

particularmente em α -C₁, uma característica altamente desejável, já que a produção de todo o tipo de α -olefinas leves é atualmente muito requisitada.

A substituição do MAO como co-catalisador por TMA mostra efeitos surpreendentes. As frequências de rotação do sistema 1/TMA são maiores que as do sistema 1/MAO, mas as seletividades em C₁ são ligeiramente menores.

É importante notar que o tempo de vida das espécies ativas obtidas com 1/TMA é muito menor que o das espécies obtidas a partir do sistema 1/MAO. A 1,1 atm o sistema 1/TMA é ativo por aproximadamente 30 minutos, enquanto que o sistema 1/MAO é ativo durante os 60 minutos de reação, sem indicação de desativação do sistema. Ainda, a utilização de um sistema 1/DEAC (cloreto de dietilalumínio) gera uma espécie de coloração alaranjada pronunciada, mas que é cataliticamente inativa. Este fato sugere fortemente que as espécies ativas mantêm um fragmento da espécie alquilalumínio ligado ao centro metálico de níquel, como demonstrado por XAS em outros sistemas níquel/alquilalumínio (13).

Conclusões

Os resultados aqui descritos mostram que os pirazoliboratos são ligantes diferenciados e extremamente atrativos para o controle da seletividade do sistema catalítico na oligomerização do etileno. A síntese de 1-buteno e também a de 1-hexeno com o sistema níquel(II)-pirazoliborato/alquilalumínio constitui uma tecnologia extremamente atrativa e novos estudos estão sendo desenvolvidos no intuito de averiguar toda a potencialidade deste novo sistema catalítico.

Agradecimentos

FAK agradece ao CNPq pela bolsa concedida. Os autores agradecem ao CTPETRO-CNPq, CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

Referências Bibliográficas

1. W. Keim; A. Behr; M. Röper In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson; A. G. A. Stone; E. Abel, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 8.
2. P. W. Jolly In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Wilkinson, G. Wilkinson; A. G. A. Stone; E. Abel, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 8.
3. R. S. Bauer; H. Chung; P. W. Glockner; W. Keim, U.S. Patent 3,644,563, 1972.
4. a) W. Keim; F. H. Kowalt; R. H. Goddard; C. Krüger *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 466; b) W. Keim; F. H. Kowalt; R. H. Goddard; C. Krüger *Angew. Chem.* 1978, 90, 498.
5. W. Keim *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, 29, 235.

6. R. Abeywicrema; M. A. Bennett; K. J. Cavell; M. Kony; A. F. Masters; A. G. J. Webb *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 59.
7. K. A. Ostoja Starzewski; L. Born *Organometallics* 1992, 11, 2701.
8. a) M. Shahid; O. L. Casagrande Jr; R. F. Jordan, *Organometallics*, 2002, 21, 1882. (b) Br. 9904045-0 (1999), OPP Petrochemical, invs.: O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan. (c) M. P. Gil; O. L. Casagrande Jr., J. H. Z. dos Santos, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202(02), 319, 218. (d) M. P. Gil; O. L. Casagrande Jr; L. G. Furlan, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 15, 1054.
9. A. L. Rheingold; C. B. White; S. Trofimenko *Inorg. Chem.* 1993, 32, 3471.
10. S. Trofimenko; J. C. Calabrese; J. S. Thompson *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1507.
11. I. B. Gorrel; G. Parkin *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2452.
12. (a) O. M. Reinaud; A. L. Rheingold; K. H. Theopold *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2306. (b) J. C. Calabrese; S. Trofimenko *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4810. (c) A. Looney; G. Parkin *Polyhedron*, 1990, 9, 265. (d) S. Trofimenko; J. C. Calabrese; P. J. Domaille; J. S. Thompson *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1091.
13. S. Murtuza; O. L. Casagrande Jr; R. F. Jordan *Organometallics*, 2002, 21, 1882.
14. (a) J. M. Corker; J. J. Evans *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 1104; (b) R. F. de Souza; L. C. Simon; M. C. M. Alves *J. Catal.*, aceite para publicação, 2003. (em impressão)



Estudo Eletroquímico das Espécies Catalíticas Metaloceno/MAO e Metaloceno/TMA.

Fábio G. Costa, Lílian M. T. Simplicio, Zênis N. da Rocha* e Sorala T. Brandão

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290, Salvador - Bahia
*zenis@ufba.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho é apresentado um estudo eletroquímico das espécies metaloceno/MAO e metaloceno/TMA, cataliticamente ativas na polimerização de olefinas. Os metalocenos utilizados neste estudo foram o [(CH₃)₂Si(Cp)₂ZrCl₂] e o [(Cp)₂ZrCl₂]. A avaliação dos sistemas metaloceno/MAO e metaloceno/TMA, foi baseada na análise dos valores dos potenciais redox das soluções contendo diferentes razões molares Al/Zr e utilizando-se acetoneitrila como solvente. A partir dos resultados obtidos pôde-se observar que, em razões molares Al/Zr menores que 30, em presença de TMA ou MAO, a espécie formada é a mesma, [(L)₂Zr^{IV}(CH₃)Cl], (L=Cp ou (CH₃)₂Si(Cp)). Para razões molares maiores que 30, os resultados obtidos sugerem que em presença de TMA, a espécie formada no meio é [(L)₂Zr^{IV}(CH₃)(μ-CH₃)Al(CH₃)₂]⁺ enquanto em presença de MAO forma-se o par iônico [(L)₂Zr^{IV}CH₃]⁺[MAOCl]⁻, espécie considerada como cataliticamente ativa na polimerização de olefinas, o que justifica o fato de o MAO ser um melhor cocatalisador que o TMA nessas reações.

An electrochemical study of the metallocene/MAO and metallocene/TMA species active in olefin polymerization is presented. The metallocenes used in this study were [(CH₃)₂Si(Cp)₂ZrCl₂] and [(Cp)₂ZrCl₂]. The evaluation of the systems metallocene/MAO and metallocene/TMA was based on the analysis of the values of the redox potentials of the solutions with different Al/Zr molar ratios using acetoneitrile as solvent. The results obtained for Al/Zr ratios lower than 30, suggest that in presence of TMA or MAO, the formed species are the same one, [(L)₂Zr^{IV}(CH₃)Cl], (L=Cp or (CH₃)₂Si(Cp)). For Al/Zr molar ratios higher than 30, the results obtained in TMA presence are in agreement with the formation of the specie [(L)₂Zr^{IV}(CH₃)(μ-CH₃)Al(CH₃)₂]⁺, while in MAO presence the ionic pair, [(L)₂Zr^{IV}CH₃]⁺[MAOCl]⁻, is formed. There's a general agreement that this is the active specie in olefin polymerization, what justifies the fact that MAO is a better cocatalyst than TMA in olefin polymerization.

Introdução

Sistemas catalíticos a base de metalocenos na presença de um cocatalisador alquilalumínio têm se mostrado bastante eficazes na polimerização de olefinas. Em comparação com os catalisadores convencionais Ziegler-Natta, os catalisadores metalocênicos oferecem grande versatilidade e flexibilidade na síntese e no controle da estrutura de poliolefinas¹.

Devido a grande importância de cocatalisadores como MAO (metilaluminoxano) e TMA (trimetilalumínio) nas reações de polimerização usando catalisadores metalocênicos, a caracterização da espécie ativa na polimerização de olefinas, assim como, a elucidação do mecanismo envolvido na ativação do metaloceno pelo cocatalisador, tem sido alvo de inúmeros estudos abordados na literatura.

Estudos espectroscópicos na região do ultravioleta - visível e medidas de condutividade elétrica realizadas com o sistema rac-[Et(Ind)₂ZrCl₂]/MAO^{2,3} propuseram que para razões molares Al/Zr menores que 30, a reação entre o metaloceno e o MAO, ocorreria com uma monometilação do metaloceno pelo TMA "livre" no MAO, em seguida, o excesso de MAO (razões molares maiores que 30) proporcionaria a formação do par iônico entre o cátion metaloceno e o ânion MAO, espécie considerada por alguns autores⁴ como a espécie ativa na polimerização de olefinas.

A partir de estudos com diversos sistemas metaloceno/MAO, outros autores^{5,7} reforçaram esses resultados, sugerindo a formação de uma espécie do tipo [L₂MtX]⁺[MAOCl]⁻, na qual Mt = Ti, Zr, Hf, etc.; X = Cl, CH₃, etc, e L = ciclo-pentadienil (Cp), indenil (Ind), fluorenil (Fluo), etc.

Diante desse contexto, este trabalho propõe o estudo e a caracterização de sistemas metaloceno/MAO e metaloceno/TMA, em diferentes razões molares, utilizando a voltametria cíclica.

Experimental

Todos os procedimentos experimentais foram conduzidos sob atmosfera inerte utilizando técnicas Schlenk.

Reagentes Utilizados

Acetonitrila (Merck), utilizada como solvente na solução de tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (Merck), que se refere ao eletrólito de suporte. MAO (15% em tolueno) e TMA (12% em tolueno) foram fornecidos pela Akzo Nobel e os metalocenos utilizados, $[(Cp)_2ZrCl_2]$ (bis-ciclopentadienildiclorozircônio (IV)) e $[(CH_3)_2Si(Cp)_2ZrCl_2]$ dimetilsilil-bis-ciclopentadienildiclorozircônio (IV), foram fornecidos pela Stream Chemicals.

Voltametria Cíclica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato EG e G, modelo 273A da Princeton Applied Research.

Para a realização destas medidas fez-se uso de uma célula eletroquímica provida de uma tampa de teflon com quatro orifícios para adaptar a entrada de gás e os três eletrodos: um de trabalho, de carbono vítreo, um de referência, o eletrodo de Ag/AgCl, e um auxiliar, um fio de platina. O eletrólito utilizado foi uma solução de tetrafluoroborato de tetrabutilamônio em acetonitrila, o qual não apresenta nenhum pico redox na faixa de potencial avaliada.

As soluções estudadas foram preparadas em diferentes razões molares Al/Zr utilizando-se acetonitrila, previamente seca em peneira molecular, como solvente. Foram estudadas razões molares entre 0 e 50.

Inserir aqui subtítulo se houver.

O texto deve ser detalhado o suficiente para permitir a reprodução de resultados. Os autores ressaltar o uso de substâncias porventura perigosas e que requeiram manuseio e/ou cuidados especiais durante a realização dos experimentos. Caso haja um procedimento padronizado para o uso dos compostos perigosos a referência deve ser citada.

Resultados e Discussão

Voltamogramas Cíclicos dos Metalocenos

Os voltamogramas cíclicos obtidos com os dois metalocenos em estudo estão ilustrados na figura 1.

O perfil corrente versus potencial obtidos é bastante semelhante para os dois metalocenos: iniciando-se a varredura em potencial zero e seguindo em sentido negativo, pode-se observar a presença de três picos catódicos bem definidos.

O voltamograma cíclico correspondente ao $[(Cp)_2ZrCl_2]$ apresenta esses três picos posicionados em -1,71 V, -1,87 V e -2,18 V, e para o complexo $[(CH_3)_2Si(Cp)_2ZrCl_2]$ em -1,48 V, -1,91 V e -2,12 V.

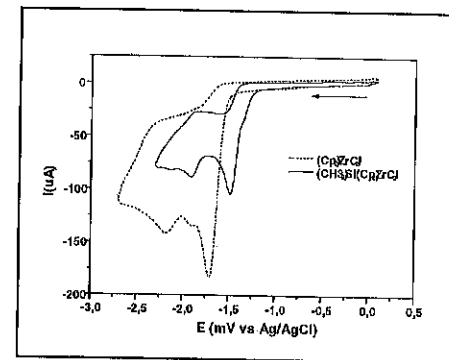


Figura 1. Voltamogramas cíclicos dos metalocenos $[(Cp)_2ZrCl_2]$ e $[(CH_3)_2Si(Cp)_2ZrCl_2]$.

O pico catódico posicionado em potencial menos negativo é atribuído, segundo dados da literatura⁽⁶⁾, ao processo de eletrodo no qual o complexo $[(L)_2Zr^{IV}Cl_2]$ apresenta uma redução de $1e^-$ com a formação do ânion $[(L)_2Zr^{III}Cl_2]^-$ (figura 2 - eq. 1). O ânion formado pode então ser reduzido, com o processo envolvendo $1e^-$ formando o ânion $[(L)_2Zr^{II}Cl_2]^{2-}$, justificando assim, a presença do segundo pico em potencial mais negativo (figura 2 - eq. 2).

Quanto ao terceiro pico, o mesmo pode ser atribuído ao processo redox Zr^{III}/Zr^{II} na espécie $[(Cp)_2Zr^{III}Cl_2]$ (figura 2 - eq. 3 e 4), visto que estudos na literatura⁽⁶⁾ têm evidenciado a possibilidade de perda de um anel Cp na espécie $[(Cp)_2Zr^{III}Cl_2]$. A perda de um anel ciclopentadienil pela espécie $[(CH_3)_2Si(Cp)_2Zr^{III}Cl_2]$ e consequente redução da mesma, é apenas uma suposição, visto que não existem evidências na literatura de ocorrência da mesma. Verifica-se através dos resultados

que não há um terceiro pico tão definido como na espécie $[(Cp)_2Zr^{III}Cl_2]$.

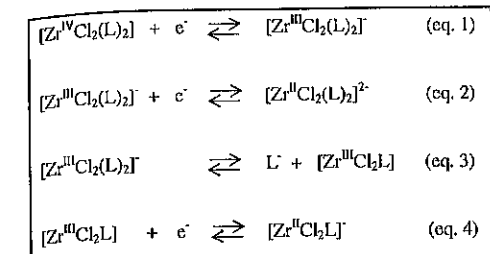


Figura 2. Esquema dos processos redox envolvendo as espécies metalocênicas.

Voltamogramas Cíclicos do $[(Cp)_2ZrCl_2]$ em Presença de MAO

As espécies propostas a partir dos perfis dos voltamogramas obtidos com $[(Cp)_2ZrCl_2]$ em presença de MAO foram bastante coerentes com aquelas da literatura^(2,3).

Para razões molares Al/Zr menores que 30, esses perfis refletem um mesmo comportamento: iniciando-se a varredura em potencial zero e partindo-se a potencial negativo, os voltamogramas ilustram a presença de dois picos catódicos posicionados em torno de -1,5 V e -1,9 V (figura 3).

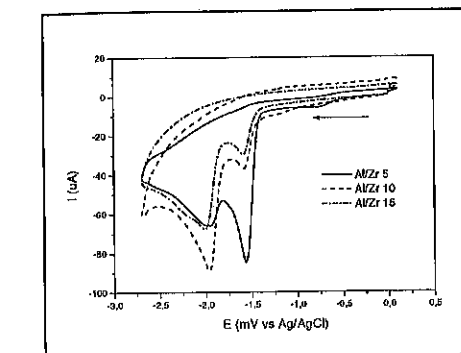


Figura 3. Voltamogramas Cíclicos do $[(Cp)_2ZrCl_2]$ em presença de MAO

Os dois picos observados nos voltamogramas nos potenciais indicados podem ser explicados a partir das equações descritas na figura 4. De acordo com estas equações, em uma primeira etapa, o MAO reage com o metaloceno formando uma espécie monometilada, $[(Cp)_2Zr^{IV}(CH_3)Cl]^+$, a qual posteriormente, é reduzida

formando na superfície do eletrodo a espécie $[(Cp)_2Zr^{III}(CH_3)Cl]$. Como indicado, o processo envolve $1e^-$. O complexo de Zr^{III} é também reduzido resultando na espécie $[(Cp)_2Zr^{II}(CH_3)Cl]$. O processo de eletrodo também envolve $1e^-$. As propostas colocadas justificam a presença dos dois picos observados para estas razões.

