

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Glenda Aparecida de Carvalho

Catalisadores de Ródio(I) para Hidroformilação e Hidrogenação de
Olefinas Ancoradas Eletrostaticamente em Resinas de Troca Iônica

Belo Horizonte
2009

UFMG/ICE_x DQ 795

Tese 334^a

Glenda Aparecida de Carvalho

**Catalisadores de Ródio(I) para Hidroformilação e Hidrogenação
de Olefinas Ancoradas Eletrostaticamente em Resinas de Troca
Iônica**

Tese apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial
para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências - Química

Belo Horizonte
2009

Carvalho, Glenda Aparecida de

C331c Catalisadores de ródio(I) para hidroformilação e
2009 hidrogenação de olefinas ancoradas eletrostaticamente
T em resinas de troca iônica./ Glenda Aparecida de
Carvalho. 2009.

x; 98 f. : il.

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos

Co-Orientadora: Elena Vitalievna Goussevskaia

Tese(Doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.

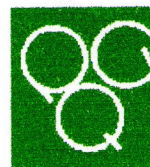
Bibliografia p.98-101

1.Química inorgânica - Teses 2.Catálise - Teses
3.Resinas de troca iônica - Teses 4.Catalisadores
heterogeneizados - Teses I.Santos, Eduardo Nicolau,
Orientador II.Goussevskaia, Elena Vitalievna, Co-
orientadora. Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



**"Catalisadores de Ródio(I) para Hidroformilação e Hidrogenação de Olefinas
Ancorados Eletrostaticamente em Resinas de Troca Iônica"**

Glenda Aparecida de Carvalho

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos - Orientador
UFMG

Prof. Ricardo Gomes da Rosa
UFRGS

Prof. Mário César Guerreiro
UFLA

Prof. Rochel Montero Lago
UFMG

Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Belo Horizonte, 18 de dezembro de 2009.

Dedicação

À minha mãe, Eustáquia, pelo
apoio e incentivo, e ao Carlos, pela
paciência e amor...

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para realizar este trabalho.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), pela oportunidade de realização do doutorado. Pelos belos anos vividos no campus, agradeço por ter me concedido tantos momentos importantes e inesquecíveis.

Aos professores Eduardo e Elena, pela orientação e empenho.

Ao conselho nacional de pesquisa- CNPq- que me concedeu uma bolsa de pesquisa durante a realização desse doutorado.

A todos os servidores do departamento de química, em especial, a Paulete, a Kátia, Lilian e Anderson, que sempre me trataram com muito carinho e respeito.

À Joyce, aluna que se tornou amiga, grande companheira que dedicou tantas horas de trabalho. À Luísa, pelas horas de dedicação.

Aos amigos do laboratório: Ághata, Alexandra, André, Augusto, Bruno, Camila, Cristiano, Daniela, Gilberto, James, Juliana, Kelley, Kelly, Luciana, Luciano, Marcelo, Naira, Nathália, Patrícia, Ricardo, Schubert, Valéria e Vinícius pelo companheirismo de tantos anos.

À Aline, Renata e Cristiane, amigas que me incentivaram a não desistir nas horas mais difíceis. Cris, minha grande companheira de bandeirão, obrigada por fazer parte dessa história. Renata, companheira de várias viagens e Aline, grande amiga, que me ouvia sempre, obrigada.

À Tânia, pelo trabalho realizado no laboratório, tão importante para a conclusão dessa tese.

À Jussara, Cristiano, Luís, Clara e Pedro, por compreender tantas horas de ausência e impaciência nestes últimos anos.

Ao Carlos, pelo amor, incentivo, paciência e dedicação. Sem seu companheirismo a conclusão desta tese seria muito mais difícil.

À minha mãe, que sempre acreditou nos meus sonhos, que nunca duvidou do meu potencial, que me ensinou a respeitar, a amar e a perder. Muito obrigada.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho, catalisadores de ródio (I) foram ancorados em resinas de troca iônica comercial através da 3-(sulfonatofenil)difenilfosfino monossódico (TPPMS). Os catalisadores foram utilizados para a hidroformilação ou hidroformilação/acetalação de alfa-olefinas, bem como na hidrogenação de esteróides insaturados.

As resinas de troca iônica comercial usadas foram a Amberlite IRA-96 (fracamente básica) protonada por HCl ou IRA-900 (fortemente básica) trocada com cloreto. Os ânions foram trocados com TPPMS, e deixado em contato com uma solução de tolueno com bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ -metóxido)ródio(I)]. Os catalisadores foram caracterizados por análise de fluorescência raio-X Kevex (ródio e fósforo), espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

O catalisador IRA96/TPPMS/Rh foi utilizado na hidroformilação de alilbenzenos naturais, eugenol e estragol. A reação foi realizada em tolueno a 70-90° C, sob 40-60 bar de hidrogênio e monóxido de carbono (1:2 e 2:1) para obter aldeídos com o grupo formil na posição γ (produto principal) ou na posição β em relação ao anel aromático, a olefina isomérica e o produto hidrogenado. O catalisador mostrou atividade e seletividade comparáveis com o sistema homogêneo em condições semelhantes e pode ser reciclado, mas com perda de atividade. Quando alcoóis (metanol, etanol) foram empregados como solventes, os aldeídos primeiramente formados foram convertidos “in situ” a acetais correspondentes com rendimentos moderados.

O catalisador IRA900/TPPMS/Rh foi empregado na hidroformilação do eugenol, estragol, limoneno, bem como os vinilbenzenos estireno e metilestireno. As reações foram realizadas em tolueno a 50-70° C, sob 40-60 bar de hidrogênio e monóxido de carbono (2:1 e 1:2) formando aldeídos com o grupo formil na posição γ (produto principal) ou na posição β em relação ao anel aromático para os alilbenzenos, em α (produto principal) ou posição β para vinilbenzenos, e na posição β em relação ao ciclo-hexeno para o limoneno. O catalisador mostrou atividade e seletividade comparáveis com o sistema homogêneo em condições semelhantes, e foram usados três vezes (dois ciclos), com completa conversão do substrato em 24 horas. Os alcoóis (metanol, etanol) foram usados como solventes, o aldeído primeiramente formado foi convertido “in situ” nos acetais correspondentes com bom rendimento. O catalisador foi usado em três bateladas (dois ciclos) com completa conversão do substrato em 24 horas. Para o catalisador homogêneo, os aldeídos não foram convertidos eficientemente a acetais.

Ambos os catalisadores IRA900/TPPMS/Rh e IRA96/TPPMS/Rh foram usados na hidrogenação seletiva dos esteróides 4-androsteno-3,17-diona e 3- β -acetoxipregna-5,16-dien-20-ona. Estes catalisadores imobilizados reduzem seletivamente a ligação dupla C-C levando à formação preferencial de diastereoisômeros, como nos sistemas homogêneos. Também nesse caso o catalisador foi usado em três bateladas (dois ciclos) com completa conversão do substrato em 24 horas.

Abstract

In this work, rhodium(I) catalysts was anchored on commercial anion-exchange resins by the sodium 3-sulfonatophenyldiphenylphosphine (TPPMS). The catalysts were employed for the hydroformylation or the hydroformylation/acetalization of α -olefins, as well as the hydrogenation of unsaturated steroids.

The commercial anion-exchange resins used were Amberlite IRA-96 (weakly basic) protonated by HCl or IRA-900 (strongly basic) exchanged with chloride. The anions were exchanged with TPPMS⁻, and put in contact with a toluene solution of bis[(1,5-cyclooctadiene)(μ -methoxide)rhodium(I)], [Rh(cod)(μ -OMe)]₂. The resulting catalysts were characterized by Kevex X-ray analyses (rhodium and phosphor), infrared spectroscopy and scanning electronic microscopy.

The catalyst IRA96/TPPMS/Rh was employed for the hydroformylation of allylbenzenes obtained from natural sources eugenol and estragole. The reaction was carried in toluene at 70-90 °C, under 40-60 bar of hydrogen and carbon monoxide (1:2 to 2:1) to give aldehydes with a formyl group in the γ (main product) or β position with respect to the aromatic ring, along with the isomeric olefin and the hydrogenated product. The catalyst showed activity and selectivity comparable with the homogeneous systems under similar conditions and could be recycled, but with loss in activity. When alcohols (methanol, ethanol) were employed as solvents, the aldehydes primarily formed were converted “in situ” to the corresponding acetals in moderated yields.

The catalyst IRA900/TPPMS/Rh was employed on the hydroformylation of eugenol, estragole, limonene, as well as the vinylbenzenes styrene and methylstyrene. The reactions were carried in toluene at 50-70 °C, under 40-60 bar of hydrogen and carbon monoxide (1:2 to 2:1) to give aldehydes with the formyl group in the γ (main product) or β position with respect to the aromatic ring for allylbenzenes, in the α (main product) or beta-position for vinylbenzenes, and in the beta position with respect to the cyclohexene ring for limonene. The catalyst showed activity and selectivity comparable with the homogeneous systems under similar conditions and were used in three batches (two recycles), with complete conversion of the substrate in 24 h. When alcohols (methanol, ethanol) were employed as solvents, the aldehydes primarily formed were converted “in situ” to the corresponding acetals in good yields. The catalyst was used in three batches (two recycles) with complete conversion of the substrate after 24h. For the homogeneous catalysts, the aldehydes were not converted

efficiently to acetals.

Both catalysts IRA900/TPPMS/Rh and IRA96/TPPMS/Rh were employed on the selective hydrogenation of the steroids 4-androstene-3,17-dione and 3 β -acetoxyregna-5,16-dien-20-one. These immobilized catalysts could selectively reduce C-C double bonds leading to the preferential formation of the α -diastereoisomer, as in the homogeneous systems. Also in this case the catalyst was used in three batches (two recycles) with complete conversion of the substrate after 24h

Lista de Figuras

Figura 1: Faturamento da indústria química em 2004.....	2
Figura 2: Faturamento nos vários setores da química fina.....	3
Figura 3: Energia livre versus caminho da reação sem e na presença de um catalisador	4
Figura 4: Exemplo da estrutura de um dendrímero.....	6
Figura 5: Estrutura esquemática de uma resina de troca iônica	9
Figura 6: Estruturas de algumas olefinas de origem natural	16
Figura 7: Estrutura da 3-(sulfonatofenil)difenilfosfino monossódico.....	31
Figura 8: Estrutura do precursor catalítico Bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ -metóxido)ródio(I)]...	32
Figura 9: RMN de ^1H e ^{13}C para os aldeídos γ e β do eugenol e acetal γ do eugenol.....	36
Figura 10: Espectro da região do infravermelho do precursor catalítico bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ -metóxido)ródio(I)]	41
Figura 11: Espectros da região do infravermelho: (a) trifenilfosfina, (b) trifenilfosfina monossódica	42
Figura 12: Espectro na região do Infravermelho para a resina Amberlite IRA-900 (a) tratada com HCl, (b) trocada com TPPMS e, (c) com complexo de ródio	44
Figura 13: Espectro na região do Infravermelho para a resina Amberlite IRA-96 (a) tratada com HCl, (b) trocada com TPPMS e, (c) com complexo de ródio	46
Figura 14: Proposta da estrutura interna do catalisador IRA900(96)/TPPMS/Rh.....	47
Figura 15: Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh nas diferentes temperaturas.....	51
Figura 16: Conversão e distribuição dos produtos na hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh: efeito da temperatura.	52
Figura 17: Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh em diferentes pressões.....	54
Figura 18: Conversão e distribuição dos produtos na hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh: efeito da pressão total.	55
Figura 19: Estruturas do Eugenol e Estragol.....	57
Figura 20: Curvas cinéticas para a hidroformilação do eugenol e estragol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh.	58
Figura 21: Distribuição dos produtos de hidroformilação do eugenol e do estragol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh.	59

Figura 22: Estrutura da resina Amberlite IRA-900.....	61
Figura 23: Curvas cinéticas para a hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: efeito da pressão.....	65
Figura 24: Curvas de conversão em função do tempo para a hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: efeito da pressão parcial.. ..	65
Figura 25: Distribuição dos produtos de hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: efeito da pressão total e parcial.....	66
Figura 26: Curvas cinéticas para a hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: efeito da temperatura.....	68
Figura 27: Conversão e distribuição dos produtos da hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh em duas temperaturas distintas.	68
Figura 28: Estruturas das olefinas limoneno, eugenol e estragol.....	69
Figura 29: Curvas de cinéticas para a hidroformilação do limoneno, estragol e eugenol usando o catalisador IRA900/TPPMS/Rh.	71
Figura 30: Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: reciclagem do catalisador.	74
Figura 31: Curvas cinéticas da reação de hidroformilação/ acetalização do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: Efeito da pressão parcial.....	78
Figura 32: Curvas cinéticas da hidroformilação/acetalização do eugenol: variação do suporte para o catalisador.	80
Figura 33: Distribuição dos produtos de hidroformilação/acetalização do eugenol usando as resinas Amberlite IRA-900 e IRA-96 como suporte.....	81
Figura 34: Conversão e distribuição dos produtos de hidroformilação/acetalização do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh.....	82
Figura 35: Hidroformilação/acetalização de vários substratos promovida pelo catalisador IRA/900/TPPMS.	88
Figura 36: Estrutura dos esteróides 4-androsteno-3,17-diona e 3 β -acetoxipregna-5,16-dien-20-ona	91

Lista de Tabelas

Tabela 1: Terpenos e aromáticos	16
Tabela 2: Características das resinas de troca iônica Amberlite IRA 900 e Amberlite IRA 96	39
Tabela 3: Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh: Variação da temperatura.....	50
Tabela 4: Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh: Variação da pressão	56
Tabela 5: Hidroformilação do eugenol e do estragol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh: Variação do substrato.....	58
Tabela 6: Hidroformilação do eugenol promovida pelo IRA96/TPPMS/Rh: Reutilização do catalisador heterogeneizado.....	60
Tabela 7: Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: Efeito da pressão.....	64
Tabela 8: Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: Efeito da Temperatura	67
Tabela 9: Hidroformilação de vários substratos promovida pelo catalisador ancorado na resina Amberlite IRA-900: Variação do substrato.....	72
Tabela 10: Hidroformilação do eugenol usando o catalisador IRA900/TPPMS/Rh: Reutilização do catalisador	74
Tabela 11: Hidroformilação/acetalização do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: efeito da pressão parcial.....	77
Tabela 12: Hidroformilação/acetalização do eugenol: efeito do suporte polimérico.....	80
Tabela 13: Hidroformilação/acetalização do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: reciclo do catalisador	82
Tabela 14: Hidroformilação/acetalização de alilaromáticos e propenilaromáticos promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh	86
Tabela 15: Hidroformilação/ acetalização de vinilaromáticos e terpeno promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh	88
Tabela 16: Hidroformilação/acetalização do eugenol: catalisador solúvel versus catalisador sólido	90
Tabela 17: Hidrogenação de esteróides 4-androsteno-3,17-diona e 3 β -acetoxipregna-5,16-dien-20-ona usando o catalisador ancorado de ródio.	93

Tabela 18: Reação de hidrogenação do esteróide 4-androsteno-3,17-diona: reciclagem de catalisadores	94
--	----

Lista de Esquemas

Esquema 1: Catálise em sistema bifásico.....	7
Esquema 2: Formação de um catalisador ancorado a partir de um polímero pré-formado	8
Esquema 3: Esquema de heterogeneização de um catalisador homogêneo em resina de troca iônica	11
Esquema 4: Reação de hidroformilação de olefinas e reações paralelas	12
Esquema 5: Mecanismo da reação de hidroformilação de um alqueno	14
Esquema 6: Etapa de transformação da espécie de 18 elétrons para espécie de 16 elétrons com perda de uma fosfina ou uma molécula de CO.....	15
Esquema 7: Velocidades relativas de reação de olefinas substituídas na reação de hidroformilação	15
Esquema 8: Reação de hidroformilação do eugenol.....	17
Esquema 9: Hidrogenação / oxidação do aldeído γ proveniente do eugenol.....	18
Esquema 10: Mecanismo de formação de hemiacetais catalisada por ácido de Brønsted.....	19
Esquema 11: Mecanismo de formação de hemiacetais catalisada por base.....	19
Esquema 12: Mecanismo de formação de acetais catalisado por ácido de Brønsted.....	20
Esquema 13: Sistema tandem: Hidroformilação/acetalização de olefinas.....	21
Esquema 14: Exemplos da ativação do hidrogênio através de: (a) adição homolítica, e (b) adição heterolítica.....	22
Esquema 15: Mecanismo de hidrogenação de um alqueno usando o catalisador de Wilkinson	23
Esquema 16: Rota Monsanto para produção do S-Naproxeno, etapa de hidrogenação.....	24
Esquema 17: Estruturas da TPPMS e $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})_2]$ e preparação do catalisador heterogeneizado usando uma resina de troca iônica como suporte	40
Esquema 18: Hidroformilação do eugenol e do estragol	49
Esquema 19: Formação das espécies catalíticas na reação de hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh.....	51
Esquema 20: Etapa para formação dos isômeros linear e ramificado na hidroformilação do eugenol	54
Esquema 21: Intermediários envolvidos na determinação da regioselectividade da hidroformilação do eugenol usando-se o catalisador IRA900/TPPMS/Rh.....	63

Lista de Abreviaturas

TPPMS	3-(sulfonatofenil)difenilfosfino monossódico
OMe	metóxido
COD	1,5 ciclooctadieno
[Rh(1,5-cod)(μ -OMe)] ₂	bis(1,5-ciclooctadieno)(μ -metóxido)ródio(I)]
m/z	razão massa/carga
CG/EM	cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa
s	singleto
d	duplete
t	tripleto
m	multiplete
RMN	ressonância magnética nuclear
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectroscopy
MEV	microscopia eletrônica de varredura
PPh ₃	trifenilfosfina
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
IRA900/TPPMS/Rh	Resina de troca iônica Amberlite IRA-900 ancorada com a fosfina TPPMS e o catalisador de ródio
IRA96/TPPMS/Rh	Resina de troca iônica Amberlite IRA-96 ancorada com a fosfina TPPMS e o catalisador de ródio

Sumário

Resumo	i
Abstract.....	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
Lista de Esquemas	ix
Lista de Abreviaturas.....	x
Lista de Abreviaturas.....	x
CAPÍTULO 1	1
Introdução	1
1.1- Química Fina e Catálise	2
1.2 – Principais estratégias para melhorar a reciclabilidade dos catalisadores homogêneos	5
1.2.1 - Ancoragem de catalisadores em polímeros orgânicos solúveis e em dendrímeros	5
1.2.2-Sistemas bifásicos líquido-líquido	7
1.2.3-Ancoragem do catalisador em polímeros orgânicos ou inorgânicos insolúveis	8
1.4- Hidroformilação de olefinas.....	11
1.4.1 - Mecanismo de hidroformilação.....	12
1.4.2- Hidroformilação de olefinas de origem natural	15
1.5- Sistemas tandem hidroformilação/ acetalização	18
1.6- Hidrogenação de esteróides.....	21
1.6.1- Esteróides	24
1.6.2- Hidrogenação dos esteróides.....	25
CAPÍTULO 2	26
Objetivos.....	26
CAPÍTULO 3	28
Parte experimental	28
3.1-Técnicas gerais	29
3.2-Solventes	30
3.3-Reagentes	30
3.4- Reações de hidroformilação e hidroformilação/acetalização em sistema heterogeneizado	33
3.5- Reações de hidrogenação em sistema heterogeneizado	34
3.6- Reuso do catalisador nas reações de hidroformilação, hidroformilação/acetalização e	

hidrogenação.....	34
3.7 - Caracterizações dos produtos de hidroformilação/ acetalização.....	34
CAPITULO 4	38
Resultados e discussão	38
4.1- Preparação dos catalisadores heterogeneizados	39
4.2 - Caracterizações dos catalisadores heterogeneizados.....	40
4.3- Hidroformilação do eugenol usando catalisador de ródio ancorado na resina Amberlite IRA-96.....	48
4.3.1- Efeito da temperatura	49
4.3.2- Efeito da pressão	52
4.3.3 - Natureza do substrato	56
4.3.4- Reutilização do catalisador	59
4.4 - Hidroformilação do eugenol usando catalisador de ródio ancorado na resina Amberlite IRA-900.....	61
4.4.1 - Efeito da pressão	61
4.4.2 - Variação da temperatura	66
4.4.3 - Variação do substrato	69
4.4.4 - Reutilização do catalisador	72
4.5 - Reações tandem ‘Hidroformilação/Acetalização’ usando um catalisador de ródio ancorado na resina de troca iônica Amberlite IRA-900	76
4.5.1 - Variação da pressão parcial.....	77
4.5.2 - Variação do suporte polimérico usando o etanol anidro como solvente.....	78
4.5.3 - Reutilização do catalisador	81
4.5.4- Variação do substrato	82
4.5.5 - Comparação entre catalisador homogêneo e heterogeneizado.....	89
4.6 – Hidrogenação dos esteróides	91
4.6.1- Otimização das condições de reações	91
4.6.2- Reciclagem do catalisador.....	93
CAPÍTULO 5	95
Conclusões.....	95
Referências Bibliográficas.....	98

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1- Química Fina e Catálise

A catálise é uma área fundamental para a indústria química. Mais de 80% dos produtos manufaturados são obtidos mediante processos que requerem o emprego de um catalisador em pelo menos uma das etapas das reações. Na indústria química de base são empregados processos catalíticos para gerar milhões de toneladas de produtos essenciais ao desenvolvimento econômico, como o craqueamento do petróleo e a polimerização do etileno. Na química fina a produção é em menor escala, mas há grande agregação de valor com a transformação química, pois seus produtos são mais complexos e caros. Exemplos de produtos desse setor são fármacos, medicamentos, defensivos agrícolas, catalisadores, corantes, aromas, fragrâncias e aditivos alimentares.¹ Para se ter uma idéia da importância do setor: a química fina no Brasil representou um faturamento médio de U\$S 12,3 bilhões no ano de 2004, num total de U\$S 58,7 bilhões no setor químico. Este valor representa 21% do faturamento total (Figura 1), ou seja, esse é um setor de grande importância para a economia brasileira.² A expressão econômica desse setor industrial no Brasil pode ser vista na distribuição de mercado na Figura 2.²

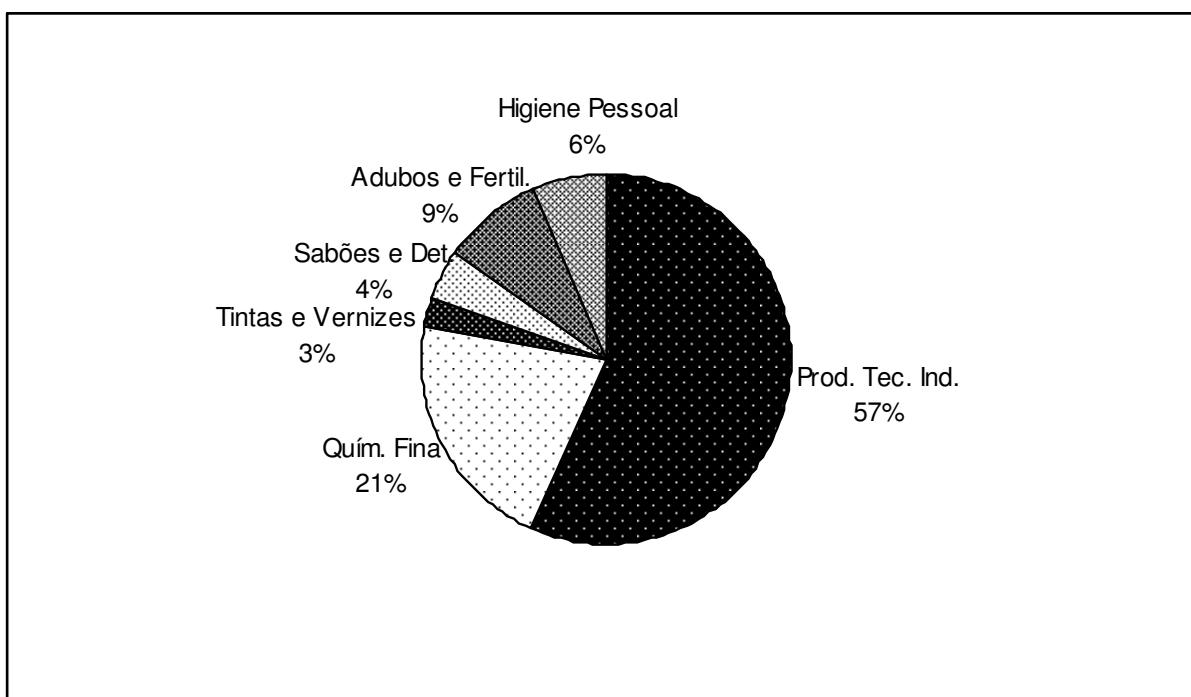


Figura 1: Faturamento da indústria química em 2004

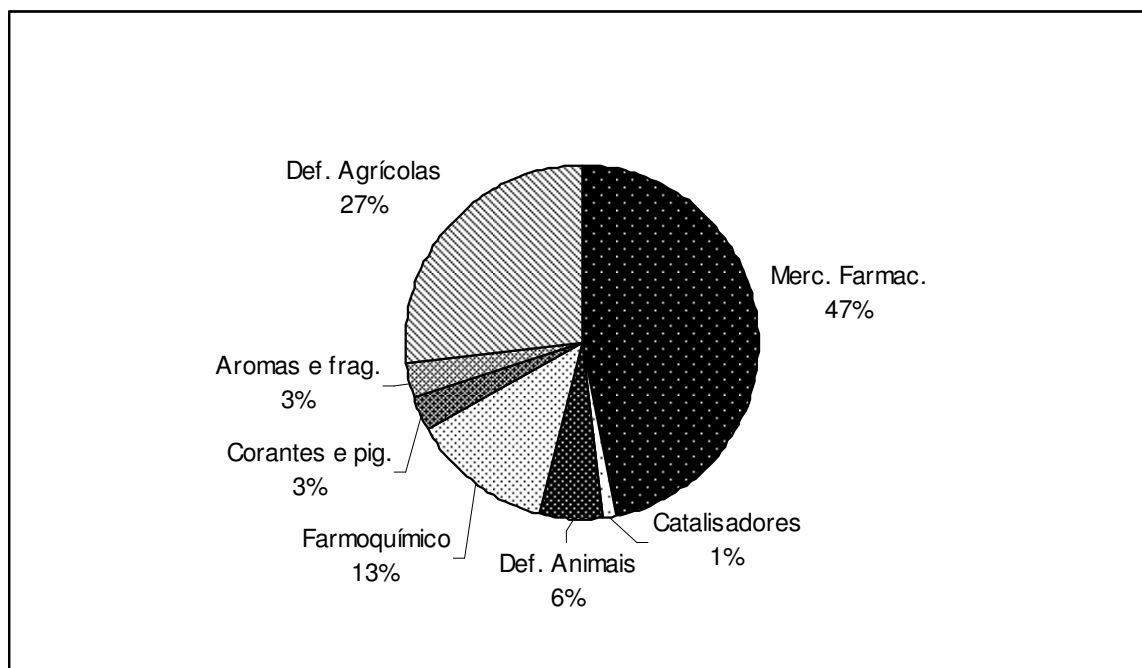


Figura 2: Faturamento nos vários setores da química fina

Em 1992, houve uma reunião envolvendo 179 chefes de estado, e foi elaborado um documento chamado Agenda 21ⁱ, onde os países se comprometiam em prezar o desenvolvimento sustentável.³ As atividades na área de química são normalmente de risco e potenciais causadores de poluição, visto que trabalham com substâncias muitas vezes tóxicas ou inflamáveis, e após um processo químico normalmente geram lixo tóxico que precisa ser tratado. A catálise tem grande importância no desenvolvimento sustentável, uma vez que gera menor quantidade de resíduos ou subprodutos. A Química Verde, também conhecida como Química Limpa, é um tipo de ação preventiva de poluição causada por atividades na área de química.⁴ Alguns pontos importantes que ela discute em que a catálise se encaixa são a economia atômicaⁱⁱ e uso de fontes renováveis como matérias-primas.

Um catalisador é uma espécie química que aumenta a velocidade de uma reação para atingir o equilíbrio sem por ela ser consumido, ou seja, sem ser agregado aos produtos. Os catalisadores interagem com os reagentes formando intermediários que facilitam a transformação em produtos através do ciclo catalítico. O efeito do catalisador é unicamente cinético, acelerando reações termodinamicamente possíveis sem afetar a energia total de Gibbs.¹ O catalisador pode afetar a distribuição dos produtos, pois altera a velocidade das

ⁱ A Agenda 21 é um programa de ação para um desenvolvimento sustentável criado na conferência das Nações Unidas sobre o meio ambiente e o desenvolvimento, realizada em 1992 no Rio de Janeiro.

ⁱⁱ O conceito de economia atômica foi formulado na década de 90 por Trost e Sheldon e está relacionada ao aproveitamento da maior parte possível dos átomos dos reagentes para formar produtos desejados, minimizando a formação de subprodutos.

reações competitivas de maneira distinta.

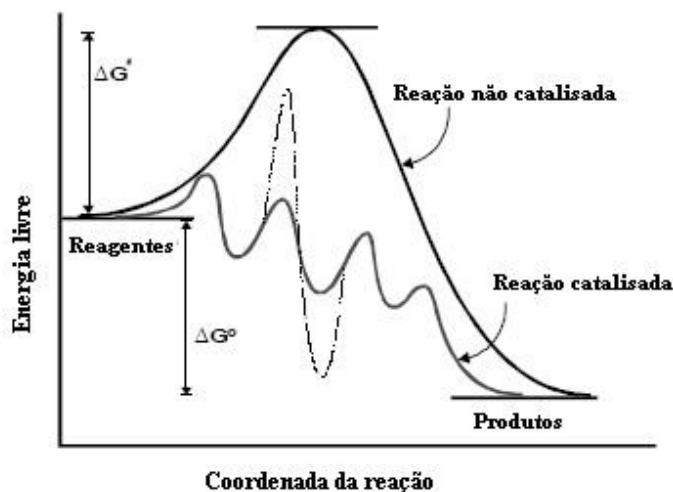


Figura 3: Energia livre versus caminho da reação sem e na presença de um catalisador

A seletividade (S) de um catalisador se refere à capacidade de promover a formação de um produto específico, minimizando a formação de produtos secundários.

$$\%S = n_i \times 100 / \sum n_i$$

Dentro de vários tipos de seletividade se encontra a quimiosseletividade (S_q) e a regioseletividade (S_r). A quimiosseletividade é a capacidade de um catalisador de formar produtos de uma mesma função química (f_q), e pode ser calculada pela fração molar percentual dos produtos que possuem a mesma função química, calculada em relação à quantidade de produtos formados. A regioseletividade é a capacidade de um catalisador de funcionalizar um reagente em uma posição específica (p), ou seja, a regioseletividade é dada pela fração molar entre o produto específico em relação à soma dos produtos formados que possuem a mesma função química em diferentes posições. Conversão é a porcentagem de reagentes convertidos em determinado tempo de reação.

$$\%S_q = n_i(\sum n_i f_q) / \sum n_i$$

$$\%S_r = n_i p / n \sum n_i f_q$$

Os processos catalíticos são usualmente divididos em dois grupos principais: homogêneos e heterogêneos, constituindo as áreas da catálise homogênea e catálise heterogênea, respectivamente. Ambos os grupos apresentam vantagens e desvantagens. Na catálise homogênea, os catalisadores se encontram na mesma fase que os reagentes, o que dificulta a separação dos produtos do catalisador, porém, as condições de reação são normalmente mais brandas, obtém-se maior seletividade com melhor aproveitamento do substrato. Por apresentar alto custo operacional é empregado principalmente na química fina e

farmacêutica onde os produtos são mais complexos estruturalmente e os insumos são mais caros. A catálise homogênea foi tema de dois prêmios Nobel recentes. Estudos sobre reações catalíticas de hidrogenação assimétricas deram o prêmio Nobel de Química, em 2001, a William S. Knowles e a Ryoji Noyori, juntamente com K. Sharpless pelo estudo em oxidações catalíticas assimétricas.⁵ O prêmio Nobel de Química de 2005 foi atribuído a Yves Chauvin, Robert H. Grubs e Richard Schrock pelo desenvolvimento de catalisadores para reações de metátese de olefinas.⁶

Na catálise heterogênea, o catalisador está em uma fase distinta dos reagentes, a reação se desenvolve na interface, por exemplo, sobre pontos específicos da superfície do sólido, chamados sítios catalíticos. A velocidade da reação, em casos ideais, é proporcional ao número destes sítios. Os catalisadores são usualmente sólidos robustos que permitem a sua utilização em processos contínuos em sistemas gás-sólido e líquido-sólido, oferecendo grandes vantagens em termos operacionais, como separação dos produtos e reutilização do catalisador. Na maioria das vezes estes processos requerem condições mais severas de reação, como temperatura e pressão. Entretanto, para um grande número de reações de elevado interesse econômico, não há catalisadores heterogêneos eficientes, sendo, nesse caso, utilizados os catalisadores homogêneos.

1.2 – Principais estratégias para melhorar a reciclabilidade dos catalisadores homogêneos

A principal desvantagem da catálise homogênea é a dificuldade na separação e reutilização do catalisador quando comparado aos catalisadores heterogêneos, onde os catalisadores podem facilmente ser recuperados ou utilizados em reatores contínuos. Para agregar as vantagens de ambos os catalisadores, várias estratégias têm sido utilizadas, entre as quais se destacam as seguintes:

1.2.1 - Ancoragem de catalisadores em polímeros orgânicos solúveis e em dendrímeros

Utilizando-se o princípio usado para polímeros insolúveis, os catalisadores organometálicos podem ser ancorados em polímeros orgânicos solúveis. Esta estratégia por um lado é benéfica, pois minimiza os problemas de transferência de massas e energia, e, por outro lado, complica o processo de separação do catalisador. Para esses casos, a separação

deve ser feita por ultra filtração ou por precipitação do polímero. Uma classe especial de polímeros solúveis que tem se popularizado recentemente são os dendrímeros.

O termo dendrímeros é derivado de duas palavras gregas, dendron (árvore) e meros (parte).⁷ Dendrímeros são macromoléculas monodispersas, altamente ramificadas, apresentando estruturas bem definidas e peso molecular uniforme. Essas macromoléculas tridimensionais possuem pontos de ramificação em cada unidade monomérica que são capazes de conduzir às estruturas com números definidos de grupos funcionais terminais. Esses polímeros dendriméricos diferem dos polímeros clássicos em quatro pontos: (a) elevada simetria; (b) elevado grau de ramificação; (c) a funcionalização é terminal; e (d) monodispersidade.⁸ Esta classe de compostos tem recebido grande atenção dos pesquisadores nestes últimos anos devido à particularidade de suas propriedades físicas e químicas. Dendrímeros contendo fósforo como heteroátomo são particularmente interessantes para a catálise.⁹

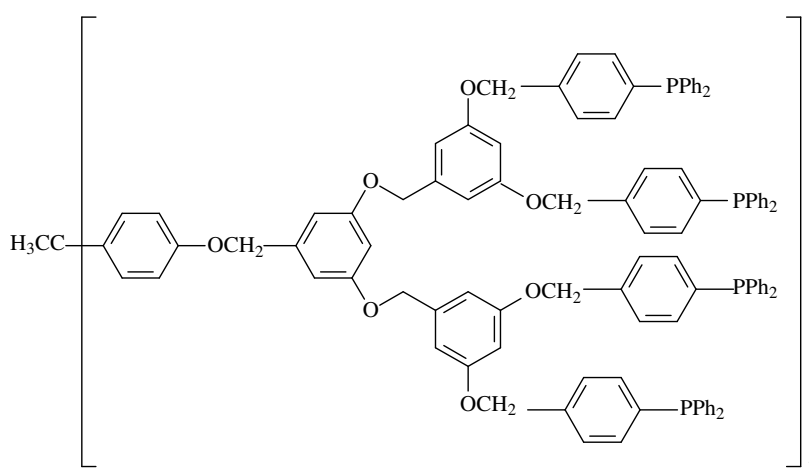


Figura 4: Exemplo da estrutura de um dendrímero¹⁰

Outra classe de polímeros solúveis são os polietilenoglicol (PEG) também conhecidos como poli(óxido de etileno) (PEO). O polietilenoglicol se refere a um polímero com massa molecular inferior a 20.000 g/mol, enquanto que o poli(óxido de etileno) se refere a um polímero com massa molecular superior a 20.000 g/mol. Ambos são líquidos ou sólidos de baixa temperatura de fusão, e são solúveis em água, metanol e diclorometano.

São empregados como suporte para catalisador em vários sistemas, como na hidrogenação de dienos utilizando catalisadores de ródio sem presença de fosfina/PEO¹¹ e a transferência de hidrogênio assimétrica para cetonas usando catalisador de rutênio suportado em polietilenoglicol.¹² O sistema é formado, geralmente, pelo complexo catalítico/PEG/água (metanol) e substrato. Após o término da reação os produtos são separados adicionando um solvente apolar que dissolve os produtos e ocasiona a separação de uma fase polar contendo o

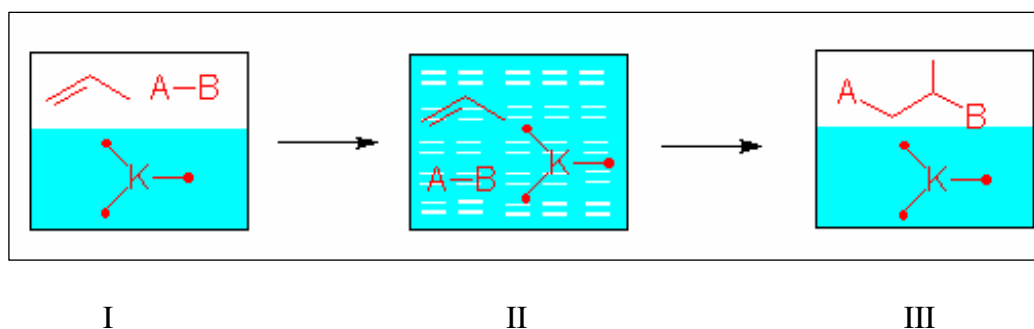
catalisador para posterior reuso.

1.2.2-Sistemas bifásicos líquido-líquido

Na catálise organometálica bifásica, o catalisador é dissolvido em uma fase polar enquanto os substratos estão dissolvidos em uma fase orgânica apolar. Para que a reação ocorra, é necessária a difusão do substrato até a fase que contém o catalisador, ou, pelo menos, até a interfase. Esta difusão é acelerada através de uma boa agitação. Ao final da reação, a fase contendo o catalisador pode ser separada por simples decantação, evitando as operações térmicas que desativam o catalisador (Esquema 2).¹³

Um dos principais problemas da catálise bifásica é a difusão dos reagentes para a fase contendo o catalisador. Para aumentar a solubilidade mútua são usados ligantes hidrossolúveis, por exemplo, as fosfinas sulfonadas e agentes de transferência de fase como surfactantes. Estas fosfinas sulfonadas possuem um ou mais grupos iônicos ligados a anéis aromáticos (Exemplo: $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$), que lhes conferem alta solubilidade em solventes polares.

Para fosfinas sulfonadas (aniônicas), os surfactantes catiônicos são particularmente úteis, pois formam um par iônico com o ligante. Um exemplo desse tipo de surfactante é o brometo de trimetilcetilmônio (CTAB), que foi utilizado, por exemplo, na hidroformilação bifásica do 1-dodeceno utilizando o complexo de ródio $\text{RhCl}(\text{CO})\text{-TPPTS}$.^{14,15}



I- Representação da olefina e reagente A-B em uma fase e o catalisador (K) em fase distinta.

II - Interfase onde ocorre a reação.

III- Produto e catalisador em fases distintas.

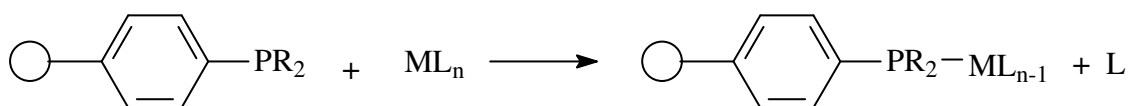
Esquema 1: Catálise em sistema bifásico

1.2.3-Ancoragem do catalisador em polímeros orgânicos ou inorgânicos insolúveis

Catalisadores homogêneos ancorados, ou seja, complexos de metais de transição ancorados em polímeros orgânicos ou inorgânicos, foram uma área de intensa pesquisa nos anos 70 e 80.¹⁶ Isso porque prometiam ser uma maneira simples de agregar as vantagens da catálise heterogênea a processos cujos melhores catalisadores eram os homogêneos, como, por exemplo, a hidroformilação de olefinas. A utilização desses catalisadores em processos de larga escala não foi bem sucedida devido, principalmente, à lixiviação do metal ao longo da utilização do catalisador. Entretanto, a utilização deste tipo de estratégia permitiu o desenvolvimento de vários catalisadores úteis para a síntese de produtos da química fina, especialmente aqueles contendo ligantes quirais.

