 mmol de TCG por grama de material. Esta pode ser indicada como a única desvantagem, embora significativa, deste método de preparação em relação à preparação por encapsulamento, que leva à obtenção de catalisadores com o dobro da quantidade de alquilguanidina por grama de material.

A caracterização do catalisador preparado por oclusão em matrizes de SiO₂

Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro na região do infravermelho da {TCG}-gel é mostrado abaixo (Figura 43).

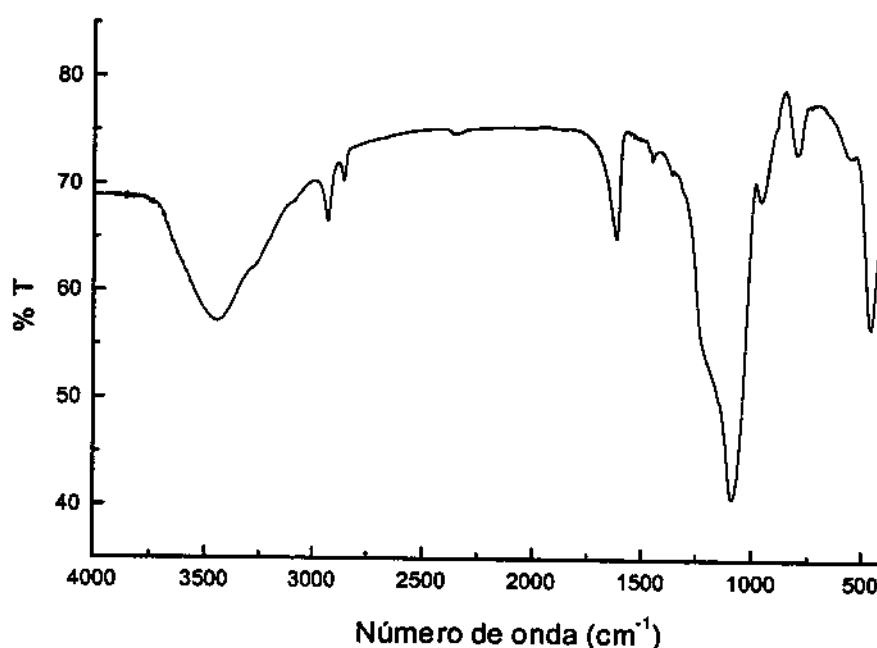


Figura 43. Espectro de infravermelho da {TCG}-gel.

Na região entre 1400 e 500 cm^{-1} observam-se as bandas relativas às vibrações fundamentais da rede e uma banda larga na região em torno de 3500 cm^{-1} , onde ocorre a absorção relativa ao estiramento O-H da água. Além das bandas características da matriz de SiO₂, observam-se os estiramentos das ligações C-H em 2934 e 2850 cm^{-1} e o estiramento da ligação C=N em 1617 cm^{-1} , que se encontra pouco deslocado em comparação à TCG livre, em 1615 cm^{-1} . Estes valores sugerem que a TCG sofre menor influência do microambiente na matriz de SiO₂, que no microambiente da Wessalith[®], que mostra uma maior diferença nos deslocamentos da ligação C=N da TCG encapsulada e livre.

Ressonância magnética nuclear de ^{13}C para sólidos

O espectro da {TCG}-gel é mostrado na Figura 44.

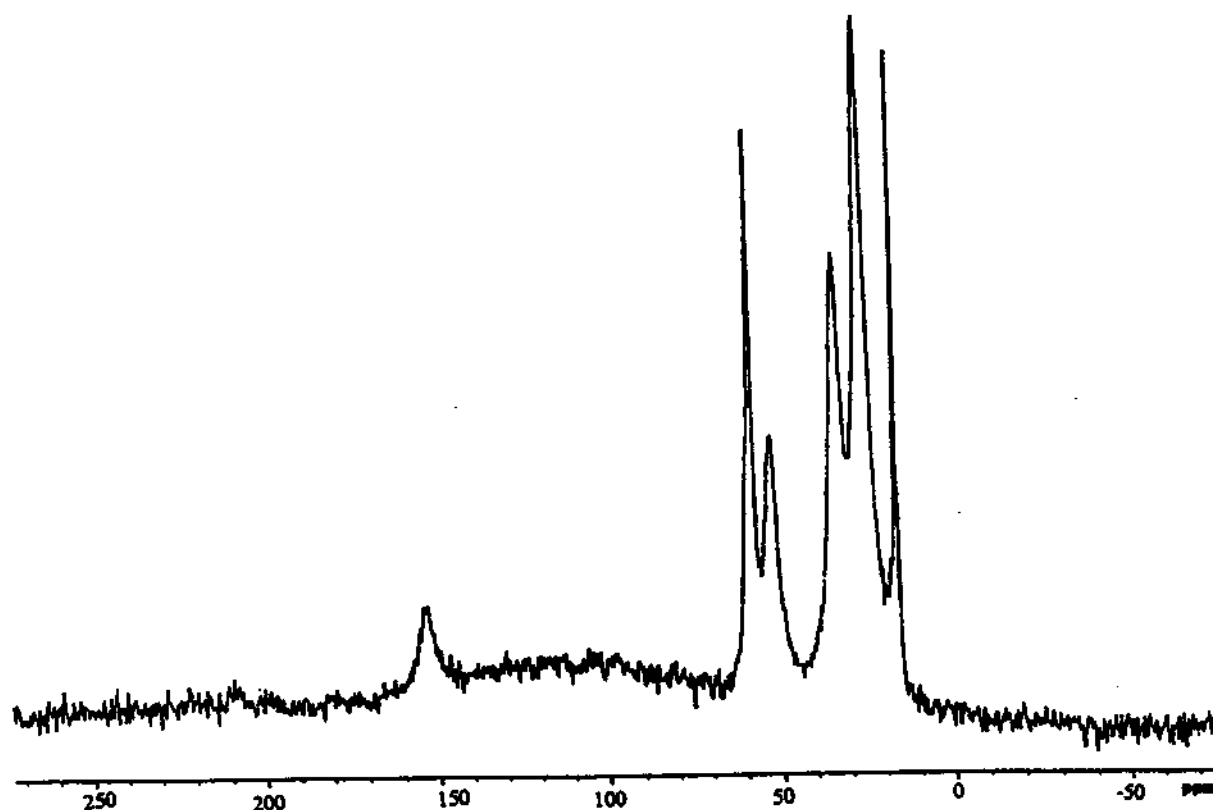


Figura 44. Espectro de RMN CP MAS de ^{13}C da {TCG}-gel

O espectro mostra sinais em δ 25, 33 e 52 que estão de acordo com os observados para TCG livre. Os sinais em δ 16 e 57 são relativos à ressonância dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$ do etanol que não foi completamente eliminado após a preparação do catalisador.

Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si para sólidos

O espectro da {TCG}-gel é mostrado na Figura 45.

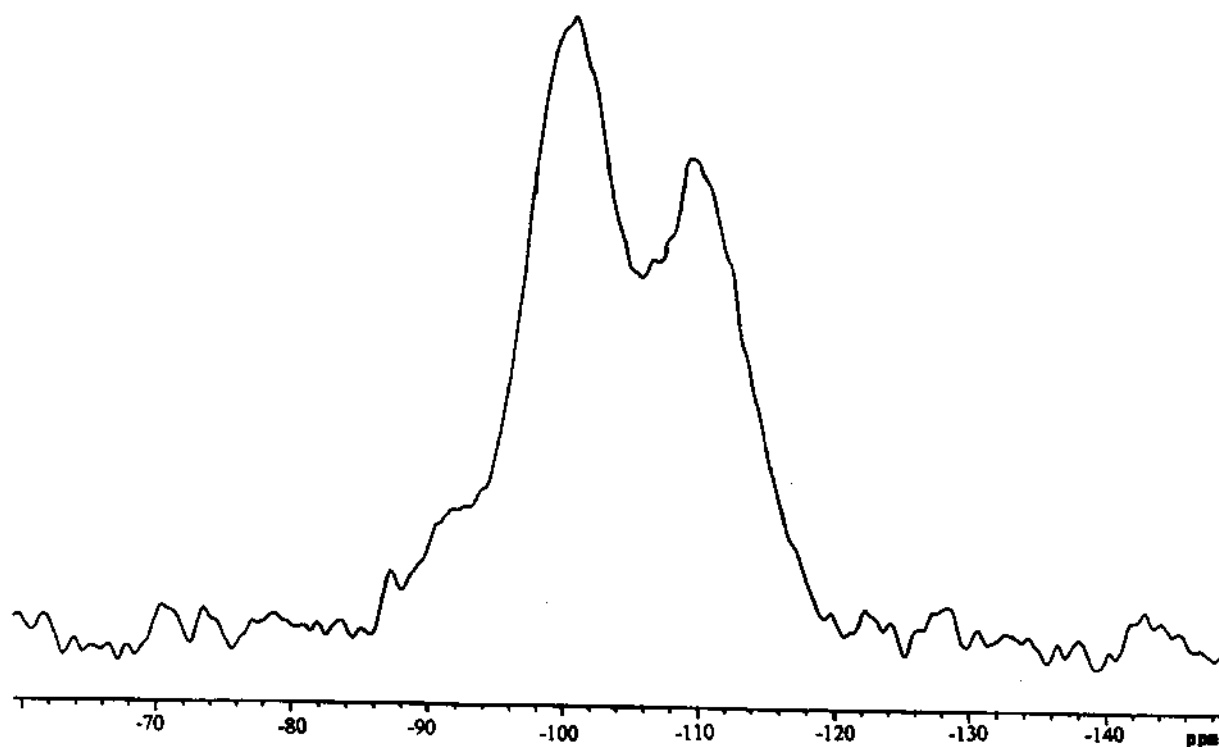


Figura 45. Espectro de RMN CP MAS de ^{29}Si da {TCG}-gel

O espectro mostra sinais em δ -101 e -109 que são atribuídos aos grupos $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ e $(\text{SiO})_4\text{Si}$, respectivamente, que não diferem na intensidade e nos deslocamentos dos sinais observados no espectro do material preparado na ausência de TCG. Isso mostra que não ocorre ligação química entre a estrutura do suporte e a TCG, que fica imobilizada somente por restrições físicas dentro do sistema microporoso.

Bibliografia

- ¹ U. Schuchardt, M. Wallau, I.W.C.E. Arends e R.A. Sheldon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 1144.
- ² F. Barrett, Magus: *Tratado Completo de Alquimia e Filosofia Oculta*, Ed. Mercuryo, São Paulo, 1994.
- ³ R.A. Sheldon, M. Wallau, I.W.C.E. Arends e U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.*, **31** (1998) 485.
- ⁴ A.F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, **17** (1756) 120.
- ⁵ J.W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, Rutledge and Sons Ed., Londres, 1932.
- ⁶ G.P. Giannetto, *Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*, Editorial Inovación Tecnológica, Caracas, 1989.
- ⁷ W.M. Meier e D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3^o ed., Butterworth-Heinemann Ed., Londres, 1992.
- ⁸ W.M. Meier e D.H. Olson, *Zeolites*, **12** (1992) 449.
- ⁹ D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons Ed., Nova York, 1974, p. 186.
- ¹⁰ V. Bosacek, V. Patzelova, Z. Tvaruzkova, D. Freude, U. Lhose, W. Schirmer, H. Stack e H. Thamm, *J. Catal.*, **61** (1980) 435.
- ¹¹ D. Freude, T. Frohlich, H. Pfeifer e Gy Scheler, *Zeolite*, **3** (1983) 171.
- ¹² V. Bosacek, D. Freude, Y. Frohlich, H. Pfeifer e Gy Scheler, *J. Colloid. Interface Sci.*, **85** (1982) 502.
- ¹³ E. Roland e P. Kleinsschmit, "Zeolites" em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers e S. Haukins ed., vol. A28, 5^a ed., VCH Publishers, Weinheim, 1996, p.475.
- ¹⁴ J. Weitkamp, U. Weiß e S. Ernst, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94** (1995) 363.
- ¹⁵ N. Herron, *Chemtec* (1989) 542.
- ¹⁶ P.B. Weisz e V.J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64** (1960) 382.
- ¹⁷ A. Corma, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 2373.
- ¹⁸ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, J.C. Vartuli e J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710.
- ¹⁹ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonovicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins e J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10834.

- ²⁰ (i) J.L. Casci, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85** (1994) 329; (ii) X.S. Zhao, G.Q.M. Lu e G.J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996) 2075; (iii) A. Sayari, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 1840.
- ²¹ M.E. Davis, *Acc. Chem. Res.*, **26** (1993) 111.
- ²² C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus Jr. e M.E. Davis, *Nature*, **381** (1996) 295.
- ²³ K.R. Kloestra, *Chemistry of Mesoporous Materials*, Tese de Doutorado, Delft, Holanda, 1997, pp. 2-4.
- ²⁴ A. Sayari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **102** (1996) 1.
- ²⁵ Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P.Feng, T.E. Gier, P. Siger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth e G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 1176.
- ²⁶ G.D. Stucky, Q. Huo, A. Firouzi, B.F. Chmelka, S. Schacht, I.G. Voigt-Martin e F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105** (1997) 3.
- ²⁷ J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth e S.E. Schramm, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 1816.
- ²⁸ J.C. Vartuli, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, A.S. Chu, S.B. McCullen, I.D. Johnson e W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 1816.
- ²⁹ D. Kushalani, A. Kuperman, G.A. Ozin, K. Tanaka, J. Garces, M.M. Olken e N. Coombs, *Adv. Mater.*, **7** (1995) 842.
- ³⁰ C.-F. Cheng, W. Zhou e J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.*, **263** (1996) 247.
- ³¹ A. Corma, Q. Kan, M.T. Navarro, J. Perez-Valiente e F. Rey, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2123.
- ³² A. Sayari, P.Liu, M. Kruk e M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2499.
- ³³ R. Ryoo e J.M. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 711.
- ³⁴ K.J. Elder e J.W. White, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 1226.
- ³⁵ Z. Luan, C. Cheng, W. Zhou e J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 1018.
- ³⁶ R. Mokaya, W. Zhou e W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1999) 51.
- ³⁷ R. Armon, C. Dosoretz, J. Starosvetsky, F. Orshansky e I. Saadi, *J. Biotech.*, **51** (1996) 279.
- ³⁸ C.J. Prinker e G.W. Scherer, *Sol-gel science – The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Nova York, 1990.
- ³⁹ H.D. Gesser e P.C. Goswami, *Chem. Rev.*, **89** (1989) 765.
- ⁴⁰ L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.*, **90** (1990) 33.
- ⁴¹ D. Avnir, V.R. Kaufman e R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids*, **74** (1985) 395.

- ⁴² L. Chu, M.W. Daniels e L.F. Francis, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2577.
- ⁴³ J.N. Hay e H.M. Raval, *J. Mater. Chem.*, **8** (1998) 1233.
- ⁴⁴ J. Hay, D. Porter e H. Raval, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* (1999) 81.
- ⁴⁵ D. Cauzzi, G. Predieri e A. Tiricchio, *Inorg. Chim. Acta*, **221** (1994) 183.
- ⁴⁶ M.K. Titulaer, J.B.H. Jansen e J.W. Geus, *J. Non-Cryst. Solids*, **168** (1994) 1.
- ⁴⁷ P.A. Sermon, Y. Wang e M.S.W. Vong, *J. Colloid. Interface Sci.*, **168** (1994) 327.
- ⁴⁸ U. Schubert, N. Huesing e A. Lorenz, *Chem. Mater.*, **7** (1995) 2010.
- ⁴⁹ J. Blum, D. Avnir e H. Schumann, *Chemtec* (1999) 32.
- ⁵⁰ P. Battioni, E. Cardin, M. Louloudi, B. Schöllhorn, G.A. Spyroulias, D. Mansuy e T.G. Traylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996) 2037.
- ⁵¹ K. Maruszewski, M. Jasierski, W. Wacławek, W. Strek e M. Lisowski, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13** (1998) 585.
- ⁵² N.A.J.M. Sommerdijk, J.D. Wright, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13** (1998) 565.
- ⁵³ C. Rottman, A. Turniansky e D. Avnir, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13** (1998) 17.
- ⁵⁴ J. Zhang, M. Matsuoka, H. Yamashita e M. Anpo, *Langmuir*, **15** (1999) 77.
- ⁵⁵ D. Avnir, S. Braun, O. Lev e M. Ottolenghi, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 1605.
- ⁵⁶ D. Shabat, F. Grynszpan, S. Saphier, A. Turniansky, D. Avnir e E. Keinan, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2258.
- ⁵⁷ T.K. Jain, I. Roy, T.K. De e A. Maitra, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 11092.
- ⁵⁸ M.T. Reetz, *Adv. Mater.*, **9** (1997) 943.
- ⁵⁹ H. Hattori, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 537.
- ⁶⁰ U. Schuchardt e M. Wallau, *J. Braz. Chem. Soc.*, **6** (1995) 393.
- ⁶¹ R.K. Kloestra, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1005.
- ⁶² H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, Budapeste, Hungria, 1992, p. 1171.
- ⁶³ S.C. Lee, S.W. Lee, K.S. Kim, T.J. Lee, D.H. Kim e J.C. Kim, *Catal. Today*, **44** (1998) 253.
- ⁶⁴ W.S. Wieland, R.J. Davis e J.M. Garces, *J. Catal.*, **173** (1998) 490.
- ⁶⁵ H. Kabashima, H. Tsuji e H. Hattori, *Appl. Catal. A: General*, **165** (1997) 319.
- ⁶⁶ J.H. Zhu, Y. Chun, Y. Qin e Q.H. Qu, *Microporous Mesoporous Mat.*, **24** (1998) 19.

- ⁶⁷ T. Baba, S. Hikita, Y. Ono, T. Yoshida, T. Tanaka e S. Yoshida, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **98** (1995) 49.
- ⁶⁸ M. Lásperas, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez e P. Geneste, *Microporous Mater.*, **7** (1996) 61.
- ⁶⁹ M.L. Kantam, B.M. Choudary, Ch.V. Reddy, K.K. Rao e F. Figueras, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 1033.
- ⁷⁰ P.S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente e F. Figueras, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 1091.
- ⁷¹ S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani e K. Kaneda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 295.
- ⁷² G.A. Ozin e C. Gil, *Chem. Rev.*, **89** (1989) 1749.
- ⁷³ T. Bein, C. Huber, K. Moller, C.-G. Wu e L. Xu, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2252.
- ⁷⁴ M.J. Sabater, A. Corma, A. Domenech, V. Fornés e H. Garcia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 1285.
- ⁷⁵ R. Sercheli, A.L.B. Ferreira, M.C. Guerreiro, R.M. Vargas, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, *Tetrahedron Lett.*, **38** (1997) 1325.
- ⁷⁶ D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula e F. DiRenzo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97** (1995) 173.
- ⁷⁷ D.S. Shephard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J.M. Matters, C.L. Roper, S. Parsons, B.F.G. Johnson e M.J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37** (1998) 2719.
- ⁷⁸ J.H. Clark e D.J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 853.
- ⁷⁹ Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos, T. Bein e P.A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 355.
- ⁸⁰ P. Sutra e D. Brunel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996) 2485.
- ⁸¹ C.-J. Liu, S.-G. Li, W.-Q. Pang e C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 65.
- ⁸² W.A. Carvalho, M. Wallau e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, aceito para publicação.
- ⁸³ F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier e M. Wezstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37** (1998) 2462.
- ⁸⁴ M.P. Stewart e J.M. Buriak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37** (1998) 3257.
- ⁸⁵ J.E. Bateman, R.D. Eagling, D.R. Worrall, B.R. Horrocks e A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37** (1998) 2683.

- ⁸⁶ E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti e P. Venturello, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* (1989) 105.
- ⁸⁷ E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti e P. Venturello, *Tetrahedron Lett.*, **29** (1988) 2261.
- ⁸⁸ R.H. Jin e Y. Kurusu, *J. Mol. Catal.*, **73** (1982) 218.
- ⁸⁹ D.J. Macquarrie e D.B. Jackson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 1781.
- ⁹⁰ D.J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1997) 601.
- ⁹¹ Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos e P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 2661.
- ⁹² A. Derrien, G. Renard e D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117** (1998) 445.
- ⁹³ R. Sercheli, R.M. Vargas, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, no prelo.
- ⁹⁴ R. Sercheli, R.M. Vargas e U. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, submetido.
- ⁹⁵ P.A.S. Smith, *The Chemistry of the Open Chain Nitrogen Compounds*, Benjamin, Nova York, 1965, vol. 1, p. 277.
- ⁹⁶ C. Grawbow e S. Weiss, "Guanidine and Derivatives" em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B. Elvers e S. Haukins ed., vol. A12, 5ª ed., VCH Publishers, Weinheim, 1989, p. 545.
- ⁹⁷ A.V. Rama Rao, M.K. Gurjar e A. Islam, *Tetrahedron Lett.*, **34** (1993) 4993.
- ⁹⁸ T.W. Campbell, J.J. Monagle e V.S. Foldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 3673.
- ⁹⁹ G. Moffatt e G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 649.
- ¹⁰⁰ R. Chinchilla, C. Nájera e P. Sánchez-Agulló, *Tetrahedron: Asymmetry*, **5** (1994) 1393.
- ¹⁰¹ Z.M. Jazay, I. Petnehazy, I. Toke and B. Szajani, *Synthesis* (1987) 520.
- ¹⁰² R. Appel, R. Kleinstuck e K.-D. Ziehn, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 1335.
- ¹⁰³ A. Vogel, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4^{ed}, Longman Inc., New York, 1978, p. 293.
- ¹⁰⁴ S. Furumoto, Osaka Synthetic Organic Chemistry Research Laboratory, Ltd, App. **71** **50,602,08** (1971), CA: 79: 65892t
- ¹⁰⁵ D.H.R. Barton, J.D. Elliot e S.D. Géro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* (1982) 2085.
- ¹⁰⁶ G. Barcelo, D. Grenouillat, J.-P. Senet e G. Sennyey, *Tetrahedron*, **46** (1990) 1839.
- ¹⁰⁷ A.R. Katritzky, R.L. Parris e S.M. Allin, *Synth. Commun.*, **25** (1995) 1173.
- ¹⁰⁸ S.Y. Ko, J. Lerpiniere e A.M. Christofi, *Synlett* (1995) 815.
- ¹⁰⁹ A.P. Davis e K.J. Dempsey, *Tetrahedron: Asymmetry*, **6** (1995) 2829.

- ¹¹⁰ I. Münster, U. Rolle, A. Madder e P.J. De Clercq, *Tetrahedron: Asymmetry*, **6** (1995) 2673.
- ¹¹¹ K.S. kim, N.L. Quian, *Tetrahedron Lett.*, **34** (1993) 7677.
- ¹¹² K. Ramadas, N. Janarthanan e R. Pritha, *Synlett* (1997) 1053.
- ¹¹³ K. Ramadas, *Tetrahedron Lett.*, **37** (1996) 5161.
- ¹¹⁴ K. Ramadas e N. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1995) 2841.
- ¹¹⁵ W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau e U. Schuchardt, *Zeolites*, **18** (1997) 408.
- ¹¹⁶ N. Baccan, J.C. Andrade, O.E.S. Godinho e J.S. Barone, *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 2ª ed., Editora da Unicamp, Campinas, 1992, p. 189.
- ¹¹⁷ U. Schuchardt e O.C. Lopes, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65** (1988) 1940.
- ¹¹⁸ U. Schuchardt, R.M. Vargas e G. Gelbard, *J. Mol. Catal A: Chem.*, **99** (1995) 65.
- ¹¹⁹ U. Schuchardt, R.M. Vargas e G. Gelbard, *J. Mol. Catal A: Chem.*, **109** (1996) 37.
- ¹²⁰ G. Gelbard, O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure e U. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72** (1995) 1239.
- ¹²¹ U. Schuchardt e O.C. Lopes, "Reator Contínuo com Catalisadores Orgânicos Heterogeneizados para a Transesterificação de Óleos Vegetais" pedido de Privilégio de Invenção depositado no INPI/BSB, sob protocolo nº 38 202 429 (1982).
- ¹²² U. Schuchardt e O.C. Lopes, "Processo de Preparação de Ésteres Metílicos com Catalisadores Orgânicos e Métodos de Determinação Rápida de Composição de Óleos e Gorduras" pedido de Privilégio de Invenção depositado no INPI/RJ, sob protocolo nº 38 302 366 (1983).
- ¹²³ U. Schuchardt e O.C. Lopes, "Processo de Preparação de Ésteres Metílicos com Catalisadores Orgânicos" pedido de Privilégio de Invenção depositado no INPI/BSB, sob protocolo nº 38 302 429 (1989).
- ¹²⁴ W. Hölderich, M. Hess e F. Näumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 226.
- ¹²⁵ Razão Si/Al, área superficial e caráter hidrofóbico fornecidos pela Degussa AG (Alemanha)
- ¹²⁶ N. Herron, *J. Coord. Chem.*, **19** (1988) 25.
- ¹²⁷ J.J. Hriljac, M.M. Eddy, A.K. Cheetham, J.A. Donohue e G.J. Ray, *J. Solid State Chem.*, **106** (1993) 66.
- ¹²⁸ M.D. Alba, Z. Luan e J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 2178.
- ¹²⁹ G. Centi, S. Perathoner, F. Trifirò, A. Aboukais, C.F. Aissi e M. Guelton, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 2617.

- ¹³⁰ A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro e J. Perez-Pariente, *J. Catal.*, **148** (1994) 569.
- ¹³¹ F. Schüth, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **99** (1995) 1306.
- ¹³² C.-F. Cheng, W. Zhou, D.H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves e L.F. Gladden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** (1997) 359.
- ¹³³ J.V. Smith e C.S. Blackwell, *Nature*, **302** (1983) 223.
- ¹³⁴ R.A.W. Jondtine e M.E. Rose, *Tetrahedron*, **35** (1979) 2169.
- ¹³⁵ J. Livage e C. Sanchez, *J. Non-Crystal. Sol.*, **145** (1992) 11.

Introdução

Peneiras moleculares e zeólitas como catalisadores

A síntese de produtos com alto valor agregado normalmente é associada com a produção de grandes quantidades de lixo tóxico, devido ao uso de reagentes tradicionais, tais como ácidos minerais, bases fortes inorgânicas, oxidantes em quantidades estequiométricas e complexos de metais de transição. O emprego destes tipos de compostos é vasto e tem sérias implicações, destacando-se a contaminação inorgânica dos produtos orgânicos, baixa seletividade que leva à formação de isômeros e subprodutos e, principalmente, a formação de grandes quantidades de lixo tóxico. No entanto, estes problemas podem ser amplamente contornados se reagentes genuinamente heterogêneos e catalíticos pudessem ser desenvolvidos.¹

As peneiras moleculares e as zeólitas, com suas peculiaridades estruturais, se tornaram as grandes vedetes dos pesquisadores para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com aplicação na indústria química. Estes materiais já encontram uma considerável aplicação industrial como catalisadores em processos de craqueamento, isomerização e alquilação,^{2,3} bem como na epoxidação de olefinas com peróxido de hidrogênio,⁴ mas outros usos têm sido constantemente estudados.^{5,6,7} Uma excelente revisão sobre o potencial de zeólitas como catalisadores em química orgânica foi feita por Venuto,⁸ descrevendo a maioria de suas aplicações em fase líquida e gasosa.

O potencial destes materiais também compreende sua capacidade em serem modificados, por exemplo, pela introdução de metais de transição, seus respectivos complexos, óxidos metálicos ou espécies orgânicas com atividade catalítica, através de diferentes processos, tais como ancoramento, encapsulamento, troca iônica ou substituição isomórfica. Não há dúvida que os materiais preparados exibem atividades e seletividades interessantes, mas a estabilidade dos catalisadores também é um requisito *sine qua non* para a aplicação industrial. Um catalisador heterogêneo que simplesmente libera suas espécies ativas em solução – como guerreiros gregos saindo do cavalo de Tróia – não é de muita importância prática. Nos dias de hoje, a questão da estabilidade dos catalisadores frente à lixiviação tem uma importância tão grande quanto aquela que foi dada aos bons resultados obtidos no início do estudo das zeólitas. Pode-se citar três aspectos na questão da lixiviação: (i) a espécie lixivia, mas não é ativa em solução, (ii) a espécie

lixivia e é ativa em solução e (iii) a espécie não lixivia e os resultados observados são realmente devido à catálise heterogênea.⁴

Um exemplo característico de catalisadores heterogêneos não estáveis, são os aluminofosfatos trocados isomorficamente com crômio. O material preparado pela incorporação de crômio em aluminofosfato-5 (Cr-APO-5), foi considerado durante muitos anos como um eficiente catalisador na oxidação de hidrocarbonetos,^{9,10} mas recentemente foi mostrado que os resultados são devido a pequenas quantidades de crômio que lixiviam para a solução. As primeiras sugestões de lixiviação de crômio para a solução foram feitas após se estudar a oxidação de α -pineno e valenceno com diferentes alquilhidroperóxidos (Figura 1).

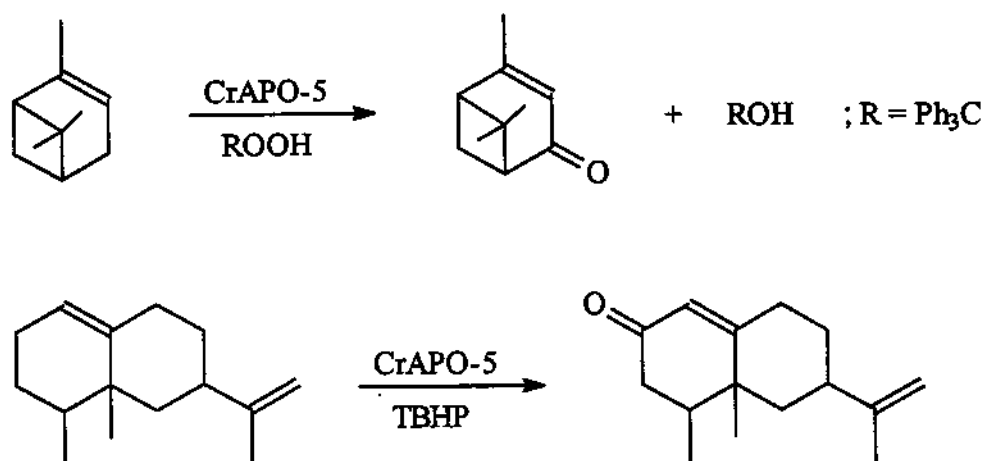


Figura 1. Oxidação de terpenos catalisada por CrAPO-5.

Quando a oxidação de α -pineno é conduzida na presença de um oxidante muito volumoso, tal como trifenilmetilhidroperóxido, não se observa a formação de verbenona. No entanto, observa-se a formação de produtos quando valenceno é utilizado como substrato e *tert*-butilhidroperóxido como agente oxidante. Se as reações ocorressem nos microporos, não seria esperada a formação de produtos em ambos os casos, uma vez que trifenilmetilhidroperóxido e valenceno são muito volumosos para terem acesso dentro do sistema poroso do aluminofosfato.¹¹ Dessa forma, sugeriu-se que pequenas quantidades de espécies de crômio, *lixiviadas para a solução pelos hidroperóxidos*, são responsáveis por estes resultados.

Outros casos de lixiviação envolvem peneiras moleculares trocadas isomorficamente com vanádio, na oxidação de diferentes álcoois,¹² cicloexano^{13,14} ou na epoxidação de olefinas¹⁵ (Figura 2).

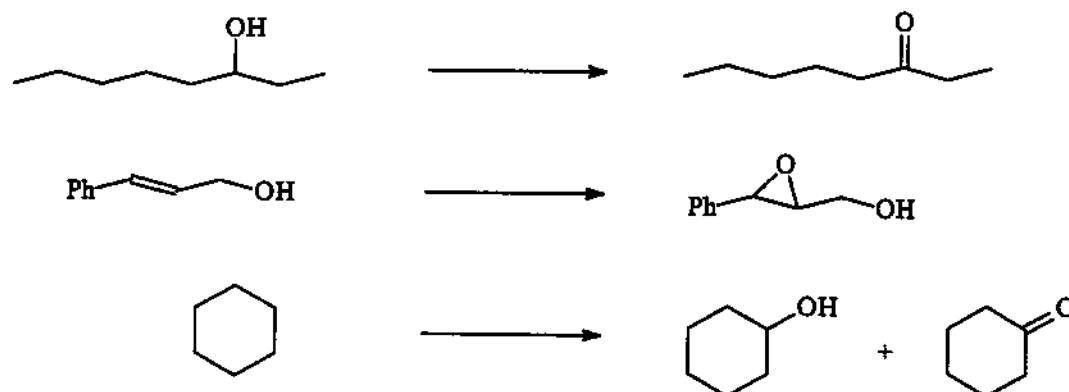


Figura 2. Oxidação de álcoois, olefinas e cicloexano catalisada por peneiras moleculares trocadas com vanádio.

Os trabalhos que descrevem a preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos¹⁶ como catalisadores, *i.e.* normalmente peneiras moleculares modificadas com agentes organossilanos, não citam que ocorre lixiviação dos grupos orgânicos cataliticamente ativos.^{17,18} Por outro lado, é curioso que também não descrevam testes de reciclagem dos catalisadores utilizados nas reações, como era de se esperar. A Figura 3 mostra algumas recentes aplicações catalíticas de peneiras moleculares organofuncionalizadas na preparação de monoglicerídeos¹⁹ ou como auxiliar quiral na alquilação enantiosseletiva de benzaldeído.²⁰

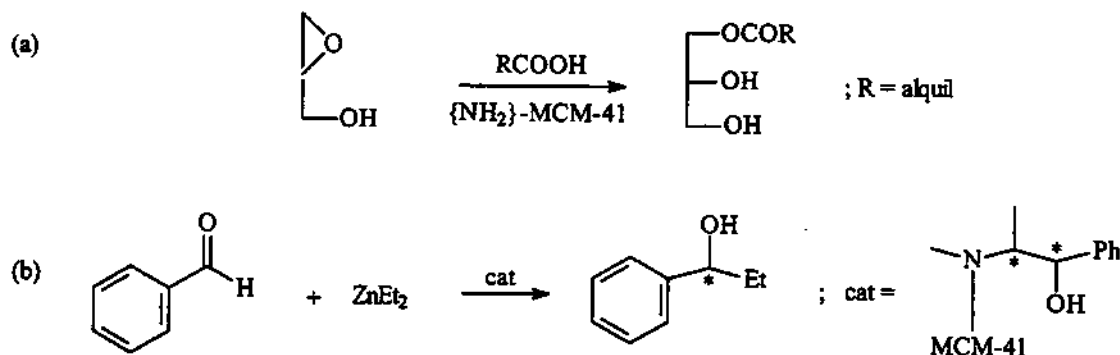


Figura 3. Aplicações de MCM-41 organofuncionalizada na (a) síntese de monoglicerídeos e (b) como auxiliar quiral na alquilação enantiosseletiva de benzaldeído.

Os autores destes trabalhos, desenvolvidos no *Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique*,²¹ descrevem a reutilização destes catalisadores sem qualquer perda de atividade no segundo ciclo catalítico, o que deixa dúvidas.

Alquilguanidinas como catalisadores

Devido a sua elevada basicidade, as alquilguanidinas encontram aplicações como catalisadores em diversos processos, tais como metilação de fenóis,²² esterificação de ácidos carboxílicos²³ e adição de nitroalcanos a compostos α,β -insaturados.^{24,25}

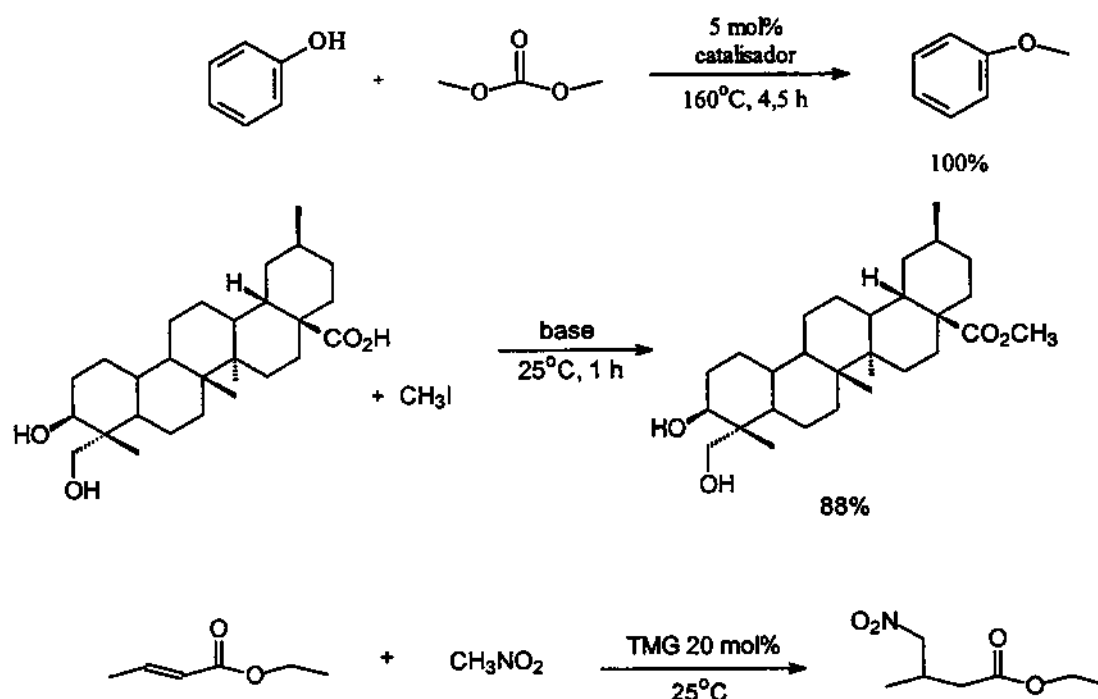


Figura 4. Algumas aplicações de alquilguanidinas como catalisadores em síntese orgânica.

Quando as alquilguanidinas são heterogeneizadas em polímeros orgânicos (poliestirenos modificados), mostram atividades catalíticas próximas daquelas observadas para as alquilguanidinas livres na transesterificação de óleos vegetais com metanol.^{26,27,28}

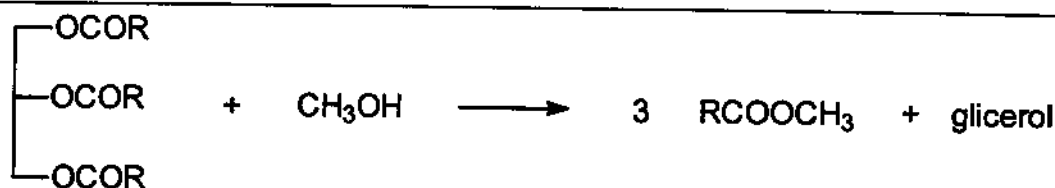


Figura 5. Transesterificação de triglicerídeos com metanol catalisada por alquilguanidinas.

No entanto, ocorre lixiviação das bases dos polímeros orgânicos a partir do primeiro ciclo catalítico. Para que o problema da lixiviação fosse contornado, 1,2,3,-trícicloexilguanidina (TCG) foi encapsulada em zeólita Y hidrofóbica (Wessalith®) e sua atividade catalítica foi testada na reação de benzaldeído com acetona.²⁹

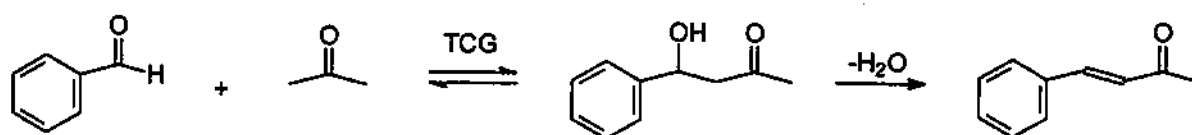


Figura 6. Produtos formados na reação de benzaldeído com acetona.

A TCG encapsulada mostrou ter uma atividade muito inferior à da TCG livre, provavelmente devido à restrições de difusão de reagentes e produtos dentro do sistema microporoso da Wessalith®. Por outro lado, a atividade das alquilguanidinas heterogeneizadas pode ser aumentada quando imobilizadas por ancoramento em MCM-41, como foi mostrado em adições de Michael³⁰ e na transesterificação de propionato de etila com *n*-butanol³¹ catalisadas por 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) ancorada em MCM-41.

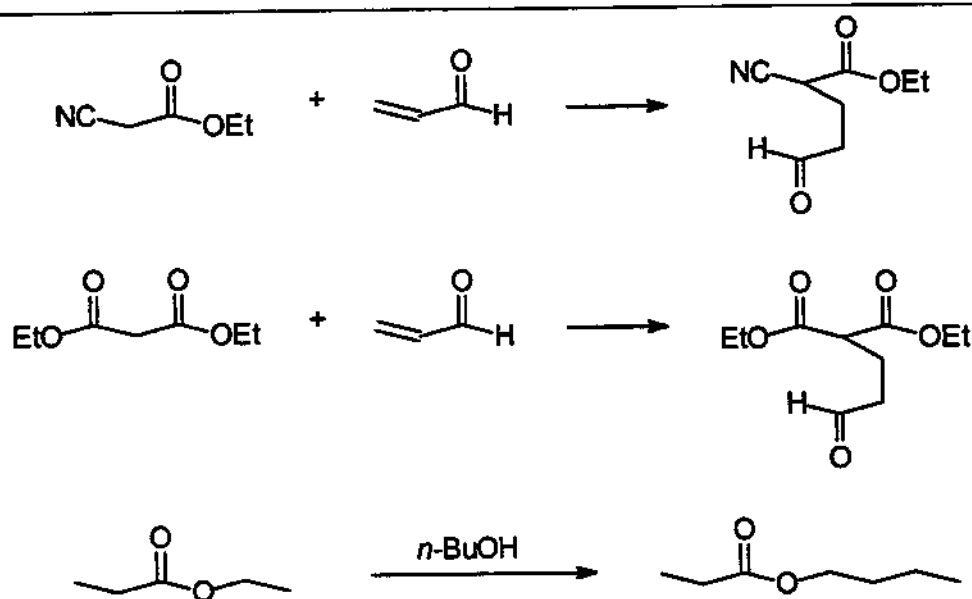


Figura 7. Algumas reações catalisadas por TBD ancorada em MCM-41.

Aparentemente, reações que usam solventes apróticos desfavorecem a lixiviação das bases do suporte,³⁰ ao contrário da transesterificação de propionato de etila que reduz muito a atividade do catalisador a partir do segundo ciclo catalítico. Recentemente, descrevemos a atividade catalítica de TCG ancorada em MCM-41 ou ocluída em matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel na reação de benzaldeído com acetona³² e na transesterificação de óleos vegetais,³³ que também favorecem a lixiviação das bases do suporte, como será mostrado a seguir.

Objetivos

Nesta parte do trabalho tivemos como objetivo testar a atividade dos catalisadores preparados em reações de benzaldeído com acetona e na transesterificação de óleo de soja com metanol. Foram estudadas as conversões e seletividades dos diferentes catalisadores na formação dos produtos, bem como a estabilidade dos catalisadores com relação à lixiviação das bases durante os testes catalíticos.

Experimental

Reagentes e solventes

Acetona (Merck), óleo de soja (Liza), hidróxido de sódio (Ecibra), metanol (Merck), *i*-propanol (Merck), *terc*-butanol (Merck), éter etílico (Merck) e acetato de etila (Merck) foram utilizados sem tratamento prévio. Benzaldeído (Riedel-de-Haen) foi destilado imediatamente antes de seu uso.

Testes catalíticos

Reação de benzaldeído com acetona

Em um frasco Schlenk foram adicionados benzaldeído (350 mg, 3,3 mmol) previamente destilado, acetona (560 mg, 9,6 mmol) e KOH ou TCG ou DSG ou TBD (0,33 mmol, 10 mol%). Foram utilizados éter etílico, acetato de etila, acetona em excesso, metanol, *i*-propanol e *terc*-butanol como solventes (2 mL). Nas reações com catalisadores heterogêneos, foram empregados aproximadamente 10% dos reagentes utilizados nas reações homogêneas e {TCG}-Y ou {DSG}-Y ou {TBD}-MCM-41 ou {TCG}-MCM-41 ou {TCG}-gel (100 mg). As misturas reacionais foram agitadas magneticamente a 25°C sob atmosfera inerte, por períodos de até 24 h para as reações homogêneas, e de até 6 dias, para as reações heterogêneas. Os catalisadores utilizados nos experimentos de reciclagem foram filtrados, lavados com 50 mL de metanol e secos a 40°C sob pressão reduzida. As análises de cromatografia gasosa foram feitas com amostras preparadas por diluição de 50 µL de alíquotas reacionais com 450 µL de metanol. Os espectros para identificação das amostras autênticas são mostrados no Apêndice 1.

- 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona foi preparada de acordo com Noyce e Reed;³⁴ rendimento: 1,9 g (30%); IV (cm⁻¹) 3440, 2923, 1698, 1601, 1449, 1356, 747; RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ 2,1 (3H, s), 2,8-3,0 (2H, m), 3,4 (1H, s), 5,1 (1H, dd) e 7,2-7,4 (5H, m); RMN de ¹³C (500 MHz, CDCl₃) δ 30,6, 51,8, 125,6, 127,7, 128,5, 142,8 e 209,6; *m/z* 43, 77, 79, 51, 58, 105, 131, 146 e 164.