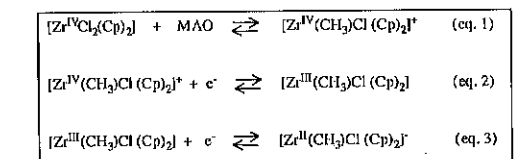


Figura 4. Processo de eletrodo do sistema $[(Cp)_2ZrCl_2]/MAO$.

Para razão molar Al/Zr de 30, o voltamograma (figura 5) apresenta apenas um pico catódico em potencial -2,56 V, potencial mais negativo que os outros, indicando a formação de uma espécie mais estável, na qual o processo de redução é mais difícil.

Este pico pode ser atribuído ao processo de redução envolvendo um elétron da espécie $[(Cp)_2Zr^{IV}(CH_3)]^+[MAOCl]^-$, espécie considerada por alguns autores⁽⁴⁾ como a espécie ativa na polimerização de olefinas.

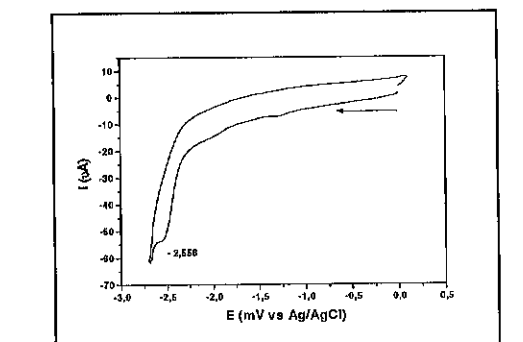


Figura 5. Voltamograma cíclico do $[(Cp)_2ZrCl_2]$ em presença de MAO (Al/Zr = 30)

Voltamogramas Cíclicos do $[(Cp)_2ZrCl_2]$ em Presença de TMA

Os perfis dos voltamogramas cíclicos obtidos para o metaloceno em presença de TMA em diferentes razões molares estão ilustrados na figura 6.

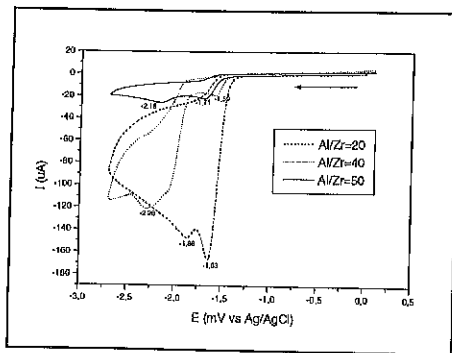


Figura 6. Voltamograma cíclico do $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ em presença de TMA.

Para razões molares Al/Zr menores que 30, esses perfis refletem o mesmo comportamento observado para o MAO nessas mesmas razões molares; iniciando-se a varredura em potencial zero e partindo-se a potencial negativo, os voltamogramas ilustram a presença de dois picos catódicos posicionados em torno de -1,6V e -1,9V.

Os dois picos podem ser atribuídos aos mesmos processos propostos para o metaloceno em presença de MAO nas razões molares menores que 30.

Assim, de acordo com essa proposta, na presença de TMA em razões molares Al/Zr menores que 30, seria então formada uma espécie monometilada e os processos redox para essa espécie são aqueles descritos na figura 4. As propostas de reações descritas nesta figura justificam a formação da espécie monometilada e estão concordantes com a literatura^(2,3).

Para razões molares acima de 30 (figura 6), também observa-se a presença de dois picos catódicos bem definidos, só que em potencial mais negativo, indicando a formação de uma espécie na qual o processo de redução é mais difícil.

De acordo com a literatura^(2,3), em presença de TMA, para razões molares maiores que 30, a espécie formada seria a espécie $[(\text{Cp})_2\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{CH}_3)(\mu\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2]^+$. Os processos redox envolvidos para essa espécie são mostrados a seguir:

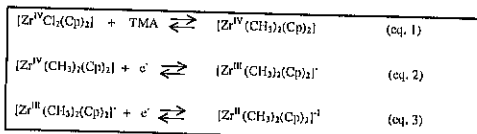


Figura 7. Processo de eletrodo do sistema $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]/\text{TMA}$ Al/Zr > 30.

Voltamogramas Cíclicos do $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ em Presença de TMA.

Na figura 8 são mostrados os voltamogramas obtidos para o $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ em presença de TMA em diferentes razões molares.

Para razões molares Al/Zr menores que 30, os perfis dos voltamogramas obtidos apresentaram o mesmo comportamento observado para o $[(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ em presença de MAO e TMA nessas mesmas razões molares; iniciando-se a varredura em potencial zero e partindo-se a potencial negativo, esses perfis ilustram a presença de dois picos catódicos posicionados em torno de -1,5V e -1,9V.

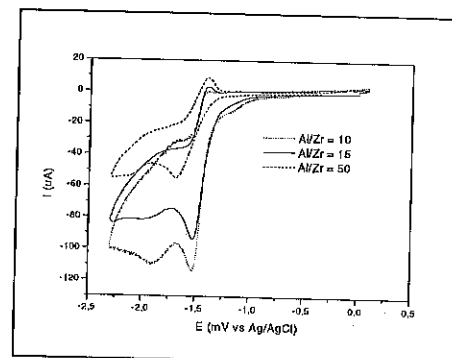


Figura 8. Voltamogramas cíclicos do $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ em presença de TMA.

Estes dois picos podem ser atribuídos aos processos redox Zr^{IV} e Zr^{III} na espécie monometilada (figura 9) formada a partir da reação como TMA nessas razões molares.

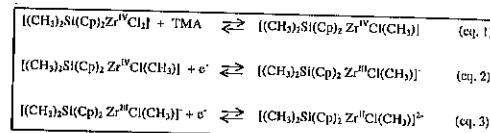


Figura 9. Processo de eletrodo do sistema $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]/\text{TMA}$.

Para razões molares maiores que 30, os perfis dos voltamogramas também indicam a presença de dois picos catódicos bem definidos, mas posicionados em potenciais mais negativos, indicando a ocorrência de processos redox em uma espécie mais estável, na qual o processo de redução é mais difícil. Estes dois picos podem ser assim atribuídos aos processos redox Zr^{IV} e Zr^{III} na espécie bimetilada $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{CH}_3)(\mu\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2]^+$.

Os resultados obtidos com o $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ em presença de TMA foram bastante semelhantes àqueles obtidos com o $[(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ nas mesmas condições.

De acordo com estes resultados pode-se observar que em presença de TMA a espécie considerada como ativa para a polimerização de olefinas não é formada, o que a princípio poderia justificar o fato do TMA não ser adequado como cocatalisador nas reações de polimerização. Por outro lado os estudos de polimerização com uso de MAO com quantidade expressiva de TMA, leva a formação de uma espécie que apresenta atividade catalítica. Os dados de voltametria cíclica são coerentes com essa proposta.

Conclusões

Os resultados obtidos com o estudo comparativo de voltametria cíclica para os sistemas $[(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ e $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ sugerem que em razões molares Al/Zr menores que 30, em presença de TMA ou MAO, a espécie formada é a mesma, espécie monometilada. De acordo com a literatura^(2,3), no sistema usando MAO, a formação desta espécie tem uma grande contribuição do TMA livre em solução. Para razões molares maiores que 30, os resultados obtidos sugerem que em presença de MAO forma-se o par iônico $[(\text{L})_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}][\text{MAOCl}]$, enquanto em presença de TMA a espécie formada no meio é $[(\text{L})_2\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{CH}_3)(\mu\text{-CH}_3)\text{Al}(\text{CH}_3)_2]^+$. De acordo com a literatura essas espécies apresentam atividades semelhantes nas reações de polimerização.

Agradecimentos

Ao CNPq/PADCT, pelo auxílio financeiro, indispensável para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. M. R. Ribeiro; A. Defieux; M. F. Portela. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1224.
2. D. Coevoet; H. Cramail; A. Defieux; *macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1451.
3. D. Coevoet; H. Cramail; A. Defieux; *macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1459.
4. W. Kaminsky; C. Strübel; *J. Mol. Catal.* **1998**, 128, 1991.
5. J. C. W. Chien; W. Tsai; M. D. Rausch; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8570.
6. J. C. W. Chien; W. Song; M. D. Rausch; *Macromolecules.* **1993**, 26, 3239.
7. W. Kaminsky; *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 79.
8. N. El Murr; A. Chaloyard; J. Tirouflet; *J. Chem. Soc.* **1980**, 446.



Copolimerização usando Sistemas Metalocênicos Híbridos Suportados em SiO₂

Silvia R. R. Loureiro, Fernando Silveira, Fernanda C. Stedile, Griselda B. de Galland, João Henrique Z. dos Santos*

Instituto de Química da UFRGS Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre 91509-900 RS Brasil
e-mail: jhzds@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

Uma série de copolimerizações foi realizada, usando catalisadores suportados sobre sílica, preparados a partir da combinação de (nBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂, imobilizados em diferentes razões e ordens distintas. Os catalisadores resultantes foram caracterizados por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS). A atividade catalítica em reação de copolimerização de etileno-hexeno-1 é função da quantidade de comonômero adicionada, da temperatura e da relação Al/Zr. Os (co)polímeros resultantes foram caracterizados por GPC, DSC e ¹³C-NMR, não exibindo bimodalidade.

A series of copolymerization reactions was accomplished by combining (nBuCp)₂ZrCl₂ and Cp₂ZrCl₂ grafted on silica in different ratio (1:1, 3:1 and 1:3) and immobilization order. Catalyst systems were characterized by Rutherford backscattering spectrometry (RBS). The catalyst activity in copolymerization reactions with ethylene-1-hexene is dependent upon the amount of the comonomers, the temperature and the Al/Zr ratio. Resulting polymers were characterized by GPC, DSC and ¹³C-NMR. No bimodality was observed in the resulting polymers.

Introdução

Catalisadores metalocênicos caracterizam-se por alta atividade na polimerização de α -olefinas e espécies ativas com um tipo de coordenação bem definido (*single-site*), possibilitando correlacionar a estrutura do catalisador com as propriedades dos polímeros formados (1). Os metalocenos permitem a obtenção de polímeros com estreita distribuição de peso molecular (2-3). Apesar de polímeros de estreita polidispersão apresentarem certas vantagens, isso implica em dificuldade de processamento. Algumas alternativas para contornar esse problema residem em realizar a polimerização em dois reatores ou utilizar mistura de catalisadores. A imobilização sobre suportes deve em princípio conduzir a uma maior heterogeneidade de sítios catalíticos.

Em trabalhos anteriores estudamos a imobilização seqüencial de zirconocenos e niobocenos (4) e a modificação de catalisador Ziegler-Natta por CpTiCl₃ (5) com vistas à obtenção de polímeros com distribuição de peso molecular mais larga. Recentemente investigamos o

efeito da imobilização seqüencial de dois metalocenos: (nBuCp)₂ZrCl₂ (nBu) e Cp₂ZrCl₂ (Cp) suportados, em diferentes razões molares e ordens de adição, sobre sílica. O teor de metal imobilizado mostrou-se dependente do efeito estérico do ligante, enquanto a atividade catalítica da natureza do catalisador (nBu é mais ativo que Cp), independentemente da ordem de adição (6). Em continuidade a esse trabalho, estudamos o comportamento de 3 catalisadores suportados híbridos, oriundos da imobilização de: (nBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂ sobre sílica em diferentes proporções e ordem de adição (1:1; 1:3 e 3:1). Os teores de metal imobilizado foram determinados por Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS). Os catalisadores obtidos foram avaliados em copolimerização de etileno e 1-hexeno em diferentes concentrações de comonômero, de cocatalisador (MAO) e em diferentes condições de temperatura. Os polímeros resultantes foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C (¹³C NMR).

Experimental

Preparo dos Catalisadores

Sílica Grace 956 foi ativada sob vácuo ($P < 10^{-4}$ mbar) durante 15 horas à 450°C, (nBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂ foram imobilizados consecutivamente sobre o suporte à concentração total inicial de 1% Zr/SiO₂ nas relações molares: 1:1, 1:3 e 3:1, e alterando a ordem de adição. O suporte foi mantido em contato com cada solução do metaloceno por 30 min sob agitação constante. A suspensão foi filtrada em tubo com placa de vidro sinterizado. O sólido foi lavado com 15 alíquotas de 2 mL de tolueno e seco sob vácuo por 4 horas. No presente trabalho, a nomenclatura adotada indica a ordem e a razão utilizada. Assim, por exemplo, nBu:Cp 1:3, significa um sistema suportado onde (nBuCp)₂ZrCl₂ foi imobilizado inicialmente em uma razão 1:3 entre (nBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂.

Reações de Polimerização

As reações de polimerização foram realizadas em reator de vidro (0,30 L de tolueno) com agitador mecânico. A ordem de adição foi: tolueno; comonômero (hexeno-1), entre 0,13 M e 0,53 M; cocatalisador (MAO), que variou de 250 a 5000 em relação Al/Zr, seguido do catalisador em suspensão (10^{-5} mol.L⁻¹). As polimerizações foram realizadas em pressão de 1,6 bar de etileno, à 40°C e à 60°C, durante 30 min. Os polímeros obtidos foram precipitados em etanol acidificado; separados por filtração, lavagem e secagem sob pressão reduzida.

Caracterização dos Catalisadores e dos Polímeros

O teor de Zr dos sistemas catalíticos preparados foi determinado por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS), em amostras preparadas sob a forma de pastilhas prensadas.

Os polímeros resultantes foram caracterizados por GPC, DSC e ¹³C NMR. A determinação de massa molar e polidispersidade foi realizada em cromatógrafo Water 150-C ALC/GPC, com detector de taxa de difração, usando 1,2,4-triclorobenzeno como eluente, temperatura de 140 °C, colunas Shodex GPC AT-806 M/S e pré-coluna Shodex GPC AT-G. O sistema foi calibrado com padrões de massa molar estreita de poliestireno, polietileno e polipropileno.

O teor de comonômero incorporado foi obtido a 90-120°C por ¹³C-NMR em equipamento Varian Inova 300 de 75 MHz. Os polímeros foram solubilizados em *o*-diclorobenzeno e benzeno-d₆ (20 %v/v), em tubo de amostra de 5 mm.

A cristalinidade (χ_c) e a temperatura de fusão (T_m) dos copolímeros foram determinadas por Calorimetria diferencial de varredura (DSC), em equipamento TA DSC

2920 conectado a um integrador térmico e calibrado com Índio. A análise foi realizada com taxa de aquecimento de 20°C/min na faixa de temperatura de 30 à 150°C, em amostras prensadas.