Outro fator complicador na preparação de catalisadores ancorados é o fato que o suporte deve conter um grupo capaz de atuar como ligante ao centro metálico. Várias estratégias de preparação do suporte têm sido utilizadas, como a modificação de um polímero pré-formado ou a modificação do monômero e copolimerização, entre outras. Independente da estratégia, o custo final do suporte tende a ser elevado.

No Esquema 1 está representada uma das maneiras de se preparar um catalisador ancorado. Um complexo metálico foi colocado em contato com um polímero contendo fosfinas nas ramificações, com a dissociação de uma fosfina é formado o catalisador ancorado.



○ = polímero

Esquema 2: Formação de um catalisador ancorado a partir de um polímero pré-formado

As resinas de troca iônica comerciais são normalmente poli(estireno/divinilbenzeno) funcionalizados e podem ser divididas em duas classes: as microporosas e as macroporosas. A utilização de suportes poliméricos macroporosos se iniciou em 1962, quando Kunin et al.^{17,18} relataram uma nova técnica de polimerização. Essa técnica dava origem a resinas de troca iônica com propriedades totalmente diferentes das resinas microporosas (tipo gel) até então produzidas. Esses materiais apresentavam porosidades permanentes, similares às da sílica. As

resinas macroporosas obtidas possuíam uma estrutura porosa não-gel, que não entrava em colapso após a secagem como acontecia com a resina microporosa.¹⁹

As resinas microporosas têm o diâmetro de poros pequenos (cerca de 40 Å), o que acarreta maiores problemas difusionais, e só são eficientes em solventes bastantes polares. As resinas macroporosas apresentam macroporos mesmo quando secas e são adequadas para troca iônica em sistema não-polar. Via de regra, apresentam capacidade de troca superior às microporosas e se apresentam mais interessantes em processos de separação de metais ou biomoléculas, como suportes para catalisadores, para imobilização de enzimas, entre outras aplicações.^{20,21}

As resinas macroporosas podem ser usualmente classificadas em dois grupos:²²

- 1- Troca catiônica: apresenta um grupo aniônico ligado ao polímero e um contra-íon de carga positiva; pode ser de troca ácida forte (contém um grupo sulfônico) ou de troca ácida fraca (contém um grupo carboxílico).
- 2- Troca aniônica: apresenta um grupo catiônico ligado ao polímero e um contra-íon de carga negativa; pode ser de troca básica forte (contém um grupo amônio quartenário) ou de troca básica fraca (contém um grupo amônio terciário).

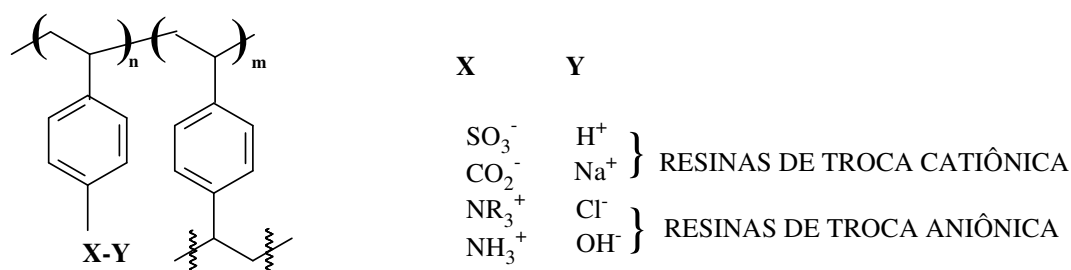


Figura 5: Estrutura esquemática de uma resina de troca iônica

As resinas de troca iônica possibilitam a síntese de um catalisador sólido, uma vez que o complexo metálico pode ser impregnado na resina, desde que tenha um fragmento iônico. Este tipo de imobilização do catalisador homogêneo geralmente é descrito pelo termo heterogeneização, ou seja, um complexo metálico é ancorado em uma resina por meio de uma ligação química. Na literatura, são encontrados vários exemplos de uso de catalisadores heterogeneizados, em diferentes resinas, com diferentes complexos de metais de transição. Por exemplo, a empresa Chiyoda/UOP desenvolveu um processo industrial, o “Acética Process”, que envolve a formação do ácido acético através da reação de carbonilação do metanol usando um catalisador de ródio (RhCl_3) ancorado na resina 4-vinilpiridina/divinilbenzeno (Reillex

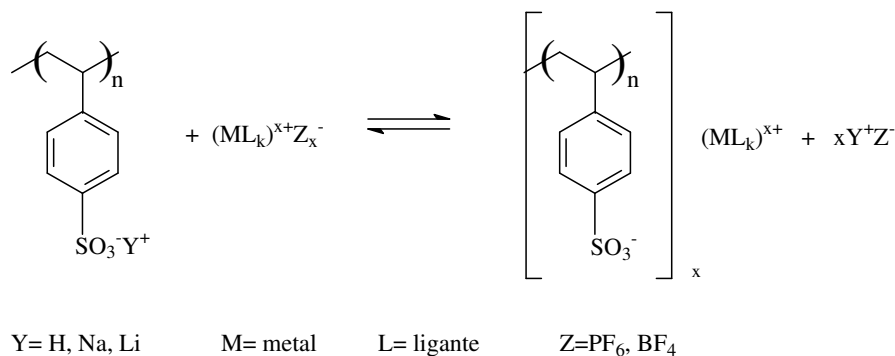
425).²³

Outro exemplo do uso de catalisadores ancorados em resinas de troca iônica é a preparação de um catalisador híbrido níquel-cobre para a polimerização do metil-metacrilato. Este catalisador foi preparado pela ancoragem de íons Ni^{2+} em uma resina de troca catiônica e base poliacrilato/carboxilato, que, na presença de complexo de cobre, faz a polimerização radicalar controlada do substrato. A conversão chega a 90%, com razoável polidispersidade. O catalisador heterogeneizado pode ser separado por centrifugação e reutilizado sem nenhum tratamento prévio.²²

A reação de hidrogenação assimétrica é muito investigada na catálise. Os catalisadores homogêneos quirais promovem a produção de moléculas com atividade óptica, com excelente enantiosseletividade, porém, não é possível o reaproveitamento do catalisador, ou a sua separação e ativação é muito cara. Entretanto, não há catalisadores heterogêneos eficientes para essa reação, sendo o desenvolvimento de um catalisador heterogeneizado, que tenha grande atividade e enantiosseletividade, muito vantajosa, uma vez que este pode ser separado e reutilizado, diminuindo o custo operacional. Um exemplo é o uso do catalisador de ródio com o ligante quiral DIOP ou TMBTP ancorado na resina de troca iônica DOWEX 50 W X2, na hidrogenação de uma molécula assimétrica. Os resultados mostram que quando esse catalisador é usado, a enantiosseletividade é a mesma que quando é usado um catalisador homogêneo, com a vantagem do reuso do catalisador.²⁴

A hidroformilação é mais um exemplo do uso de catalisadores heterogeneizados. Estudos mostram que um catalisador de ródio com TPPTS como fosfina pode ser ancorado na resina de troca aniônica Amberlite IRA-93, formando o catalisador heterogeneizado. Esse catalisador é eficiente na reação de hidroformilação de moléculas modelo, como o 1-hexeno. A conversão chega a 99%, mas há alta formação de isômeros.²⁵

O processo de heterogeneização do catalisador homogêneo pode ser esquematizada, de um modo geral, de acordo com o Esquema 3. A resina de troca iônica é colocada em contato com o complexo contendo o metal de transição e fragmento iônico, e, após determinado tempo, obtém-se o catalisador heterogeneizado pela formação do par iônico resina-complexo catalítico.



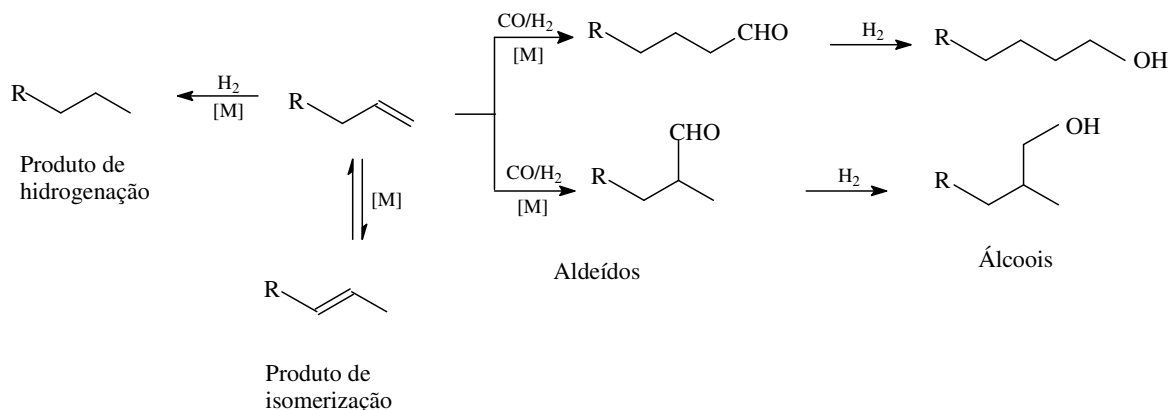
Esquema 3: Esquema de heterogeneização de um catalisador homogêneo em resina de troca iônica

1.4- Hidroformilação de olefinas

Otto Roelen (1897 – 1993), químico alemão, descobriu acidentalmente a hidroformilação em 1938, durante a investigação de produtos oxigenados oriundos da reação de Fischer-Tropsch catalisada por cobalto. Roelen observou que etileno, CO e H₂ eram convertidos em propanal na presença de um catalisador de cobalto.²⁶

A hidroformilação é definida como uma reação entre um alqueno e gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio) para a formação de aldeídos. Para que a hidroformilação ocorra é preciso usar um catalisador. Utilizando-se a hidroformilação, ou "processo oxo", são produzidos anualmente 6 milhões de toneladas de aldeídos e derivados.²⁷ Aldeídos C₃ – C₁₅ são produzidos pelo processo oxo e, subseqüentemente, convertidos em aminas, ácidos carboxílicos e alcoóis primários.²⁸ Além da sua importância na química de base, a hidroformilação consiste em uma ferramenta versátil para a funcionalização da dupla ligação. A sua importância torna-se ainda maior ante a possibilidade da síntese enantiosseletiva de aldeídos, pois, em alguns, casos pode-se chegar a excessos enantioméricos (e.e) de até 95% a partir de moléculas pró-quirais.²⁹

Na hidroformilação de olefinas podem ser formados aldeídos lineares e ramificados. Várias reações paralelas podem ocorrer, entre elas pode-se destacar a isomerização da olefina, a hidrogenação da olefina, e as possíveis transformações dos aldeídos formados, sendo mais comum a formação de alcoóis (Esquema 4).



Esquema 4: Reação de hidroformilação de olefinas e reações paralelas

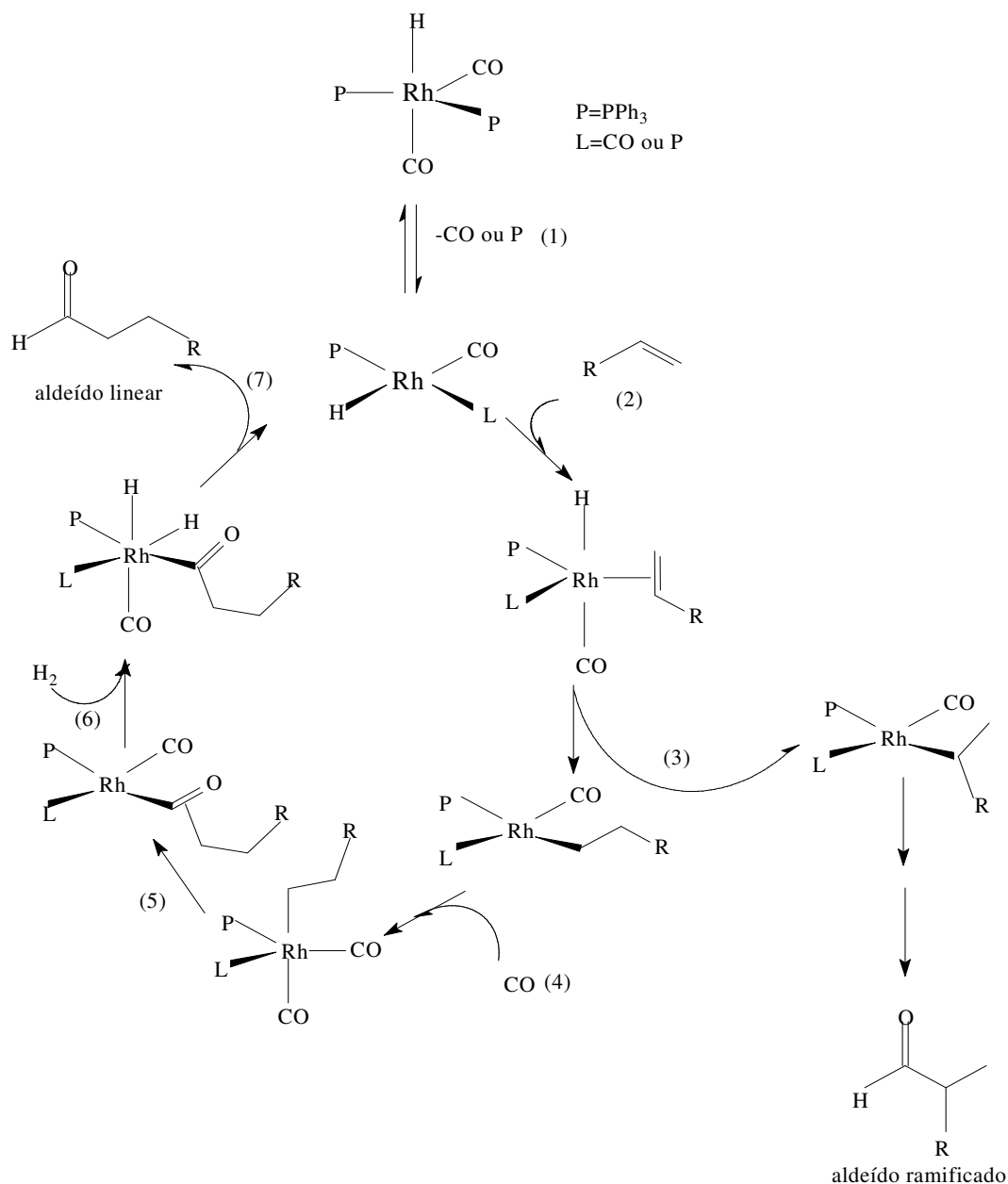
A partir da descoberta de Otto Roelen, foram desenvolvidas diversas gerações de catalisadores para a reação de hidroformilação. A primeira geração era de catalisador de cobalto não modificado por ligantes, $\text{HCo}(\text{CO})_4$. As condições de reação eram severas e a reatividade baixa. A segunda geração usava o catalisador de ródio modificado $\text{RhH}(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_{4-n}$. O catalisador de cobalto não modificado foi utilizado durante 40 anos, mas a seletividade e a atividade dos catalisadores de ródio modificado são maiores e as condições de reação mais brandas.³² Atualmente, os catalisadores de ródio são predominantes na hidroformilação do propeno, mas os catalisadores de cobalto modificados por alquilfosfinas são intensamente empregados na hidroformilação de olefinas de cadeias maiores. A terceira geração foi usada no processo Ruhrchemie-RhonePoulenc, utilizando sistemas de duas fases contendo o produto em uma fase orgânica e, em fase aquosa, o catalisador ródio-TPPTS. Catalisadores de outros metais, como platina e rutênio, foram estudados, mas não chegaram a ser empregados em processos industriais relevantes. Esses catalisadores ficaram, portanto, mais restritos às pesquisas acadêmicas.^{30,31}

1.4.1 - Mecanismo de hidroformilação

Geralmente são discutidos dois mecanismos de hidroformilação: o associativo e o dissociativo. O mecanismo associativo envolve intermediários de 20 elétrons, a olefina é coordenada no centro metálico para formar uma espécie octaédrica que, rapidamente, forma o complexo alquilródio pela migração do hidreto para a dupla ligação. No mecanismo dissociativo, ocorre primeiramente a dissociação de um ligante CO, formando um complexo

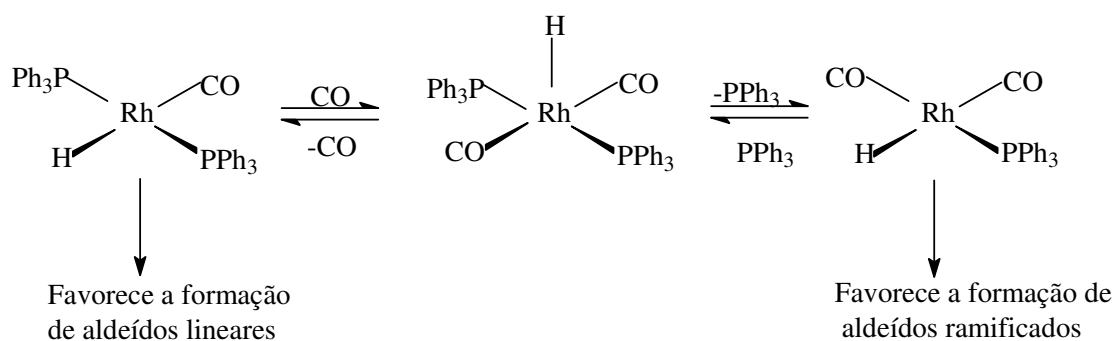
quadrático plano, para depois haver a coordenação da olefina. Esse mecanismo foi primeiramente proposto por Heck, para o catalisador de Wilkinson,³⁰ e é o mais aceito. O Esquema 5 representa o ciclo catalítico da hidroformilação usando um complexo de ródio como catalisador.³⁰

Na etapa (1), forma-se um complexo coordenativamente insaturado pela dissociação do ligante, gerando uma espécie cataliticamente ativa de 16 elétrons. O ligante a ser dissociado pode ser uma molécula de CO ou a fosfina, dependendo das condições reacionais ou da natureza do ligante coordenado ao centro metálico. Na etapa (2), há a coordenação da olefina ao complexo metálico, preferencialmente na posição equatorial, gerando a formação do complexo π -olefínico de geometria trigonal bipiramidal. Na etapa (3), há a inserção migratória da olefina na ligação Rh-H, gerando um intermediário quadrático plano Rh-alquila linear ou ramificado. Na etapa (4), ocorre a coordenação de mais um CO, formando uma estrutura trigonal bipiramidal. Nessa etapa, o grupo alquila ocupa a posição axial. Na etapa (5), ocorre um ataque nucleofílico do grupo alquila ao CO coordenado, resultando, assim, em um complexo acila, de estrutura quadrática plana. Na etapa (6), há a adição oxidativa do hidrogênio, formando um complexo octaédrico e, na etapa (7), há a eliminação redutiva do aldeído e a recuperação do complexo catalítico.



Esquema 5: Mecanismo da reação de hidroformilação de um alqueno

Na hidroformilação catalisada por Rh em presença de PPh₃, várias espécies cataliticamente ativas podem ser formadas, cada uma com atividade e seletividades diferentes (Esquema 6). A atividade e seletividade observadas são devidas à média ponderada das várias espécies cataliticamente ativas presentes. A proporção entre as espécies depende de várias condições de reação e, marcadamente, da concentração da fosfina e da pressão parcial de CO. Em geral, para obtenção do aldeído linear, a concentração de fosfina tem que ser maior, para a formação de aldeídos ramificados a concentração de CO tem que ser mais elevada.³²



Esquema 6: Etapa de transformação da espécie de 18 elétrons para espécie de 16 elétrons com perda de uma fosfina ou uma molécula de CO.

A reatividade do alqueno diminui drasticamente com a sua substituição. Este fator é limitante para as reações de hidroformilação. O Esquema 7 mostra a velocidade relativa de hidroformilação de olefinas diferentemente substituídas, em condições de reação comparáveis.³²

Olefinas					
Velocidades relativas	100	30	10	7	1

Esquema 7: Velocidades relativas de reação de olefinas substituídas na reação de hidroformilação

Para hidroformilar olefinas que apresentam menor reatividade, é necessário o emprego de condições mais severas de reação ou o uso de catalisadores mais ativos.

1.4.2- Hidroformilação de olefinas de origem natural

A hidroformilação de olefinas de ocorrência natural como monoterpenos (limoneno, pinenos, canfeno, mirceno),^{33,34} alil-aromáticos (estragol, eugenol, safrol) e propenil-aromáticos (isoeugenol, anetol, isossafrol)³⁵ leva a aldeídos e álcoois de interesse como fragrâncias,³⁶ fitossanitários e precursores de fármacos.³⁷ Estes terpenos e alil-aromáticos podem ser obtidos através do cultivo de algumas plantas; os terpenos são abundantes e de fácil acesso no Brasil (Tabela 1). Entretanto, a hidroformilação deste tipo de olefinas apresenta dificuldades quanto à atividade e seletividade, requerendo escolha criteriosa do sistema catalítico e de condições de reação.

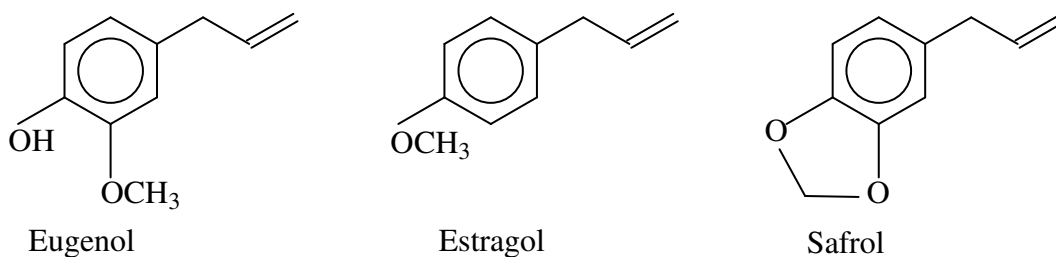


Figura 6: Estruturas de algumas olefinas de origem natural

Tabela 1- Terpenos e aromáticos

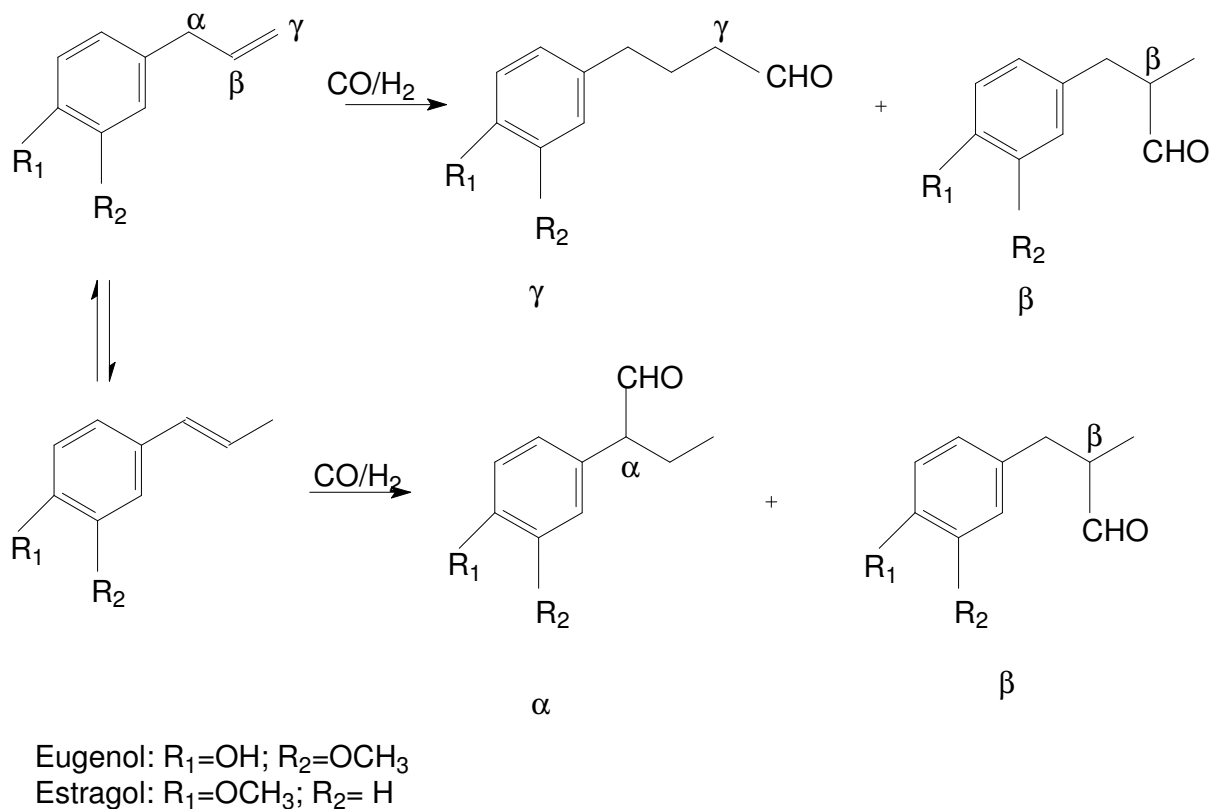
Aromáticos e terpenos	Planta de origem
Eugenol	Cravo-da-índia, alfavaca
Estragol	Canela-de-cunhã
Safrol	Sassafrás, pimenta longa
Limoneno	Laranja, limão
Pinenos	Coníferas

A hidroformilação assimétrica enantiosseletiva é uma poderosa ferramenta para a síntese de compostos farmacológicos importantes. Por exemplo, a hidroformilação enantiosseletiva de propenilbenzenos pode resultar na formação do 2-fenilbutanal, opticamente ativo, que pode ser oxidado ao ácido 2-fenilbutanóico, um precursor direto na produção de fármacos, como o antiinflamatório *Indobufeno*.³⁷ Os propenilbenzenos substituídos, que podem ser facilmente obtidos a partir de óleos essenciais de algumas plantas, tais como o anis, o funcho e a erva-doce, apresentam atividades biológicas e fitossanitária.^{35,38, 39}

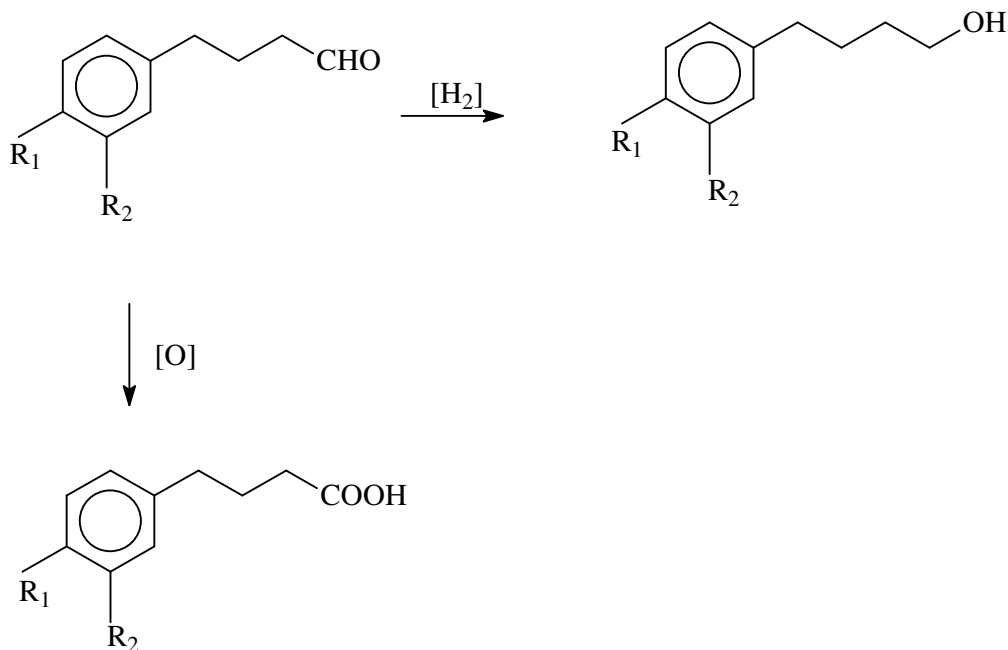
O eugenol é um alil-aromático; pode ser obtido de óleos essenciais de folhas de cravo (*Syzygium aromaticum*) e do óleo de alfavacão (*Ocimum gratissimum*). Entre seus usos destacam-se os empregos no alívio da dor de dente, como anti-séptico em odontologia e na fabricação de dentifrícios.⁴⁰ Seus produtos de hidroformilação apresentam atividade biológica e fitossanitária, sendo utilizados como fragrâncias na indústria de perfumes e na farmacêutica.^{41,42}

A hidroformilação do eugenol catalisada por complexo de ródio origina dois aldeídos, sendo um linear (γ) e um ramificado na posição β em relação ao anel aromático, como mostra o Esquema 8. Além disso, pode ocorrer a isomerização da dupla ligação para a formação do isoeugenol, que dá origem, além do aldeído ramificado β , também ao aldeído ramificado na posição α em relação ao anel aromático.

Uma vez que os aldeídos são formados, o grupo carbonila pode ser modificado: se hidrogenado dá origem a um álcool; se oxidado, dá origem ao ácido carboxílico. Assim, o aldeído pode ser usado também como precursor para obter outros produtos (Esquema 9).



Esquema 8: Reação de hidroformilação do eugenol



Eugenol: $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{OCH}_3$

Estragol: $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{H}$

Esquema 9: Hidrogenação / oxidação do aldeído γ proveniente do eugenol

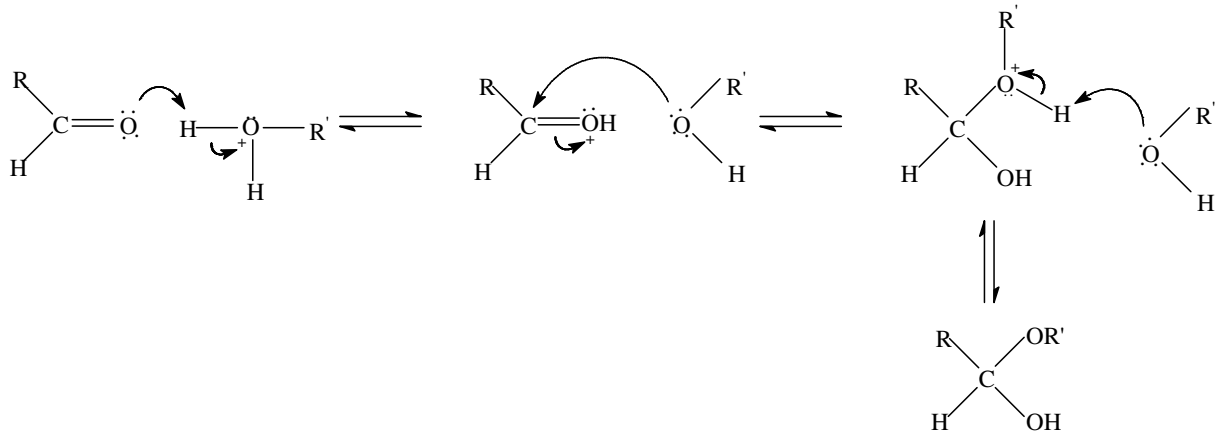
1.5- Sistemas tandem hidroformilação/ acetalização

Catálise tandem pode ser definida como uma transformação catalítica onde dois ou mais ciclos catalíticos operam sequencialmente e o produto do primeiro ciclo é o substrato do ciclo seguinte. Como exemplo, tem-se a hidroformilação/ acetalização. Nesse sistema, ocorre a hidroformilação seguida da acetalização sem que o reator precise ser aberto, ou acrescentado a ele outro catalisador. O sistema tandem hidroformilação/ acetalização dá origem a acetais, que são moléculas estáveis quando isoladas ou em meio básico, muito usadas como precursores nas indústrias de fragrâncias.⁴³

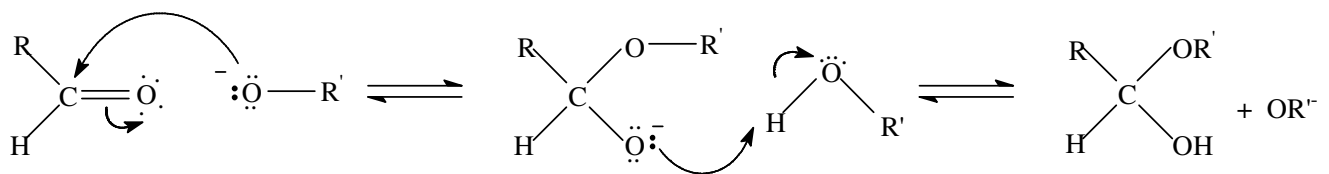
O hemiacetal é o produto da adição nucleofílica do átomo de oxigênio de um álcool ao átomo de carbono da carbonila do aldeído ou cetona. As características estruturais de um hemiacetal são um grupo $-\text{OH}$ e um grupo $-\text{OR}$ ligados ao mesmo átomo de carbono. A maioria dos hemiacetais de cadeia aberta não é estável, formando, na presença de ácido, um acetal. Todas as etapas de formação de hemiacetais e de acetais estão em equilíbrio, sendo que a remoção de água favorece a preparação dos acetais.⁴⁴

A formação dos hemiacetais pode ser catalisada por ácido ou por base. Os mecanismos

são mostrados nos Esquemas 10 e 11:



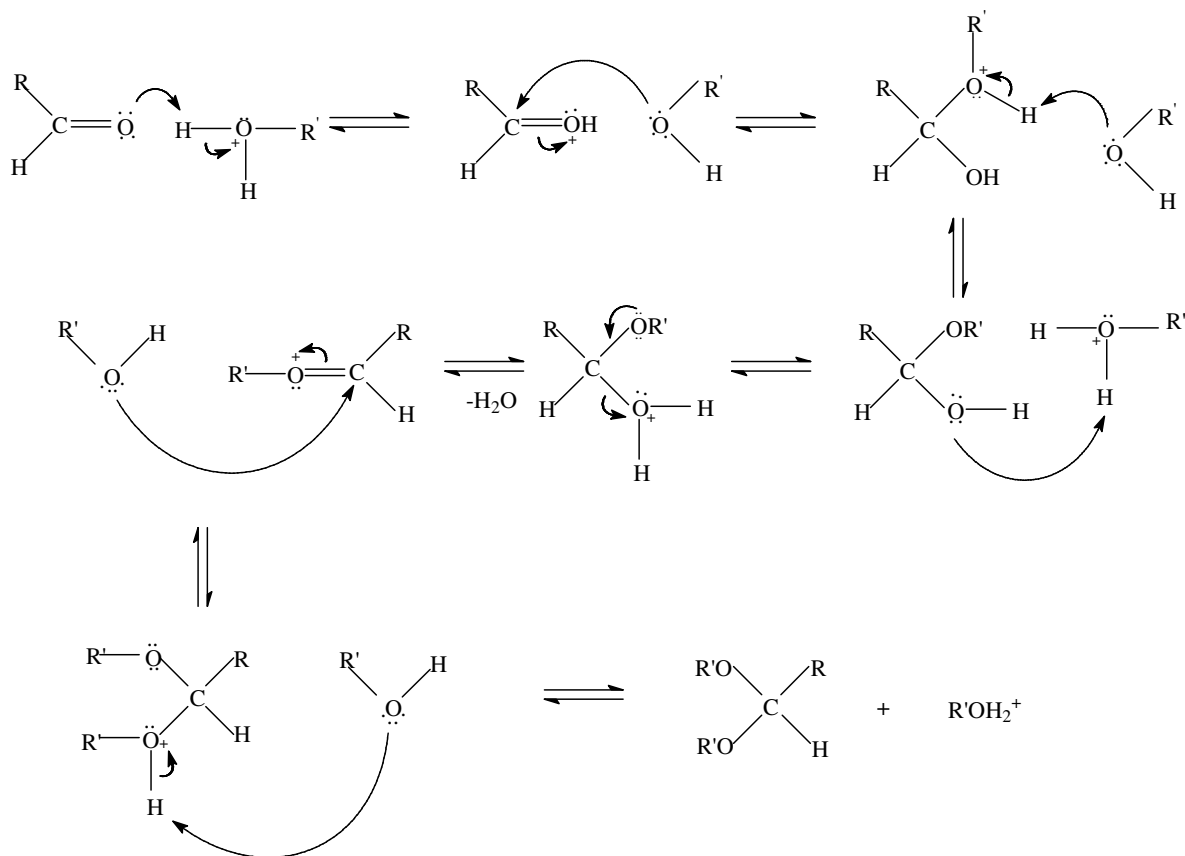
Esquema 10: Mecanismo de formação de hemiacetais catalisada por ácido de Brønsted



Esquema 11: Mecanismo de formação de hemiacetais catalisada por base

As características estruturais de um acetal são dois grupos $-OR$ ligados ao mesmo átomo de carbono. Todas as etapas de formação de um acetal a partir de um aldeído são reversíveis. Se um aldeído for dissolvido em um álcool anidro e for adicionada uma pequena quantidade de ácido anidro, o equilíbrio favorecerá a formação do acetal. Esse acetal pode ser isolado neutralizando-se o ácido e evaporando-se o excesso de álcool. O Esquema 12 mostra o mecanismo de formação de acetais em meio ácido.

Na presença de água, todas as etapas se invertem, o equilíbrio é deslocado para a formação de aldeído. Os acetais também podem ser usados como grupo protetor, pois são estáveis em meio básico. Pode-se converter um aldeído ou cetona em acetal, realizar uma reação em outra parte da molécula e, então, hidrolisar o acetal com ácido aquoso, voltando a aldeído.



Esquema 12: Mecanismo de formação de acetais catalisado por ácido de Brønsted

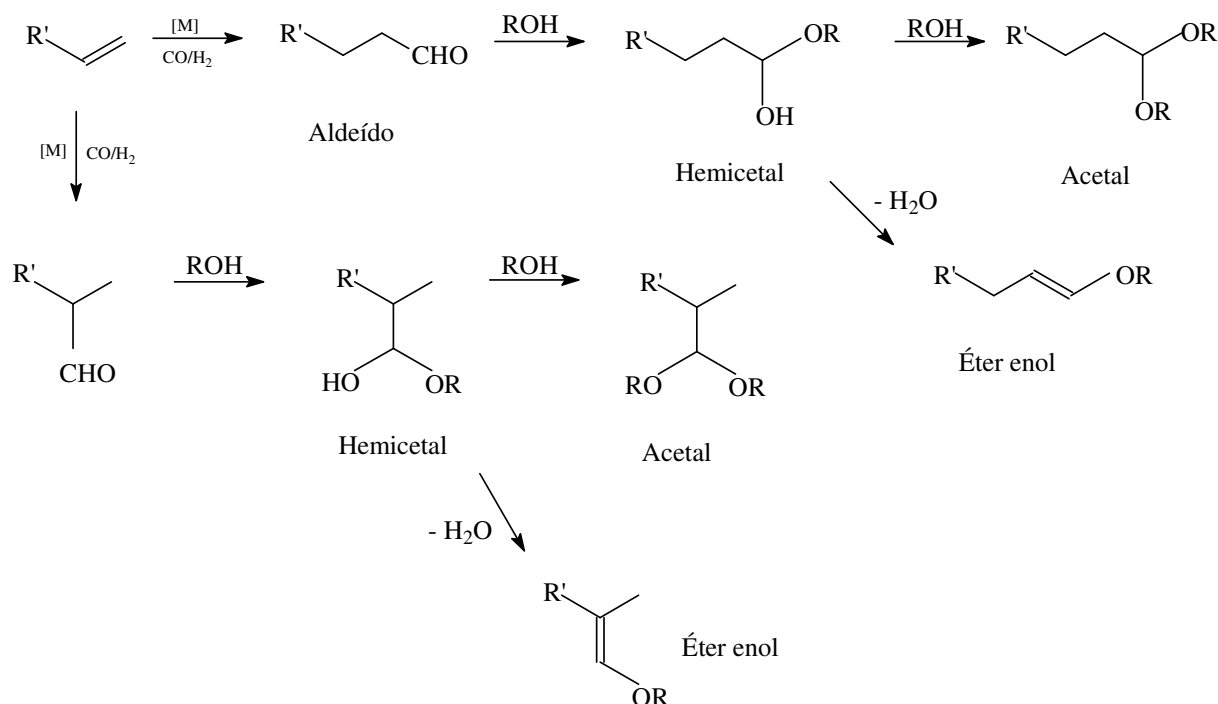
Na presença de alcoóis ou aminas, os aldeídos gerados na reação de hidroformilação dão origem a acetais ou iminas. A reação depende do catalisador utilizado e do uso adicional de um catalisador ácido. O processo de hidroformilação, seguido da acetalização, é importante na síntese de acetais. Os catalisadores mais usados na sequência hidroformilação/acetalização são complexos de ródio e de cobalto, esses catalisam a hidroformilação, e um ácido catalisa a acetalização. Trabalhos mostram que complexos de ródio, como $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2(\text{COD})]$, ancorados em resinas de troca catiônica, se mostram muito ativos na sequência hidroformilação/ acetalização do estireno, com 85% de seletividade para o acetal 1,1-dimetoxi-2-fenilpropano.⁴⁵

Os produtos obtidos na reação de hidroformilação tandem podem ser de grande interesse comercial. Por exemplo, a conversão de ciano olefinas em ciano aldeídos e ciano acetais via hidroformilação/acetalização usando-se um catalisador de cobalto modificado. Estes produtos são de grande interesse por causa do seu uso como precursores para a formação de aminoácidos.⁴⁶

A sequência hidroformilação/acetalização leva a vários produtos. A hidroformilação leva a aldeídos, que podem reagir com uma molécula de álcool formando um hemiacetal.