- 4-fenil-3-buten-2-ona foi preparada de acordo com Hawbecker *et al.*; ³⁵ rendimento: 1,35 g (92,5%); IV (cm^{-1}) 3028, 1651, 982, 761 e 695; RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 2,4 (3H, s), e 7,0-7,2 (1H, d), 7,2-7,7 (5H, m) e 7,7-7,8 (1H, d); m/z 131, 103, 51, 77, 43, 145 e 146.

Transesterificação de óleo de soja com metanol

A um balão de 50 mL, equipado com um condensador de refluxo, foram adicionados óleo de soja (1,0 g, 3,7 mmol), metanol (1,0 g, 31,2 mmol) e {TBD}-MCM-41 ou {TCG}-MCM-41 (5 mol%) ou {TCG}-Y ou {TCG}-gel (10 mol%). As misturas reacionais foram aquecidas a 70°C por 5 h, sob agitação magnética e atmosfera inerte. A mistura reacional foi centrifugada e lavada com diclorometano e com uma solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi isolada, seca com MgSO_4 e o solvente evaporado sob pressão reduzida. Os experimentos para medir a atividade das alquilguanidinas lixiviadas dos suportes foram feitos por agitação dos catalisadores em metanol sob condições reacionais durante 5 h. Os catalisadores foram filtrados, óleo de soja foi adicionado ao filtrado e a mistura reacional foi mantida sob condições de transesterificação por 5 h.

Análise dos produtos

Análise quantitativa dos produtos da reação de aldol

Os produtos foram analisados em um cromatógrafo HP 5890 II, utilizando uma coluna capilar CBP1 (25 m×0,22 mm×0,33 μm), acoplado a um detetor de ionização em chama. As condições são mostradas na Tabela 1. Os produtos foram quantificados utilizando curvas de calibração para benzaldeído e 4-fenil-3-buten-2-ona e ciclooctano como padrão interno. Os produtos de interesse tiveram seus tempos de retenção comparados com o das amostras autênticas.

Tabela 1. Condições de análise da cromatografia a gás

Parâmetros	Condições
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detetor	250°C
Fluxo do gás de arraste (H ₂)	1 mL min ⁻¹
Fluxo da purga do septo	5 mL min ⁻¹
Razão de divisão de amostra	1/40
Programa de temperatura	80°C (7 min), 10°C/min, 160°C (4 min)

Análise qualitativa dos produtos da reação de aldol

Os produtos foram identificados por um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A, acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu QP-5000, equipado com duas bibliotecas de espectros padrões (Wiley/NBS Database-PBM-Format e NIST62). As condições de análise estão mostradas na Tabela 2. Os compostos identificados apresentaram índice de similaridade (SI) maior que 90%.

Tabela 2. Condições de análise da cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas

Parâmetros	Condições
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura da interface	230°C
Fluxo do gás de arraste (He)	1 mL min ⁻¹
Fluxo da purga do septo	5 mL min ⁻¹
Razão de divisão da amostra	1/50
Programa de temperatura	80°C (7 min), 10°C/min, 160°C (4 min)
Energia de ionização	70 eV

Análise quantitativa dos produtos da transesterificação de óleo de soja

A conversão do óleo vegetal para a mistura dos ésteres metílicos foi determinada por RMN de ^1H através da razão dos valores dos sinais de integração dos sinais em δ 3,6 (grupos metóxi dos ésteres metílicos) e δ 2,3 (grupos $-\text{CH}_2-$, em posição α - ao grupo carbonila, de todos os derivados de ácidos graxos).³⁶

Resultados e Discussão

Reação de benzaldeído com acetona

Reações catalisadas por alquilguanidinas livres

Inicialmente, foram testadas as atividades catalíticas da 1,2,3-tricicloexilguanidina (TCG) livre na reação de benzaldeído com acetona (Figura 8) utilizando diferentes solventes. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

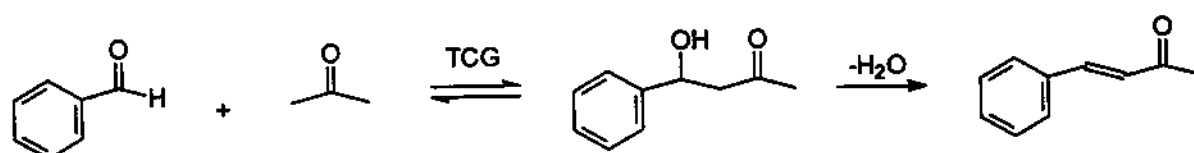


Figura 8. Produtos formados na reação de benzaldeído com acetona.

Observa-se uma pronunciada redução da atividade da TCG quando acetato de etila, éter etílico ou um excesso de acetona são utilizados como solventes, em comparação com a reação feita em metanol.

Tabela 3. Influência do solvente na reação catalisada por TCG.

Solvente	Tempo (h)	Produtos (%)	
		Condensação	Adição
MeOH	4	69	0
Acetona	4	19	30
Acetato de etila	24	8	12
Éter etílico	24	0	0

Condições: 3,3 mmol de benzaldeído, 9,6 mmol de acetona, 0,33 mmol de catalisador, 2 mL de solvente, 25°C.

A forte dependência da atividade da TCG nos diferentes solventes pode ser explicada analisando-se o mecanismo da reação (Figura 9).

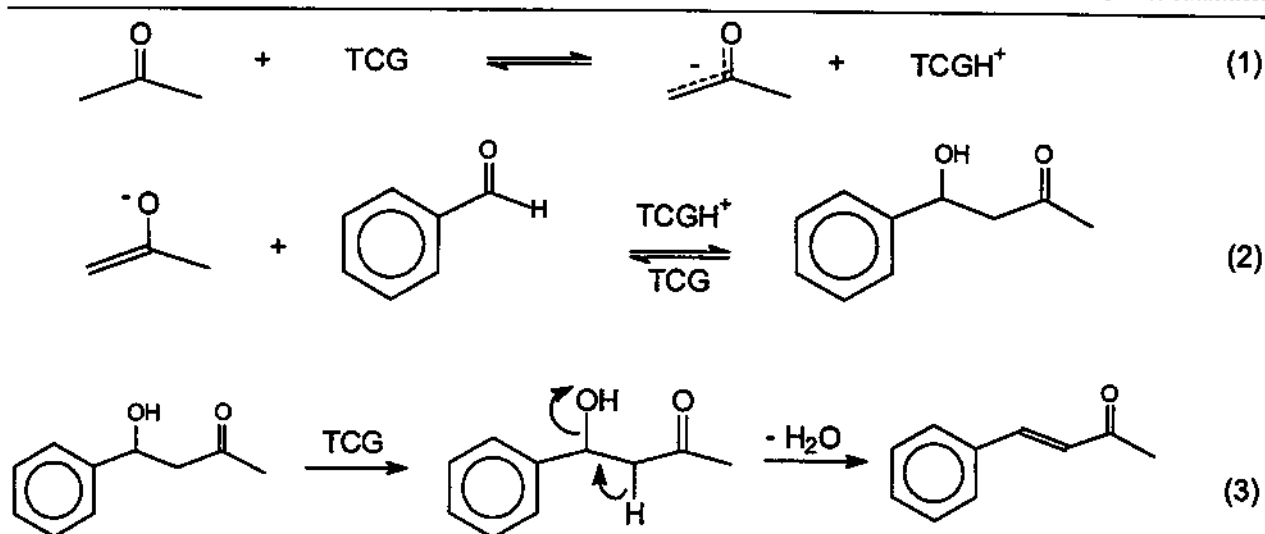


Figura 9. Mecanismo proposto para a reação de benzaldeído com acetona.

O passo limitante da reação é a abstração de um próton da acetona (reação 1), já que o pKa da acetona é de 26,5 e o da TCG é da ordem de 15. Dessa forma, quanto maior for o deslocamento do equilíbrio na direção de formação do enolato, maior será a velocidade da reação pois, uma vez formado, imediatamente ataca a carbonila do benzaldeído (reação 2). O metanol favorece o deslocamento desse equilíbrio, pois consegue estabilizar o enolato formado através de ligação de hidrogênio. A acetona e o acetato de etila, por outro lado, não são espécies adequadas para a estabilização de enolatos, pois não possuem hidrogênios suficientemente ácidos. Acreditamos que a estabilização do enolato não seja a única responsável pelo aumento da velocidade quando a reação é feita em metanol, uma vez que a formação de íons metóxido também proporciona a abstração de prótons da acetona. A formação do produto de condensação (reação 3) ocorre provavelmente por um mecanismo E2, devido às condições experimentais utilizadas.

Uma inversão de seletividade ocorre quando acetona e acetato de etila são utilizados como solventes, em comparação com as reações feitas em metanol. Nas condições reacionais, a formação do produto de condensação é muito favorecida, devido, entre outros fatores, a sua alta estabilidade termodinâmica. Quanto maior for a estabilização e conseqüente redução de energia do estado de transição envolvido na desidratação do produto de adição, maior será a conversão para o produto de condensação. Esta estabilização pode ser obtida através do auxílio de solventes

durante a deprotonação do produto de adição, mais pronunciada no caso de metanol, em comparação com cetonas e ésteres.

Como foi verificado que metanol é o solvente mais apropriado para esta reação, foram testados outros álcoois como solventes. A atividade das alquilguanidinas também foi comparada com a do hidróxido de potássio, comumente utilizado nestes sistemas (Tabela 4).

Tabela 4. Rendimentos obtidos nas reações com catalisadores homogêneos.

Catalisador	Solvente	Produtos (%)	
		Condensação	Adição
KOH	MeOH	95	0
TCG	MeOH	94	0
TCG	<i>i</i> -PrOH	94	0
TCG	<i>t</i> -BuOH	90	0
TBD	MeOH	96	0
DCG	MeOH	90	0

Condições: 3,3 mmol de benzaldeído, 9,6 mmol de acetona, 0,33 mmol de catalisador, 2 mL de solvente, 24 h, 25°C.

As alquilguanidinas livres têm atividades semelhantes às obtidas com hidróxido de potássio e todos levam à formação do produto de condensação em altos rendimentos. As diferenças nos pKa's dos álcoois* usados como solventes não influenciam significativamente as atividades de TCG em fase homogênea e, além disso, as alquilguanidinas se mostraram suficientemente básicas para condensar benzaldeído com acetona à temperatura ambiente, mostrando que a basicidade das alquilguanidinas utilizadas com 10 mol% pouco influencia o rendimento das reações. A Figura 10 mostra a formação do produto de condensação em função do tempo nas reações catalisadas por KOH e TCG livre utilizando metanol como solvente.

* pKa's de metanol, *i*-propanol e *terc*-butanol são 15,5, 16,5 e 17 (em DMSO), respectivamente.

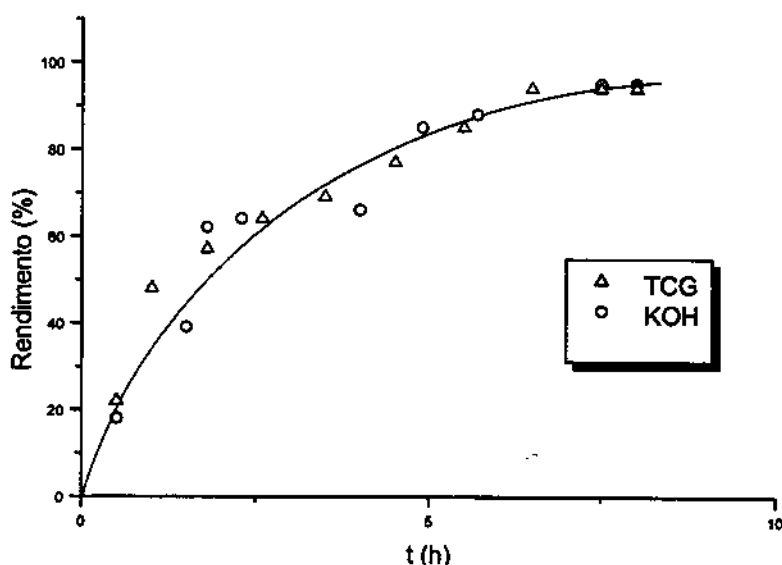


Figura 10. Formação do produto de condensação na reação de benzaldeído com acetona catalisada por TCG livre e KOH.

É interessante ressaltar que as atividades do KOH e da TCG são muito próximas e, sobretudo, que o produto de adição não é observado.

Reações catalisadas por alquilguanidinas encapsuladas em Wessalith®

As alquilguanidinas tem como vantagem em relação às bases inorgânicas a possibilidade de ser heterogeneizada em matrizes inorgânicas. Os resultados obtidos nas reações catalisadas por {TCG}-Y e {DSG}-Y são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Rendimentos obtidos nas reações catalisadas por alquilguanidinas encapsuladas em zeólita Y.

Alquilguanidina	Solvente	Produtos (%)	
		Condensação	Adição
TCG	MeOH	8	48
TCG	<i>i</i> -PrOH	3	6
TCG	<i>t</i> -BuOH	2	4
DSG	MeOH	6	21

Condições: 100 mg de catalisador (10 mol% de alquilguanidina), 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de solvente, 6 dias, 25°C.

Quando a reação de benzaldeído com acetona é catalisada por alquilguanidinas encapsuladas em Wessalith[®], o rendimento dos produtos é significativamente reduzido em comparação aos obtidos nas reações catalisadas por alquilguanidinas livres. O melhor resultado é obtido na reação que utiliza metanol como solvente, entretanto, o rendimento é de somente 56% após 6 dias. Os dados apresentados na Tabela 5 foram obtidos utilizando catalisadores previamente neutralizados com carbonato de lítio, para que as alquilguanidinas eventualmente protonadas por prótons ácidos da Wessalith[®] não comprometessem sua atividade. Se {TCG}-Y não é neutralizada com carbonato de lítio, o rendimento é reduzido para 15% após 15 dias e o produto de condensação se torna majoritário. A atividade de {DSG}-Y se mostrou ainda menor que a de {TCG}-Y, provavelmente devido à menor simetria de seu cátion alquilguanidinium dentro da supercavidade da Wessalith[®].

A baixa atividade das alquilguanidinas encapsuladas em Wessalith[®] se deve a razões que envolvem restrições difusionais. Os resultados de microanálise mostram que as alquilguanidinas têm uma ocupação das supercavidades que variam de 60 a 84%. Esta alta quantidade de alquilguanidinas obtida por grama de material é interessante por reduzir a quantidade de Wessalith[®] necessária nos testes catalíticos, mas torna a difusão dos reagentes dentro do sistema poroso do material mais restrita, devido ao elevado número de supercavidades ocupadas pelas alquilguanidinas. A baixa atividade também pode ser atribuída ao próprio sistema microporoso que, como sugerido por diversos autores, restringe a difusão de reagentes e produtos, bem como os estados de transição durante sua formação. Isso se torna ainda mais evidente quando *i*-propanol ou *tert*-butanol são usados como solvente, já que reagentes e produtos solvatados têm um diâmetro cinético ainda maior. A Figura 11 mostra a formação dos produtos em função do tempo na reação catalisada por {TCG}-Y.

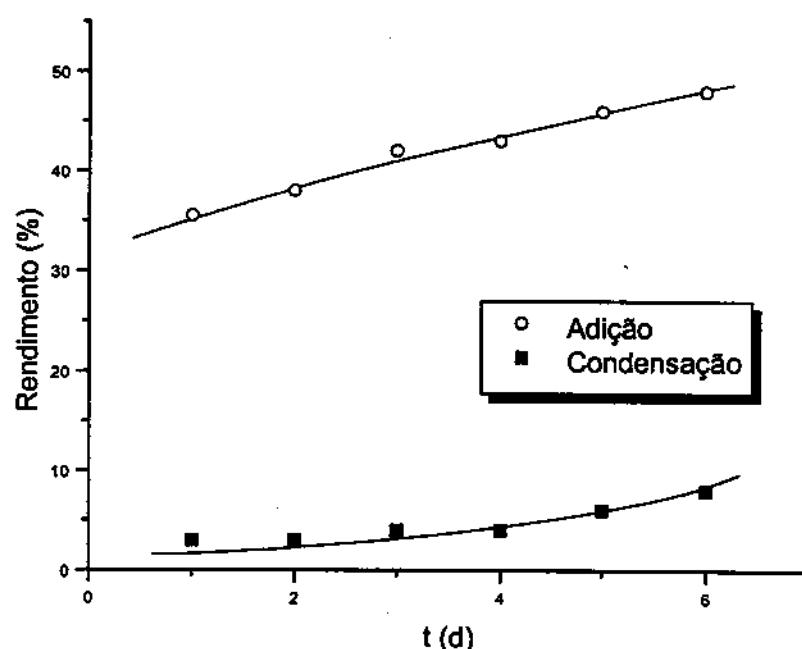


Figura 11. Rendimento de produtos em função do tempo na reação catalisada por {TCG}-Y. Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de metanol, 25°C.

Observa-se que o produto de condensação é formado mais lentamente que o produto de adição, que é obtido majoritariamente após 6 dias, como mostrado na Tabela 5. A inversão de seletividade em relação ao sistema homogêneo, que somente forma o produto de condensação, é atribuída à desidratação do produto de adição ocorrer em fase homogênea. Uma vez que as alquilguanidinas estão encapsuladas e não lixiviam, de acordo com os dados de microanálise dos catalisadores após a reação, o produto de condensação é encontrado somente em pequenas quantidades. A desidratação do produto de adição em fase homogênea foi comprovada por sua agitação na presença de TCG livre a 25°C, que leva à obtenção do produto de condensação com 100% de rendimento.

Os experimentos de branco utilizando Wessalith® como catalisador não levam à formação de produtos. TCG ou DSG impregnada em Wessalith® lixiviam completamente dos sólidos e levam a resultados similares daqueles obtidos em fase homogênea.

A atividade das alquilguanidinas encapsuladas também foi comparada com a de zeólitas básicas. Para isso, preparou-se CsY através de troca iônica de uma zeólita HY (Si/Al 2,6) com cloreto de cério. Os resultados obtidos a partir da fluorescência de raios-X mostraram que a

zeólita obtida após a troca iônica apresenta 22% em massa de íons cério. Este valor corresponde a uma troca de 45% dos prótons presentes na estrutura zeolítica, e uma composição química da cela unitária de $\text{H}_{29}\text{Cs}_{24}\text{Al}_{53}\text{Si}_{139}\text{O}_{384}$. No entanto, não se observa a formação de produtos, mesmo após 5 dias. Isso mostra que os oxigênios presentes na estrutura da zeólita trocada com cério não são suficientemente básicos para promover a abstração do próton da acetona ou que distorções da estrutura zeolítica, provocadas pela introdução de alta porcentagem de átomos de cério, levam à perda de atividade do material preparado.

Reações catalisadas por alquilguanidinas ancoradas em MCM-41

Os resultados obtidos nas reações catalisadas por alquilguanidinas ancoradas em MCM-41 são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Rendimentos obtidos nas reações catalisadas por alquilguanidinas ancoradas em MCM-41.

Alquilguanidina	Solvente	Produtos (%)	
		Condensação	Adição
TCG	MeOH	89	0
TCG	<i>i</i> -PrOH	40	22
TCG	<i>t</i> -BuOH	20	11
TBD	MeOH	60	30

Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de solvente, 24 h, 25°C.

A reação catalisada por {TBD}-MCM-41 apresenta rendimentos próximos àqueles observados em fase homogênea, no entanto, com uma seletividade para os produtos de condensação e adição de 2:1, respectivamente. Esta diferença de seletividade em comparação ao sistema homogêneo pode ser melhor entendida ao se analisar os resultados obtidos nas reações catalisadas por {TCG}-MCM-41.

O rendimento obtido na reação catalisada por {TCG}-MCM-41 e metanol como solvente é muito próximo daquele observado para TCG livre, mostrando que o sistema mesoporoso da MCM-41 não dificulta a difusão dos reagentes para os sítios ativos. A pequena diferença na atividade de {TCG}-MCM-41 em comparação à TCG livre pode ser devido ao caráter hidrofílico

das superfícies da MCM-41, que reduz a concentração dos reagentes hidrofóbicos dentro do sistema poroso. Isso se torna ainda mais evidente quando solventes mais hidrofóbicos, tais como *i*-propanol e *terc*-butanol, são usados. A atividade das alquilguanidinas também pode ser reduzida devido às interações com grupos silanóis ácidos na superfície da MCM-41. Por outro lado, são observadas diferenças significativas de seletividade nas reações catalisadas por alquilguanidinas ancoradas, como é mostrado na Figura 12.

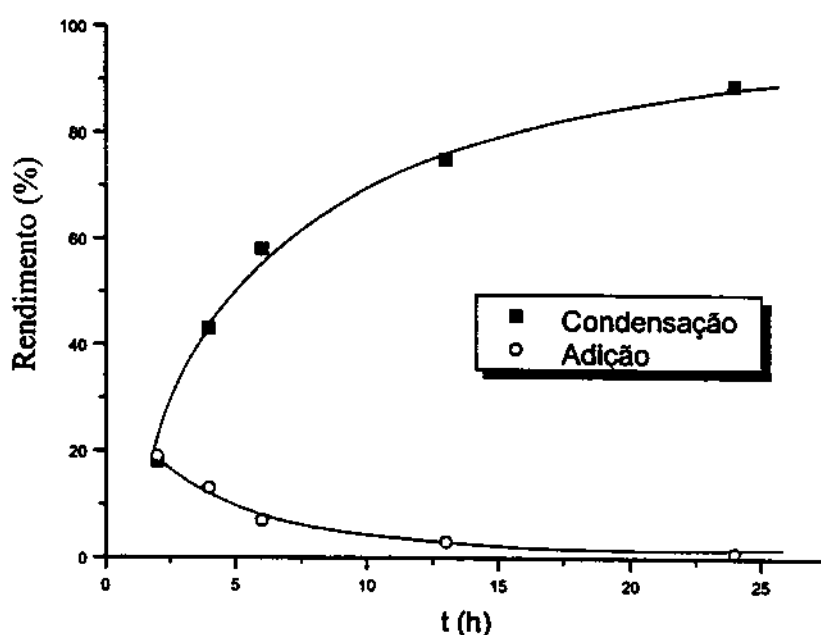


Figura 12. Rendimento de produtos em função do tempo da reação em metanol catalisada por {TCG}-MCM-41. Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de metanol, 25°C.

Quando a reação utiliza metanol como solvente, observa-se a formação do produto de adição no início da reação que é, a seguir, desidratado para o produto de condensação. A formação inicial deste produto pode ser atribuída a uma redução da basicidade da TCG quando heterogeneizada em MCM-41. A formação dos produtos em função do tempo na reação catalisada por {TCG}-MCM-41 e *i*-propanol como solvente é mostrada na Figura 13.

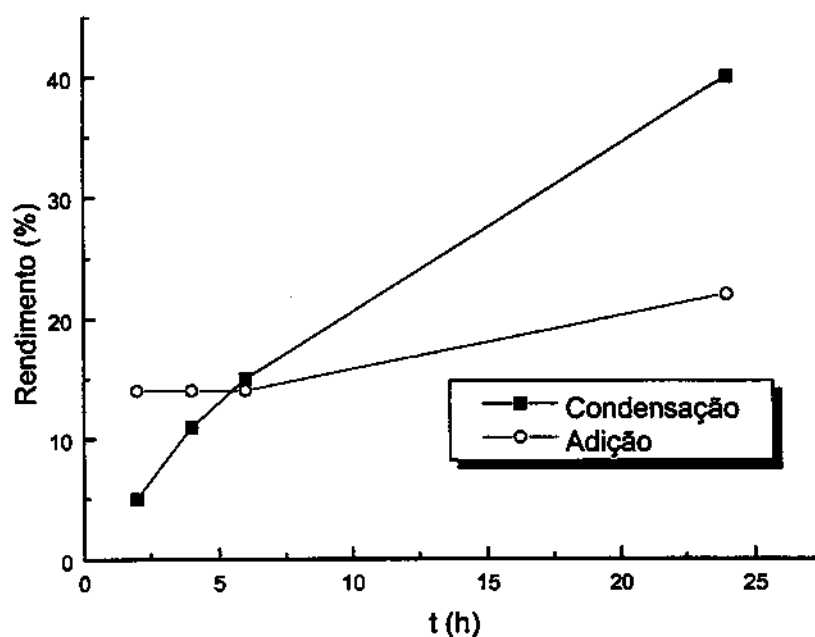


Figura 13. Rendimento de produtos em função do tempo da reação em *i*-propanol catalisada por {TCG}-MCM-41. Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de metanol, 25°C.

Neste sistema obtém-se uma maior seletividade para o produto de adição em comparação com a reação feita em metanol. Após 24 h, é obtida uma seletividade de 2:1 para os produtos de condensação e adição, respectivamente. O acompanhamento cinético da formação dos produtos na reação com *terc*-butanol é mostrado na Figura 14.

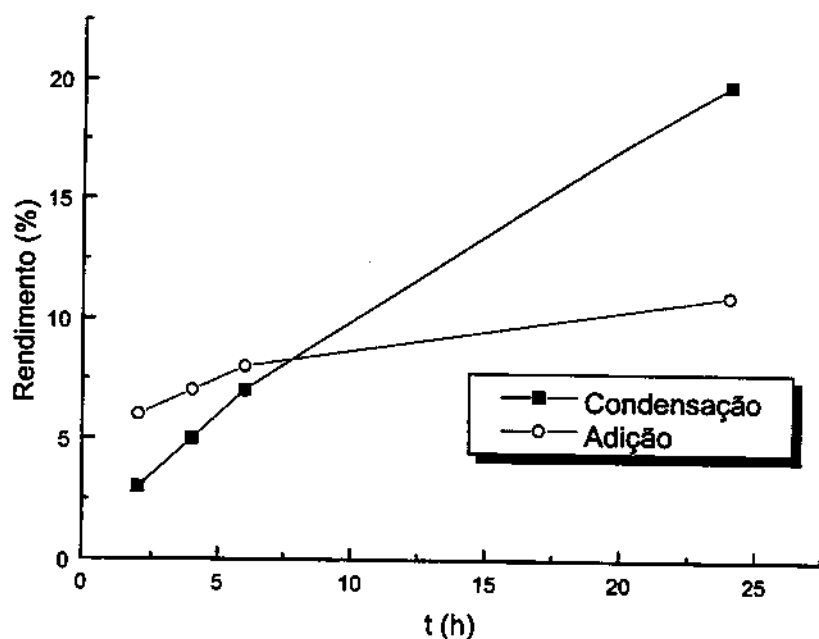


Figura 14. Rendimento de produtos em função do tempo da reação em *terc*-butanol catalisada por {TCG}-MCM-41. Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de metanol, 25°C.

Os rendimentos dos produtos obtidos nas reações catalisadas por {TCG}-MCM-41, utilizando *terc*-butanol como solvente, são reduzidos em 50% se comparados aos obtidos na reação feita com *i*-propanol. No entanto, os produtos de condensação e adição novamente são obtidos com uma seletividade de 2:1, respectivamente.

A elevada seletividade para o produto de adição, observada nas reações feitas em *terc*-butanol e *i*-propanol, e sua formação no início da reação em metanol, novamente sugerem que a formação do produto de condensação ocorra em fase homogênea, por desidratação do produto de adição. Isso pôde ser sugerido uma vez que o produto de condensação é obtido com 100% de seletividade com conversões de 92 e 93%, respectivamente, nas reações catalisadas por TCG livre e *terc*-butanol e *i*-propanol. A formação do produto de condensação nas reações catalisadas por {TCG}-MCM-41 deve-se, provavelmente, à lixiviação da alquilguanidina durante os testes catalíticos, que é mais pronunciada no caso da TBD.

A lixiviação ocorre provavelmente por um mecanismo envolvendo a substituição nucleofílica das alquilguanidinas ancoradas por alcoolatos formados durante a reação. Este processo é mais pronunciado quando metanol é usado como solvente. A microanálise do catalisador mostra que a lixiviação da TCG gira em torno de 8-10% durante as reações. A

alquilguanidina lixiviada causa a desidratação do produto de adição, mas não pode explicar a formação do produto de condensação, pois o rendimento é de apenas 15% após 24 h, se a reação é catalisada por 1 mol% de TCG livre. A alta seletividade para o produto de adição nas reações feitas em metanol e catalisadas por {TCG}-Y e {DSG}-Y reforçam esta teoria, uma vez que nestes sistemas catalíticos as alquilguanidinas não podem lixiviar do suporte. Além disso, os rendimentos obtidos nas reações catalisadas por {TCG}-MCM-41 também evidenciam que a baixa velocidade de difusão de reagentes e produtos, no sistema microporoso da Wessalith®, é a razão pelas baixas atividades observadas nas reações catalisadas por alquilguanidinas encapsuladas.

A amostra de {TCG}-MCM-41 utilizada na reação em metanol foi reutilizada em um segundo ciclo catalítico, novamente utilizando metanol como solvente. Os rendimentos dos produtos são mostrados na Figura 15.

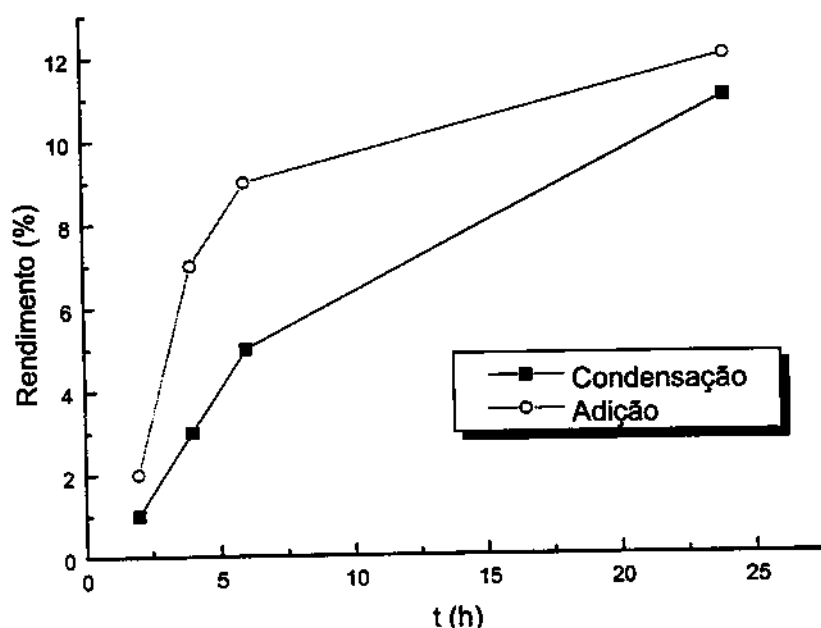


Figura 15. Rendimento de produtos na reciclagem de {TCG}-MCM-41 na reação em metanol. Condições: 100 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de metanol, 25°C.

Na reciclagem do catalisador, observa-se uma significativa redução da atividade e, além disso, os produtos de adição e condensação são formados paralelamente durante 24 h e obtidos com uma seletividade de 1:1. Esta perda de atividade não pode ser somente atribuída à lixiviação

da TCG, mas também à sua protonação parcial, provavelmente causada por ácidos formados durante a reação e por grupos silanol do suporte. Os experimentos de branco usando MCM-41 ou {GTS}-MCM-41 como catalisadores não mostram a formação de produtos.

Reações catalisadas por TCG oculta em matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel

Os resultados obtidos na reação catalisada por {TCG}-gel, utilizando diferentes álcoois como solventes, são mostrados na Figura 16.

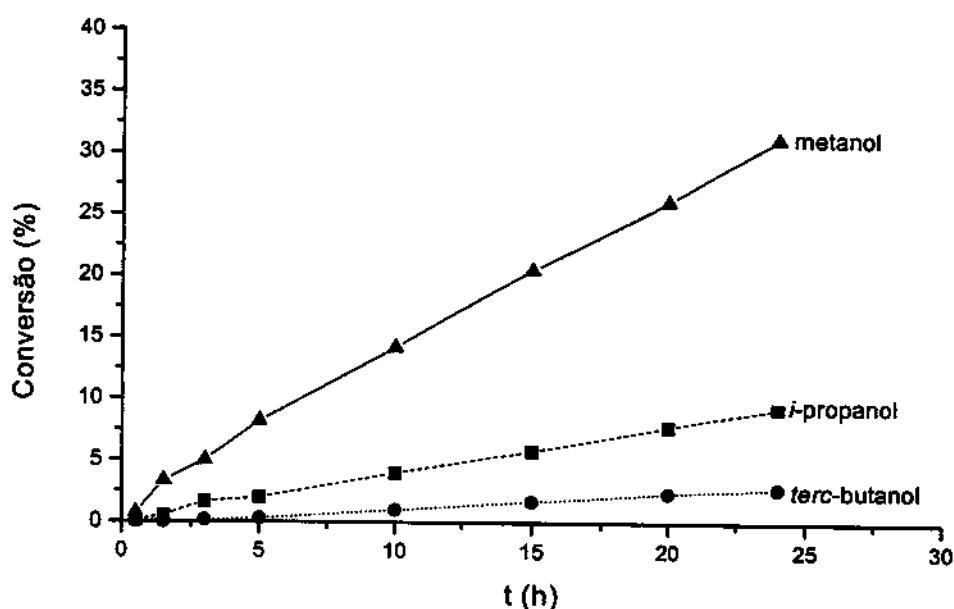


Figura 16. Conversões de benzaldeído na reação de benzaldeído com acetona catalisada por {TCG}-gel em diferentes solventes, em função do tempo. Condições: 80 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 2 mL de solvente, 24 h, 25°C.

Os rendimentos dos produtos de adição e condensação obtidos na reação catalisada por {TCG}-gel são muito inferiores aos obtidos com a TCG livre. A diferença de atividade pode ser atribuída novamente a restrições difusionais dos reagentes e produtos dentro do sistema poroso da matriz de SiO₂. Estas restrições são ainda mais pronunciadas nas reações efetuadas em *i*-propanol e *terc*-butanol, onde as moléculas solvatadas têm um maior diâmetro cinético, dificultando sua difusão. A mesma dependência em relação ao solvente também foi observada

em reações catalisadas por alquilguanidinas encapsuladas em zeólita Y. Na Tabela 7 são mostradas as seletividades para os produtos obtidos nas reações estudadas.

Tabela 7. Seletividades obtidas nas reações catalisadas por {TCG}-gel.

Solvente	Produtos (%)	
	Condensação	Adição
MeOH	6	25
<i>i</i> -PrOH	4	6
<i>t</i> -BuOH	2	2

Condições: 80 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 0,5 mL de solvente, 24 h, 25°C.

A formação do produto de adição nestes testes catalíticos também sugere que a desidratação do produto de adição ocorre em fase homogênea, uma vez que TCG está ocluída dentro da matriz de SiO₂ e não lixivia, de acordo com os resultados de microanálise do catalisador após as reações. Os rendimentos e seletividades obtidos são próximos dos obtidos nas reações catalisadas por alquilguanidinas encapsuladas em Wessalith[®], mostrando que a restrição de difusão dos reagentes e produtos dentro do sistema microporoso destes suportes é a causa da baixa atividade destes catalisadores.

Transesterificação de óleos vegetais

Os rendimentos em ésteres metílicos na transesterificação de óleo de soja com metanol (um espectro típico de RMN de ¹H da mistura reacional obtido após 5 h é mostrado no Apêndice 1) catalisada por alquilguanidinas livres e heterogeneizadas em matrizes inorgânicas estão mostrados na Tabela 8.³⁶

Tabela 8. Conversão do óleo de soja em função do tempo, sistema catalítico e concentração do catalisador.

Catalisador (mol%)	Rendimento em ésteres metílicos (%)				
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
TBD (1)	90	92	93	94	95
TBD (2)	91	95	97	97	97
TBD (5)	> 99	-	-	-	-
TCG(1)	64	71	76	76	-
TCG (2)	91	93	93	95	96
TCG (5)	97	>99	-	-	-
{TBD}-MCM-41 (5)	29	51	65	72	92
{TCG}-MCM-41 (5)	18	46	51	61	63
{TCG}-Y (10)	-	-	-	-	14
{TCG}-gel (10)	75	78	83	83	-

Condições: 4,00 g (13,7 mmol) de óleo de soja e 3,0 g (93,8 mmol) de metanol, 70°C.

As alquilguanidinas tem como vantagem a fácil recuperação dos produtos, pois desfavorece a formação de emulsões. Sobretudo, não levam à formação de água no meio reacional que reduz o rendimento dos ésteres metílicos pela formação indesejada de ácidos carboxílicos, como no caso dos hidróxidos de metais alcalinos. Em fase homogênea, TCG e TBD levam à altas conversões de óleo de soja mesmo em baixas concentrações (1 ou 2 mol%). Quando a concentração de catalisador é aumentada para 5 mol%, as reações estão praticamente completas após 1 h. No entanto, quando as reações são catalisadas por {TCG}-MCM-41 ou {TBD}-MCM-41, as alquilguanidinas são menos ativas e têm aproximadamente a mesma atividade no início da reação. Os resultados obtidos após 1 h de reação sugerem a dificuldade de difusão dos volumosos triglicerídeos para dentro do sistema mesoporoso do suporte antes de sofressem transesterificação. Entretanto, em tempos de reação prolongados os rendimentos são satisfatórios, mostrando ainda que TBD é a mais ativa dentre as alquilguaninas ancoradas. O menor rendimento obtido após 5 h, na reação catalisada por {TCG}-MCM-41, é provavelmente devido ao grande volume dos grupos alquil do cátion tricicloexilguanidinium formado durante a etapa de ativação, que o impede de ficar planar. A reciclagem destes catalisadores após filtração e lavagem com metanol leva a uma perda de atividade catalítica em um segundo ciclo, que é

explicada por uma paralela perda das alquilguanidinas dos suportes durante a primeira reação. A lixiviação das bases do suporte se deve provavelmente à substituição nucleofílica das alquilguanidinas ancoradas por íons metóxido formados durante a reação. Testes de lixiviação mostram que TBD e TCG lixiviadas levam a 7,5% e 6% de rendimento em ésteres metílicos após 5 h, mostrando que a atividade catalítica não se deve somente às alquilguanidinas lixiviadas.

Por outro lado, TCG encapsulada em Wessalith® é muito menos ativa que as alquilguanidinas ancoradas, possivelmente devido à impossibilidade de difusão dos triglicerídeos através do sistema microporoso do suporte. Como consequência, a velocidade de reação é reduzida e a conversão do óleo vegetal (14%) não é satisfatória mesmo usando uma alta concentração do catalisador (10 mol%) e tempos de reação prolongados (5 h). Microanálise do catalisador reciclado não mostra lixiviação da TCG e a difração de raios-X revela que a estrutura cristalina da Wessalith® é mantida intacta após a reação de transesterificação.

{TCG}-gel tem uma atividade semelhante à da TCG livre. No entanto, quando o catalisador é submetido à extração por refluxo em metanol durante 5 h, separado por filtração, e óleo de soja é adicionado ao filtrado, um rendimento de 80% em ésteres metílicos é obtido após 5 h de reação. Isso mostra que, a 70°C, TCG está lixiviando do suporte para a solução, e o rendimento obtido na reação catalisada por {TCG}-gel não é devido à catálise heterogênea. Além disso, os valores de microanálise mostram que a perda de TCG do catalisador é de até 80%, sugerindo que a estrutura amorfa da matriz de SiO₂ é parcialmente dissolvida sob as condições da reação de transesterificação, liberando a TCG para a fase homogênea.

Conclusões

A preparação de catalisadores básicos heterogêneos, por encapsulamento de alquilguanidinas em Wessalith®, não levam à lixiviação das bases. No entanto, as restrições de difusão dos reagentes e produtos dentro do sistema microporoso reduzem significativamente a velocidade das reações. Por outro lado, os catalisadores preparados por ancoramento de alquilguanidinas em sílica mesoporosa MCM-41 não mostram problemas de difusão dos reagentes, mas as bases lixiviam durante os testes catalíticos. Os catalisadores preparados por enjaulamento em matrizes de sílica preparadas pelo processo sol-gel, não mostram lixiviação da base sob condições brandas, mas as restrições difusionais reduzem muito o rendimento dos produtos. Sob condições menos brandas, como na transesterificação de óleo de soja com metanol, ocorre lixiviação da base devido à dissolução da estrutura do suporte.

Os resultados mostram que as bases sofrem lixiviação do suporte durante os testes catalíticos, o que não os torna catalisadores mais vantajosos que aqueles preparados por imobilização de alquilguanidinas em polímeros orgânicos.

As alquilguanidinas heterogeneizadas mostraram seletividades interessantes na formação do produto de adição em reações de aldol de benzaldeído com acetona, mas não se mostraram apropriadas para reações de transesterificação de óleos vegetais, devido à problemas de difusão dos triglicerídeos.

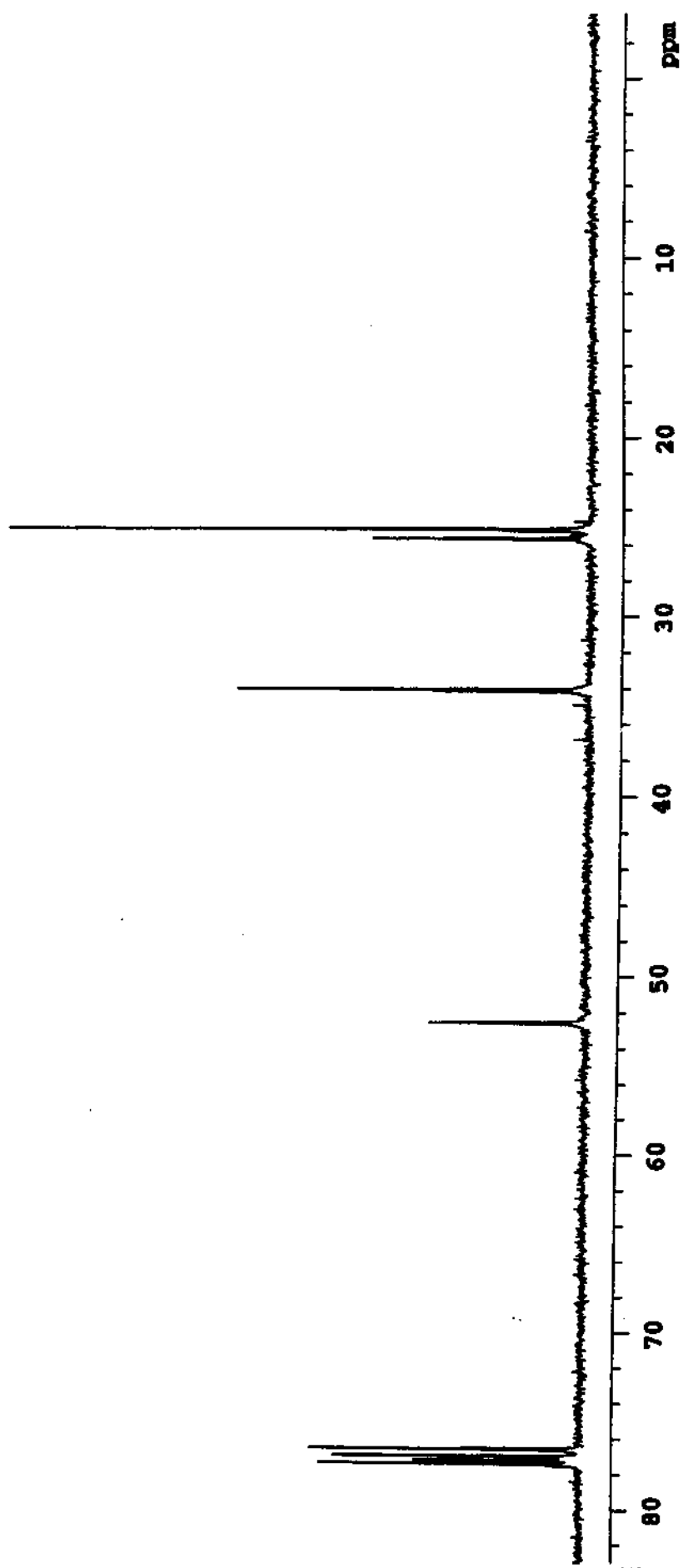
Nossa sugestão para trabalhos futuros é o emprego de catalisadores preparados por ancoramento de alquilguanidinas em sistemas que não envolvam substratos volumosos e solventes próticos, que podem levar à lixiviação das bases durante as reações. O uso destes materiais pode se tornar interessante. Para isso, é somente necessário que os químicos orgânicos tomem conhecimento das vantagens das peneiras moleculares como suportes para as espécies cataliticamente ativas, e os químicos inorgânicos considerem estes materiais como algo que não serve somente à catálise ácida e troca de íons.