Resultados e Discussão

A imobilização de metalocenos sobre sílica deve ocorrer através da reação de grupos silanol (Si-OH) da superfície com ligantes lábeis, no caso o cloreto, liberando HCl (7). A reação de superfície depende, entre outros fatores, do efeito estérico dos ligantes: ligantes volumosos de metalocenos já imobilizados impedem o acesso de moléculas livres, ainda em solução, a grupos silanóis residuais da superfície, limitando assim o teor de máxima fixação desses metalocenos.

A Tabela 1 apresenta os dados de teor de metal imobilizado nos diferentes sistemas catalíticos suportados.

Tabela 1: Teor de Zr fixado sobre o suporte.

Sistema	% Zr/SiO ₂
nBu:Cp 1:1	0,37
nBu:Cp 1:3	0,47
nBu:Cp 3:1	0,37
Cp:nBu 1:1	0,39
Cp:nBu 1:3	0,43
Cp:nBu 3:1	0,53

De acordo com a Tabela acima, os maiores teores foram observados em sistemas onde o catalisador menos volumoso (Cp) foi inicialmente adicionado ou em maior proporção.

Atividade dos sistemas em relação à natureza do sistema catalítico

Os sistemas foram comparativamente avaliados em reações de homopolimerização de etileno e copolimerização com hexeno-1, conforme encontra-se apresentado na Figura 1. Uma análise global dos resultados demonstra que os sistemas catalíticos exibiram uma menor atividade catalítica em reações de homopolimerização em comparação com aquelas demonstradas em reações de copolimerização. Esse efeito já foi observado na literatura e tem sido denominado "efeito do comonômero" (8-10). A inclusão de uma ramificação na cadeia polimérica (inserida através do comonômero) reduz a cristalinidade, gerando copolímeros amorfos, solúveis no meio reacional. Conseqüentemente, a difusão dos monômeros aos centros catalíticos é maior, aumentando por sua vez a atividade do sistema catalítico.

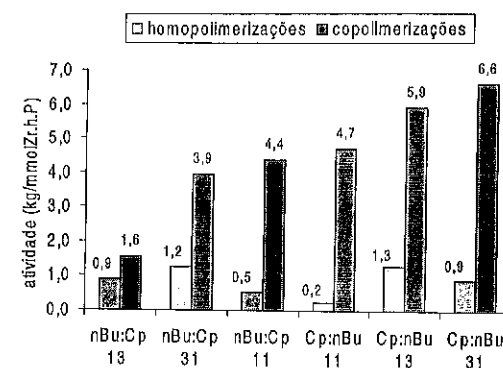


Figura 1. Atividade catalítica dos sistemas híbridos em reações de homopolimerização (etileno) e de copolimerização (etileno-hexeno-1).

Nas reações de copolimerização os catalisadores em que o Cp foi fixado primeiro apresentaram maior rendimento (Figura 1). Isto pode ser explicado através do menor efeito estérico causado pelos ligantes Cp em relação ao tamanho dos ligantes nBu, tendo influência na difusão do comonômero até o sítio catalítico.

Em relação as homopolimerizações, as quais foram alvo de estudo em trabalho anterior (6), os melhores resultados foram observados em sistemas que possuem um maior teor nominal de nBu, independentemente da ordem de adição. A maior atividade observada no caso desse metaloceno deve-se ao caráter doador da butila que reduz o caráter catiônico sobre o átomo de Zr, levando assim a uma coordenação menos forte da olefina e do centro catalítico e, por conseguinte, aumentando a cinética de inserção da olefina na cadeia.

Efeito do teor de comonômero em relação à atividade

No sistema Cp:nBu 3:1, usando [Al/Zr] = 1000, foi observado, através de análise de ¹³C-NMR dos copolímeros obtidos, que a adição de hexeno-1 à reação aumentou a quantidade de comonômero incorporado ao polímero até o limite de 6,1% de incorporação. Com a adição inicial de 0,13 M de hexeno-1 à reação foi possível observar, através das análises de RMN, um aumento da quantidade de comonômero incorporado ao polímero, atingindo o máximo de incorporação (Figura 2) quando da adição de 0,40 M. Em 0,53 M foi notada uma queda na incorporação de comonômero, o que pode ser explicado pela cinética de reação na inserção lenta de comonômeros, que por sua vez pode conduzir ao menor crescimento da cadeia polimérica.

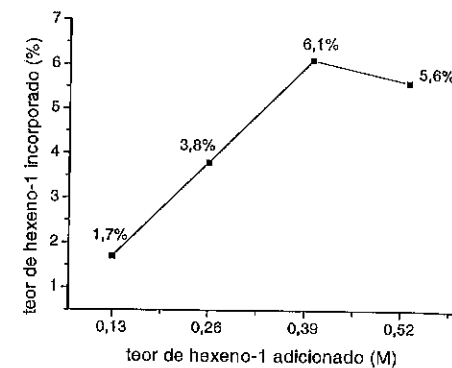


Figura 2. Teor de hexeno-1 adicionado à reação versus teor de hexeno-1 incorporado ao polímero formado.

Efeito da relação Al/Zr

O efeito da relação Al/Zr foi estudado na faixa de 250 a 5000. O incremento da quantidade de MAO adicionada à reação até a relação de 2000 elevou a atividade dos sistemas estudados. Porém, os sistemas estudados com relação de 3000 e 5000 (Tabela 2) mostraram uma redução da atividade catalítica. O MAO apresenta inúmeras funções entre elas de estabilizar a espécie ativa catiônica (11). Por tratar-se de um sistema catalítico, o excesso de MAO pode deslocar o equilíbrio em sentido inverso, dificultando a dissociação do par iônico para inserção da olefina, reduzindo, portanto, a atividade catalítica.

Tabela 2. Variação da atividade em função da variação da relação Al/Zr.

Sistema catalítico	[Al/Zr]	Atividade (kg/mmolZr.h.P)
Cp:nBu 1:3	250	1,47
Cp:nBu 1:3	500	4,58
Cp:nBu 1:3	1000	5,90
Cp:nBu 1:1	2000	4,68
Cp:nBu 1:1	3000	3,38
Cp:nBu 1:1	5000	2,58

Observando os dados na Tabela 3 é possível verificar a diminuição da massa molar do polímero formado, quando houve incremento na relação Al/Zr. Isto pode ser explicado pelo fato do alumínio agir como agente de transferência de cadeia, diminuindo o tamanho da cadeia polimérica e consequentemente a massa molar.

Tabela 3. Redução da massa molecular com o incremento da relação Al/Zr para o sistema nBu:Cp 3:1.

[Al/Zr]	Mw (kg/mol)
1000	188.506
2000	23.875

Efeito da temperatura

Foram realizadas reações nas temperaturas de 40°C e de 60°C, a fim de verificar o desempenho destes sistemas catalíticos em uma temperatura diferente de 60°C.

Tabela 4. Atividade do sistema Cp:nBu 1:3 com o uso de temperatura de reação mais baixa.

Temperatura de reação (°C)	Atividade (kg/mmolZr.h.P)
40	1,96
60	5,90

Conforme pode ser observado pela Tabela 4 a melhor atividade catalítica ocorre na temperatura de 60°C. Temperaturas na faixa de 60 - 70°C são aquelas em que zirconocenos exibem maior atividade (12).

Propriedades dos polímeros obtidos

A polidispersidade dos sistemas estudados variou entre 2,0 e 2,4 não sendo observada nenhuma tendência a bimodalidade dos copolímeros formados. A estratégia de empregar dois centros catalíticos distintos em reações de polimerização tem sido uma das rotas empregadas na busca da bimodalidade. Assim, no presente estudo, foram empregados metalocenos de esfera de coordenação ligeiramente distinta, com intuito de garantir uma atividade comparável para ambos os sistemas, mas que a essa diferença na esfera de coordenação pudesse contribuir para a formação de um polímero bimodal. No entanto, conforme análise dos resultados de polidispersão, a pequena diferença entre os centros catalíticos não garantiu um alargamento da polidispersão desses sistemas. Uma análise nos valores de atividade, obtidos através da polimerização usando as espécies isoladamente (13), sugere-nos que a maior atividade do sistema (nBuCp)₂ZrCl₂ sobre o sistema Cp₂ZrCl₂ não contribuiu suficientemente para que se atingisse a bimodalidade nos polímeros produzidos com o sistema híbrido.

Através das análises de DSC foram verificadas as cristalinidades dos copolímeros obtidos bem como as temperaturas de fusão, em função da quantidade de comonômero adicionada a reação.

Tais resultados estão de acordo com o observado através dos resultados de RMN comprovando a inserção de hexeno-1 na cadeia de etileno.

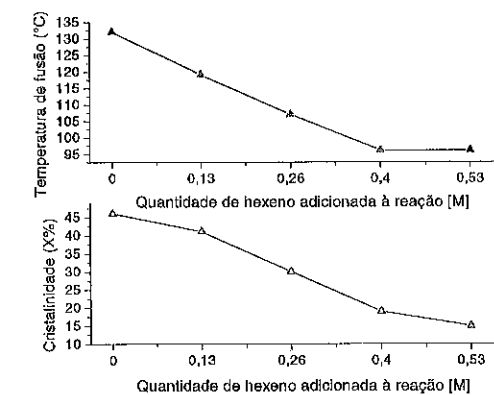


Figura 3. Temperatura de fusão e cristalinidade dos copolímeros formados.

Conclusões

A atividade catalítica nas reações de copolimerização não apresentou a mesma tendência das reações de homopolimerização, sendo que a variação da atividade obtida na copolimerização foi proporcional ao teor de metal imobilizado, exceto para o sistema nBu:Cp 1:3. A razão da maior atividade dos sistemas onde o Cp foi imobilizado primeiro foi atribuída ao menor efeito estérico exercido pelo ligante dos catalisadores.

Em relação ao efeito do comonômero foi observado que a incorporação do mesmo é possível até 6,1 mol.%.

Também foi observado que o aumento da relação Al/Zr tem efeito sobre a atividade catalítica e massa molar, sendo que nos teores de 3000 e 5000, a atividade e a massa molar apresentam redução. Melhores resultados são observados para copolimerizações à 60°C. As propriedades dos polímeros resultantes são típicas de polietileno de baixa densidade.

Não foi observada polidispersidade maior que 2,4 em nenhum dos polímeros obtidos.

Agradecimentos

Agradecemos a Ipiranga Petroquímica S.A. pelas análises de GPC e DSC, a FAPERGS e CNPQ pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. G. G. Hlatky in *Metallocene-based polyolefins*, J. Scheirs, W. Kaminsky, Eds.; West Sussex, 2000; Vol. 1, 201-218.
2. G. M. Benedickt, B. L. Goodall in *Metallocene - Catalyzed Polymers*, Plastic Design Library, N.Y., 1998; 73-80.
3. G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* 2000, 100, 1347.
4. J. H. Z. dos Santos, A. E. Gerbase, K. C. Rodenbusch, G. P. Pires, M. Martinelli, K. M. Bichinho, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. (no prelo)
5. M. M. C. Forte, F. Cunha, J. H. Z. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, 103, 17591.
6. J. H. Z. dos Santos in *Anais do 18º Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porlamar-Venezuela, 2002*, 648-653.
7. H. T. Ban, T. Arai, C. Ahn, T. Uozumi, K. Soga, *Currents Trends in Polymer Science*, 1999, 4, 47-64.
8. R. B. Neto, G. B. Galland, R. S. Mauler, R. Quijada, *Polym. Bull.*, 1998, 40, 103.
9. J. C. W. Chien, T. Nozaki, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1993, 31, 227.
10. K. Heiland, W. Kaminsky, *Makromol. Chem.* 1992, 193, 601.
11. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 1451.
12. J. H. Z. dos Santos, M. B. da Rosa, C. Krug, F. C. Stedile, M. C. Haag, J. Dupont, M. C. Forte, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, 1987.
13. R. G. Pereira, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.



Polimerização do etileno por Ni(diimina- α)Cl₂ imobilizado em sílicas modificadas com metilaluminoxano

Fernando Junges¹, João Henrique Zimnoch dos Santos¹, Roberto Fernando de Souza¹ e Osvaldo de Lázaro Casagrande Junior^{1*}

¹Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brasil.

Resumo-Abstract

O complexo Ni(diimina- α) (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftendiimina) foi imobilizado sobre sílica modificada com MAO contendo 4,0, 8,0, e 23,3 % em peso de Al/g de SiO₂, e avaliado na polimerização de etileno. O teor de metal nos catalisadores suportados foi determinado por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF), e ficaram compreendidos na faixa de 0,071 mmol.g cat⁻¹ a 0,165 mmol.g cat⁻¹. Nas reações de polimerização realizadas em tolueno a 30°C, e usando MAO como ativador externo, foi observada atividade mais alta para 1/MAO/SiO₂ (8,0% em peso de Al/g de SiO₂) (195,0 de Kg PE/mol[Ni]-atm.h.). Para as reações de polimerização executadas a 30°C em hexano e variando a razão molar Al/Ni, a atividade mais alta foi observada para Al/Ni = 1000 (285,0 de Kg PE/mol[Ni]-atm.h.). Observou-se claramente efeitos do suporte nas propriedades dos polímeros para as reações de polimerização realizadas a altas temperaturas (60°C) e pressão de etileno (30 atm), produzindo um polietileno com uma T_m = 102 °C. Experimentos de imobilização do catalisador "in situ" têm sugerido que as espécies de Ni(II) não são estáveis se o processo de imobilização não acontecer em atmosfera de etileno.

Ni(diimine- α) (1) (diimine- α = 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-acenaftendiimine) complex was immobilized on MAO-modified silica bearing 4.0, 8.0, and 23.3 wt% Al/SiO₂, and evaluated in ethylene polymerization. Metal content on the resulting supported catalysts was determined by X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF), supported Ni content remained comprised between 0.071 mmol.g cat⁻¹ and 0.165 mmol.g cat⁻¹. In the polymerization reactions carried out in toluene at 30°C, and using external MAO as activator, it was observed higher activity for 1/MAO/SiO₂ (8.0 wt% Al/SiO₂) (195.0 Kg de PE/mol [Ni]-atm.h.). For the polymerization reactions performed at 30°C in hexane and varying the Al/Ni molar ratio, higher activity was observed for Al/Ni = 1000 (285.0 Kg de PE/mol [Ni]-atm.h.). Effects of the support on the polymer properties have been clearly observed for the polymerization reactions carried out at high temperature (60°C) and ethylene pressure (30 atm) in which it was observed the production of polyethylene with T_m = 102 °C. Some insights concerning *in situ* immobilization and subsequent ethylene polymerization have demonstrated that the Ni(II) species were unstable if the immobilization process would not be conducted under ethylene atmosphere.

Introdução

Vários sistemas homogêneos formados por metais de transição contendo ligantes nitrogenados ativados por metilaluminoxano (MAO) ou derivados borados, tem mostrado altas atividades na polimerização de etileno e olefinas- α ⁽¹⁾.