Esses, por sua vez, reagem com outra molécula de álcool e formam um acetal, ou, se desidratado um éter enol. O Esquema 13 mostra os possíveis produtos na reação de hidroformilação/acetalização.

Nesta tese foi estudada a reação de hidroformilação/ acetalização usando-se alcoóis como solventes, com o objetivo de obter acetais como produto.



Esquema 13: Sistema tandem: Hidroformilação/acetalização de olefinas

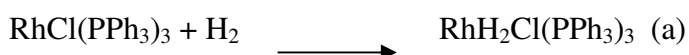
1.6- Hidrogenação de esteróides

A hidrogenação catalítica de duplas ligações $C=C$ e $C=O$ é uma das mais importantes ferramentas para a obtenção de produtos da química fina, incluindo produtos farmacêuticos, agroquímicos e fragrâncias.⁴⁷ Quando há compostos carbonílicos α,β -insaturados, a hidrogenação da ligação $C=C$ é, geralmente, mais favorável que a hidrogenação do grupo $C=O$.

A reação de hidrogenação pode ser definida como a adição de um ou mais átomos de hidrogênio a um substrato insaturado. As reações são realizadas, geralmente, com hidrogênio molecular, mas outras moléculas podem ser usadas como fonte de hidrogênio, como, por

exemplo, alcoóis, ácidos, etc. Estas reações são chamadas de transferências de hidrogênio.⁴⁸

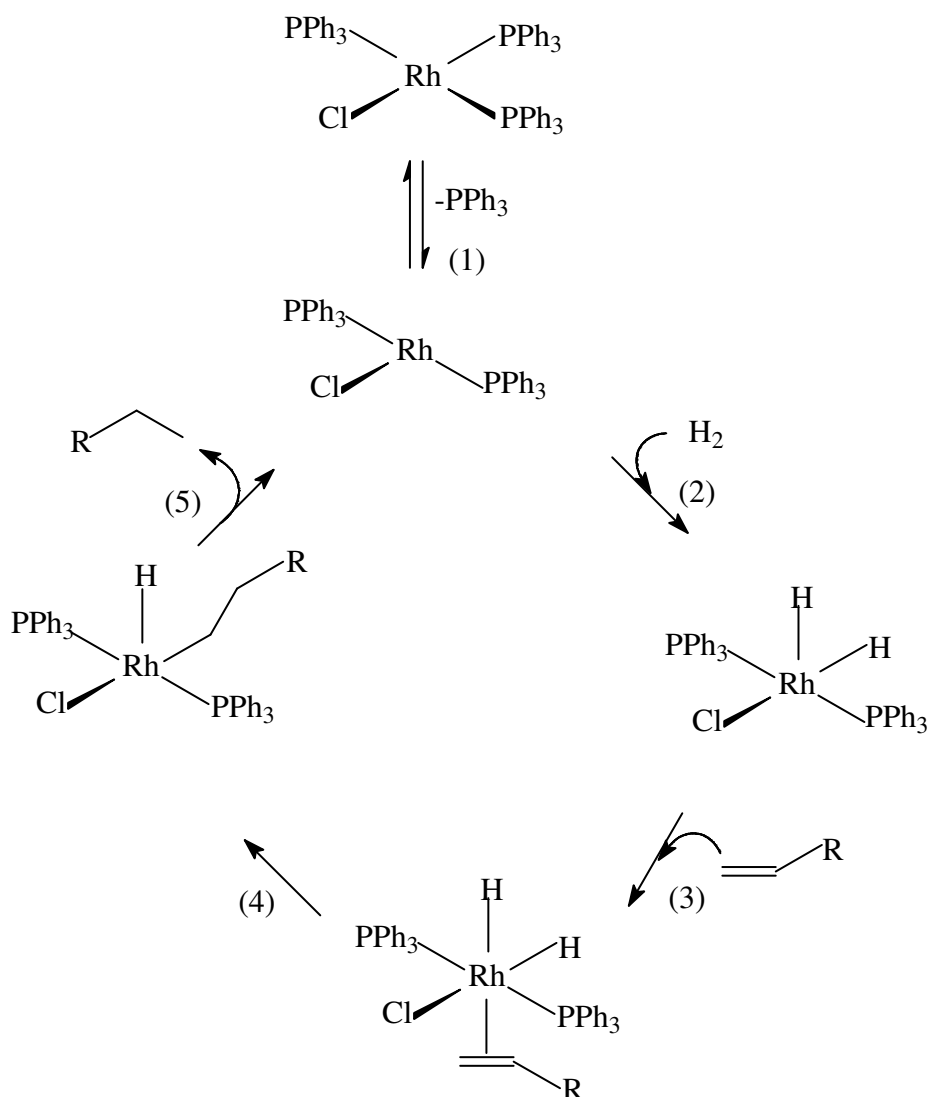
A molécula de hidrogênio molecular é pouco reativa pela existência de uma ligação covalente forte com energia de dissociação de 450 kJ/mol. Entretanto, existe uma grande variedade de complexos que reagem com H₂ em condições ambientais, resultando em hidretos. Em geral, os complexos de hidreto apresentam ligações polarizadas M^{δ+}-H^{δ-}, mas são observados também polarizações do tipo M^{δ-}-H^{δ+}. Formalmente, a ativação do hidrogênio pode ser realizada de dois modos: adição homolítica e adição heterolítica (Esquema 14). Na ativação via adição homolítica do hidrogênio, o metal é oxidado em duas unidades. Na ativação heterolítica, não há alteração no estado de oxidação do metal, o hidreto (H⁻) substitui um ânion coordenado (Y⁻). Este tipo de ativação exige a presença de uma base, por exemplo, a trietilamina. Os dois modos de ativação podem ocorrer diretamente, ou, em alguns casos, através de um complexo intermediário não clássico.



Esquema 14: Exemplos da ativação do hidrogênio através de: (a) adição homolítica, e (b) adição heterolítica

A maioria dos metais de transição (grupos 6 a 10) consegue catalisar as reações de hidrogenação. No entanto, alguns são mais estudados, como os de rutênio, os de ródio, paládio, irídio e platina. A reatividade das olefinas depende significativamente do número e tipo de substituintes presentes na olefina. As olefinas terminais são reduzidas mais facilmente que as olefinas internas, assim como as olefinas internas em isômeros cis são reduzidas mais rapidamente que as olefinas internas em isômeros trans.⁴⁹

O catalisador homogêneo mais estudado é conhecido como catalisador de Wilkinson. Esse catalisador, descoberto em 1965,⁴⁸ foi considerado o primeiro catalisador homogêneo utilizado para um elevado número de reações de hidrogenação em condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente. O mecanismo foi intensamente estudado por Jack Halpern mediante estudos cinéticos e espectroscópicos detalhados (Esquema 15).³¹



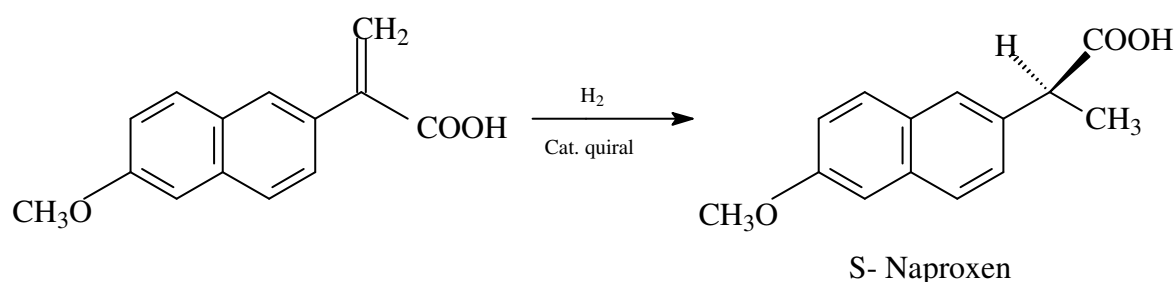
Esquema 15: Mecanismo de hidrogenação de um alqueno usando o catalisador de Wilkinson

Esse mecanismo é dissociativo, com a formação de uma espécie de 14 elétrons com a dissociação da fosfina (Etapa 1). Após a formação da espécie catalítica, há a adição oxidativa do hidrogênio (Etapa 2), formando uma espécie de 16 elétrons. Na etapa 3, há a coordenação do alqueno, e, na etapa 4, há a inserção do alqueno na ligação Rh-H. Na etapa 5, há a eliminação redutiva do alcano e recuperação do catalisador. A etapa limitante do ciclo é a inserção do alqueno na ligação Rh-H (exceto para o etileno) para a formação da espécie $[\text{RhHCl}(\text{alquil})(\text{PPh}_3)_2]$, enquanto a etapa seguinte, eliminação redutiva do alcano, é rápida.

Uma variação interessante no catalisador de Wilkinson é o uso da trifenílfosfina monossulfonada (TPPMS) como ligante. Acredita-se que a espécie ativa é o $\text{RhH}(\text{TPPMS})_3$, formado *in situ* a partir do complexo $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{dieno})_2]$. Essa fosfina é usada em reações bifásicas, em que um dos solventes é, geralmente, a água. A TPPMS possui um grupo

sulfonado ligado a um dos anéis aromáticos da trifenilfosfina, o que lhe confere a característica de ser hidrossolúvel.

A hidrogenação pode ser realizada por catalisadores homogêneos ou heterogêneos, porém, o uso de catalisadores homogêneos possibilita que fosfinas diferentes alterem a seletividade para produtos diferentes. Como exemplo, pode-se usar fosfinas quirais em sistemas homogêneos para obtenção de excesso enantiomérico, como na produção do S-Naproxeno pela rota Monsanto (Esquema 16).³¹ A grande variedade de fosfinas usadas como ligantes auxiliares na catálise homogênea de hidrogenação faz com que a reação seja bem seletiva, por isso, há um intenso estudo sobre os catalisadores homogêneos heterogeneizados, pois esses possibilitam o uso de fosfinas, e, além da seletividade, ainda há a possibilidade da reutilização do catalisador. É exemplo desse tipo de catalisador o complexo de $[\text{RuCl}_2(\text{mTPPMS})_2]_2$ imobilizado na resina Lewatit, na hidrogenação seletiva do trans-cinamaldeído.²²



Esquema 16: Rota Monsanto para produção do S-Naproxeno, etapa de hidrogenação

1.6.1- Esteróides

Os esteróides são reguladores biológicos importantes que, quase sempre, apresentam fortes efeitos fisiológicos quando são administrados a organismos vivos. Entre estes compostos estão os hormônios sexuais masculinos e femininos, adrenocorticais, as vitaminas D, os ácidos biliares e certos venenos cardíacos.⁵⁰ O colesterol é um dos esteróides mais encontrados nos tecidos animais, sendo os ácidos biliares dos seres humanos uma fonte especialmente rica. Ele serve como um intermediário na biossíntese de outros esteróides do corpo. A progesterona, uma progestina que prepara o revestimento interno do útero para a implantação do óvulo, é essencial para a manutenção da gestação e também suprime a ovulação. A testosterona é responsável pelo aparecimento das características masculinas secundárias, enquanto o estradiol é o responsável pelas características femininas.

Os esteróides adrenocorticais estão, aparentemente, envolvidos na regulação de um grande número de atividades biológicas, incluindo o metabolismo de carboidratos, proteínas e

lipídios, equilíbrio da água e do eletrólito, e as reações dos fenômenos alérgicos e inflamatórios. Outro esteróide muito importante para os animais é o ergosterol. Esse esteróide, na presença de luz UV, dá origem à vitamina D. Esta vitamina é responsável pela cura do raquitismo- doença infantil caracterizada pelo fraco desenvolvimento ósseo.⁵⁰

1.6.2- Hidrogenação dos esteróides

Os esteróides são moléculas muito estudadas. Há interesse tanto na sua síntese quanto em reações para a introdução estereoespecífica de grupos funcionais para, assim, modular as respectivas propriedades biológicas. A hidrogenação é uma das reações estudadas, e seu maior desafio é o controle químico e regioespecífico, conseguido pelo uso de catalisadores homogêneos. Para que seja possível a separação e a reutilização dos catalisadores, são estudados o uso de catalisadores heterogeneizados.

CAPÍTULO 2

Objetivos

O objetivo geral desta tese é o desenvolvimento de catalisadores heterogeneizados de ródio usando as resinas macroporosas de troca iônica. Os objetivos específicos são:

- Preparar um polímero contendo uma fosfina aniônica, 3-(sulfonatofenil)difenilfosfino monossódico, TPPMS, que possa se coordenar a complexos de metais de transição.
- Preparar catalisadores contendo complexos de ródio ancorados a resinas que tenham TPPMS.
- Avaliar os catalisadores de ródio ancorados na hidroformilação de olefinas de origem natural.
- Avaliar os catalisadores de ródio ancorados na reação tandem hidroformilação/acetalização de várias olefinas, utilizando alcoóis (metanol e etanol) como solventes.
- Avaliar os catalisadores preparados na reação de hidrogenação seletiva de esteróides.

CAPÍTULO 3

Parte experimental

3.1-Técnicas gerais

A manipulação dos reagentes sensíveis ao ar foi feita sob atmosfera inerte, utilizando-se uma linha dupla de vácuo e nitrogênio e vidraria do tipo Schlenk.

A análise qualitativa e quantitativa dos produtos foi feita por cromatografia a gás (CG). Utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu 17-A equipado com injetor Split/Splitless, detector de ionização em chama e uma coluna de sílica fundida de 30 m x 0.32 mm recoberta com Carbowax 20 M (0.25 μm). Os sinais foram integrados em uma Workstation CBM 101. As taxas de conversão do substrato e a seletividade na formação dos produtos foram calculadas com base na análise dos cromatogramas.

Programa utilizado para a análise dos produtos:

Temperatura inicial: 120° C.

Rampa: 10° C/min

Temperatura final: 230° C

Temperatura do injetor: 250° C

Temperatura do detector: 280° C

Split: 1:50

Gás de arraste: H_2

As medidas de RMN ^1H e RMN ^{13}C dos produtos de hidroformilação e acetalização foram realizadas no aparelho Bruker CXP 200 MHz, utilizando-se CDCl_3 como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. As atribuições dos sinais de RMN de ^1H e ^{13}C foram feitas pela análise dos espectros obtidos com o auxílio dos experimentos de DEPT e COSY.

3.2-Solventes

Os solventes utilizados foram previamente secos e desoxigenados como descrito na literatura.⁵¹

Tolueno: foi deixado sob refluxo em atmosfera de nitrogênio com sódio metálico (2 g/L) e benzofenona (5 g/L) por cerca de 8 horas, até que a solução permanecesse azul escura e, então, destilado sob atmosfera inerte para um balão do tipo Schlenk.

Etanol: foi deixado sob refluxo em atmosfera inerte por cerca de 8 horas com etóxido de magnésio preparado *in situ* e, então, destilado para um balão do tipo Schlenk.

Metanol: foi deixado sob refluxo em atmosfera inerte por cerca de 8 horas com metóxido de magnésio preparado *in situ* e, então, destilado para um balão do tipo Schlenk.

3.3-Reagentes

Os reagentes comerciais de grau analítico utilizados como substratos foram passados em alumina para a retirada de óxidos.

As resina comerciais de troca aniônica, Amberlite IRA-96 e Amberlite IRA-900, foram adquirida da *Fluka*.

O tetraidronaftaleno(tetralina) foi adquirido da *Vetec*.

Tratamento das resinas de troca iônica:

As resinas de troca iônica comerciais foram lavadas à temperatura ambiente, alternadamente, com as seguintes soluções: HCl 1mol/L, NaOH 1mol/L e HCl 1 mol/L, e, finalmente, com água deionizada.

Preparo da fosfina 3-(sulfonatofenil)difenilfosfino monossódico

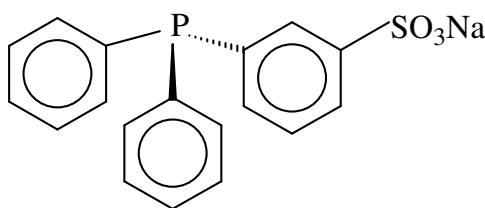
O ligante 3-(sulfonatofenil)difenilfosfino monossódico (TPPMS) foi sintetizado utilizando uma rota adaptada da literatura.⁵²

Pesou-se 8 g (23 mmol) de trifenilfosfina, ela foi triturada com o auxílio de um gral e um

pistilo. 15 mL de ácido sulfúrico fumegante 20% foram adicionados a um Erlenmeyer, e levado a um banho de gelo a 0° C. Adicionou-se lentamente a trifenilfosfina pulverizada, agitando sempre, até que ela fosse dissolvida. Ao final da adição, a solução foi aquecida a 70° C.

Periodicamente foi tomada uma gota da solução e adicionada a um tubo de ensaio que continha aproximadamente 1 mL de água destilada. Este procedimento foi seguido até que não se observou turbidez no tubo de ensaio. O Erlenmeyer foi retirado do banho-maria e resfriado até a temperatura ambiente, e logo após, foi adicionado a um béquer contendo 100,0 g de gelo moído, formando uma solução leitosa. Foi feito o ajuste de pH para 5-6 com uma solução de NaOH 50% m/m. A solução foi deixada em banho de gelo por 1 h.

Filtrou-se a solução a vácuo, e dissolveu-se o precipitado em água a 60° C. O óxido da trifenilfosfina não dissolveu em água. Filtrou-se sob celite e deixou-se o filtrado pernoite na geladeira. O precipitado formado foi filtrado e seco sob vácuo. Rendimento: 70%. RMN ³¹P: δ -5,98



TPPMS

Figura 7: Estrutura da 3-(sulfonatofenil)difenilfosfino monossódico

A síntese do catalisador de ródio envolve duas etapas: a preparação do $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu\text{-Cl})_2]$ e, posteriormente, usando este complexo, a preparação do $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu\text{-OMe})_2]$. Abaixo estão descritas as respectivas sínteses.

Síntese do bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ -cloro)ródio(I)]⁵³

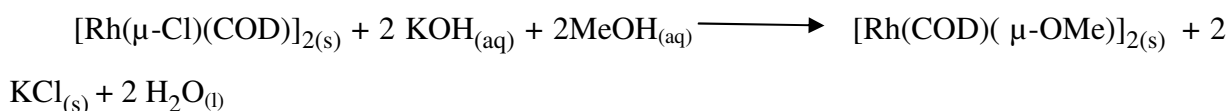
A um balão de três bocas foi conectado um condensador de refluxo acoplado a uma linha de argônio. Sob atmosfera inerte, deixou-se em refluxo (80° C), durante 10 h, uma solução preparada com 0,50 g (1,9 mmol) de RhCl_3 e 1,0 mL de 1,5-ciclooctadieno (previamente purificado pela passagem uma coluna de alumínio) em 6 mL de H_2O /etanol (1:5) previamente

desoxigenado. Observou-se a formação de um sólido cristalino de coloração amarela e a descoloração da solução.

Uma vez finalizado o refluxo, evaporou-se a mistura de solventes até a metade do volume em linha de vácuo. Adicionou-se 10,0 mL de água e deixou-se por 30 minutos a 0° C. O produto amarelo brilhante foi filtrado e lavado primeiro com hexano e depois com uma mistura de H₂O/metanol (5:1). Rendimento: 96%.

Síntese do Bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ-metóxido)ródio(I)]

O precursor catalítico Bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ-metóxido)ródio(I)] [Rh(COD)(μ-OMe)]₂ foi sintetizado utilizando-se uma rota adaptada da literatura⁵⁴ segundo o procedimento a seguir:



Em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, preparou-se uma solução com o *bis*[(1,5-ciclooctadieno)(μ-cloro)(ródio(I))] (1 mmol; 0,4928g) em 15 mL de CH₂Cl₂ seco e desoxigenado. Adicionou-se 10,0 mL de uma solução 0,20 mol/L de NaOH (0,08 g) em metanol. Observou-se uma mudança na coloração de alaranjado para amarelo e o aparecimento de um precipitado, o NaCl. Depois de 30 minutos, evaporou-se o solvente na linha de vácuo. Adicionou-se 10 mL de clorofórmio, filtrou-se sob celite, e o produto foi precipitado adicionando metanol sob banho de gelo. Rendimento: 90%.

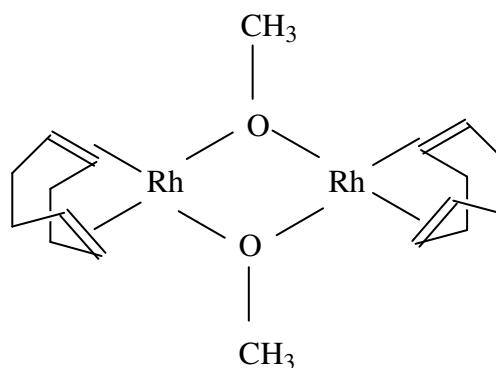


Figura 8: Estrutura do precursor catalítico Bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ-metóxido)ródio(I)]

Preparação do catalisador heterogeneizado res-TPPMS-Rh

Foi dissolvido 1,0 mmol (0,364 g) de fosfina (TPPMS) em 10,0 mL de água desoxigenada e a solução foi colocada em contato com 1,0 g de resina de troca iônica (Amberlite IRA-900 ou Amberlite IRA-96) (4,2 meq/g), durante 24 h, sob atmosfera inerte. A resina foi filtrada, lavada com água desoxigenada e seca sob vácuo. Foi dissolvido 0,1 mmol (0,0488 g) de $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu\text{-OMe})]_2$ em 10,0 mL de tolueno, sob atmosfera inerte, e colocado em contato com a resina ancorada com fosfina sulfonada por 24 h. A resina foi, então, filtrada, lavada com tolueno e seca sob vácuo.

O catalisador assim preparado foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho e o teor de ródio foi determinado por Espectrometria de energia dispersiva de fluorescência de Raio X sistema KeveX, no serviço de Química e Radioquímica do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), e por ICP-MS no laboratório de análises química NOVAS.

O catalisador heterogeneizado ancorado na resina será designado pelo nome da resina Amberlite (IRA900 ou IRA96), seguido da fosfina (TPPMS) e Rh (catalisador de ródio): IRA900/TPPMS/Rh e IRA96/TPPMS/Rh.

3.4- Reações de hidroformilação e hidroformilação/acetalização em sistema heterogeneizado

Para os testes em sistemas heterogeneizados foi utilizada uma autoclave Parr 8592, de aço inoxidável, com capacidade para 100 mL, equipada com válvula de entrada para gases, válvulas de retirada de amostras líquidas, agitador com acoplamento mecânico-magnético, tacômetro, transdutor de pressão, e controlador de temperatura.

Ao reator adicionou-se a quantidade apropriada de resina impregnada com a fosfina (TPPMS) e o catalisador ($[\text{Rh}(\text{COD})(\mu\text{-OMe})]_2$), e foram feitos três ciclos de vácuo e argônio. Sob fluxo de argônio adicionou-se, com o auxílio de uma seringa, o substrato, o solvente e o padrão interno. A autoclave foi pressurizada com monóxido de carbono e hidrogênio, e aquecida à temperatura apropriada. Após o término da reação, o reator foi resfriado à temperatura ambiente, despressurizado, e os produtos de reação analisados por CG.

3.5- Reações de hidrogenação em sistema heterogeneizado

A resina (Amberlite IRA-900 ou Amberlite IRA-96) ancorada com o catalisador de ródio e a TPPMS (32 mg) foi adicionada juntamente com o substrato (0,16 mmol) a uma autoclave de 25 mL de aço inox. A autoclave foi fechada, e foram feitos três ciclos de argônio e vácuo. Sob fluxo de argônio, com o auxílio de uma seringa, o solvente foi adicionado (4,0 mL) à autoclave pressurizada com hidrogênio, aquecida a temperatura apropriada, agitada com auxílio de uma barra magnética. Após o término da reação, o reator foi resfriado, despressurizado e aberto. Seus produtos foram analisados no CG.

Os produtos formados foram analisados quantitativamente por CG e identificados pela aluna de mestrado Tânia F. Fernandes no Departamento de química da Universidade de Coimbra, Portugal.

3.6- Reuso do catalisador nas reações de hidroformilação, hidroformilação/acetalização e hidrogenação.

Após o primeiro uso do catalisador, a autoclave foi resfriada a temperatura ambiente, despressurizada e colocada sob fluxo de argônio. A solução contendo os produtos, o solvente e o restante do substrato foi retirada com o auxílio de uma seringa, sem que a autoclave fosse aberta. Foram adicionados três porções de solvente para a limpeza da autoclave, que foram retirados com o auxílio da seringa. Esta foi reabastecida com substrato, solvente e pressurizada com os gases adequados. A autoclave foi aquecida a temperatura apropriada.

As principais reações foram repetidas e os resultados são comparáveis dentro do erro experimental.

3.7 - Caracterizações dos produtos de hidroformilação/ acetalização

Os produtos de hidroformilação do eugenol, os aldeídos γ e β , e o produto de acetalização, o acetal γ , foram isolados da mistura de reação por cromatografia em coluna, identificados por RMN ^1H , ^{13}C , DEPT e COSY, e confirmados segundo a literatura.⁵⁵ Os produtos também foram caracterizados por cromatografia a gás associado a um espectrômetro de massas.

Produtos do Eugenol:

4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal (Aldeído γ): EM (m/z/rel. int): 194/25 (M^+); 150/93 ($M^+ - CH_3CHO$); 137/100 ($M^+ - CH_2CH_2CHO$); 121/20 ($M^+ - CH_3CH_2CH_2CHO$)

2-metil-2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propanal (aldeído β) EM (m/z/rel. int): 194/19 (M^+); 137/100 ($M^+ - CH_2CH_2CHO$).

[(1,1-dimetoxi)-4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)]butano (Acetal γ): EM (m/z/rel. int): 240/3 (M^+); 208/1 ($M^+ - CH_3OH$); 150/100 ($M^+ - CH_3CH(OCH_3)_2$); 137/30

[(1,1-dimetoxi)-2-metil-3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propano (Acetal β): EM (m/z/rel. int): 240/8 (M^+); 208/41 ($M^+ - CH_3OH$); 193/30 ($M^+ - CH_3OH$ e $-CH_3$); 137/80 ($M^+ - CH_3CH_2CH(OCH_3)_2$); 75/100 referente ao íon pico $HC(OCH_3)_2^+$.

[(1,1-dietoxi)-4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)]butano (Acetal γ): EM (m/z/rel. int): 268/1 (M^+); 223/2 ($M^+ - CH_3CH_2OH$); 177/23; 150/100 ($M^+ - CH_2CH(OCH_2CH_3)_2$).

[(1,1-dimetoxi)-2-metil-3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propano (Acetal β): EM (m/z/rel. int): 268/4 (M^+); 222/46 ($M^+ - CH_3CH_2OH$); 177/12; 137/100 ($M^+ - CH_3CH_2CH(OCH_2CH_3)_2$).

Os valores de deslocamento apresentados abaixo estão em ppm. Os respectivos espectros estão apresentados em anexo.

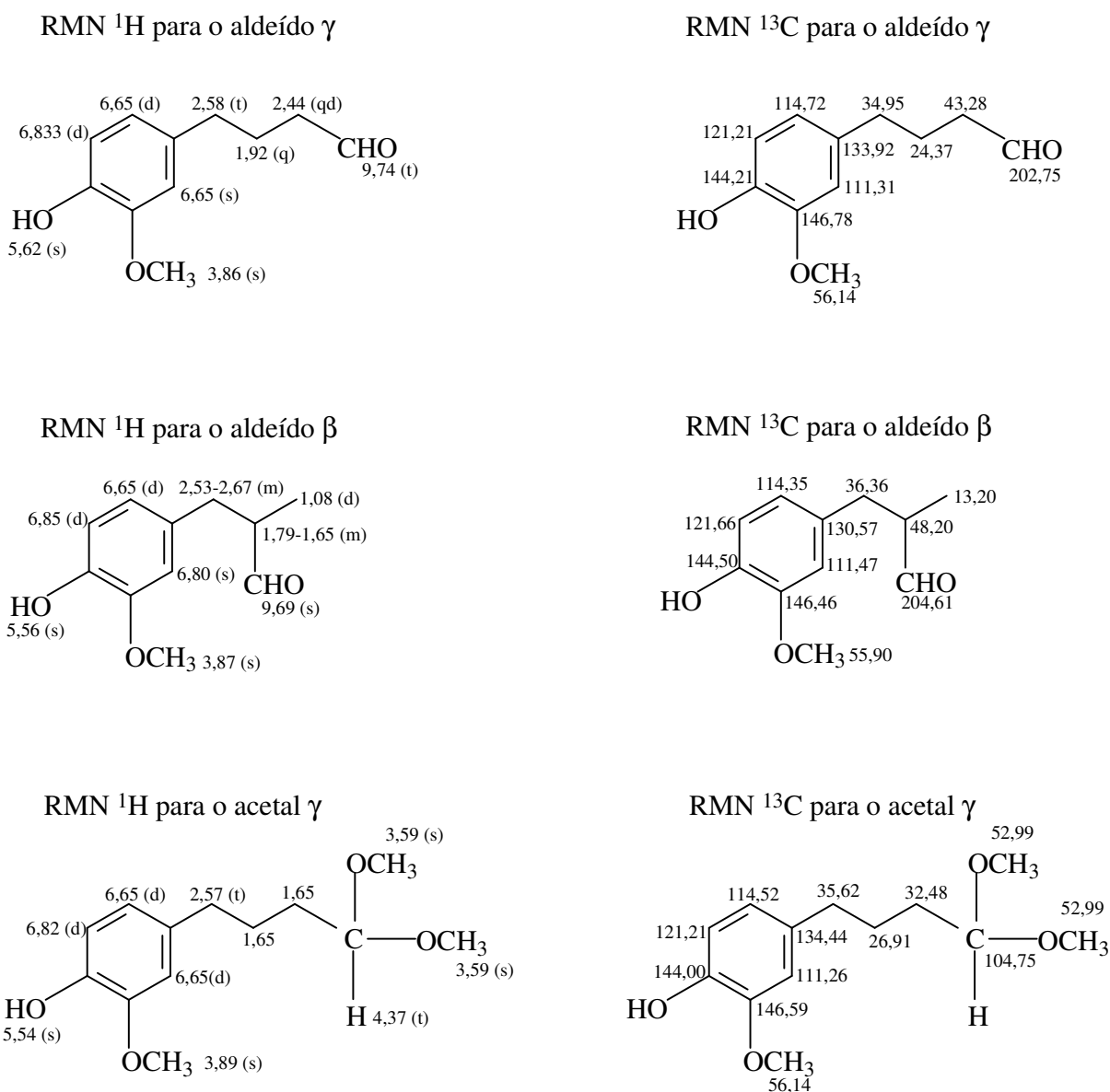


Figura 9: RMN de ^1H e ^{13}C para os aldeídos γ e β do eugenol e acetal γ do eugenol

Os produtos de hidroformilação e acetalização do estragol, estireno e metilestireno, foram analisados apenas por cromatografia a gás acoplado por espectrômetro de massas (CG/EM).

Produtos do estragol:

4-(p-metoxifenil)butanal (aldeído γ): EM (m/z/rel. int): 178/13 (M^+); 134/100 (M^+ - CH_3 -CHO); 121/90 (M^+ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$).

2-metil-3-(p-metoxifenil)propanal (aldeído β): EM (m/z/rel. int): 178/13 (M^+); 161/1 (M^+ - CH_3O); 121/100 (M^+ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$).

[(1,1-dimetoxi)-4-(p-metoxifenil)]butano (Acetal γ): EM (m/z/rel. int): 224/1 (M^+); 192/11 (M^+ - CH_3OH); 161/24 (M^+ - (CH_3OH)₂); 134/100 (M^+ - $CH_3CH(OCH_3)_2$); 121/80 (M^+ - $CH_2CH_2CH(OCH_3)_2$).

[(1,1-dimetoxi)-2-metil-3-(p-metoxifenil)]propano (Acetal β): EM (m/z/rel. int): 224/2 (M^+); 192/44 (M^+ - CH_3OH); 177/36 (M^+ - CH_3OH e $-CH_3$); 161/26 (M^+ - (CH_3OH)₂); 121/91 (M^+ - $CH_2CH_2CH(OCH_3)_2$); 75/100 referente ao íon pico $HC(OCH_3)_2^+$.

Produtos do estireno:

2,2-fenilmetiletanal (aldeído α): EM (m/z/rel. int): 134/12 (M^+); 105/100 (M^+ - CHO); 77/22 (M^+ - CH_3CHCHO)

Acetal α do 2,2-fenilmetiletanal: EM (m/z/rel. int): 179/1 (M^+); 149/1 (M^+ - CH_3O); 105/10 (M^+ - $HC(OCH_3)_2$), 75/100 referente ao íon pico $HC(OCH_3)_2^+$.

Acetal β do 3-fenilpropanal: EM (m/z/rel. int): 179/1 (M^+); 148/40 (M^+ - CH_3OH); 117/31 (M^+ - (CH_3OH)₂); 91/65 (M^+ - $CH_2CH(OCH_3)_2$); 75/100 referente ao íon pico $HC(OCH_3)_2^+$.

Produtos do metilestireno:

Acetal α do 2-metil-2-(o-metilfenil)etanal: EM (m/z/rel. int): 194/1 (M^+); 163/12 (M^+ - CH_3O); 119/10 (M^+ - $HC(OCH_3)_2$); 75/100 referente ao íon pico $HC(OCH_3)_2^+$.

Acetal β do 3-(o-metilfenil)propanal: EM (m/z/rel. int): 193/1 (M^+); 162/70 (M^+ - CH_3OH); 147/38 (M^+ - OCH_3 e CH_3); 105/87 (M^+ - $CH_2CH(OCH_3)_2$); 75/100 referente ao íon pico $HC(OCH_3)_2^+$.

CAPITULO 4
Resultados e discussão

4.1- Preparação dos catalisadores heterogeneizados

Para desenvolvimento de um catalisador heterogeneizado de simples preparação, utilizaram-se resinas de troca aniônica comerciais e uma fosfina aniônica facilmente preparada pela sulfonação da trifenilfosfina. Neste trabalho foram utilizadas duas resinas macroporosas de troca aniônica, a Amberlite IRA-96 e a Amberlite IRA-900. As principais características destas resinas estão na Tabela 2.^{56,57}

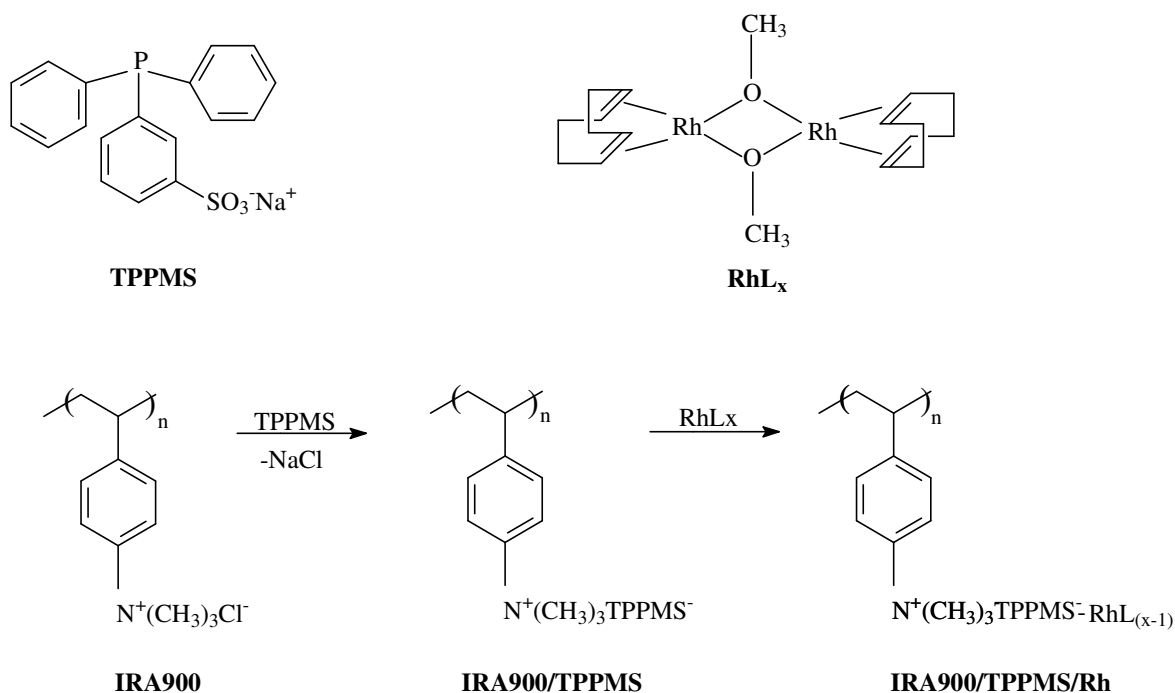
Tabela 2- Características das resinas de troca iônica Amberlite IRA 900 e Amberlite IRA

96

Resina	Grupo	Capacidade troca iônica (mmol/mL)	Temperatura °C
Amberlite IRA-96	Amina terciária	1,6	100
Amberlite IRA-900	Amônio quartenário com contra-íon cloreto	1,6	77

O Esquema 17 mostra de forma simplificada como o catalisador heterogeneizado foi preparado. Neste esquema, a resina usada para a preparação do catalisador foi a Amberlite IRA-900. A preparação do catalisador usando-se a Amberlite IRA-96 foi realizada de maneira similar. A fosfina empregada foi a 3-(sulfonatofenil)difenilfosfino monossódico (TPPMS), que apresenta um grupo iônico na posição meta de um anel aromático que vai se ligar à resina. Outras fosfinas com grupo aniônico podem ser empregadas.

A resina de troca iônica é colocada em contato com uma solução de TPPMS, dando origem ao polímero IRA900/TPPMS, com a saída de NaCl. Após a lavagem e secagem, o polímero foi colocado em contato com uma solução de complexo de ródio, formando o catalisador heterogeneizado IRA900/TPPMS/Rh. As estruturas da fosfina e do complexo de ródio estão no Esquema 17.



Esquema 17: Estruturas da TPPMS e $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})(\mu\text{-OMe})_2]$ e preparação do catalisador heterogeneizado usando uma resina de troca iônica como suporte

4.2 - Caracterizações dos catalisadores heterogeneizados

Caracterização do catalisador bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ -metóxido)ródio(I)] e da trifenilfosfina monossulfonada

No espectro na região do IV (Figura 10) podem ser observadas algumas bandas características do catalisador bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ -metóxido)ródio(I)]. As bandas médias entre 2870 e 2940 cm^{-1} são características de estiramento C-H de alcanos, a banda média próxima a 3000 cm^{-1} é característica de estiramento C-H de alquenos. A banda forte em 1074 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo metóxido, e a banda fraca em 1470 cm^{-1} é característica de deformação C-H de alceno. As bandas apresentadas estão de acordo com a literatura.⁵⁸ Esse catalisador apresenta traços de água, caracterizado pela banda larga próximo a 3500 cm^{-1} , banda de estiramento O-H.