Bibliografia

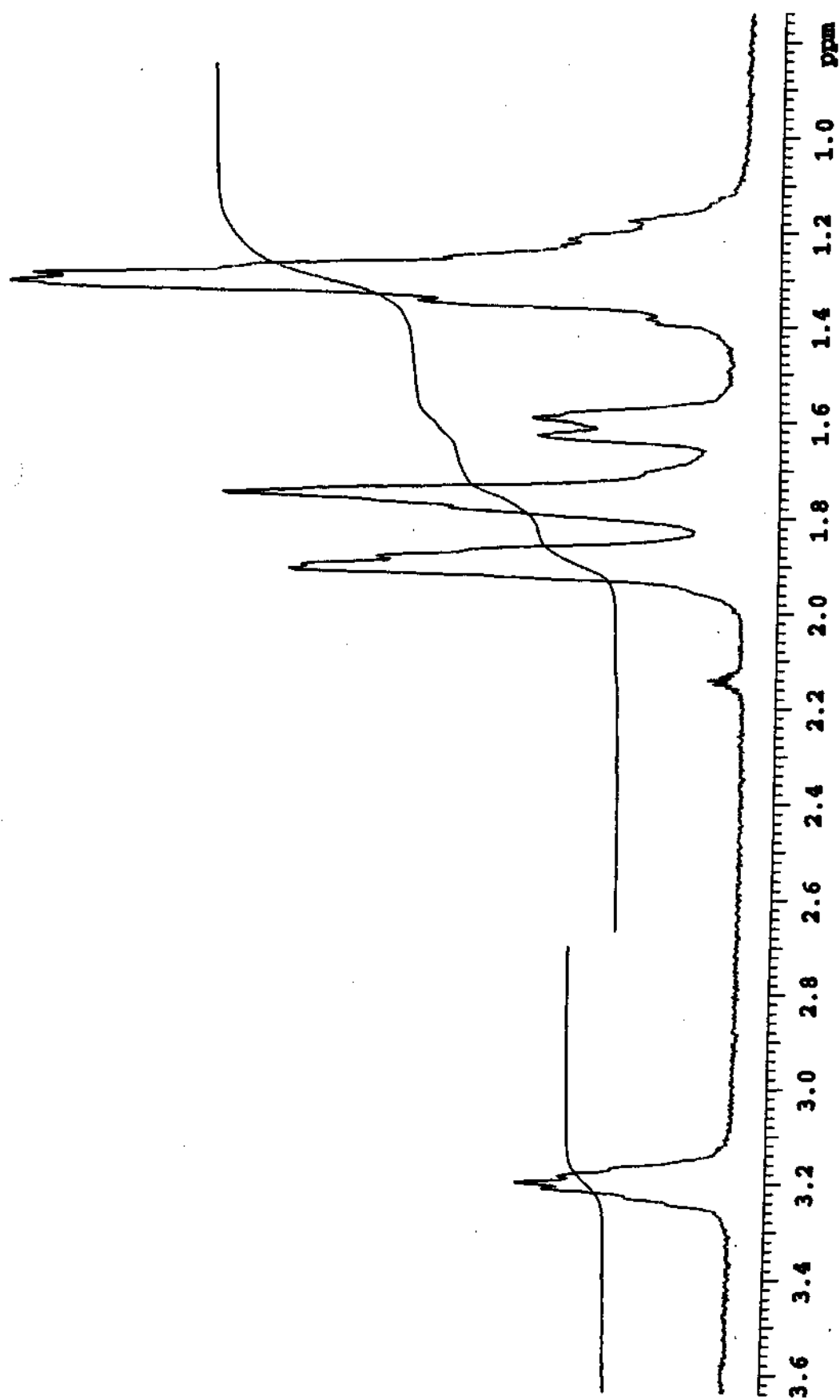
- ¹ J.H. Clark, A.J. Butterworth, S.T. Tavener, A.J. Teasdale, S.J. Barlow, T.W. Bastock e K. Martin, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **68** (1997) 367.
- ² A. Corma, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 2373.
- ³ H. van Bekkum, E.M. Flanigen e J.C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- ⁴ R.A. Sheldon, M. Wallau, I.W.C.E. Arends e U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.*, **31** (1998) 485.
- ⁵ H. van Bekkum e K.R. Kloestra, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117** (1998) 171.
- ⁶ J.Y. Ying, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117** (1998) 85.
- ⁷ U. Junges, S. Disser, G. Schmid e F. Schüth, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117** (1998) 391.
- ⁸ P.B. Venuto, *Microporous Mater.*, **2** (1994) 297.
- ⁹ H.E.B. Lempers e R.A. Sheldon, *Applied Catal. A: General*, **143** (1996) 137.
- ¹⁰ F.J. Luna, S.E. Ukawa, M. Wallau e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **117** (1997) 405.
- ¹¹ H.E.B. Lempers e R.A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105** (1997) 1061.
- ¹² J.S. Reddy, P. Liu e A. Sayari, *Applied Catal. A: General*, **148** (1996) 7.
- ¹³ M.L.S. Corrêa, M. Wallau e U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105** (1997) 277.
- ¹⁴ W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau e U. Schuchardt, *Zeolites*, **18** (1997) 408.
- ¹⁵ M.J. Haanepen, A.M. Elemans-Mehring e J.H.C. van Hooff, *Applied Catal. A: General*, **152** (1997) 203.
- ¹⁶ M. Koya e H. Nakajima, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117** (1998) 243.
- ¹⁷ Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos e P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 2661.
- ¹⁸ J.H. Clark e D.J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1998) 853.
- ¹⁹ A. Cauvel, G. Renard e D. Brunel, *J. Org. Chem.*, **62** (1997) 749.
- ²⁰ M. Laspéras, N. Bellocq, D. Brunel e P. Moreau, *Tetrahedron: Asymmetry*, **9** (1998) 3053.
- ²¹ O Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique pode ser acessado na Internet por: <http://www.uiuc.edu/cnrs/Cnrspresse/n357a4c.htm>
- ²² G. Barcelo, D. grenouillat, J.-P. Senet e G. Sennyey, *Tetrahedron*, **46** (1990) 1839.

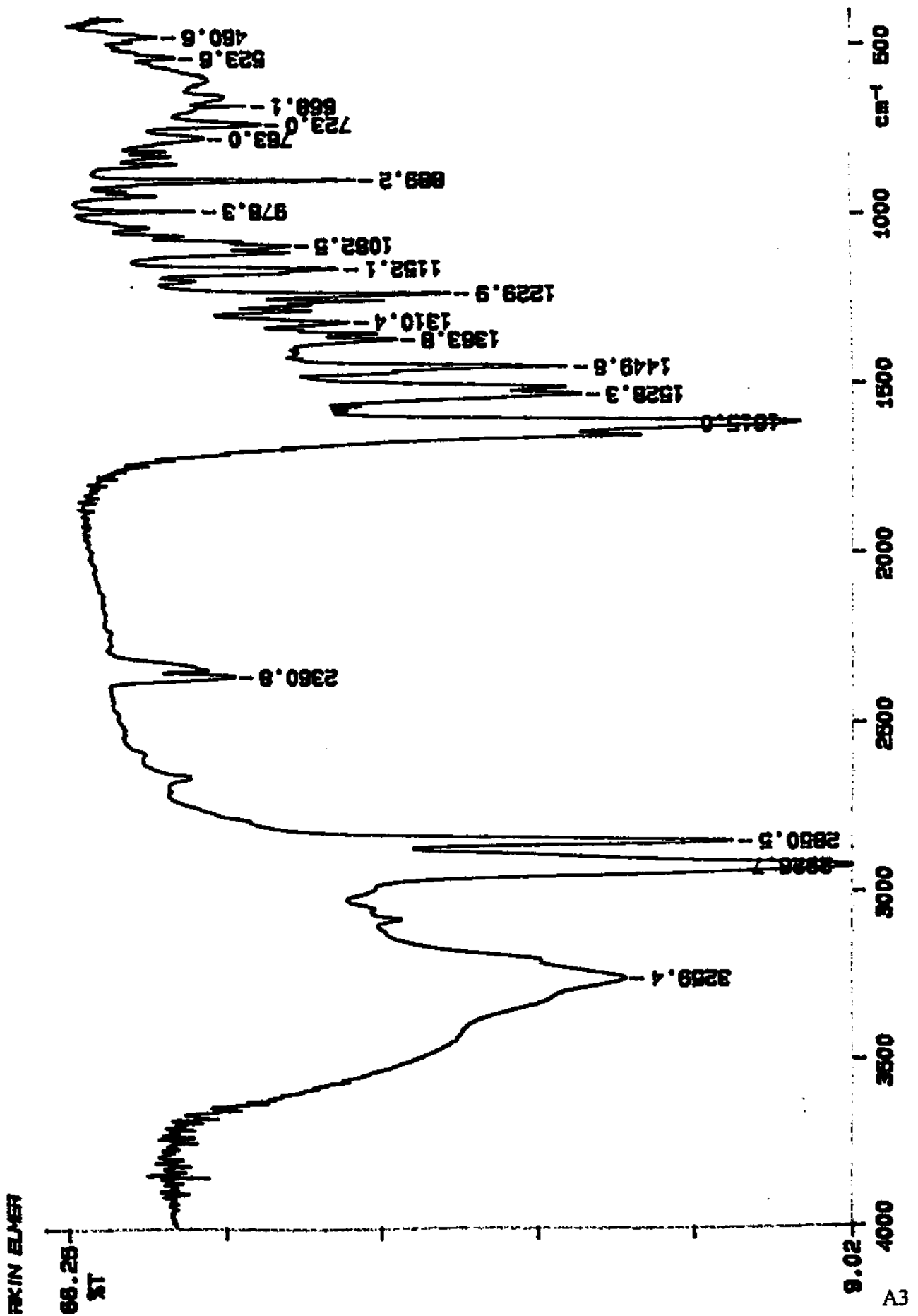
-
- ²³ D.H.R. Barton, J.D. Elliot e S.D. Géro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* (1982) 2085.
- ²⁴ G.P. Pollini, A. Barco e G. De Giuli, *Synthesis* (1972) 44.
- ²⁵ R. Andruszkiewicz e R.B. Silverman, *Synthesis* (1989) 953.
- ²⁶ U. Schuchardt, R.M. Vargas e G. Gelbard, *J. Mol. Catal A: Chem.*, **109** (1996) 37.
- ²⁷ U. Schuchardt, R.M. Vargas e G. Gelbard, *J. Mol. Catal A: Chem.*, **99** (1995) 65.
- ²⁸ R.M. Vargas, R. Sercheli e U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.*, **9** (1998) 199.
- ²⁹ R. Sercheli, A.L.B. Ferreira, M.C. Guerreiro, R.M. Vargas, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, *Tetrahedron Lett.*, **38** (1997) 1325.
- ³⁰ Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos e P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 2661.
- ³¹ A. Derrien, G. Renard e D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117** (1998) 445.
- ³² R. Sercheli, R.M. Vargas, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, no prelo.
- ³³ R. Sercheli, R.M. Vargas e U. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, submetido para publicação.
- ³⁴ D.S. Noyce e W.L. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1958) 5539.
- ³⁵ B.L. Hawbecker, D.W. Kurtz, T.D. Putnam, P.A. Ahlers e G.D. Gerber, *J. Chem. Ed.*, **55** (1978) 540.
- ³⁶ G. Gelbard, O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure e U. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72** (1995) 1239.

Apêndice 1 – Espectro de RMN ^{13}C da TCG

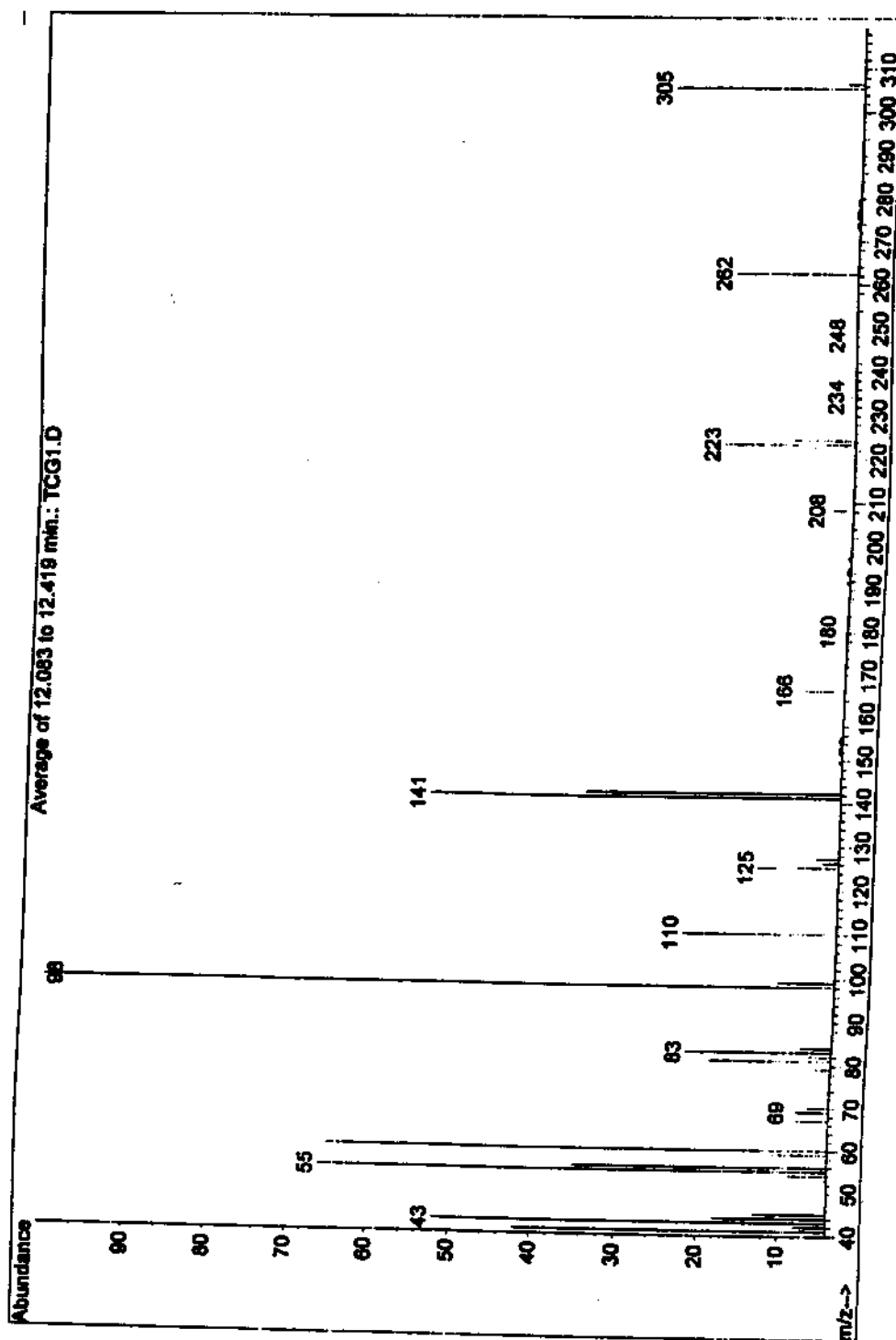


Apêndice 1 – Espectro de RMN ^1H da TCG

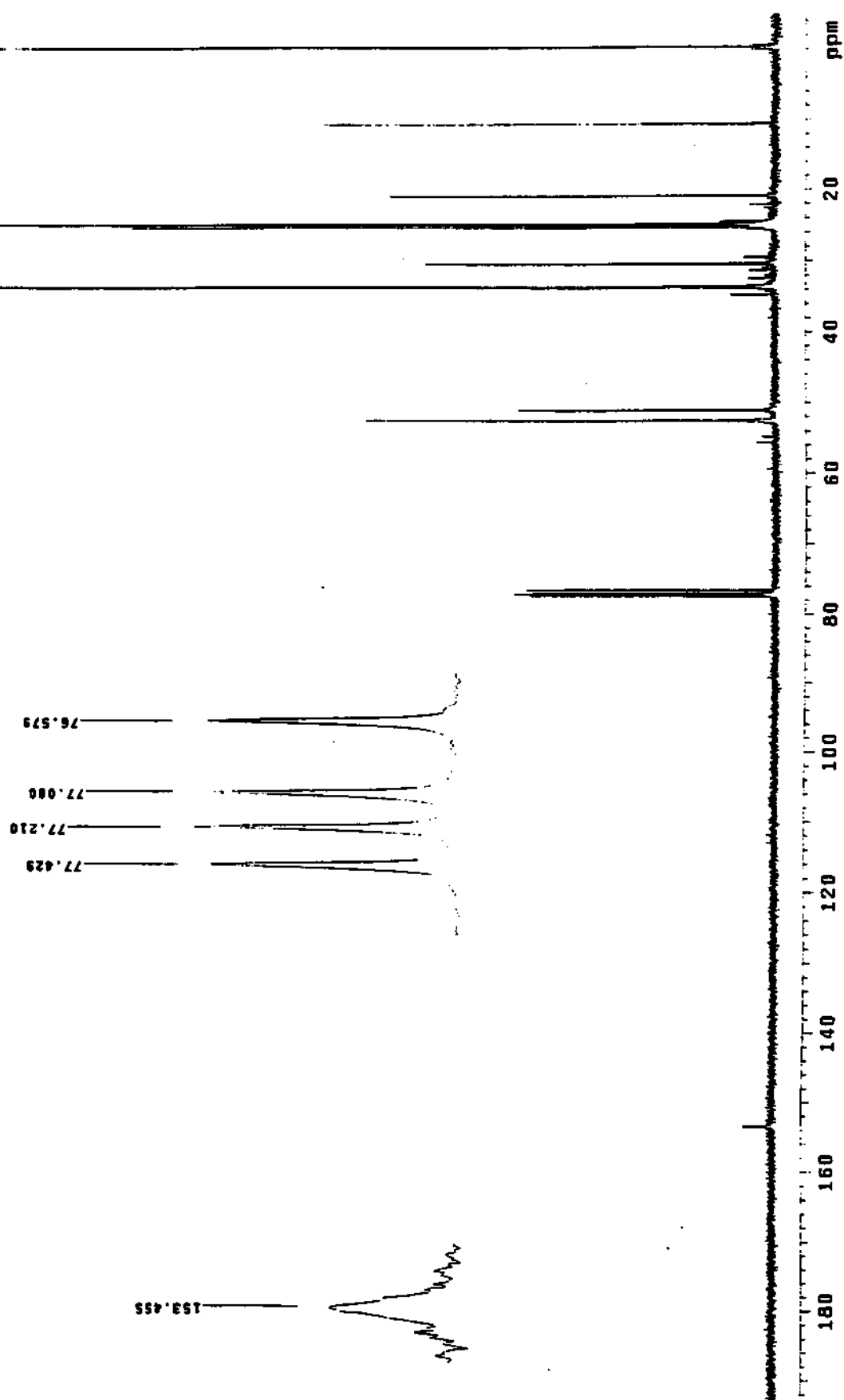


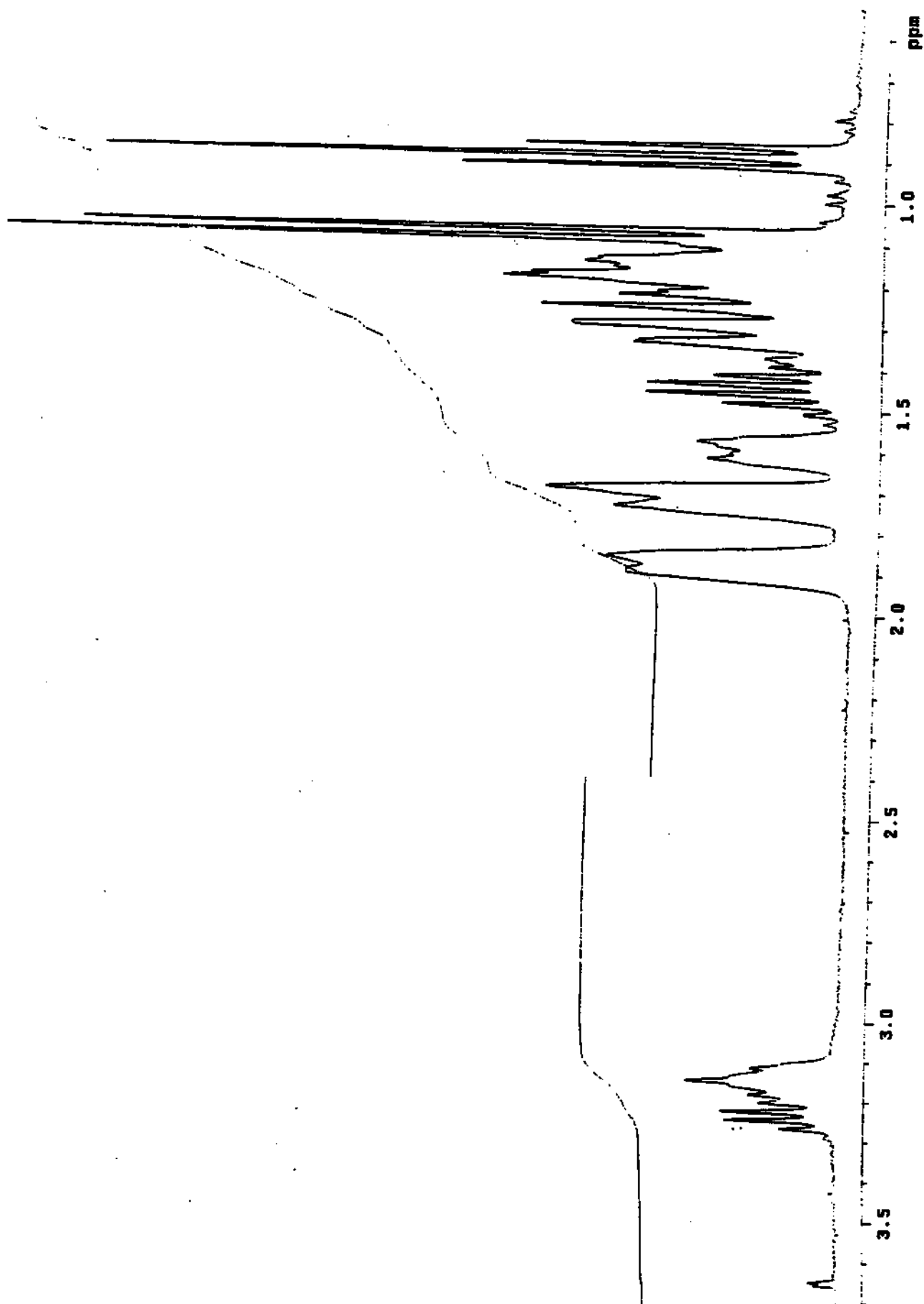


Apêndice 1 – Espectro de massas da TCG

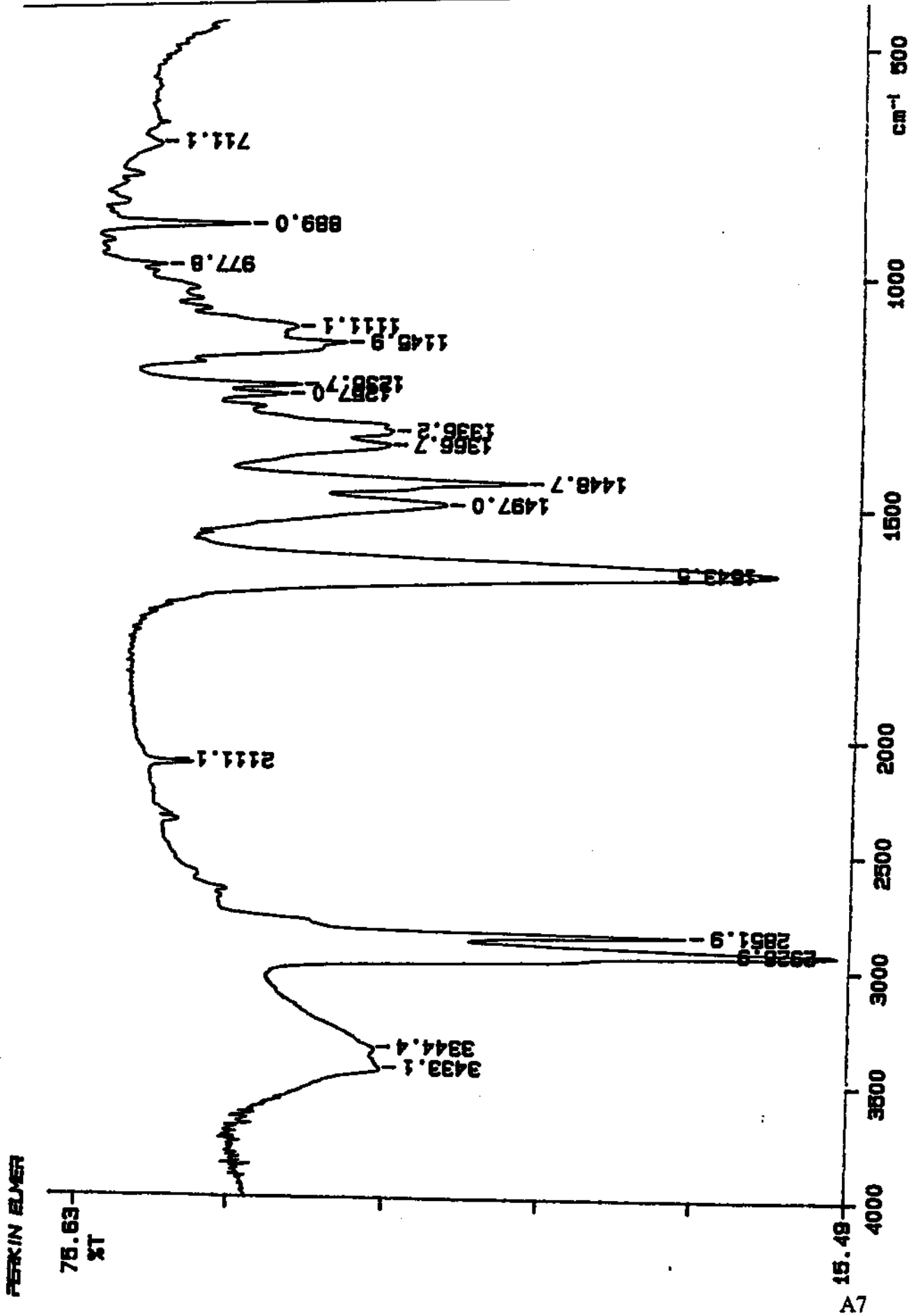


Apêndice 1 – Espectro de RMN ^{13}C da DSG

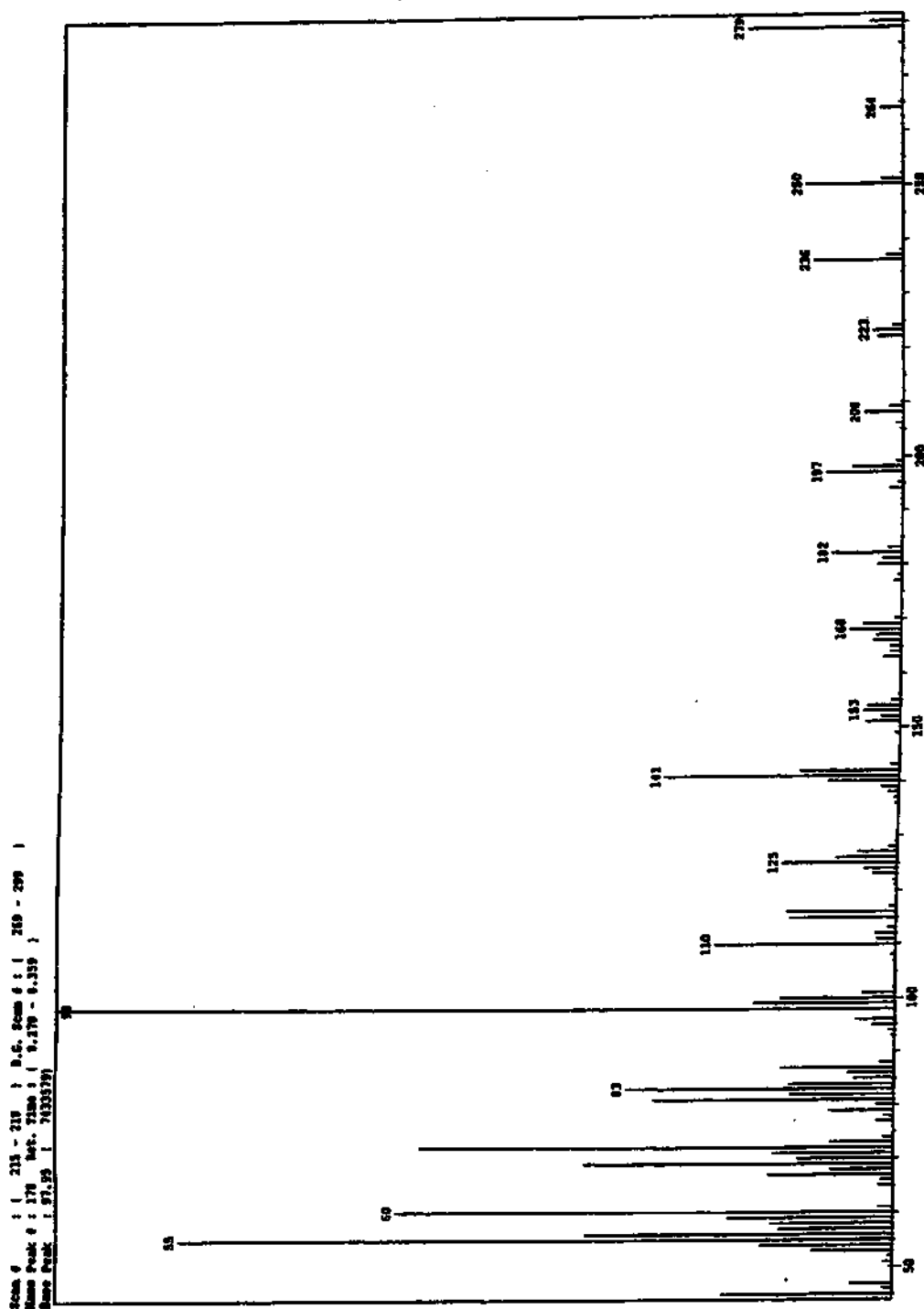




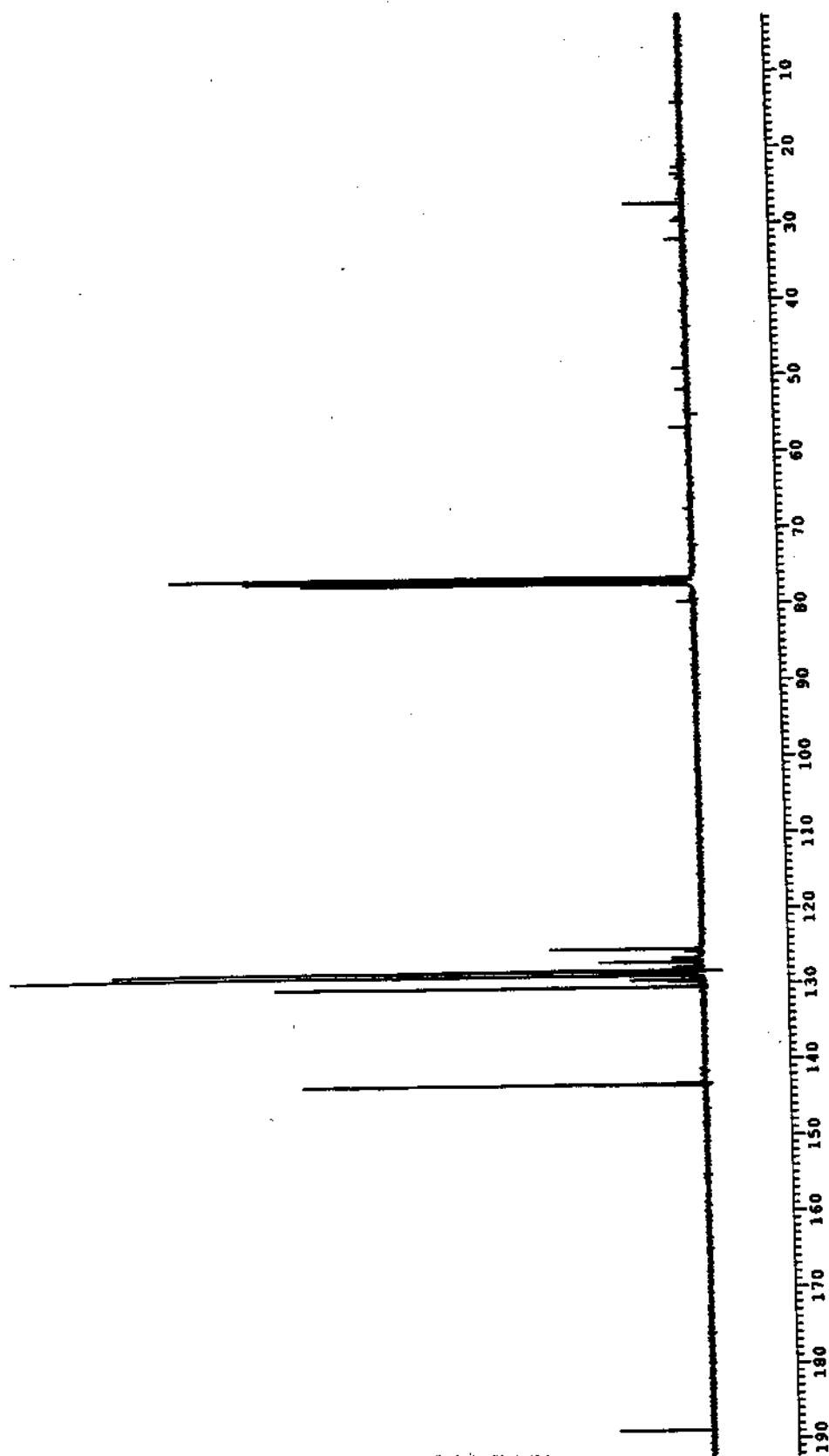
Apêndice 1 – Espectro de IV da DSG



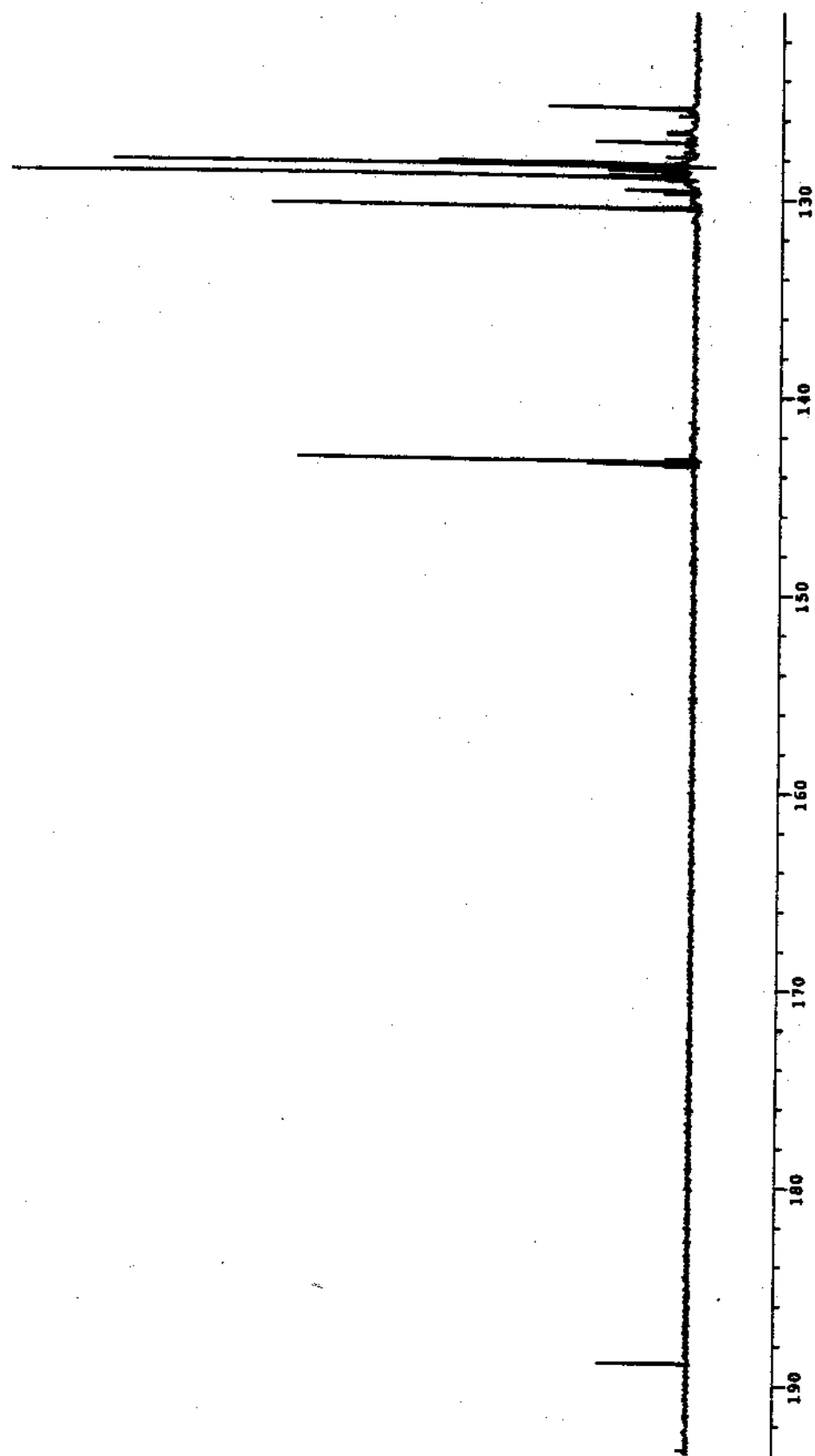
Apêndice 1 – Espectro de massas da DSG



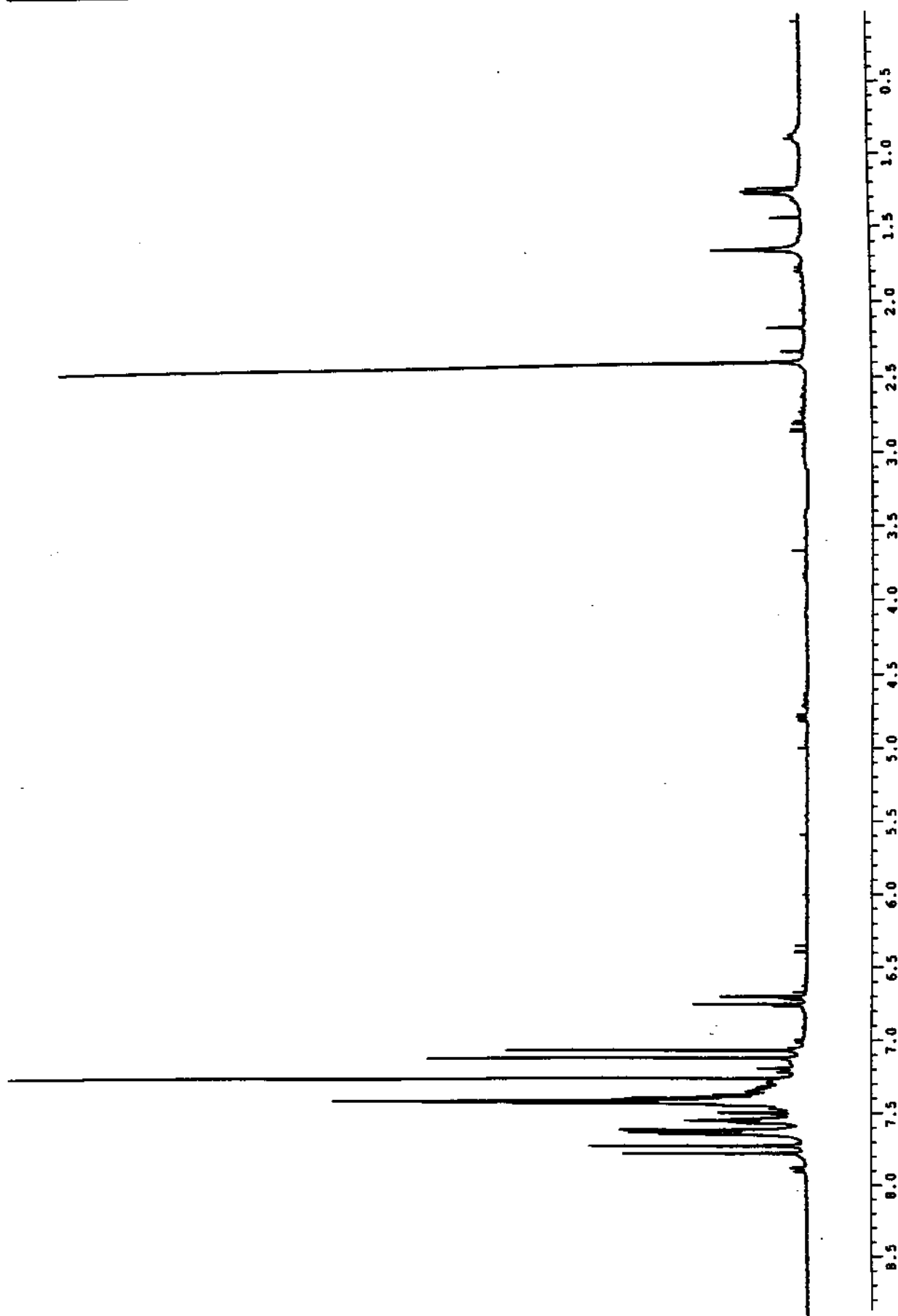
Apêndice 1 – Espectro de RMN ^{13}C de 4-fenil-3-buten-2-ona



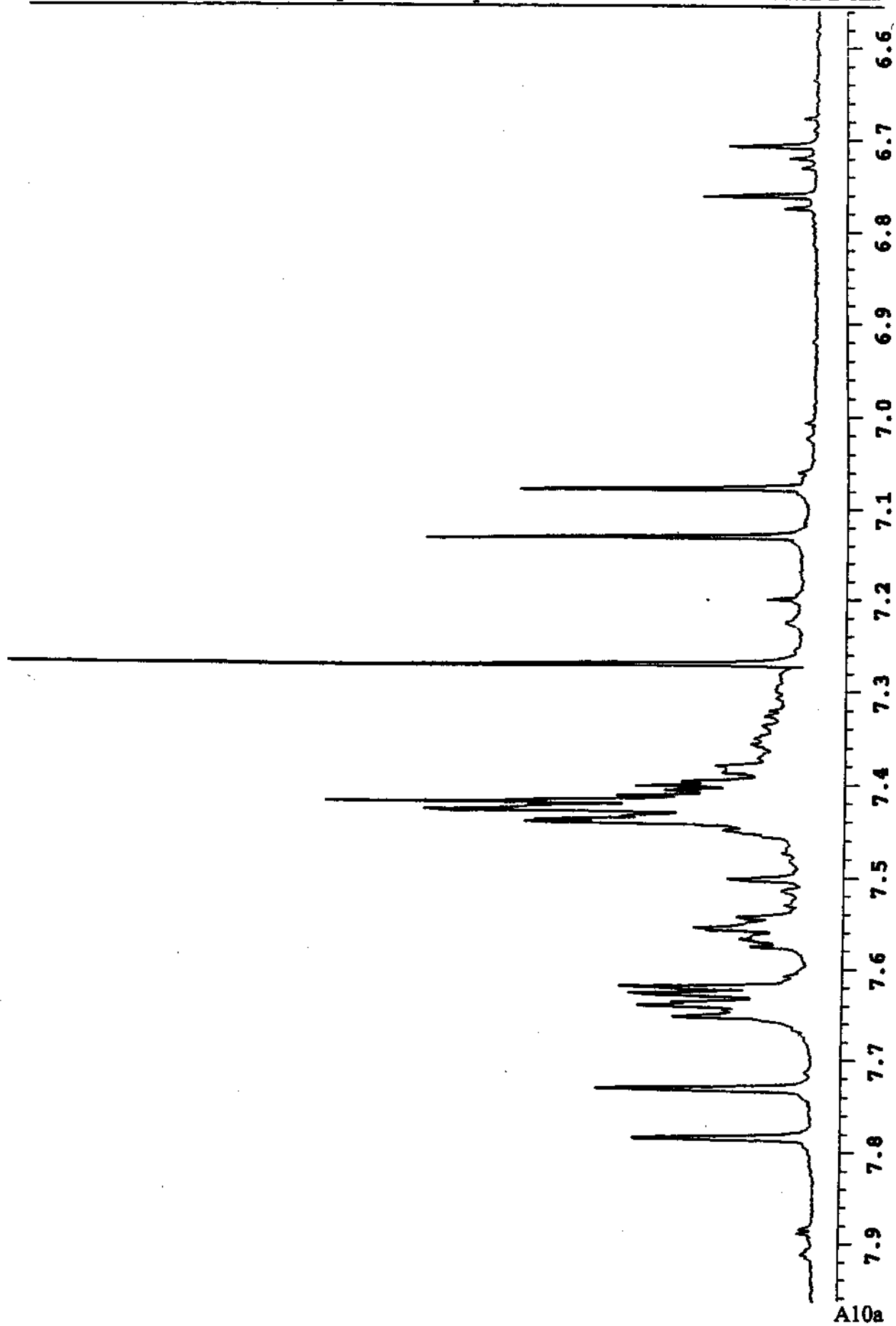
Apêndice 1 – Espectro de RMN ^{13}C de 4-fenil-3-buten-2-ona