Particularmente, a família dos catalisadores de Ni contendo ligantes diimina, introduzidos por Brookhart e colaboradores⁽²⁾, continua atraindo muitos interesses, pois pequenas modificações na estrutura dos ligantes geram propriedades estéricas e eletrônicas diferenciadas. Isso demonstra a habilidade de produzir-se polietilenos com propriedades variando do linear ao altamente ramificado apenas modificando-se as condições reacionais como

temperatura, concentração de monômero e tipo de ligante.⁽³⁾ Um excelente exemplo da utilização dessa classe de catalisadores para a produção de α -olefinas lineares é o processo SHOP (Shell Higher Olefin Process) que emprega complexos de Ni(II) com ligantes aniônicos para oligomerização de etileno⁽⁴⁾.

A necessidade de adequar os catalisadores homogêneos a processos em fase heterogênea (processos de leito de lama "slurry" ou em fase gasosa), utilizados industrialmente⁽⁵⁾ torna importante a imobilização do precursor catalítico homogêneo de Ni(II)-diimina. Os principais compostos utilizados como suportes para a imobilização de catalisadores são de origem inorgânica,

como a sílica, a alumina, os alumino-silicatos (zeólitas), os compostos de magnésio (MgCl₂ e MgO)¹⁰.

Sílica tem sido o suporte mais adequado para imobilização de catalisadores homogêneos. Aliado ao controle morfológico do polímero, a superfície típica da sílica, ou seja, concentração e acidez dos grupos hidroxilas e siloxano são adequados à imobilização de reagentes¹¹. Os complexos Ni-diimina foram imobilizados em MAO/sílica e aplicados em polimerização com etileno utilizando tolueno ou hexano como solvente.¹² Essas reações utilizando o catalisador prepolimerizado produziram polímeros com densidade na ordem de 0,40 g.cm⁻³. Estes resultados satisfatórios induzem novos experimentos no sentido de buscar sistemas alternativos para imobilização de catalisadores de Ni(II)-diimina, os quais apresentem verdadeiro potencial visando a aplicação industrial.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a variação da atividade catalítica e das propriedades poliméricas utilizando um sistema contendo Ni(II)-diimina impregnado sobre diferentes sílicas modificadas com MAO.

Experimental

Material.

O composto Ni(diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenediimina), foi sintetizado de acordo com a literatura.¹³ Etileno (grau polímero, White Martins) e argônio foram desoxigenados e secos utilizando colunas BTS (BASF) e ativados em peneiras moleculares (3 Å) antes do uso. O metilaluminoxano (MAO) (5,21 % em peso total de Al em tolueno, massa molecular média de 900 g.mol⁻¹) foi comprado da Witco e utilizado como recebido. Os solventes tolueno e hexano utilizados nas reações de polimerização foram destilados na presença de sódio/benzofenona. Sílica Grace 948 (255 m².g⁻¹) foi ativado sob vácuo (P < 10⁻³ mbar) por 16 h a 100°C. O suporte foi então resfriado à temperatura ambiente sob vácuo dinâmico e estocado sob argônio. A sílica comercial modificada com 23% de MAO (Witco) foi utilizada como recebida.

Preparação dos Catalisadores suportados

Preparou-se uma suspensão de SiO₂ Grace 948 pré-tratada (1,80 g; 29mmol) em tolueno (30mL) e adicionou-se a essa MAO nas concentrações de 4,0 e 8,0% em peso de Al/g de SiO₂ à temperatura ambiente (1,6 mL e 3,2 mL respectivamente de solução em tolueno a 5,21 % em peso total de Al). Deixou-se a mistura sob agitação por 3 h e posteriormente evaporou-se o solvente sob vácuo.

Procedimento geral para imobilização do complexo NiDADCl₂(1)

O complexo 1 foi imobilizado sobre 4 suportes inorgânicos: SiO₂, MAO/SiO₂, (4 % de Al em peso/g de

SiO₂), MAO/SiO₂ (8 % de Al em peso/g de SiO₂) e MAO/SiO₂ comercial (23 % de Al em peso/g de SiO₂).

A uma suspensão dos suportes (1,0 g) em tolueno (100mL) foi adicionada lentamente e sob agitação uma solução do precursor catalítico 1 (0,19 g; 0,16 mmols, correspondente a 1 % em peso de Ni/g de suporte) em tolueno. A reação foi deixada sob agitação durante 3h na temperatura ambiente. Decorrido o tempo, o produto foi filtrado por meio de um filtro Schlenk, lavado com tolueno a 50°C até a obtenção de uma solução incolor e seco sob vácuo por 24 h.

Caracterização dos catalisadores suportados

A quantidade de metal nos catalisadores foi determinada por XRF (Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X) usando um espectrômetro XRF Rigaku com dispersivo de comprimento de onda, com um tubo de ródio operando à 50 kV e 70 mA, um cristal de LiF 200, e um contador cintilador. As amostras dos catalisadores foram feitas em forma de pastilhas homogêneas (aplicando uma pressão de 12MPa).

Reações de polimerização

As reações de polimerização foram efetuadas em um reator de vidro de fluxo contínuo de 1L, com banho termostático e agitação mecânica. Adicionou-se ao reator uma solução de hexano e TMA (trimetilalumínio) (3,0 mL) para lavagem, a fim de eliminar traços de água e impurezas no meio reacional. Decorrido 30 minutos, colocou-se 300 mL do solvente seco. Esperou-se um tempo, para a estabilização térmica, e adicionou-se o cocatalisador (MAO - metilaluminoxano). Iniciou-se a reação com a adição do precursor catalítico. O tempo de reação foi de 60 minutos. A reação foi interrompida com a adição de uma solução de etanol/HCl 1%. O polímero foi então filtrado, lavado com água e etanol, seco sob vácuo a 60°C e pesado.

No caso das reações de heterogenização e polimerização *in situ*, depois de atingido o equilíbrio térmico do solvente, adicionou-se (sob atmosfera de etileno) sílica funcionalizada com MAO a 4% e o precursor catalítico na proporção de 0,1% Ni/SiO₂. Essa suspensão foi deixada sob agitação por 30 minutos e então se adicionou MAO para iniciar a reação.

Caracterização dos polímeros

As temperaturas de fusão (T_m) foram determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) empregando um Thermal Analysis Instruments DSC-2010, com taxa de aquecimento de 10 °C/min após dois ciclos de aquecimento até 180 °C e resfriamento a 40 °C. Os cromatogramas de permeação em gel (GPCs) foram obtidos utilizando um sistema Waters 150 CV equipado com 3 colunas Styragel (10³, 10⁴, and 10⁵) trabalhando a 140 °C. Os espectros de RMN ¹³C foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 75 MHz a 80

ou 120°C, com ângulo de pulso de 71,7°, tempo de aquisição de 1,5 s e intervalo de 4,0 s. As amostras foram preparadas pela dissolução dos polietilenos em *o*-diclorobenzeno e posterior adição de benzeno-d₆ (10% w/v) utilizando tubos de 5-mm.

Resultados e Discussão

EFEITO DA QUANTIDADE DE Al NO TEOR DE Ni(II) E NA ATIVIDADE CATALÍTICA

No intuito de verificar a influência do teor de Al sobre o suporte frente à quantidade de Ni(II) impregnada e sob a atividade catalítica dos sistemas, o precursor catalítico 1 foi imobilizado em SiO₂ (ativada a 100°C) e MAO/SiO₂ (a 4, 8 e 23 % (sílica comercial) em peso de Al/g de SiO₂). Os teores de Ni(II), obtidos por XRF, são mostrados na Figura 1 e na Tabela 1.

Tabela 1: Teor de Ni presente nos diferentes tipos de sílicas

Suporte	Ni/Suporte ^a	Ni/Suporte (%)
SiO ₂	128	0,59
MAO/SiO ₂ (4% em peso)	145	0,70
MAO/SiO ₂ (8% em peso)	165	0,81
MAO/SiO ₂ (23% em peso)	71	0,31

^a (µmol de Ni/g suporte)

Pela Tabela 1 percebe-se que, com relação à sílica, uma funcionalização com MAO acarreta em um aumento da quantidade de Ni imobilizado até um teor de 8% de Al em peso no suporte. Isso demonstra a preferência do precursor catalítico 1 ligar-se ao MAO presente na superfície do suporte.

No caso da sílica comercial, contendo 23 % de Al em peso/g de SiO₂, observa-se uma diminuição do teor de Ni imobilizando. Esta quantidade de Ni encontrada não pode ser comparada aos valores obtidos nos outros casos devido a possível existência de outras espécies alquilalumínicos na superfície do suporte no processo de preparação do mesmo.

Foram realizadas, para efeitos de avaliação, algumas reações de polimerização a 30°C, em tolueno e utilizando uma razão molar Al/Ni = 1000. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

O sistema 1/SiO₂ mostrou-se inativo na reação de polimerização do etileno. Este comportamento pode ser explicado pela possível formação de espécies estáveis geradas pela reação do complexo de Ni(II) com grupos OH presentes na superfície da sílica, dificultando assim o processo de alquilação e conseqüente formação da espécie cataliticamente ativa.

Na Figura 1 podemos correlacionar as atividades catalíticas, o teor de Al presente no suporte e a quantidade de níquel imobilizado. Observa-se um aumento na atividade catalítica e no teor de níquel imobilizado até o sistema modificado com MAO contendo 8% de Al em peso/g de SiO₂.

Tabela 2: Polimerização do etileno, utilizando o precursor catalítico 1 imobilizado em sílica modificada com MAO.^a

Entr.	Suporte	Cat. (µmol)	Pol.(g)	Ativ. ^b	Mw (10 ³ g/mol)
1	SiO ₂	3,62	-	-	-
2	MAO/SiO ₂ (4% em peso)	3,74	0,42	113	362
3	MAO/SiO ₂ (8% em peso)	3,71	0,73	195	n.d
4	MAO/SiO ₂ (23% em peso)	3,62	0,64	178	n.d

^a Condições de polimerização: Reator de vidro (1L); tolueno (350 mL), Al/Ni = 1000, 30°C, 60 min, pressão atmosférica de etileno, ^b Kg de PE/mol[Ni].atm.h.

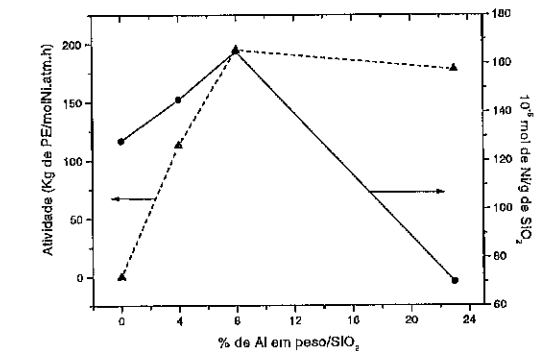


Figura 1. Correlação entre a atividade, % de Al em peso/SiO₂ e o teor de Ni imobilizado nas sílicas modificadas com MAO nas reações de polimerização a 30°C, em tolueno e utilizando uma razão molar Al/Ni = 1000.

No caso da sílica modificada com MAO contendo 23 % de Al em peso/g de SiO₂, apresentou menor teor de Ni fixado e atividade similar àquela apresentada pelo sistema 1/MAO/SiO₂ (8% em peso de Al/g de SiO₂). Especula-se neste caso que uma maior quantidade de Al no suporte proporciona uma distribuição mais uniforme do precursor catalítico 1, proporcionando assim a formação de uma maior quantidade de sítios cataliticamente ativos ou também estabilizando mais efetivamente as espécies formadas.

EFEITO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS NO SISTEMA 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/g de SiO₂)

O sistema 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/g de SiO₂) foi escolhido devido à utilização de uma menor quantidade de MAO nas reações e na imobilização do sistema heterogêneo, que acarreta uma diminuição de custos em material sem uma perda significativa de atividade catalítica.

Tabela 3. Polimerização do etileno, utilizando o sistema 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/g de SiO₂).^a

Entrada	Solvente	Al/Ni	Temp (°C)	Tempo (min)	Ni (mmol)	Polímero (g)	Atividade ^b	T _m (°C)	χ (%)	M _w (x10 ³)	M _w /M _n
5	Hexano	200	30	60	3,69	0,34	92	-	-	283.000	10
6	Hexano	500	30	60	3,66	0,59	160	-	-	293.000	7
7	Hexano	1000	0	60	3,59	0,45	126	119,1	23,9	nr ^c	nr ^c
8	Hexano	1000	30	60	3,30	0,94	285	-	-	194.000	6
9	Hexano	1000	50	60	3,69	0,55	149	-	-	nr ^c	nr ^c
10	Hexano	2000	30	60	3,17	0,56	177	-	-	311.000	11

^a Condições de polimerização: Reator de vidro (1L); hexano (350 mL), pressão atmosférica de etileno. ^b Kg de PE/mol[Ni]-atm-h. ^c nr = não realizado.

Efeito do solvente na atividade catalítica

Sabe-se que o solvente mais utilizado industrialmente é o hexano e também que o tolueno apresenta alguns problemas, tais como toxidez e uma maior dificuldade de extração do polímero. Devido a isso foram realizadas reações de polimerização nas seguintes condições: razão Al/Ni 1000, na presença MAO como cocatalisador, temperatura de 30°C durante 60 minutos a pressão atmosférica de etileno.

Comparando-se os resultados obtidos nas reações pode-se concluir que a maior atividade catalítica foi encontrada em hexano (285 Kg de PE/mol[Ni]-atm-h entrada 8, tabela 3) frente à de tolueno (113 Kg de PE/mol[Ni]-atm-h entrada 2, tabela 2). Essa maior atividade em hexano sugere que a interação entre o precursor catalítico 1 e o MAO, para a formação das espécies ativas, é mais eficiente quando ocorre em hexano. Outro aspecto a ser considerado, objetivando explicar a maior produtividade em hexano, é aquele relacionado à capacidade coordenante do tolueno frente ao centro metálico, o que proporcionaria uma competição com a molécula de etileno em direção a coordenação frente ao átomo de níquel.

Efeito da razão Al/Ni e da temperatura na atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos

Realizou-se um estudo da influência das condições reacionais na atividade catalítica e nas propriedades poliméricas do sistema 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/g de SiO₂) na presença MAO como cocatalisador e hexano como solvente. O hexano foi escolhido por apresentar a maior atividade frente ao tolueno.

As reações de polimerização foram realizadas variando-se as razões Al/Ni entre 200 e 2000; a temperatura entre 0 e 50°C. Os dados referentes a essas reações são apresentados na Tabela 3.

Os valores encontrados para a atividade catalítica do sistema heterogêneo 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/g de SiO₂) em relação à variação da razão Al/Ni podem ser melhor visualizados na Figura 3. Neste caso, observa-se um aumento da atividade catalítica até a razão molar Al/Ni 1000 (285 Kg de PE/mol[Ni]-atm-h, entrada 8),

ocorrendo uma diminuição na mesma para razões molares Al/Ni maiores [Al/Ni = 2000, 177 Kg de PE/mol [Ni]-atm-h, entrada 10).