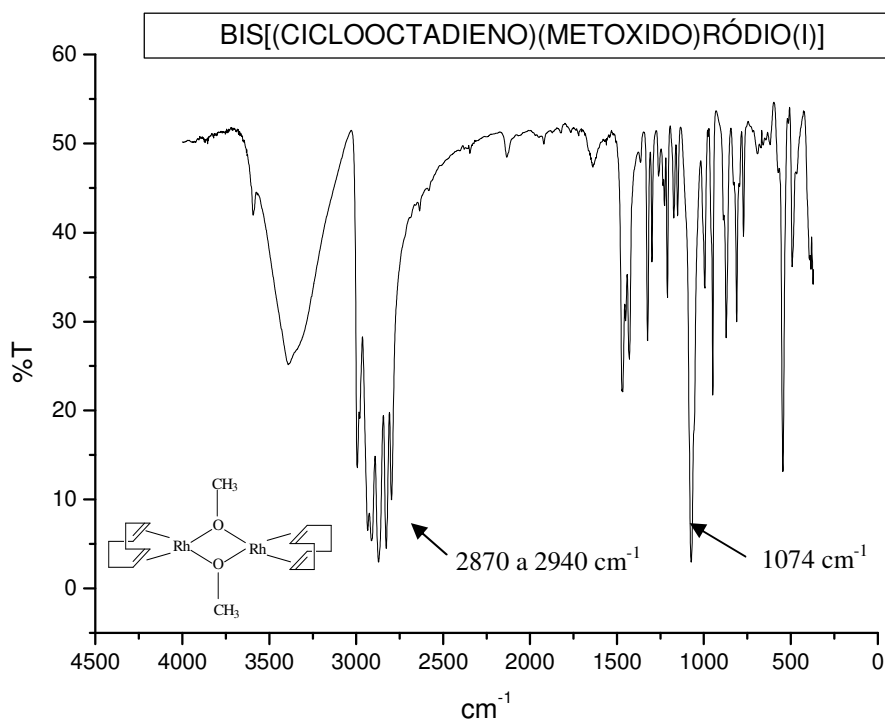


Figura 10: Espectro da região do infravermelho do precursor catalítico bis[(1,5-ciclooctadieno)(μ -metóxido)ródio(I)]

Para a trifenilfosfina (Figura 11 (a)), a banda em 1450 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibração C=C de aromático, as bandas próximas a 750 cm⁻¹ podem ser atribuídas a deformação C-H de anel benzênico, e a banda em 3050 cm⁻¹ é característica de estiramento C-H de alquenos. Quando a trifenilfosfina é sulfonada, formando a TPPMS (Figura 11 (b)), aparecem duas bandas fortes, uma em 3500 cm⁻¹, atribuída ao estiramento O-H da água absorvida, o que evidencia seu caráter higroscópico, e uma banda em 1197 cm⁻¹, característica de estiramento S(=O)₂. Para análise da pureza da TPPMS, foi realizada a ressonância magnética nuclear de ³¹P. O espectro apresenta apenas um sinal de fósforo (δ em -5.984), mostrando que a amostra tem apenas uma sulfonação. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura.⁵⁹

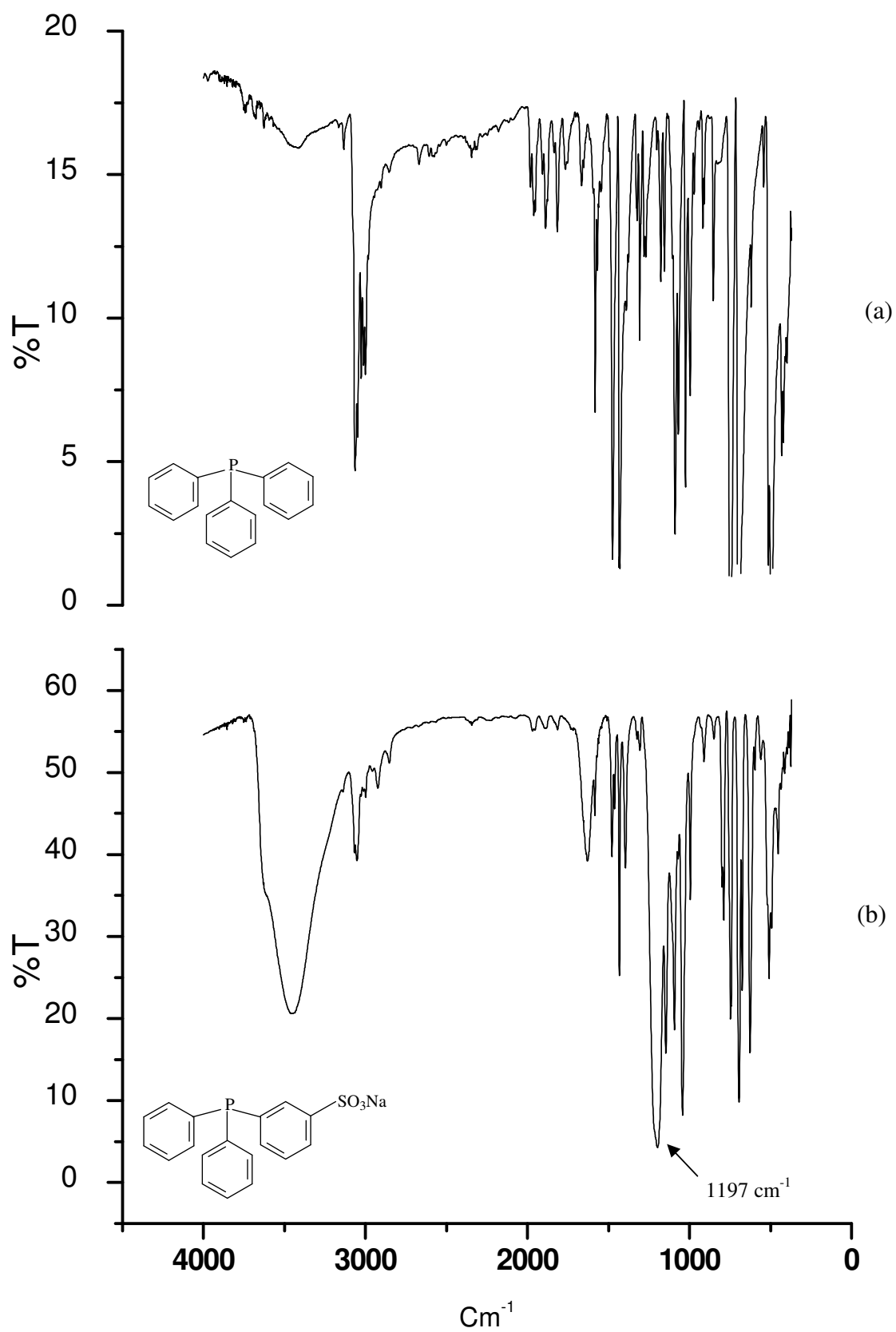


Figura 11: Espectros da região do infravermelho: (a) trifenílfosfina, (b) trifenílfosfina monossódica

Caracterização dos catalisadores heterogeneizados

Os catalisadores preparados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, por espectrometria de energia de dispersão de fluorescência de Raio-X (sistema KeveX) e por ICP-MS.

Após a troca com a fosfina TPPMS e com o precursor catalítico de ródio, houve mudanças nos espectros de IV. Os espectros para as resinas Amberlite IRA-900 e Amberlite IRA-96 e os respectivos catalisadores estão apresentados nas Figuras 12 e 13.

Para a resina Amberlite IRA-900 tratada com ácido clorídrico 1,0 mol/L, pode-se observar a banda larga em 3400 cm^{-1} referente ao estiramento O-H de água residual no interior da resina, as bandas médias em 3025 , 1600 e 1625 cm^{-1} referentes ao estiramento C=C de alquenos, a banda média em 2925 cm^{-1} referente ao estiramento C-H de alcanos e as bandas em 1475 e 1092 cm^{-1} referentes a deformação axial N-C. Como o limite de temperatura dessa resina é baixo, 77° C , não é possível aquecê-la a fim de retirar toda a água, por isso foi feito vácuo por um período longo de tempo. A resina não ficou completamente seca.

Para a resina trocada com a TPPMS, além das bandas apresentadas acima, pode-se observar uma banda forte em 1031 cm^{-1} devido ao estiramento P-C e uma banda fortes em 1194 cm^{-1} devido à deformação axial simétrica de $\text{S}(=\text{O})_2$. Após a ligação fosfina-metal, embora seja observado um aumento de intensidade da banda na região de 1092 cm^{-1} , este não pode ser atribuído ao grupo metóxido do precursor catalítico, uma vez que a banda característica é observada em 1074 cm^{-1} . Esta banda pode estar encoberta.

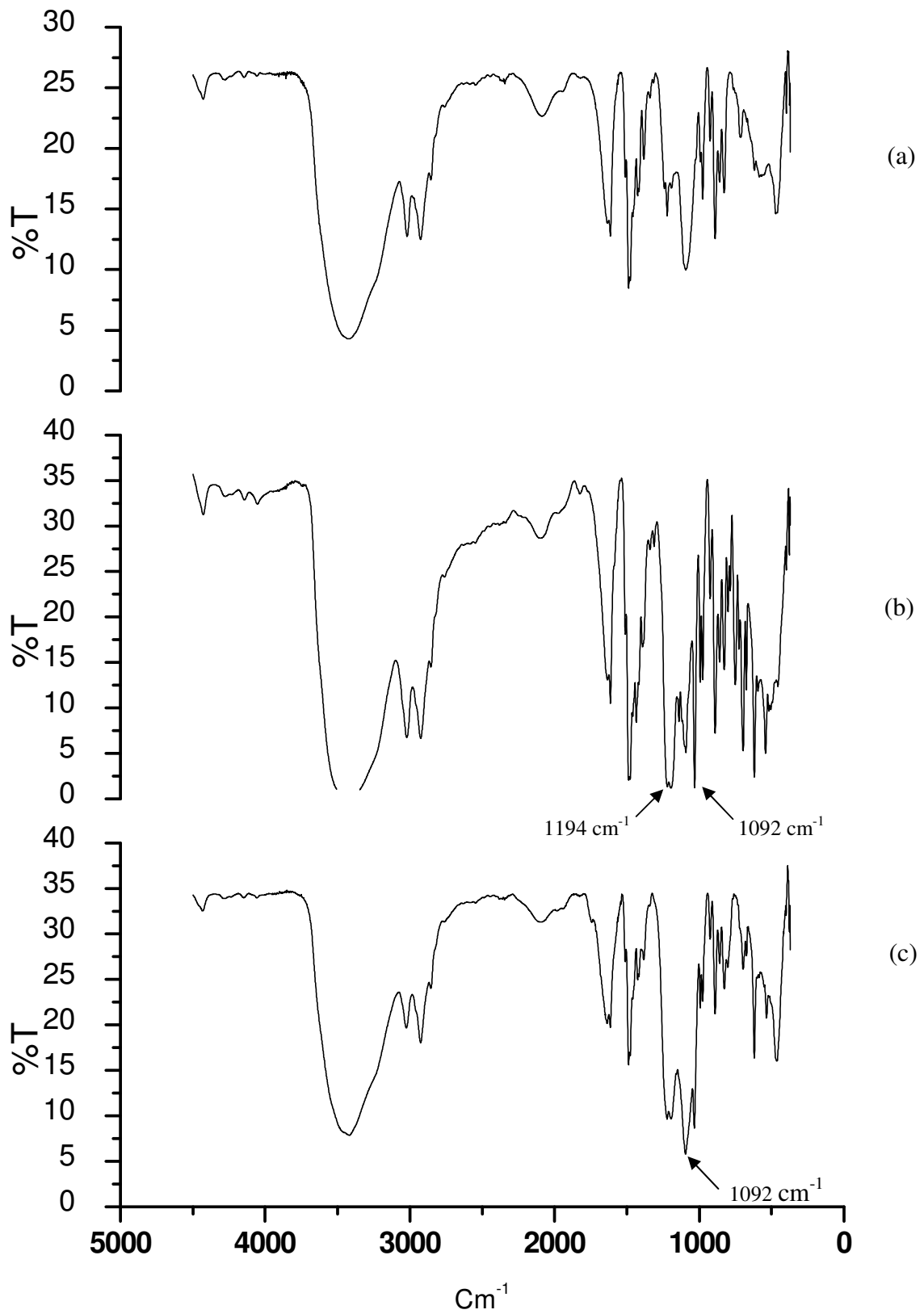


Figura 12: Espectro na região do Infravermelho para a resina Amberlite IRA-900 (a) tratada com HCl, (b) trocada com TPPMS e, (c) com complexo de ródio

Na resina Amberlite IRA-96, observou-se a banda em 3400 cm^{-1} devido ao estiramento ao grupo O-H, a banda em 2925 cm^{-1} devido ao estiramento N-H, a banda em 2725 cm^{-1} devido a deformação axial de aminas, a banda em 1100 cm^{-1} devido a deformação axial de N-C.

Após a ancoragem com TPPMS, surgiu uma banda, em 1175 cm^{-1} , devido a deformação simétrica $\text{S}(=\text{O})_2$, e uma banda em 1050 cm^{-1} devido ao estiramento P-C. A banda em 2725 cm^{-1} diminuiu de intensidade devido à interação da TPPMS com o grupo amônio. Após a ligação fosfina-metal não houve o aparecimento de nova banda, como ocorrido na IRA-900, a banda em 1092 cm^{-1} é forte o suficiente para encobrir a banda do metóxido, que aparece na mesma região.

Por espectrometria de energia dispersiva de fluorescência de Raio-X observou-se que a quantidade de ródio impregnada na resina Amberlite IRA-900 foi de 0,89%, e na resina Amberlite IRA-96 foi de 1,1%. O esperado em cada resina era de 2% m/m, considerando a capacidade nominal de troca iônica. A resina Amberlite IRA-900 também foi analisada por ICP-MS, encontrando-se 0,8% de ródio, e por espectrofotometria de absorção molecular, encontrando 1,12% de fósforo.

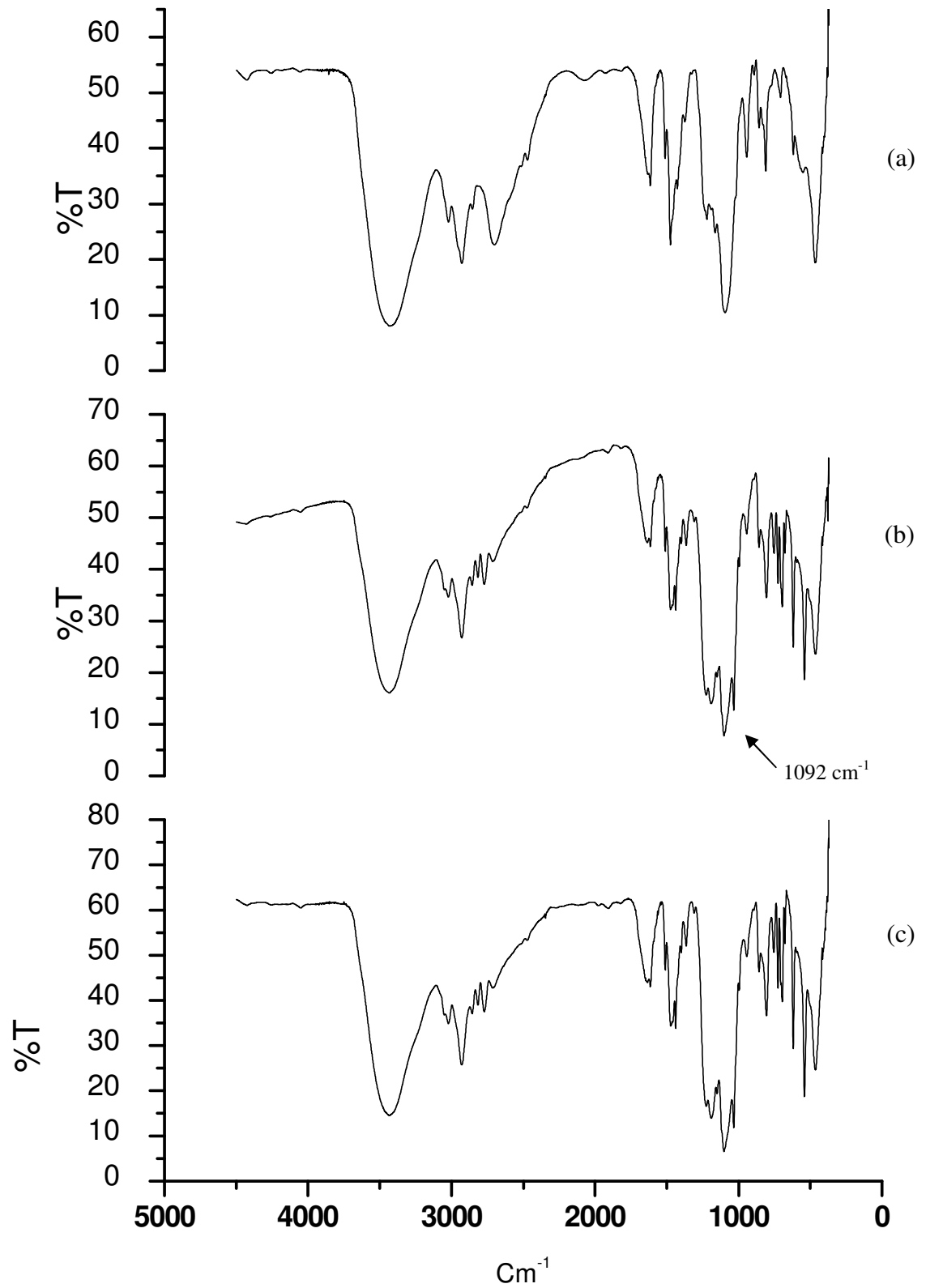


Figura 13: Espectro na região do Infravermelho para a resina Amberlite IRA-96 (a) tratada com HCl, (b) trocada com TPPMS e, (c) com complexo de ródio

De acordo com a preparação da resina e com os resultados apresentados pelo ICP-MS e espectrometria de energia dispersiva de fluorescência de raio-X, pôde-se calcular a quantidade de átomos de fósforo e de átomos de ródio em 1,7 mL de resina (1,0 g): 0,09 mmol de ródio e 0,4 mmol de fósforo. A razão P/Rh foi de 4,5. Como a capacidade de troca da resina é de 1,6 mmol/mL (1,6 mmol de troca por mL de resina úmida), apenas a quarta parte dos sítios de troca foram ocupados por átomos de fósforo. Supondo a regularidade da troca e espaços entre os grupos trocadores, foi proposto um modelo do catalisador heterogeneizado na resina de troca iônica (Figura 14).

Várias espécies de ródio podem ser formadas, dependendo da quantidade de ligações com átomos de fósforo, ou seja, um único átomo de ródio pode estar ligado a um, dois ou três átomos de fósforo. Quanto mais ligações com átomos de fósforo houver, menos sítios de coordenação livre o catalisador de ródio terá para a coordenação com a olefina.

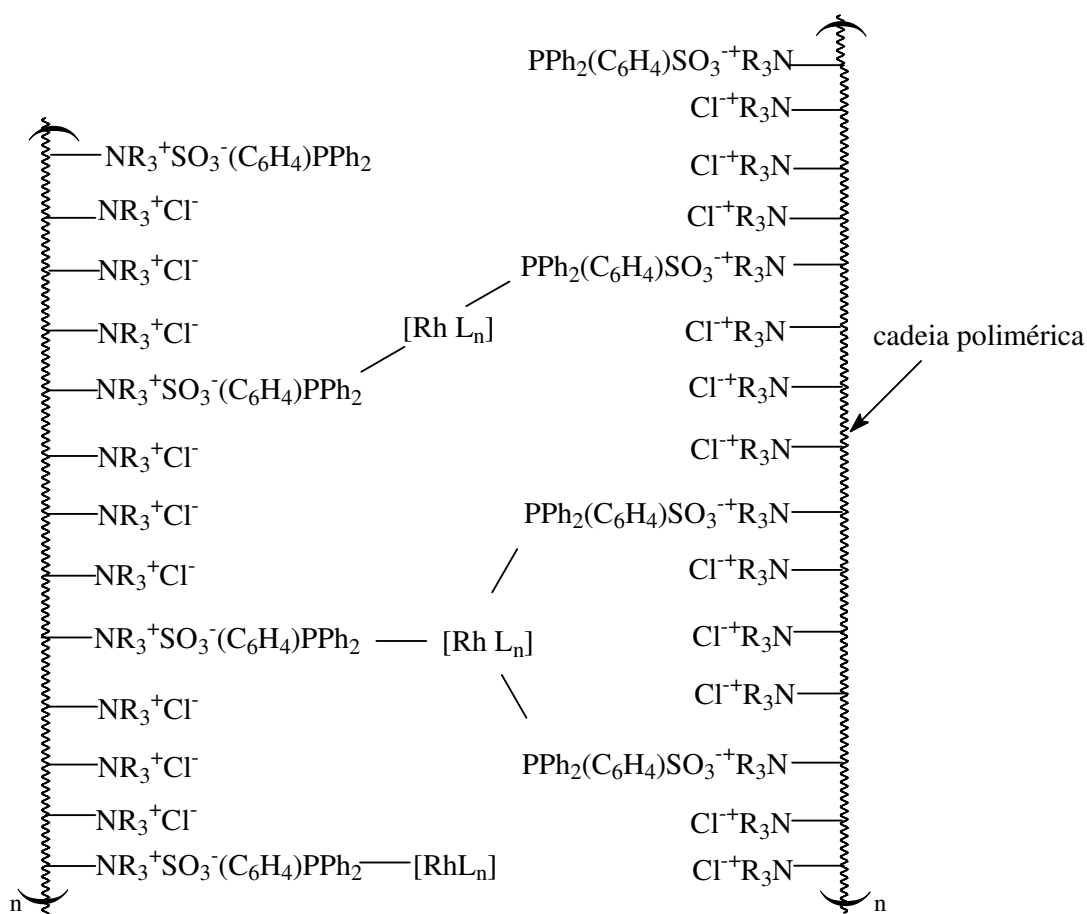
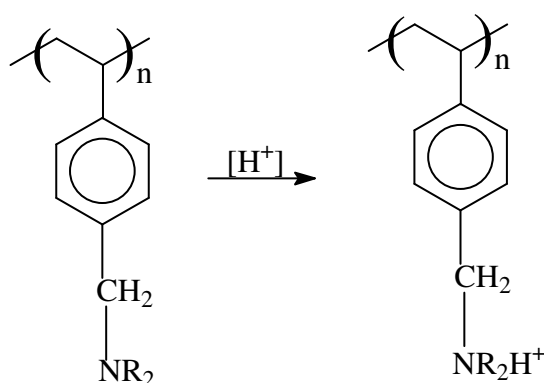


Figura 14: Proposta da estrutura interna do catalisador IRA900(96)/TPPMS/Rh

4.3- Hidroformilação do eugenol usando catalisador de ródio ancorado na resina Amberlite IRA-96

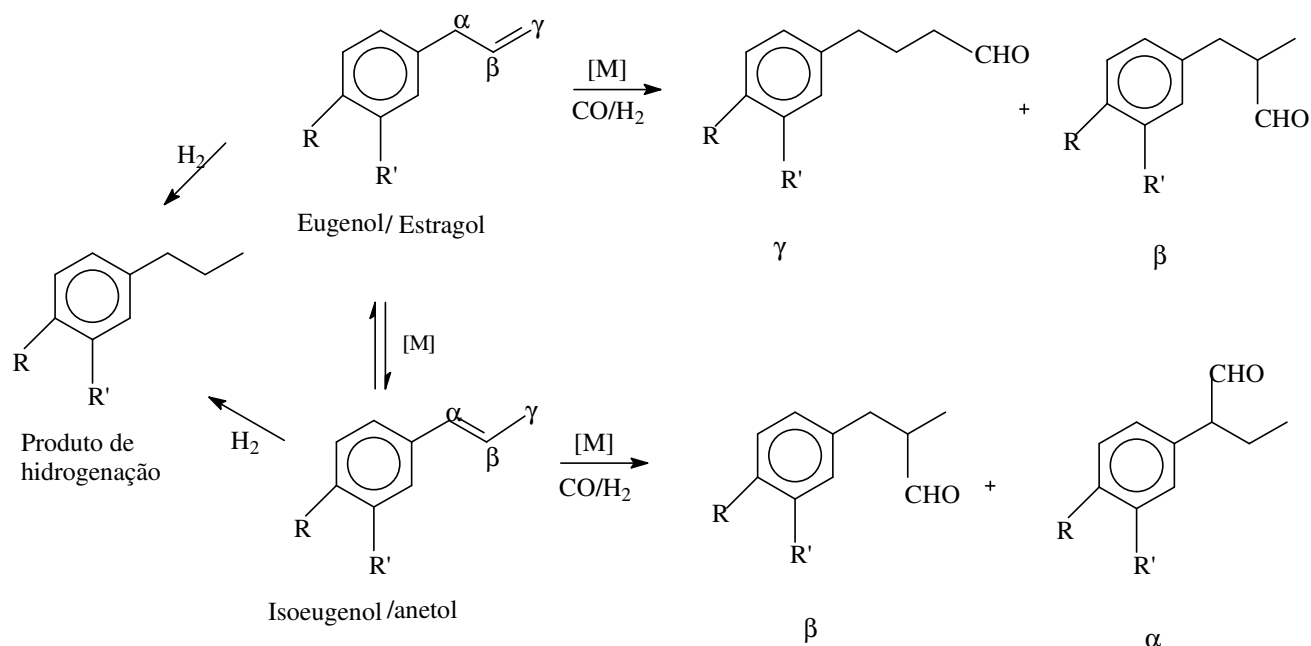
A resina de troca iônica Amberlite IRA-900 foi utilizada diretamente, pois já contém grupos de amônio quartenário. Apenas a resina Amberlite IRA-96 possui o grupo $-NR_2$ e inicialmente é neutra. Com objetivo da ativação, ou seja, a formação de um grupo iônico, a resina foi previamente tratada com ácido clorídrico 1,0 mol/L, o que resultou na formação do grupo $-NR_2H^+$ com o cloreto como contra-íon.²²



Para a avaliação do catalisador IRA96/TPPMS/Rh na hidroformilação de alil-aromáticos, os seguintes efeitos foram estudados:

- ✓ Efeito da temperatura
- ✓ Efeito da pressão
- ✓ Natureza do substrato
- ✓ Reciclagem do catalisador

Os produtos obtidos na hidroformilação de alquenos são os aldeídos linear (γ) e ramificado na posição β em relação ao anel aromático, isômeros e hidrogenados. Não foi observado o aldeído ramificado na posição α em relação ao anel aromático (Esquema 18).



R= OH e R'= OCH₃ : Eugenol

R= OCH₃ e R'=H : Estragol

[M]= catalisador

Esquema 18: Hidroformilação do eugenol e do estragol

4.3.1- Efeito da temperatura

Devido à baixa estabilidade térmica da resina, um estudo da temperatura foi realizado para se obter um melhor desempenho do catalisador. A reação foi conduzida em duas temperaturas distintas: 70 e 90° C.

Pode-se observar, na Tabela 3 e na Figura 15, que o aumento na temperatura não causou aumento significativo na conversão. Usando-se a temperatura de 90° C, houve maior formação de isômeros e de produto hidrogenado nas primeiras sete horas de reação. Comparando os dois testes, após 24 horas, a regioseletividade para o aldeído linear (γ) é menor para o teste 2 (90° C), o que está de acordo com a literatura,⁶⁰ onde, em processos homogêneos, verificou-se que na hidroformilação do eugenol a 70° C houve formação do aldeído γ e do aldeído ramificado β em relação ao anel. Aumentando a temperatura para 100° C, também é formado o aldeído ramificado α em relação ao anel aromático.

Tabela 3 – Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh: Variação da temperatura

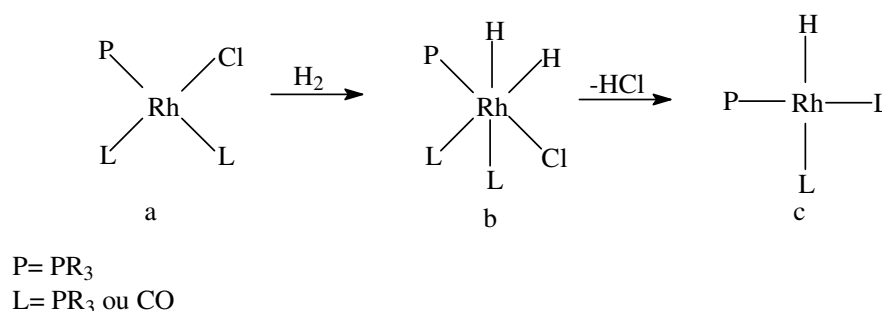
Teste	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)				
				Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Hidrogenado	γ/β
1	5	70	21	12	50	31	7	1,61
	7		54	10	53	33	4	1,61
	9		75	8	55	34	3	1,62
	24		94	8	55	35	2	1,57
2	5	90	15	26	30	18	26	1,67
	7		63	18	42	27	13	1,55
	9		83	11	52	34	3	1,53
	24		100	6	49	41	4	1,2

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1).

Na Figura 15 nota-se um período de indução nas primeiras cinco horas de reação das duas reações realizadas. Este período de indução pode ser explicado pela dificuldade na formação do catalisador ativo através do precursor catalítico. Para a formação do catalisador, o dímero de ródio, [Rh(1,5-COD)(μ -OMe)]₂, precisa ser quebrado, formando espécies com um átomo de ródio, um 1,5-ciclooctadieno e um metóxido, [Rh(COD)(OMe)]. A quebra ocorre com a entrada de uma fosfina, formando um complexo de 16 elétrons. Com a adição oxidativa de H₂, a espécie passa a 18 elétrons. Para que se tenha um catalisador ativo, é necessário que ocorra a eliminação redutiva com a saída do metanol (metóxido do precursor + um hidrogênio), formando o hidreto de ródio, e do grupo 1,5-ciclooctadieno, para a coordenação da olefina. Assim, dependendo dos ligantes do átomo de ródio (PR₃, CO, etc), tem-se um catalisador para a hidroformilação, isomerização ou hidrogenação. O período de indução se deve ao tempo necessário para a saída dos grupos citados e a formação de uma das espécies catalíticas.

Pode ser observado que, nas primeiras 5 horas de reação, há uma grande quantidade de isômeros e hidrogenados, principalmente quando a reação é realizada a 90° C (teste 2). Foi mostrado no início desse capítulo que há muitos sítios de troca iônica com cloreto, pois apenas a quarta parte dos sítios de trocas com a fosfina foi realizada. Como a superfície do polímero tem íons cloreto, ele pode se coordenar ao ródio, formando a espécie **a** (Esquema 19), sendo chamado catalisador de Wilkinson quando L é uma fosfina; com a adição oxidativa de H₂,

forma-se a espécie **b**. Essa espécie pode perder um HCl ou um ligante L; com a saída do ligante L, tem-se um catalisador excelente para a hidrogenação; com a saída de HCl, forma-se a espécie **c**, que é um bom catalisador para a isomerização e hidrogenação quando L= PR₃. Se essas espécies são formadas mais rapidamente que a espécie ativa na reação de hidroformilação, justifica-se a alta isomerização e hidrogenação nas primeiras horas de reação. Nota-se que o aumento da temperatura provocou o aumento tanto da isomerização quanto da hidrogenação, mostrando que a formação destas espécies a partir do precursor catalítico é favorecida com o aumento da temperatura.



Esquema 19: Formação das espécies catalíticas na reação de hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh

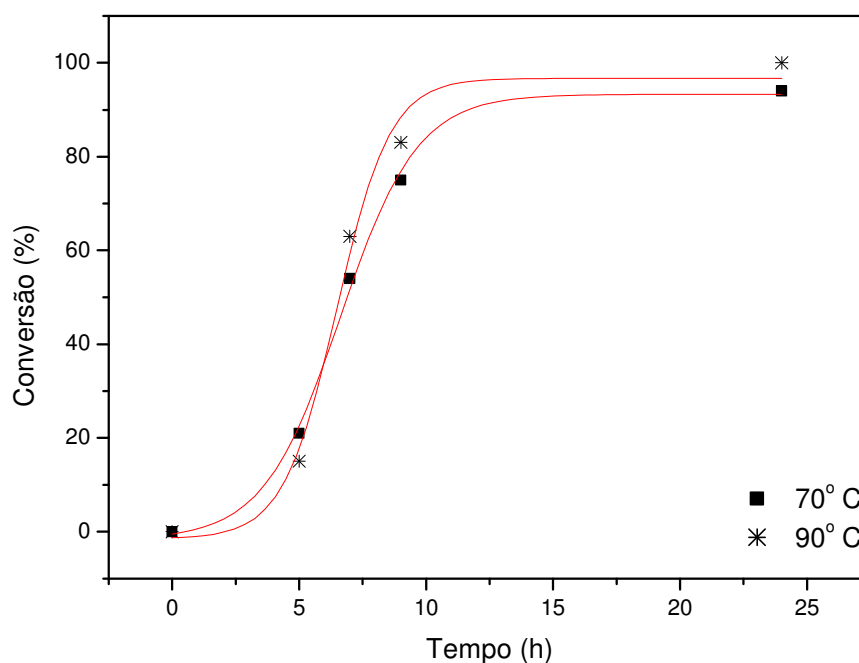


Figura 15: Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh nas diferentes temperaturas. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh]), 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1).

A proporção entre aldeído γ /aldeído β pode ser melhor visualizada na Figura 16. Observa-se que a temperatura tem um efeito notável na distribuição dos produtos, principalmente entre os aldeídos. Usando-se uma temperatura mais branda, 70° C, tem-se que a regioseletividade para o aldeído γ é bem maior que para a temperatura de 90° C. A razão γ/β reduz de 1,6 para 1,2 com o aumento da temperatura. Embora a regioseletividade seja menor com o aumento da temperatura, é importante notar que o catalisador parece estável a 90° C, ressaltando que o limite de temperatura para a resina Amberlite IRA-96 é de 100° C.

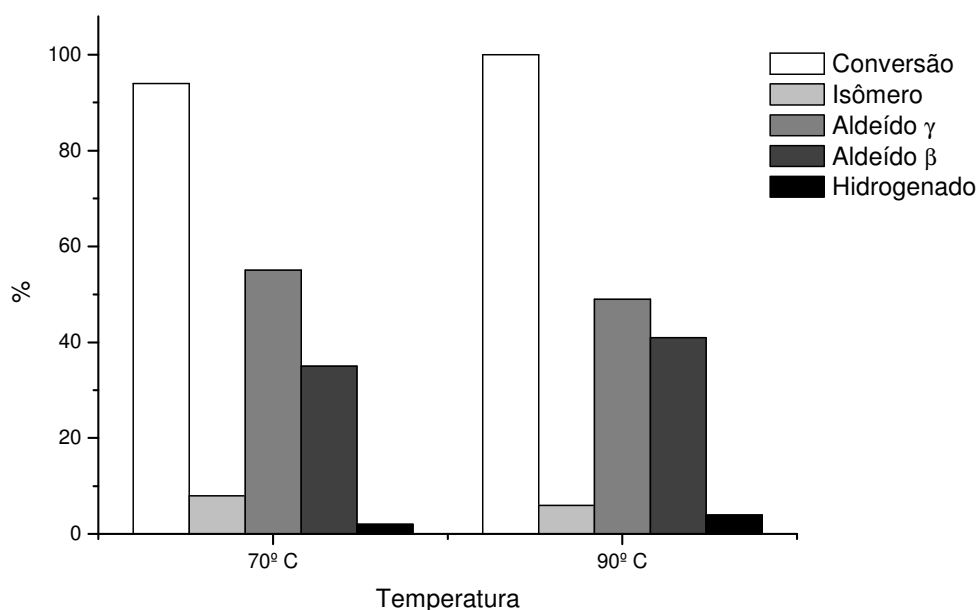


Figura 16: Conversão e distribuição dos produtos na hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh: efeito da temperatura. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 24 horas.

4.3.2- Efeito da pressão

A hidroformilação é uma reação entre um alqueno, monóxido de carbono e hidrogênio, que resulta em aldeídos. A variação da concentração de um dos gases acima citados pode influenciar tanto a velocidade quanto a seletividade das reações.⁶¹ Para catalisadores de ródio na presença de fosfinas, a ordem de reação é zero em relação ao hidrogênio e ligeiramente negativa em relação ao monóxido de carbono⁶² em condições normais de hidroformilação (10-30 atm e 70-120° C). Nesta parte do trabalho foram realizadas reações em pressões entre 40 e

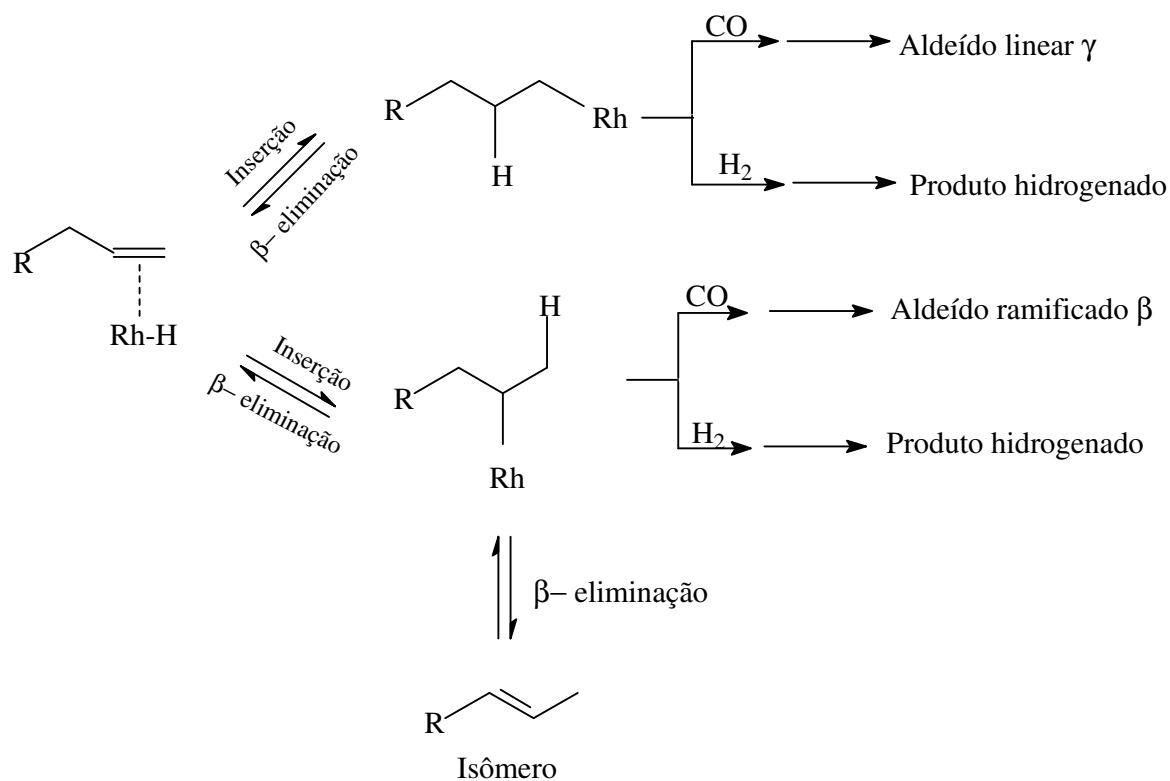
80 atm, sendo a razão CO:H₂ mantida igual a 1.

Observa-se que o aumento da pressão total praticamente não influencia na conversão do substrato (Tabela 4, testes 4 e 5). Há um ligeiro aumento apenas quando a pressão é aumentada para 80 atm, já que a 40 e 60 atm as curvas apresentadas na Figura 17 são muito semelhantes, indicando que a reação é praticamente independente das concentrações de monóxido de carbono e hidrogênio. Observa-se que, independentemente da pressão, há um período de indução nas primeiras cinco horas de reação, o que leva, mais uma vez, à discussão sobre as espécies catalíticas formadas no início da reação. É necessário um tempo maior para a formação da espécie catalítica da hidroformilação, mas esse processo independe de pressão.

É possível acompanhar melhor a seletividade dos produtos na Figura 18. Os três testes apresentaram uma baixa hidrogenação e, a relação aldeído γ /aldeído β diminui com o aumento da pressão (1,81; 1,57; 1,42; respectivamente), ou seja, a regioseletividade tende a ser menor.