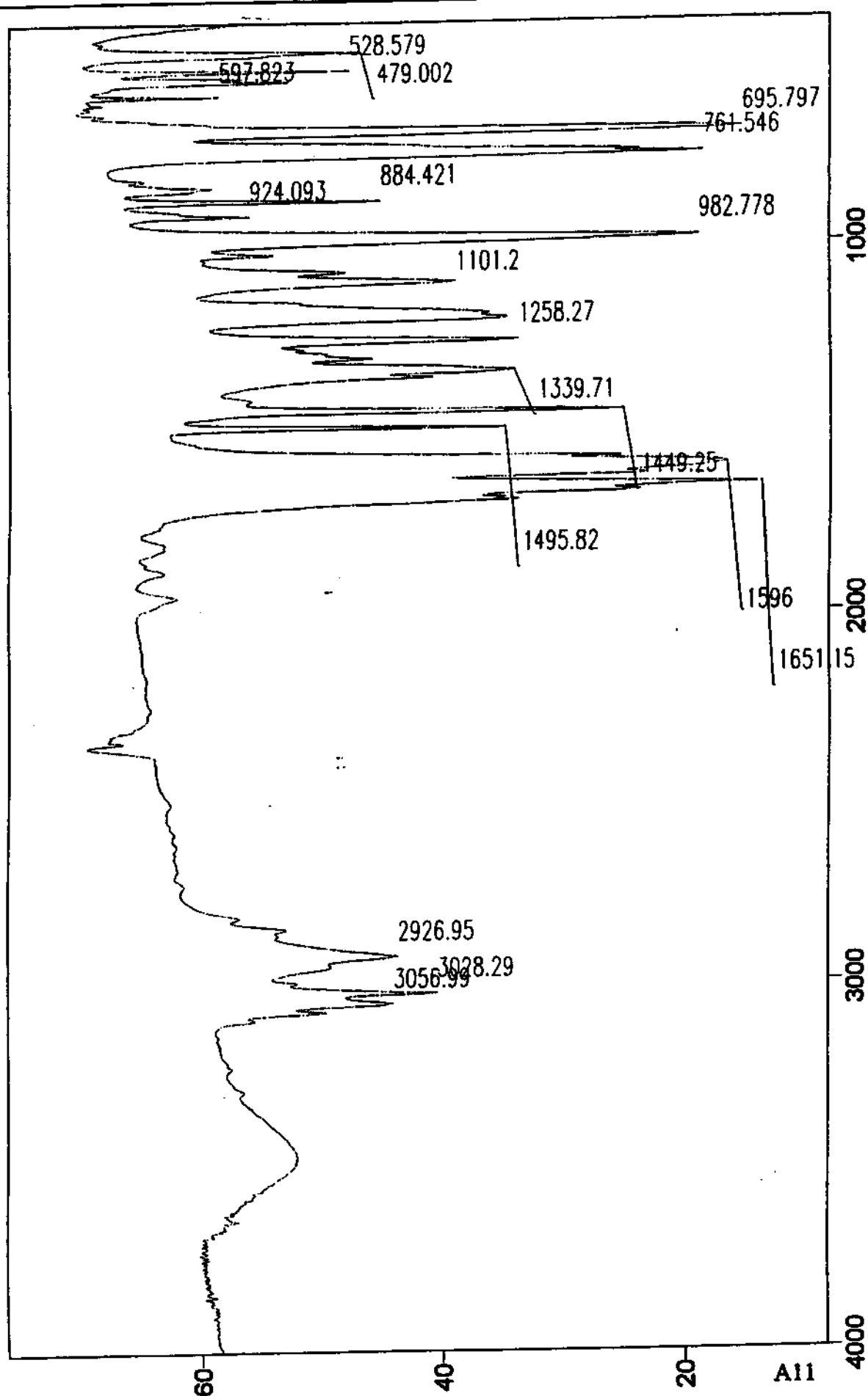
Apêndice 1 – Espectro de RMN ^1H de 4-fenil-3-buten-2-ona

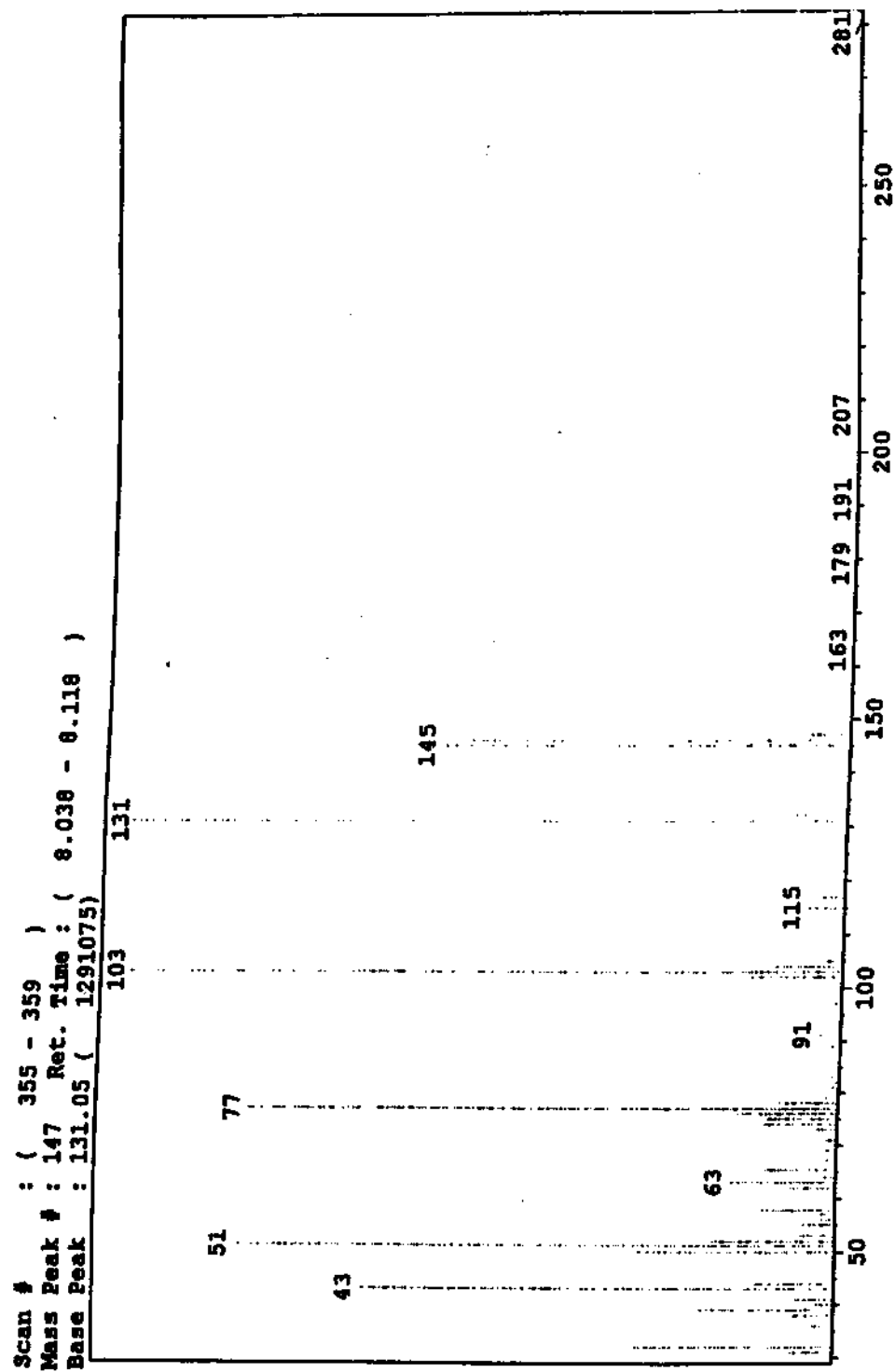


Apêndice 1 – Espectro de RMN ^1H de 4-fenil-3-buten-2-ona



Apêndice 1 – Espectro de IV de 4-fenil-3-buten-2-ona





Apêndice 1 - Espectro de RMN ^{13}C de 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona

Ricardo "adicao" cdc13 nov08rsc

Pulse Sequence: s2pul

Solvent: CDC13

Ambient temperature

File: nov08rsc

INOVA-500 "mreun"

PULSE SEQUENCE

Relax. delay 1.500 sec

Pulse 30.5 degrees

Acq. time 1.747 sec

Width 12761.7 Hz

328 repetitions

OBSERVE G13, 75.4519862 MHz

DECOUPLE H1, 500.9688576 MHz

Power 58 dB

continuously on

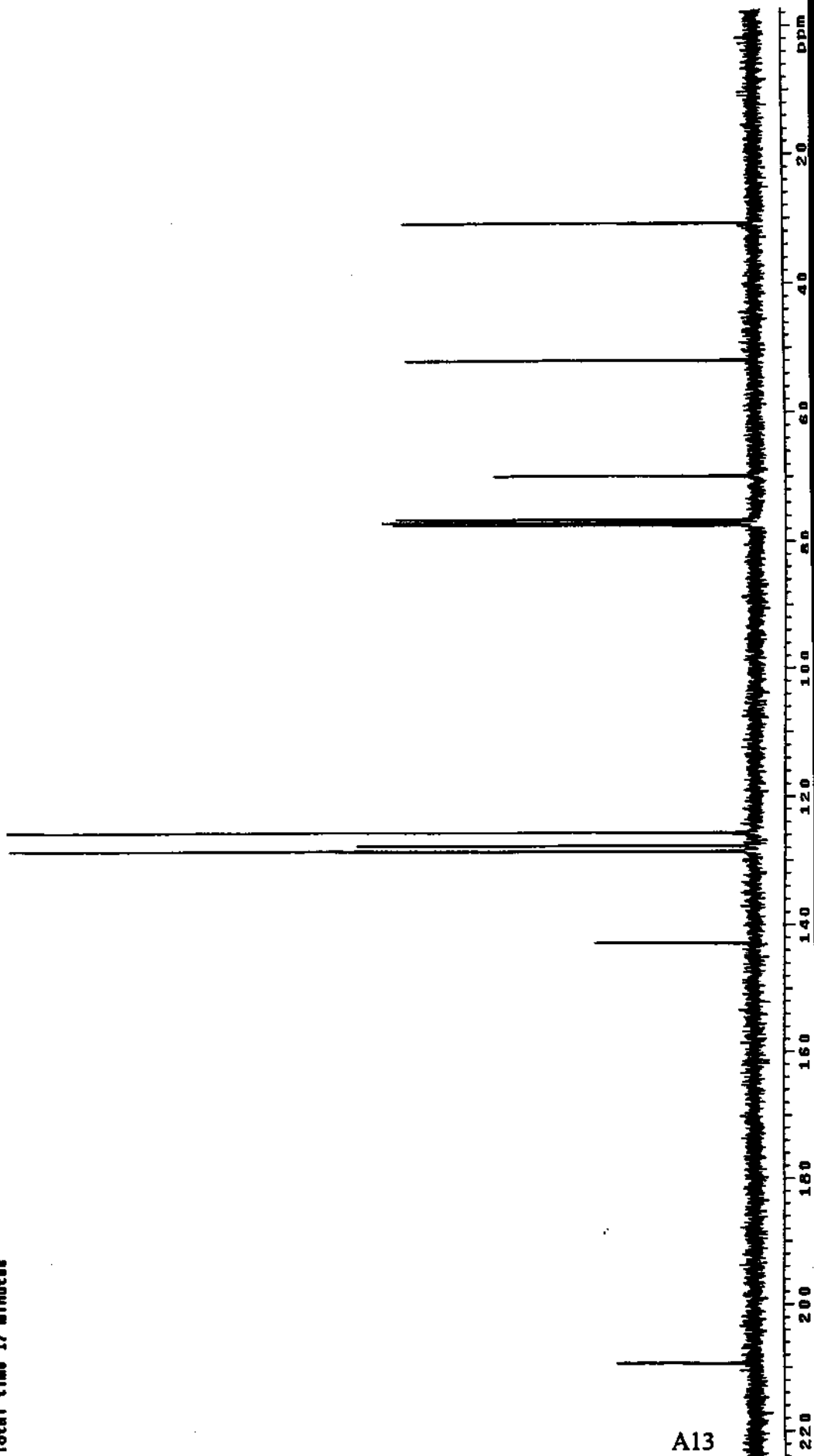
WALTZ-16 modulated

DATA PROCESSING

Line broadening 1.0 Hz

FT size 65536

Total time 17 minutes



A13

Apêndice 1 – Espectro de RMN ¹H de 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona

Arquivo "adicao" cdc13 nov66rsh

Pulse Sequence: szpu1

Solvent: CDCl3

Ambient temperature

File: nov66rsh

INOVA-500 "nucsun"

PULSE SEQUENCE

Pulse 28.4 degrees

Acq. time 2.567 sec

Width 656.0 Hz

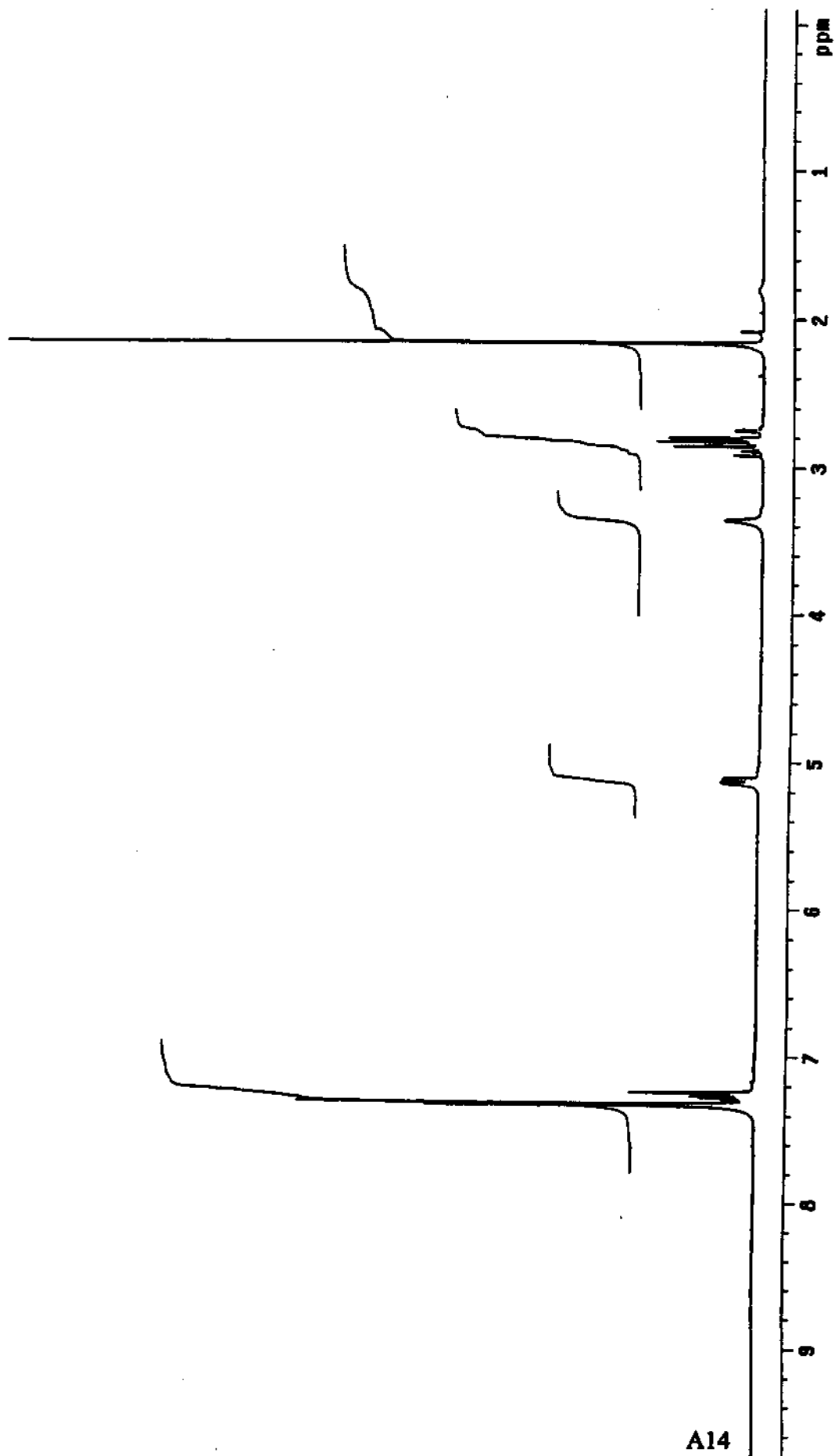
16 repetitions

OBSERVE H1, 500.0875573 MHz

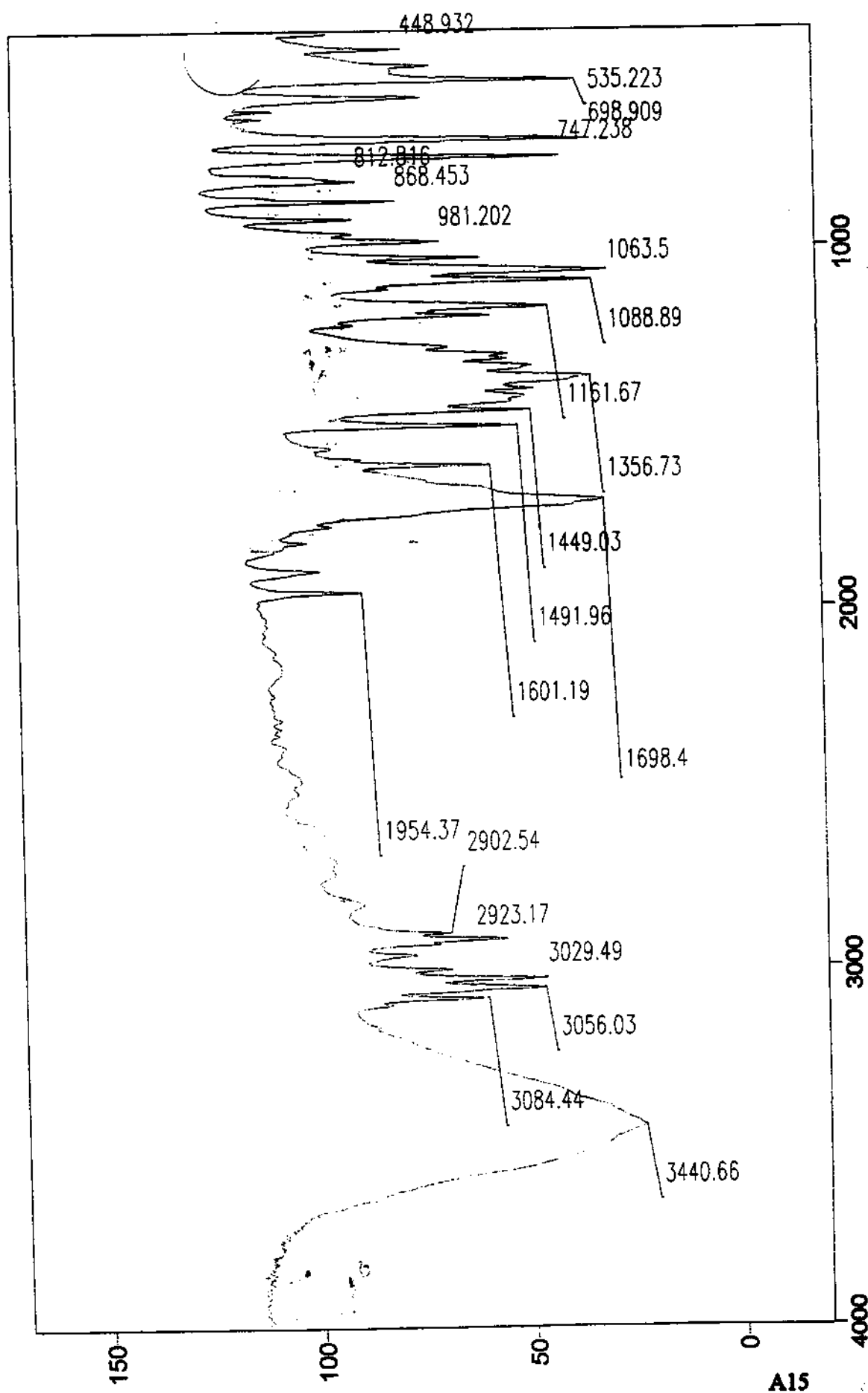
DATA PROCESSING

FT size 32788

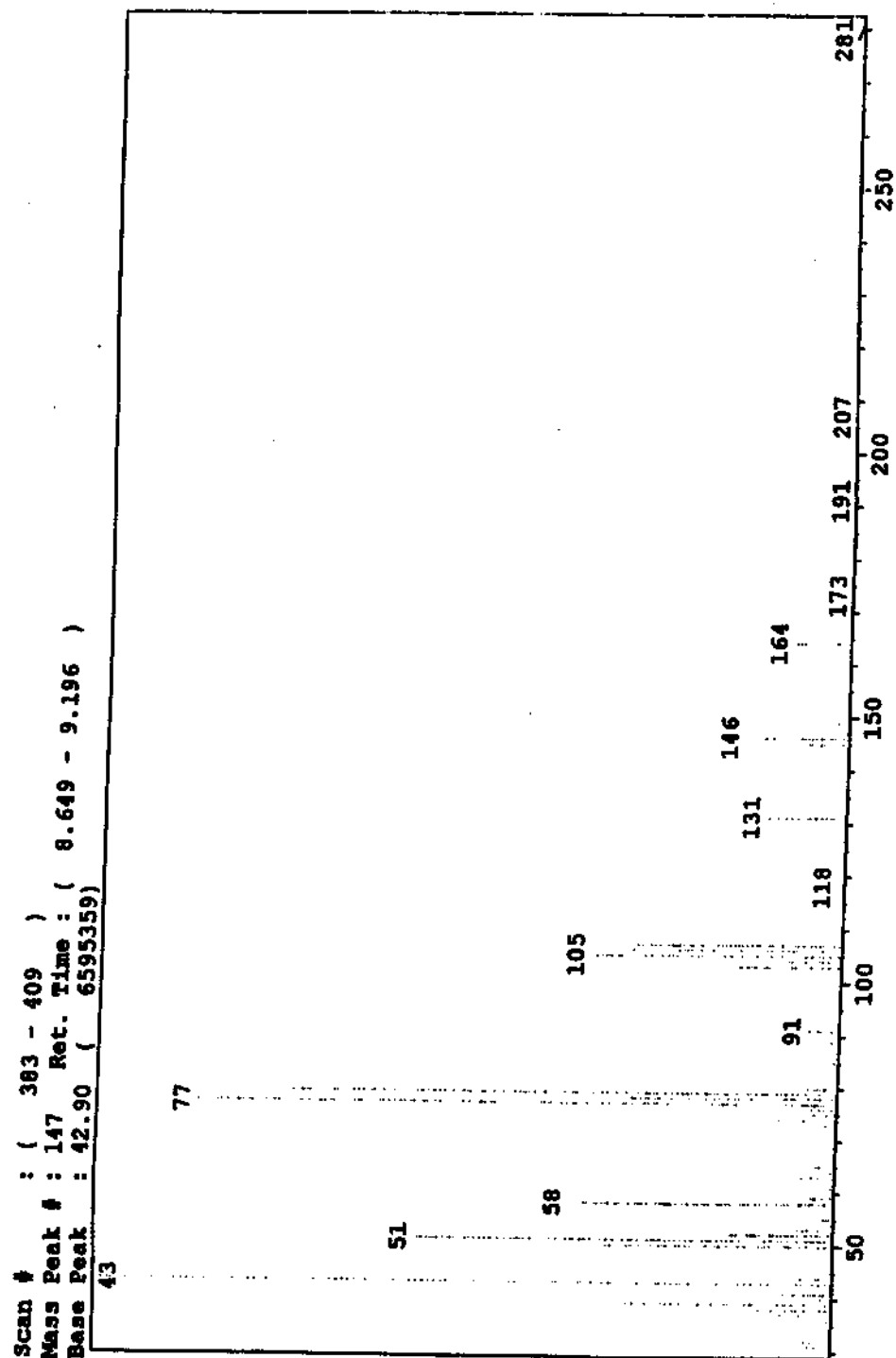
Total time 1 minute



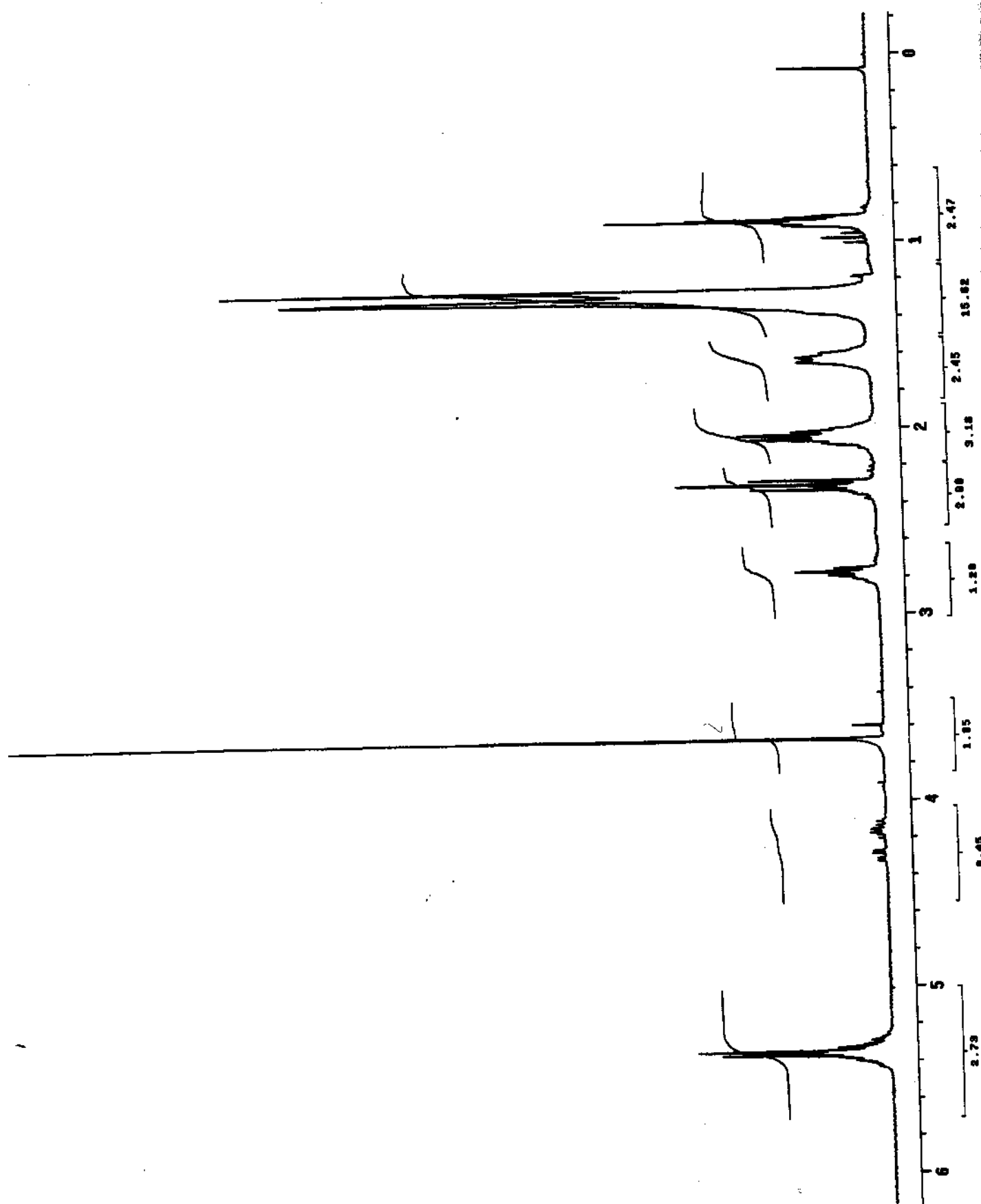
Apêndice 1 – Espectro de IV de 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona



Apêndice 1 – Espectro de massas de 4-fenil-4-hidróxi-butan-2-ona



Apêndice 1 – Espectro de RMN ^1H – Transesterificação de óleo de soja com metanol





Pergamon

Tetrahedron Letters, Vol. 38, No. 8, pp. 1325-1328, 1997
© 1997 Elsevier Science Ltd
All rights reserved. Printed in Great Britain.
0040-4039/97 \$17.00 + 0.00

PII: S0040-4039(97)00031-2

Encapsulation of N,N',N'' -Tricyclohexylguanidine in Hydrophobic Zeolite Y: Synthesis and Catalytic Activity

Ricardo Serchell,^a Alfredo L. B. Ferreira,^a Mário C. Guerreiro,^a Rogério M. Vargas,^b Roger A. Sheldon^c
and Ulf Schuchardt^{a*}

^a *Institute of Chemistry, State University of Campinas, Cx. Postal 6154, 13083-970 Campinas (São Paulo), Brazil. Fax: + (55) 192 393 805. E-mail: ulf@iqm.unicamp.br*

^b *Institute of Chemistry, Federal University of Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290, Salvador (Bahia), Brazil*

^c *Department of Organic Chemistry and Catalysis, Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands*

Abstract: N,N',N'' -Tricyclohexylguanidine was encapsulated in hydrophobic zeolite Y by reacting N,N' -dicyclohexylcarbodiimide with cyclohexylamine within the supercage. The encapsulated guanidine catalyzes the addition reaction of acetone to benzaldehyde forming 4-phenyl-4-hydroxybutan-2-one as the principal product, as opposed to the homogeneous system which produces 4-phenyl-3-buten-2-one via condensation reaction. © 1997 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Guanidines are strong non-ionic bases¹ which can be used as catalysts for methylation of phenols and esterification of carboxylic acids,² alkylation of hindered carboxylic acids,³ addition of nitroalkanes to α,β -unsaturated carboxylic esters^{4,5} and transesterification of vegetable oils.⁶ Their heterogenization on organic polymers is possible, but they slowly leach out during transesterification reactions.⁷

In order to circumvent this shortcoming, we have adopted a different approach to heterogenization, namely the synthesis of "ship-in-a-bottle" guanidines by encapsulation in the supercages of zeolite Y. We were able to encapsulate *N,N',N''*-tricyclohexylguanidine (TCG), whose dimensions in the CN₃ plane are 8.7x11.0 Å (determined using the Spartan 4.0 semiempirical program), in Wessalith® DAY® (FAU structure) by reacting *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide with cyclohexylamine inside the supercages of this hydrophobic zeolite.⁹ As shown in Fig. 1, the TCG molecule is larger than the channel of the Wessalith®, but small enough to allow its accommodation, together with the substrates, in the supercage whose diameter is 13 Å.¹⁰

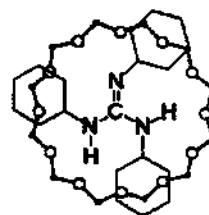


Fig. 1. Graphical representation of TCG in Wessalith®.

Microanalysis shows that 0.42 mmol of TCG per gram of Wessalith® was encapsulated. This value varies slightly in different batches and may reach 0.58 mmol of TCG per gram of Wessalith®, which corresponds to a 60 to 84% occupation of the zeolite Y supercages. If the material is extracted with dry chloroform in a Soxhlet under an inert atmosphere, no TCG is removed. If wet chloroform is used in the extraction, TCG is hydrolyzed to *N,N'*-dicyclohexylurea, which remains in the zeolite, as shown by the IR band at 1636 cm⁻¹. The ¹³C MAS NMR spectrum of the encapsulated TCG shows four signals (24.5, 25.9, 30.9 and 50.6 ppm) which are only slightly shifted compared to free TCG (25.2, 25.9, 34.2 and 52.5 ppm). The infrared spectrum of the encapsulated TCG shows shifts of the ν C=N double bond from 1615 cm⁻¹ to 1627 cm⁻¹ and the ν N-H bond from 3250 to 3330 cm⁻¹. The X-ray diffractogram shows three additional small peaks at 2θ = 7.6, 15.4 and 17.2, whose intensities increase with increasing amount of encapsulated TCG. As the SEM micrographs show no changes after encapsulation, we believe that the additional peaks are due to distortion of the cubic structure of Wessalith® by the host. Encapsulation of TCG was proven by pyrolysis coupled to mass spectrometry (Shimadzu Direct Sample Inlet Device - DI-50, Shimadzu Mass Detector - QP-5000). While TCG precipitated on Wessalith® at 60°C gives a mass spectrum similar to that of free TCG, encapsulated TCG gives only a minor peak (< 5%) for cyclohexylamine at 60°C. Encapsulated TCG decomposes at 150°C giving a mass spectrum equivalent to that reported for hexamethylene-1,6-diisocyanate (NIST62 library, SI of 90%). This result clearly shows that the TCG is not impregnated onto the external surface of Wessalith® and can only leave the supercage after decomposition into smaller molecules.

In order to test the catalytic activity we chose the condensation reaction of acetone with benzaldehyde to form 4-phenyl-3-buten-2-one. Alkali and alkaline earth metal hydroxides in dilute solution are highly effective catalysts for this reaction.¹¹ In the presence of 10 mol % of TCG, benzaldehyde can be quantitatively condensed with acetone at r.t. giving, after 7 h, 4-phenyl-3-buten-2-one with 90% selectivity.¹² Encapsulated TCG (10 mol %) in Wessalith® produces 4-phenyl-4-hydroxybutan-2-one (86% selectivity) as the principal

product as well as some 4-phenyl-3-buten-2-one (14% selectivity), which is opposed to the reaction in homogeneous phase or to TCG precipitated on Wessalith[®], which gives the condensation product alone. The conversion, however, is lowered to 56% after 6 d. If the TCG encapsulated in Wessalith[®] is not neutralized with lithium carbonate, the conversion is further reduced (15% in 15 d) and 4-phenyl-3-buten-2-one is again the main product. Neither Wessalith[®] nor lithium carbonate alone or its combination show any catalytic activity. Further investigation is necessary to explain the loss of activity of the encapsulated TCG. Tentative explanations are that the encapsulated TCG is less basic due to a lower symmetry of the guanidinium cation, or less reactive due to a lower rate of proton transfer in the supercage.¹³ In continuation of this study we will prepare other guanidines encapsulated in Wessalith[®] in order to understand the reason for the reduced activity and the different selectivity.

Acknowledgments: This work was supported by grants from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). The authors acknowledge fellowships from FAPESP and CNPq and thank Drs. Regina Buffon, Martin Wallau, Fernando Luna and Antonio Pedro de Oliveira Filho for helpful discussions.

REFERENCES AND NOTES

1. R. Schwesinger, *Chimia* 1985, 39, 269.
2. G. Barceolo, D. Grenouillat, J.-P. Senet and G. Sennyey, *Tetrahedron* 1990, 46, 1839.
3. D.H.R. Barton, J.D. Elliott and S.D. Géro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* 1982, 2085.
4. G.P. Pollini, A. Barco and G. De Giuli, *Synthesis* 1972, 44.
5. R. Andruszkiewicz and R.B. Silverman, *Synthesis* 1989, 953.
6. U. Schuchardt, R.M. Vargas and G. Gelbard, *J. Mol. Catal.* 1995, 99, 65.
7. U. Schuchardt, R.M. Vargas and G. Gelbard, *J. Mol. Catal.* 1996, 109, 37.
8. Wessalith[®] DAY was kindly provided by Degussa AG, Germany. It has the FAU structure (7.4 Å channels and 13 Å supercages), Si/Al ratio > 100, a BET surface area of 700 m²/g and was dried at 100°C for 24 h.
9. Wessalith[®] (1.0 g) was suspended in a solution of 0.144 g (0.70 mmol) of *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) in 2.2 mL of *tert*-butanol at r.t. for 24 h. Cyclohexylamine (0.145 g, 1.46 mmol) was added and the mixture refluxed for 24 h. After the reaction, another 5.0 mL of *tert*-butanol were added and the reaction mixture filtered. The solid was neutralized with a suspension of lithium carbonate in dry methanol at r.t. for 2 h. It was then washed with 20 mL of chloroform and dried at 50°C under reduced

pressure. Microanalysis gave 9.63% C, 1.47% H and 1.76% N, which correspond to 0.42 mmol of TCG encapsulated in 1.0 g of Wessalith®.

10. D. Wöhrlé, G. Schulz-Ekloff, *Adv. Mater.* 1994, 6, 875.
11. A.T. Nielsen and W.J. Houlihan, *Org. React.* 1968, 16, 1.
12. In a 10 mL flask 0.35 g (3.3 mmol) of benzaldehyde in 0.7 mL of methanol were reacted at r.t. with 0.56 g (9.7 mmol) of acetone in the presence of 0.098 g (0.32 mmol) of TCG or 0.85 g (0.34 mmol) of encapsulated TCG in Wessalith®. The reaction products were quantified by GC analysis, using a 25 m×0.22 mm×0.33 µm CBP1 column, a FID detector and cyclooctane as internal standard.
13. M.A. Zirnstein and H.A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 460.

(Received in USA 4 December 1996; accepted 6 January 1997)

Review

Transesterification of Vegetable Oils: a Review

Ulf Schuchardt^a, Ricardo Sercheff^a, and Rogério Matheus Vargas^{a,b}

^aInstituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154,
13083-970 Campinas - SP, Brazil

^bInstituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina,
40170-290 Salvador - BA, Brazil

Received: May 9, 1997

A transesterificação de óleos vegetais com metanol, bem como as principais aplicações de ésteres metílicos de ácidos graxos, são revisadas. São descritos os aspectos gerais desse processo e a aplicabilidade de diferentes tipos de catalisadores (ácidos, hidróxidos, alcóxidos e carbonatos de metais alcalinos, enzimas e bases não-iônicas, como aminas, amidinas, guanidinas e triamino(imino)fosforanos). Enfoque especial é dado às guanidinas, que podem ser facilmente heterogeneizadas em polímeros orgânicos. No entanto, as bases ancoradas lixiviam dos polímeros. Novas estratégias para a obtenção de guanidinas heterogeneizadas mais resistentes à lixiviação são propostas. Finalmente, são descritas várias aplicações para ésteres de ácidos graxos, obtidos por transesterificação de óleos vegetais.

The transesterification of vegetable oils with methanol as well as the main uses of the fatty acid methyl esters are reviewed. The general aspects of this process and the applicability of different types of catalysts (acids, alkaline metal hydroxides, alkoxides and carbonates, enzymes and non-ionic bases, such as amines, amidines, guanidines and triamino(imino)phosphoranes) are described. Special attention is given to guanidines, which can be easily heterogenized on organic polymers. However, the anchored catalysts show leaching problems. New strategies to obtain non-leaching guanidine-containing catalysts are proposed. Finally, several applications of fatty acid esters, obtained by transesterification of vegetable oils, are described.

Keywords: transesterification, fatty acid methyl esters, non-ionic bases, heterogenization

General Aspects of Transesterification

Transesterification is the general term used to describe the important class of organic reactions where an ester is transformed into another through interchange of the alkoxy moiety. When the original ester is reacted with an alcohol, the transesterification process is called alcoholysis (Scheme 1)¹. In this review, the term transesterification will be used as synonymous for alcoholysis of carboxylic esters, in agreement with most publications in this field. The transesterification is an equilibrium reaction and the transformation occurs essentially by mixing the reactants. However, the presence of a catalyst (typically a strong acid or

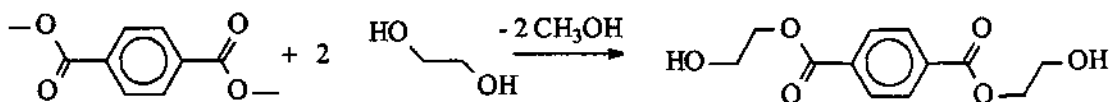
base) accelerates considerably the adjustment of the equilibrium. In order to achieve a high yield of the ester, the alcohol has to be used in excess.

The applicability of transesterification is not restricted to laboratory scale. Several relevant industrial processes use this reaction to produce different types of compounds¹. An example is the production of PET (polyethylene terephthalate), which involves a step where dimethylterephthalate is transesterified with ethylene glycol in the presence of zinc acetate as catalyst (Scheme 2)². Furthermore, a large number of acrylic acid derivatives is produced by transesterification of methyl acrylate with different alcohols, in the presence of acid catalysts³⁻⁶.

If the alcohol and the ester groups are present in the same molecule simple lactones^{7,8} or macrocycles⁹⁻¹⁰ are formed by an intramolecular transesterification, as shown



Scheme 1. General equation for a transesterification reaction.



Scheme 2. Transesterification of dimethylterephthalate with ethylene glycol.

in Scheme 3. Further transesterification reactions can be found in the literature, in which metal alkoxides¹¹⁻¹⁶, aluminum isopropoxide¹⁷⁻¹⁹, tetraalkoxytitanium compounds²⁰⁻²² and organotin alkoxides^{23,24} are applied as catalysts.

Transesterification of Vegetable Oils

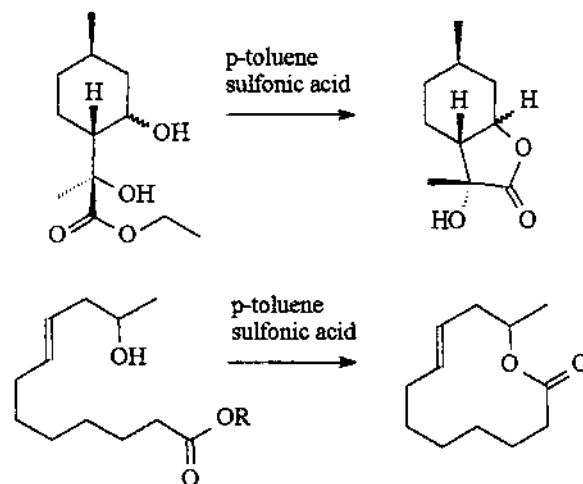
In the transesterification of vegetable oils, a triglyceride reacts with an alcohol in the presence of a strong acid or base, producing a mixture of fatty acids alkyl esters and glycerol^{25,26} (Scheme 4). The overall process is a sequence of three consecutive and reversible reactions, in which di- and monoglycerides are formed as intermediates²⁶. The stoichiometric reaction requires 1 mol of a triglyceride and 3 mol of the alcohol. However, an excess of the alcohol is used to increase the yields of the alkyl esters and to allow its phase separation from the glycerol formed.

Several aspects, including the type of catalyst (alkaline or acid), alcohol/vegetable oil molar ratio, temperature, purity of the reactants (mainly water content) and free fatty acid content have an influence on the course of the transesterification and will be discussed below, based on the type of catalyst used.

Acid-Catalyzed Processes

The transesterification process is catalyzed by Brønsted acids, preferably by sulfonic²⁷ and sulfuric acids^{26,28,29}. These catalysts give very high yields in alkyl esters, but the reactions are slow, requiring, typically, temperatures above 100 °C and more than 3 h to reach complete conversion³⁰. Pryde et al.²⁶ showed that the methanolysis of soybean oil, in the presence of 1 mol% of H₂SO₄, with an alcohol/oil molar ratio of 30:1 at 65 °C, takes 50 h to reach complete conversion of the vegetable oil (> 99%), while the butanolysis (at 117 °C) and ethanolysis (at 78 °C), using the same quantities of catalyst and alcohol, take 3 and 18 h, respectively.

The alcohol/vegetable oil molar ratio is one of the main factors that influences the transesterification. An excess of the alcohol favors the formation of the products. On the



Scheme 3. Examples of intramolecular transesterification reactions, forming lactones or macrocycles.

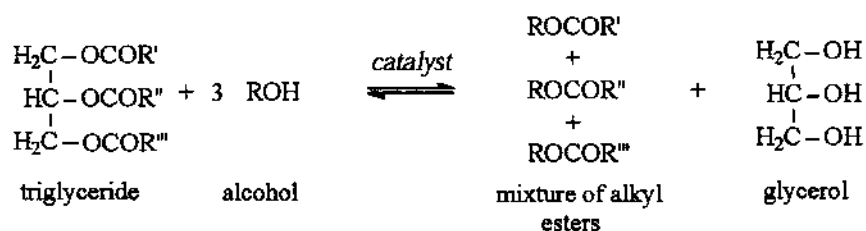
other hand, an excessive amount of alcohol makes the recovery of the glycerol difficult, so that the ideal alcohol/oil ratio has to be established empirically, considering each individual process.

The mechanism of the acid-catalyzed transesterification of vegetable oils is shown in Scheme 5, for a monoglyceride. However, it can be extended to di- and triglycerides³¹. The protonation of the carbonyl group of the ester leads to the carbocation II which, after a nucleophilic attack of the alcohol, produces the tetrahedral intermediate III, which eliminates glycerol to form the new ester IV, and to regenerate the catalyst H⁺.

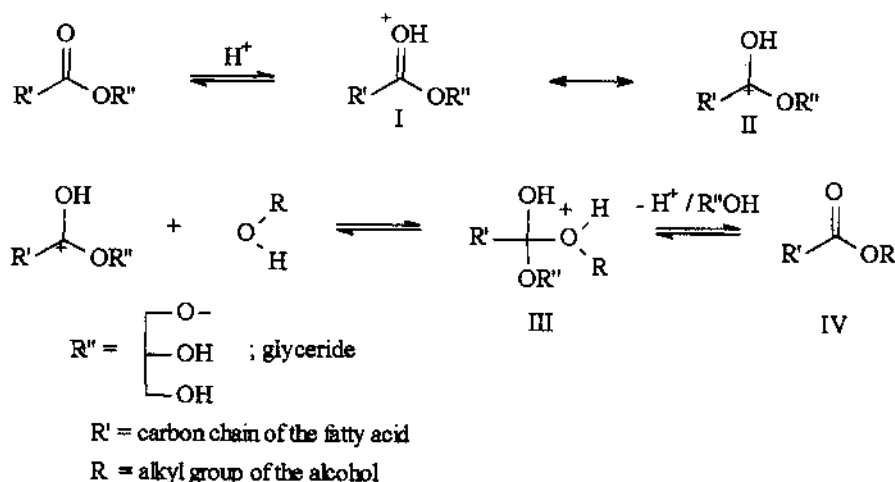
According to this mechanism, carboxylic acids can be formed by reaction of the carbocation II with water present in the reaction mixture. This suggests that an acid-catalyzed transesterification should be carried out in the absence of water, in order to avoid the competitive formation of carboxylic acids which reduce the yields of alkyl esters.