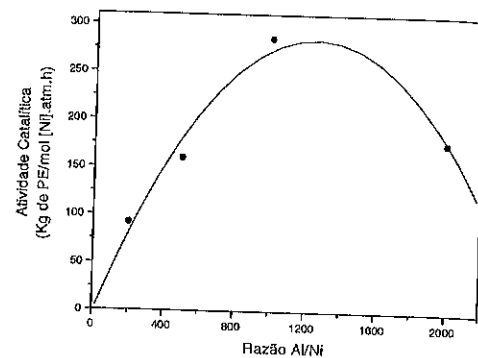


Figura 3. Efeito da razão molar Al/Ni sobre a atividade catalítica para o sistema 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/SiO₂) nas reações de polimerização do etileno efetuadas a 30°C.

Considerando a maior atividade encontrada para a reação de polimerização do etileno efetuada em hexano e utilizando a razão molar de Al/Ni = 1000, decidiu-se investigar o efeito da temperatura sobre a atividade, realizando experimentos a 0 e 50°C.

A Figura 4 mostra que a maior atividade para o sistema é encontrada para a reação de polimerização efetuada a 30°C (285 Kg de PE/mol[Ni]-atm-h). Contrariamente às reações em meio homogêneo utilizando o precursor catalítico 1, obteve-se uma menor atividade para a reação de polimerização realizada a 0°C (126 Kg de PE/mol[Ni]-atm-h)⁶, sendo que este decréscimo na atividade pode ser atribuído a menor solubilidade do MAO a 0°C. Em concordância com as reações realizadas em meio homogêneo, a menor atividade obtida para a reação efetuada a 50°C é atribuída à desativação de sítios catalíticos.

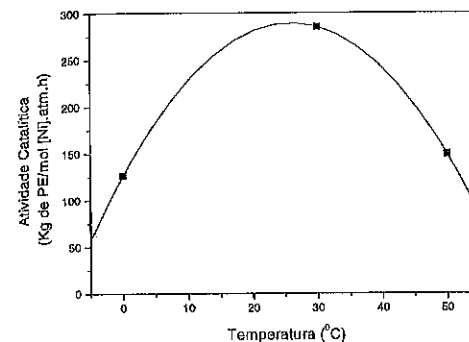


Figura 4. Efeito da temperatura sobre a atividade catalítica do sistema 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/SiO₂) nas reações de polimerização do etileno efetuadas em hexano e utilizando razão molar Al/Ni = 1000.

Os resultados de GPC para os polímeros produzidos em hexano mostram que os pesos moleculares (M_w) dos polietilenos variam entre 194.000 e 311.000 g.mol⁻¹. Como observado no meio homogêneo,^{6b} estes valores indicam que não há uma correlação entre M_w e a razão molar Al/Ni empregada na reação de polimerização em consequência do processo de terminação se dar exclusivamente por eliminação β de hidrogênio.

É importante salientar que a imobilização de 1 sobre sílica modificada com MAO não proporciona variações significativas no peso molecular dos polietilenos se comparado ao peso molecular dos polietilenos produzidos em meio homogêneo^{6b} sob as mesmas condições reacionais. Por exemplo, o polietileno produzido pelo sistema 1/MAO/SiO₂ (4% em peso de Al/g de SiO₂) a 30°C utilizando Al/Ni = 500 apresenta M_w de 293.000 g.mol⁻¹ para a reação efetuada em hexano e 175.000 g.mol⁻¹ para reação efetuada em tolueno enquanto que em meio homogêneo o precursor catalítico 1, sob mesma condições reacionais produz polietileno com M_w de 265.000 e 180.000 g.mol⁻¹ respectivamente^{6b}.

Com relação a polidispersividade (M_w/M_n), as mesmas variaram entre 7 e 11, indicando que a imobilização do precursor catalítico 1 sobre a sílica modificada com MAO gera diferentes espécies sobre a superfície. Com isso, o centro ativo a polimerização (no caso, o níquel) sofre diferenciadas interações com o suporte e o MAO, gerando ambientes químicos diferenciados para as etapas da polimerização.

As curvas de DSC dos polietilenos obtidos, assim como conhecido para o meio homogêneo^{6b}, não exibem pico de fusão nas reações de polimerização efetuadas à pressão atmosférica de etileno nas temperaturas de 30 e 50°C. Isso é devido à formação, em todos os casos, de um

polietileno altamente ramificado. Porém, o polímero produzido a 0°C apresentou uma T_m de 119,1°C e uma cristalinidade de 23,9%, efeito que também ocorre no meio homogêneo.

Efeito da pressão de etileno na atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos

Objetivando verificar o efeito da pressão de etileno sobre a atividade e as propriedades dos polímeros, efetuou-se algumas reações de polimerização em reator de aço inox, em tolueno, utilizando razão molar Al/Ni = 1000 e pressão de etileno de 30 atm a 60°C. Os resultados são apresentados na Tabela 4 (entradas 11 e 12).

Tabela 4. Polimerização do etileno, utilizando o sistema 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/g de SiO₂).^a

Entr.	Pol.(g)	Ativ. ^b	T _m (°C)	χ (%)
11	1,60	171	101,7	22,5
12	8,78	970	64,3	3,9

^a Reações de polimerização realizadas em reator de aço inox utilizando pressão de etileno de 30 atm, tolueno como solvente, razão Al/Ni 1000 a 60°C por 5 minutos. ^b Kg de PE/mol[Ni]-atm-h.

As produtividades encontradas para essas reações nos meios homogêneo e heterogêneo foram de 970 e 171 Kg de PE/mol[Ni]-atm-h (entradas 11 e 12), respectivamente.

As análises do DSC dos polímeros produzidas a 30 atm de etileno (entradas 11 e 12) mostraram a formação de polietilenos mais cristalinos. Os polímeros obtidos a 60°C apresentaram T_m de 101,7°C em condições heterogêneas e de 64,3°C meio homogêneo. Em relação à cristalinidade, observa-se que o polímero obtido em meio homogêneo, mesmo a 60°C apresentou um valor de 3,9% enquanto aquele obtido em meio heterogêneo foi de 22,5%.

Pode-se visualizar a diferença entre os dois polímeros macroscopicamente através da Figura 5. O PE produzido em meio homogêneo apresenta uma estrutura mais ramificada típica de uma borracha enquanto o produzido em meio heterogêneo apresenta uma estrutura mais cristalina.

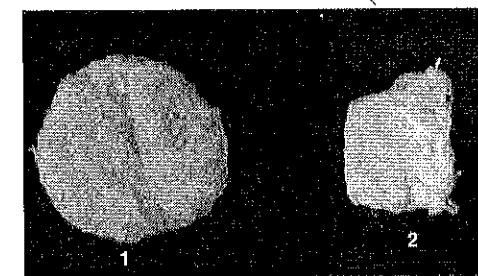


Figura 5. Polímeros produzidos a 30 atm nos meios 1) homogêneo e 2) heterogêneo no sistema 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/g de SiO₂).

Al em peso/SiO₂) nas reações de polimerização do etileno efetuadas em tolueno, Al/Ni = 1000, 5 minutos e 60°C.

Estudo da heterogeneização "in situ" e polimerização do NIDADCl₂ (1).

Ao preparar-se os sistemas catalíticos observou-se que os mesmos tinham sua atividade diminuída com o passar de alguns dias. Com isso, foram realizadas reações de polimerização com heterogeneização *in situ*. Isso minimizaria um possível efeito de desativação molecular que poderia ocorrer com o precursor catalítico 1 quando colocado em contato com MAO na superfície da SiO₂.

Modificou-se o procedimento das reações heterogêneas e o resultado é apresentado na Tabela 5, entradas 13 e 14.

Tabela 5: Heterogeneização *in situ* e polimerização do etileno, utilizando o sistema 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/g de SiO₂).

Entr.	Solvente	Polímero (g)	Atividade*
13	Tolueno	0,75	201
14	Hexano	2,18	603

* Reação com heterogeneização *in situ*, pré contato (entre 1 e o suporte) de 30 minutos e 60 minutos da polimerização, 3,62x10⁻⁴ mols de Ni, tolueno ou hexano como solvente, razão Al/Ni 1000 a 30°C. * Kg de PE/mol[Ni]-atm-h.

A comparação das entradas 2 (Tabela 2) com 13 e 8 (Tabela 3) com 14 nos mostra que as reações de polimerização realizadas *in situ*, tanto em tolueno com em hexano, apresenta uma produtividade aproximadamente 2 vezes superior daquelas onde o catalisador é suportado para posterior reação de polimerização. Em tolueno o valor obtido foi de 201 Kg de PE/mol[Ni]-atm-h (entrada 13) para a reação *in situ* contra 113 Kg de PE/mol[Ni]-atm-h (entrada 2). Em hexano os valores foram de 603 Kg de PE/mol[Ni]-atm-h (entrada 14) frente a 285 Kg de PE/mol[Ni]-atm-h (entrada 8).

Isso pode ser explicado pelo fato de o complexo, quando colocado em contato com o MAO, formar a espécie catiônica que na presença de Argônio torna-se inativa. Já em presença de eteno essa espécie é estabilizada pela coordenação do mesmo ao centro metálico, aumento também sua atividade catalítica.

Conclusões

Do presente trabalho pode-se concluir que o catalisador (1) níquel diimina- α imobilizado em sílicas modificadas com MAO são ativos na polimerização do etileno.

Ao estudar-se as diferentes sílicas (com ou sem modificações com MAO), percebe-se que o teor de níquel impregnado sobre os suportes apresenta uma variação em relação à quantidade de MAO presente nos mesmos aumentando até um limite máximo em 8%, sofrendo uma queda para valor acima desse. A reação que apresentou uma maior atividade catalítica em tolueno, 30°C e à razão Al/Ni foi com o sistema 1/MAO/SiO₂ (8% de Al em

peso/g de SiO₂), proporcionando a formação de uma maior quantidade de sítios cataliticamente ativos.

O sistema 1/MAO/SiO₂ (4% de Al em peso/g de SiO₂), utilizando-se em média 3,60 μ mol de precursor catalítico suportado, apresentou-se mais ativo nas seguintes condições: Hexano, razão Al/Ni = 1000 e pressão de 1 atm e à temperatura de 30 °C. Os resultados de GPC mostraram que os valores de Mw indicam a formação de polímeros com peso molecular variando entre 194.00 e 311.000 g.mol⁻¹ em hexano. Os polímeros apresentaram polidispersividades entre 6 e 11, indicando a presença de várias espécies, ou sítios ativos.

Ao utilizar-se pressões elevadas (30 atm) o valor da atividade catalítica aumentou a 60°C. O polímero obtido apresentou uma fração cristalina maior, que pode ser medido por DSC. Essa maior cristalinidade do material pode que ser obtido apenas as temperaturas mais baixas.

A reação realizada com ativação *in situ* apresentou uma atividade aproximadamente 2 vezes superior aquela realizada com o catalisador preparado anteriormente nas mesmas condições reacionais.

Agradecimentos

F.J agradece ao CAPES pela bolsa concedida. Os autores agradecem ao CTPETRO-CNPq, CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

Referências Bibliográficas

- (a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169. (b) W.O. 23010 (1996) E. I. du Pont de Nemours and Company and Univ. of North Caroline at Chapel Hill, invs: M. S. Brookhart; *Chem. Abs.* **1996**, *125*, 222773t (c) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414. (d) V. C. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728. (e) G.I.P. Britovsek, V.C.Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 428.
- L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
- (a) G. G. Hlatky, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1347; (b) H. T. Ban; T. Arai, C.-H. Ahn, T. Uozumi, K. Soga, *Currents Trends in Polymer Science*, **1999**, *4*, 47; (c) M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 1224.
- (a) K. Sugimura, K. Ban, Y. Suzuki, T. Hayashi, *Chem. Abs.* **1998**, *128*, 61920. (b) K. Sugimura, K. Yorozu, Y. Suzuki, T. Hayashi, *Chem. Abs.* **1997**, *127*, 359237.
- F. F. Mota, F. Kunrath, R. S. Mauler, R. F. Souza, O. L. Casagrande; *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, (em impressão)



FORMAÇÃO DE BLENDS DE POLIETILENO UTILIZANDO COMBINAÇÕES DE PRECURSORES CATALÍTICOS DE NÍQUEL (II) E VANÁDIO (V)

Luciano G. Furlan, Raquel S Mauler, Roberto F. de Souza e Osvaldo L. Casagrande Jr*

Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS. E-mail: Osvaldo@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

RESUMO: Blendas de polietileno com diferentes índices de fluidez (IF) foram preparadas utilizando o sistema catalítico binário homogêneo composto por Ni(diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenediimina) e {Tp^M}V(NtBu)Cl₂ (2) (Tp^M = hidridobis(3-mesitilpirazol-1-il)(5-mesitilpirazol-1-il)) ativado com MAO a três diferentes temperaturas de polimerização (0, 30 and 50°C) e pela variação da fração molar de níquel (x_{Ni}). Para as reações de polimerização realizadas a 30 e 50°C foi observada uma correlação não linear entre x_{Ni} e a produtividade, sugerindo um efeito sinérgico negativo entre os precursores catalíticos de níquel e vanádio, sendo a mesma mais pronunciada para as reações de polimerização conduzidas em hexano a 50°C. Os valores de índice de fluidez (IF) e Tm (DSC) das blendas poliméricas são fortemente afetados pela x_{Ni}. A morfologia da superfície das blendas poliméricas estudadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) revelou a baixa miscibilidade entre as fases de PE, principalmente no caso das blendas poliméricas produzidas a alta temperatura (50°C).

SUMMARY: Polyethylene blends with a wide range of melt flow index (MFI) were prepared using the homogeneous binary catalyst system composed by Ni(α -diimine)Cl₂ (1) (α -diimine = 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)acenaftenediimine) and {Tp^M}V(NtBu)Cl₂ (2) (Tp^M = hydridobis(3-mesitylpyrazol-1-yl)(5-mesitylpyrazol-1-yl)) activated with MAO at three different polymerization temperatures (0, 30 and 50°C) and by varying the nickel loading molar fraction (x_{Ni}). For the polymerization reactions carried out at 30 and 50°C it was observed a non-linear correlation between the x_{Ni} and the productivity, suggesting the occurrence of a negative synergistic effect between the nickel and the vanadium catalyst precursors, which is more pronounced in the polymerization reactions performed in hexane at 50°C. The melt flow indexes (MFI) and Tm (DSC) of the polymer blends are strongly affected by x_{Ni}. The surface morphology of the BPE/HDE blends studied by scanning electron microscopy (SEM) revealed a low miscibility between the PE phases mainly in the case of the polymer blends produced at higher temperature (50°C).

Introdução

A produção de polímeros com propriedades inovadoras tem sido objeto de inúmeros estudos, pois possibilita adequar o material a um determinado uso. Alguns métodos têm sido descritos e podem ser aplicados com eficiência ao controle das propriedades poliméricas. Um deles consiste em gerar blendas poliméricas "in situ", através da combinação de dois ou mais tipos de catalisadores que, separadamente, produzam polímeros com características diferentes. Este procedimento é bastante vantajoso pois produz facilmente materiais de boa performance num único processo de polimerização, onde as propriedades poliméricas podem ser controladas e

modificadas simplesmente pela variação de parâmetros reacionais, como a razão entre as espécies catalíticas, solvente, temperatura, etc.¹⁹. Dentro deste contexto e dando continuidade aos nossos estudos relacionados à aplicação de sistemas binários homogêneos na polimerização do etileno, nós apresentamos aqui os principais resultados relativos a influência de parâmetros reacionais sobre a produtividade e sobre as propriedades dos polímeros frente a polimerização do etileno utilizando a combinação de Ni(diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil) acenaftenediimina) e {Tp^M}V(NtBu)Cl₂ (2) (Tp^M = hidridobis(3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil)).