A seletividade pode ser explicada através do Esquema 20. Os resultados sugerem que a etapa lenta da reação seja a inserção da olefina na ligação Rh-H, que leva a formação de um intermediário quadrático plano Rh-alquila linear ou ramificado, processo que independe da pressão de CO. Após a formação do intermediário Rh-alquila linear, pode haver a inserção migratória de CO, que leva a formação do aldeído, a adição oxidativa do hidrogênio, que leva a hidrogenação ou a β -eliminação, formando a olefina original. Após a formação de um intermediário quadrático Rh-alquila ramificado, pode haver a inserção migratória de CO e a formação do aldeído correspondente, a adição oxidativa do hidrogênio para a formação do produto hidrogenado ou a β -eliminação, formando o isômero da olefina original, que, ao ser hidroformilado, pode formar aldeído ramificado β e/ou aldeído α . O aumento da pressão favorece a formação de aldeído β em detrimento à isomerização, demonstrando que esse aumento favorece a hidroformilação e não a β -eliminação, após a formação do intermediário Rh-alquila ramificado.

A formação de aldeído γ não é influenciada significativamente pelo aumento da pressão. Este resultado leva a pequena variação na razão aldeído γ /(aldeído β + isômeros): a 40 atm (teste 3) tem-se a razão igual a 1,30, a 60 atm (teste 4) tem-se 1,28 e a 80 atm (teste 5) tem-se 1,23 em 24 horas, demonstrando que, se a quantidade de aldeído γ é quase invariável, o aumento da quantidade de aldeído β vem da inibição da β -eliminação do intermediário Rh-alquila ramificado.



Esquema 20: Etapa para formação dos isômeros linear e ramificado na hidroformilação do eugenol

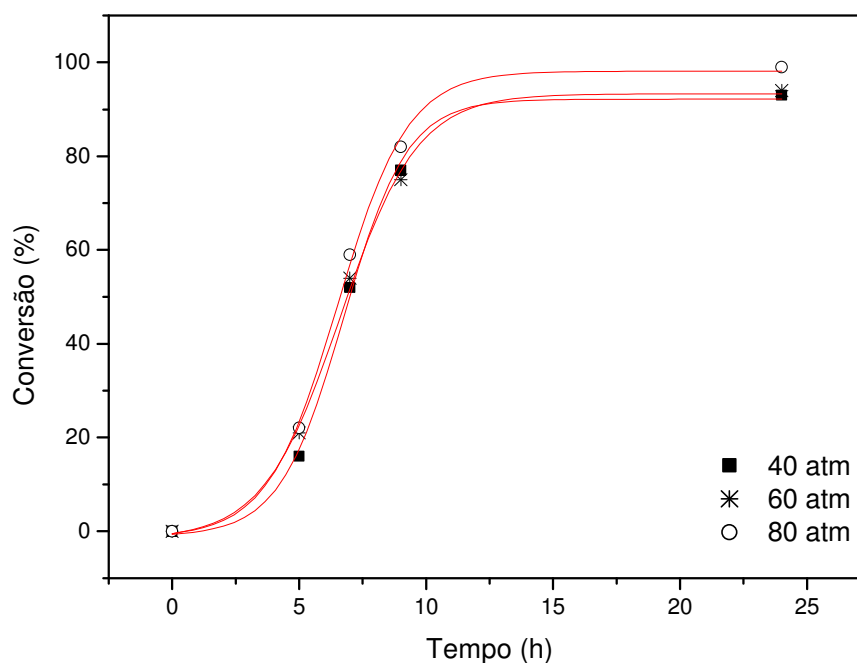


Figura 17: Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh em diferentes pressões. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 70° C.

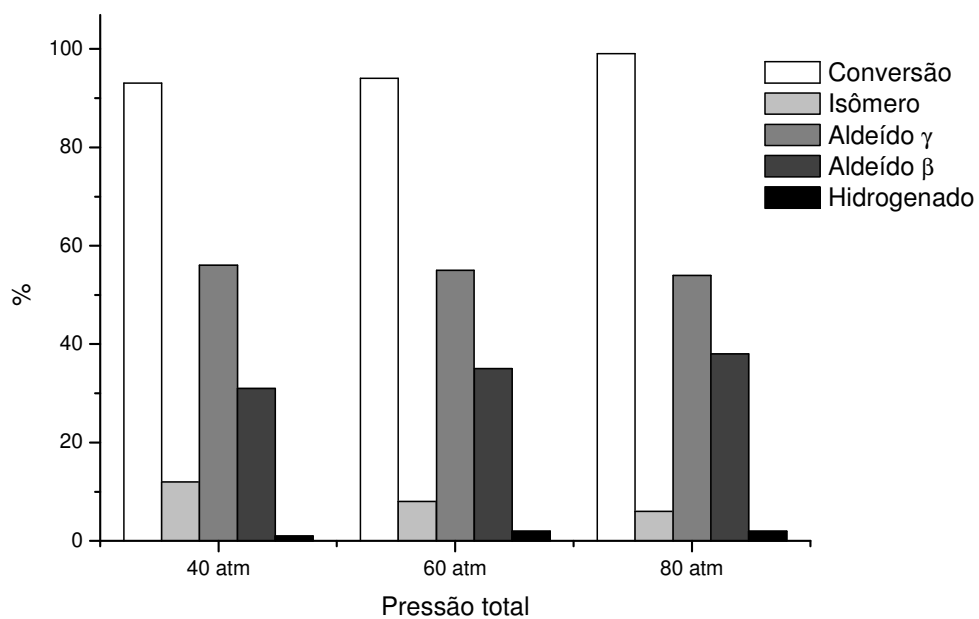


Figura 18: Conversão e distribuição dos produtos na hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh: efeito da pressão total. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 70° C, 24 horas.

**Tabela 4- Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh:
Variação da pressão**

Teste	Tempo (h)	Pressão (atm)	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)				
				Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Hidrogenado	γ/β
3	5	40	16	22	46	25	7	1,84
	7		52	16	54	28	2	1,93
	9		77	16	50	29	5	1,72
	24		93	12	56	31	1	1,81
4	5	60	21	12	50	31	7	1,61
	7		54	10	53	33	4	1,61
	9		75	8	55	34	3	1,62
	24		94	8	55	35	2	1,57
5	5	80	22	14	45	33	8	1,36
	7		59	9	52	36	3	1,44
	9		82	8	53	37	2	1,43
	24		99	6	54	38	2	1,42

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,05 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 70° C.

4.3.3 - Natureza do substrato

Neste trabalho foi estudada a hidroformilação do eugenol e do estragol usando-se o catalisador heterogeneizado de ródio, em que o suporte polimérico é a Amberlite IRA-96, a fosfina é a trifenilfosfina monossulfonada e o precursor catalítico é o $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu\text{-OMe})_2]$. No eugenol a hidroxila está na posição 4 e o metóxido na posição 3 no anel aromático em relação ao grupo alila, enquanto o estragol apresenta apenas o metóxido na posição 4 no anel aromático em relação ao grupo alila.

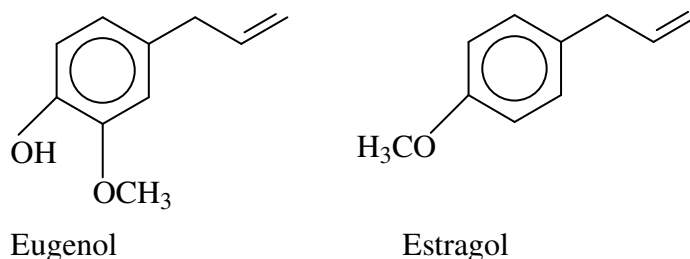


Figura 19: Estruturas do Eugenol e Estragol

Tanto na hidroformilação do eugenol quanto na do estragol, o principal produto formado foi o aldeído γ . A hidrogenação é baixa tanto para a hidroformilação do eugenol quanto para a do estragol. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.

Na Figura 20 pode-se observar que a curva de conversão para o eugenol é mais acentuada que a curva para o estragol. Em 9 horas de reação tem-se 75% de conversão do eugenol (teste 4) e 58% de conversão para o estragol (teste 6). Ambos os testes apresentaram o período de indução, indicando que a formação do catalisador ativo é lenta.

A distribuição dos produtos pode ser analisada pela Tabela 5 e pela Figura 21. Não há uma diferença significativa na distribuição dos produtos do eugenol e do estragol. O eugenol (teste 4) apresenta menor formação de isômeros e um sutil aumento de aldeído γ em relação ao estragol (teste 6). Com base no Esquema 20, em que a etapa lenta da reação é a inserção da olefina na ligação Rh-H, formando os intermediários Rh-alquila linear ou ramificado, é formada maior quantidade de intermediário Rh-alquila ramificado quando o estragol é usado, o que, por sua vez, dá origem ao aldeído β e ao isoestragol (anetol) em maior quantidade. A razão aldeído γ / aldeído β também é maior quando o substrato é o eugenol.

Kollár e colaboradores³⁷ estudaram a hidroformilação do estragol e do anetol em sistema homogêneo usando catalisadores de platina e ródio. Na reação do estragol usando-se catalisador de ródio (RhCl_3) e trifenilfosfina como ligante, foram necessárias 7 horas de reação para se ter uma conversão de 97%, usando 80 atm de pressão 1:1 (CO/H_2) e 100° C. Na hidroformilação do eugenol usando-se catalisador de ródio e trifenilfosfina como ligante, Da Silva e colaboradores⁶² precisaram de 5 horas para a conversão total do eugenol, usando-se uma temperatura de 60° C e 20 atm. Não há estudos que utilizem os dois substratos nas mesmas condições de reação, sendo difícil a sua comparação com o presente trabalho.

Tabela 5 - Hidroformilação do eugenol e do estragol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh: Variação do substrato

Teste	Tempo (h)	Substrato	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)				
				Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Hidrogenado	γ/β
4	5	Eugenol	21	12	50	31	7	1,61
	7		54	10	53	33	4	1,61
	9		75	9	55	34	2	1,62
	24		94	8	55	35	2	1,57
6	5	Estragol	11	24	45	28	3	1,61
	7		43	15	51	33	1	1,55
	9		58	14	51	34	1	1,5
	24		97	13	51	35	1	1,46

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,05 mmol de TPPMS), 5 mmol de Substrato, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C.

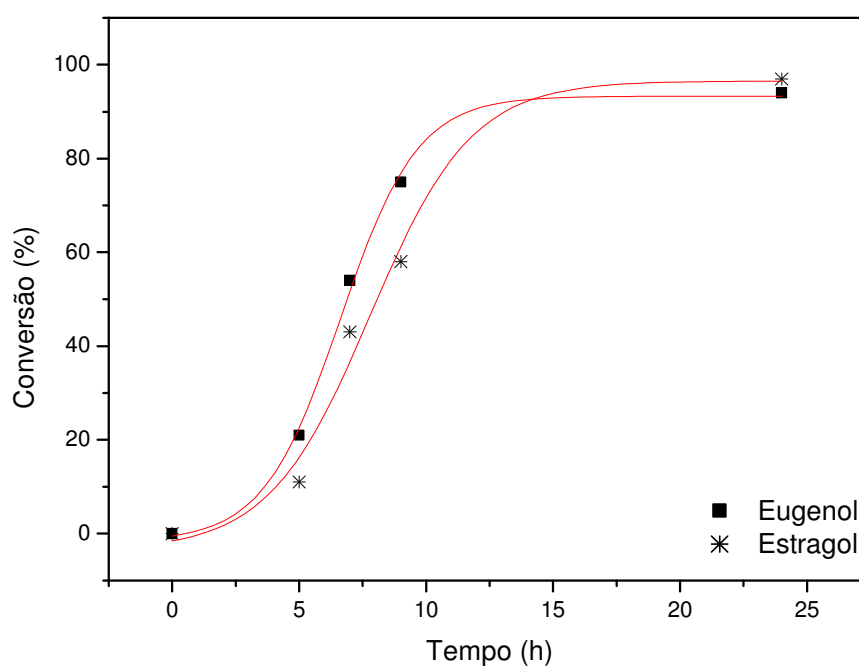


Figura 20: Curvas cinéticas para a hidroformilação do eugenol e estragol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,05 mmol de TPPMS), 5 mmol de Substrato, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C.

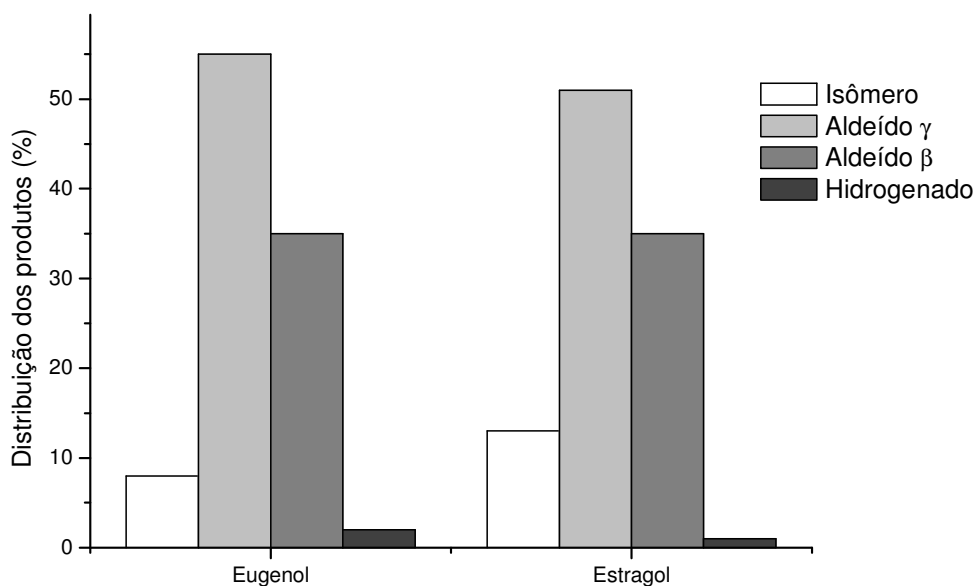


Figura 21: Distribuição dos produtos de hidroformilação do eugenol e do estragol promovida pelo catalisador IRA96/TPPMS/Rh. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Substrato, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C, 24 horas.

4.3.4- Reutilização do catalisador

Como descrito na introdução geral, tanto o catalisador homogêneo quanto o catalisador heterogêneo apresentam vantagens e desvantagens. Podem-se associar as vantagens que os catalisadores por complexo de transição apresentam, como condições mais brandas de reação e maior seletividade, às vantagens que a catálise heterogênea apresenta pela utilização dos catalisadores heterogeneizados.

Neste sistema, após o término do primeiro ciclo de reação, a autoclave foi despressurizada sob o fluxo de argônio, e a solução contendo os produtos, o solvente e o restante do substrato foi retirada com o auxílio de uma seringa. Em seguida, sob atmosfera inerte, a autoclave foi recarregada com nova porção de solvente, substrato e pressão de CO e H₂. Os resultados estão dispostos na Tabela 6.

No primeiro ciclo de 24 horas, houve uma conversão de 97%, enquanto no segundo ciclo a conversão foi de apenas 75%. Devido a esta queda na conversão, um terceiro ciclo não foi realizado. Quanto à distribuição dos produtos, pode-se notar que nos dois testes há maior

formação de aldeído γ , mas, no primeiro ciclo, a regioseletividade para o produto γ é maior. Houve formação de eugenol hidrogenado apenas no primeiro ciclo, enquanto a isomerização ocorre em maior proporção no segundo ciclo. O Esquema 19 (página 49) apresenta duas espécies catalíticas, uma para a hidrogenação ($\text{RhCl}(\text{PR}_3)\text{L}_2$) onde L pode ser uma fosfina ou um grupo CO; e outra espécie para a isomerização ($\text{RhH}(\text{PR}_3)\text{L}_2$). No primeiro ciclo, há formação das duas espécies no início da reação, como discutido anteriormente. Posteriormente, é formado o catalisador para a hidroformilação. Já no segundo ciclo, parece não haver a espécie catalítica para a hidrogenação, com um átomo de cloro coordenado ao ródio, mas há a presença da espécie que catalisa a isomerização, indicando que o catalisador de hidrogenação é formado apenas no primeiro ciclo de reação, a partir do precursor catalítico.

Este catalisador foi preparado com uma resina que inicialmente era neutra, sendo necessária a sua ativação, ou seja, a formação de um grupo iônico, através da passagem de uma solução ácida, formando o íon amônio. Portanto, não se pode esperar uma grande estabilidade desta resina, principalmente se o pH não for controlado.

Tabela 6 - Hidroformilação do eugenol promovida pelo IRA96/TPPMS/Rh: Reutilização do catalisador heterogeneizado

Teste	Ciclo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)				
			Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Hidrogenado	γ/β
7	1	97	5	54	32	9	1,69
8	2	75	10	49	41	0	1,2

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H_2 (1:1), 70° C, 24 horas.

4.4 - Hidroformilação do eugenol usando catalisador de ródio ancorado na resina Amberlite IRA-900

A resina Amberlite IRA-900 é um polímero de poli(estireno)divinilbenzeno com grupos de amônio quartenário tendo como contra-íon o cloreto:

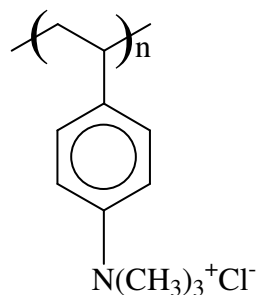


Figura 22: Estrutura da resina Amberlite IRA-900

Para a avaliação do catalisador IRA900/TPPMS/Rh na hidroformilação de alil-aromáticos, os seguintes efeitos foram estudados:

- ✓ Efeito da pressão
- ✓ Efeito da temperatura
- ✓ Natureza do substrato
- ✓ Reciclagem do catalisador

4.4.1 - Efeito da pressão

Neste estudo, a pressão total e parcial dos gases foi variada na hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh. Os resultados estão apresentados na Tabela 7. Comparando-se os testes 9, 10 e 11, onde a razão hidrogênio/ monóxido de carbono é igual a um, após 7 horas de reação tem-se um pequeno aumento na conversão com o aumento da pressão, principalmente quando a pressão é aumentada de 40 para 60 atm. Como esse aumento na conversão é muito pequeno em relação ao aumento da pressão, conclui-se que a reação não é controlada pela difusão (Figura 23).

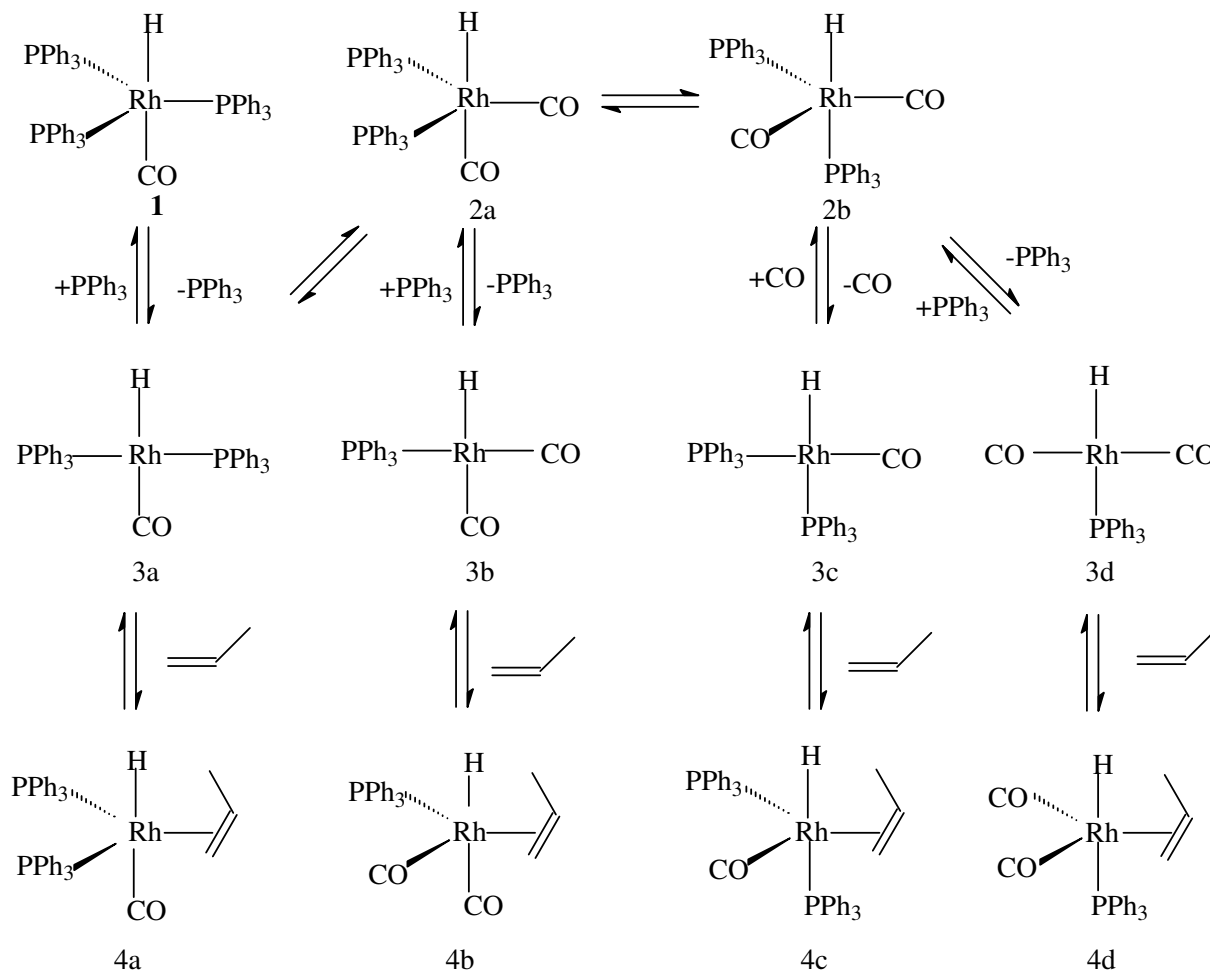
Os testes 9, 12 e 13, em que as pressões parciais de CO e H₂ são variadas, podem ser comparados na Figura 24. Mantendo a pressão de CO constante (20 atm) e aumentando a pressão de H₂, de 20 para 40 atm, nota-se um grande aumento na conversão, passando de 72%

para 99% em 7 horas de reação. Mantendo a pressão de H₂ constante (20 atm) e aumentando a pressão de CO de 20 para 40 atm, não é notada diferença significativa na conversão. Pode-se concluir que a ordem é positiva em relação ao hidrogênio e zero em relação ao CO. Variando-se a pressão parcial, porém, nota-se um período de indução. Esse período é maior quando a pressão de CO é aumentada, indicando que, embora a pressão de CO não influencie na conversão do substrato, ela influencia na formação da espécie catalítica ativa na hidroformilação. Pela literatura,⁶² o CO é de ordem negativa e o H₂ de ordem zero na hidroformilação em sistema homogêneo usando-se complexo de ródio como catalisador. Por Diwakar e colaboradores,⁶³ a pressão de hidrogênio é de primeira ordem, e a pressão de monóxido de carbono é de ordem negativa a partir de 30 atm, em temperaturas acima de 90° C, em sistema heterogeneizado, usando-se complexo de ródio ancorado em resina de troca iônica Amberlite IRA-93.

A seletividade pode ser acompanhada pela Figura 25. Esse gráfico mostra os resultados em 9 horas de reação, exceto para a razão 1:2 de CO/H₂, em que a reação é completa em 7 horas. As reações apresentam alta seletividade para os aldeídos e são regioseletivas para o aldeído γ . Considerando a relação CO/H₂ igual a 1, observa-se que o aumento da pressão total aumenta a seletividade para o aldeído β . A 40 atm (teste 9), obtém-se 32% de aldeído β e a 80 atm (teste 11), obtém-se 40% do mesmo aldeído. A distribuição dos produtos não foi influenciada quando a pressão parcial foi variada (testes 12 e 13).

A razão γ/β depende da pressão total, quando a reação é realizada a 40 atm, a razão γ/β é de 1,72 (Teste 9). Quando a reação é realizada a 80 atm a razão γ/β diminui para 1,38 (Teste 11). Esse resultado indica que o aumento da pressão influencia a espécie catalítica intermediária formada levando a diferente distribuição dos produtos. De acordo com a literatura,³¹ a regioseletividade depende do número de fosfinas coordenadas ao ródio (Esquema 21), a elevada concentração de PPh₃ favorece um intermediário com três fosfinas (**1**), enquanto a baixa concentração favorece um intermediário com uma ou duas fosfinas (**2a e 2b**). Wilkinson⁶⁴ e Andretta⁶⁵ sugeriram que a espécie **3a** com duas fosfinas, pela dissociação de uma PPh₃, levaria a uma maior razão aldeído linear/ramificado, e que concentrações moderadas de fosfina levariam aos intermediários **3b** e **3d**, contendo apenas uma fosfina, levando a baixas razões aldeído linear/ramificado. Assim, a formação da espécie **4a**, formada a partir do intermediário **3a**, leva a aldeído linear, enquanto as espécies **4b**, **4c** e **4d**, formadas a partir dos intermediários **3b**, **3c** e **3d**, levam a aldeídos ramificados. Nesse trabalho, não foi a concentração de fosfina que variou, e sim a pressão de CO, que, ao ser

aumentada, competiu pelos sítios de coordenação do ródio, ocupando-os em detrimento da fosfina, formando os intermediários **2a** e **2b**, em detrimento do intermediário **1**. Esses intermediários levaram à formação de mais aldeídos β , com as baixas razões γ/β .



Esquema 21: Intermediários envolvidos na determinação da regioseletividade da hidroformilação do eugenol usando-se o catalisador IRA900/TPPMS/Rh

Observa-se, também, que quando a razão CO/H_2 é igual a 1, o aumento da pressão suprime o produto hidrogenado. No Esquema 5 (página 13) está representado o mecanismo de reação de hidroformilação de um alqueno. Na etapa **3** há a formação de um intermediário quadrático plano Rh-alquila linear ou ramificado. Se na etapa seguinte houver a eliminação da olefina, o isômero será formado. Se houver a adição oxidativa do hidrogênio, o produto será o hidrogenado. Se houver a coordenação de um CO, formando o intermediário **4**, o produto será um aldeído. Portanto, o aumento da pressão de CO desfavorece a formação do produto hidrogenado, favorecendo a hidroformilação.

**Tabela 7- Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh:
Efeito da pressão**

Teste	Tempo	Pressão (atm)	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)				
				Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Hidrogenado	γ/β
9	5	20 CO/20H ₂	60	14	49	29	8	1,69
	7		72	10	54	30	6	1,8
	9		85	8	55	32	5	1,72
	24		96	12	52	30	6	1,73
10	5	30 CO/30H ₂	55	11	56	33	0	1,7
	7		79	10	56	34	0	1,65
	9		89	8	56	36	0	1,55
	24		99	5	57	37	1	1,54
11	5	40 CO/40H ₂	55	11	37	33	19	1,12
	7		79	5	55	39	0	1,44
	9		93	5	55	40	0	1,38
	24		100	7	55	40	0	1,38
12	5	40 CO/20H ₂	36	12	51	35	2	1,46
	7		68	11	52	36	1	1,44
	9		84	11	52	36	1	1,44
	24		98	10	53	36	1	1,47
13	3	40 H ₂ / 20 CO	22	22	44	31	3	1,42
	5		85	13	52	34	1	1,53
	7		99	10	54	35	1	1,54

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 70° C.

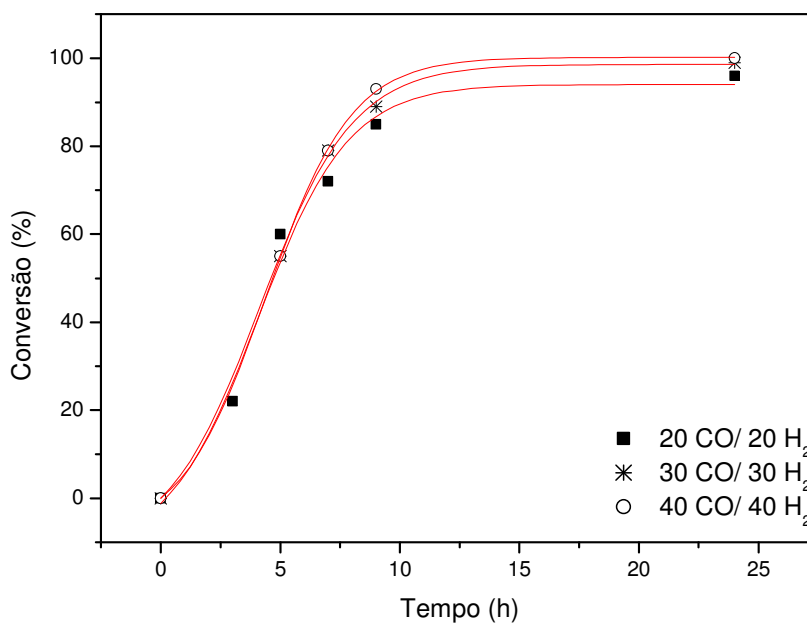


Figura 23: Curvas cinéticas para a hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: efeito da pressão. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 70° C.

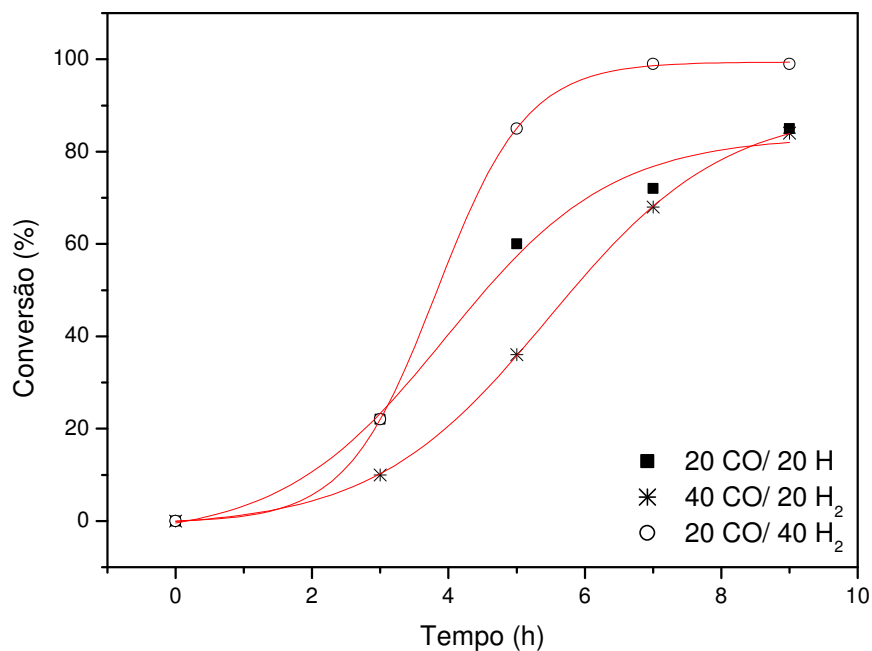


Figura 24: Curvas de conversão em função do tempo para a hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: efeito da pressão parcial. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 70° C.

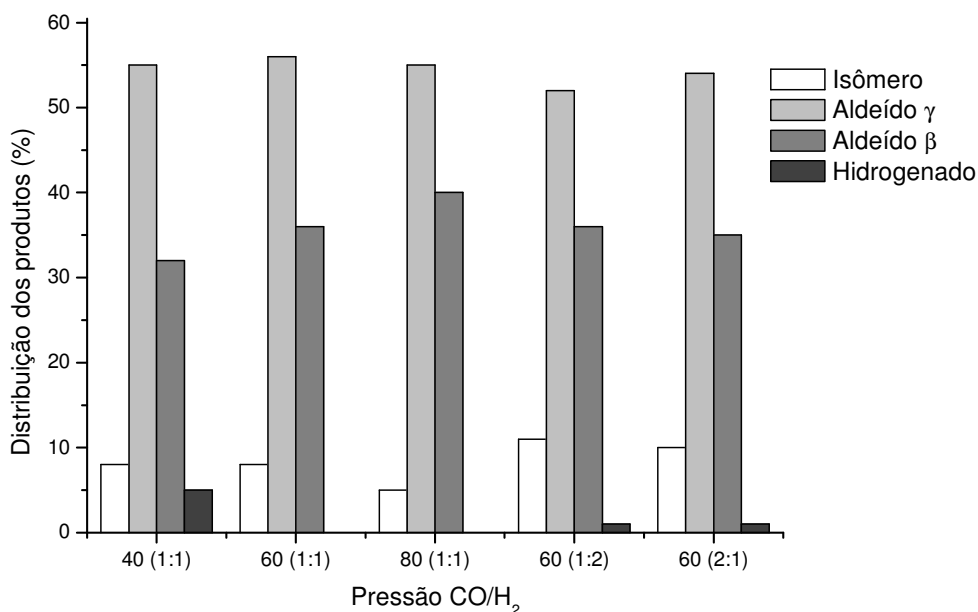


Figura 25: Distribuição dos produtos de hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: efeito da pressão total e parcial. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 70° C, 9 horas.

4.4.2 - Variação da temperatura

A resina Amberlite IRA-900, contendo o cloreto como contra-íon, tem uma temperatura de estabilidade baixa, 77° C. Foram usadas as temperaturas de 50 e 70° C, observando o aspecto da resina após o término da reação. Os resultados do efeito da temperatura estão dispostos na Tabela 8.

Pelo gráfico da Figura 26, verifica-se que a temperatura tem uma grande influência na conversão. Na menor temperatura, 50° C, a conversão é muito menor que quando a reação é realizada a 70° C. Em 9 horas tem-se apenas 27% da conversão do eugenol a 50° C e 89% a 70° C. Não há período de indução quando a temperatura é de 70° C (teste 10), enquanto a reação se processa mais lentamente a 50° C. O aumento da temperatura também influencia a seletividade. No teste 14 (50° C), a isomerização do substrato é alta, 20% em 24 horas,

enquanto no teste 10 (70° C) foi de apenas 5% no mesmo tempo. A temperatura baixa, 50° C, favorece a hidrogenação. Em 24 horas há 18% de produto hidrogenado, enquanto a 70° C há apenas traços (Figura 27). A formação de aldeídos também é influenciada pela temperatura, aumentando com a elevação da temperatura, e a regioselevidade é melhorada para o teste 10 (70° C). Os testes indicam que a formação da espécie ativa para a hidroformilação, o intermediário **4**, (Esquema 5, página 13) é favorecida pelo aumento da temperatura.

Tabela 8 - Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: Efeito da Temperatura

Teste	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)				
				Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Hidrogenado	γ/β
14	5	50	10	24	29	21	26	1,38
	7		14	21	36	26	17	1,38
	9		27	23	34	25	18	1,36
	24		60	22	35	25	18	1,4
10	5	70	55	11	56	33	0	1,7
	7		79	10	56	34	0	1,65
	9		89	8	56	36	0	1,55
	24		99	5	57	37	1	1,54

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1).

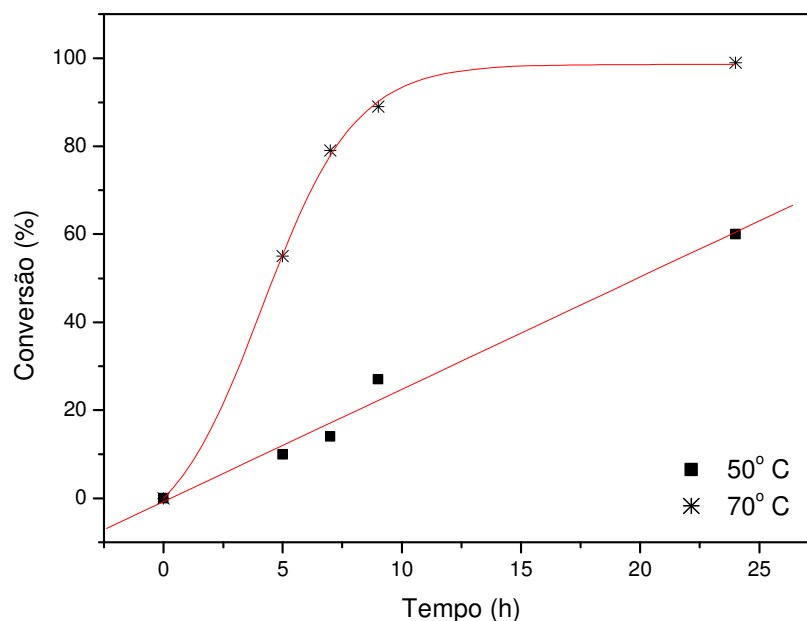


Figura 26: Curvas cinéticas para a hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: efeito da temperatura. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1).

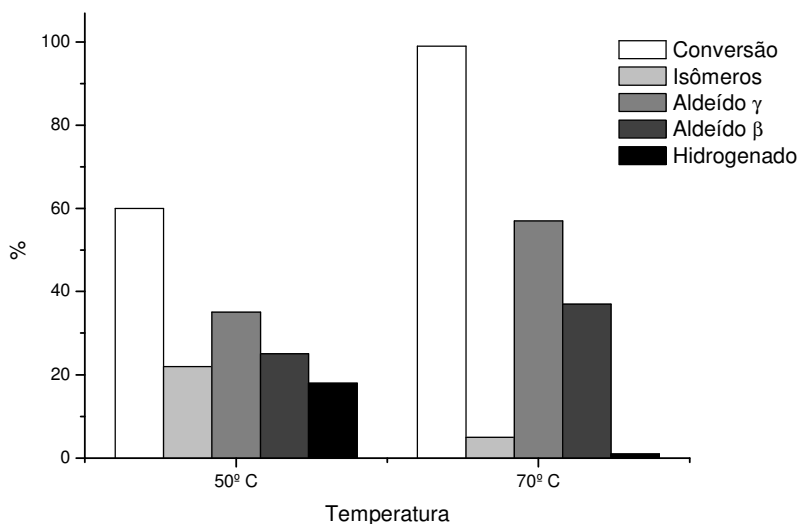


Figura 27: Conversão e distribuição dos produtos da hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh em duas temperaturas distintas. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 24 h.

É observado que, quando a temperatura de hidroformilação do eugenol é variada de 70 para 90° C usando o catalisador IRA96/TPPMS/Rh, não há modificação significativa na conversão. Já quando a temperatura é variada de 50 para 70° C usando o catalisador IRA900/TPPMS/Rh, há um aumento significativo com o aumento da temperatura. Esse resultado sugere que nas temperaturas baixas a velocidade da reação é controlada, entre outros fatores, pela cinética, acima de 70° C o controle é, entre outros fatores, difusional.

4.4.3 - Variação do substrato

Para verificar o escopo de aplicação do catalisador, foi estudada a hidroformilação de três substratos diferentes: o limoneno, o eugenol e o estragol. Estes substratos são facilmente obtidos de óleos essenciais e a sua hidroformilação resulta aldeídos de maior valor comercial. As estruturas destas olefinas estão representadas na Figura 28.

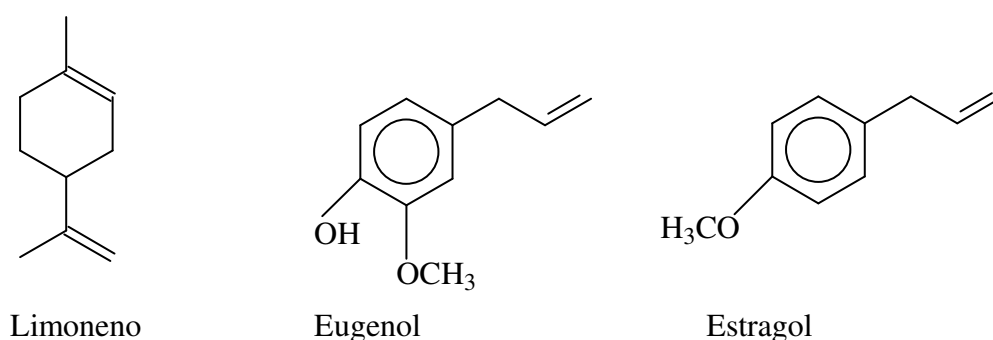


Figura 28: Estruturas das olefinas limoneno, eugenol e estragol.