Base-Catalyzed Processes

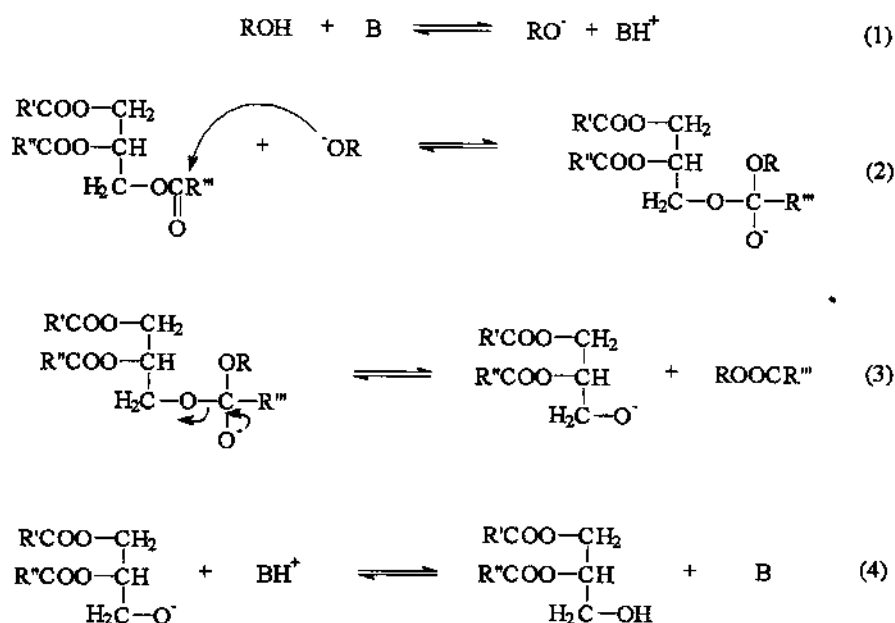
The base-catalyzed transesterification of vegetable oils proceeds faster than the acid-catalyzed reaction^{26,30}. Due



Scheme 4. Transesterification of vegetable oils.



Scheme 5. Mechanism of the acid-catalyzed transesterification of vegetable oils.



Scheme 6. Mechanism of the base-catalyzed transesterification of vegetable oils.

to this reason, together with the fact that the alkaline catalysts are less corrosives than acidic compounds, industrial processes usually favor base catalysts, such as alkaline metal alkoxides^{26,30,32} and hydroxides^{29,33-36} as well as sodium or potassium carbonates³⁷⁻³⁹.

The mechanism of the base-catalyzed transesterification of vegetable oils is shown in Scheme 6. The first step (Eq. 1) is the reaction of the base with the alcohol, producing an alkoxide and the protonated catalyst. The nucleophilic attack of the alkoxide at the carbonyl group of the triglyceride generates a tetrahedral intermediate (Eq. 2)^{11,40}, from which the alkyl ester and the corresponding anion of the diglyceride are formed (Eq. 3). The latter deprotonates the catalyst, thus regenerating the active species (Eq. 4), which is now able to react with a second

molecule of the alcohol, starting another catalytic cycle. Diglycerides and monoglycerides are converted by the same mechanism to a mixture of alkyl esters and glycerol.

Alkaline metal alkoxides (as CH_3ONa for the methanolysis) are the most active catalysts, since they give very high yields (> 98%) in short reaction times (30 min) even if they are applied at low molar concentrations (0.5 mol%). However, they require the absence of water which makes them inappropriate for typical industrial processes³⁰. Alkaline metal hydroxides (KOH and NaOH) are cheaper than metal alkoxides, but less active. Nevertheless, they are a good alternative since they can give the same high conversions of vegetable oils just by increasing the catalyst concentration to 1 or 2 mol%. However, even if a water-free alcohol/oil mixture is used, some water is pro-

duced in the system by the reaction of the hydroxide with the alcohol. The presence of water gives rise to hydrolysis of some of the produced ester, with consequent soap formation (Scheme 7). This undesirable saponification reaction reduces the ester yields and considerably difficulties the recovery of the glycerol due to the formation of emulsions³⁰.

Potassium carbonate, used in a concentration of 2 or 3 mol% gives high yields of fatty acid alkyl esters and reduces the soap formation³⁸. This can be explained by the formation of bicarbonate instead of water (Scheme 8), which does not hydrolyse the esters.

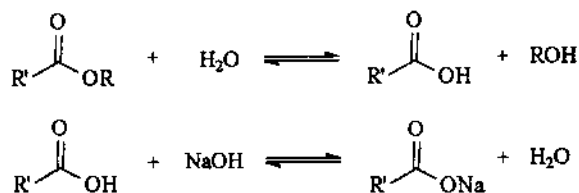
Lipase-Catalyzed Processes

Due to their ready availability and the ease with which they can be handled, hydrolytic enzymes have been widely applied in organic synthesis. They do not require any coenzymes, are reasonably stable, and often tolerate organic solvents. Their potential for regioselective and especially for enantioselective synthesis makes them valuable tools⁴¹.

Although the enzyme-catalyzed transesterification processes are not yet commercially developed, new results have been reported in recent articles and patents⁴²⁻⁴⁸. The common aspects of these studies consist in optimizing the reaction conditions (solvent, temperature, pH, type of microorganism which generates the enzyme, etc) in order to establish suitable characteristics for an industrial application. However, the reaction yields as well as the reaction times are still unfavorable compared to the base-catalyzed reaction systems.

Non-Ionic Base-Catalyzed Processes

In order to obtain milder reaction conditions and to simplify manipulations, a great number of organic bases has been developed and used as catalyst or reactant for organic syntheses. Among these bases, amines such as triethylamine^{49,50}, piperidine⁴⁹, 1,2,2,6,6-pentamethylpi-



R' = carbon chain of the fatty acid

R = alkyl group of the alcohol

Scheme 7. Saponification reaction of the produced fatty acid alkyl esters.



R = alkyl group of the alcohol

Scheme 8. Reaction of potassium carbonate with the alcohol.

peridine^{49,51}, pyridine^{49,50,51}, 2,6-di-*tert*-butylpyridine^{49,51} and 4-dimethyl-aminopyridine^{1,52} (DMAP); amidines such as 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene^{1,49,50,51} (DBU) and 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene^{49,51,53} (DBN); guanidines such as 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene^{50,54} (TBD), 1,1,3,3-tetramethylguanidine^{55,56,57} (TMG), 1,1,2,3,3-pentabutylguanidine⁵⁸ (PBG), 1,3-diphenylguanidine⁵⁹, 1,2,3-triphenylguanidine^{60,61} and amino- and nitroguanidines⁶²; triamino(imino)phosphoranes such as *tert*-butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-perhydro-1,3,2-diazaphosphorane⁵¹ (BEMP) and tris(dimethylamino)methylimino-phosphorane⁵¹ (Me₇P), shown in Scheme 9, are frequently used in organic synthesis.

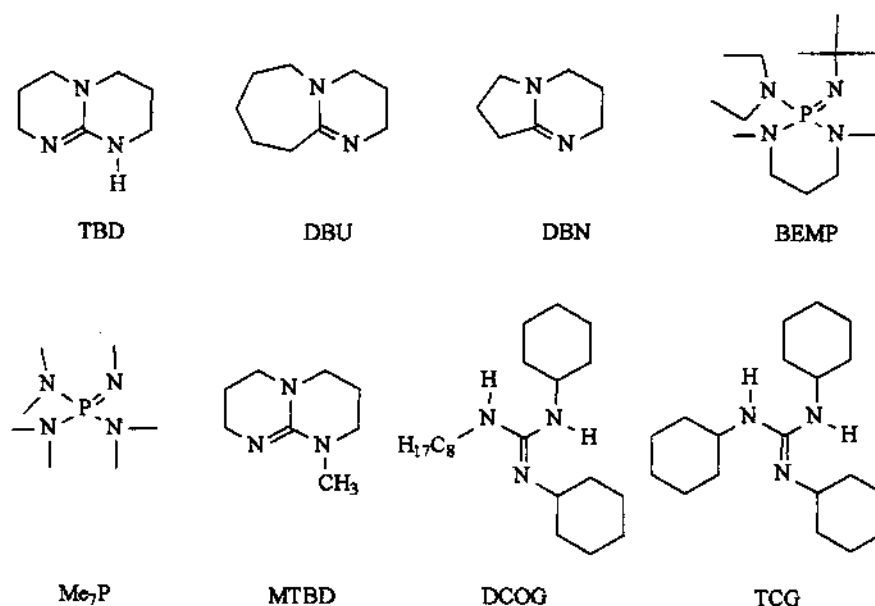
The activity and efficiency of such non-ionic bases as catalysts for the transesterification of vegetable oils were studied. In a first series of studies, the catalytic activity of some guanidines was compared to that observed using other bases such as the amidines DBU and DBN, and the triamino(imino)phosphoranes BEMP and Me₇P⁶³. It was observed that TBD, even if applied at only 1 mol%, produces more than 90% of methyl esters after 1 h. Using the other bases, under the same experimental conditions, the yields were not higher than 66% (Table 1). The order of the catalytic activity is not directly related to the relative basicity of these compounds, since BEMP and Me₇P should be the more efficient catalysts, followed by TBD. However, the guanidines are more active catalysts and the activity follows their relative basicity.

According to the observed results and to the mechanism of the base-catalyzed transesterification (Scheme 6), it seems that the good performance of TBD, when compared to BEMP and Me₇P, is related to its kinetic activity. The catalytic site (unshared electron pair of the sp² N) of TBD is practically unhindered (Scheme 10), allowing an easy access of the methanol for proton transfer, while the steric

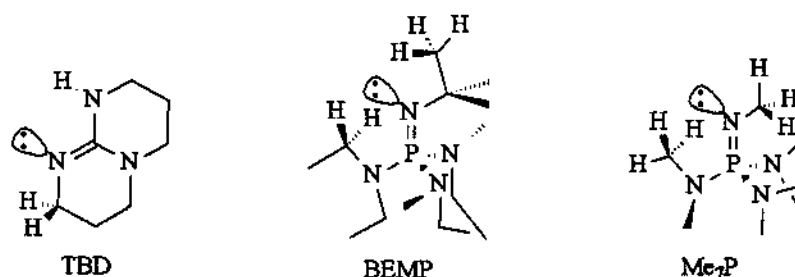
Table 1. Comparison of the catalytic activity of some guanidines, amidines and triamino(imino)phosphoranes in the transesterification of rapeseed oil with methanol.

Catalyst	Relative basicity ⁵¹	pK _a (CH ₃ CN) ⁴⁹	Yield (%) after 1 h ^a
TBD	150	25.9	91
BEMP	6873	not available	66
Me ₇ P	4762	27.52	63
MTBD	43.65	25.43	47
DBU	3.4	24.32	32
TMG	0.95	23.30	18
DBN	1	23.79	4.5

a: conditions: 8.00 g (27.2 mmol) of rapeseed oil, 2.00 g (62.5 mmol) of methanol, 1 mol% of catalyst, 70 °C.



Scheme 9. Molecular structures of some non-ionic organic bases.

Scheme 10. Steric hindrance of TBD, BEMP and Me₇P.

hindrance shown by the triamino(imino)phosphoranes is so significant that they are practically inert to alkylating agents, such as isopropyl bromide, as well as extremely resistant to react with thionyl chloride and thiophosgene⁵¹. Other bases such as DMAP, pyridine and triethylamine were also tested. However, even at 5 mol%, these amines did not give satisfactory yields. DMAP was the most active within this series, producing only 20% of methyl esters after 1 h.

In a second series of studies, the catalytic activity of TBD was compared to that observed for typical industrial catalysts (e.g. NaOH and K₂CO₃)³⁷⁻³⁹. The results of this study⁶³ are shown in Table 2. The reaction yields obtained with TBD were close to those observed with NaOH and no undesirable by-products such as soaps (easily formed when alkaline metal hydroxides are used) were observed. When compared to potassium carbonate, TBD was always more active, even at low molar concentrations. Although TBD is less active than sodium methoxide (at only 0.5%, CH₃ONa produces more than 98% of methyl esters after 30 min), its use does not require any special condition.

Table 2. Comparison between TBD and the conventional inorganic catalysts.

Catalyst	Yield (%) after 1 h ^a
NaOH (1 mol%)	98.7
K ₂ CO ₃ (1 mol%)	84.0
K ₂ CO ₃ (2 mol%)	90.3
K ₂ CO ₃ (3 mol%)	92.4
TBD (1 mol%)	89.0
TBD (2 mol%)	91.4
TBD (3 mol%)	93.0

a: 8.00 g (27.2 mmol) of rapeseed oil, 2.00 g (62.5 mmol) of methanol, 1 h, 70 °C.

Due to the excellent performance of TBD in the transesterification of vegetable oils, the catalytic activity of other alkylguanidines was also investigated, in order to establish and understand all factors that may affect their catalytic properties. In a third series of studies, the catalytic

activity of several alkylguanidines was compared⁶⁴. TBD was always the most active, however, 1,3-dicyclohexyl-2-*n*-octylguanidine (DCOG), 1,1,2,3,3-pentamethylguanidine (PMG), 7-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (MTBD) and 1,2,3-tricyclohexylguanidine (TCG), also showed a good catalytic performance⁶⁴. The activity order of the catalysts TBD > TCG > DCOG > MTBD > PMG (Table 3) corresponds to their relative base strength, which is increased by structural factors such as number and type of substituents (cyclic or acyclic chain)⁵¹. The excellent performance of DCOG and TCG is also assigned to the high symmetry of their guanidinium cations, as observed earlier for the symmetric 1,2,3-trimethylguanidine⁶⁵.

Results obtained in the transesterification of soybean oil with methanol show that 1,2,3,4,5-pentacyclohexyl-

Table 3. Transesterification of rapeseed oil with methanol using the most active alkylguanidines as catalysts.

Catalyst	Yields (%) after 1 h ^a		
	1 mol%	2 mol%	3 mol%
TBD	90	91	93
DCOG	74	80	92
TCG	64	91	92
MTBD	47	74	-
PMG	49	67	90

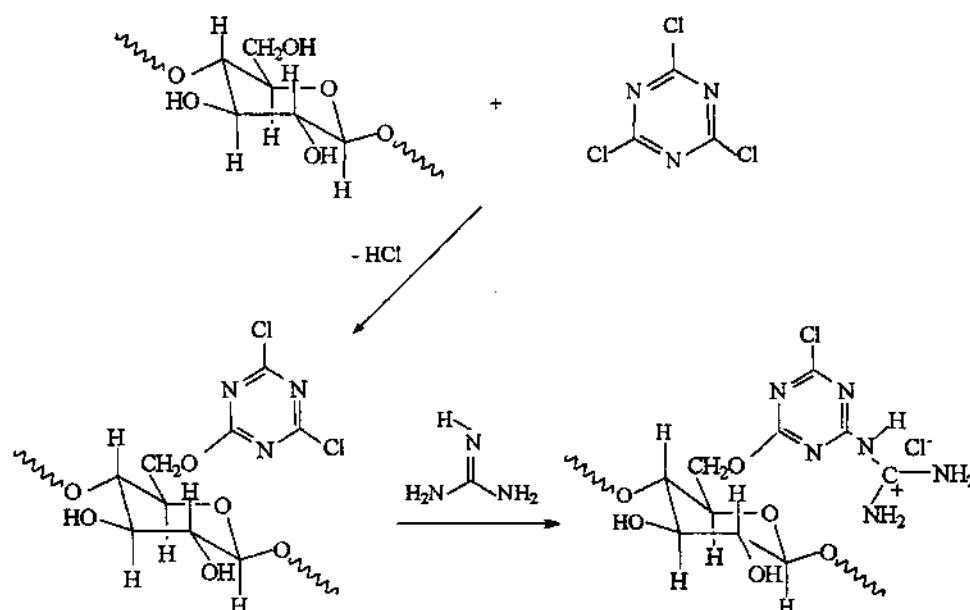
a: conditions: 8.00 g (27.2 mmol) of rapeseed oil, 2.00 g (62.5 mmol) of methanol, 1 mol% of catalyst, 70 °C.

biguanidine (PCBG) is even more active than TCG, as a 82% yield of methyl esters is obtained with PCBG after 1 h, compared to 69% with TCG under the same conditions⁶⁶.

Heterogeneously Catalyzed Processes

The advantage of using guanidines in the transesterification of vegetable oils is the possibility to heterogenize them on organic polymers. Schuchardt *et al.* tested principally cellulose and poly(styrene/divinylbenzene), but also polyurethanes and other organic polymers allow the suitable incorporation of guanidines. The heterogenization of guanidines on organic polymers and their use in the transesterification of vegetable oils were described in a patent⁶⁷.

The heterogenization of unsubstituted guanidines can be achieved by their reaction with microcrystalline cellulose activated by cyanuric chloride at the C-6 position (Scheme 11). After deprotonation of the guanidinium salt formed, the guanidine-containing cellulose shows a slightly reduced activity, compared to guanidine in homogeneous phase, giving a conversion of 30% after 1 h, when used at 5 mol%⁶⁸. This guanidine-containing cellulose was used in a continuous reactor containing 100 g of the catalyst. An alcohol/oil mixture of 2:1 was pumped at 60 °C with a rate of 0.48 L/h. In the first hour the methyl esters were obtained with high yields and the phase separation was quick⁶⁹. After this, however, the reaction was incomplete and the phase separation difficult. This could be due either to leaching of the catalyst or to its irreversible protonation. As no leaching tests were performed, no definite reason can be given at this point.



Scheme 11. Heterogenization of guanidine on activated microcrystalline cellulose.

creased, thus becoming more susceptible to nucleophilic attack by methoxide ions present in the reaction medium. This attack results in the removal of the guanidine moiety from the polymer as shown in Scheme 13. The leaching of the guanidines from the other polymers follows a similar mechanism.

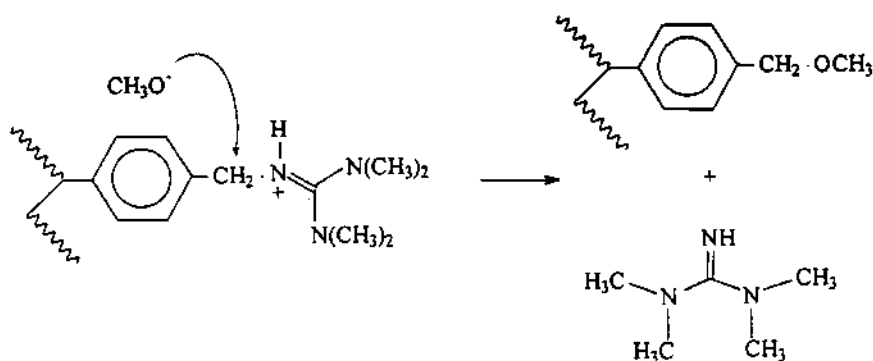
For the polymers containing a 'spacer-arm', there is an additional factor that accelerates the deactivation of the supported catalysts. The anchored bases can react with electrophilic functional groups which are further away on the polymer chain, producing inactive hexasubstituted guanidinium compounds⁶⁴, as shown in Scheme 14. However, it is possible to deprotonate these hexasubstituted guanidinium compounds, which should give doubly anchored active guanidines whose leaching is less probable.

In order to circumvent the leaching of the guanidines from the polymers, Schuchardt *et al.* encapsulate TCG by the reaction of dicyclohexylcarbodiimide and cyclohexylamine in the supercages of a hydrophobic Y zeolite. The encapsulated guanidine showed a good catalytic activity in the addition reaction of benzaldehyde to acetone⁷¹. However, its activity in the transesterification of vegetable oils is low (14% conversion after 5 h⁷²), as the diffusion of the triglycerides through the channels of the Y zeolite is slow due to steric hindrance.

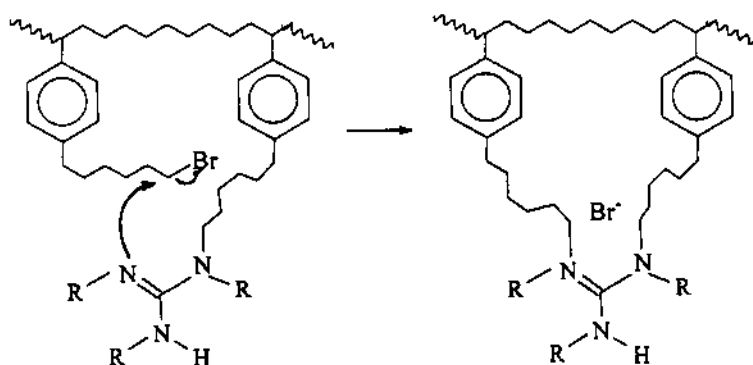
Fatty Acid Alkyl Esters as Feedstocks for Industry

Fatty acid methyl esters can be transformed into a lot of useful chemicals, and raw materials for further synthesis⁷³, as shown in Scheme 15. The alkanolamides, whose production consumes the major part of the methyl esters produced in the world, have a direct application as non-ionic surfactants, emulsifying, thickening and plastifying agents, etc⁷³. The fatty alcohols are applied as pharmaceutical and cosmetics additives (C₁₆-C₁₈)⁷³, as well as lubricants and plastifying agents (C₆-C₁₂), depending on the length of their carbon chain. The isopropyl esters are also applied as plastifying agents and emollients. However, they can not be produced in a convenient way by esterification of fatty acids, as an azeotrope formed by water and isopropanol avoids the recycling of the alcohol. The fatty acid methyl esters are further used in the manufacture of carbohydrate fatty acid esters (sucrose polyesters), which can be applied as non-ionic surfactants or edible non-caloric oils⁷⁴⁻⁷⁷, and can be used as an alternative fuel substitute for diesel engines (biodiesel)^{28-30, 78-80}. These two applications will be discussed separately.

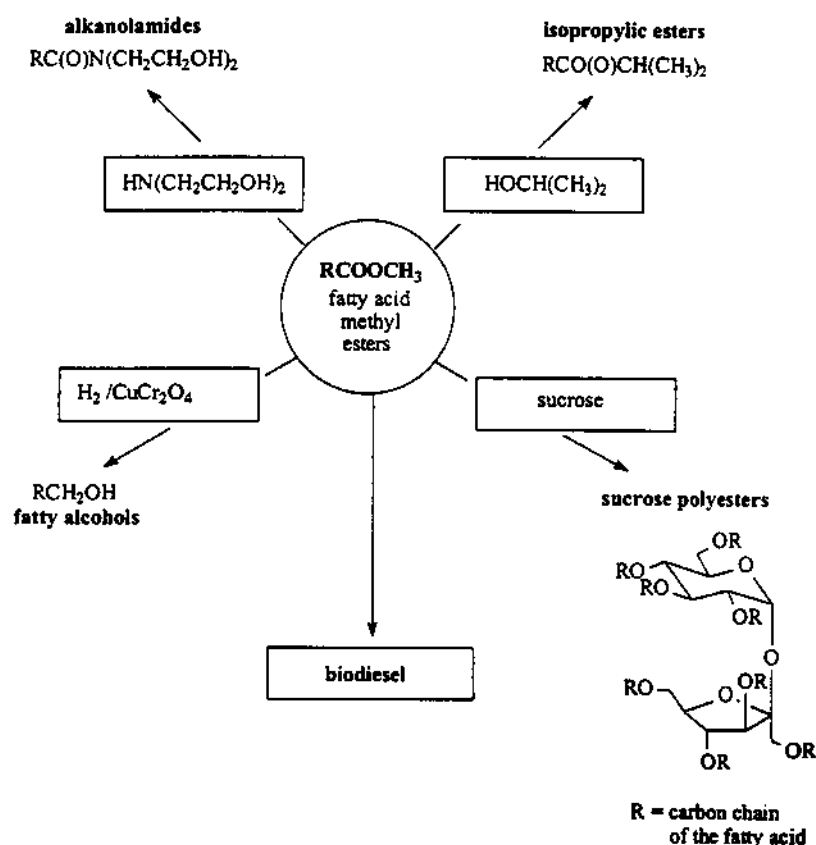
The glycerol also has important applications, in cosmetics, toothpastes, pharmaceuticals, food, lacquers, plastics,



Scheme 13. Leaching of the guanidine moiety from the polymers.



Scheme 14. Reaction of the heterogenized guanidines III-VI with unreacted 6-bromohexyl substituents.



Scheme 15. Some fatty acid methyl esters applications.

alkyl resins, tobacco, explosives, cellulose processing, etc.⁸¹.

Fatty Acid Alkyl Esters as Biodiesel

With exception of hydroelectricity and nuclear energy, the major part of all energy consumed worldwide comes from petroleum, charcoal and natural gas. However, these sources are limited, and will be exhausted by the end of the next century³³. Thus, looking for alternative sources of energy is of vital importance.

Vegetable oils are a renewable and potentially inexhaustible source of energy with an energetic content close to diesel fuel⁸². Historically, it is believed that Rudolf Diesel himself⁸² started research with respect to the use of vegetable oils as fuel for diesel engines. In the following decades, the studies became more systematic and, nowadays, much is known about its use as fuel. Despite energetically favorable, the direct use of vegetable oils in fuel engines is problematic. Due to their high viscosity (about 11 to 17 times higher than diesel fuel) and low volatility, they do not burn completely and form deposits in the fuel injector of diesel engines. Furthermore, acrolein (a highly toxic substance) is formed through thermal decomposition of glycerol^{32, 83-87}. Different ways have been considered to reduce the high viscosity of vegetable oils:

- dilution of 25 parts of vegetable oil with 75 parts of diesel fuel³²;
- microemulsions with short chain alcohols (e.g. ethanol or methanol)³²;
- thermal decomposition, which produces alkanes, alkenes, carboxylic acids and aromatic compounds⁸⁷;
- catalytic cracking, which produces alkanes, cycloalkanes and alkylbenzenes⁸⁴, and
- transesterification with ethanol or methanol^{88,89}.

Among all these alternatives, the transesterification seems to be the best choice, as the physical characteristics of fatty acid esters (biodiesel) are very close to those of diesel fuel³² and the process is relatively simple. Furthermore, the methyl or ethyl esters of fatty acids can be burned directly in unmodified diesel engines, with very low deposit formation^{37,38,79,80,82}.

Several types of vegetable oils, with a diversified composition in fatty acids, can be used for the preparation of biodiesel. Soybean^{26,30,32,84}, rapeseed^{38,78,79}, sunflower²⁸ and palm^{29,37} oils are the most studied. However, there are no technical restrictions to the use of other types of vegetable oils. Considering the type of the alcohol, the use of methanol is advantageous as it allows the simultaneous separation of glycerol. The same reaction using ethanol is

more complicated as it requires a water-free alcohol, as well as an oil with a low water content, in order to obtain glycerol separation.

Normally, methanol is used as it is the cheapest alcohol in most countries. However, in Brazil it is advantageous to use anhydrous ethanol⁹⁰, which is already produced in large quantities to be mixed with gasoline. The guanidines described here have been shown to be efficient catalysts for the transesterification of vegetable oils with commercial anhydrous ethanol⁶⁹.

Fatty Acid Esters of Carbohydrates

The fatty acid esters of carbohydrates can be obtained by esterification of fatty acids, or by transesterification of their correspondent alkyl esters with carbohydrates (or other polyols) and constitute an important class of synthetic organic products. Their physico-chemical properties, which depend on the number and type of the esterified fatty acid, allow their application as non-ionic biodegradable surfactants⁷⁴, or as substitutes of vegetable oils for non-caloric diets⁷⁵⁻⁷⁷. The mixture of hexa-, hepta- and octaesters of sucrose, known as "olestra", has been studied for more than 20 years⁷⁵. Their physical properties are very close to those of the triglycerides with similar esterified fatty acids, and the resistance to the pancreatic lipase (which avoids the absorption by the digestive tract) allows its application as non-caloric edible oil⁷⁵.

Typically, the sugar polyesters (SPE) are prepared through base-catalyzed transesterification of carbohydrates with fatty acid methyl esters, using sodium methoxide as catalyst⁹¹⁻⁹⁵. However, some of these methods require very high temperatures (above 100 °C) and toxic low-volatile solvents (e.g. DMF and DMSO), compromising the final product for human consumption. Alternatively, Rizzi and Taylor⁹¹, based on the studies of Feuge *et al.*⁹⁶, developed a two-stage solvent-free process, in which the SPE are synthesized by transesterification, using sodium hydride, Na-K alloy and soaps as catalyst. Despite the very good reaction yields (about 90%), this process still shows some inconveniences such as the need for high temperatures (150 °C), and the difficulty to purify the final product (the soaps are not easily eliminated).

Another solvent-free process was proposed by Akoh and Swanson⁹³, in which sorbitol and trealose octaoleate are produced in excellent yields (> 90%) through inter-esterification reactions of the correspondent acetates and methyl oleate, using Na as catalyst. The temperature (110 °C) and reaction time (2.5 h) are lower when compared to the previous work. However, the catalyst requires a water-free system in order to avoid its deactivation.

New milder solvent-free catalytic systems are being developed, and consist in the use of guanidine as catalyst, which furnished good preliminary results⁹⁷.

Conclusions and Perspectives

The industrial homogeneous catalysts will have to be substituted in the near future by heterogeneous catalysts due to environmental reasons. Good strong-base heterogeneous catalysts are still in development. One possibility would be the use of zeolites with strong basic sites⁹⁸. Here the use of guanidines anchored on organic polymers was emphasized. To avoid leaching of the guanidine, however, it should be doubly anchored to the polymers. Another possibility would be the encapsulation of guanidines in an appropriate inorganic matrix. The Y zeolite is not appropriate for this purpose as the rather small diameter of its pore system slows down the diffusion of the fatty acid triglycerides.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from FAPESP and fellowships from FAPESP and CNPq. Part of our work has been developed with financial support from the Commission of the European Communities.

References

1. Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449.
2. Weissmehl, K.; Arpe, H.-J. In *Industrial Organic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, 2nd Ed., Weinheim, 1993, p 396.
3. Rehberg, C.E.; Fisher, C.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1203.
4. Rehberg, C.E.; Faucette, W.A.; Fisher, C.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1723.
5. Rehberg, C.E. *Org. Synth.* **1955**, *III*, 146.
6. Haken, J.K. *J. Appl. Chem.* **1963**, *13*, 168.
7. Shishido, K.; Irie, O.; Shibuya, M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4589.
8. Chavan, S.P.; Zubaidha, P.K.; Ayyangar, N.R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4605.
9. Valtas, I.; Harrison, I.T.; Tökés, L.; Fried, J.H.; Cross, A.D. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4176.
10. Narasaka, K.; Yamaguchi, M.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* **1977**, 959.
11. Taft, R.W. Jr.; Newman, M.S.; Verhoek, F.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4511.
12. Billman, J.H.; Smith, W.T. Jr.; Rendall, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2058.
13. Haken, J.K. *J. Appl. Chem.* **1966**, *16*, 89.
14. Frank, R.L.; Davis, H.R. Jr.; Drake, S.S.; McPherson, J.B. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1509.
15. Wulfsberg, D.S.; McGiboney, B.; Peace, B.W. *Synthesis* **1972**, 49.
16. Rossi, R.A.; de Rossi, R.H. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 855.
17. Rehberg, C.E.; Fisher, C.H. *J. Org. Chem.* **1947**, *12*, 226.

18. Said, A. *Chimia* 1974, 28, 234.
19. Brenner, M.; Huber, W. *Helv. Chem. Acta.* 1953, 36, 1109.
20. Seebach, D.; Hungerbühler, E.; Naef, R.; Schnurrenberger, P.; Weidmann, B.; Züger, M. *Synthesis* 1982, 138.
21. Imwinkelried, R.; Schiess, M.; Seebach, D. *Org. Synth.* 1987, 65, 230.
22. Blandy, C.; Gervais, D.; Pellegatta, J.-L.; Gillot, B.; Guiraud, R. *J. Mol. Catal.* 1991, 64, L1-L6.
23. Pereyre, M.; Colin, G.; Delvigne, J.-P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 262.
24. Otera, J.; Yano, T.; Atsuya, K.; Nosaki, H. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 2383.
25. Wright, H.J.; Segur, J.B.; Clark, H.V.; Coburn, S.K.; Langdon, E.E.; DuPuis, E.N. *Oil & Soap* 1944, 145.
26. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1986, 63, 1375.
27. Stern, R.; Hillion, G.; Eur. Pat. Appl. EP 356,317 (Cl. C07C67/56), 1990; *Chem. Abstr.* 113: P58504k (1990).
28. Harrington, K.J.; D'Arcy-Evans, C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1985, 24, 314.
29. Graille, J.; Lozano, P.; Pioch, D.; Geneste, P. *Oléagineux* 1986, 41, 457.
30. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, 61, 1638.
31. Stoffel, W.; Chu, F.; Ahrens, E.H. Jr. *Anal. Chem.* 1959, 31, 307.
32. Schwab, A.W.; Baghy, M.O.; Freedman, B. *Fuel* 1987, 66, 1372.
33. Aksoy, H.A.; Becerik, I.; Karaosmanoglu, F.; Yamaz, H.C.; Civelekoglu, H. *Fuel* 1990, 69, 600.
34. Tanaka, Y.; Okabe, A.; Ando, S. US. Pat. Appl. 4,303,590 (Cl. C11C3/02), 1981; *Chem. Abstr.* 94: P 139250r (1981).
35. Gaskoks-Vertrieb GmbH; Austrian AT 387,399 (Cl. C11C3/04), 1989; *Chem. Abstr.* 110: P196201y (1989).
36. Wimmer, T. PCT. Ind. Appl. WO 9309,212 (Cl. C11C3/04), 1993; *Chem. Abstr.* 120: P10719b (1994).
37. Graille, J.; Lozano, P.; Pioch, D.; Geneste, P. *Oléagineux* 1985, 40, 271.
38. Filip, V.; Zajic, V.; Smidrkal, J. *Rev. Fr. Corps Gras* 1992, 39, 91.
39. Bajwa, U.; Bains, G.S. *J. Food. Sci. Technol.* 1987, 24, 81.
40. Guthrie, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3941.
41. Drauz, K.; Waldmann, H.; Sauerbrei, B. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B.; Herrmann, W.A., ed.; vol. 2, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996, p 769.
42. Posorske, L.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, 61, 1758.
43. Posorske, L.H.; Le Febvre, G.K.; Miller, C.A.; Hansen, T.T.; Glenvig, B.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1988, 65, 922.
44. McNeill, G.P.; Shimizu, S.; Yamane, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, 68, 1.
45. McNeill, G.P.; Yamane, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, 68, 6.
46. Elliot, J.M.; Parkin, K.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, 68, 171.
47. Matsumoto, W.; Nezu, T.; Ogata, H.; Kobori, S.; Suzuki, K. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 0601,996 9401,996] (Cl. C11C3/10), 1994; *Chem. Abstr.* 120: P247778h (1994).
48. Zaks, A.; Gross, A.T. PCT Int. Appl. WO 9004,033 (Cl. C12P7/64), 1990; *Chem. Abstr.* 113: P76643j (1990).
49. Resck, I.S. *Química Nova* 1994, 17, 317.
50. Höfle, G.; Steglich, W.; Vorbrüggen, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 569.
51. Schwesinger, R. *Chimia* 1985, 39, 269.
52. Taber, D.F.; Amedio, J.C.; Patel, Y.K. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 3618.
53. Oediger, H.; Möller, F.; Eiter, K. *Synthesis* 1972, 591.
54. McKay, A.F.; Kreling, M.-E. *Can. J. Chem.* 1957, 35, 1438.
55. Pollini, G.P.; Barco, A.; De Giuli, G. *Synthesis* 1972, 44.
56. Andruszkiewicz, R.; Silverman, R.B. *Synthesis* 1989, 953.
57. Flynn, K.G.; Nenortas, D.R. *J. Org. Chem.* 1963, 28, 3527.
58. Barcelo, G.; Grenouillat, D.; Senet, J.-P.; Sennyey, G. *Tetrahedron* 1990, 46, 1839.
59. Khorana, H.G. *Chem. Rev.* 1953, 53, 145.
60. Smith, P.A.S. In *The Chemistry of the Open Chain Nitrogen Compounds*; Benjamin, New York, 1965, vol. 1, cap. VI, p 277.
61. Kurzer, F.; Sanderson, P.M. *J. Chem. Soc.* 1962, 230.
62. Short, J.H.; Biermacher, U.; Dunnigan, D.A.; Leth, T.D. *J. Med. Chem.* 1963, 6, 275.
63. Vargas, R.M. D.Sc. Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brazil, 1996.
64. Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G. *J. Mol. Catal.* 1995, 99, 65.
65. Angyal, S.J.; Warburton, W.K. *J. Chem. Soc.* 1951, 2492.
66. Xavier, C.P.M.; Sercheli, R.; Vargas, R.M.; Schuchardt, U. 9^o Congresso Brasileiro de Catálise (Instituto Brasileiro de Petróleo, 1997) accepted for publication.
67. Schuchardt, U.; Lopes, O.C. BR 82 02 429, 1984; *Chem. Abstr.* 101: P93246 (1984).

68. Schuchardt, U.; Lopes, O.C. *Anais do XI Simpósio Ibero-Americano de Catálise* (Instituto Mexicano del Petróleo, Guanajuato, 1988) p 1505.
69. Schuchardt, U.; Lopes, O.C. *Anais do I Simpósio Nacional sobre Fontes Novas e Renováveis de Energia* (MCT, Brasília, 1988) p 51.
70. Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G. *J. Mol. Catal.* 1996, 109, 37.
71. Sercheli, R.; Ferreira, A.L.B.; Guerreiro, M.C.; Vargas, R.M.; Sheldon, R.A.; Schuchardt, U. *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 1325.
72. Sercheli, R.; Ferreira, A.L.B.; Vargas, R.M.; Schuchardt, U. In preparation.
73. Farris, R.D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1979, 56, 770A.
74. Donnelly, M.J.; Bu'Lock, J.D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1988, 65, 284.
75. Jandacek, R.J. *Chemtech* 1991, 398.
76. Jandacek, R.J. *J. Chem. Ed.* 1991, 68, 476.
77. Akoh, C.C.; Swanson, B.G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1989, 66, 1581.
78. Peterson, G.R.; Scarrah, W.P. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, 61, 1593.
79. Mittelbach, M.; Tritthard, P. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1988, 65, 1185.
80. Staat, F.; Vermeersch, G. *Rev. Fr. Corps Gras* 1993, 5/6, 167.
81. Kirk-Othmer. In *Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons; 3rd Ed., New York, 1980, vol. 11, p 921.
82. Zaher, F.A. *Grasas y Aceites* 1990, 41, 82.
83. Gateau, P.; Guibet, J.C. *Rev. Inst. Fr. Pét.* 1985, 40, 509.
84. Rocha Filho, G.N.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G. *Fuel* 1993, 72, 543.
85. Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, 61, 1609.
86. Peterson, C.L.; Auld, D.L.; Korus, R.A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1983, 60, 1579.
87. Schwab, A.W.; Dykstra, G.J.; Selke, E.; Sorenson, S.C.; Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1988, 65, 1781.
88. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1985, 62, 662.
89. Freedman, B.; Kwolek, W.F.; Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1985, 62, 663.
90. Schuchardt, U.; Lopes, O.C. *Anais do 3º Congresso Brasileiro de Energia* (IBP, Rio de Janeiro, 1984) p 1620.
91. Rizzi, G.P.; Taylor, H.M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1978, 55, 398.
92. Aguiar, L.M.G.; Silva, G.A.; Silva, C.M.A.; Ferreira, E.B. 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, (SBQ, Caxambu, 1994) abstract QO-118.
93. Weiss, T.J.; Brown, M.; Zeringue, H.J.; Feuge, R.O. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1971, 48, 145.
94. Weiss, T.J.; Brown, M.; Zeringue, H.J.; Feuge, R.O. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1972, 49, 524.
95. Mattson, F.H.; Nolen, G.A. *J. Nutr.* 1972, 102, 1171.
96. Feuge, R.O.; Zeringue, H.J.; Weiss, T.J.; Brown, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1970, 47, 56.
97. Vargas, R.M. In preparation.
98. Wallau, M.; Schuchardt, U. *J. Braz. Chem. Soc.* 1995, 6, 393.

Guanidines encapsulated in zeolite Y and anchored to MCM-41: synthesis and catalytic activity

Ricardo Sercheli ^a, Rogério M. Vargas ^a, Roger A. Sheldon ^b, Ulf Schuchardt ^{a,*}

^a Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

^b Department of Organic Chemistry and Catalysis, Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, Netherlands

Received 1 October 1998; accepted 19 January 1999

Abstract

The preparation and characterisation of guanidines encapsulated in zeolite Y and anchored to MCM-41 are described. The catalytic activity of the immobilised and free guanidines were tested in the aldol reaction of benzaldehyde with acetone. In homogeneous phase, the guanidines give in 90–94% yield the condensation product alone. When anchored to MCM-41, the total yields range from 31% to 89% and the addition product is also formed depending on the solvent used. However, for the guanidine encapsulated in zeolite Y, the rate is strongly reduced and the addition product is preferentially formed in only 48% yield after 6 days. The reduced activity of this catalyst is explained by diffusional restrictions of the reactants and products inside the microporous system. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Guanidine; MCM-41; Zeolite Y; Aldol reaction; Encapsulation; Anchoring

1. Introduction

Guanidines are strong bases that find applications in a large number of organic reactions widely employed in organic synthesis, including carbon–carbon bond formation [1] and transesterification of vegetable oils [2]. Coupled with the increasing emphasis on the development of environment-friendly catalysts, the heterogenisation of these bases is a desirable goal. There are many examples of highly dispersed or porous basic catalysts in the literature, which include those prepared by exchange or impregnation of alkaline metals into the framework of zeolites or mesoporous molecular sieves [3], by impregnation of lanthanide amides [4] and of other basic oxides [5]. Recently, it has been shown that Mg–Al hydrotalcite materials give good results for aldol and Knoevenagel condensations [6], cyanoethylation of alcohols [7] and for the epoxidation of olefins with H_2O_2 in the presence of nitriles [8]. In particular, alkyl substituted guanidines heterogenised on organic polymers [9] show only a slightly lower activity than their homogeneous analogous in the transesterification of soybean oil with methanol, but are found to leach during the reaction. In addition, guanidines can also be

* Corresponding author. Fax: +55-19-788-30-23; E-mail: ulf@iqm.unicamp.br

immobilized in zeolite Y by encapsulation [10] or by anchoring onto the surface of MCM-41 [11,12].

This work describes the heterogenisation of 1,2,3-tricyclohexylguanidine (TCG) and 1,3-dicyclohexyl-2-*sec*-butylguanidine (DCSG) in hydrophobic zeolite Y and mesoporous silica MCM-41 and compares the catalytic activity of these materials, with that of their homogeneous counterparts, in the aldol reaction of benzaldehyde with acetone.

2. Experimental

2.1. Guanidines

1,2,3-tricyclohexylguanidine (TCG) and 1,3-dicyclohexyl-2-*sec*-butyl-guanidine (DCSG) were prepared from 1.03 g (5 mmol) of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (Aldrich, 99%) and 1.0 g (10 mmol) of cyclohexylamine (Aldrich, 99%) or 0.73 g (10 mmol) of *sec*-butylamine (Aldrich, 99%), respectively, as described in the literature [13]. TCG: mp: 94–95°C; yield: 1.40 g (68%); IR (KBr, cm^{-1}): 3250 (ν N–H) and 1615 (ν C=N); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.0–1.9 (32 H, m) and 3.1–3.3 (3 H, m); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 25.2, 25.9, 34.2 and 52.5. DCSG: bp: 150°C/3 mbar; yield: 1.18 g (85%); IR (neat, cm^{-1}): 1643 (ν C=N); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.9 (3 H, t), 1.0–1.9 (27 H, m) and 3.1–3.3 (3 H, m); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 10.5, 20.8, 24.8, 25.2, 30.4, 51.0, 52.5 and 153.4.

2.2. Heterogenisation of TCG on siliceous MCM-41

Siliceous MCM-41 was synthesised as described in the literature [14]. A reaction gel with a molar composition 1 SiO_2 :0.18 CTMABr:0.26 TMAOH:27 H_2O was prepared by suspending 2.6 g of Aerosil 200 (Degussa) in a solution of 28 mmol of TMAOH (Aldrich, 97%) in 12.6 ml of water and subsequent addition of a suspension of 10 mmol of CTMABr (Aldrich) in 100 ml of water. The final mixture was transferred into an autoclave and heated at 140°C for 16 h. The resulting solid was filtered, washed with water and dried until constant weight in an oven at 120°C. The occluded templates were removed by calcination at 540°C for 1 h under a stream of dry nitrogen (100 ml/min) and for 6 h under a stream of dry air (100 ml/min). The material was characterized by XRD ($\text{Cu K}\alpha$, 30 kV, 20 mA) $2\theta = 2.4, 4.2, 4.8$ and 6.1° and ^{29}Si CP MAS NMR (59 MHz) $\delta -90, -100$ and -109 .

For the organofunctionalisation, the calcined MCM-41 (3 g) was dried under vacuum at 150°C for 12 h and subsequently suspended in 30 ml of dry toluene. 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane (1.0 ml, 4.5 mmol, Fluka) was added to the stirred suspension at room temperature and the mixture refluxed under vigorous stirring and a nitrogen atmosphere for 24 h. The resulting material {GLY}-MCM-41 was filtered off, washed with 200 ml of toluene and methanol and dried under vacuum at 80°C. {GLY}-MCM-41 (0.3 g) was suspended in 2.0 ml of dry toluene under a nitrogen atmosphere, 0.2 g of TCG (0.65 mmol) were added and the mixture heated at 70°C for 36 h. The resulting material {TCG}-MCM-41 was filtered off, submitted to extensive Soxhlet extraction with dichloromethane and dried at 100°C for 12 h. {GLY}-MCM-41: ^{13}C CP MAS NMR (75 MHz) δ 8.6, 22.9, 44.7, 51.4, 71.4 and 73.0; ^{29}Si CP MAS NMR (59 MHz) $\delta -55, -65, -100$ and -109 . {TCG}-MCM-41: microanalysis: C 16.8%, H 2.57%, N 2.35% which corresponds to 0.56 mmol of TCG/g of MCM-41; IR (KBr, cm^{-1}): 1618 (ν C=N); ^{13}C CP MAS NMR (75 MHz) δ 9.1, 23.4, 33.3, 43.6, 51.0 and 73.4; ^{29}Si CP MAS NMR (59 MHz) $\delta -57, -65, -100$ and -109 .