Experimental

1. Síntese dos Precursores Catalíticos

Os precursores Ni(diimina- α)Cl₂ (1) (diimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenaftenediimina) (1) e {Tp^{Me}}V(Nbu)Cl₂ (2) (Tp^{Me} = hidridobis(3-mosilpirazolil)(5-mesilpirazolil)) foram sintetizados a partir de métodos descritos na literatura¹⁴. Todas as manipulações foram efetuadas utilizando linha de vácuo ou técnicas de Schlenk, sob atmosfera inerte. O tolueno e o hexano utilizados nas reações foram destilados na presença de sódio/benzofenona e recolhidos, imediatamente, antes das reações de polimerização. Etileno grau polimerização foi usado mediante purificação em colunas contendo peneira molecular. O metilaluminoxano (MAO) (Witco, solução em tolueno a 8,21 % em peso total de Al) foi utilizado como recebido.

2. Polimerizações

Os experimentos de polimerização foram efetuados em um reator de 1L dotado de agitação mecânica com controle de velocidade e de uma camisa externa de aquecimento/resfriamento, na qual utilizou-se um banho de água (para as reações a 30 e 50°C) ou outro de água/etanol (para as reações feitas a 0°C), ambos com controle de temperatura.

Para as reações de polimerização foi adotado um padrão experimental que consistiu nas seguintes etapas: Para eliminar traços de água e possíveis contaminações, "lava-se" o reator com 300 mL de hexano e 5 mL de uma solução a 10% de TMA (trimetilalumínio). Esta mistura foi agitada por no mínimo 30 min sob atmosfera de nitrogênio; Em seguida, é retirado o hexano e carrega-se o reator com 300 mL do solvente a ser utilizado, já sob fluxo contínuo de eteno e agitação de 500 rpm. Após, adiciona-se o MAO ([Al/M] = 500) e espera-se de 5 a 10 minutos para que o sistema atinja o equilíbrio térmico e a solução fique saturada com o monômero. É feita, então, a adição da(s) solução(ões) do(s) precursor(es) no reator; preparada pela adição de 10 mL de tolueno em cada um dos schlenks contendo cada precursor. Um terceiro schlenk é usado para realizar as misturas; Após 30 min, a reação é interrompida imediatamente pela adição de uma solução etanol/HCl 1%. Os polímeros são lavados com água e etanol e secos na estufa sob vácuo a 60°C. As reações foram realizadas em triplicata, observando uma diferença máxima de $\pm 10\%$ entre os resultados para uma mesma reação.

3. Caracterização dos polímeros

3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Por DSC, determinou-se a temperatura de fusão (T_m) e a cristalinidade dos polímeros obtidos, utilizando um aparelho Thermal Analysis Instruments DSC-2010, com dois ciclos de 40 a 180°C a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min. A cristalinidade do polímero obtido foi calculada utilizando como padrão o calor de fusão de um polietileno completamente cristalino (286,6 J/g)¹⁵.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi executada em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de 10 kV. Os filmes das amostras foram preparados na prensa Carvel, série Monarch, modelo 3710 ASTM, na temperatura de 170°C. Estes foram imersos em nitrogênio líquido de 5 a 10 minutos e, após, fraturados por impacto, sendo que uma das partes foi extraída com tolueno a 90°C durante 3 horas. A superfície dos filmes extraídos e não extraídos foi metalizada com uma camada de ouro, para torná-la condutora e ser analisada no microscópio.

3.4 Índice de Fluidez (I.F)

O índice de fluidez (IF) dos polímeros obtidos foi determinado a 190°C, utilizando-se massa de teste de 21,6 kg. Os valores mostrados são o resultado da média de um número mínimo de dez ensaios, onde é uma adaptação do método D 1238-95 da ASTM ou ISSO 1133-1991¹⁶. O tempo de corte foi escolhido conforme a fluidez observada na amostra.

Resultados e Discussão

1. Influência da Razão Molar [Ni]/[V], Solvente e Temperatura sobre a Produtividade dos Polímeros

O sistema catalítico empregando combinações dos precursores 1 e 2 foi empregado em reações de polimerização do etileno, ativado com metilaluminoxano (MAO), em tolueno e hexano, nas temperaturas de 0, 30 e 50°C, com diferentes frações molares x_{Ni} . Os resultados são mostrados na Tabela 1.

As reações de polimerização do etileno utilizando os sistemas 1/MAO e 2/MAO independentemente mostraram que, para todas as temperaturas e para os solventes empregados nas reações, o sistema 2/MAO apresentou menores produtividades (máximo de 456 kg de PE/mol [M].h, entrada 6), quando comparado ao sistema 1/MAO (máximo de 2248 kg de PE/mol [M].h, entrada 20). A diferença de produtividades entre os precursores diminui consideravelmente com o aumento da temperatura. Por exemplo, nas reações realizadas em hexano a 0°C, a diferença entre as produtividades que era de 3,9 vezes (entradas 1 e 5), diminui para 1,3 vezes a 50°C (entradas 11 e 15). Este efeito torna-se ainda mais pronunciado quando o solvente é tolueno, pois esta diferença de produtividade entre os dois precursores chega a ser de até 12,8 vezes a 0°C (entradas 16 e 20) e diminui para 3,3 vezes nas reações realizadas a 50°C (entradas 20 e 30). Adicionalmente, observa-se que os precursores catalíticos atuam de diferentemente nos dois solventes estudados: O precursor catalítico 1 é mais ativo em tolueno enquanto que o precursor catalítico 2 apresenta maior produtividade em hexano. O fato de 1 apresentar maior produtividade em tolueno pode ser explicado pela maior solubilidade do MAO nesse solvente. Por outro lado, a menor produtividade de 2 em tolueno pode estar ligada à capacidade coordenante do

tolueno frente ao centro metálico¹⁷, o que proporcionaria uma competição com a molécula de etileno em direção à coordenação frente ao átomo de vanádio¹⁸.

As reações de polimerização realizadas variando x_{Ni} e a temperatura mostraram que as produtividades são fortemente afetadas por estes parâmetros. Naquelas realizadas a 0°C em hexano e tolueno, observa-se uma forte dependência da produtividade com a x_{Ni} . Esta dependência é linear (Figuras 1 e 2), indicando que os precursores catalíticos trabalham independentemente nesta temperatura de polimerização.

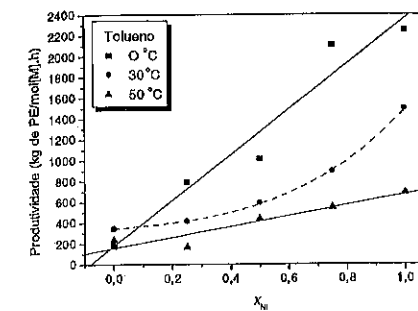


Figura 1. Dependência da produtividade sobre x_{Ni} na polimerização do etileno realizada em tolueno

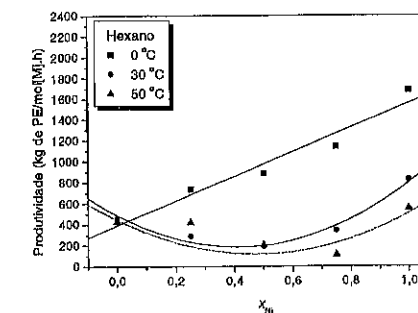


Figura 2. Dependência da produtividade sobre x_{Ni} na polimerização do etileno realizada em hexano.

Por outro lado, linearidade não é observada a 30°C, onde se observa um decréscimo de produtividade nas frações molares de 0,25, 0,50 e 0,75, mais pronunciado em hexano (Figuras 1 e 2). Isto sugere um efeito sinérgico negativo, em que as produtividades encontradas são menores do que aquelas obtidas utilizando os precursores catalíticos separadamente. Este comportamento,

contrariamente daquele obtido para outros sistemas binários¹⁹, pode estar ligado a fatores estéricos e eletrônicos que favoreçam a formação de espécies bimoleculares desativadas. Adicionalmente, redução de V(V) para uma espécie inativa de V(IV) induzida pela presença da espécie catiônica de Ni(II) no meio reacional não pode ser descartada. Nas reações realizadas a 50°C há diferentes comportamentos, nos quais há correlação linear em tolueno e a repetição do efeito sinérgico negativo em hexano, como observado a 30°C.

2. Influência da x_{Ni} sobre as Propriedades Térmicas dos Polímeros

As medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) mostram que a temperatura de polimerização e o solvente não afetam significativamente a T_m dos polímeros produzidos pelo precursor catalítico 2 isoladamente (143 a 146°C). Entretanto, os polímeros obtidos a 30 e 50°C utilizando o precursor catalítico 1 não apresentam T_m devido ao alto grau de ramificação dos mesmos, contrariamente das reações a 0°C onde os valores indicam a formação de um polietileno mais linear a esta temperatura de polimerização.

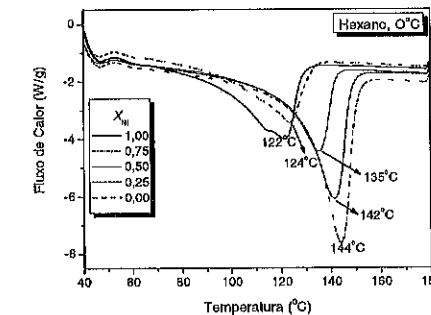


Figura 3. Termogramas de DSC das blends de polietileno obtidas a 0°C em hexano

Diferentemente dos resultados de outros sistemas binários²⁰, as curvas de DSC das blends poliméricas apresentam apenas um pico de fusão nos termogramas, sugerindo uma maior compatibilidade entre as blends.

A 30°C tanto em hexano como tolueno, as variações de T_m é menor em função da x_{Ni} . Adicionalmente, verifica-se uma diminuição da cristalinidade à medida que aumenta a fração molar de níquel no meio reacional.

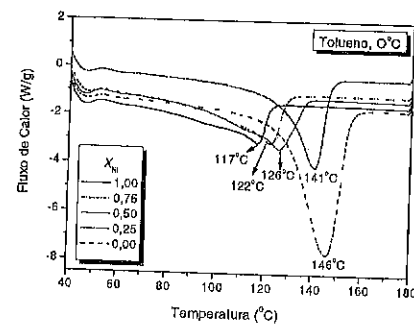


Figura 4. Termogramas de DSC das blendas de polietileno obtidas a 0°C em tolueno

Tabela 1. Polimerização do etileno*, utilizando uma combinação de Ni(diiimina- α)Cl₂ (1) (diiimina- α = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)-acenatenediimina) e (Tp^{Me})V(NtBu)Cl₂ (2) (Tp^{Me} = hidridobis(3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil)) sob pressão atmosférica de etileno usando MAO como cocatalisador.

Entrada	Solvente	T (°C)	x _M	Rendimento (g)	Produtividade ^b	T _m ^c (°C)	χ (%) ^d	IF ^e
1	Hexano	0	0,00	1,07	428	144	20	< 0,001
2	Hexano	0	0,25	1,84	736	142	18	< 0,001
3	Hexano	0	0,50	2,22	888	135	17	0,01
4	Hexano	0	0,75	2,85	1140	124	16	0,01
5	Hexano	0	1,00	4,2	1680	122	14	0,02
6	Hexano	30	0,00	1,14	456	144	23	< 0,001
7	Hexano	30	0,25	0,72	288	139	14	0,14
8	Hexano	30	0,50	0,47	188	138	5	1,79
9	Hexano	30	0,75	0,84	336	135	3	0,10
10	Hexano	30	1,00	2,06	824	-	-	13,10
11	Hexano	50	0,00	1,07	428	143	29	< 0,001
12	Hexano	50	0,25	0,90	360	142	20	< 0,001
13	Hexano	50	0,50 ^f	0,100	204	142	25	< 0,001
14	Hexano	50	0,75 ^f	0,09	180	-	-	-
15	Hexano	50	1,00	0,36	139	-	17	0,18
16	Hexano	50	1,00	1,37	548	-	-	156,00
17	Tolueno	0	0,00	0,44	176	146	27	< 0,001
18	Tolueno	0	0,25	1,99	796	141	16	< 0,001
19	Tolueno	0	0,50	2,53	1012	126	12	< 0,001
20	Tolueno	0	0,75	5,23	2092	122	12	< 0,001
21	Tolueno	0	1,00	5,62	2248	117	15	< 0,001
22	Tolueno	30	0,00	0,85	340	143	19	< 0,001
23	Tolueno	30	0,25	1,04	416	141	19	< 0,001
24	Tolueno	30	0,50	1,48	592	135	2	0,56
25	Tolueno	30	0,75	2,23	892	137	4	1,82
26	Tolueno	30	1,00	3,73	1492	-	-	0,42
27	Tolueno	50	0,00	0,58	232	143	19	< 0,001
28	Tolueno	50	0,25	0,41	164	139	13	< 0,001
29	Tolueno	50	0,50	1,09	436	137	1	19,16
30	Tolueno	50	0,75	1,36	544	138	1	27,96
30	Tolueno	50	1,00	1,72	688	-	-	95,10

* Reator de vidro (1L); Volume de Solvente: 300 mL; tempo de polimerização: 30 min; [Al]/[M] = 500, quantidade de catalisadores no reator; 5 μmol; x_M é calculada através da relação: [Ni]/[Ni] + [V]; ^b Kg de PE/mol [M]h, onde mol [M] = n° mols de metal; ^c T_m = temperatura de fusão dos polímeros; ^d χ = cristalinidade; ^e IF = índice de fluidez; ^f Reações que apresentaram separação espontânea de fases, das quais foram analisadas em separado.

A menor variação da T_m indica uma menor compatibilidade, resultado da produção de polietileno ramificado pelo precursor 1.

Para as misturas, observa-se que as propriedades térmicas são dependentes da x_M e independentes do solvente. A 0°C, observa-se uma diminuição gradativa da T_m à medida que aumenta a fração molar de níquel no meio reacional (Figuras 3 e 4), sugerindo que os polietilenos obtidos nesta temperatura são mais compatíveis.

A 50°C tem-se uma variação não significativa da T_m em função do aumento da x_M, relacionada principalmente a incompatibilidade entre as fases principalmente pela formação de polietileno hiper-ramificado produzido por 1 e a produção de polietileno de alta densidade e com alto peso molecular produzido por 2.

Esta incompatibilidade entre as fases é tão pronunciada que para as reações efetuadas em hexano utilizando x_M = 0,50 e 0,75 observa-se separação espontânea dos polímeros, o que permitiu a análise das fases separadamente (entradas 13 e 14).

A dependência da T_m com a variação de x_M nas diferentes temperaturas em tolueno mostra um comportamento linear a 30 e 50°C, indicando uma incompatibilidade dos polietilenos formados pelo sistema 1/MAO e 2/MAO em tolueno (Figura 5).