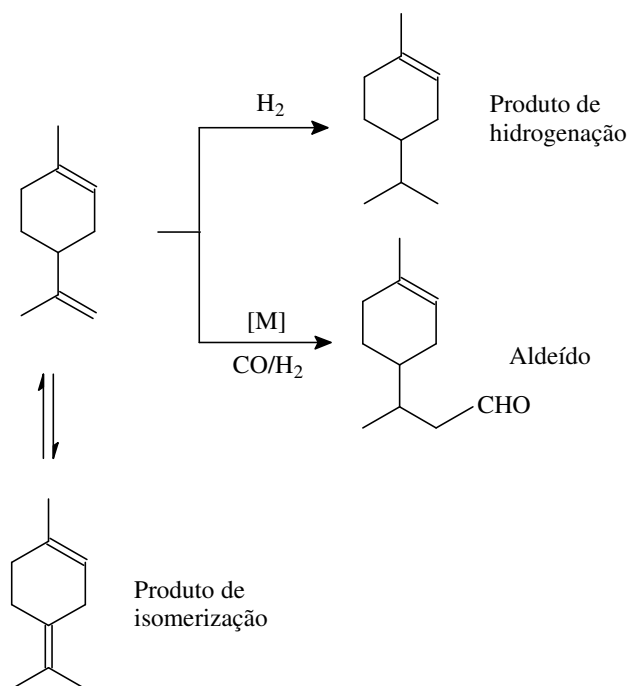
Na Tabela 9 e Figura 29 estão dispostos os resultados da hidroformilação das olefinas terpênicas e alil-aromáticas. Na condição de reação empregada, tanto o eugenol quanto o estragol levaram a formação dos aldeídos γ e β .

Quanto à conversão dos substratos eugenol e estragol (testes 10 e 15): o eugenol apresenta melhor reatividade uma vez que, em 9 horas de reação, 89% do substrato foi convertido. Neste mesmo tempo, apenas 24% de estragol foi consumido. É interessante salientar que a regioseletividade diminui com o tempo de reação na hidroformilação do eugenol e aumenta com o tempo na hidroformilação do estragol. Na reação com o eugenol, esse resultado indica que o isômero formado no percurso da reação é hidroformilado, formando mais aldeído β . Assim a porcentagem de aldeído γ formada é mantida durante a reação, enquanto a porcentagem de aldeído β aumenta e a de isômeros diminui. Quando o estragol é hidroformilado, observa-se que a porcentagem de aldeído β se mantém durante a

reação, enquanto a porcentagem de aldeído γ aumenta, indicando que há a re-isomerização formando novamente o estragol, que é hidroformilado.

Na hidroformilação do limoneno (teste 16, Esquema 22), apenas um aldeído é formado, pois há uma dupla ligação entre um carbono terciário e um carbono primário que pode ser hidroformilada e uma dupla ligação em um anel de seis membros, entre um carbono terciário e um carbono secundário, sendo mais difícil de ser hidroformilada. Como subproduto, pode ser formado o isômero ou o produto de hidrogenação. A reação com o limoneno é bastante quimiosseletiva, formando mais de 90% do aldeído. No entanto, essa é uma reação mais lenta que as demais, com apenas 56% de conversão em 24 horas de reação, a dupla ligação está entre um carbono terminal e um carbono dissubstituído, o que diminui a sua reatividade, de acordo com a literatura.³² A hidroformilação do limoneno em sistema bifásico foi estudada por Barros e colaboradores.⁶⁶ Para uma conversão de 80% e seletividade de 92% para o aldeído, foi usada uma temperatura de 80° C e pressão de 80 atm CO/H₂ 1:1 em 24 horas de reação. Estas condições são consideradas drásticas no sistema heterogeneizado usando a resina de troca aniônica Amberlite IRA-900, uma vez que a temperatura não pode ultrapassar 70° C. Embora a hidroformilação do limoneno seja quimiosseletiva e regioseletiva, a conversão é baixa nessas condições de reação.

Quando o eugenol e o estragol são hidroformilados usando-se catalisador de ródio ancorado na resina de troca iônica Amberlite IRA-900, não há período de indução. Embora a conversão do estragol seja menor, a reação é apenas lenta, não necessitando de um período para a formação da espécie catalítica. Quando a resina de troca iônica Amberlite IRA-96 foi usada como suporte do catalisador para a hidroformilação desses dois substratos, houve um período de indução. Esses resultados mostram que o suporte influencia na formação das espécies catalíticas ativas na reação.



Esquema 22: Transformações do limoneno nas condições da hidroformilação

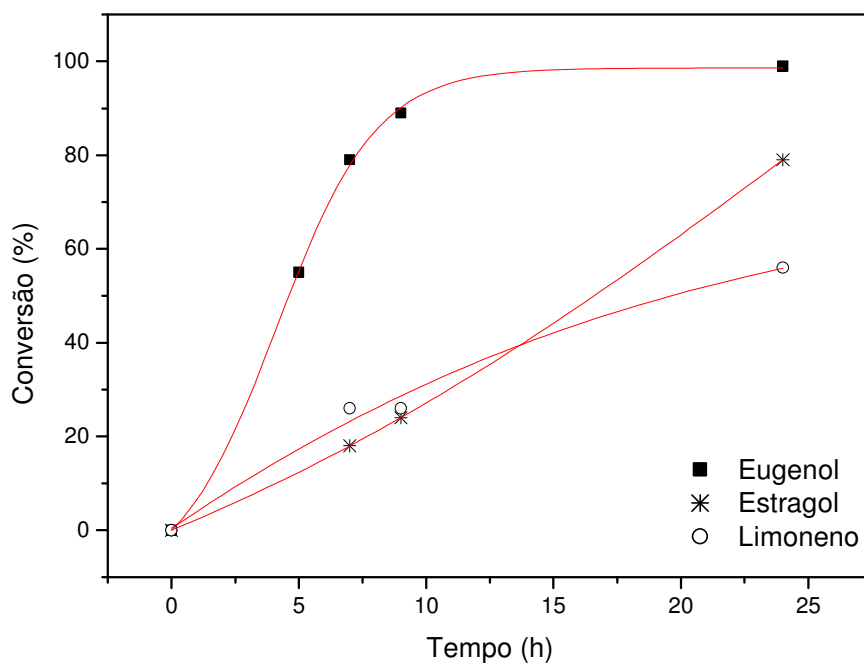


Figura 29: Curvas de cinéticas para a hidroformilação do limoneno, estragol e eugenol usando o catalisador IRA900/TPPMS/Rh. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de substrato, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C.

Tabela 9: Hidroformilação de vários substratos promovida pelo catalisador ancorado na resina Amberlite IRA-900: Variação do substrato

Teste	Tempo (h)	Substrato	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)				
				Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Hidrogenado	γ/β
10	5	Eugenol	55	11	56	33	0	1,7
	7		79	10	56	34	0	1,65
	9		89	8	56	36	0	1,55
	24		99	5	57	37	1	1,54
15	7	Estragol	18	12	36	33	19	1,1
	9		24	8	54	32	6	1,67
	24		79	5	60	33	2	1,81
16	7	Limoneno	26	3	97 ^a	0	0	
	9		26	5	95 ^a	0	0	
	24		56	6	94 ^a	0	0	

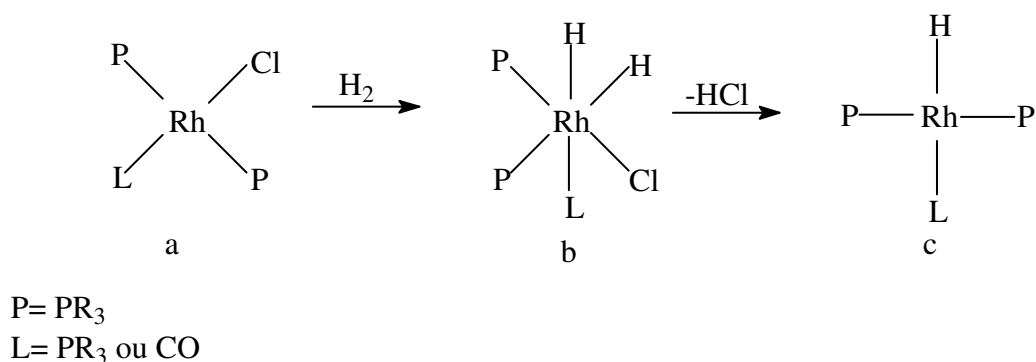
Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de substrato, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C, 24 horas.

^a Para o limoneno o aldeído formado é o terminal, tratado no Esquema 25.

4.4.4 - Reutilização do catalisador

Na reciclagem do catalisador, a quimiosseletividade muda (Tabela 10). Há aumento da quantidade de isômeros e hidrogenados, e a diminuição da quantidade de aldeídos no segundo e terceiro ciclo de reação. A regioseletividade dos aldeídos também é afetada no terceiro ciclo, o que pode ser comprovado pela razão entre aldeído γ e aldeído β . Enquanto nos dois primeiros ciclos essa razão é de 1,55, no terceiro ciclo a razão aumenta, passando para 1,68. No primeiro ciclo, a porcentagem de aldeído γ formado é a mesma no curso da reação, e a porcentagem de aldeído β formado aumenta com o decréscimo de isômeros. Esse fato indica que o isômero é hidroformilado, formando mais aldeído β . No segundo e terceiro ciclos, a porcentagem dos dois aldeídos aumenta com o decorrer da reação, enquanto a porcentagem de isômero diminui, indicando que parte deste isômero hidroformila, e parte do isômero se re-isomeriza formando o eugenol novamente, que é hidroformilado. No último ciclo, porém, a re-isomerização parece maior, formando novamente o eugenol, que é hidroformilado. Isso leva a uma maior razão linear/ramificado.

Nota-se que a atividade do catalisador nos ciclos seguintes ao primeiro é menor ao longo da reação (Figura 30), mostrando que são necessárias 24 horas para uma boa conversão do substrato. Há um período de indução do catalisador no segundo e terceiro ciclos, sendo que no terceiro ciclo esse período é maior. O período de indução pode ser devido à inativação de parte do catalisador, devido à sua lixiviação. A maior formação de isômeros e de hidrogenados no início da reação se deve à formação de espécies catalíticas ativas para estas reações. Como foi discutido anteriormente, a partir do precursor catalítico $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})(\mu\text{-OMe})]_2$, as espécies **a** e **c** podem ser formadas (Esquema 23). Essas espécies são responsáveis pela hidrogenação e isomerização, respectivamente. No segundo e terceiro ciclos parece que essas espécies estão presentes em maior quantidade, o que explica a maior formação de isômeros e hidrogenados no início da reação.



Esquema 23: Formação das espécies catalíticas na reação de hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh

Tabela 10: Hidroformilação do eugenol usando o catalisador IRA900/TPPMS/Rh: Reutilização do catalisador

Teste	Tempo (h)	Ciclo	Distribuição dos produtos (%)					
			Conversão (%)	Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Hidrogenado	γ/β
17	5	1 ^o	55	11	56	33	0	1,7
	7		79	10	56	34	0	1,65
	9		89	8	56	36	0	1,55
	24		99	5	57	37	1	1,54
18	5	2 ^o	13	20	42	29	9	1,45
	7		24	21	44	28	7	1,57
	9		42	14	48	31	7	1,55
	24		96	7	56	36	1	1,55
19	5	3 ^o	6	61	0	0	39	
	7		10	22	42	26	10	1,62
	9		44	16	48	30	6	1,6
	24		95	8	57	34	1	1,68

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70^o C, 24 horas.

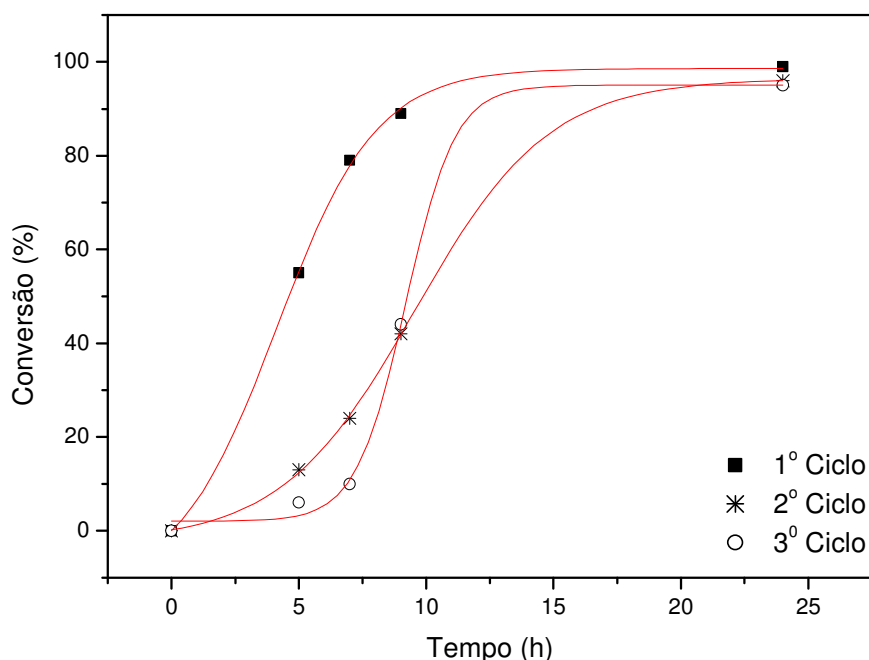


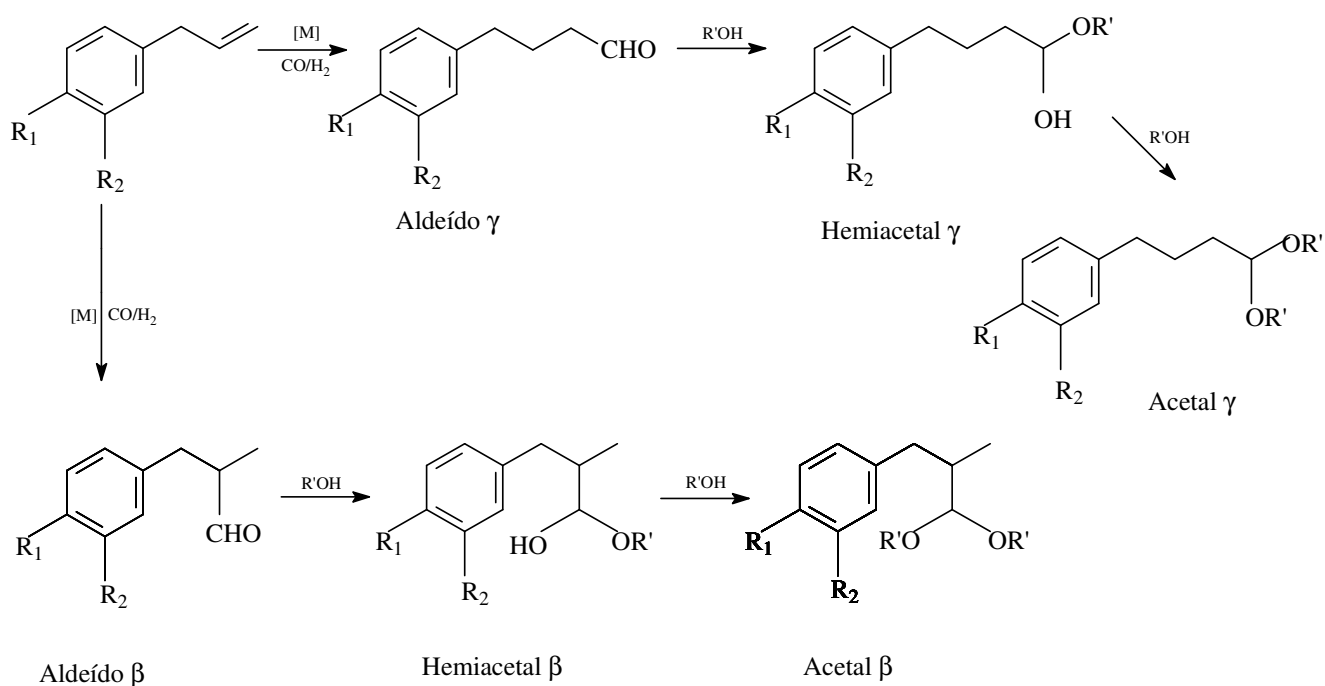
Figura 30: Hidroformilação do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: reciclagem do catalisador. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 15,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70^o C.

Comparando os catalisadores IRA900/TPPMS/Rh e IRA96/TPPMS/Rh, o catalisador IRA900/TPPMS/Rh apresenta melhor atividade, seletividade para o aldeído γ e maior estabilidade, podendo ser, assim, reciclado pelo menos três vezes.

M. M. Diwakar et al.⁶³ estudou a hidroformilação do 1-hexeno em tolueno como solvente utilizando a resina Amberlite IRA-93 como suporte. Em 4 horas de reação, foi alcançada uma conversão de 97%; entretanto, baixa seletividade para aldeídos, 54%. A alta isomerização foi responsável pela baixa regiosseletividade, apresentando uma razão aldeído linear/aldeído ramificado igual a um. Os resultados apresentados neste trabalho, na hidroformilação do eugenol usando as resinas Amberlite IRA-900 e Amberlite IRA-96 como suporte para o complexo de ródio, parecem melhores, pois mesmo o catalisador sendo menos ativo, a seletividade é maior, produzindo menor quantidade de isômeros. Além disso o substrato usado nos testes é mais complexo que o substrato usado no trabalho de Diwakar.

4.5 - Reações tandem ‘Hidroformilação/Acetalização’ usando um catalisador de ródio ancorado na resina de troca iônica Amberlite IRA-900

A sequência hidroformilação/ acetalização (reação tandem hf/ac) foi estudada para o eugenol e para o estragol obtendo acetais como produtos, a fim de verificar a eficiência dos catalisadores de ródio heterogeneizados usando alcoóis como solventes. A reação de acetalização é uma reação de equilíbrio. Primeiramente é formado o hemiacetal, que reage com mais uma molécula de álcool e forma o acetal. Como dito na introdução deste trabalho, os hemiacetais de cadeia aberta são instáveis- uma vez formados são rapidamente convertidos em acetais. O Esquema 24 mostra a sequência hf/ac para o eugenol e o estragol.



Eugenol: $R_1 = OH$, $R_2 = OCH_3$

Estragol: $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$

$R' = Me, Et, \dots$

Esquema 24: Processo tandem hidroformilação/acetalização do eugenol/estragol

O sistema hidroformilação/ acetalização foi testado pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh e usando-se o metanol como solvente.

4.5.1 - Variação da pressão parcial

A pressão parcial dos gases de síntese foi variada usando o eugenol como substrato. A pressão total foi mantida em 60 atm. Comparando a conversão do substrato nos testes 20 e 21 (Tabela 11 e Figura 31), a maior pressão de hidrogênio parece favorecer a atividade do catalisador nas primeiras horas de reação, uma vez que, em 7 horas, quase metade do eugenol foi consumido (teste 20). Após 24 horas, observa-se, entretanto, que não há influência da maior pressão de hidrogênio, pois a conversão é praticamente igual nos dois testes. Verifica-se um período de indução quando a pressão de CO é aumentada e a de hidrogênio diminuída, indicando que é necessário um período de 7h para a formação da espécie catalítica. Quando a pressão é de 60 atm, 1:1 CO/H₂ (teste 22), curiosamente, percebe-se que houve um aumento na conversão, indicando que a mistura equimolar desses gases leva a melhores resultados.

Quanto à distribuição dos produtos, ambos os testes apresentam baixa isomerização e baixa hidrogenação, exceto para o teste 20, em que, no início da reação, há 12 % de isômeros. Comparando os testes 20 e 21, observa-se que o aumento da pressão de hidrogênio favorece a formação de acetais, formando, após 24 horas, 53% de acetal γ . Quando a pressão de monóxido de carbono é aumentada, forma-se apenas 11% de acetal em 24 h, e há maior formação de aldeídos, principalmente de aldeído γ .

Tabela 11- Hidroformilação/acetalização do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: efeito da pressão parcial

Teste	Tempo (h)	Pressão CO/H ₂ (atm)	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)					
				Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Acetal γ	Acetal β	Hidrogenado.
20	7	20/40	49	12	32	0	31	25	0
	9		65	8	30	0	36	26	0
	24		82	3	15	14	53	14	1
21	7	40/20	18	4	65	26	1	0	4
	9		49	5	63	22	4	0	6
	24		88	2	60	26	11	0	1
22	5	30/30	51	5	18	12	45	19	2
	7		70	4	15	15	49	17	2
	9		78	3	13	17	48	17	2
	24		98	3	4	1	58	33	1

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh]), 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 20,0 mL de Metanol, 60 atm CO:H₂, 70° C.

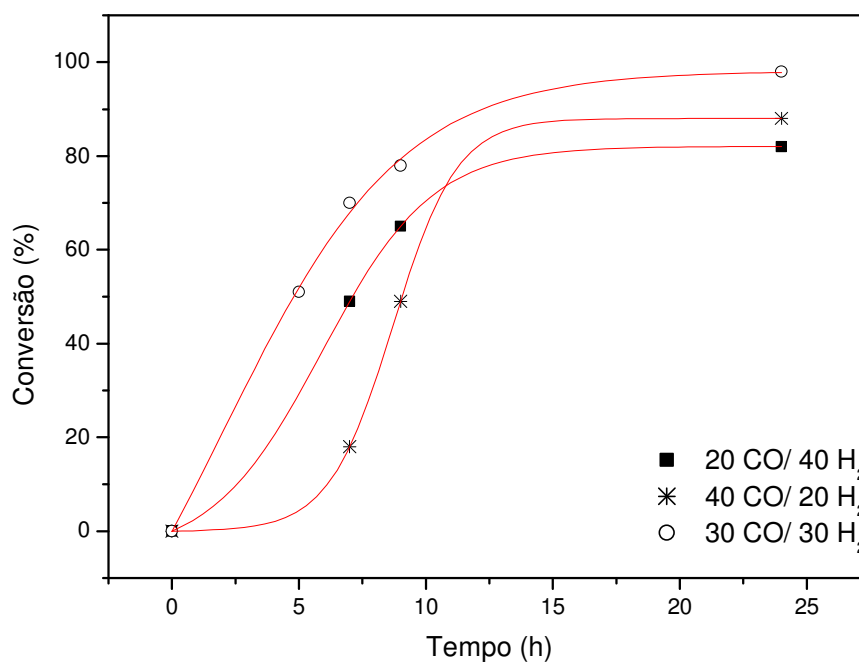


Figura 31: Curvas cinéticas da reação de hidroformilação/ acetalização do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: Efeito da pressão parcial. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 20,0 mL de Metanol, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C.

4.5.2 - Variação do suporte polimérico usando o etanol anidro como solvente

Na sequência hidroformilação/acetalização podem ser usados vários tipos de alcoóis, formando diferentes tipos de acetais. Quando o etanol é usado, forma-se um dietoxiacetal, com um átomo de carbono a mais que os acetais do metanol. Na Tabela 12 estão apresentados os resultados da reação tandem usando os catalisadores IRA900/TPPMS/Rh e IRA96/TPPMS/Rh e etanol anidro como solvente.

Há alta conversão do eugenol usando-se ambos os catalisadores, embora o catalisador IRA96/TPPMS/Rh apresente melhor atividade ao longo do tempo (Figura 37). Quando o catalisador IRA900/TPPMS/Rh é usado, tendo o etanol como solvente, observa-se um período de indução nas primeiras 5 horas, diferentemente de quando o metanol é usado como solvente neste mesmo catalisador (Tabela 11, teste 22, Figura 32). Portanto, o suporte para o catalisador se comporta de maneira distinta em cada solvente.

A distribuição dos produtos está mostrada na Figura 38. Embora idealmente a resina

seja apenas um suporte, ela apresenta grupos iônicos livres, que não estão trocados com a TPPMS e catalisador, e isto pode influenciar tanto na conversão quanto na distribuição dos produtos, dependendo do meio reacional. Por exemplo: nas condições presentes, os grupos iônicos não trocados com a TPPMS são os íons cloreto. A coordenação deste grupo ao metal e a reação com o hidrogênio torna o meio ácido pela liberação de HCl. A diminuição do pH vai depender da concentração destes íons e, conseqüentemente, do suporte polimérico.

Usando-se a resina Amberlite IRA-900 como suporte (teste 23), observa-se que os aldeídos são formados em maior quantidade no início da reação, sendo que, nas primeiras 9 horas, a porcentagem de aldeídos γ diminui enquanto a porcentagem de acetais γ aumenta, e a porcentagem de aldeídos β permanece constante. Após esse tempo, ambos os aldeídos decrescem e ambos os acetais aumentam, chegando a 77% em 24 horas. Há pouca formação dos produtos de hidrogenação e isomerização.

Usando a resina Amberlite IRA-96 como suporte (teste 24), tem-se alta seletividade para os acetais em todo o curso da reação. Nota-se que a quantidade de aldeídos formados é baixa já no início da reação, mostrando que os aldeídos são formados e imediatamente convertidos em acetais. É interessante perceber que a porcentagem de acetais γ aumenta apenas até 7 horas de reação, enquanto a porcentagem de acetais β continua a aumentar até 24 horas. Pode-se dizer que os isômeros são hidroformilados e imediatamente acetalizados, formando mais acetal correspondente. No teste 24 são formadas quantidades apreciáveis de hidrogenado e de isômeros no início da reação, indicando que espécies catalíticas ativas para estas reações são formadas inicialmente.

Pela Figura 33 pode-se comparar a distribuição dos produtos usando ambos os suportes para o catalisador. Nota-se que a principal diferença está na distribuição dos acetais. Quando o catalisador IRA900/TPPMS/Rh é usado, forma-se preferencialmente o acetal γ , com uma razão entre os acetais γ/β de 1,75. Quando o catalisador IRA96/TPPMS/Rh é usado, forma-se preferencialmente o acetal β , com uma razão entre os acetais γ/β de 0,78.

Tabela 12- Hidroformilação/acetalização do eugenol: efeito do suporte polimérico

Teste	Tempo (h)	Suporte polimérico	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)					
				Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Acetal γ	Acetal β	Hydrogenado.
23	5	IRA 900	11	9	46	29	16	0	0
	7		35	7	39	30	25	0	0
	9		58	4	27	26	34	9	0
	24		96	5	7	10	49	28	1
24	5	IRA 96	36	18	5	8	21	13	35
	7		64	14	4	9	35	23	16
	9		75	5	6	10	35	36	8
	24		98	7	10	6	32	41	5

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 20,0 mL de Etanol, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C.

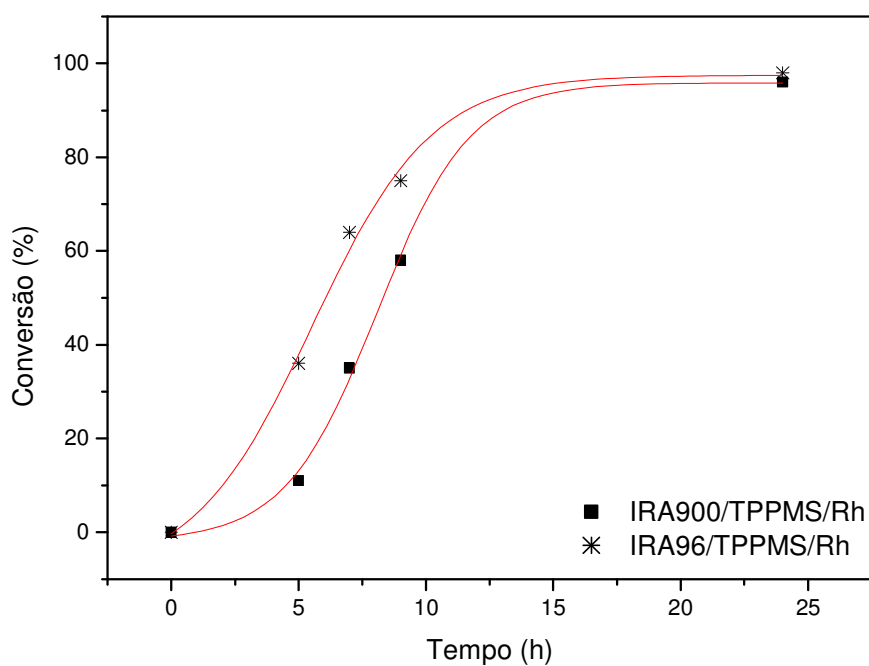


Figura 32: Curvas cinéticas da hidroformilação/acetalização do eugenol: variação do suporte para o catalisador. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 20,0 mL de Etanol, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C.

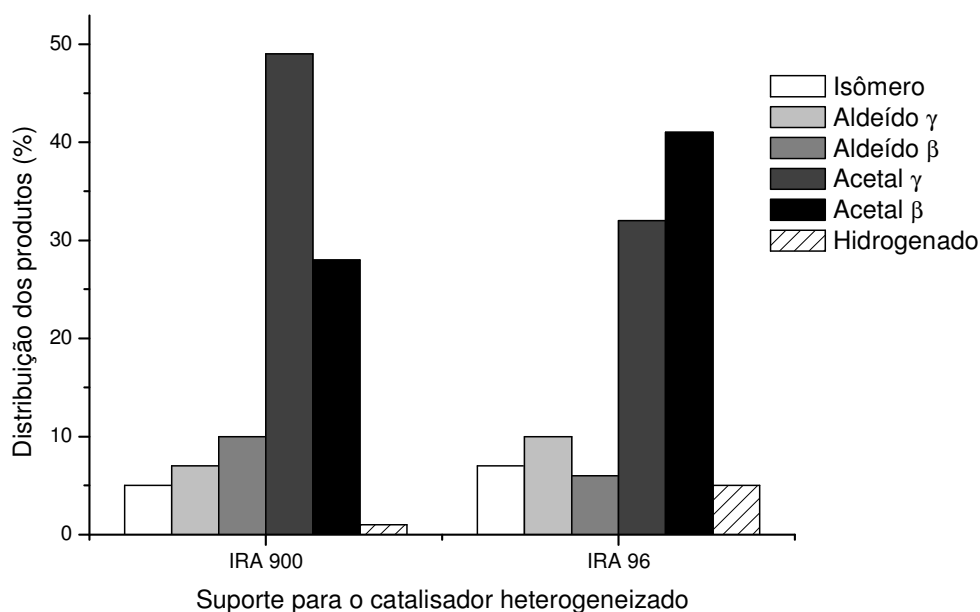


Figura 33: Distribuição dos produtos de hidroformilação/acetalização do eugenol usando as resinas Amberlite IRA-900 e IRA-96 como suporte. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 20,0 mL de Etanol, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C, 24 horas.

4.5.3 - Reutilização do catalisador

Uma das principais vantagens do uso do catalisador heterogeneizado é a possibilidade da sua reciclagem fácil. Foram realizados três ciclos de reação, usando-se o catalisador IRA900/TPPMS/Rh e metanol como solvente. Após o primeiro ciclo de reação, o reator foi despressurizado e, com o auxílio de uma seringa, a solução contendo o solvente e os produtos foi retirada. A autoclave foi reabastecida novamente com o solvente e com o substrato, foi pressurizada com CO e H₂ e aquecida à temperatura apropriada. Após este segundo ciclo, fez-se novamente o processo descrito acima para o terceiro ciclo. Não foram retiradas alíquotas periódicas.

Na Tabela 13 e na Figura 34 pode-se comparar a conversão e a distribuição dos produtos. A formação de acetais foi alta em todos os testes, sendo mais seletiva para o acetal γ . A hidrogenação e a isomerização foram baixas, assim como a formação dos aldeídos γ e β . O catalisador se mostrou estável para esta reação, a uma temperatura de 70° C e 60 atm de

pressão em 24 horas.

Tabela 13- Hidroformilação/acetalização do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh: reciclo do catalisador

Teste	Ciclo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)					
			Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Acetal γ	Acetal β	Hidrogenado.
25	1	98	3	4	1	58	33	1
26	2	96	1	10	5	51	32	1
27	3	94	1	6	3	57	31	2

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 20,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C, 24 h.

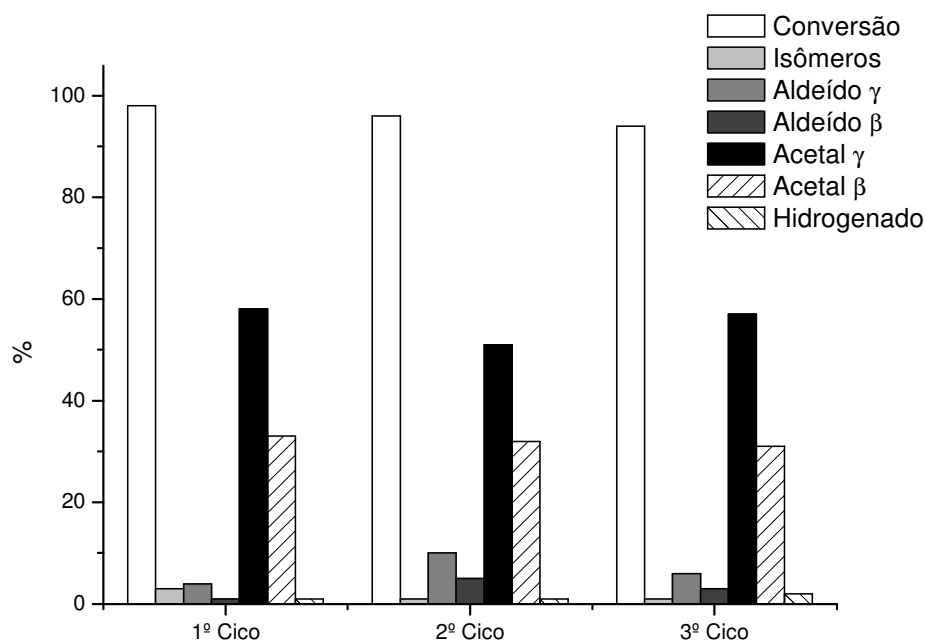
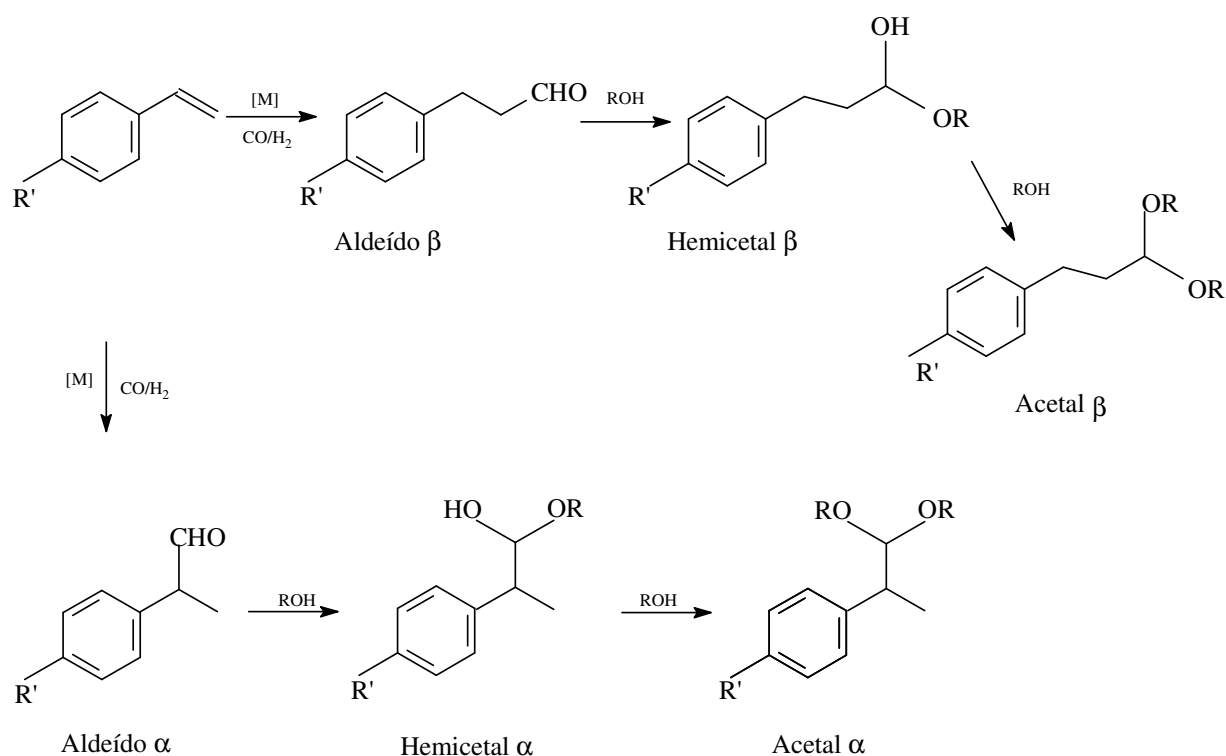


Figura 34: Conversão e distribuição dos produtos de hidroformilação/acetalização do eugenol promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 20,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C, 24 h.

4.5.4- Variação do substrato

Após o estudo da sistema tandem hidroformilação/ acetalização do eugenol, o estudo foi estendido para outros substratos alilaromáticos (eugenol e estragol), propenilaromáticos

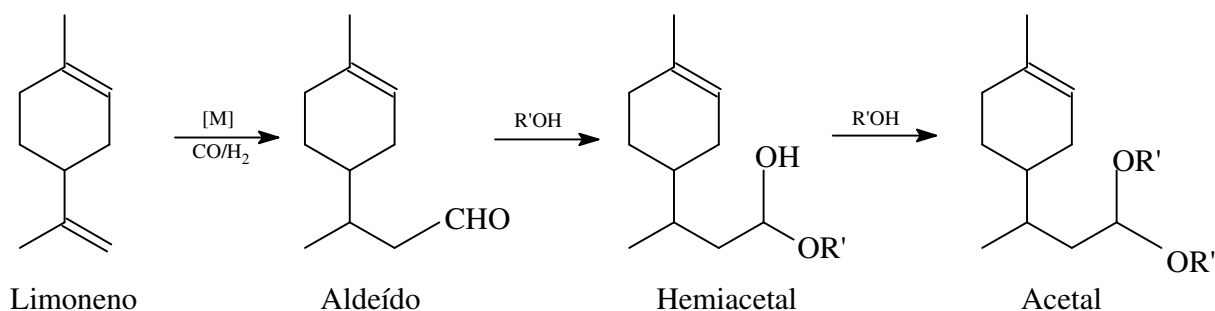
(isoeugenol e isosafrol), vinilaromáticos (estireno e metilestireno) e terpenos (limoneno). Os respectivos hemiacetais não foram detectados nestas reações, pois, como descrito na introdução, o hemiacetal é um composto pouco estável nas condições utilizadas e rapidamente se converte em acetais. O Esquema 24 mostra a reação tandem para os alilaromáticos, o Esquema 25 mostra a reação tandem para os vinilaromáticos e o Esquema 26 para o limoneno.



Estireno: R' = H

Metilestireno R' = CH₃

Esquema25: Processo tandem hidroformilação/acetalização do estireno/ metilestireno



Esquema26: Processo tandem hidroformilação/acetalização do limoneno

Os resultados do estudo sobre hidroformilação/ acetalização do eugenol, estragol, isoeugenol e isosafrol estão na Tabela 14. Estudando os compostos alilaromáticos, observa-se que não existe período de indução na hidroformilação/ acetalização do eugenol, mas existe um pequeno período de indução quando o estragol é usado (testes 28 e 29, Figura 45). O eugenol apresenta melhor atividade durante todo o tempo de reação, embora em 24 horas a conversão seja praticamente a mesma para os dois substratos.

Quando o eugenol é usado (Teste 28, Tabela 14), nota-se que há formação predominante de acetais em todo o curso da reação, chegando a 91% em 24 horas. A seletividade é maior para o acetal γ , como já era esperado, uma vez que a hidroformilação do eugenol forma preferencialmente o aldeído γ nessas mesmas condições de reação (Teste 10, Tabela 7).