2.3. Encapsulation of TCG and DCSG in Wessalith®

A 10 ml Schlenk flask was charged with 2.2 ml of *tert*-butanol (Merck), 0.14 g (0.7 mmol) of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (Aldrich, 99%) and 1.0 g of Wessalith® (zeolite DAY, Si/Al > 100, Degussa) previously dried at 100°C for 24 h. The mixture was left under a nitrogen atmosphere at 25°C for 24 h. The flask was then equipped with a reflux condenser, 0.14 g (1.4 mmol) of cyclohexylamine (Aldrich, 99%) or 0.10 g (1.4 mmol) of *sec*-butylamine (Aldrich, 99%) were added and the suspension refluxed for 24 h. After the reaction, 5.0 ml of *tert*-butanol were added and the reaction mixture filtered. The solid was neutralised with a suspension of lithium carbonate in dry methanol at 25°C, washed three times with 20 ml of chloroform and dried at 50°C under reduced pressure. (TCG)-Y: microanalysis: C 13.2%, H 2.0%, N 2.4% which corresponds to 0.58 mmol of TCG/g of Wessalith®; IR (KBr, cm⁻¹): 1627 (ν C=N) and 3330 (ν N-H); ¹³C CP MAS NMR (75 MHz) δ 24, 26, 31 and 51; ²⁹Si CP MAS NMR (59 MHz) δ -107 and -100; XRD (Cu K α , 30 kV, 20 mA) 2θ = 6.1, 7.6, 10.1, 11.9, 15.4, 15.7, 17.2 and 18.8°. (DCSG)-Y: microanalysis: C 11.2%, H 1.8%, N 2.3% which corresponds to 0.55 mmol of DCSG/g of Wessalith®; IR (KBr, cm⁻¹): 1626 (ν C=N); ¹³C CP MAS NMR (75 MHz) δ 9, 25, 29, 34, 50, 57 and 157; ²⁹Si CP MAS NMR (59 MHz) δ -107 and -100 (Cu K α , 30 kV, 20 mA) 2θ = 6.1, 7.3, 10.1, 11.9, 15.7, 16.9 and 18.8°.

2.4. Characterisation of the heterogeneous catalysts

The catalysts were characterised by X-ray diffraction (XRD) using Cu K α radiation (30 kV, 20 mA) in a Shimadzu XD-3A diffractometer, from 2 to 10° (2 θ) for MCM-41 and from 5 to 50° (2 θ) for Wessalith®, with a scanning rate of 2°/min. Infrared spectra were obtained on a Perkin Elmer 1600 FTIR M-80 Specord spectrometer from KBr wafers (16 scans). C/H/N analysis were performed with a Perkin Elmer 2401 analyser. The mass spectra were obtained by electron impact at 70 eV and 1.10⁻⁵ bar, using a Shimadzu QP-5000 spectrometer, coupled to a direct inlet for solids Shimadzu DI-50. The temperature was maintained for 2 min at 60°C, then heated with 15°C/min to 250°C where it was maintained for 8 min. The solid state ¹³C and ²⁹Si CP MAS NMR spectra were recorded on a Bruker AC 300/P spectrometer at 75 and 59 MHz, respectively, using zirconium oxide rotors and a rotation frequency of 4000 Hz. The ¹³C spectra were recorded with an acquisition time of 0.18 μ s, contact time of 1 ms and accumulation of 25,600 scans with 3 s between each scan. The ²⁹Si spectra were recorded with an acquisition time of 0.11 μ s, contact time of 3 ms and accumulation of 2630 scans with 3 s between each scan.

2.5. Catalytic reactions

The homogeneously catalysed reactions were accomplished in a 10 ml Schlenk flask, charged with 0.35 g (3.3 mmol) of freshly distilled benzaldehyde (Aldrich, 99.5%), 0.56 g (9.6 mmol) of acetone (Merck), 0.7 ml of methanol (Merck) and 0.33 mmol of TCG or DCSG. The reaction mixtures were magnetically stirred at 25°C for 24 h. In the heterogeneously catalysed reactions, approximately 10% of the reactants used in the homogeneous reactions, and 0.1 g of the heterogeneous catalysts (10 mol%) were employed. The reaction mixtures were stirred under an Ar atmosphere at 25°C for 24 h or 6 days. In the kinetic experiments, samples were taken in the indicated time intervals. The products were analysed with an HP 5890 series II gas chromatograph equipped with a 25 m $\times$ 0.22 mm $\times$ 0.33 μ m CBP1 column, coupled to a flame ionisation detector, interfaced to an HP Vectra VL Pentium workstation, using cyclooctane as internal standard. The temperature was maintained for 7 min at

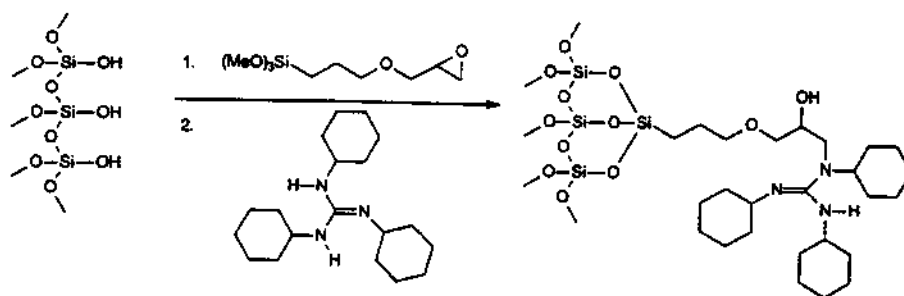


Fig. 1. Anchoring of TCG in MCM-41.

80°C, then heated with 10°C/min to 160°C where it was maintained for 4 min. The products were quantified using calibration curves and identified in an HP 5890 series II gas chromatograph equipped with a 25 m × 0.22 mm × 0.33 μm CBP1 column, coupled to an HP 5970B mass detector operating at 70 eV, by comparison with a Wiley/NBS Database and NIST62 libraries.

3. Results and discussion

The anchoring of TCG was accomplished as shown in Fig. 1. The surface of MCM-41 is organofunctionalised by reaction of the silanol groups with 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane and TCG is covalently bonded after its nucleophilic attack on the oxirane ring. The use of 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane instead of organosilanes that have an halide as the reactive group [12] prevents the undesirable formation of inorganic acids in the following reaction with the guanidine, which can also be carried out under milder conditions. On the other hand, the immobilisation reaction of TCG requires harder conditions than those used for TBD in an analogous procedure [11], as the driving force of this reaction depends on the nucleophilicity of the base.

The X-ray diffractograms of the organofunctionalised and TCG-containing MCM-41 compared to that of as-synthesised MCM-41 shows the preservation of the hexagonal mesoporous arrangement during the experiments. The ^{13}C CP MAS NMR spectrum shows peaks in close agreement with the peaks of free 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane. The signal in δ 44.3 shows that the oxirane ring is still intact and the signal of the SiCH_2 resonance is shifted from δ 5.2 to 8.6 as a result of the surface bonding. After immobilisation of TCG, the spectrum shows the opening of the epoxide, besides the peaks of the guanidine. IR spectrum confirms the identity of TCG, by the characteristic band of the $\text{C}=\text{N}$ double bond at 1618 cm^{-1} . C/H/N microanalysis gives a content of TCG of 0.56 mmol/g of MCM-41, which is higher than the 0.35 mmol of TBD per g of MCM-41 obtained by Subba Rao et al. [11]. The ^{29}Si CP MAS NMR spectrum of siliceous MCM-41 shows peaks around δ – 90, – 100 and – 109 that are attributed to $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$ and $(\text{SiO})_4\text{Si}$ groups, respectively. The high intensity of the peak at δ – 100 shows the large number of OH groups present at the surface of the MCM-41 framework. The successful organofunctionalisation of MCM-41 with the silanising agent is demonstrated by the absence of the peak at δ – 90 and the decreased intensity of the peak at δ – 100 relative to the peak at δ – 109. The additional peaks at δ – 55 and – 65 can be attributed to $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{GLY})$ and $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{GLY})$ groups, respectively. The ^{29}Si CP MAS NMR spectrum of {TCG}-MCM-41 shows peaks at δ – 57 and – 65, together with the peaks at δ – 100 and – 109, which have approximately the same intensity, demonstrating that part of the $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{GLY})$ groups have been transformed to $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{GLY})$ groups after the reaction with TCG.

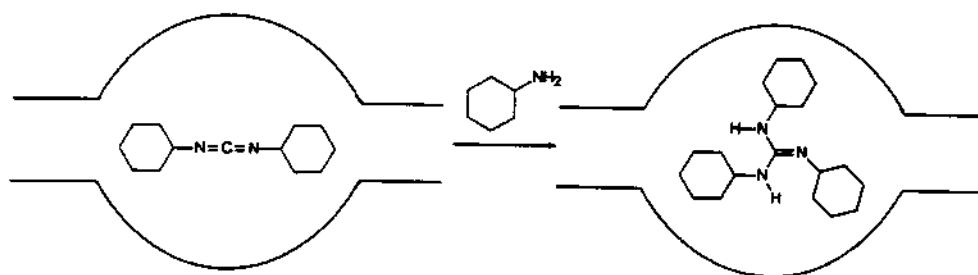


Fig. 2. Encapsulation of TCG in Wessalith®.

The encapsulated guanidines TCG and DCSG were prepared by reacting 1,3-dicyclohexylcarbodiimide with cyclohexylamine or *sec*-butylamine, respectively, inside the supercages of Wessalith®, as shown in Fig. 2 for TCG. The X-ray diffractogram of TCG-containing Wessalith® shows three additional small peaks at $2\theta = 7.6$, 15.4 and 17.2° , whose intensities increase with increasing amounts of TCG. These peaks are also observed for free TCG at $2\theta = 8.5$, 15.4 and 18.1 . On the other hand, as the intensity ratio of the other peaks is the same for Wessalith® and TCG-containing Wessalith®, and the SEM micrographs and ^{29}Si CP MAS NMR show no changes after encapsulation, it is confirmed that the structure of Wessalith® is not affected by the reaction. The DCSG-containing Wessalith® shows two additional peaks at $2\theta = 7.3$ and 16.9° (very close to those observed for TCG), which may be attributed to DCSG. The ^{13}C CP MAS NMR spectra of the encapsulated TCG and DCSG show signals in agreement to those of free guanidines. The IR spectra of the encapsulated TCG and DCSG show shifts of $\nu \text{ C}=\text{N}$ double bond from 1615 to 1627 cm^{-1} and from 1643 to 1626 cm^{-1} , respectively. Encapsulation of TCG and DCSG was proven by pyrolysis coupled to mass spectrometry. While TCG or DCSG impregnated on Wessalith® gives a mass spectrum similar to that of the free compounds at 60°C , encapsulated TCG or DCSG gives only a minor peak ($< 5\%$) for cyclohexylamine at the same temperature. The encapsulated guanidines decompose at 150°C giving a mass spectrum equivalent to that reported for hexamethylene-1,6-diisocyanate (NIST62 library, SI of 90%). This result clearly shows that TCG and DCSG are not impregnated onto the external surface of Wessalith® and can only leave the supercages after decomposition into smaller molecules. Furthermore, the encapsulated guanidines cannot be removed by extensive Soxhlet extraction with dry chloroform.

The catalytic activities of the guanidines anchored on MCM-41 and encapsulated in Wessalith® were compared to those of their homogeneous counterparts in the versatile aldol reaction, which has

Table I
Yields obtained in the homogeneously catalysed aldol reaction

Catalyst	Solvent	Products (%)	
		Condensation	Addition
KOH	methanol	95	0
TCG	methanol	94	0
TCG	<i>i</i> -propanol	94	0
TCG	<i>tert</i> -butanol	90	0
DCSG	methanol	90	0

Reaction conditions: 3.3 mmol of benzaldehyde, 9.6 mmol of acetone, 0.33 mmol of catalyst, 0.7 ml of solvent, 24 h, 25°C .

TCG = 1,2,3-tricyclohexylguanidine.

DCSG = 1,3-dicyclohexyl-2-*sec*-butyl-guanidine.

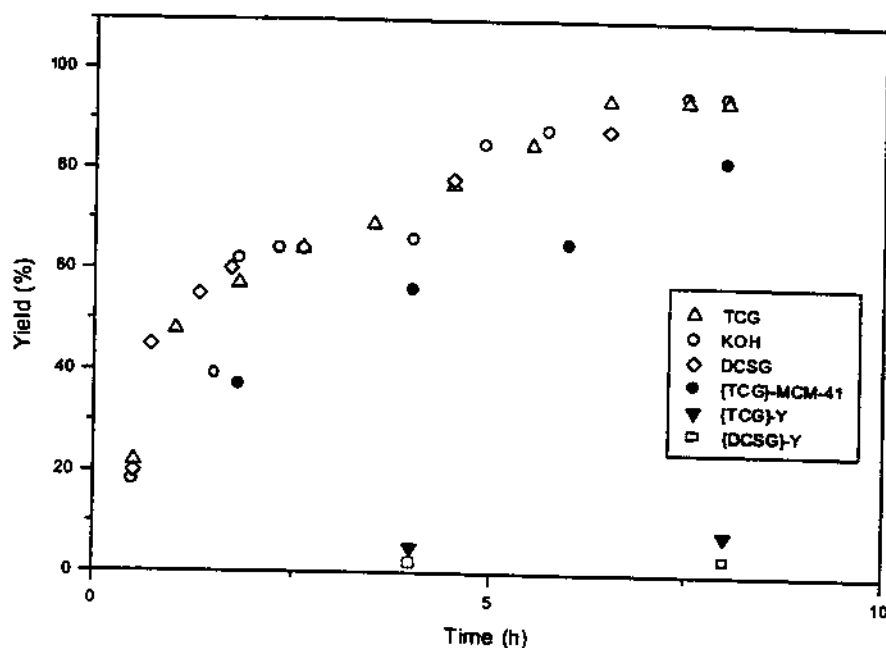
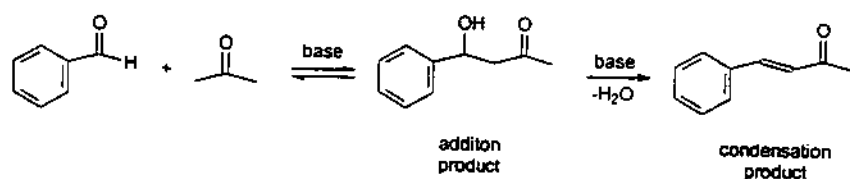


Fig. 3. Yield of total products as a function of time. Conditions for the homogeneous systems: 3.3 mmol of benzaldehyde, 9.6 mmol of acetone, 0.33 mmol of catalyst, 0.7 ml of methanol, 25°C. Conditions for the heterogeneous systems: 100 mg of catalyst, 0.37 mmol of benzaldehyde, 1.4 mmol of acetone, 0.7 ml of methanol, 25°C.

been shown to be catalysed by other strong bases [15–17]. The results for the homogeneously catalysed aldol reaction of benzaldehyde with acetone (see Reaction 1) are shown in Table 1. The bases employed have a pK_a high enough to quantitatively condense benzaldehyde with acetone giving, after 24 h, yields of up to 95% for the condensation product, without the formation of the addition product. The slight differences found in their activities (Fig. 3) are within the experimental error of the chromatographic analysis. The differences in the pK_a s of the alcohols used as solvents do not significantly influence the activities of TCG in homogeneous phase. On the other hand, the activity of TCG is strongly reduced (less than 49%) when the reaction is carried out in ethyl acetate, diethyl ether or an excess of acetone, indicating the need for highly polar solvents for this reaction.



The results obtained for the TCG-containing MCM-41 catalysed aldol reaction are given in Table 2. The yield obtained in methanol is very close to that observed for free TCG, showing that the porous system does not compromise the reaction, as shown in Fig. 3. The slight difference is probably due to the hydrophilicity of the MCM-41 surface, that reduces the concentration of the hydrophobic reactants inside its porous system. This becomes more evident when the more hydrophobic solvents *i*-propanol and *tert*-butanol are used, as the conversions are reduced and the addition product is also formed. The activity of TCG may also be reduced due to interactions with the acidic silanol groups on

Table 2

Yields obtained in the aldol reaction catalysed by 1,2,3-tricyclohexylguanidine (TCG) anchored on MCM-41

Solvent	Products (%)	
	Condensation	Addition
methanol	89	0
<i>i</i> -propanol	40	22
<i>tert</i> -butanol	20	11

Reaction conditions: 100 mg of catalyst, 0.37 mmol of benzaldehyde, 1.4 mmol of acetone, 0.7 ml of solvent, 24 h, 25°C.

the surface of MCM-41 [12], which seem to be dependent on the solvent used. This becomes more evident in the kinetic experiments (Fig. 4) as, contrary to the homogeneous system, the addition product is formed also in methanol at the beginning of the reaction. At longer reaction times, the addition product is dehydrated, forming only the condensation product, after 24 h. The initial formation of the addition product can be attributed to the reduced basicity of TCG heterogenised on MCM-41. Microanalysis shows that 8–10% of TCG is leaching during the reaction. The leached guanidine is probably responsible for the dehydration of the addition product, but cannot explain its formation as the yield is only 15% after 24 h if 1 mol% of TCG in homogeneous phase is used. When TCG-containing MCM-41 is recycled, a strong loss of activity to 24% is observed. This cannot be only attributed to the leaching of TCG from the catalyst, but is also due to a partial protonation, probably caused by silanol groups of the support.

The yields obtained in the aldol reaction catalysed by TCG and DCSG encapsulated in Wessalith[®] are given in Table 3. Considering that the reaction time is 6 days, the product yields are low. Fig. 3 shows that the products are slowly formed when compared to other catalysts. The kinetic experiments

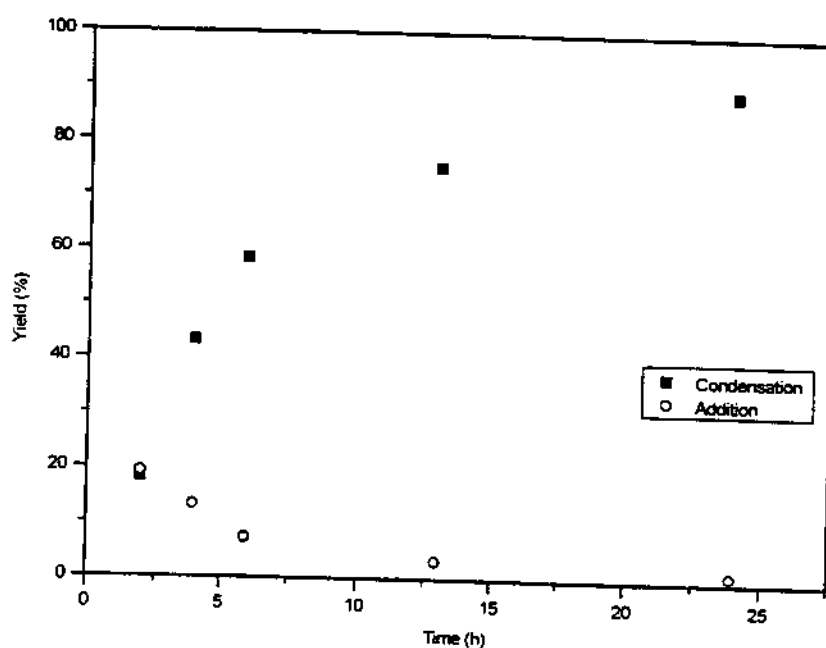


Fig. 4. Yields of the condensation and addition product as a function of time in the reaction catalysed by [TCG]-MCM-41. Conditions: 100 mg of catalyst, 0.37 mmol of benzaldehyde, 1.4 mmol of acetone, 0.7 ml of methanol, 25°C.

Table 3

Yields obtained in the aldol reaction catalysed by guanidines encapsulated in Wessalith®

Catalyst	Solvent	Products (%)	
		Condensation	Addition
{TCG}-Y	methanol	8	48
{TCG}-Y	<i>i</i> -propanol	3	6
{TCG}-Y	<i>tert</i> -butanol	2	4
{DCSG}-Y	methanol	6	21

Reaction conditions: 100 mg of catalyst, 0.37 mmol of benzaldehyde, 1.4 mmol of acetone, 0.7 ml of solvent, 6 day, 25°C.

{TCG}-Y = 1,2,3-tricyclohexylguanidine encapsulated in Wessalith®.

{DCSG}-Y = 1,3-dicyclohexyl-2-*sec*-butyl-guanidine encapsulated in Wessalith®.

(Fig. 5) show the rather rapid formation of the addition product, which after 1 day, increases only slightly together with the condensation product. The lower activity can be attributed to diffusional restrictions as the formation of the condensation product requires a larger kinetic diameter. This is more evident when *i*-propanol and *tert*-butanol are used as solvent, as the solvated reactants have an even larger kinetic diameter. Furthermore, for TCG encapsulated in Wessalith® only a small dehydration of the addition product is found, thus confirming that TCG does not leach. However, we believe that the smaller pores of Wessalith® make the diffusion of the reactants to the guanidines and the products from it more difficult, thus explaining the low activity of the catalyst.

Blank experiments using the molecular sieves only gave no reaction products. Impregnated TCG leaches totally from the solids and gives similar results to those obtained in the homogeneous phase.

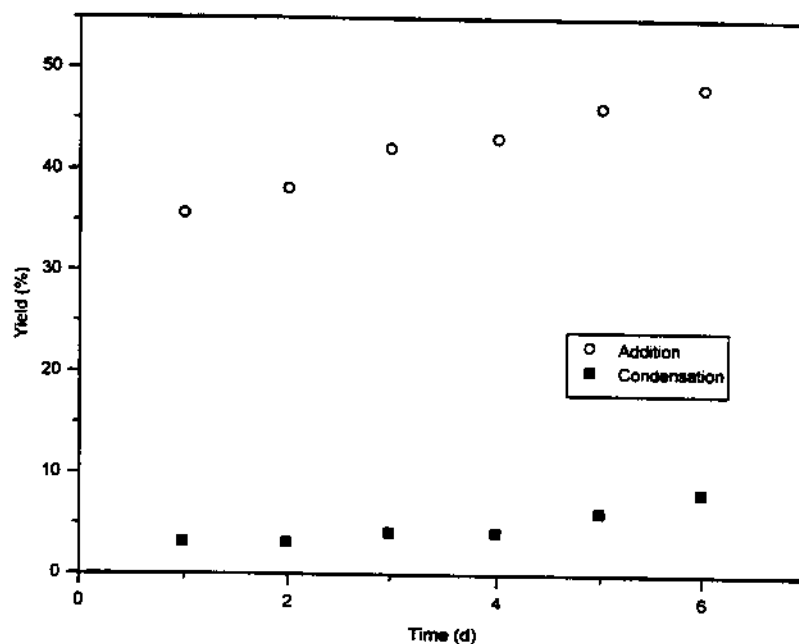


Fig. 5. Yields of the condensation and addition product as a function of time in the reaction catalysed by {TCG}-Y. Conditions: 100 mg of catalyst, 0.37 mmol of benzaldehyde, 1.4 mmol of acetone, 0.7 ml of methanol, 25°C.

4. Conclusions

Guanidines show high activities in methanol after immobilisation on the mesoporous support, but both activity and selectivity become dependent on the solvent used. However, the deactivation of this catalytic system is a challenge that has to be overcome, in order to achieve a novel strong heterogeneous basic catalyst that will certainly find applications in industrial processes. Guanidines encapsulated in Wessalith® are not effective catalysts for organic synthesis, as the smaller pores make the diffusion of reactants and products more difficult. On the other hand, the preferential formation of the addition product may be interesting for synthetic purposes.

Acknowledgements

This work was financed by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). The authors acknowledge fellowships from FAPESP and CNPq and thank Drs. Heloise Pastore, Fred Y. Fujiwara and Anton Sinnema for helpful discussions.

References

- [1] A. Horvath, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 4423.
- [2] R.M. Vargas, R. Sercheli, U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 199.
- [3] H. Hattori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537.
- [4] T. Baba, S. Hikita, Y. Ono, T. Yoshida, T. Tanaka, S. Yoshida, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 98 (1995) 49.
- [5] M. Laspéras, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez, P. Geneste, *Microporous Mater.* 7 (1996) 61.
- [6] M.L. Kantam, B.M. Choudary, Ch.V. Reddy, K.K. Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.* (1998) 1033.
- [7] P.S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, F. Figueras, *Chem. Commun.* (1998) 1091.
- [8] S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* (1998) 295.
- [9] U. Schuchardt, R.M. Vargas, G. Gelbard, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109 (1996) 37.
- [10] R. Sercheli, A.L.B. Ferreira, M.C. Guerreiro, R.M. Vargas, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 1325.
- [11] Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 2661.
- [12] A. Derrien, G. Renard, D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117 (1998) 445.
- [13] U. Schuchardt, R.M. Vargas, G. Gelbard, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 99 (1995) 65.
- [14] A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariante, F. Sánchez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 69.
- [15] G. Marciniak, A. Delgado, G. Leclerc, J. Velly, N. Decken, J. Schwartz, *J. Med. Chem.* 32 (1989) 1402.
- [16] D. Enders, S. Muller, A.S. Demir, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 6437.
- [17] C.H. Heathcock, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1991, Vol. 2, pp. 341–394.



10^a CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Oclusão de 1,2,3-Tricicloexilguanidina em Matrizes Preparadas pelo Processo Sol-Gel: Síntese e Atividade Catalítica

Ricardo Sercheli
Sérgio Teixeira
Marcelo L. Ribeiro
Regina Buffon
Ulf Schuchardt

RESUMO

1,2,3-Tricicloexilguanidina foi heterogeneizada por oclusão em matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel e sua atividade catalítica testada na reação de condensação aldólica de benzaldeído com acetona, e na transesterificação de óleo de soja com metanol. A heterogeneização reduz a atividade catalítica da alquilguanidina e leva à formação preferencial do produto de adição na reação de condensação aldólica, ao contrário do observado para o sistema homogêneo. Por outro lado, a estrutura de SiO₂ do suporte é parcialmente desfragmentada sob as condições da reação de transesterificação, liberando a alquilguanidina para solução.

ABSTRACT

1,2,3-Tricyclohexylguanidine was heterogenised after entrapment in SiO₂ sol-gel matrixes and its catalytic activity measured in the aldol reaction of benzaldehyde with acetone and on the transesterification of soybean oil with methanol. The heterogenised alkylguanidine shows a reduced catalytic activity compared to its homogeneous counterpart, while the addition product is preferentially formed in the aldol reaction, as opposed to what was observed for the homogeneous system. Furthermore, the SiO₂ sol-gel framework is partially dissolved under the transesterification reaction conditions, releasing the alkylguanidine to the solution.

INTRODUÇÃO

Guanidinas são bases orgânicas fortes e não-iônicas, que podem ser utilizadas como catalisadores em síntese orgânica em reações de formação de ligação carbono-carbono¹ e transesterificação de óleos vegetais.^{2,3} Assim, considerando sua importância em síntese e o atual desenvolvimento de catalisadores que não agredem a natureza, a heterogeneização destas bases é de grande interesse.

Já demonstramos que alquilguanidinas podem ser imobilizadas em poliestirenos modificados,⁴ bem como por encapsulamento em zeólita hidrofóbica Y.⁵ Quando ancoradas na superfície de sílica mesoporosa MCM-41, têm atividades catalíticas semelhantes às obtidas com as alquilguanidinas livres, tanto na reação de condensação de benzaldeído com acetona,⁶ bem como na transesterificação de propionato de etila com *n*-butanol⁷ e em adições de Michael.⁸ As diferentes aplicações dos materiais descritos nestes trabalhos

ênfatisam o grande interesse no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de alta basicidade.

Neste trabalho descrevemos a síntese de um novo catalisador preparado pela oclusão de 1,2,3-tricicloexilguanidina em matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel, e a avaliação de sua atividade catalítica nas reações de condensação de benzaldeído com acetona e de transesterificação de óleo de soja, em comparação aos sistemas catalíticos análogos já descritos na literatura.

EXPERIMENTAL

Preparação de 1,2,3-tricicloexilguanidina (TCG): Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,0 g de 1,3-dicicloexilcarbodiimida (5 mmol, DCC, Aldrich), 1,03 g de cicloexilamina (10 mmol, Aldrich) e 10 mL de *tert*-butanol (Merck). O sistema foi aquecido a 100°C por 19 h, sob agitação magnética e atmosfera inerte. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto recristalizado em *tert*-butanol. TCG: pf: 94-95°C; rendimento: 1,4 g (68%); IV (KBr, cm⁻¹): 3250 (ν N-H) e 1615 (ν C=N); RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 1,0-1,9 (32H, m) e 3,1-3,3 (3H, m); RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 25,2, 25,9, 34,2 e 52,5; *m/z* 98, 60, 55, 56, 141 305.

Oclusão de TCG em SiO₂: Em um béquer de 50 mL foram adicionados 0,2 g de TCG, 5 mL de etanol (86 mmol, Merck), 2,5 mL de água, previamente destilada e saturada com argônio até que apresentasse pH 8, e 2,5 mL de tetraetilortossilicato (17 mmol, TEOS, Aldrich). A mistura foi mantida sob agitação por 30 min a 25°C e então sob repouso por períodos de até 24 h. Após a formação do gel, o material foi lavado com 200 mL de metanol, e seco sob pressão reduzida a 40°C até peso constante. {TCG}-gel: microanálise: C 5,2%, H 2,1%, N 1,0% que correspondem a 0,23 mmol de TCG/grama de gel; IV (KBr, cm⁻¹) 1622 (ν C=N); RMN CP MAS de ¹³C (75 MHz) δ 25, 33, 52; RMN CP MAS de ²⁹Si (59 MHz) δ -101 e -109; CP = cross polarisation, MAS = magic angle spinning.

Reação de benzaldeído com acetona: A um balão de 25 mL, equipado com agitação magnética, foram adicionados 500 µL de metanol (Merck), ou *i*-propanol (Ecibra) ou *tert*-butanol (Merck), 38 µL de benzaldeído previamente destilado (Carlo Erba), 101 µL de acetona (Merck), e 0,08 g de {TCG}-gel (10 mol%). As misturas foram mantidas a 25°C por 24 h sob agitação. Foram retiradas alíquotas de 50 µL em intervalos de 30 min a 5 h, as quais foram diluídas em 350 µL de metanol, e analisadas em um cromatógrafo a gás HP 5890 II, equipado com uma coluna capilar HP 5 (5% fenil, 95% dimetilsiloxano) acoplada a um detector de ionização em chama. A temperatura da coluna foi mantida a 80°C por 5 min, aumentada em 10°C min⁻¹ até 170°C, onde permaneceu por 10 min, e voltou a aumentar 70°C min⁻¹ até 295°C, onde permaneceu por mais 2 min. A quantificação dos produtos foi feita por normalização de área. 4-Fenil-4-hidróxi-butan-2-ona foi preparada de acordo com Noyce e Reed;⁹ rendimento: 1,9 g (30%); IV (cm⁻¹) 3444, 2922, 2855, 1700, 1600, 1450, 1377, 750; RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ 2,1 (3H, s), 2,8-3,0 (2H, m), 3,4 (1H, s), 5,1 (1H, dd) e 7,2-7,4 (5H, m); RMN de ¹³C (500 MHz, CDCl₃) δ 30,6, 51,8, 125,6, 127,7, 128,5, 142,8 e 209,6; *m/z* 43, 77, 79, 51, 58, 105, 131, 146 e 164, em concordância com a literatura. 4-Fenil-3-buten-2-ona foi preparada de acordo com Hawbecker *et al.*;¹⁰ rendimento: 1,35 g (92,5%); IV (cm⁻¹) 3030, 1668, 978, 752 e 692; RMN de ¹H (500 MHz,

CDCl_3) δ 2,4 (3H, s), 7,6-7,8 (1H, d), 7,2-7,7 (5H, m) e 7,5 (1H, d); m/z 131, 103, 77, 51, 43, 145 e 146, em concordância com a literatura.

Transesterificação de óleo de soja com metanol: A um balão de 50 mL, equipado com condensador de refluxo, foram adicionados 0,19 g (0,65 mmol) de óleo de soja, 1,25 g (39,1 mmol) de metanol e 0,25 g de {TCG}-gel. O sistema foi aquecida a 70°C por 5 h, sob agitação magnética e atmosfera inerte. A mistura reacional foi lavada com diclorometano e com uma solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi isolada, seca com MgSO_4 e o solvente evaporado sob pressão reduzida. A conversão do óleo vegetal para a mistura dos ésteres metílicos foi determinada por RMN de ^1H através da razão dos valores dos sinais de integração dos sinais a δ 3,6 (grupos metóxi dos ésteres metílicos) e δ 2,3 (grupos $-\text{CH}_2-$, em posição α - ao grupo carbonila, de todos os derivados de ácidos graxos).¹¹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na preparação do catalisador, há a formação da matriz de SiO_2 ao redor da TCG, que fica presa dentro do sistema microporoso do material. A TCG adsorvida na superfície externa e no sistema mesoporo é eliminada após a síntese, durante a lavagem do catalisador com metanol, assegurando que somente a TCG ocluída nos microporos está presente no material. Na ausência de TCG, a formação de uma matriz de SiO_2 pelo processo sol-gel ocorre somente após 24 h. Na presença de TCG, verifica-se que o tempo de solidificação é de apenas 3 h, como consequência da alta basicidade intrínseca da TCG ($\text{pK}_a \sim 16$) que aumenta a velocidade das reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício. A elevada basicidade da TCG é devido à alta simetria do cátion guanidínio, como observado anteriormente.²

A identidade da TCG ocluída foi comprovada por RMN de ^{13}C no estado sólido, que mostra os sinais característicos da TCG, δ 25, 33 e 52, levemente deslocados em relação à TCG livre, δ 25,2, 25,9, 34,2 e 52,5, devido ao microambiente da matriz de SiO_2 . O espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido mostra os sinais característicos da sílica amorfa em δ -101 e -109, referentes aos grupos $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ e $(\text{SiO})_4\text{Si}$, respectivamente. O espectro no infravermelho mostra o estiramento da ligação $\text{C}=\text{N}$ em 1623 cm^{-1} , próximo ao da TCG livre em 1615 cm^{-1} . A atividade de {TCG}-gel foi comparada com a da TCG livre na reação de condensação de benzaldeído com acetona (Figura 1).

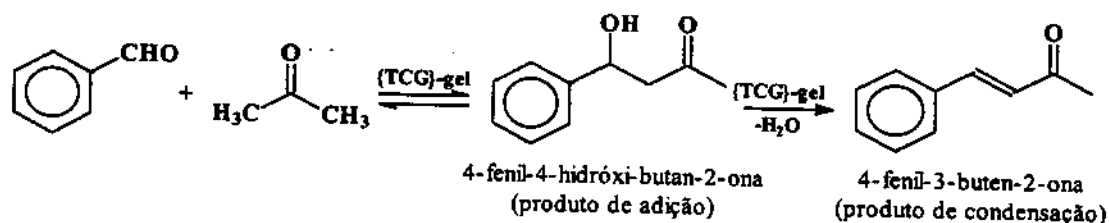


Figura 1. Reação de benzaldeído com acetona.

Na presença de TCG livre, obtêm-se rendimentos em torno de 95% para o produto de condensação, utilizando metanol, *i*-propanol ou *tert*-butanol como solventes. Os diferentes pK_a s destes álcoois não influenciam significativamente a atividade da TCG livre,

ao contrário de solventes como acetato de etila, éter etílico ou um excesso de acetona, que reduzem os rendimentos para até 50%. Os resultados obtidos na reação catalisada por {TCG}-gel, utilizando diferentes álcoois como solventes, são mostrados na Figura 2.

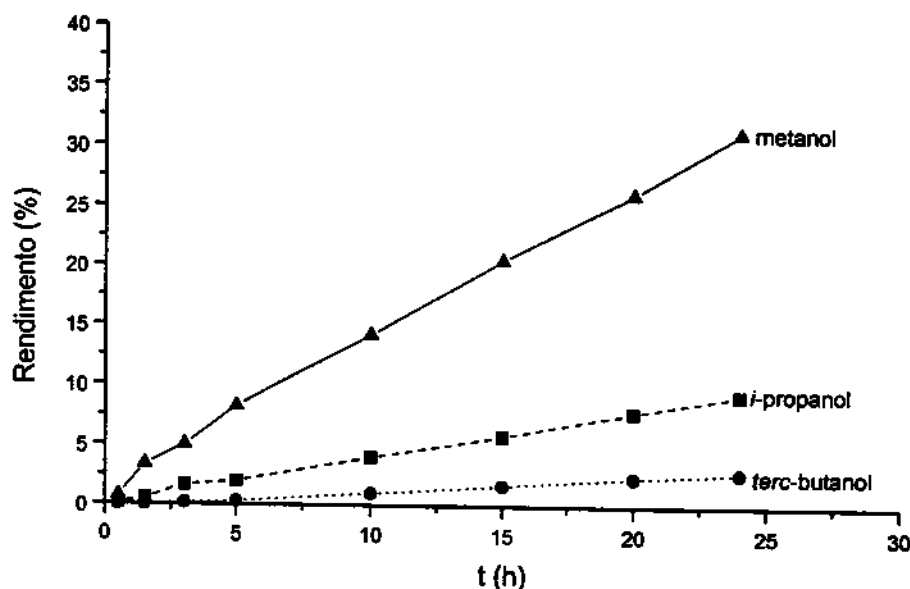


Figura 2. Rendimentos obtidos na reação de benzaldeído com acetona catalisada por {TCG}-gel em diferentes solventes, em função do tempo.

Os rendimentos obtidos na reação de condensação aldólica catalisada por {TCG}-gel são muito inferiores aos obtidos com a TCG livre. A diferença de atividade pode ser atribuída a restrições difusionais dos reagentes e produtos dentro do sistema poroso da matriz de SiO_2 . Estas restrições são ainda mais pronunciadas nas reações efetuadas em *i*-propanol e *terc*-propanol, onde as moléculas solvatadas têm um maior diâmetro cinético, dificultando sua difusão. A mesma dependência em relação ao solvente também foi observada em reações catalisadas por alquilguanidinas encapsuladas em zeólita Y.⁶ Na Tabela 1 são mostradas as seletividades para os produtos obtidos nas reações estudadas.

Tabela 1. Seletividade obtida na reação de condensação de benzaldeído com acetona catalisada por TCG encapsulada em matriz de sol-gel, utilizando diferentes álcoois como solventes.

Solvente	Produtos (%)	
	Condensação	Adição
MeOH	6	25
<i>i</i> -PrOH	4	6
<i>t</i> -BuOH	2	2

Condições: 80 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 0,5 mL de solvente, 24 h, 25°C.

Obtém-se uma maior seletividade para a formação do produto de adição nas reações catalisadas por {TCG}-gel, ao contrário da reação catalisada por TCG livre, onde observa-se uma seletividade de 100% para o produto de condensação. Estes resultados sugerem que a desidratação do produto de adição ocorre preferencialmente em fase homogênea. A atividade da {TCG}-gel também foi comparada com a da TCG livre na transesterificação de óleo de soja com metanol (Figura 3).

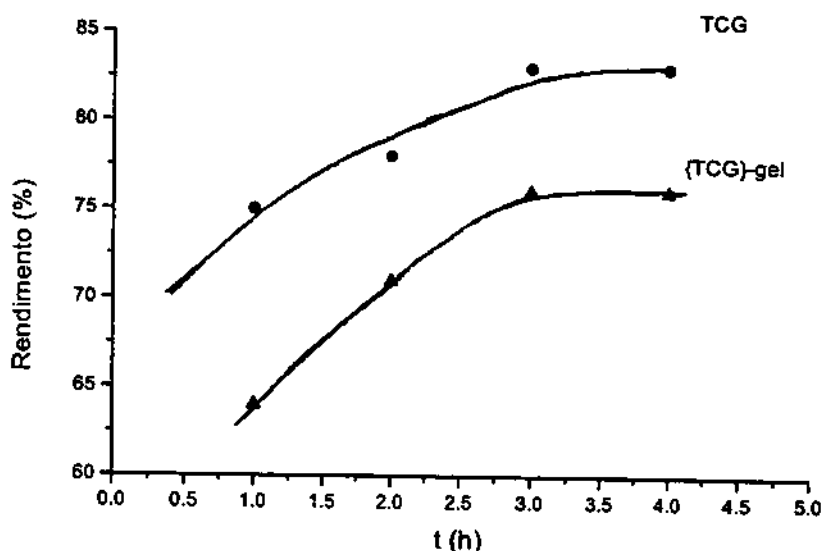


Figura 3. Rendimento de ésteres metílicos na transesterificação de óleo de soja em função do tempo.

Aparentemente, {TCG}-gel tem uma atividade semelhante à da TCG livre. No entanto, quando o catalisador é submetido à extração por refluxo em metanol durante 5 h, separado por filtração, e óleo de soja é adicionado ao filtrado, um rendimento de 80% em ésteres metílicos é obtido após 5 h de reação. Isso mostra que TCG está lixiviando do suporte para a solução, e o rendimento obtido na reação catalisada por {TCG}-gel não é devido à catálise heterogênea. Além disso, os valores de microanálise mostram que a perda de TCG do catalisador é de até 78%, sugerindo que a estrutura amorfa da matriz de SiO_2 é parcialmente dissolvida sob as condições da reação de transesterificação, liberando a TCG para a fase homogênea.

CONCLUSÃO

1,2,3-Tricicloexilguanidina heterogeneizada em matrizes de SiO_2 preparadas pelo processo sol-gel não é um catalisador eficiente para síntese orgânica, devido à restrições de difusão de reagentes e produtos dentro do sistema de poros do suporte ou devido à sua desfragmentação sob condições reacionais menos brandas. Por outro lado, a formação preferencial do produto de adição na reação de condensação aldólica pode ser interessante para fins de síntese.

AGRADECIMENTOS

Este projeto teve o apoio financeiro da FAPESP. Os autores ainda agradecem as bolsas concedidas pela FAPESP e CNPq, além da contribuição dos alunos e técnicos do grupo de pesquisa do Prof. Ulf Schuchardt.

REFERÊNCIAS

- ¹ A. Horvath, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 4423.
- ² U. Schuchardt, R.M. Vargas e G. Gelbard, *J. Mol. Catal.*, **1995**, *99*, 65.
- ³ R.M. Vargas, R. Sercheli e U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, *9*, 199.
- ⁴ U. Schuchardt, R.M. Vargas e G. Gelbard, *J. Mol. Catal.*, **1996**, *109*, 37.
- ⁵ R. Sercheli, A.L.B. Ferreira, M.C. Guerreiro, R.M. Vargas, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 1325.
- ⁶ R. Sercheli, R.M. Vargas, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, aceito para publicação.
- ⁷ A. Derrien, G. Renard e D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, *117*, 445.
- ⁸ Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos e P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2661.
- ⁹ D.S. Noyce e W.L. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *81*, 5539.
- ¹⁰ B.L. Hawbecker, D.W. Kurtz, T.D. Putnam, P.A. Ahlers e G.D. Gerber, *J. Chem. Ed.*, **1978**, *55*, 540.
- ¹¹ G. Gelbard, O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure e U. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, *72*, 1239.

**Alkylguanidine-catalyzed heterogeneous transesterification of
soybean oil**

Ricardo Sercheli, Rogério Matheus Vargas and Ulf Schuchardt*

**Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154
13083-970 Campinas, SP, Brazil**

* corresponding author: fax: + 55 19 788 30 23. e-mail: ulf@iqm.unicamp.br

1 **Abstract**

2 Transesterification of soybean oil with methanol has been carried out in the
3 presence of heterogenized alkylguanidines as catalysts. The alkylguanidines
4 were anchored to modified polystyrene or siliceous MCM-41, encapsulated in
5 the supercages of zeolite Y or entrapped in SiO₂ sol-gel matrices. The catalytic
6 activity of these catalysts was compared with that of their homogeneous
7 counterparts, showing that the same yields of methyl esters, obtained in
8 homogeneous phase can be obtained with the guanidines anchored to the
9 supports after longer reaction times. The catalysts prepared by immobilization
10 of alkylguanidines in microporous systems have shown diffusion restrictions for
11 the vegetable oil as well as low stability of the inorganic framework.

12
13 **Key words**

14 Guanidines, heterogeneous catalysis, MCM-41, sol-gel matrices, soybean oil,
15 transesterification, zeolite Y.

16

17

18

19

20

21

22

1 For a long time the transesterification of vegetable oils with short chain
2 alcohols (e.g. methanol and ethanol) has been the method of choice for
3 preparing fatty acid esters which, together with related alcohols, represent
4 important oleochemical intermediates for further syntheses (1,2). Furthermore,
5 these esters can also be employed directly in diesel engines as an alternative
6 fuel, without modification (3,4). The transesterification process can be
7 accomplished by using several compounds as catalysts (2). Recently, we found
8 that alkylguanidines (strong organic bases), in the homogeneous phase, are very
9 efficient catalysts for methanolysis (5) and glycerolysis (6) of triglycerides.
10 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) is the most active alkylguanidine,
11 furnishing high yields of methyl esters or monoglycerides at short reaction
12 times. However, when heterogenized on different substituted polystyrenes (PS),
13 TBD showed a slightly lower catalytic activity than its homogeneous analog,
14 reaching the same high yields only at prolonged reaction times (7). In order to
15 find more efficient heterogeneous catalysts to carry out the methanolysis of
16 vegetable oils, we decided to investigate the behavior of 1,2,3-
17 tricyclohexylguanidine (TCG, a trisubstituted alkylguanidine) encapsulated in
18 zeolite Y (8) as well as TCG and TBD anchored onto the surface of MCM-41 as
19 catalysts for this process. The latter has already shown good catalytic activities
20 in Michael additions (9) and for the transesterification of ethyl propionate with
21 *n*-butanol (10). The results obtained with these new catalytic systems were

1 compared to those observed with TCG and TBD in the homogeneous phase as
2 well as supported on modified polystyrenes.