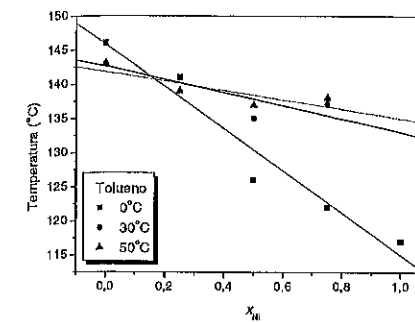


Figura 5. Dependência da T_m sobre a fração molar x_M, a 0, 30 e 50°C dos polímeros obtidos em tolueno.

Os índices de fluidez 0°C indicam a formação de polímeros com alto peso molecular. Para os polietilenos produzidos pelo precursor 1 a 30 e 50°C, observa-se um aumento significativo do IF, o qual é atribuído principalmente à diminuição de peso molecular e aumento do grau de ramificação². Por outro lado, os baixos valores de IF para o precursor 2 indicam a produção de polietileno de ultra alto peso molecular.

A 30°C, há uma dependência não-linear entre as propriedades dos polietilenos e a composição do sistema catalítico. Os valores indicam que há comportamentos distintos em hexano e tolueno, indicando que há uma interação diferenciada entre as blendas neste sistema.

3. Morfologia das Blendas de Polietileno

As blendas produzidas a 30 e 50°C em hexano, utilizando x_M = 0,25 (extraídas e não extraídas) foram submetidas, após fratura criogênica, a análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM). A Figura 6a apresenta pequenos orifícios junto a matriz de polietileno linear indicando a incompatibilidade entre as fases constituintes da blenda polimérica em face às diferenças de peso e estrutura molecular (alto grau de ramificação do polietileno produzido por 1).

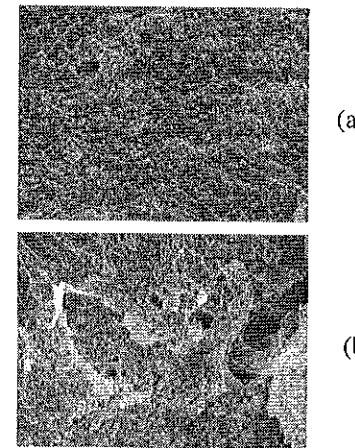


Figura 6. Micrografias SEM da superfície crio-fraturada da blenda de polietileno produzida a 30°C em hexano: (a) x_M = 0,25 (x 2000); (b) x_M = 0,25 após extração com tolueno (x 2000).

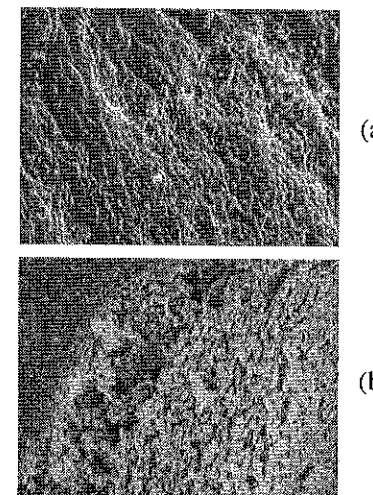


Figura 7. Micrografias SEM da superfície crio-fraturada da blenda de polietileno produzida a 50°C em hexano: (a) x_M = 0,25 (x 2000); (b) x_M = 0,25 após extração com tolueno (x 2000).

Objetivando avaliar a distribuição das fases de PE na matriz, as superfícies crio-fraturadas foram imersas em

tolueno a 90°C, e a superfície resultante estudada por SEM. A Figura 6b mostra a presença de grandes orifícios sobre a matriz de PE em consequência da extração do polietileno ramificado produzido pelo precursor catalítico 1.

Para a blenda de polietileno produzida a 50°C em hexano, observa-se a presença de partículas muito pequenas dispersas na matriz de polietileno. Contrariamente daquilo observado para a blenda de polietileno produzida a 30°C, não observa-se a formação de pequenos orifícios na superfície (Figura 7a). A Figura 7b mostra a superfície da blenda crio-fraturada após a extração com tolueno, onde pode-se observar a formação de uma estrutura do tipo "sandwich" analogamente a observada para outro sistema binário 1/[TpMs*]TiCl₄.

Conclusões

Em resumo, nós demonstramos que combinações dos precursores 1 e 2, sob as condições do processo de blends de reator, produzem tipos diferentes de polietileno, dependendo da fração molar x_M e temperatura de polimerização empregados.

Isoladamente, o sistema 2/MAO apresentou menores produtividades em relação ao 1/MAO e a diferença diminui consideravelmente com o aumento da temperatura de polimerização. O precursor catalítico 1 é mais ativo em tolueno e 2 apresenta maior produtividade em hexano. A temperatura de polimerização bem como o solvente não afetam significativamente a T_m dos polímeros produzidos pelo precursor catalítico 2, o que não acontece com o precursor 1, onde os polietilenos obtidos a 30 e 50°C não apresentam T_m devido ao alto grau de ramificação; Entretanto, aqueles formados por 2 a 0°C indicam a formação de um polietileno mais linear a esta temperatura de polimerização.

Quanto aos sistemas 1/2/MAO, a 0°C, observa-se uma forte dependência linear da produtividade com x_M . As reações a 30 e 50 °C apresentaram um efeito sinérgico negativo, mais pronunciado em hexano. As propriedades térmicas dos sistemas realizados a 0°C são dependentes da x_M e mostram uma maior compatibilidade nesta temperatura. Já as menores variações das T_m 's para as reações realizadas a 30 e 50 °C indicam uma menor compatibilidade entre as fases. Os IF das amostras a 0 °C mostram a formação de PE com alto peso molecular. Há um aumento significativo do IF por 1 a 30 e 50°C atribuído principalmente à diminuição de peso molecular e aumento do grau de ramificação dos mesmos. Os polímeros produzidos pelo precursor 2 são classificados como sendo de ultra alto peso molecular, independentemente da temperatura de polimerização. O sistema binário 1/2/MAO possui comportamentos distintos nos solventes estudados, indicando que há uma interação diferenciada entre as blends conforme o tipo de solvente. A morfologia dos polímeros produzidos com o sistema 30°C/hexano mostra incompatibilidade entre as

fases constituintes da blenda polimérica, que aumenta nas reações a 50°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CTPETRO-CNPq, FAPERGS e PADCT pelo apoio financeiro. L. G. F. agradece à CAPES pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- 1 Souza, R. F.; Casagrande, O. L.; *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 2001, 1293-1301.
- 2 Mota, F. F.; Mauler, R. S.; Souza, R. F.; Casagrande, O. L.; *Macromol. Chem. Phys.*, **5**, 2001, 202.
- 3 Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhardt, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1996, 11664.
- 4 Aiub, A. C.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- 5 Bodor, G.; *Structural Investigation of Polymers*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, **1991**.
- 6 Lai, S.; Knight, G. W.; *ANTEC '93 SPE Conference Proceedings*, **1993**, 1186-1193.
- 7 Bensason, S.; Minick, J.; Amoet, A.; Chum, S.; Hiltner, A.; Baer, E.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **34**, 1996, 1301-1315.
- 8 (a) McConville, D. H.; Scollard, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 10008. (b) McConville, D. H.; Scollard, J. D.; Vittal, J. J.; Payne, N. C.; *J. Mol. Catal.*, **1998**, **128**, 201.
- 9 Kunrath, F.; Mauler, R. S.; Souza, R. F.; Casagrande, O. L.; *Macromol. Rapid. Commun.*; **21**, 2000, 277.
- 10 Kunrath, F.; Mauler, R. S.; Souza, R. F.; Casagrande, O. L.; *Macromol. Chem Phys*; **203**, 2002, 2058.



Estudo da dimerização do eteno empregando o sistema catalítico Ni(acac)₂/NaY/AlEt₃ em reator contínuo

Michèle Oberson de Souza*, Fabiana Magalhães Telxeira Mendes, Roberto Fernando de Souza, Leonardo Vianna Barbosa, Leticia Caumo.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS - Instituto de Química - Av. Bento Gonçalves 9500 – CEP 91501-970 Porto Alegre - RS
e-mail: michele.souza@ufrgs.br

Resumo-Abstract

O complexo bis-acetilacetato de níquel(II) (Ni(acac)₂) impregnado em zeólita NaY é conhecido por constituir um sistema ativo na reação de dimerização de eteno e na isomerização do 1-buteno quando associado ao cocatalisador AlEt₃. Foi desenvolvido um reator contínuo a pressão atmosférica específico para o estudo deste sistema a fim de estudar as reações de oligomerização e de isomerização em função do tempo de reação. Estudos da etapa de impregnação mostram que o complexo de níquel não foi introduzido via troca iônica mas sim por adsorção. São apresentados os resultados de reprodutibilidade dos testes catalíticos para a reação de dimerização do eteno. Os resultados de seletividade em 1-buteno e butenos internos apontam uma modificação das espécies ativas no decorrer da reação. A seletividade em 1-buteno que é de 20 % após uma hora de reação aumenta regularmente atingindo valores superiores a 60 % após 7 horas de reação.

The complex nickel(II)-bis-acetylacetonate (Ni(acac)₂) impregnated in NaY zeolite is known as active in the dimerization of ethylene and in the isomerization of 1-butene when associated with AlEt₃ as cocatalyst. A continuous flow atmospheric pressure reactor has been developed specifically for the study of the oligomerization and isomerization reactions in function of the reaction time. Studies of the impregnation showed that there is no ionic exchange but adsorption of the chemical species. The results of reproducibility of the catalytic runs are shown and the selectivity data indicate the modification of the active species during the reaction run. 1-Butene selectivity is 20 % after one hour and rise regularly up to 60 % after 7 hours of reaction.

Introdução

As reações de oligomerização de eteno representam um importante processo industrial de síntese de olefinas superiores. O 1-buteno obtido através da reação de dimerização do eteno é de interesse industrial sendo amplamente utilizado como monômero para a produção de LLDPE (polietileno linear de baixa densidade), como aditivo para a gasolina ou para a síntese de agentes plastificantes.

Uma grande variedade de complexos de níquel tem se mostrado ativos na reação de dimerização quando empregados em sistema homogêneos (líquido) (1). No entanto, os sistemas catalíticos heterogeneizados apresentam maior vantagem, do ponto de vista industrial,

por facilitar a separação do catalisador do meio reacional. Estudos anteriores mostraram que sistemas obtidos por heterogeneização de complexos de níquel ativos em fase homogênea produzem seletivamente 1-buteno (2). Estes resultados, que se baseiam em estudos da reação de dimerização de eteno conduzida em reator semi-contínuo, mostram que o sistema catalítico (Ni(acac)₂/NaY/AlEt₃) é ativo na reação de dimerização do eteno, levando à formação de 1-buteno mas igualmente na reação de isomerização do 1-buteno levando à formação de butenos internos, o 2-cis-buteno e o 2-trans-buteno, produtos indesejáveis. Com o objetivo de estudar a influência da ocorrência destas duas reações (dimerização e isomerização) foi planejado o estudo deste

mesmo sistema em reator contínuo sob pressão atmosférica. Para tanto, foi necessária a confecção de um reator específico, pois até o momento não haviam sido estudados, em reator contínuo, sistemas do tipo Ziegler-Natta. O desafio consistiu na realização de um sistema que permitisse a obtenção, sob atmosfera inerte, da espécie ativa formada *in-situ* pela reação entre o complexo de níquel (Ni(acac)₂) impregnado na zeólita, [sistema sólido] e o co-catalisador AlEt₃, na forma de solução líquida, particularmente devido à alta reatividade deste tipo de composto.

São apresentados a seguir os detalhes da geometria do reator, dos procedimentos experimentais e os primeiros resultados obtidos em termos de reprodutibilidade e de seletividades.

Experimental

Concepção do reator contínuo.

O reator foi projetado para permitir a introdução do precursor catalítico (zeólita com o complexo de níquel) sob atmosfera inerte e a adição duma solução contendo o cocatalisador AlEt₃, a esse complexo suportado igualmente sob argônio. A suspensão assim formada deve ser seca sob argônio para proporcionar a reação num sistema sólido - gás. O reator é basicamente um tubo de Schlenk ao qual foi adicionada uma placa de vidro sinterizado, local do leito catalítico, e uma dupla camisa para aquecimento do mesmo. Um dedo frio ao nível do leito catalítico permite o monitoramento da temperatura.

- 1 - Reator
- 2 - Dupla camisa
- 3 - Placa vidro sinterizado
- 4 - Poço de temperatura
- 5 - Entrada reagente
- 6 - Linha gás
- 7 - Eteno
- 8 - Argônio
- 9 - Misturador de gases
- 10 - Medidor de temperatura
- 11 - Banho de aquecimento
- 12 - Sistema de coleta
- 13 - Medidor de vazão

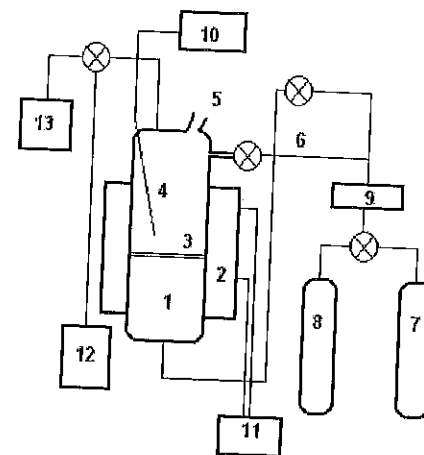


Figura 1. Reator contínuo para oligomerização do eteno

O sólido impregnado NaY/Ni(acac)₂ foi caracterizado por análise BET, difração de raio X (DRX) e absorção

A Figura 1 apresenta esquematicamente o conjunto da unidade.

Precursor catalítico.

O suporte utilizado é uma zeólita Faujasita NaY (Zeolyst) CBV 100, (Si/Al = 2,40). O complexo Ni(acac)₂ é sintetizado no laboratório (3). Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera de argônio com o uso de técnicas de Schlenk.

A zeólita é submetida a um tratamento térmico para a eliminação de eventuais impurezas (aquecimento 3K/min sob ar até 723K) e sua desidratação (16 horas sob 10⁻⁴ Torr a 723 K).

O precursor catalítico é obtido por impregnação da zeólita desidratada de uma solução de Ni(acac)₂ em diclorometano (previamente destilado sob argônio) com uma de relação 0,1 mmol de Ni por grama de zeólita, sob refluxo em atmosfera inerte sob agitação durante 24 horas. Após filtração e lavagem o material sólido é lavado e seco até obtenção de massa constante. A solução usada para a impregnação e as soluções de lavagem do sólido impregnado são analisadas por absorção atômica para a determinação quantitativa de níquel e sódio. Esta análise permite avaliar a taxa de impregnação do complexo de níquel e identificar a incorporação do níquel é consequência de uma troca iônica com os íons Na⁺ presentes na zeólita.

os tratamentos térmicos (NaY₇₂₃) foram igualmente efetuadas.