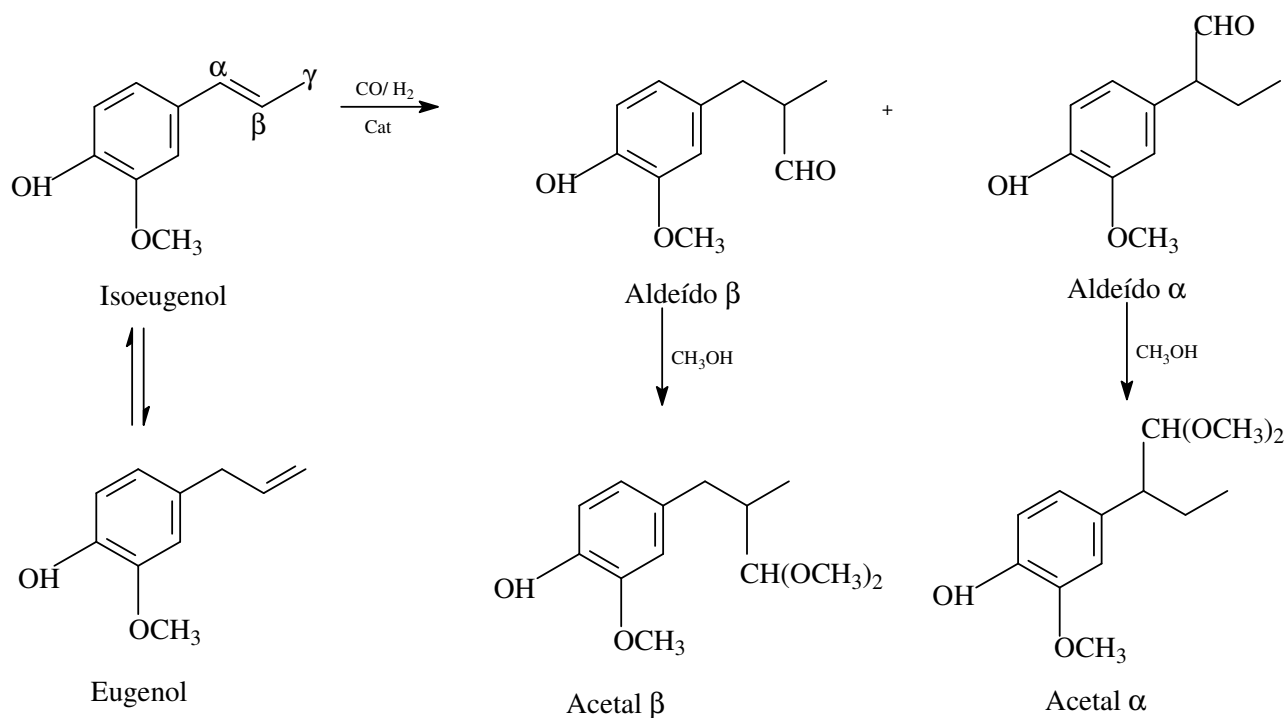
Quando o estragol é usado, a presença de aldeídos é significativa, diminuindo lentamente durante o período de reação, com 21% em 24 horas. Os acetais aumentam com o decréscimo dos aldeídos, sendo mais pronunciados em 24 horas, com 78% de acetais, 58% de acetal γ . Não é observado produto de hidrogenação, e a isomerização é baixa quando o metanol é usado como solvente.

A regioseletividade para os produtos lineares (γ) pode ser calculada pela soma dos produtos γ dividida pela soma de todos os produtos γ e β :

$$\gamma = \frac{[(ald. \gamma + acetal \gamma)]}{(ald \gamma + ald \beta + acetal \gamma + acetal \beta)} \times 100.$$

Em 24 horas, a regioseletividade para γ foi de 1,82 para o eugenol e de 1,91 para o estragol.

A hidroformilação/ acetalização é uma reação lenta. Houve uma conversão de 9% em 24 horas para o isoeugenol (Teste 31) e para o isosafrol (Teste 30). Era esperada uma reatividade menor, comparada aos alilaromáticos correspondentes, uma vez que a ligação dupla nessas moléculas é interna. Para o isoeugenol, houve uma intensa isomerização formando o eugenol. Ao ser hidroformilado, ele deu origem ao aldeído γ , que, por sua vez, foi acetalizado formando o acetal γ . Apenas 10% de aldeído β foi formado. Ele não foi acetalizado e nenhum aldeído α foi observado, como mostrado no Esquema 27.



Esquema 27: Reação de hidroformilação/ acetalização do isoeugenol usando metanol como solvente

Na reação com o isosafrol, o produto formado em maior quantidade foi o aldeído β , 46%. Houve baixa isomerização, 9%, mas alta hidrogenação, 29%. Nessas condições de reação, não houve acetalização em quantidades apreciáveis. A diferença entre o isoeugenol e o isosafrol são os substituintes 3 e 4 do anel aromático em relação à ramificação. O isoeugenol apresenta uma hidroxila na posição 4 e um metóxido na posição 3, enquanto o isosafrol apresenta um acetal em ponte nas posições 3 e 4 do anel aromático. Como os resultados são tão distintos, entende-se que os substituintes influenciam na reatividade dos substratos.

Tabela 14- Hidroformilação/acetalização de alilaromáticos e propenilaromáticos promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh

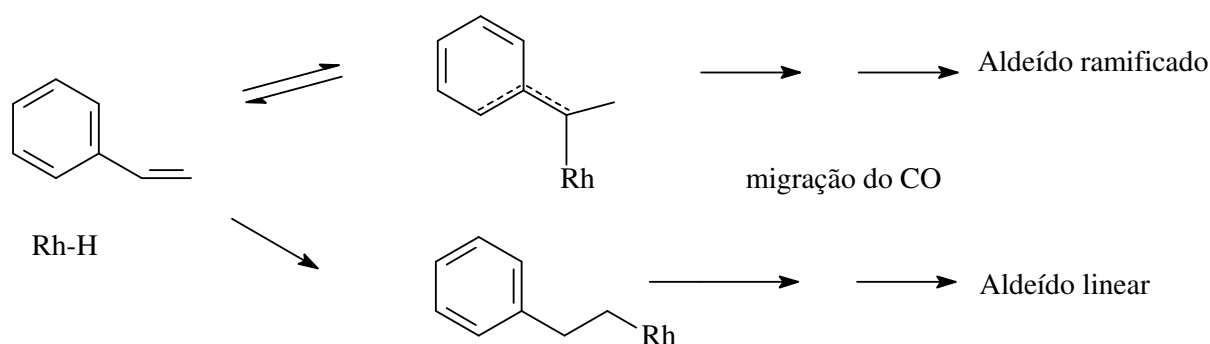
Teste	Tempo		Conversão		Distribuição dos produtos (%)				
	(h)	Substrato	(%)	Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Acetal γ	Acetal β	Hidrogenado.
28	5	Eugenol	51	5	18	12	45	19	2
	7		70	4	15	15	49	17	2
	9		78	3	13	17	48	17	2
	24		98	3	4	1	58	33	1
29	5	Estragol	29	4	34	24	23	14	1
	7		50	3	29	23	32	14	0
	9		66	3	27	22	36	13	0
	24		94	1	7	14	58	20	0
30	9	Isosafrol	3	14	10	13	6	3	54
	24		9	9	6	46	4	5	29
31	9	Isoeugenol	4	75	6	4	10	0	5
	24		9	55	8	10	23	0	3

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de substrato, 20,0 mL de Metanol, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C.

Para os compostos vinilaromáticos, o estireno e o metilestireno foram estudados e seus resultados estão na Tabela 15. A reação é mais rápida para o estireno: em 24 horas, 85% do estireno foi convertido, enquanto apenas 63% foram convertidos para o metilestireno. Não foram observados produtos de isomerização nem produtos de hidrogenação. Para o estireno, nota-se que há maior quantidade de aldeído α nas primeiras horas de reação. Esses aldeídos são parcialmente convertidos no acetal α , com 46% em 24 horas (teste 32). A formação do aldeído β é baixa, mas há formação, embora em pequena quantidade, de acetal β , indicando que o aldeído β é formado e imediatamente reage, formando o acetal correspondente.

Para o 4-metilestireno (teste 33), nota-se um período de indução nas primeiras horas de reação. A atividade do catalisador é menor, com apenas 25% de conversão em 9 horas e 63% em 24 horas. A formação de acetais é predominante durante a reação, com 80% de regioselectividade em 24 horas. Nota-se que, diferente do estireno, a porcentagem de aldeído α e de aldeído β tem um leve aumento com o decorrer da reação, sendo formados em pequenas proporções: em 9 horas há apenas 21% da soma dos aldeídos. Os resultados dos testes 32 e 33 mostram que o metilestireno é mais reativo para a acetalização que o estireno, e que o acetal α é formado preferencialmente ao acetal β tanto para o estireno quanto para o metilestireno. Este resultado é explicado pela literatura³⁰ e no Esquema 28. O efeito de ressonância no

intermediário Rh-alquila ramificado o torna mais estável e está em equilíbrio com as espécies iniciais (hidreto de ródio e estireno). Por sua vez, quando o intermediário Rh-alquila linear é formado, rapidamente se forma o aldeído linear β . Por efeitos eletrônicos, o intermediário ramificado é formado preferencialmente, levando ao aldeído ramificado α . Alta temperatura e baixa pressão favorecem o intermediário Rh-alquila linear, β , enquanto baixas temperaturas e altas pressões favorecem a formação do intermediário Rh-alquila linear, α . Nesse trabalho foi usada uma temperatura baixa, 70° C, e uma pressão de 60 atm. Essas condições de reações favoreceram o produto α .



Esquema 28: Hidroformilação do estireno: inserção migratória do estireno na ligação Rh-H

Para o terpeno, o limoneno foi testado, e apenas 13% reagiram (teste 34). Embora a conversão do limoneno seja baixa, houve a formação de apenas um produto, o aldeído linear. Não foi observado nenhum produto de acetalização nem de hidrogenação.

Tabela 15- Hidroformilação/ acetalização de vinilaromáticos e terpeno promovida pelo catalisador IRA900/TPPMS/Rh

Teste	Tempo		Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)					
	(h)	Substrato		Isômero	Aldeído α	Aldeído β	Acetal α	Acetal β	Hydrogenado.
32	5	Estireno	21	-	82	0	18	0	0
	7		30	-	69	3	22	6	0
	9		46	-	66	3	22	8	0
	24		85	-	44	0	46	10	0
33	7	4-Metilestireno	13	-	9	5	74	12	0
	9		25	-	12	9	74	9	0
	24		63	-	11	9	66	14	0
34	7	Limoneno	9	0	100 ^a		0		0
	9		9	0	100 ^a		0		0
	24		13	0	100 ^a		0		0

Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh]), 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de substrato, 20,0 mL de Metanol, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C.

^aPara o limoneno o aldeído formado é o terminal.

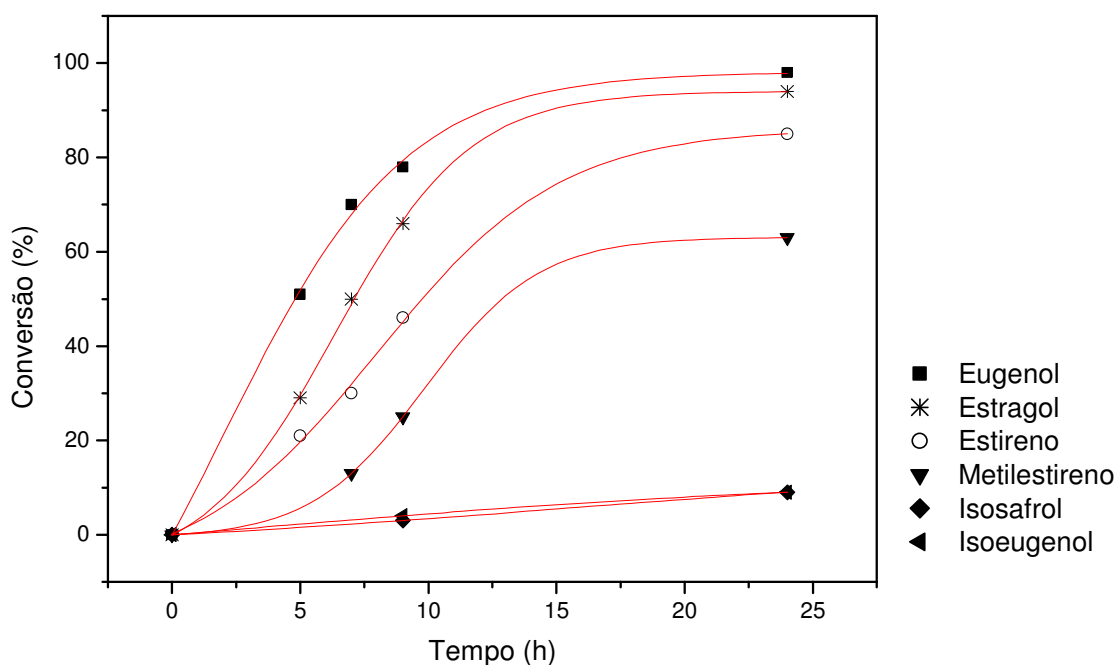


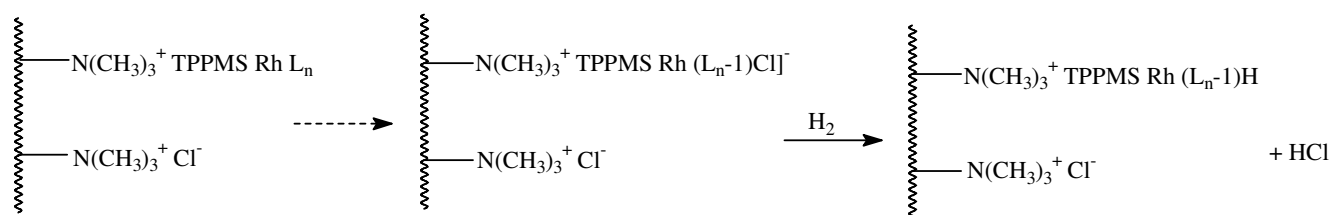
Figura 35: Hidroformilação/acetalização de vários substratos promovida pelo catalisador IRA/900/TPPMS. Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh], 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de substrato, 20,0 mL de Metanol.

4.5.5 - Comparação entre catalisador homogêneo e heterogeneizado

A reação de hidroformilação/ acetalização foi testada em sistema homogêneo para comparação com os resultados obtidos com catalisadores heterogeneizados. As condições de reação foram 60 atm, 70° C e metanol como solvente. Os resultados estão dispostos na Tabela 16.

Como esperado, a atividade do catalisador homogêneo é muito superior à atividade do catalisador heterogeneizado: em 5 horas todo o substrato foi consumido. A reação usando-se o catalisador ancorado acontece em sítios específicos, uma vez que o complexo catalítico não está em solução. Isto faz com que a reação seja mais lenta, a difusão dos substratos até os sítios catalíticos é essencial para a eficiência da reação. Quando é analisada a distribuição dos produtos, verifica-se que, usando-se o catalisador homogêneo, há apenas 10% de acetais em 24 horas, enquanto usando-se o catalisador ancorado a seletividade para os acetais chega a 91%. Para a reação de acetalização é necessária a presença de catalisador ácido, além do álcool como solvente. Quando se usa a resina de troca iônica como suporte, nem todos os contra-íons são trocados, havendo presença de cloreto (Esquema 29). O processo de formação do catalisador ativo na reação pode conter um íon cloreto como ligante em uma das espécies. Após a adição oxidativa de hidrogênio, há saída de HCl, formando o catalisador ativo para a hidroformilação e o ácido clorídrico. A presença de HCl, em pequenas quantidades, é suficiente para catalisar a reação de acetalização.

É vantajoso usar catalisador de ródio ancorado na resina de troca iônica para a reação de hidroformilação/ acetalização- o HCl é formado in situ a partir da própria resina, e é possível reutilizar o catalisador por no mínimo três vezes sem a perda de seletividade e conversão. O catalisador ancorado é feito de maneira simples e relativamente barata.



Esquema 29: Formação de HCl a partir da formação do catalisador

Tabela 16- Hidroformilação/acetalização do eugenol: catalisador solúvel versus catalisador sólido

Teste	Tempo (h)	Catalisador	Conversão (%)	Distribuição dos produtos (%)					
				Isômero	Aldeído γ	Aldeído β	Acetal γ	Acetal β	Hidrogenado.
35	3	Solúvel ^a	64	9	57	33	0	0	1
	5		99	7	59	33	3	0	0
	24		100	4	52	33	6	4	1
36	5	Sólido ^b	51	5	18	12	45	19	2
	7		70	4	15	15	49	17	2
	9		78	3	13	17	48	17	2
	24		98	3	4	1	58	33	1

^a Condições de reação: 0,005 mmol de [Rh(cod)(μ -OMe)]₂, 0,05 mmol de TPPMS, 5 mmol de Eugenol, 20,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C

^b Condições de reação: 0,1 g de catalisador (0,009 mmol de [Rh]), 0,04 mmol de TPPMS), 5 mmol de Eugenol, 20,0 mL de Tolueno, 60 atm CO:H₂ (1:1), 70° C

4.6 – Hidrogenação dos esteróides

4.6.1- Otimização das condições de reações

A reação de hidrogenação dos esteróides 4-androsteno-3,17-diona e 3 β -acetoxipregna-5,16-dien-20-ona foi realizada usando um complexo de ródio, [Rh(1,5-COD)(μ -OMe)]₂, como precursor catalítico e TPPMS como ligante. As estruturas dos esteróides estão na Figura 36.

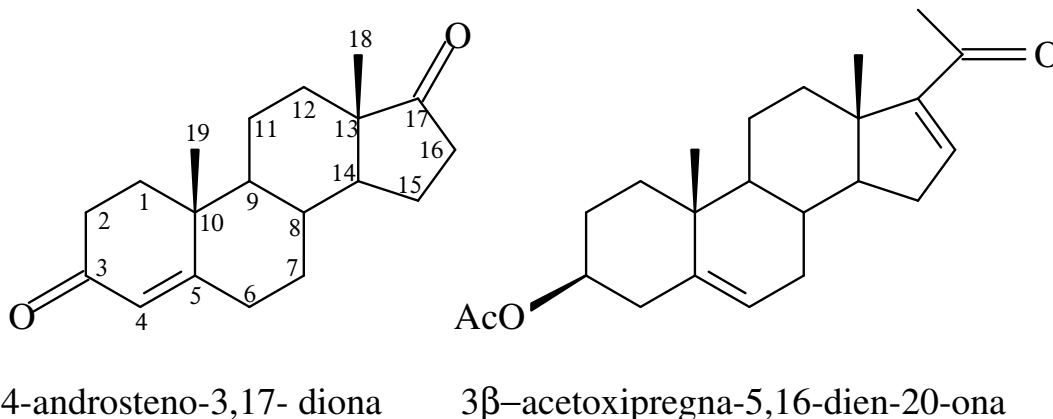
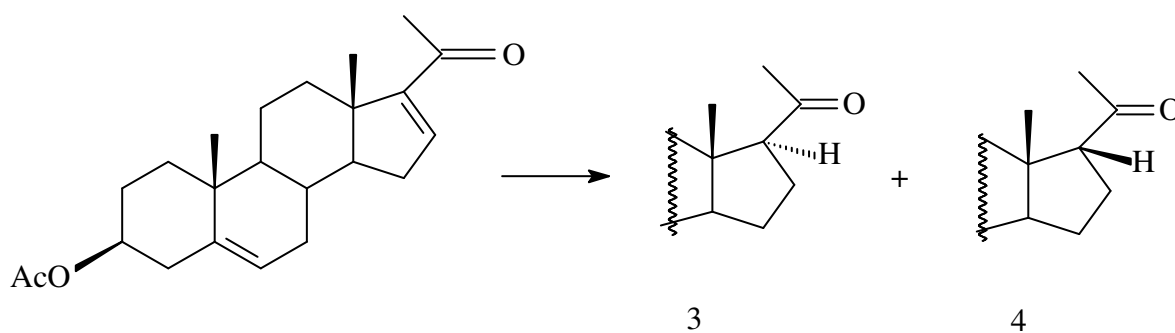
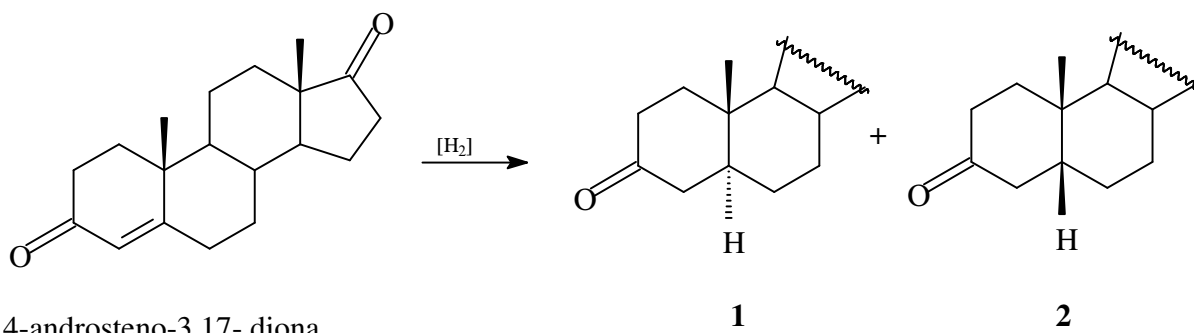


Figura 36: Estrutura dos esteróides 4-androsteno-3,17-diona e 3 β -acetoxipregna-5,16-dien-20-ona

As reações de hidrogenação para cada um dos esteróides estão nos Esquemas 30 e 31:



Os resultados das reações de hidrogenação estão na Tabela 17. A hidrogenação do 4-androsteno-3,17-diona foi primeiramente feita usando a resina IRA96/TPPMS/ Rh como catalisador em diferentes temperaturas e pressões. Os produtos foram analisados por RMN de ^1H e CG, e os diastereoisômeros **1** e **2** identificados como produtos principais. Em menor quantidade foram formados alcoóis pela redução do grupo carbonila.

Trabalhando a 80°C e 30 atm de hidrogênio, a conversão foi completa em 12 horas de reação, com 73% de quimiosseletividade para a redução da dupla ligação e 55% de diastereosseletividade para o composto **1**. Com o objetivo de melhorar a quimio e diastereosseletividade, a temperatura foi abaixada para 60°C e a pressão para 20 atm. Nessas condições de reação, tanto a quimio quanto a diastereosseletividade aumentaram, 88 e 72%, respectivamente. Esse resultado mostra que, usando-se temperatura e pressão mais altas, há a redução do grupo carbonila após o término da redução carbono-carbono, diminuindo a seletividade para a redução da dupla ligação $\text{C}=\text{C}$.

Com a otimização dos resultados usando o catalisador IRA96/TPPMS/ Rh, esse mesmo esteróide foi testado usando outro catalisador, o IRA900/TPPMS/ Rh. Os resultados são similares ao do teste anterior, nas mesmas condições de reação. Houve completa conversão em 12 horas de reação, com 86% de quimiosseletividade e 71% de diastereosseletividade para o composto **1**. Esse resultado mostra que a hidrogenação do substrato não foi afetada pelo suporte do catalisador, apenas pelas condições de temperatura e pressão.

A hidrogenação do esteróide 3β -acetoxipregna-5,16-dien-20-ona foi realizada usando-se o catalisador Rh/TPPMS/IRA900 nas mesmas condições de reação acima. Para a total conversão do substrato foram necessárias apenas 6 horas, com 100% de quimiosseletividade e 98% de diastereosseletividade para o produto **3**. Pode-se se dizer que o substrato 3β -acetoxipregna-5,16-dien-20-ona hidrogena em um tempo menor devido ao posicionamento da carga positiva na ressonância das duplas ligações, $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$, alternadas. Nesse substrato, a carga positiva está localizada no carbono secundário, enquanto no substrato 4-androsteno-3,17-diona a carga positiva está localizada em um carbono terciário, mais estável que o secundário por receber densidade eletrônica de três carbonos. Portanto, aquele substrato, menos estabilizado, reage mais rapidamente.

O mais importante na hidrogenação de seus compostos é a diastereosseletividade. Para este fim, os dois catalisadores se mostraram seletivos.

Tabela 17- Hidrogenação de esteróides 4-androsteno-3,17-diona e 3β-acetoxipregna-5,16-dien-20-ona usando o catalisador ancorado de ródio.

Teste	Substrato	Tempo (h)	Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Conversão (%)	Distribuição dos produtos ^c		
							1	2	Álcool
37	4-androsteno-3,17-diona	12	Rh/TPPMS/IRA96	80	30	98	37	36	27
38 ^a	4-androsteno-3,17-diona	12	Rh/TPPMS/IRA96	60	20	98	63	25	12
39 ^b	4-androsteno-3,17-diona	12	Rh/TPPMS/IRA900	60	20	97	61	25	14
40 ^b	3β-acetoxipregna-5,16-dien-20-ona	6	Rh/TPPMS/IRA900	60	20	98	98	2	0

Condições de reação: ^a $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2 = 8,8 \times 10^{-4}$ mmol, S/Rh=90, 300 rpm, tolueno=4,0 mL, ^b $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2 = 7,12 \times 10^{-4}$ mmol, S/Rh=110, 300 rpm, tolueno=4,0 mL, ^c para o esteróide 3β-acetoxipregna-5,16-dien-20-ona, os produtos formados são 3 e 4, respectivamente.

4.6.2- Reciclagem do catalisador

A reciclagem dos catalisadores é de grande relevância tanto econômica quanto ambientalmente, principalmente na síntese em química fina, em particular nos processos diastereosseletivos. Os catalisadores IRA900/TPPMS/Rh e IRA96/TPPMS/Rh foram reciclados na hidrogenação do esteróide 4-androsteno-3,17-diona. Nos testes de reciclagem, o reator foi aberto após o término da reação, sendo o catalisador ancorado filtrado e imediatamente reusado. A atividade dos catalisadores foi satisfatória nos três ciclos catalíticos. A reutilização do catalisador não afetou a quimiosseletividade e a estereosseletividade.

Tabela 18- Reação de hidrogenação do esteróide 4-androsteno-3,17-diona: reciclagem de catalisadores

Teste	Resina	Ciclo	Conversão (%)	Distribuição dos produtos		
				1	2	Álcool
41		1°	98	63	25	12
42	IRA96/TPPMS/Rh	2°	99	63	24	13
43		3°	99	63	24	13
44		1°	97	61	25	14
45	IRA900/TPPMS/Rh	2°	97	62	25	13
46		3°	98	61	25	14

Condições de reação: ^a [Rh(μ -OMe)(cod)]₂ = 8,8 x 10⁻⁴ mmol, S/Rh=90, 300 rpm, tolueno=4,0 mL, Temperatura= 60° C, pressão de H₂= 20 atm

Estudos complementares foram realizados usando a resina Amberlyst A-27 com suporte para a ancoramento do complexo catalítico. Esse catalisador foi ancorado na resina de forma similar à ancoração dos catalisadores presentes neste trabalho e cedido para testes no Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Os resultados obtidos foram comparados com os presentes neste trabalho, se apresentando inferiores aos testes usando as resinas Amberlite IRA-900 e IRA-96.⁶⁷

CAPÍTULO 5

Conclusões

Os catalisadores heterogeneizados foram preparados de forma simples e econômica utilizando duas resinas de troca iônica comerciais como suporte, Amberlite IRA-900 e Amberlite IRA-96, e a fosfina TPPMS sintetizada no laboratório. As análises feitas levaram à conclusão que o complexo de ródio está ancorado na resina, pois, pelos espectros no infravermelho, foi possível observar as bandas características dos grupos pertencentes tanto à TPPMS quanto ao precursor catalítico de ródio. Pela espectrometria de energia de dispersão de fluorescência de Raio-X e ICP-MS foi possível quantificar o ródio e o fósforo ancorados na resina de troca iônica. Os catalisadores preparados foram testados nas reações de hidroformilação de olefinas de origem natural, sistema tandem hidroformilação/ acetalização de olefinas de origem natural e hidrogenação de esteróides.

Utilizando os catalisadores heterogeneizados preparados na hidroformilação de olefinas alilaromáticas, principalmente o eugenol, verificou-se que a atividade foi satisfatória em condições brandas de reação, com conversão total do substrato e mais de 90% de seletividade para os aldeídos, sendo que os melhores resultados foram obtidos à temperatura de 70° C e 60 atm de pressão. Foi demonstrado que o catalisador IRA900/TPPMS/Rh é reciclável por pelo menos duas vezes. Quanto à distribuição dos produtos, verificou-se que as reações de isomerização e de hidrogenação do substrato são lentas; como produtos principais são formados os aldeídos, e, com maior seletividade, o aldeído γ .

O catalisador IRA900/TPPMS/Rh também foi testado no sistema tandem hidroformilação/acetalização do eugenol. Verificou-se que o catalisador heterogeneizado é ativo em ambos os processos, não sendo necessária a adição de ácido, como normalmente se faz em uma reação tandem homogênea, uma vez que a resina contém grupos cloretos, capazes de formar o ácido clorídrico *in situ* utilizado para catalisar a segunda etapa da reação (acetalização). Os resultados obtidos foram satisfatórios nas condições de reação 70° C e 60 atm de pressão, usando o metanol como solvente. Os principais produtos obtidos foram os aldeídos e acetais, com maior seletividade para o acetal γ . Também foi testado o reciclo, sendo possível a reciclagem do catalisador por duas vezes. A reação tandem foi expandida para outros substratos, como o estragol, o estireno, o metilestireno, o isosafrol e o isoeugenol. Verificou-se que, nessas condições de reação, não houve boa conversão do isosafrol e do isoeugenol por apresentarem dupla ligação interna, necessitando temperatura e pressão mais elevadas.

Na hidrogenação de esteróides, os catalisadores heterogeneizados foram usados com atividade satisfatória na hidrogenação enantiosseletiva de ligação dupla C=C. Também foi

testada a reciclagem dos catalisadores para o esteróide 4-androsteno-3,17-diona, a conversão foi completa e a enantiosseletividade foi de 63%.

Os catalisadores heterogeneizados se mostraram eficientes nas reações de hidroformilação, hidroformilação/acetalização e hidrogenação, com boa conversão e seletividade para os produtos de interesse. As condições de reação foram brandas, e os melhores resultados foram conseguidos à temperatura de 70° C e 60 atm de pressão. Em todas as reações foi testada a reciclagem do catalisador, mostrando que este pode ser usado pelo menos três vezes.

Referências Bibliográficas

- ¹ Moya, S. A. in: “*Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*”, L. A. Oro, E. Sola (Eds.), Zaragoza, 2000, pp. 1-10.
- ² Oliveira, N. B, *Química Nova* 28, 2005, S79.
- ³ Bezerra, M. C. L. Bursztyn, M. *Ciência e tecnologia para desenvolvimento sustentável, ministério do Meio Ambiente, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e os Recursos Naturais Renováveis*, Consórcio CDS/UNB/Abipti: Brasília, 2000.
- ⁴ Da Silva, F. M.; Lacerda, P. S. B.; Jones J. Jr. *Química Nova* 28, 2005, 103.
- ⁵ Lohray, B. B., *Current Science* 81 (12), 2001, 1519.
- ⁶ <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005>.
- ⁷ Seiler, M.; Rolker, J.; Mokrushina, L.V.; Kautz, H.; Frey, H.; Arlt, W. *Fluid Phase Equilibria* 221, 2004, 83.
- ⁸ Montanari, M. L.; Montanari, C. C. A.; Veloso, D. P. *Química Nova* 21, 1998, 470.
- ⁹ Furer, V. L.; Majoral, J. P.; Caminade, A. M.; Kovalenko, V. I. *Polymer*, 45, 2004, 5889.
- ¹⁰ Huang, Yi-Y.; Zhang, Hai-L.; Deng, Guo-J.; Tang, Wei-J.; Wang, Xia- Y.; He, Yan-M.; Fan, Qing-H. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 227, 2005, 91
- ¹¹ Tavares, A.; Wolke, S. I.; da Rosa, R. G. *Journal of Catalysis* 254, 2008, 374.
- ¹² Liu, J.; Zhou, Y.; Wu, Y.; Li, X.; Chan, A. S. C. *Tetrahedron: Asymmetry* 19, 2008, 832.
- ¹³ Herrmann, W. A.; Kholpaitner, C. W. *Angewandte Chemie* 32, 1993, 1524.
- ¹⁴ Chen, H.; Liu, H. C.; Li, Y. Z.; Cheng, P. M.; Li, X. J. *Journal of Molecular Catalysis* 9, 1995, 145.
- ¹⁵ Chen, H.; Li, Y. Z.; Cheng, P. M.; Li, X. J.; Yang, Q. *Journal Molecular Catalysis* 8, 1994, 347.
- ¹⁶ Pittman Jr, C.U., in: “*Comprehensive Organometallic Chemistry*”, S.G.Wilkinson (Ed.), Pergamon Press, Oxford, vol 8, pp. 553-605.
- ¹⁷ Heitz W. *Advance Polymer Science* 23, 1977, 1.
- ¹⁸ Kunin, R.; Meitzner, E.; Bortnick, N. *Journal of American Chemical Society* 84, 1962, 305.
- ¹⁹ Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S. *Química Nova*, 24, 2001, 808.
- ²⁰ Cheng, C. M.; Micale, F. J.; Vanderhoff, J. W.; El Aasser, M. S. *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemical*, 30, 1992, 235.
- ²¹ Huxham, I. M. *Makromolekulare Chemie* 192, 1991, 1695.
- ²² Bárbaro, P.; Liguori, F. *Chemical Reviews* 109, 2009, 515.

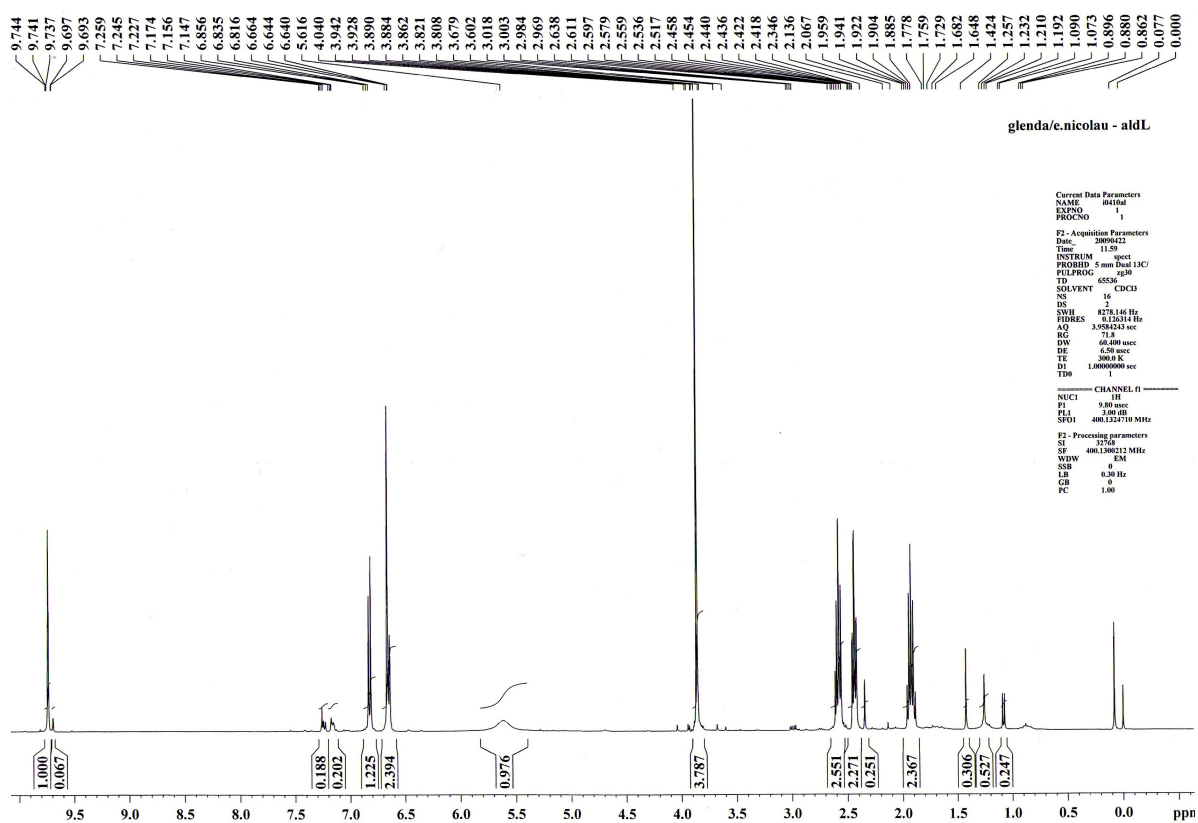
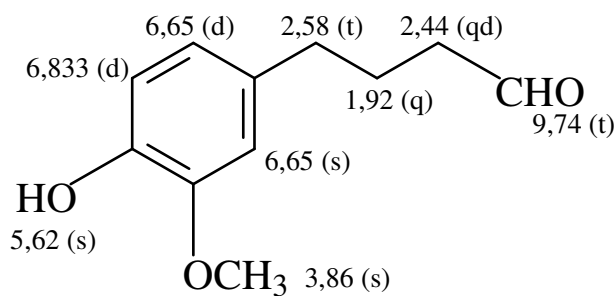
-
- ²³ (a) Yoneda, N.; Shiroto, Y.; Hamato, K.; Asaoka, S.; Maejima, T. *U. S. Patent*, 5,334, 755, 1994. (b) Yoneda, N.; Minami, T.; Weiszmann, J.; Spehlmann, B. In *The Chiyoda/UOP Acetica TM Process: A Novel Acid Technology in Studies*; Hattori, H.; Otsuka, K.; Eds.: Surface Science and Catalysis Vol. 121, Kodansha: Tokyo, 1999, pp. 93-98. (c) Yoneda, N.; Minami, T.; Hamato, K.; Shiroto, Y.; Hosono, Y. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 46, 2003, 229.
- ²⁴ Bárbaro, P.; Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Oberhauser, W.; Morassi Bonzai, L.; Rossi, F.; Dal Santo, V. *Journal Chemical Society Dalton Transactions* 2004, 1783.
- ²⁵ Diwakar, M. M.; Deshpande, R. M.; Chaudhari, R. V. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 232, 2005, 179.
- ²⁶ Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Rasch, M. *Angewandte Chemie* 33, 1994, 2144.
- ²⁷ Kohlpainter, W.; Beller, M.; Cornils, B.; Frohning, C. D. *Journal of Molecular Catalysis*, 104, 1995, 17.
- ²⁸ Elschenbroich, C.; Salzer, A. “*Organometallics- a Concise Introduction*”, 2nd ed., VCH, New York, 1992, pp. 411-439.
- ²⁹ Agbossou, F.; Carpentier, J-F.; Mortreux, A. *Chemical Reviews* 95, 1993, 2485.
- ³⁰ Van Leeuwen, P. W. N. M.; Claver, C. In *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, vol 22, Kluwer Academic Publishers, 2000, pp 2-8.
- ³¹ Van Leeuwen, P. W. N. M.; Claver, C. in *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, 2004, 126-128.
- ³² Bayon, J. C. in: “*Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*”, L. A. Oro, E. Sola (Eds.), Zaragoza, 2000, pp.75-83.
- ³³ Dos Santos, E. N.; Foca, C. M.; Barros, H. J. V.; Gusevskaya, E. V., Bayon, J. C. *New Journal of Chemistry* 27, 2003, 533.
- ³⁴ Barros, H. J. V.; Ospina, M. L.; Arguello, E.; Rocha, W. R.; Gusevskaya, E. V.; dos Santos, E. N. *J. Organometallic Chemistry* 671, 2003, 150.
- ³⁵ Oliveira, K. C. B.; Silva, A. C.; Gusevskaya, E. V.; dos Santos, E. N. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 179, 2002, 133.
- ³⁶ Chalk, A. J. in Rylander, P. N.; Greenfield, H. and Augustine, L. (Eds), “*Catalysis of Organic Reactions*”, Marcel Dekker, New York, 1988, pp. 43-63.
- ³⁷ Kollar, L.; Farkas, E.; Bâtiu, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 115, 1997, 283.
- ³⁸ Siegel, H.; Himmele, W. *Angewandte Chemie* 19, 1980, 178.
- ³⁹ Kalck, Ph., Park, D. C.; Serein, F.; Thorez, A. *Journal of Molecular Catalysis* 36, 1986, 349.
- ⁴⁰ Costa, P. R. R. *Química Nova* 23(3), 2000, 357.
- ⁴¹ Grayson, D. H.; *Natural Product Reports Articles*. 3, 1988, 419.
- ⁴² Siegel, H.; Himmele, W. *Angewandte Chemie* 19, 1980, 178.
- ⁴³ Craveiro, A. A.; Queiroz, D. C. *Química Nova* 16, 1993, 224.
- ⁴⁴ Solomons, G.; Fryhle, C. in *Química Orgânica*, 7^a Ed. Editora LTC, vol. 2, 2002, pp

15-18.