4 Experimental Procedures

5 Guanidines. 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD, > 98%; Fluka, Buchs,
6 Switzerland) was used as purchased. 1,2,3-Tricyclohexylguanidine (TCG) was
7 synthesized accordingly to our previously described method (5), from 2.0 g (9.7
8 meq) of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide and 2.0 g (20.2 meq) of cyclohexylamine
9 in 20 mL of *tert*-butanol. The mixture was stirred under a nitrogen atmosphere
10 at 100°C for 19 h. The solvent was evaporated and the product recrystallized
11 from *tert*-butanol. Yield: 3.1 g (75%). Mp: 94-95°C. Elemental analysis: Calc.:
12 C 74.7%, H 11.5%, N 13.8%; Found C 74.1%, H 11.4%, N 13.9%. *p*-(6-
13 bromohexyl)Polystyrene (PS-(CH₂)₆Br) was prepared according to the method
14 described by Tundo (11) with an yield of 35% and 1.35 meq Br/g of polymer.
15 TBD was heterogenized on PS-(CH₂)₆Br using the procedure described by
16 Tomoi *et al.* (12). The C/H/N analysis furnished 3.1% of nitrogen, which
17 corresponds to a capacity of 0.74 meq TBD / g. TCG was anchored to PS-
18 (CH₂)₆Br by reacting a suspension of 1.0 g (1.35 meq Br) of the polymer in 100
19 mL of dry dimethylformamide, with 0.9 g (3 meq) of TCG, in the presence of
20 0.08 g (0.5 meq) of KI. The mixture was maintained under vigorous stirring and
21 an argon atmosphere at 70°C for 60 h. The polymer was recovered by filtering
22 and washed with methanol (3 x 50 mL) and tetrahydrofuran (3 x 50 mL). It was

1 then suspended in 100 mL of 1,4-dioxane and reacted with 50 mL of a 20%
2 methanolic NaOH solution at 25°C for 2 h. The TCG-containing polymer was
3 washed with water until the washings were neutral and bromide-free and dried
4 at 70°C under reduced pressure to constant weight. The C/H/N analysis
5 furnished 3.7% of nitrogen, which corresponds to a capacity of 0.9 meq TCG /
6 g. TCG was anchored to MCM-41 adapting a procedure described by Jacobs *et*
7 *al.* (9). The C/H/N analysis furnished 2.4% of nitrogen, which corresponds to a
8 capacity of 0.56 meq TCG / g of MCM-41. TBD anchored to MCM-41 was
9 kindly provided by Dr. P. A. Jacobs (KU Leuven, Belgium). The C/H/N
10 analysis showed a nitrogen content of 1.47%, which corresponds to a capacity
11 of 0.35 meq TBD / g of MCM-41. TCG was encapsulated in zeolite Y
12 according to our previously described procedure (8). The C/H/N analysis
13 showed a nitrogen content of 1.8%, which corresponds to a capacity of 0.43
14 meq TCG / g of zeolite Y. TCG was entrapped in a SiO₂ sol-gel matrix after
15 reaction of a mixture containing 5 mL (85.3 meq) of ethanol, 5 mL (277.7 meq,
16 pH 8) of deionized water, 2.5 mL (11.2 meq) of tetraethyl orthosilicate and 0.1
17 g (0.33 meq) of TCG. The mixture was stirred at 25°C for 30 min, left to stand
18 in a 50 mL beaker for 12 h until gelification was completed, washed with hot
19 dichlorometane (50 mL) and dried at 40°C under reduced pressure until constant
20 weight. The C/H/N analysis showed a nitrogen content of 1.0%, which
21 corresponds to a capacity of 0.23 meq TCG / g of SiO₂ sol-gel matrix.

1 The experimental procedure for the transesterification reactions was performed
2 as described previously (5, 7) without any changes. The reaction mixture was
3 analyzed for methyl esters as described in an earlier paper (13).

4 5 **Results and Discussion**

6 The graphical representations of the alkylguanidines grafted onto the
7 different supports and encapsulated in zeolite Y are shown in Figure 1. TCG
8 and TBD were covalently anchored to polystyrene and onto the surface of
9 MCM-41 after reaction with the 'spacer-arms' introduced to the supports,
10 which keep the bases properly distant from the polystyrene and the hydrophilic
11 surface of MCM-41. On the other hand, TCG immobilized in the microporous
12 materials is not anchored to the surface of the support, but encapsulated inside
13 the supercages of the zeolite Y (13 Å diameter) or entrapped within the porous
14 system of the sol-gel matrices. The dimensions of TCG (8.7×11.0 Å),
15 determined by the semiempirical program Spartan 4.0, prevent its exit from the
16 microporous systems of these materials.

17 Table 1 summarizes the results of the methanolysis of soybean oil with
18 different catalysts (Figure 2). In homogenous phase, TBD and TCG furnish
19 very high conversions of soybean oil even at low molar concentrations (1 or 2
20 mol%). When the catalyst content is increased to 5 mol%, the reactions are
21 essentially complete after only 1 h of reaction time. When supported on
22 modified polystyrene, TBD and TCG show a similar activity which is, however,

1 lower than that found for the homogeneous systems. As observed earlier (7), the
2 hydrophobicity of the polymer chain, and the reduction of the symmetry of the
3 alkylguanidinium cations, are responsible for the loss of activity. The
4 guanidines anchored onto the surface of MCM-41 are less active than their
5 polystyrene-anchored counterparts at the beginning of the reaction. These
6 results, obtained after 1 h in the reactions catalyzed by TCG and TBD anchored
7 to MCM-41, suggest a slow diffusion of the bulky triglycerides through the
8 channels of the support to the active sites. However, at longer reaction times,
9 the yields of methyl esters are similar to those obtained with guanidines
10 anchored to modified polystyrenes. The low yield obtained after 5 h in the
11 reaction catalyzed by the larger TCG anchored to MCM-41 is probably due to
12 the lower symmetry of the guanidinium cation formed in the activation step (7).
13 Recycling of the catalysts after filtration and washing with methanol leads to a
14 loss of the catalytic activity in a second run, which is explained by a parallel
15 loss of the guanidines of approximately 15% from the support during the first
16 run, as shown by the microanalysis values of the recycled catalysts. The
17 leaching of the bases from the support may be due to a nucleophilic substitution
18 of the linked guanidines by the methoxide ions formed in the reaction.

19 On the other hand, TCG encapsulated in the supercages of zeolite Y is
20 much less active than the anchored guanidines, probably due to the lack of
21 diffusion of the triglycerides through the microporous system of the zeolite Y
22 (8). As a consequence, the reaction rate is lowered and the conversion of the

more complicated as it requires a water-free alcohol, as well as an oil with a low water content, in order to obtain glycerol separation.

Normally, methanol is used as it is the cheapest alcohol in most countries. However, in Brazil it is advantageous to use anhydrous ethanol⁹⁰, which is already produced in large quantities to be mixed with gasoline. The guanidines described here have been shown to be efficient catalysts for the transesterification of vegetable oils with commercial anhydrous ethanol⁶⁹.

Fatty Acid Esters of Carbohydrates

The fatty acid esters of carbohydrates can be obtained by esterification of fatty acids, or by transesterification of their correspondent alkyl esters with carbohydrates (or other polyols) and constitute an important class of synthetic organic products. Their physico-chemical properties, which depend on the number and type of the esterified fatty acid, allow their application as non-ionic biodegradable surfactants⁷⁴, or as substitutes of vegetable oils for non-calorific diets⁷⁵⁻⁷⁷. The mixture of hexa-, hepta- and octaesters of sucrose, known as "olestra", has been studied for more than 20 years⁷⁵. Their physical properties are very close to those of the triglycerides with similar esterified fatty acids, and the resistance to the pancreatic lipase (which avoids the absorption by the digestive tract) allows its application as non-calorific edible oil⁷⁵.

Typically, the sugar polyesters (SPE) are prepared through base-catalyzed transesterification of carbohydrates with fatty acid methyl esters, using sodium methoxide as catalyst⁹¹⁻⁹⁵. However, some of these methods require very high temperatures (above 100 °C) and toxic low-volatile solvents (e.g. DMF and DMSO), compromising the final product for human consumption. Alternatively, Rizzi and Taylor⁹¹, based on the studies of Feuge et al.⁹⁶, developed a two-stage solvent-free process, in which the SPE are synthesized by transesterification, using sodium hydride, Na-K alloy and soaps as catalyst. Despite the very good reaction yields (about 90%), this process still shows some inconveniences such as the need for high temperatures (150 °C), and the difficulty to purify the final product (the soaps are not easily eliminated).

Another solvent-free process was proposed by Akoh and Swanson⁹³, in which sorbitol and trehalose octaoleate are produced in excellent yields (> 90%) through interesterification reactions of the correspondent acetates and methyl oleate, using Na as catalyst. The temperature (110 °C) and reaction time (2.5 h) are lower when compared to the previous work. However, the catalyst requires a water-free system in order to avoid its deactivation.

New milder solvent-free catalytic systems are being developed, and consist in the use of guanidine as catalyst, which furnished good preliminary results⁹⁷.

Conclusions and Perspectives

The industrial homogeneous catalysts will have to be substituted in the near future by heterogeneous catalysts due to environmental reasons. Good strong-base heterogeneous catalysts are still in development. One possibility would be the use of zeolites with strong basic sites⁹⁸. Here the use of guanidines anchored on organic polymers was emphasized. To avoid leaching of the guanidine, however, it should be doubly anchored to the polymers. Another possibility would be the encapsulation of guanidines in an appropriate inorganic matrix. The Y zeolite is not appropriate for this purpose as the rather small diameter of its pore system slows down the diffusion of the fatty acid triglycerides.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from FAPESP and fellowships from FAPESP and CNPq. Part of our work has been developed with financial support from the Commission of the European Communities.

References

1. Otera, J. *Chem. Rev.* 1993, 93, 1449.
2. Weissmehl, K.; Arpe, H.-J. In *Industrial Organic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, 2nd Ed., Weinheim, 1993, p 396.
3. Rehberg, C.E.; Fisher, C.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66, 1203.
4. Rehberg, C.E.; Faucette, W.A.; Fisher, C.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66, 1723.
5. Rehberg, C.E. *Org. Synth.* 1955, III, 146.
6. Haken, J.K. *J. Appl. Chem.* 1963, 13, 168.
7. Shishido, K.; Irie, O.; Shibuya, M. *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 4589.
8. Chavan, S.P.; Zubaidha, P.K.; Ayyangar, N.R. *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 4605.
9. Valtas, I.; Harrison, I.T.; Tökés, L.; Fried, J.H.; Cross, A.D. *J. Org. Chem.* 1968, 33, 4176.
10. Narasaka, K.; Yamaguchi, M.; Mukaiyama, T. *Chem. Lett.* 1977, 959.
11. Taft, R.W. Jr.; Newman, M.S.; Verhoeck, F.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 4511.
12. Billman, J.H.; Smith, W.T. Jr.; Rendall, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 2058.
13. Haken, J.K. *J. Appl. Chem.* 1966, 16, 89.
14. Frank, R.L.; Davis, H.R. Jr.; Drake, S.S.; McPherson, J.B. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66, 1509.
15. Wulfman, D.S.; McGiboney, B.; Peace, B.W. *Synthesis* 1972, 49.
16. Rossi, R.A.; de Rossi, R.H. *J. Org. Chem.* 1974, 39, 855.
17. Rehberg, C.E.; Fisher, C.H. *J. Org. Chem.* 1947, 12, 226.

18. Said, A. *Chimia* 1974, 28, 234.
19. Brenner, M.; Huber, W. *Helv. Chem. Acta* 1953, 36, 1109.
20. Seebach, D.; Hungerbühler, E.; Naef, R.; Schnurrenberger, P.; Weidmann, B.; Züger, M. *Synthesis* 1982, 138.
21. Imwinkelried, R.; Schiess, M.; Seebach, D. *Org. Synth.* 1987, 65, 230.
22. Blandy, C.; Gervais, D.; Pellegatta, J.-L.; Gillot, B.; Guiraud, R. *J. Mol. Catal.* 1991, 64, L1-L6.
23. Pereyre, M.; Colin, G.; Delvigne, J.-P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 262.
24. Otera, J.; Yano, T.; Atsuya, K.; Nosaki, H. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 2383.
25. Wright, H.J.; Segur, J.B.; Clark, H.V.; Coburn, S.K.; Langdon, E.E.; DuPuis, E.N. *Oil & Soap* 1944, 145.
26. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1986, 63, 1375.
27. Stern, R.; Hillion, G.; Eur. Pat. Appl. EP 356,317 (Cl. C07C67/56), 1990; *Chem. Abstr.* 113: P58504k (1990).
28. Harrington, K.J.; D'Arcy-Evans, C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1985, 24, 314.
29. Graille, J.; Lozano, P.; Pioch, D.; Geneste, P. *Oléagineux* 1986, 41, 457.
30. Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, 61, 1638.
31. Stoffel, W.; Chu, F.; Ahrens, E.H. Jr. *Anal. Chem.* 1959, 31, 307.
32. Schwab, A.W.; Baghy, M.O.; Freedman, B. *Fuel* 1987, 66, 1372.
33. Aksoy, H.A.; Becerik, I.; Karaosmanoglu, F.; Yamaz, H.C.; Civelekoglu, H. *Fuel* 1990, 69, 600.
34. Tanaka, Y.; Okabe, A.; Ando, S. US. Pat. Appl. 4,303,590 (Cl. C11C3/02), 1981; *Chem. Abstr.* 94: P 139250r (1981).
35. Gaskoks-Vertrieb GmbH; Austrian AT 387,399 (Cl. C11C3/04), 1989; *Chem. Abstr.* 110: P196201y (1989).
36. Wimmer, T. PCT. Ind. Appl. WO 9309,212 (Cl. C11C3/04), 1993; *Chem. Abstr.* 120: P10719b (1994).
37. Graille, J.; Lozano, P.; Pioch, D.; Geneste, P. *Oléagineux* 1985, 40, 271.
38. Filip, V.; Zajic, V.; Smidrkal, J. *Rev. Fr. Corps Gras* 1992, 39, 91.
39. Bajwa, U.; Bains, G.S. *J. Food. Sci. Technol.* 1987, 24, 81.
40. Guthrie, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3941.
41. Drauz, K.; Waldmann, H.; Sauerbrei, B. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B.; Herrmann, W.A., ed.; vol. 2, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996, p 769.
42. Posorske, L.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, 61, 1758.
43. Posorske, L.H.; Le Febvre, G.K.; Miller, C.A.; Hansen, T.T.; Glenvig, B.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1988, 65, 922.
44. McNeill, G.P.; Shimizu, S.; Yamane, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, 68, 1.
45. McNeill, G.P.; Yamane, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, 68, 6.
46. Elliot, J.M.; Parkin, K.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1991, 68, 171.
47. Matsumoto, W.; Nezu, T.; Ogata, H.; Kobori, S.; Suzuki, K. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 0601,996 9401,996] (Cl. C11C3/10), 1994; *Chem. Abstr.* 120: P247778h (1994).
48. Zaks, A.; Gross, A.T. PCT Int. Appl. WO 9004,033 (Cl. C12P7/64), 1990; *Chem. Abstr.* 113: P76643j (1990).
49. Resck, I.S. *Química Nova* 1994, 17, 317.
50. Höfle, G.; Steglich, W.; Vorbrüggen, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 569.
51. Schwesinger, R. *Chimia* 1985, 39, 269.
52. Taber, D.F.; Amedeo, J.C.; Patel, Y.K. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 3618.
53. Oediger, H.; Möller, F.; Eiter, K. *Synthesis* 1972, 591.
54. McKay, A.F.; Kreling, M.-E. *Can. J. Chem.* 1957, 35, 1438.
55. Pollini, G.P.; Barco, A.; De Giuli, G. *Synthesis* 1972, 44.
56. Andruszkiewicz, R.; Silverman, R.B. *Synthesis* 1989, 953.
57. Flynn, K.G.; Nenortas, D.R. *J. Org. Chem.* 1963, 28, 3527.
58. Barcelo, G.; Grenouillat, D.; Senet, J.-P.; Sennyey, G. *Tetrahedron* 1990, 46, 1839.
59. Khorana, H.G. *Chem. Rev.* 1953, 53, 145.
60. Smith, P.A.S. In *The Chemistry of the Open Chain Nitrogen Compounds*; Benjamin; New York, 1965, vol. I, cap. VI, p 277.
61. Kurzer, F.; Sanderson, P.M. *J. Chem. Soc.* 1962, 230.
62. Short, J.H.; Biermacher, U.; Dunnigan, D.A.; Leth, T.D. *J. Med. Chem.* 1963, 6, 275.
63. Vargas, R.M. D.Sc. Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brazil, 1996.
64. Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G. *J. Mol. Catal.* 1995, 99, 65.
65. Angyal, S.J.; Warburton, W.K. *J. Chem. Soc.* 1951, 2492.
66. Xavier, C.P.M.; Sercheli, R.; Vargas, R.M.; Schuchardt, U. 9^o Congresso Brasileiro de Catálise (Instituto Brasileiro de Petróleo, 1997) accepted for publication.
67. Schuchardt, U.; Lopes, O.C. BR 82 02 429, 1984; *Chem. Abstr.* 101: P93246 (1984).

68. Schuchardt, U.; Lopes, O.C. Anais do XI Simpósio Ibero-Americano de Catálise (Instituto Mexicano del Petróleo, Guanajuato, 1988) p 1505.
69. Schuchardt, U.; Lopes, O.C. Anais do I Simpósio Nacional sobre Fontes Novas e Renováveis de Energia (MCT, Brasília, 1988) p 51.
70. Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G. *J. Mol. Catal.* **1996**, *109*, 37.
71. Sercheli, R.; Ferreira, A.L.B.; Guerreiro, M.C.; Vargas, R.M.; Sheldon, R.A.; Schuchardt, U. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1325.
72. Sercheli, R.; Ferreira, A.L.B.; Vargas, R.M.; Schuchardt, U. In preparation.
73. Farris, R.D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1979**, *56*, 770A.
74. Donnelly, M.J.; Bu'Lock, J.D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 284.
75. Jandacek, R.J. *Chemtech* **1991**, 398.
76. Jandacek, R.J. *J. Chem. Ed.* **1991**, *68*, 476.
77. Akoh, C.C.; Swanson, B.G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, *66*, 1581.
78. Peterson, G.R.; Scarrah, W.P. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1593.
79. Mittelbach, M.; Tritthard, P. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1185.
80. Staat, F.; Vermeersch, G. *Rev. Fr. Corps Gras* **1993**, *5/6*, 167.
81. Kirk-Othmer. In *Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons; 3rd Ed., New York, 1980, vol. 11, p 921.
82. Zaher, F.A. *Grasas y Aceites* **1990**, *41*, 82.
83. Gateau, P.; Guibet, J.C. *Rev. Inst. Fr. Pét.* **1985**, *40*, 509.
84. Rocha Filho, G.N.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G. *Fuel* **1993**, *72*, 543.
85. Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1609.
86. Peterson, C.L.; Auld, D.L.; Korus, R.A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1983**, *60*, 1579.
87. Schwab, A.W.; Dykstra, G.J.; Selke, E.; Sorenson, S.C.; Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1781.
88. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, *62*, 662.
89. Freedman, B.; Kwolek, W.F.; Pryde, E.H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, *62*, 663.
90. Schuchardt, U.; Lopes, O.C. Anais do 3º Congresso Brasileiro de Energia (IBP, Rio de Janeiro, 1984) p 1620.
91. Rizzi, G.P.; Taylor, H.M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1978**, *55*, 398.
92. Aguiar, L.M.G.; Silva, G.A.; Silva, C.M.A.; Ferreira, E.B. 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, (SBQ, Caxambu, 1994) abstract QO-118.
93. Weiss, T.J.; Brown, M.; Zeringue, H.J.; Feuge, R.O. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1971**, *48*, 145.
94. Weiss, T.J.; Brown, M.; Zeringue, H.J.; Feuge, R.O. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1972**, *49*, 524.
95. Mattson, F.H.; Nolen, G.A. *J. Nutr.* **1972**, *102*, 1171.
96. Feuge, R.O.; Zeringue, H.J.; Weiss, T.J.; Brown, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1970**, *47*, 56.
97. Vargas, R.M. In preparation.
98. Wallau, M.; Schuchardt, U. *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 393.

Guanidines encapsulated in zeolite Y and anchored to MCM-41: synthesis and catalytic activity

Ricardo Sercheli ^a, Rogério M. Vargas ^a, Roger A. Sheldon ^b, Ulf Schuchardt ^{a,*}

^a Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

^b Department of Organic Chemistry and Catalysis, Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, Netherlands

Received 1 October 1998; accepted 19 January 1999

Abstract

The preparation and characterisation of guanidines encapsulated in zeolite Y and anchored to MCM-41 are described. The catalytic activity of the immobilised and free guanidines were tested in the aldol reaction of benzaldehyde with acetone. In homogeneous phase, the guanidines give in 90–94% yield the condensation product alone. When anchored to MCM-41, the total yields range from 31% to 89% and the addition product is also formed depending on the solvent used. However, for the guanidine encapsulated in zeolite Y, the rate is strongly reduced and the addition product is preferentially formed in only 48% yield after 6 days. The reduced activity of this catalyst is explained by diffusional restrictions of the reactants and products inside the microporous system. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Guanidine; MCM-41; Zeolite Y; Aldol reaction; Encapsulation; Anchoring

1. Introduction

Guanidines are strong bases that find applications in a large number of organic reactions widely employed in organic synthesis, including carbon–carbon bond formation [1] and transesterification of vegetable oils [2]. Coupled with the increasing emphasis on the development of environment-friendly catalysts, the heterogenisation of these bases is a desirable goal. There are many examples of highly dispersed or porous basic catalysts in the literature, which include those prepared by exchange or impregnation of alkaline metals into the framework of zeolites or mesoporous molecular sieves [3], by impregnation of lanthanide amides [4] and of other basic oxides [5]. Recently, it has been shown that Mg–Al hydrotalcite materials give good results for aldol and Knoevenagel condensations [6], cyanoethylation of alcohols [7] and for the epoxidation of olefins with H_2O_2 in the presence of nitriles [8]. In particular, alkyl substituted guanidines heterogenised on organic polymers [9] show only a slightly lower activity than their homogeneous analogous in the transesterification of soybean oil with methanol, but are found to leach during the reaction. In addition, guanidines can also be

* Corresponding author. Fax: +55-19-788-30-23; E-mail: ulf@iqm.unicamp.br

immobilized in zeolite Y by encapsulation [10] or by anchoring onto the surface of MCM-41 [11,12].

This work describes the heterogenisation of 1,2,3-tricyclohexylguanidine (TCG) and 1,3-dicyclohexyl-2-*sec*-butylguanidine (DCSG) in hydrophobic zeolite Y and mesoporous silica MCM-41 and compares the catalytic activity of these materials, with that of their homogeneous counterparts, in the aldol reaction of benzaldehyde with acetone.

2. Experimental

2.1. Guanidines

1,2,3-tricyclohexylguanidine (TCG) and 1,3-dicyclohexyl-2-*sec*-butyl-guanidine (DCSG) were prepared from 1.03 g (5 mmol) of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (Aldrich, 99%) and 1.0 g (10 mmol) of cyclohexylamine (Aldrich, 99%) or 0.73 g (10 mmol) of *sec*-butylamine (Aldrich, 99%), respectively, as described in the literature [13]. TCG: mp: 94–95°C; yield: 1.40 g (68%); IR (KBr, cm^{-1}): 3250 (ν N–H) and 1615 (ν C=N); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.0–1.9 (32 H, m) and 3.1–3.3 (3 H, m); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 25.2, 25.9, 34.2 and 52.5. DCSG: bp: 150°C/3 mbar; yield: 1.18 g (85%); IR (neat, cm^{-1}): 1643 (ν C=N); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.9 (3 H, t), 1.0–1.9 (27 H, m) and 3.1–3.3 (3 H, m); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 10.5, 20.8, 24.8, 25.2, 30.4, 51.0, 52.5 and 153.4.

2.2. Heterogenisation of TCG on siliceous MCM-41

Siliceous MCM-41 was synthesised as described in the literature [14]. A reaction gel with a molar composition 1 SiO_2 :0.18 CTMABr:0.26 TMAOH:27 H_2O was prepared by suspending 2.6 g of Aerosil 200 (Degussa) in a solution of 28 mmol of TMAOH (Aldrich, 97%) in 12.6 ml of water and subsequent addition of a suspension of 10 mmol of CTMABr (Aldrich) in 100 ml of water. The final mixture was transferred into an autoclave and heated at 140°C for 16 h. The resulting solid was filtered, washed with water and dried until constant weight in an oven at 120°C. The occluded templates were removed by calcination at 540°C for 1 h under a stream of dry nitrogen (100 ml/min) and for 6 h under a stream of dry air (100 ml/min). The material was characterized by XRD (Cu K α , 30 kV, 20 mA) $2\theta = 2.4, 4.2, 4.8$ and 6.1° and ^{29}Si CP MAS NMR (59 MHz) $\delta -90, -100$ and -109 .

For the organofunctionalisation, the calcined MCM-41 (3 g) was dried under vacuum at 150°C for 12 h and subsequently suspended in 30 ml of dry toluene. 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilane (1.0 ml, 4.5 mmol, Fluka) was added to the stirred suspension at room temperature and the mixture refluxed under vigorous stirring and a nitrogen atmosphere for 24 h. The resulting material {GLY}-MCM-41 was filtered off, washed with 200 ml of toluene and methanol and dried under vacuum at 80°C. {GLY}-MCM-41 (0.3 g) was suspended in 2.0 ml of dry toluene under a nitrogen atmosphere, 0.2 g of TCG (0.65 mmol) were added and the mixture heated at 70°C for 36 h. The resulting material (TCG)-MCM-41 was filtered off, submitted to extensive Soxhlet extraction with dichloromethane and dried at 100°C for 12 h. {GLY}-MCM-41: ^{13}C CP MAS NMR (75 MHz) δ 8.6, 22.9, 44.7, 51.4, 71.4 and 73.0; ^{29}Si CP MAS NMR (59 MHz) $\delta -55, -65, -100$ and -109 . (TCG)-MCM-41: microanalysis: C 16.8%, H 2.57%, N 2.35% which corresponds to 0.56 mmol of TCG/g of MCM-41; IR (KBr, cm^{-1}): 1618 (ν C=N); ^{13}C CP MAS NMR (75 MHz) δ 9.1, 23.4, 33.3, 43.6, 51.0 and 73.4; ^{29}Si CP MAS NMR (59 MHz) $\delta -57, -65, -100$ and -109 .

2.3. Encapsulation of TCG and DCSG in Wessalith®

A 10 ml Schlenk flask was charged with 2.2 ml of *tert*-butanol (Merck), 0.14 g (0.7 mmol) of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (Aldrich, 99%) and 1.0 g of Wessalith® (zeolite DAY, Si/Al > 100, Degussa) previously dried at 100°C for 24 h. The mixture was left under a nitrogen atmosphere at 25°C for 24 h. The flask was then equipped with a reflux condenser, 0.14 g (1.4 mmol) of cyclohexylamine (Aldrich, 99%) or 0.10 g (1.4 mmol) of *sec*-butylamine (Aldrich, 99%) were added and the suspension refluxed for 24 h. After the reaction, 5.0 ml of *tert*-butanol were added and the reaction mixture filtered. The solid was neutralised with a suspension of lithium carbonate in dry methanol at 25°C, washed three times with 20 ml of chloroform and dried at 50°C under reduced pressure. (TCG)-Y: microanalysis: C 13.2%, H 2.0%, N 2.4% which corresponds to 0.58 mmol of TCG/g of Wessalith®; IR (KBr, cm⁻¹): 1627 (ν C=N) and 3330 (ν N-H); ¹³C CP MAS NMR (75 MHz) δ 24, 26, 31 and 51; ²⁹Si CP MAS NMR (59 MHz) δ -107 and -100; XRD (Cu K α , 30 kV, 20 mA) 2θ = 6.1, 7.6, 10.1, 11.9, 15.4, 15.7, 17.2 and 18.8°. (DCSG)-Y: microanalysis: C 11.2%, H 1.8%, N 2.3% which corresponds to 0.55 mmol of DCSG/g of Wessalith®; IR (KBr, cm⁻¹): 1626 (ν C=N); ¹³C CP MAS NMR (75 MHz) δ 9, 25, 29, 34, 50, 57 and 157; ²⁹Si CP MAS NMR (59 MHz) δ -107 and -100 (Cu K α , 30 kV, 20 mA) 2θ = 6.1, 7.3, 10.1, 11.9, 15.7, 16.9 and 18.8°.

2.4. Characterisation of the heterogeneous catalysts

The catalysts were characterised by X-ray diffraction (XRD) using Cu K α radiation (30 kV, 20 mA) in a Shimadzu XD-3A diffractometer, from 2 to 10° (2θ) for MCM-41 and from 5 to 50° (2θ) for Wessalith®, with a scanning rate of 2°/min. Infrared spectra were obtained on a Perkin Elmer 1600 FTIR M-80 Specord spectrometer from KBr wafers (16 scans). C/H/N analysis were performed with a Perkin Elmer 2401 analyser. The mass spectra were obtained by electron impact at 70 eV and 1.10⁻⁵ bar, using a Shimadzu QP-5000 spectrometer, coupled to a direct inlet for solids Shimadzu DI-50. The temperature was maintained for 2 min at 60°C, then heated with 15°C/min to 250°C where it was maintained for 8 min. The solid state ¹³C and ²⁹Si CP MAS NMR spectra were recorded on a Bruker AC 300/P spectrometer at 75 and 59 MHz, respectively, using zirconium oxide rotors and a rotation frequency of 4000 Hz. The ¹³C spectra were recorded with an acquisition time of 0.18 μ s, contact time of 1 ms and accumulation of 25,600 scans with 3 s between each scan. The ²⁹Si spectra were recorded with an acquisition time of 0.11 μ s, contact time of 3 ms and accumulation of 2630 scans with 3 s between each scan.

2.5. Catalytic reactions

The homogeneously catalysed reactions were accomplished in a 10 ml Schlenk flask, charged with 0.35 g (3.3 mmol) of freshly distilled benzaldehyde (Aldrich, 99.5%), 0.56 g (9.6 mmol) of acetone (Merck), 0.7 ml of methanol (Merck) and 0.33 mmol of TCG or DCSG. The reaction mixtures were magnetically stirred at 25°C for 24 h. In the heterogeneously catalysed reactions, approximately 10% of the reactants used in the homogeneous reactions, and 0.1 g of the heterogeneous catalysts (10 mol%) were employed. The reaction mixtures were stirred under an Ar atmosphere at 25°C for 24 h or 6 days. In the kinetic experiments, samples were taken in the indicated time intervals. The products were analysed with an HP 5890 series II gas chromatograph equipped with a 25 m $\times$ 0.22 mm $\times$ 0.33 μ m CBP1 column, coupled to a flame ionisation detector, interfaced to an HP Vectra VL Pentium workstation, using cyclooctane as internal standard. The temperature was maintained for 7 min at

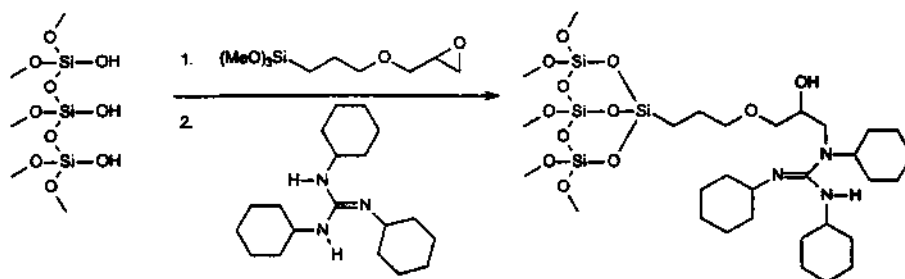


Fig. 1. Anchoring of TCG in MCM-41.

80°C, then heated with 10°C/min to 160°C where it was maintained for 4 min. The products were quantified using calibration curves and identified in an HP 5890 series II gas chromatograph equipped with a 25 m × 0.22 mm × 0.33 μm CBP1 column, coupled to an HP 5970B mass detector operating at 70 eV, by comparison with a Wiley/NBS Database and NIST62 libraries.

3. Results and discussion

The anchoring of TCG was accomplished as shown in Fig. 1. The surface of MCM-41 is organofunctionalised by reaction of the silanol groups with 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane and TCG is covalently bonded after its nucleophilic attack on the oxirane ring. The use of 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane instead of organosilanes that have an halide as the reactive group [12] prevents the undesirable formation of inorganic acids in the following reaction with the guanidine, which can also be carried out under milder conditions. On the other hand, the immobilisation reaction of TCG requires harder conditions than those used for TBD in an analogous procedure [11], as the driving force of this reaction depends on the nucleophilicity of the base.

The X-ray diffractograms of the organofunctionalised and TCG-containing MCM-41 compared to that of as-synthesised MCM-41 shows the preservation of the hexagonal mesoporous arrangement during the experiments. The ¹³C CP MAS NMR spectrum shows peaks in close agreement with the peaks of free 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane. The signal in δ 44.3 shows that the oxirane ring is still intact and the signal of the SiCH₃ resonance is shifted from δ 5.2 to 8.6 as a result of the surface bonding. After immobilisation of TCG, the spectrum shows the opening of the epoxide, besides the peaks of the guanidine. IR spectrum confirms the identity of TCG, by the characteristic band of the C=N double bond at 1618 cm⁻¹. C/H/N microanalysis gives a content of TCG of 0.56 mmol/g of MCM-41, which is higher than the 0.35 mmol of TBD per g of MCM-41 obtained by Subba Rao et al. [11]. The ²⁹Si CP MAS NMR spectrum of siliceous MCM-41 shows peaks around δ -90, -100 and -109 that are attributed to (SiO)₂Si(OH)₂, (SiO)₃Si(OH) and (SiO)₄Si groups, respectively. The high intensity of the peak at δ -100 shows the large number of OH groups present at the surface of the MCM-41 framework. The successful organofunctionalisation of MCM-41 with the silanising agent is demonstrated by the absence of the peak at δ -90 and the decreased intensity of the peak at δ -100 relative to the peak at δ -109. The additional peaks at δ -55 and -65 can be attributed to (SiO)₂Si(OH)(GLY) and (SiO)₃Si(GLY) groups, respectively. The ²⁹Si CP MAS NMR spectrum of {TCG}-MCM-41 shows peaks at δ -57 and -65, together with the peaks at δ -100 and -109, which have approximately the same intensity, demonstrating that part of the (SiO)₃Si(GLY) groups have been transformed to (SiO)₂Si(OH)(GLY) groups after the reaction with TCG.

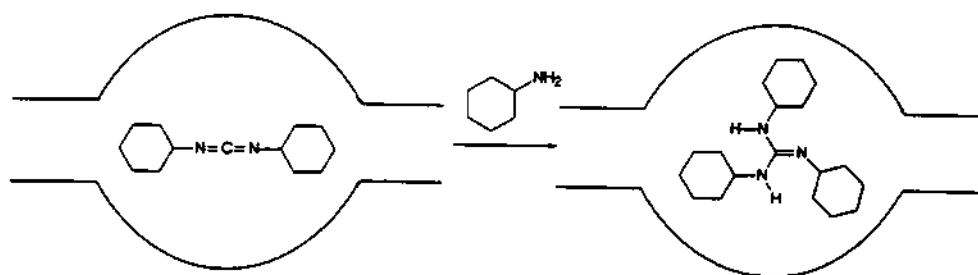


Fig. 2. Encapsulation of TCG in Wessalith®.

The encapsulated guanidines TCG and DCSG were prepared by reacting 1,3-dicyclohexylcarbodiimide with cyclohexylamine or *sec*-butylamine, respectively, inside the supercages of Wessalith®, as shown in Fig. 2 for TCG. The X-ray diffractogram of TCG-containing Wessalith® shows three additional small peaks at $2\theta = 7.6$, 15.4 and 17.2° , whose intensities increase with increasing amounts of TCG. These peaks are also observed for free TCG at $2\theta = 8.5$, 15.4 and 18.1 . On the other hand, as the intensity ratio of the other peaks is the same for Wessalith® and TCG-containing Wessalith®, and the SEM micrographs and ^{29}Si CP MAS NMR show no changes after encapsulation, it is confirmed that the structure of Wessalith® is not affected by the reaction. The DCSG-containing Wessalith® shows two additional peaks at $2\theta = 7.3$ and 16.9° (very close to those observed for TCG), which may be attributed to DCSG. The ^{13}C CP MAS NMR spectra of the encapsulated TCG and DCSG show signals in agreement to those of free guanidines. The IR spectra of the encapsulated TCG and DCSG show shifts of $\nu \text{ C}=\text{N}$ double bond from 1615 to 1627 cm^{-1} and from 1643 to 1626 cm^{-1} , respectively. Encapsulation of TCG and DCSG was proven by pyrolysis coupled to mass spectrometry. While TCG or DCSG impregnated on Wessalith® gives a mass spectrum similar to that of the free compounds at 60°C , encapsulated TCG or DCSG gives only a minor peak ($< 5\%$) for cyclohexylamine at the same temperature. The encapsulated guanidines decompose at 150°C giving a mass spectrum equivalent to that reported for hexamethylene-1,6-diisocyanate (NIST62 library, SI of 90%). This result clearly shows that TCG and DCSG are not impregnated onto the external surface of Wessalith® and can only leave the supercages after decomposition into smaller molecules. Furthermore, the encapsulated guanidines cannot be removed by extensive Soxhlet extraction with dry chloroform.

The catalytic activities of the guanidines anchored on MCM-41 and encapsulated in Wessalith® were compared to those of their homogeneous counterparts in the versatile aldol reaction, which has

Table 1
Yields obtained in the homogeneously catalysed aldol reaction

Catalyst	Solvent	Products (%)	
		Condensation	Addition
KOH	methanol	95	0
TCG	methanol	94	0
TCG	<i>i</i> -propanol	94	0
TCG	<i>tert</i> -butanol	90	0
DCSG	methanol	90	0

Reaction conditions: 3.3 mmol of benzaldehyde, 9.6 mmol of acetone, 0.33 mmol of catalyst, 0.7 ml of solvent, 24 h, 25°C .

TCG = 1,2,3-tricyclohexylguanidine.

DCSG = 1,3-dicyclohexyl-2-*sec*-butyl-guanidine.

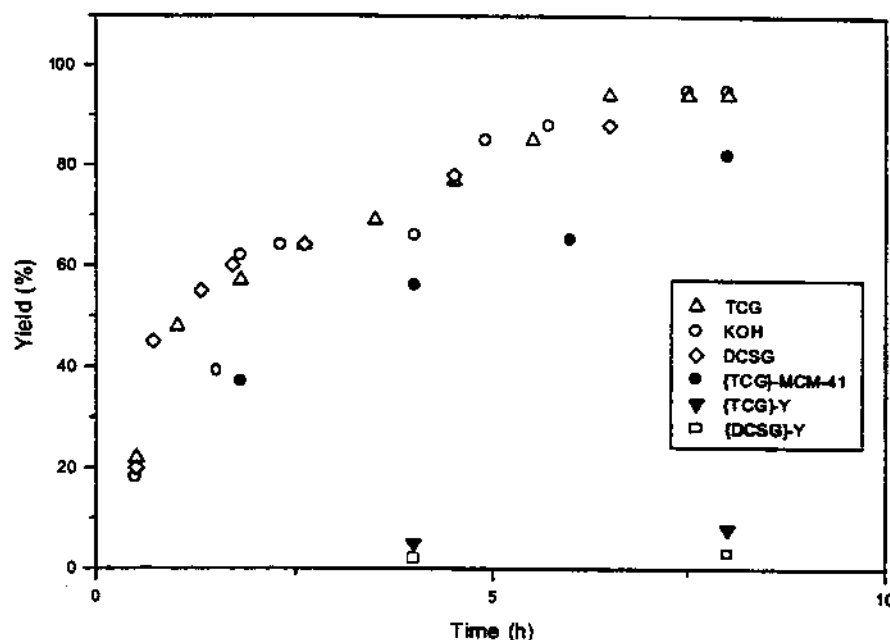
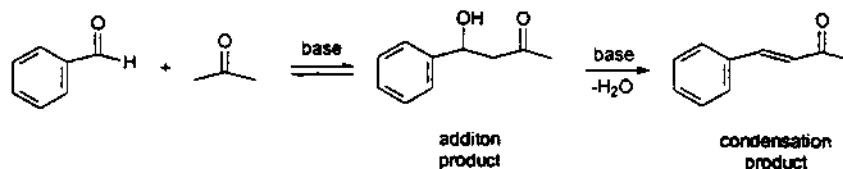


Fig. 3. Yield of total products as a function of time. Conditions for the homogeneous systems: 3.3 mmol of benzaldehyde, 9.6 mmol of acetone, 0.33 mmol of catalyst, 0.7 ml of methanol, 25°C. Conditions for the heterogeneous systems: 100 mg of catalyst, 0.37 mmol of benzaldehyde, 1.4 mmol of acetone, 0.7 ml of methanol, 25°C.

been shown to be catalysed by other strong bases [15–17]. The results for the homogeneously catalysed aldol reaction of benzaldehyde with acetone (see Reaction 1) are shown in Table 1. The bases employed have a pK_a high enough to quantitatively condense benzaldehyde with acetone giving, after 24 h, yields of up to 95% for the condensation product, without the formation of the addition product. The slight differences found in their activities (Fig. 3) are within the experimental error of the chromatographic analysis. The differences in the pK_a s of the alcohols used as solvents do not significantly influence the activities of TCG in homogeneous phase. On the other hand, the activity of TCG is strongly reduced (less than 49%) when the reaction is carried out in ethyl acetate, diethyl ether or an excess of acetone, indicating the need for highly polar solvents for this reaction.



The results obtained for the TCG-containing MCM-41 catalysed aldol reaction are given in Table 2. The yield obtained in methanol is very close to that observed for free TCG, showing that the porous system does not compromise the reaction, as shown in Fig. 3. The slight difference is probably due to the hydrophilicity of the MCM-41 surface, that reduces the concentration of the hydrophobic reactants inside its porous system. This becomes more evident when the more hydrophobic solvents *i*-propanol and *tert*-butanol are used, as the conversions are reduced and the addition product is also formed. The activity of TCG may also be reduced due to interactions with the acidic silanol groups on

Table 2

Yields obtained in the aldol reaction catalysed by 1,2,3-tricyclohexylguanidine (TCG) anchored on MCM-41

Solvent	Products (%)	
	Condensation	Addition
methanol	89	0
<i>i</i> -propanol	40	22
<i>tert</i> -butanol	20	11

Reaction conditions: 100 mg of catalyst, 0.37 mmol of benzaldehyde, 1.4 mmol of acetone, 0.7 ml of solvent, 24 h, 25°C.

the surface of MCM-41 [12], which seem to be dependent on the solvent used. This becomes more evident in the kinetic experiments (Fig. 4) as, contrary to the homogeneous system, the addition product is formed also in methanol at the beginning of the reaction. At longer reaction times, the addition product is dehydrated, forming only the condensation product, after 24 h. The initial formation of the addition product can be attributed to the reduced basicity of TCG heterogenised on MCM-41. Microanalysis shows that 8–10% of TCG is leaching during the reaction. The leached guanidine is probably responsible for the dehydration of the addition product, but cannot explain its formation as the yield is only 15% after 24 h if 1 mol% of TCG in homogeneous phase is used. When TCG-containing MCM-41 is recycled, a strong loss of activity to 24% is observed. This cannot be only attributed to the leaching of TCG from the catalyst, but is also due to a partial protonation, probably caused by silanol groups of the support.

The yields obtained in the aldol reaction catalysed by TCG and DCSG encapsulated in Wessalith[®] are given in Table 3. Considering that the reaction time is 6 days, the product yields are low. Fig. 3 shows that the products are slowly formed when compared to other catalysts. The kinetic experiments

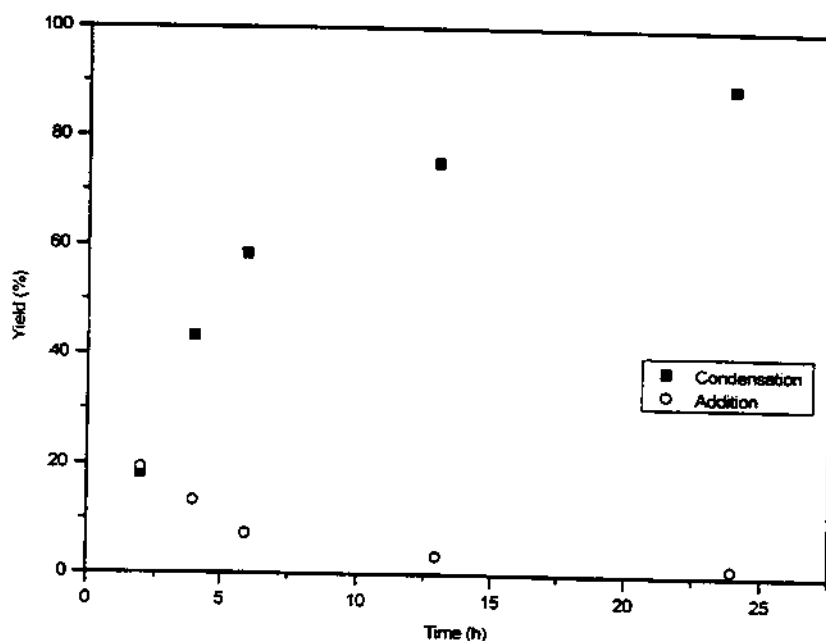


Fig. 4. Yields of the condensation and addition product as a function of time in the reaction catalysed by (TCG)-MCM-41. Conditions: 100 mg of catalyst, 0.37 mmol of benzaldehyde, 1.4 mmol of acetone, 0.7 ml of methanol, 25°C.