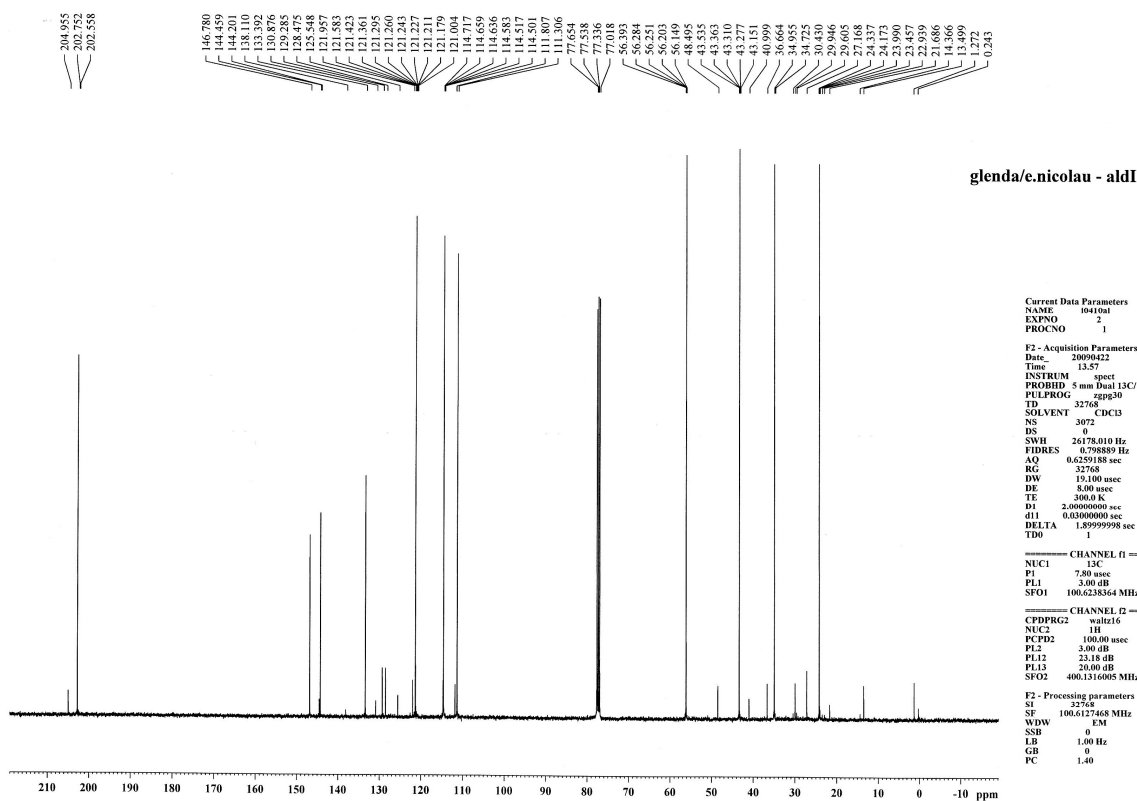
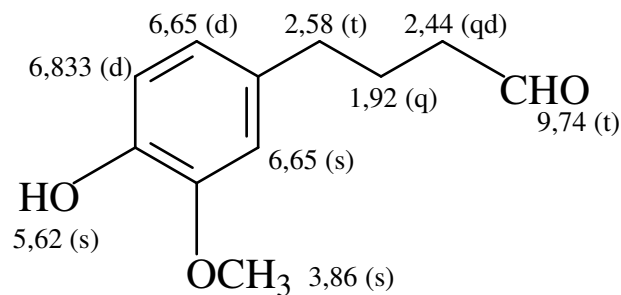
- ⁴⁵ Balue, J.; Bayon, J. C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 137, 1999, 193.
- ⁴⁶ Ali, B. E.; Tijani, J.; Fettouhi, M. *Applied Catalysis A: General* 300, 2006, 213.
- ⁴⁷ Westerterp, K.R.; Molga, E. J.; Van Gelder, K. B. *Chemical Engineering and Processing* 36, 1997, 17.
- ⁴⁸ Oro, L. A., in *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Editado por Oro, L. A.; Sola, E. Zaragoza, 2000, p. 33-51.
- ⁴⁹ Bond, G. C.; Hillyard, R. A. *Faraday Discussions of the Chemical Society* 46, 1968, 20.
- ⁵⁰ Solomons, G.; Fryhle, C. in *Química orgânica*, Ed. LTC, 7^a Edição, 2002, p-378-387.
- ⁵¹ Perrin, D.; Armarego, W. L. F. "Purification of Laboratory Chemicals" 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, 1983.
- ⁵² Gomes, F. S. Dissertação de Mestrado, 2001, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.
- ⁵³ Giordano, G.; Crabtree, R. H.; Heintz, R. M.; Fointer, D.; Moris, D. E. *Inorganic Synthesis* 19, 1979, 218.
- ⁵⁴ Chatt J.; Venanzi, M. *Journal of American Chemical Society* 1957, 4635.
- ⁵⁵ Oliveira, K. C. B., Dissertação de Mestrado, 2002, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.
- ⁵⁶ Catalogo da fluka- laboratory chemicals 2001/2002, página 72.
- ⁵⁷ <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/aldrich-chemistry/tech-bulletins/al-142/amberlite-amberlyst.html>
- ⁵⁸ Uson, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A. *Inorganic Synthesis* 25, 1985, 127.
- ⁵⁹ Joó, F.; Kovács, J.; Kathó, A.; Bényei, A. C.; Decuir, T.; Darensbourg, D. In *Inorganic Synthesis*. Marceta York Darensbourg (Ed.), Hoboken: Wiley-InterScience, 32, 1999, p. 1-4.
- ⁶⁰ Axet, M. R.; Castillon, S.; Claver, C. *Inorganic Chimica Acta*, 359, 2006, 2973.
- ⁶¹ Benaissa, M.; Jàuregui-Haza, U. J.; Nikov, I.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H. *Catalysis Today*, 79-80, 2003, 419.
- ⁶² Da Silva, J. G.; Barros, J. V.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V. *Applied Catalysis* 309, 2006, 169.
- ⁶³ Diwakar, M. M; Deshpande, R. M.; Chaudhari, R. V. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 232, 2005, 179.
- ⁶⁴ Young, J. F.; Osborn, J. A.; Jardine, F. A.; Wilkinson, G. J. *Journal of Chemical Society Chemie Communication* 1965, 131.
- ⁶⁵ Cavaliere D'Oro, P.; Raimondo, L.; Pagani, G.; Montrasi, G. Gregório, G. Andretta, A. *Chimical Industry* 62, 1980, 572.
- ⁶⁶ Barros, H. J.; Hanson, B. E.; Gusevskaya, E. V.; Dos Santos, E. N. *Applied Catalysis A: General* 278, 2004, 57.
- ⁶⁷ Nunes, R. M. D.; Fernandes, T.; F.; Carvalho, G. A.; dos Santos, E. N.; Moreno, M. J.

S. M. M.; Piedade, A. P.; Pereira, M. M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 307, 2009, 115.

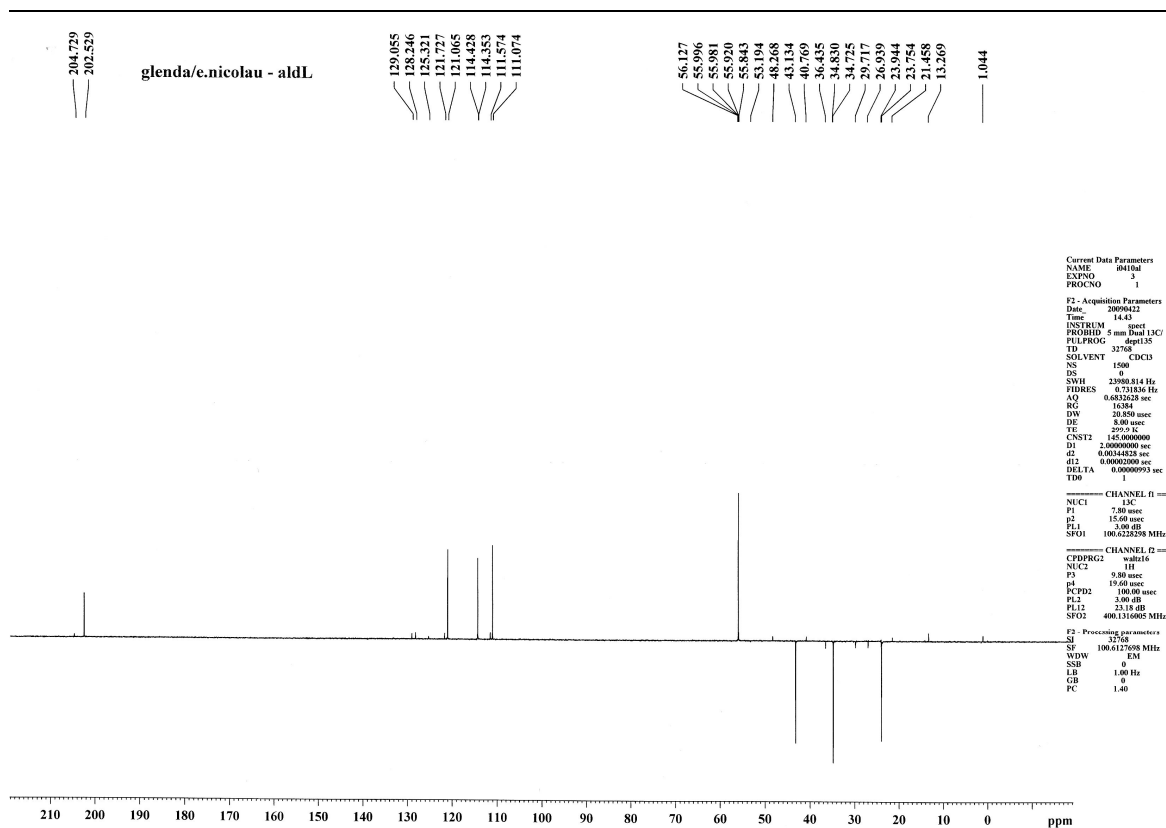
Anexos

RMN ^1H para o aldeído γ Espectro de RMN ^1H para 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal (aldeído γ)

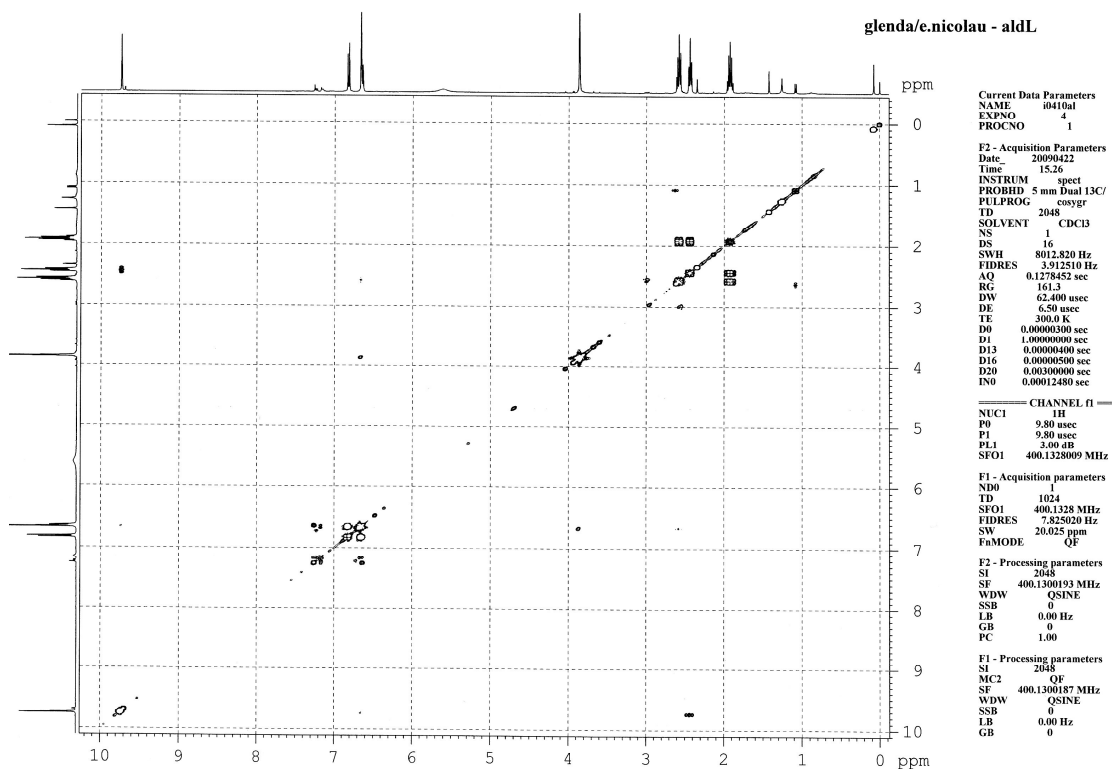
RMN ^1H para o aldeído γ



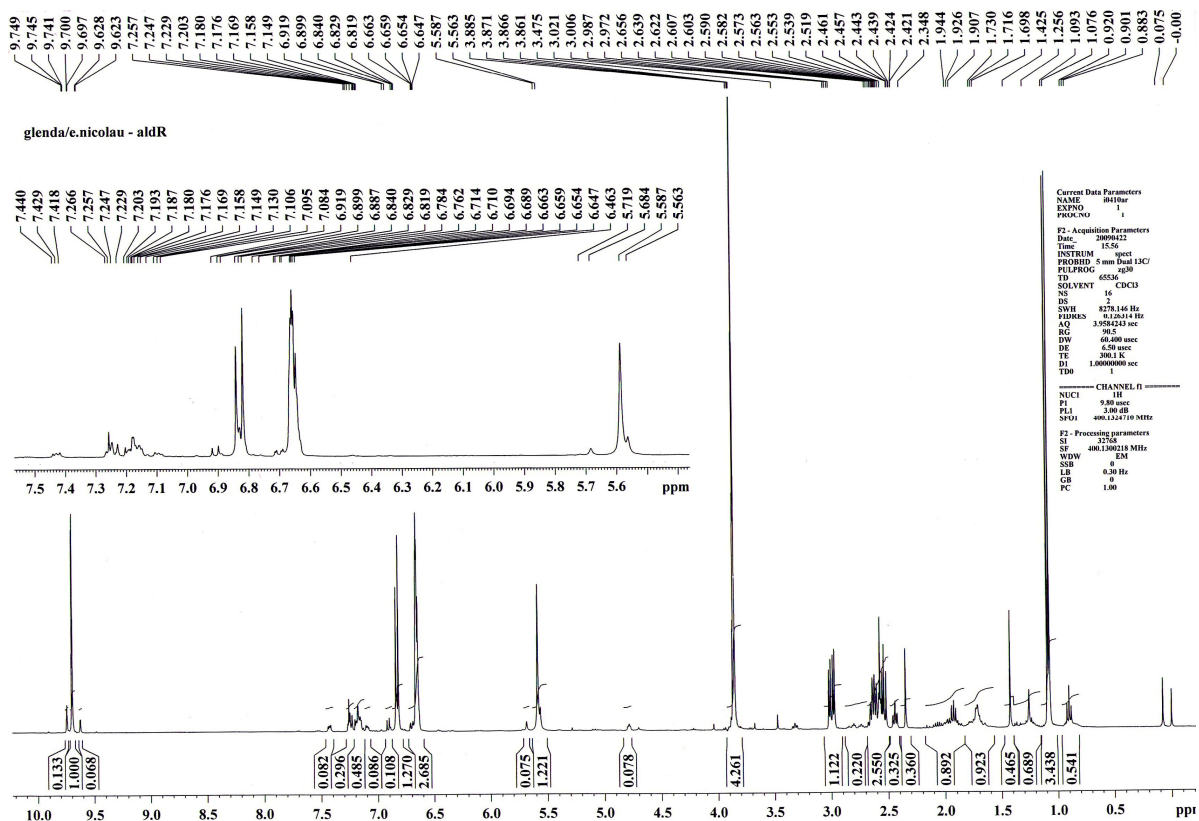
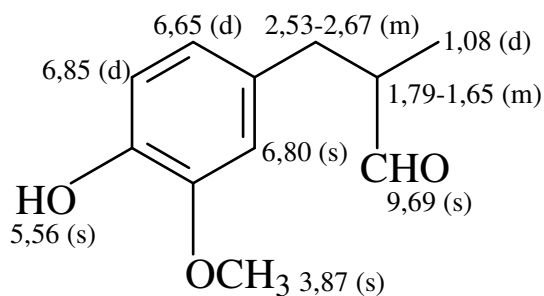
Espectro de RMN ^{13}C para o 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal (aldeído γ)

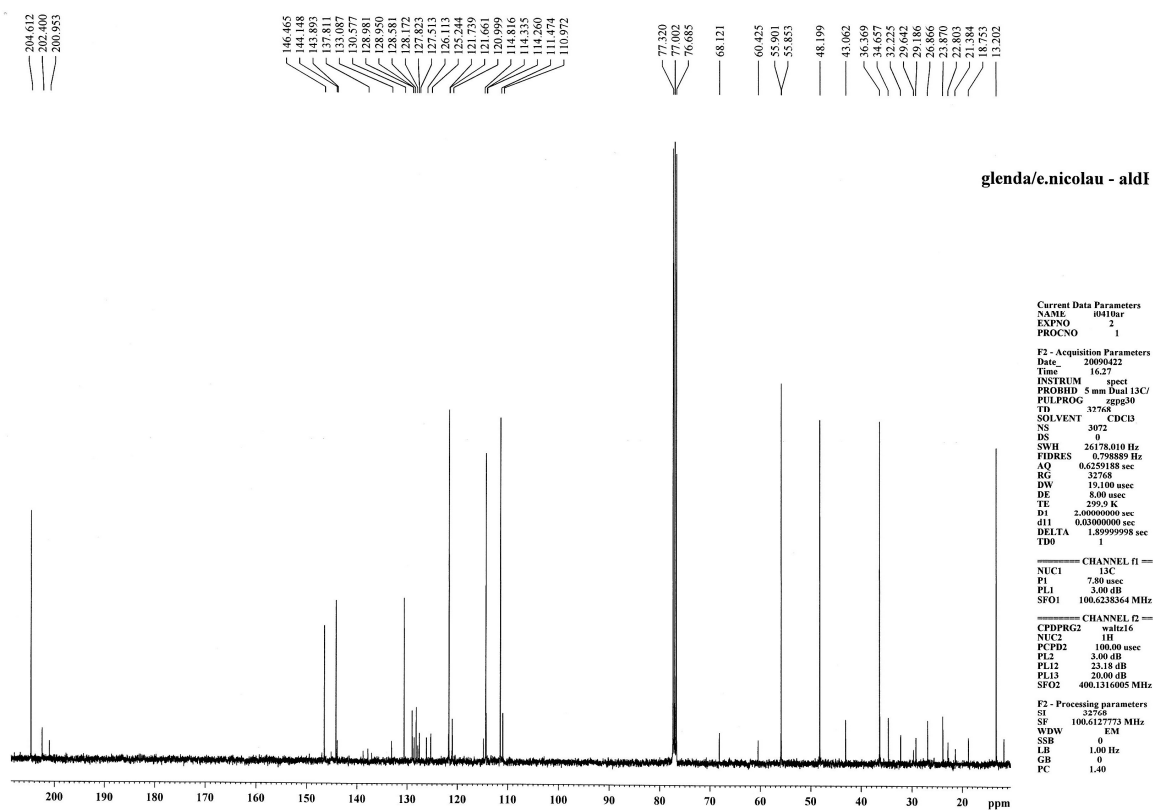
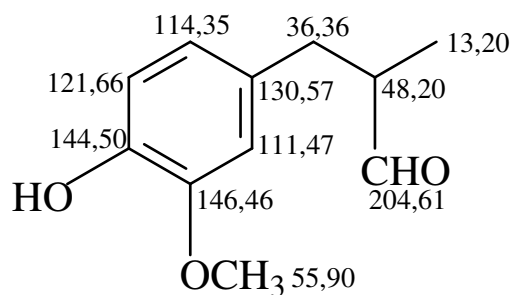


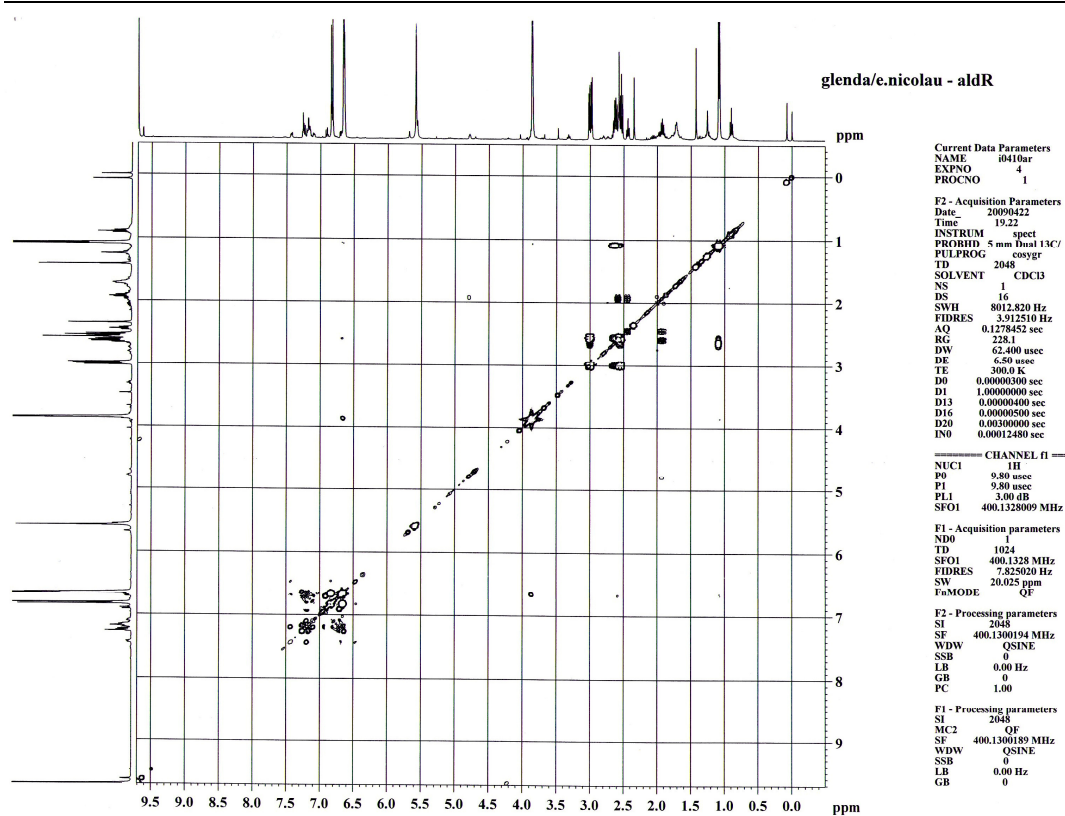
DEPT para o 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal o (aldeído γ)



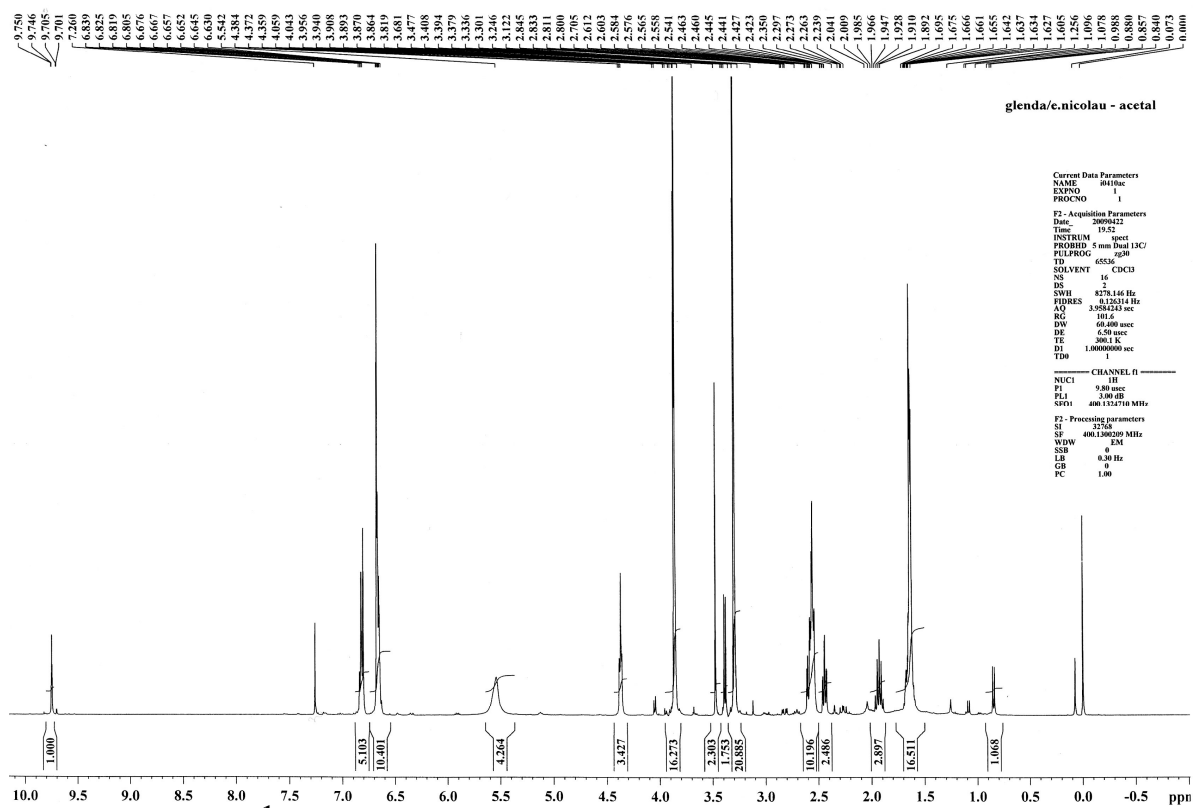
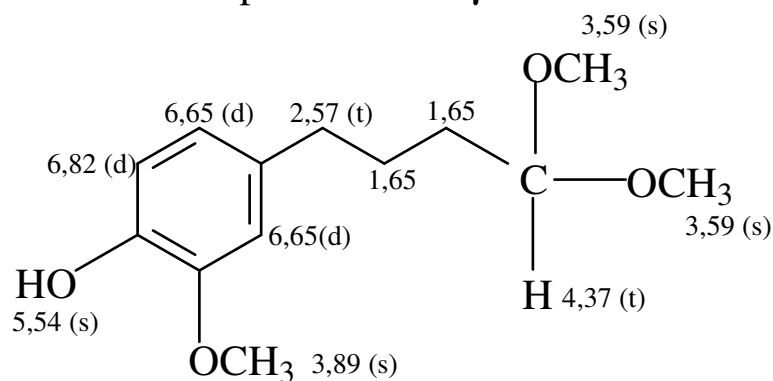
COSY para o 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal (aldeído γ)

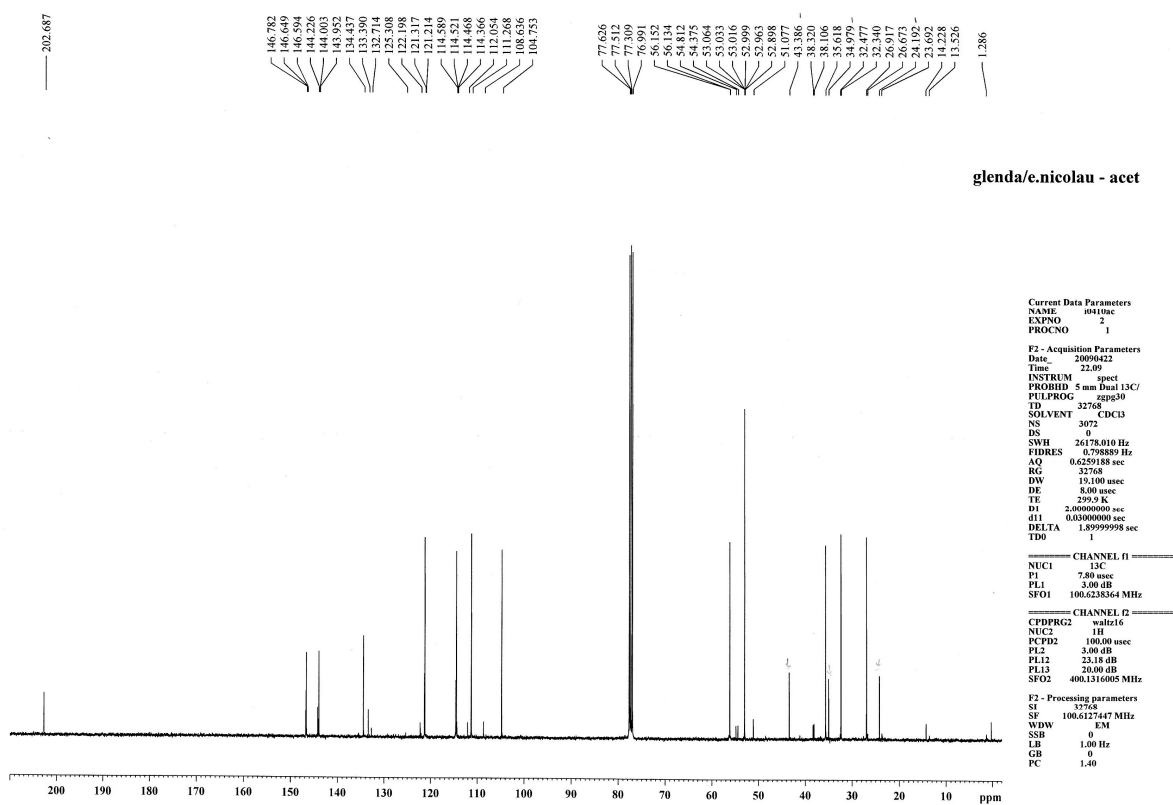
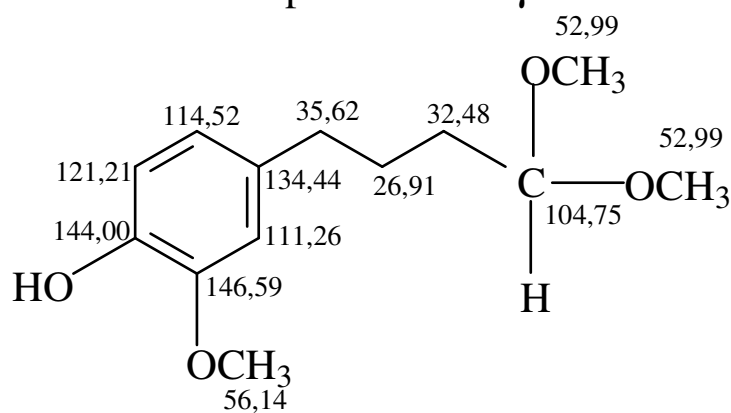
RMN ^1H para o aldeído β Espectro de RMN ^1H para o 2-metil-2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propanal (aldeído β)

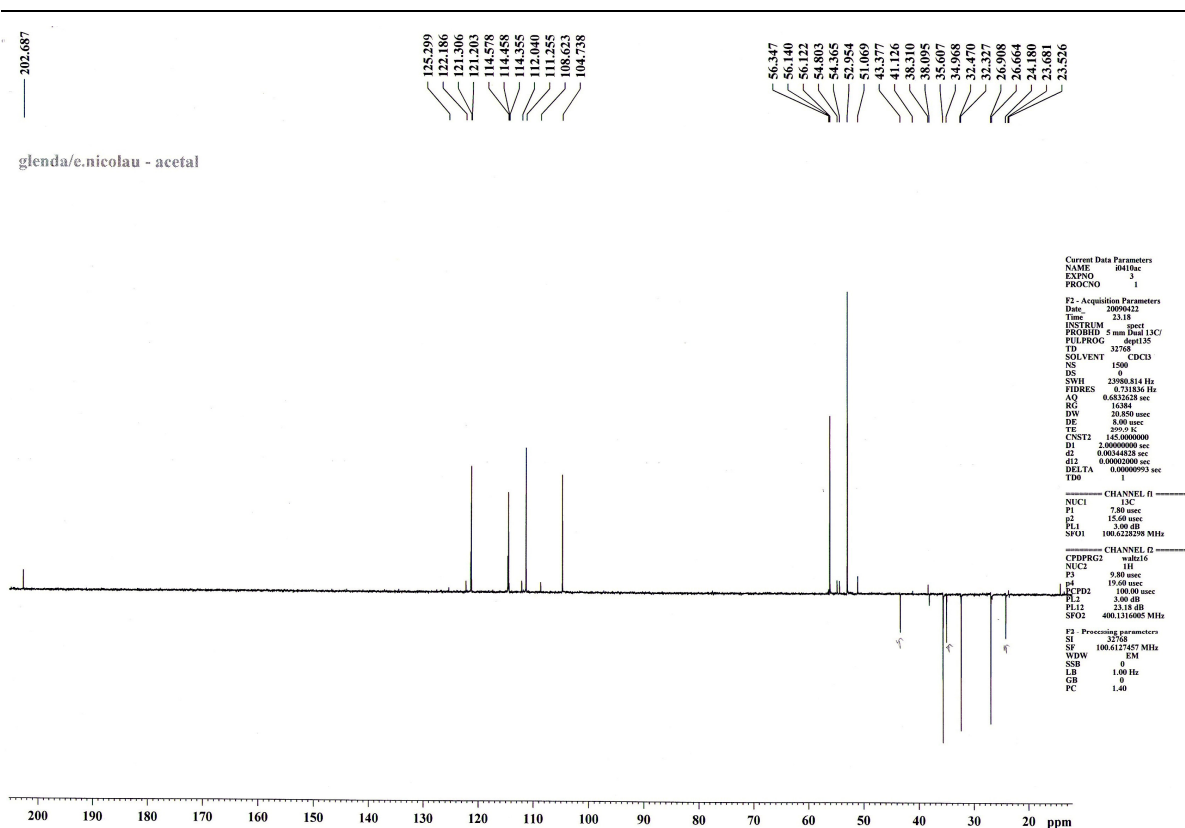
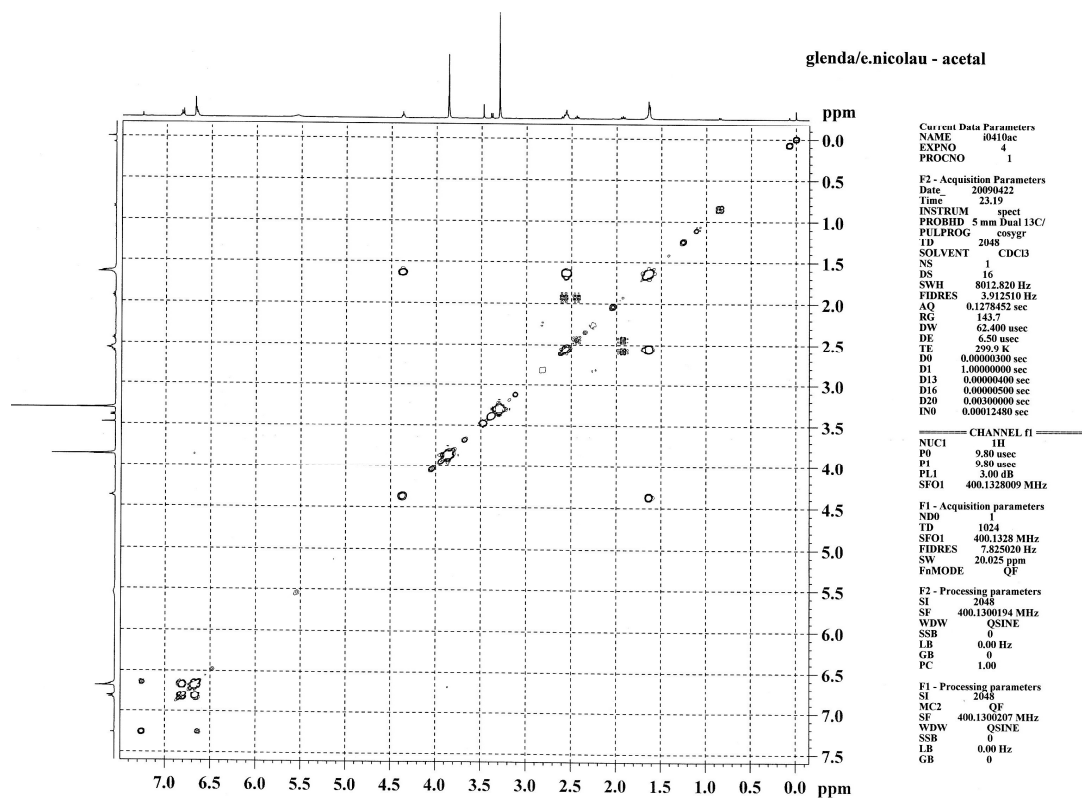
RMN ^{13}C para o aldeído β Espectro de RMN ^{13}C para o 2-metil-2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propanal (aldeído β)

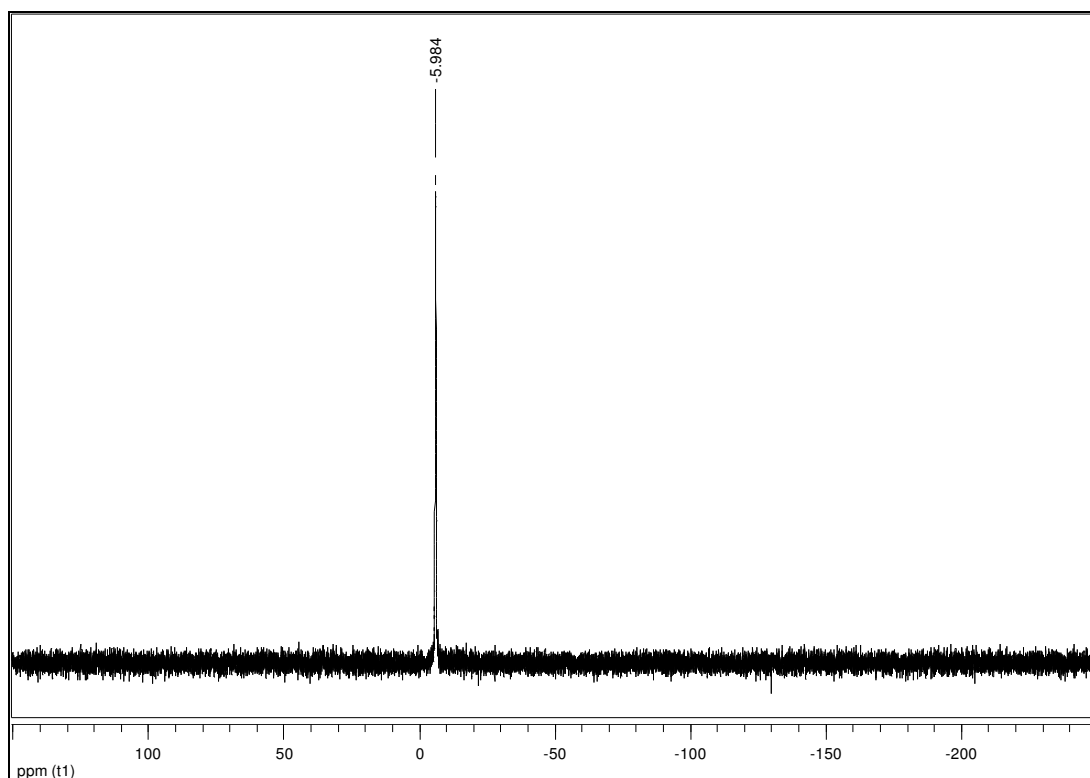


COSY para o 2-metil-2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propanal (aldeído β)

RMN ^1H para o acetal γ Espectro de RMN ^1H para o Acetal γ do 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal

RMN ^{13}C para o acetal γ Espectro de RMN ^{13}C para o Acetal γ do 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal

DEPT para o Acetal γ do 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanalCOSY para o Acetal γ do 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal



Espectro de RMN ^{31}P para a trifenilfosfina monossulfonada (TPPMS)

Trabalho completo publicado em anais de eventos:

14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas/PE

Glenda A. de Carvalho, Elena V. Gusevskaya, Eduardo N. dos Santos.

Preparo de um catalisador organometálico de ródio ancorado em resinas de troca iônica e sua avaliação na hidroformilação do eugenol

Artigo publicado em periódico internacional:

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 307, 2009, 115

Nunes, R. M. D.; Fernandes, T.; F.; Carvalho, G. A.; dos Santos, E. N.; Moreno, M. J. S. M. M.; Piedade, A. P.; Pereira, M. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 307, 2009, 115.

Applied Catalysis A: General (submetido)

Glenda A. Carvalho, Elena V. Gusevskaya, Eduardo N. dos Santos