Table 3

Yields obtained in the aldol reaction catalysed by guanidines encapsulated in Wessalith®

Catalyst	Solvent	Products (%)	
		Condensation	Addition
(TCG)-Y	methanol	8	48
(TCG)-Y	<i>i</i> -propanol	3	6
(TCG)-Y	<i>tert</i> -butanol	2	4
(DCSG)-Y	methanol	6	21

Reaction conditions: 100 mg of catalyst, 0.37 mmol of benzaldehyde, 1.4 mmol of acetone, 0.7 ml of solvent, 6 day, 25°C.

(TCG)-Y = 1,2,3-tricyclohexylguanidine encapsulated in Wessalith®.

(DCSG)-Y = 1,3-dicyclohexyl-2-*sec*-butyl-guanidine encapsulated in Wessalith®.

(Fig. 5) show the rather rapid formation of the addition product, which after 1 day, increases only slightly together with the condensation product. The lower activity can be attributed to diffusional restrictions as the formation of the condensation product requires a larger kinetic diameter. This is more evident when *i*-propanol and *tert*-butanol are used as solvent, as the solvated reactants have an even larger kinetic diameter. Furthermore, for TCG encapsulated in Wessalith® only a small dehydration of the addition product is found, thus confirming that TCG does not leach. However, we believe that the smaller pores of Wessalith® make the diffusion of the reactants to the guanidines and the products from it more difficult, thus explaining the low activity of the catalyst.

Blank experiments using the molecular sieves only gave no reaction products. Impregnated TCG leaches totally from the solids and gives similar results to those obtained in the homogeneous phase.

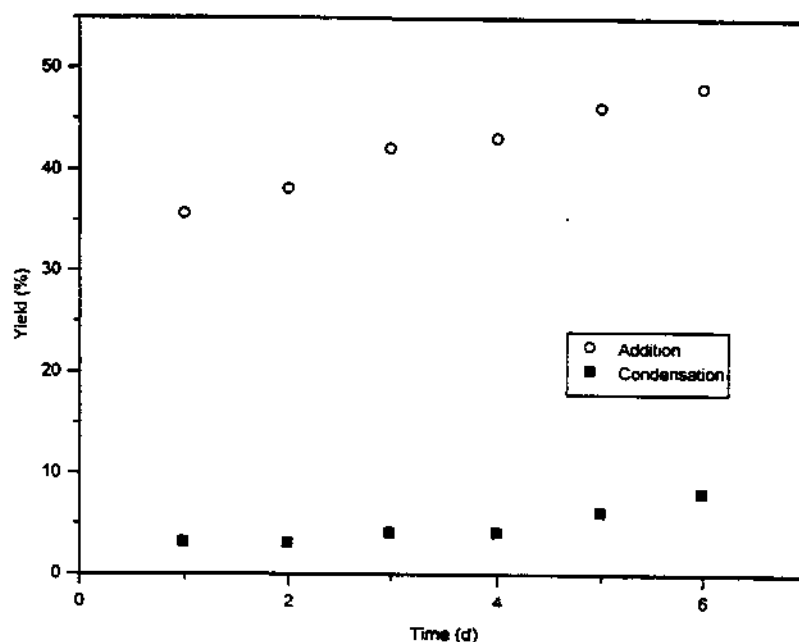


Fig. 5. Yields of the condensation and addition product as a function of time in the reaction catalysed by (TCG)-Y. Conditions: 100 mg of catalyst, 0.37 mmol of benzaldehyde, 1.4 mmol of acetone, 0.7 ml of methanol, 25°C.

4. Conclusions

Guanidines show high activities in methanol after immobilisation on the mesoporous support, but both activity and selectivity become dependent on the solvent used. However, the deactivation of this catalytic system is a challenge that has to be overcome, in order to achieve a novel strong heterogeneous basic catalyst that will certainly find applications in industrial processes. Guanidines encapsulated in Wessalith® are not effective catalysts for organic synthesis, as the smaller pores make the diffusion of reactants and products more difficult. On the other hand, the preferential formation of the addition product may be interesting for synthetic purposes.

Acknowledgements

This work was financed by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). The authors acknowledge fellowships from FAPESP and CNPq and thank Drs. Heloise Pastore, Fred Y. Fujiwara and Anton Sinnema for helpful discussions.

References

- [1] A. Horvath, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 4423.
- [2] R.M. Vargas, R. Sercheli, U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 199.
- [3] H. Hattori, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537.
- [4] T. Baba, S. Hikita, Y. Ono, T. Yoshida, T. Tanaka, S. Yoshida, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 98 (1995) 49.
- [5] M. Laspéras, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodriguez, P. Geneste, *Microporous Mater.* 7 (1996) 61.
- [6] M.L. Kantam, B.M. Choudary, Ch.V. Reddy, K.K. Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.* (1998) 1033.
- [7] P.S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, F. Figueras, *Chem. Commun.* (1998) 1091.
- [8] S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* (1998) 295.
- [9] U. Schuchardt, R.M. Vargas, G. Gelbard, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109 (1996) 37.
- [10] R. Sercheli, A.L.B. Ferreira, M.C. Guerreiro, R.M. Vargas, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 1325.
- [11] Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 2661.
- [12] A. Derrien, G. Renard, D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117 (1998) 445.
- [13] U. Schuchardt, R.M. Vargas, G. Gelbard, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 99 (1995) 65.
- [14] A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Paniente, F. Sánchez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 69.
- [15] G. Marciniak, A. Delgado, G. Leclerc, J. Velly, N. Decken, J. Schwartz, *J. Med. Chem.* 32 (1989) 1402.
- [16] D. Enders, S. Muller, A.S. Demir, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 6437.
- [17] C.H. Heathcock, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1991, Vol. 2, pp. 341–394.



10^a CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Oclusão de 1,2,3-Tricicloexilguanidina em Matrizes Preparadas pelo Processo Sol-Gel: Síntese e Atividade Catalítica

Ricardo Sercheli
Sérgio Teixeira
Marcelo L. Ribeiro
Regina Buffon
Ulf Schuchardt

RESUMO

1,2,3-Tricicloexilguanidina foi heterogeneizada por oclusão em matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel e sua atividade catalítica testada na reação de condensação aldólica de benzaldeído com acetona, e na transesterificação de óleo de soja com metanol. A heterogeneização reduz a atividade catalítica da alquilguanidina e leva à formação preferencial do produto de adição na reação de condensação aldólica, ao contrário do observado para o sistema homogêneo. Por outro lado, a estrutura de SiO₂ do suporte é parcialmente desfragmentada sob as condições da reação de transesterificação, liberando a alquilguanidina para solução.

ABSTRACT

1,2,3-Tricyclohexylguanidine was heterogenised after entrapment in SiO₂ sol-gel matrixes and its catalytic activity measured in the aldol reaction of benzaldehyde with acetone and on the transesterification of soybean oil with methanol. The heterogenised alkylguanidine shows a reduced catalytic activity compared to its homogeneous counterpart, while the addition product is preferentially formed in the aldol reaction, as opposed to what was observed for the homogeneous system. Furthermore, the SiO₂ sol-gel framework is partially dissolved under the transesterification reaction conditions, releasing the alkylguanidine to the solution.

INTRODUÇÃO

Guanidinas são bases orgânicas fortes e não-iônicas, que podem ser utilizadas como catalisadores em síntese orgânica em reações de formação de ligação carbono-carbono¹ e transesterificação de óleos vegetais.^{2,3} Assim, considerando sua importância em síntese e o atual desenvolvimento de catalisadores que não agredem a natureza, a heterogeneização destas bases é de grande interesse.

Já demonstramos que alquilguanidinas podem ser imobilizadas em poliestirenos modificados,⁴ bem como por encapsulamento em zeólita hidrofóbica Y.⁵ Quando ancoradas na superfície de sílica mesoporosa MCM-41, têm atividades catalíticas semelhantes às obtidas com as alquilguanidinas livres, tanto na reação de condensação de benzaldeído com acetona,⁶ bem como na transesterificação de propionato de etila com *n*-butanol⁷ e em adições de Michael.⁸ As diferentes aplicações dos materiais descritos nestes trabalhos

ênfatizam o grande interesse no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de alta basicidade.

Neste trabalho descrevemos a síntese de um novo catalisador preparado pela oclusão de 1,2,3-tricicloexilguanidina em matrizes de SiO₂ preparadas pelo processo sol-gel, e a avaliação de sua atividade catalítica nas reações de condensação de benzaldeído com acetona e de transesterificação de óleo de soja, em comparação aos sistemas catalíticos análogos já descritos na literatura.

EXPERIMENTAL

Preparação de 1,2,3-tricicloexilguanidina (TCG): Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,0 g de 1,3-dicicloexilcarbodiimida (5 mmol, DCC, Aldrich), 1,03 g de cicloexilamina (10 mmol, Aldrich) e 10 mL de *tert*-butanol (Merck). O sistema foi aquecido a 100°C por 19 h, sob agitação magnética e atmosfera inerte. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto recristalizado em *tert*-butanol. TCG: pf: 94-95°C; rendimento: 1,4 g (68%); IV (KBr, cm⁻¹): 3250 (ν N-H) e 1615 (ν C=N); RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 1,0-1,9 (32H, m) e 3,1-3,3 (3H, m); RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ 25,2, 25,9, 34,2 e 52,5; *m/z* 98, 60, 55, 56, 141 305.

Oclusão de TCG em SiO₂: Em um bquer de 50 mL foram adicionados 0,2 g de TCG, 5 mL de etanol (86 mmol, Merck), 2,5 mL de água, previamente destilada e saturada com argônio até que apresentasse pH 8, e 2,5 mL de tetraetilortossilicato (17 mmol, TEOS, Aldrich). A mistura foi mantida sob agitação por 30 min a 25°C e então sob repouso por períodos de até 24 h. Após a formação do gel, o material foi lavado com 200 mL de metanol, e seco sob pressão reduzida a 40°C até peso constante. {TCG}-gel: microanálise: C 5,2%, H 2,1%, N 1,0% que correspondem a 0,23 mmol de TCG/grama de gel; IV (KBr, cm⁻¹) 1622 (ν C=N); RMN CP MAS de ¹³C (75 MHz) δ 25, 33, 52; RMN CP MAS de ²⁹Si (59 MHz) δ -101 e -109; CP = cross polarisation, MAS = magic angle spinning.

Reação de benzaldeído com acetona: A um balão de 25 mL, equipado com agitação magnética, foram adicionados 500 µL de metanol (Merck), ou *i*-propanol (Ecibra) ou *tert*-butanol (Merck), 38 µL de benzaldeído previamente destilado (Carlo Erba), 101 µL de acetona (Merck), e 0,08 g de {TCG}-gel (10 mol%). As misturas foram mantidas a 25°C por 24 h sob agitação. Foram retiradas alíquotas de 50 µL em intervalos de 30 min a 5 h, as quais foram diluídas em 350 µL de metanol, e analisadas em um cromatógrafo a gás HP 5890 II, equipado com uma coluna capilar HP 5 (5% fenil, 95% dimetilsiloxano) acoplada a um detector de ionização em chama. A temperatura da coluna foi mantida a 80°C por 5 min, aumentada em 10°C min⁻¹ até 170°C, onde permaneceu por 10 min, e voltou a aumentar 70°C min⁻¹ até 295°C, onde permaneceu por mais 2 min. A quantificação dos produtos foi feita por normalização de área. 4-Fenil-4-hidróxi-butan-2-ona foi preparada de acordo com Noyce e Reed;⁹ rendimento: 1,9 g (30%); IV (cm⁻¹) 3444, 2922, 2855, 1700, 1600, 1450, 1377, 750; RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ 2,1 (3H, s), 2,8-3,0 (2H, m), 3,4 (1H, s), 5,1 (1H, dd) e 7,2-7,4 (5H, m); RMN de ¹³C (500 MHz, CDCl₃) δ 30,6, 51,8, 125,6, 127,7, 128,5, 142,8 e 209,6; *m/z* 43, 77, 79, 51, 58, 105, 131, 146 e 164, em concordância com a literatura. 4-Fenil-3-buten-2-ona foi preparada de acordo com Hawbecker *et al.*;¹⁰ rendimento: 1,35 g (92,5%); IV (cm⁻¹) 3030, 1668, 978, 752 e 692; RMN de ¹H (500 MHz,

CDCl_3) δ 2,4 (3H, s), 7,6-7,8 (1H, d), 7,2-7,7 (5H, m) e 7,5 (1H, d); m/z 131, 103, 77, 51, 43, 145 e 146, em concordância com a literatura.

Transesterificação de óleo de soja com metanol: A um balão de 50 mL, equipado com condensador de refluxo, foram adicionados 0,19 g (0,65 mmol) de óleo de soja, 1,25 g (39,1 mmol) de metanol e 0,25 g de {TCG}-gel. O sistema foi aquecido a 70°C por 5 h, sob agitação magnética e atmosfera inerte. A mistura reacional foi lavada com diclorometano e com uma solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi isolada, seca com MgSO_4 e o solvente evaporado sob pressão reduzida. A conversão do óleo vegetal para a mistura dos ésteres metílicos foi determinada por RMN de ^1H através da razão dos valores dos sinais de integração dos sinais a δ 3,6 (grupos metóxi dos ésteres metílicos) e δ 2,3 (grupos $-\text{CH}_2-$, em posição α - ao grupo carbonila, de todos os derivados de ácidos graxos).¹¹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na preparação do catalisador, há a formação da matriz de SiO_2 ao redor da TCG, que fica presa dentro do sistema microporoso do material. A TCG adsorvida na superfície externa e no sistema mesoporo é eliminada após a síntese, durante a lavagem do catalisador com metanol, assegurando que somente a TCG ocluída nos microporos está presente no material. Na ausência de TCG, a formação de uma matriz de SiO_2 pelo processo sol-gel ocorre somente após 24 h. Na presença de TCG, verifica-se que o tempo de solidificação é de apenas 3 h, como consequência da alta basicidade intrínseca da TCG ($\text{pK}_a \sim 16$) que aumenta a velocidade das reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício. A elevada basicidade da TCG é devido à alta simetria do cátion guanidínio, como observado anteriormente.²

A identidade da TCG ocluída foi comprovada por RMN de ^{13}C no estado sólido, que mostra os sinais característicos da TCG, δ 25, 33 e 52, levemente deslocados em relação à TCG livre, δ 25,2, 25,9, 34,2 e 52,5, devido ao microambiente da matriz de SiO_2 . O espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido mostra os sinais característicos da sílica amorfa em δ -101 e -109, referentes aos grupos $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ e $(\text{SiO})_4\text{Si}$, respectivamente. O espectro no infravermelho mostra o estiramento da ligação $\text{C}=\text{N}$ em 1623 cm^{-1} , próximo ao da TCG livre em 1615 cm^{-1} . A atividade de {TCG}-gel foi comparada com a da TCG livre na reação de condensação de benzaldeído com acetona (Figura 1).

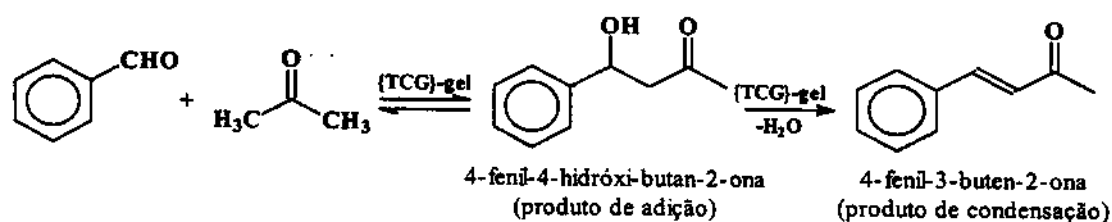


Figura 1. Reação de benzaldeído com acetona.

Na presença de TCG livre, obtêm-se rendimentos em torno de 95% para o produto de condensação, utilizando metanol, *i*-propanol ou *tert*-butanol como solventes. Os diferentes pK_a s destes álcoois não influenciam significativamente a atividade da TCG livre,

ao contrário de solventes como acetato de etila, éter etílico ou um excesso de acetona, que reduzem os rendimentos para até 50%. Os resultados obtidos na reação catalisada por {TCG}-gel, utilizando diferentes álcoois como solventes, são mostrados na Figura 2.

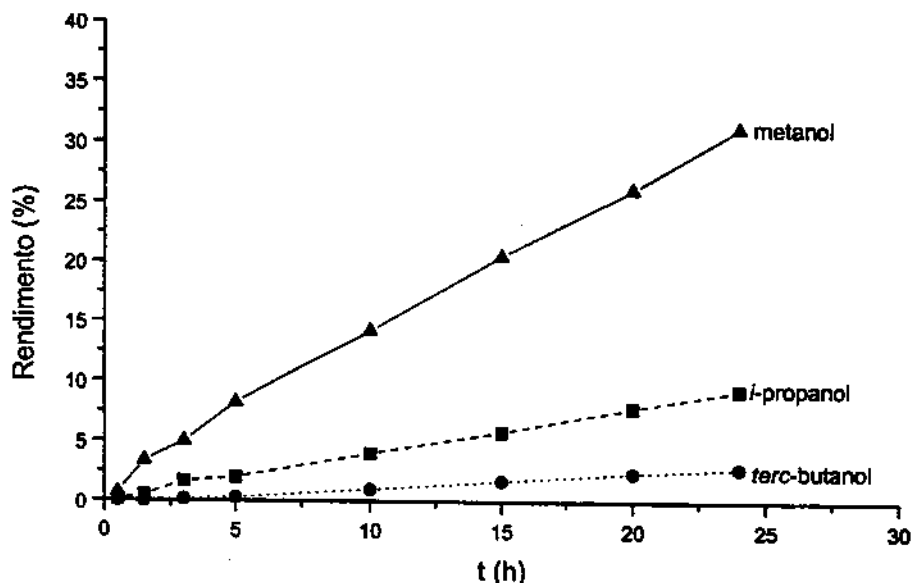


Figura 2. Rendimentos obtidos na reação de benzaldeído com acetona catalisada por {TCG}-gel em diferentes solventes, em função do tempo.

Os rendimentos obtidos na reação de condensação aldólica catalisada por {TCG}-gel são muito inferiores aos obtidos com a TCG livre. A diferença de atividade pode ser atribuída a restrições difusionais dos reagentes e produtos dentro do sistema poroso da matriz de SiO₂. Estas restrições são ainda mais pronunciadas nas reações efetuadas em *i*-propanol e *terc*-propanol, onde as moléculas solvatadas têm um maior diâmetro cinético, dificultando sua difusão. A mesma dependência em relação ao solvente também foi observada em reações catalisadas por alquilguanidinas encapsuladas em zeólita Y.⁶ Na Tabela 1 são mostradas as seletividades para os produtos obtidos nas reações estudadas.

Tabela 1. Seletividade obtida na reação de condensação de benzaldeído com acetona catalisada por TCG encapsulada em matriz de sol-gel, utilizando diferentes álcoois como solventes.

Solvente	Produtos (%)	
	Condensação	Adição
MeOH	6	25
<i>i</i> -PrOH	4	6
<i>t</i> -BuOH	2	2

Condições: 80 mg de catalisador, 0,37 mmol de benzaldeído, 1,4 mmol de acetona, 0,5 mL de solvente, 24 h, 25°C.

Obtém-se uma maior seletividade para a formação do produto de adição nas reações catalisadas por {TCG}-gel, ao contrário da reação catalisada por TCG livre, onde observa-se uma seletividade de 100% para o produto de condensação. Estes resultados sugerem que a desidratação do produto de adição ocorre preferencialmente em fase homogênea. A atividade da {TCG}-gel também foi comparada com a da TCG livre na transesterificação de óleo de soja com metanol (Figura 3).

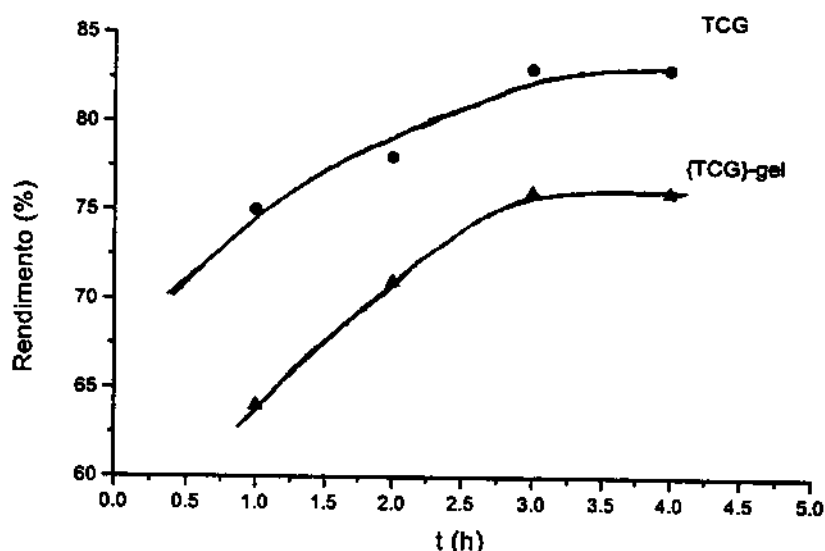


Figura 3. Rendimento de ésteres metílicos na transesterificação de óleo de soja em função do tempo.

Aparentemente, {TCG}-gel tem uma atividade semelhante à da TCG livre. No entanto, quando o catalisador é submetido à extração por refluxo em metanol durante 5 h, separado por filtração, e óleo de soja é adicionado ao filtrado, um rendimento de 80% em ésteres metílicos é obtido após 5 h de reação. Isso mostra que TCG está lixiviando do suporte para a solução, e o rendimento obtido na reação catalisada por {TCG}-gel não é devido à catálise heterogênea. Além disso, os valores de microanálise mostram que a perda de TCG do catalisador é de até 78%, sugerindo que a estrutura amorfa da matriz de SiO_2 é parcialmente dissolvida sob as condições da reação de transesterificação, liberando a TCG para a fase homogênea.

CONCLUSÃO

1,2,3-Tricicloexilguanidina heterogeneizada em matrizes de SiO_2 preparadas pelo processo sol-gel não é um catalisador eficiente para síntese orgânica, devido à restrições de difusão de reagentes e produtos dentro do sistema de poros do suporte ou devido à sua desfragmentação sob condições reacionais menos brandas. Por outro lado, a formação preferencial do produto de adição na reação de condensação aldólica pode ser interessante para fins de síntese.

AGRADECIMENTOS

Este projeto teve o apoio financeiro da FAPESP. Os autores ainda agradecem as bolsas concedidas pela FAPESP e CNPq, além da contribuição dos alunos e técnicos do grupo de pesquisa do Prof. Ulf Schuchardt.

REFERÊNCIAS

- ¹ A. Horvath, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 4423.
- ² U. Schuchardt, R.M. Vargas e G. Gelbard, *J. Mol. Catal.*, **1995**, *99*, 65.
- ³ R.M. Vargas, R. Sercheli e U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, *9*, 199.
- ⁴ U. Schuchardt, R.M. Vargas e G. Gelbard, *J. Mol. Catal.*, **1996**, *109*, 37.
- ⁵ R. Sercheli, A.L.B. Ferreira, M.C. Guerreiro, R.M. Vargas, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 1325.
- ⁶ R. Sercheli, R.M. Vargas, R.A. Sheldon e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, aceito para publicação.
- ⁷ A. Derrien, G. Renard e D. Brunel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, *117*, 445.
- ⁸ Y.V. Subba Rao, D.E. De Vos e P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2661.
- ⁹ D.S. Noyce e W.L. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *81*, 5539.
- ¹⁰ B.L. Hawbecker, D.W. Kurtz, T.D. Putnam, P.A. Ahlers e G.D. Gerber, *J. Chem. Ed.*, **1978**, *55*, 540.
- ¹¹ G. Gelbard, O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure e U. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, *72*, 1239.

1 **Abstract**

2 Transesterification of soybean oil with methanol has been carried out in the
3 presence of heterogenized alkylguanidines as catalysts. The alkylguanidines
4 were anchored to modified polystyrene or siliceous MCM-41, encapsulated in
5 the supercages of zeolite Y or entrapped in SiO₂ sol-gel matrices. The catalytic
6 activity of these catalysts was compared with that of their homogeneous
7 counterparts, showing that the same yields of methyl esters, obtained in
8 homogeneous phase can be obtained with the guanidines anchored to the
9 supports after longer reaction times. The catalysts prepared by immobilization
10 of alkylguanidines in microporous systems have shown diffusion restrictions for
11 the vegetable oil as well as low stability of the inorganic framework.

12

13 **Key words**

14 Guanidines, heterogeneous catalysis, MCM-41, sol-gel matrices, soybean oil,
15 transesterification, zeolite Y.

16

17

18

19

20

21

22

1 For a long time the transesterification of vegetable oils with short chain
2 alcohols (e.g. methanol and ethanol) has been the method of choice for
3 preparing fatty acid esters which, together with related alcohols, represent
4 important oleochemical intermediates for further syntheses (1,2). Furthermore,
5 these esters can also be employed directly in diesel engines as an alternative
6 fuel, without modification (3,4). The transesterification process can be
7 accomplished by using several compounds as catalysts (2). Recently, we found
8 that alkylguanidines (strong organic bases), in the homogeneous phase, are very
9 efficient catalysts for methanolysis (5) and glycerolysis (6) of triglycerides.
10 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) is the most active alkylguanidine,
11 furnishing high yields of methyl esters or monoglycerides at short reaction
12 times. However, when heterogenized on different substituted polystyrenes (PS),
13 TBD showed a slightly lower catalytic activity than its homogeneous analog,
14 reaching the same high yields only at prolonged reaction times (7). In order to
15 find more efficient heterogeneous catalysts to carry out the methanolysis of
16 vegetable oils, we decided to investigate the behavior of 1,2,3-
17 tricyclohexylguanidine (TCG, a trisubstituted alkylguanidine) encapsulated in
18 zeolite Y (8) as well as TCG and TBD anchored onto the surface of MCM-41 as
19 catalysts for this process. The latter has already shown good catalytic activities
20 in Michael additions (9) and for the transesterification of ethyl propionate with
21 *n*-butanol (10). The results obtained with these new catalytic systems were

1 compared to those observed with TCG and TBD in the homogeneous phase as
2 well as supported on modified polystyrenes.

3

4 **Experimental Procedures**

5 Guanidines. 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD, > 98%; Fluka, Buchs,
6 Switzerland) was used as purchased. 1,2,3-Tricyclohexylguanidine (TCG) was
7 synthesized accordingly to our previously described method (5), from 2.0 g (9.7
8 meq) of 1,3-dicyclohexylcarbodiimide and 2.0 g (20.2 meq) of cyclohexylamine
9 in 20 mL of *tert*-butanol. The mixture was stirred under a nitrogen atmosphere
10 at 100°C for 19 h. The solvent was evaporated and the product recrystallized
11 from *tert*-butanol. Yield: 3.1g (75%). Mp: 94-95°C. Elemental analysis: Calc.:
12 C 74.7%, H 11.5%, N 13.8%; Found C 74.1%, H 11.4%, N 13.9%. *p*-(6-
13 bromohexyl)Polystyrene (PS-(CH₂)₆Br) was prepared according to the method
14 described by Tundo (11) with an yield of 35% and 1.35 meq Br/g of polymer.
15 TBD was heterogenized on PS-(CH₂)₆Br using the procedure described by
16 Tomoi *et al.* (12). The C/H/N analysis furnished 3.1% of nitrogen, which
17 corresponds to a capacity of 0.74 meq TBD / g. TCG was anchored to PS-
18 (CH₂)₆Br by reacting a suspension of 1.0 g (1.35 meq Br) of the polymer in 100
19 mL of dry dimethylformamide, with 0.9 g (3 meq) of TCG, in the presence of
20 0.08 g (0.5 meq) of KI. The mixture was maintained under vigorous stirring and
21 an argon atmosphere at 70°C for 60 h. The polymer was recovered by filtering
22 and washed with methanol (3 x 50 mL) and tetrahydrofuran (3 x 50 mL). It was

1 then suspended in 100 mL of 1,4-dioxane and reacted with 50 mL of a 20%
2 methanolic NaOH solution at 25°C for 2 h. The TCG-containing polymer was
3 washed with water until the washings were neutral and bromide-free and dried
4 at 70°C under reduced pressure to constant weight. The C/H/N analysis
5 furnished 3.7% of nitrogen, which corresponds to a capacity of 0.9 meq TCG /
6 g. TCG was anchored to MCM-41 adapting a procedure described by Jacobs *et*
7 *al.* (9). The C/H/N analysis furnished 2.4% of nitrogen, which corresponds to a
8 capacity of 0.56 meq TCG / g of MCM-41. TBD anchored to MCM-41 was
9 kindly provided by Dr. P. A. Jacobs (KU Leuven, Belgium). The C/H/N
10 analysis showed a nitrogen content of 1.47%, which corresponds to a capacity
11 of 0.35 meq TBD / g of MCM-41. TCG was encapsulated in zeolite Y
12 according to our previously described procedure (8). The C/H/N analysis
13 showed a nitrogen content of 1.8%, which corresponds to a capacity of 0.43
14 meq TCG / g of zeolite Y. TCG was entrapped in a SiO₂ sol-gel matrix after
15 reaction of a mixture containing 5 mL (85.3 meq) of ethanol, 5 mL (277.7 meq,
16 pH 8) of deionized water, 2.5 mL (11.2 meq) of tetraethyl orthosilicate and 0.1
17 g (0.33 meq) of TCG. The mixture was stirred at 25°C for 30 min, left to stand
18 in a 50 mL beaker for 12 h until gelification was completed, washed with hot
19 dichlorometane (50 mL) and dried at 40°C under reduced pressure until constant
20 weight. The C/H/N analysis showed a nitrogen content of 1.0%, which
21 corresponds to a capacity of 0.23 meq TCG / g of SiO₂ sol-gel matrix.

1 The experimental procedure for the transesterification reactions was performed
2 as described previously (5, 7) without any changes. The reaction mixture was
3 analyzed for methyl esters as described in an earlier paper (13).

4

5 Results and Discussion

6 The graphical representations of the alkylguanidines grafted onto the
7 different supports and encapsulated in zeolite Y are shown in Figure 1. TCG
8 and TBD were covalently anchored to polystyrene and onto the surface of
9 MCM-41 after reaction with the 'spacer-arms' introduced to the supports,
10 which keep the bases properly distant from the polystyrene and the hydrophilic
11 surface of MCM-41. On the other hand, TCG immobilized in the microporous
12 materials is not anchored to the surface of the support, but encapsulated inside
13 the supercages of the zeolite Y (13 Å diameter) or entrapped within the porous
14 system of the sol-gel matrices. The dimensions of TCG (8.7×11.0 Å),
15 determined by the semiempirical program Spartan 4.0, prevent its exit from the
16 microporous systems of these materials.

17 Table 1 summarizes the results of the methanolysis of soybean oil with
18 different catalysts (Figure 2). In homogenous phase, TBD and TCG furnish
19 very high conversions of soybean oil even at low molar concentrations (1 or 2
20 mol%). When the catalyst content is increased to 5 mol%, the reactions are
21 essentially complete after only 1 h of reaction time. When supported on
22 modified polystyrene, TBD and TCG show a similar activity which is, however,

1 lower than that found for the homogeneous systems. As observed earlier (7), the
2 hydrophobicity of the polymer chain, and the reduction of the symmetry of the
3 alkylguanidinium cations, are responsible for the loss of activity. The
4 guanidines anchored onto the surface of MCM-41 are less active than their
5 polystyrene-anchored counterparts at the beginning of the reaction. These
6 results, obtained after 1 h in the reactions catalyzed by TCG and TBD anchored
7 to MCM-41, suggest a slow diffusion of the bulky triglycerides through the
8 channels of the support to the active sites. However, at longer reaction times,
9 the yields of methyl esters are similar to those obtained with guanidines
10 anchored to modified polystyrenes. The low yield obtained after 5 h in the
11 reaction catalyzed by the larger TCG anchored to MCM-41 is probably due to
12 the lower symmetry of the guanidinium cation formed in the activation step (7).
13 Recycling of the catalysts after filtration and washing with methanol leads to a
14 loss of the catalytic activity in a second run, which is explained by a parallel
15 loss of the guanidines of approximately 15% from the support during the first
16 run, as shown by the microanalysis values of the recycled catalysts. The
17 leaching of the bases from the support may be due to a nucleophilic substitution
18 of the linked guanidines by the methoxide ions formed in the reaction.

19 On the other hand, TCG encapsulated in the supercages of zeolite Y is
20 much less active than the anchored guanidines, probably due to the lack of
21 diffusion of the triglycerides through the microporous system of the zeolite Y
22 (8). As a consequence, the reaction rate is lowered and the conversion of the

1 vegetable oil (14%) is not satisfactory even using a higher concentration of the
2 catalyst (10 mol%) and a longer reaction time (5 h). Microanalysis of the
3 recycled catalyst shows no leaching of TCG during the reactions and X-ray
4 diffraction reveals that the crystalline structure of the zeolite Y is kept intact
5 after the transesterification reaction.

6 TCG entrapped in a SiO_2 sol-gel matrix appears to be the most active of
7 the heterogeneous catalysts. However, when it is submitted to reflux with
8 methanol for 5 h under transesterification reaction conditions, filtered off, and
9 soybean oil is added to the filtrate, an 80% yield of methyl esters is obtained
10 after 5 h of reaction time. This demonstrates that TCG is leaching from the SiO_2
11 matrix during the reaction and that the result shown in Table 1 is not due to
12 heterogeneous catalysis. Furthermore, microanalysis data show that the loss of
13 TCG from the catalyst is up to 78%, suggesting that the amorphous structure of
14 the support is partially dissolved under the transesterification reaction
15 conditions, which liberates TCG to the homogeneous phase.

16 We demonstrated that alkylguanidines anchored to modified polystyrene
17 or siliceous MCM-41 are nearly as active as their homogeneous counterparts in
18 the methanolysis of soybean oil. These catalysts can be easily recycled, but the
19 bases do leach out slowly during the reactions, reducing their activities. On the
20 other hand, the catalysts prepared by the immobilization of guanidines in
21 microporous supports are not effective catalysts for this process, as the lack of
22 diffusion of the triglycerides through the channels of the zeolite Y reduces the

1 conversion of the oil while the amorphous structure of the SiO₂ sol-gel matrix
2 collapses under the reaction conditions, giving a homogeneously catalyzed
3 reaction. The development of a truly heterogeneous guanidine catalyst for the
4 transesterification of vegetable oils is still a promising goal, as it would allow to
5 obtain the fatty acid esters in an environmentally friendly process without the
6 formation of any hazardous by-products.

7 Acknowledgments

8 This work was supported by grants from Fundação de Amparo à Pesquisa do
9 Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento
10 Científico e Tecnológico (CNPq). The authors acknowledge fellowships from
11 FAPESP and CNPq.

12

13 References

- 14 1. Farris, R. D., Methyl esters in the fatty acid industry, *J. Am. Oil Chem. Soc.*,
15 56:A770-A773 (1979).
- 16 2. Vargas, R. M., U. Schuchardt and R. Sercheli, Transesterification of
17 vegetable oils: a review, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9:199-210 (1998).
- 18 3. Geneste, P., J. Graille, P. Lozano and D. Pioch, Essais d'alcoolyse d'huiles
19 végétales avec des catalyseurs naturels pour la production de carburant
20 diesel, *Oléagineux*, 40:271-275 (1985).
- 21 4. Freedman, B., A. W. Schwab and M. O. Bagby, Preparation and properties
22 of diesel fuels from vegetable oils, *Fuel*, 66:1372-1378 (1987).

- 1 5. Schuchardt, U., R. M. Vargas and G. Gelbard, Alkylguanidines as catalysts
2 for the transesterification of rapeseed oil, *J. Mol. Catal.*, **99**:65-70 (1995).
- 3 6. Vargas R.M. and L. M. G. Aguiar, Preparation of monoglycerides by
4 guanidine-catalyzed processes, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**:755-756 (1997).
- 5 7. Schuchardt, U., R. M. Vargas and G. Gelbard, Transesterification of soybean
6 oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted
7 polystyrenes, *J. Mol. Catal.*, **109**:37-44 (1996).
- 8 8. Schuchardt, U., R. Sercheli, A. L. B. Ferreira, M. C. Guerreiro, R. M. Vargas
9 and R. A. Sheldon, Encapsulation of N,N',N''-tricyclohexylguanidine in
10 hydrophobic zeolite Y: synthesis and catalytic activity, *Tetrahedron Lett.*,
11 **38**:1325-1328 (1997).
- 12 9. Jacobs, P. A., Y. V. Subba Rao and D. E. De Vos, 1,5,7-
13 Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene immobilized in MCM-41: a strongly basic
14 porous catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**:2661-2663 (1997).
- 15 10. Brunel, D., A. Derrien and G. Renard, Guanidine linked to micelle-
16 templated mesoporous silicates as base catalyst for transesterification, *Stud.*
17 *Surf. Sci. Catal.*, **117**:445-452 (1998).
- 18 11. Tundo, P., Easy and economical synthesis of widely porous resins; very
19 efficient supports for immobilized phase-transfer catalysts, *Synthesis*, 315-
20 316 (1978).
- 21 12. Tomoi, M., K. Iijima and W. Fukuda, Polymer-supported bases. XI.
22 Esterification and alkylation in the presence of polymer-supported bicyclic

1 amidine or guanidine moieties, *J. Macromol. Chem. - Pure and Appl. Chem.*,
2 A 28:249-261 (1992).

3 13. Gelbard, G., O. Brès, R. M. Vargas, F. Vieulfaure and U. Schuchardt, ¹H
4 Nuclear magnetic resonance determination of the yield of the
5 transesterification of rapeseed oil with methanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*,
6 72:1239-1241 (1995).

7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22

1 **Figure Caption**

2

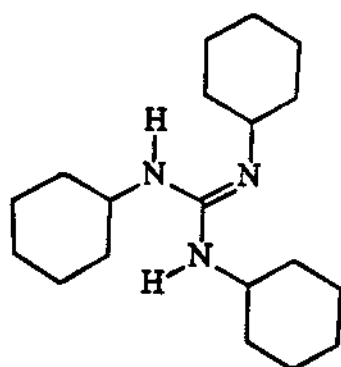
3

4

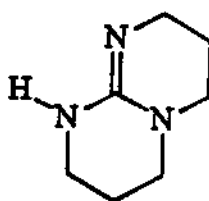
5 **FIG. 1.** Graphical representation of the immobilized guanidines.

6

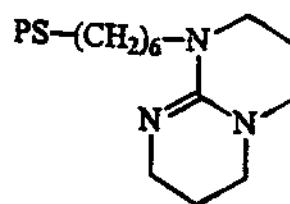
7 **FIG. 2.** Transesterification of vegetable oils.



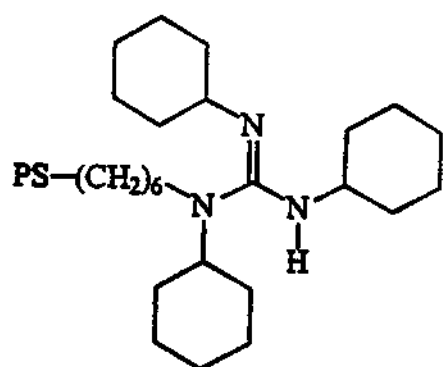
TCG



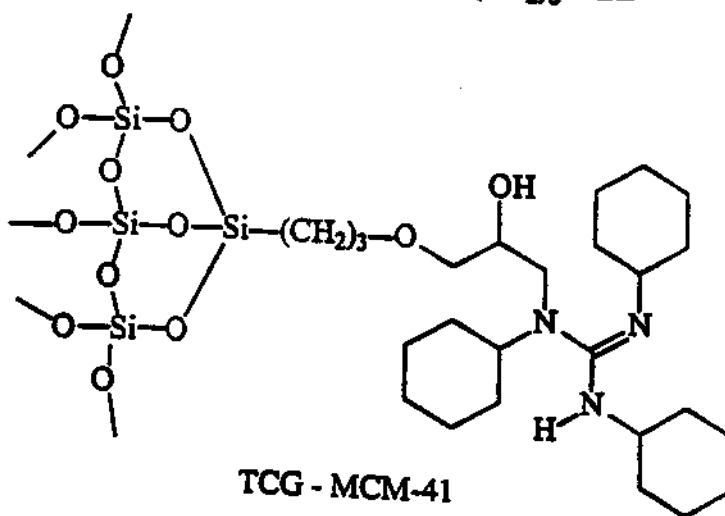
TBD



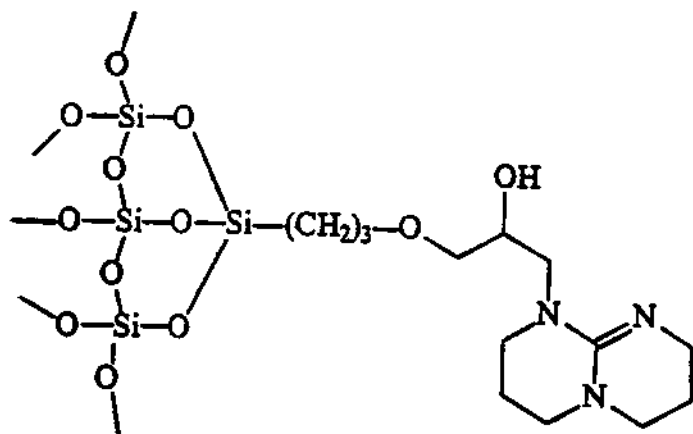
PS-(CH₂)₆-TBD



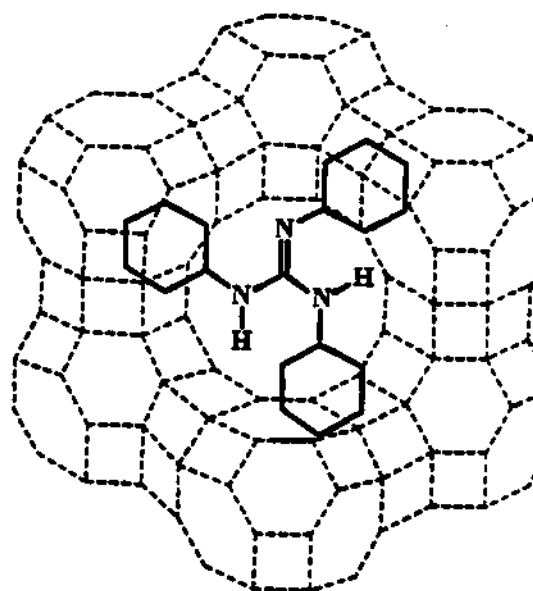
PS-(CH₂)₆-TCG



TCG - MCM-41



TBD - MCM-41



TCG - zeolite Y

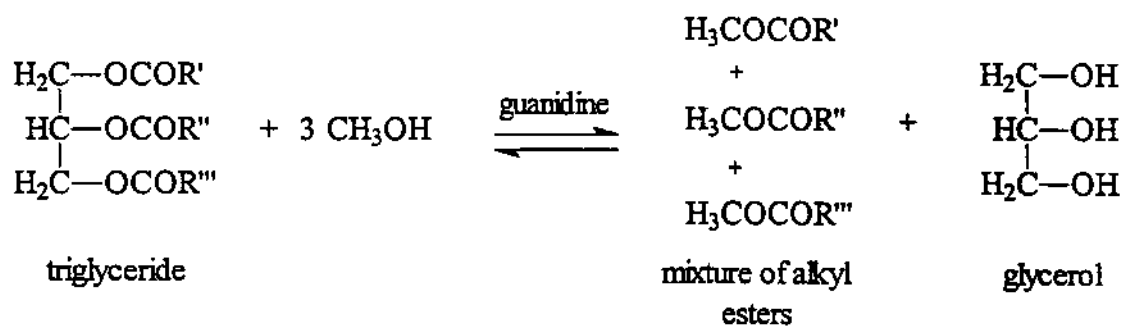


TABLE 1

Conversion of soybean oil as a function of time, catalytic system and catalyst concentration. Conditions: 4.00 g (13.7 mmol) of soybean oil and 3.0 g (93.8 mmol) of methanol at 70°C.

Catalyst (mol%)	Yields in methyl esters (%)				
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
TBD (1)	90	92	93	94	95
TBD (2)	91	95	97	97	97
TBD (5)	> 99	-	-	-	-
TCG(1)	64	71	76	76	-
TCG (2)	91	93	93	95	96
TCG (5)	97	>99	-	-	-
PS-(CH ₂) ₆ TBD (5)	65	74	79	85	88
PS-(CH ₂) ₆ TCG (5)	60	72	77	81	86
{TBD}-MCM-41 (5)	29	51	65	72	92
{TCG}-MCM-41 (5)	18	46	51	61	63
{TCG}-Y (10)	-	-	-	-	14
{TCG}-gel (10)	75	78	83	83	-