Dimerização de eteno

Uma massa de aproximadamente um grama do precursor catalítico é introduzida no reator sob atmosfera inerte e em seguida, sob fluxo da mistura reacional (eteno/argônio) previamente ajustado (20 mL/min) é introduzida uma solução de AlEt₃ em CH₂Cl₂ sobre o precursor para a obtenção das espécies cataliticamente ativas. A relação molar entre o co-catalisador e o complexo de níquel (Al/Ni) é de 15. O aquecimento do reator a 40° C assim como a passagem do fluxo reacional através da suspensão formada permite a secagem desta e em aproximadamente 10 minutos obtém-se um leito catalítico seco. O fluxo na saída do reator percorre um amostrador de gás de vidro que possui um septo para permitir ao longo da reação a amostragem pelo uso de uma seringa para gás. Os produtos são analisados por cromatografia gasosa. É utilizado um cromatógrafo Varian 3400 CX com detecção por ionização de chama; Coluna: Petrocol DH (100m, 0,25mm ID, filme 0,5mm); gás de arraste: N₂. A identificação dos produtos reacionais foi realizada pelo método de co-injeção de composto padrão. Foram assim identificados o eteno, o 1-buteno, o *cis*-2-buteno, o *trans*-2-buteno.

Para o cálculo da seletividade em 1-buteno foi utilizada a seguinte equação:

$$\text{Seletividade buteno-1} = \frac{n^{\circ} \text{ moles buteno-1}}{n^{\circ} \text{ moles buteno}}$$

Uma equação similar foi utilizada para a determinação da seletividade em 2-*trans*-buteno e 2-*cis*-buteno.

Resultados e Discussão

Caracterização do precursor catalítico

A tabela 1 a seguir apresenta os dados de caracterização do precursor catalítico ou seja a zeólita submetida à impregnação do complexo de níquel (NaY/Ni(acac)₂). Para fins de comparação a zeólita de partida (NaY) e a zeólita submetida aos pre-tratamentos térmicos (NaY₇₂₃) são igualmente caracterizadas. A determinação da superfície específica (análise BET, adsorção de nitrogênio) e do volume dos microporos permite certificar-se da conservação da rede cristalina da zeólita de partida utilizada como suporte. A análise destes mesmos sólidos por difração de raio X (DRX) complementa essas análises (figura 2).

Tabela 1: Caracterização dos sólidos estudados.

Amostra	BET (m ² g ⁻¹)	V _{microporos} (cm ³ g ⁻¹)	Teor em Ni (mmol.g ⁻¹)
NaY	764	0,372	
*NaY ₇₂₃	756	0,359	
NaY/Ni	619	0,287	7,5 10 ⁻⁴

* pre-tratamento térmico a 723K

As análises BET da zeólita antes e após as diversas etapas de tratamento térmico e impregnação as quais ela foi submetida mostram que a estrutura do sólido não foi afetada significativamente em termos de superfície específica e de porosidade. Os espectros de difração de raio X apresentados na Figura 2 que estão de acordo com os espectros de difração da literatura (4) confirmam estes resultados.

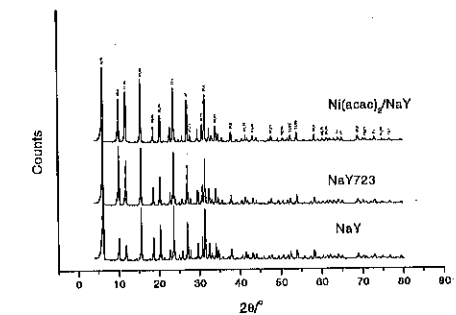


Figura 2: Análise por DRX dos sólidos NaY, NaY₇₂₃ e Ni(acac)₂/NaY

Os resultados de absorção atômica da solução sobrenadante de Ni(acac)₂ mais das soluções de lavagem do sólido mostram que 97 % do níquel presente na solução foi introduzido na zeólita. Por esta mesma análise não foi detectada a presença de sódio nestas soluções. Isto significa que a introdução do níquel não ocorreu a través de uma troca iônica com os íons Na⁺ da zeólita mas por adsorção.

Dimerização do eteno em reator contínuo

O reator contínuo elaborado conforme descrito na parte experimental permite a retirada de amostra gasosa durante o experimento. São apresentados na Figura 3 os resultados obtidos a partir de quatro reações conduzidas com NaY/Ni(acac)₂/AlEt₃ sob condições reacionais idênticas em termos de seletividade do sistema em 1-buteno em função do tempo de reação.

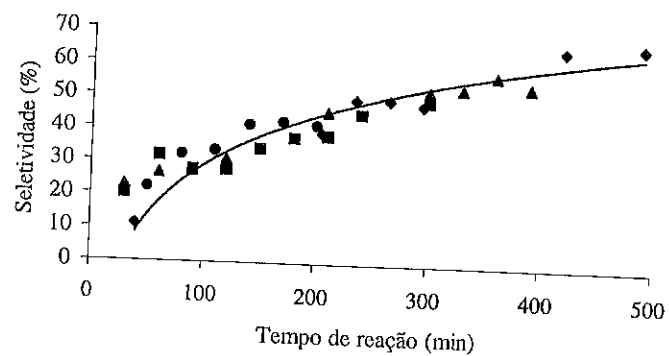


Figura 3: Variação da seletividade em 1-buteno do sistema NaY/Ni(acac)₂/AlEt₃; resultados superpostos de 4 reações (os diferentes símbolos mostram os quatro testes catalíticos realizados).

Estes dados mostram que nestas condições, que são brandas em termos de pressão e temperatura (pressão ambiente e 40° C) o sistema é ativo na formação de butenos. A superposição dos resultados destes experimentos mostra uma reprodutibilidade satisfatória, o que numa primeira etapa do trabalho representa uma inovação em termos de condições de estudo de catalisadores de natureza Ziegler-Natta. Os dados de seletividade em 1-buteno apresentados nesta figura mostram que a seletividade aumenta em função do tempo. De uma maneira gradativa a seletividade em 1-buteno passa de em torno de 20 a 70 % num intervalo de tempo de 8 horas. A Figura 4 a seguir apresenta a evolução em

função do tempo da seletividade dos três butenos formados ao longo da reação, ou seja o 1-buteno, o 2-trans-buteno e o 2-cis-buteno.

A partir destes dados podemos observar que a seletividade inicial em 1-buteno que é cerca de 20 % aumenta regularmente em função do tempo para atingir após 8 horas de reação um valor de aproximadamente 70 % enquanto a seletividade dos butenos internos evolui inversamente. Podemos visualizar que o aumento da produção de 1-buteno se faz em detrimento das duas olefinas internas de maneira similar.

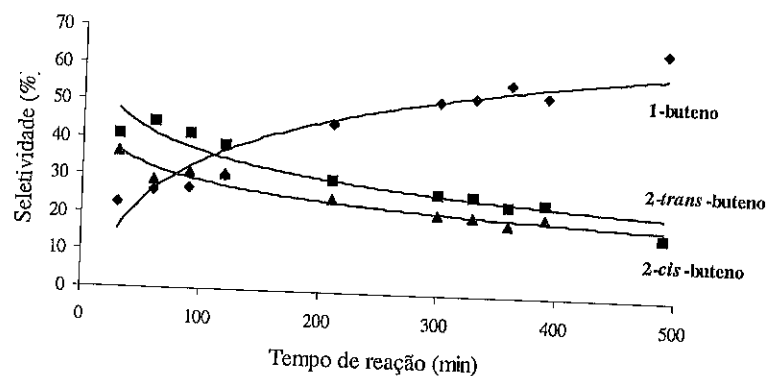


Figura 4: Seletividade em 1-buteno, cis-2-buteno e trans-2-buteno obtidas com o sistema Ni(acac)₂/NaY/AlEt₃.

Este dados indicam que no início da reação os butenos internos são preferencialmente obtidos (seletividade somada de aproximadamente 80 %) e ao longo do tempo o 1-buteno se torna o produto majoritário. Este conjunto de dados indica que ao longo das primeiras horas de reação as espécies cataliticamente ativas se modificam.

Em vários trabalhos que estudam a reação de dimerização do eteno catalisada por complexos de níquel a justificativa para explicar a formação de butenos internos é que as espécies ativas para a formação de buteno terminal são igualmente ativas na reação de isomerização do 1-buteno em butenos internos. É então sugerido que as espécies catalíticas produzem inicialmente 1-buteno, que é posteriormente isomerizado em buteno interno. O estudo em reator contínuo aqui apresentado mostra que experiências empregando um reator de tipo batelada não permitem a visualização deste efeito de modificação dos catalisadores ao longo da reação. Mostramos que um outro fator pode intervir nos resultados de seletividade: a modificação das espécies ativas ao longo do tempo que, num reator semi-contínuo, se apresentam superpostos mostrando a média do que foi produzido no tempo total de reação. A execução de testes catalíticos complementares que incluem a variação do tempo de residência do eteno, e por consequência dos produtos de dimerização, se fazem necessários para estudar este aspecto.

Conclusões

O sistema estudado NaY/Ni(acac)₂ foi obtido via impregnação do complexo de níquel Ni(acac)₂ na zeólita NaY. As análises de caracterização mostram que o níquel foi introduzido na zeólita com um rendimento de 97%, e que este processo de incorporação não se fez através de uma troca iônica do complexo com os íons Na⁺ da zeólita, mas sim de adsorção. Os processos de tratamento térmicos e de impregnação não afetaram significativamente as propriedades texturais do suporte NaY.

A unidade de dimerização de eteno representa a primeira tentativa para se realizar uma reação catalisada por um sistema Ziegler-Natta em reator de fluxo contínuo a pressão atmosférica. Os primeiros testes catalíticos se mostraram satisfatórios em termos de reprodutibilidade. Os resultados de seletividade apresentados permitem avaliar as propriedades catalíticas do sistema Ni(acac)₂/NaY/AlEt₃ na reação de dimerização do eteno. O estudo da seletividade em função do tempo permitem evidenciar a modificação da natureza das espécies ativas. Durante as 5 primeiras horas o sistema dimeriza o eteno em butenos internos, após este intervalo de tempo passa a fabricar majoritariamente 1-buteno (70 %).

Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPERGS pelo apoio financeiro e ao NUCAT/UFRRJ pelas análises de caracterização dos sólidos.

Referências Bibliográficas

1. A. B. R. Pardy; I. Tkatchenko *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981 495
2. M. O. de Souza, F. M.T. Mendes, R. F. de Souza, J. H. Z. dos Santos, L. Caumo, V. Conz, F. Majolo, L. V. Barbosa., *Studies Surface Science*, 2001, 135, 274.C.
3. A. L. Monteiro, Tese de Mestrado, Universidade do Rio Grande do Sul, 1990.
4. M. M. J. Tracy and J. B. Higgins, *Collection of Simulated XDR Powder Patterns for Zeolites*, 2001, 152, Elsevier.
5. F. X. Cai, C. Lopetit, M. Kermarec and D. Olivier, *J. Mol. Catal.*, 1987, 43, 91-116



Novos Catalisadores para a Reação de Metanólise do Óleo de Soja

Frederique R. Abreu¹, Daniela G. Lima¹, Elias H. Hamú¹, Sandra Einloff², Joel C. Rubim¹ e Paulo A.Z. Suarez^{1*}.

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70919-970, Brasília-DF Brasil.

²Faculdade de Química, PUCRS, Porto Alegre-RS, Brasil

* E-mail: psuarez@unb.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho são descritas as sínteses e a utilização dos complexos Sn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂, Pb(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂, Hg(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ e Zn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ como catalisadores para a reação de metanólise do óleo de soja. Todos os complexos são ativos para esta reação e seguem a seguinte ordem de atividade: Sn⁺²>>Zn⁺²>Pb⁺²>Hg⁺². Também foram comparadas as atividades catalíticas destes complexos com as dos catalisadores ácidos e básicos (H₂SO₄ e NaOH), tradicionalmente usados em transesterificação.

We wish to report here the synthesis and use of the complexes Sn(3-hydroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂, Pb(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂, Hg(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ and Zn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ as catalysts in the methanolysis of soybean oil. All complexes are active in this reaction, with the following activity order Sn⁺²>>Zn⁺²>Pb⁺²>Hg⁺². The catalytic activities of these complexes were also compared with the classical acid and alkali transesterification catalysis (H₂SO₄ and NaOH).

Introdução

O biodiesel é um combustível obtido de fontes renováveis, produzido a partir da alcoólise de óleos vegetais com álcoois de cadeias pequenas em presença de um catalisador. Quando comparado com combustíveis fósseis, o biodiesel mostra um decréscimo na emissão de CO₂, SO_x, NO_x e dos hidrocarbonetos não queimados durante o processo de combustão (1). Por estas razões, ele se apresenta como uma solução alternativa para o aumento da demanda de energia e de qualidade ambiental (2).

Um grande número de estudos sobre reações de transesterificação com diferentes óleos vegetais pode ser encontrado na literatura (3) e algumas revisões estão disponíveis (4,5). O metanol combinado com óleo de soja ou de colza, utilizando ácidos (H₂SO₄) ou bases (NaOH) como catalisadores, é comumente usado como precursor do biodiesel (6,7,8). Entretanto, estes sistemas catalíticos

estão associados à corrosão (ácidos) e formação de emulsões (bases), além de serem inativos para álcoois superiores (9). Catalisadores enzimáticos, como lipase e lipase imobilizada, também podem ser utilizados como promotores desta reação (10,11).

Como alternativa aos catalisadores tradicionais acima citados, têm sido feitos estudos de sistemas catalíticos heterogêneos para a alcoólise de triglicerídeos. Hidróxidos, carbonatos, óxidos e alcóxidos de diversos metais representativos dos grupos 1, 2, 12, 13, 14 e 15 estão sendo empregados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação (12,13,14,15). Na maioria dos experimentos as reações, quando comparadas aos catalisadores ácidos e básicos, apresentaram uma taxa de conversão menor. Estas atividades menores são devidas a problemas de difusão, uma vez que estes meios heterogêneos se comportam como sistemas trifásicos (óleo-metanol-catalisador). Apesar disto, o uso de catalisadores heterogêneos facilita a separação do produto

obtido além de ser ativo em álcoois de alto peso molecular (12,13,14). De fato, estes sistemas catalíticos alcançam conversões acima de 95% em sistemas em que os catalisadores ácidos e básicos não funcionam (13).

Por outro lado, os catalisadores metálicos homogêneos, são pouco estudados e raros exemplos são encontrados na literatura (16). Mostrou-se, recentemente, que Sn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (1) é tão ativo quanto o complexo bis-tri-*n*-butil-oxo-estanho, largamente utilizado na indústria para reações de poliesterificação, com a vantagem adicional de ser mais barato e de mais fácil manuseio que o composto organoestanho (17,18). Neste trabalho é mostrado o uso dos complexos (1), Pb(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (2), Hg(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (3), e Zn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (4), como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. Todos estes complexos foram, também, caracterizados por IV e ¹H e ¹³C RMN.

Experimental

Procedimentos Gerais

Os espectros de ¹H RMN e ¹³C RMN foram analisados em um espectrômetro BRUKER DPX300 300 MHz. Os deslocamentos químicos foram medidos em ppm relativos ao padrão externo TMS. A análise de FTIR foi feita em um espectrômetro Bruker Equinox 55. O espectro FTIR corresponde à soma de 64 scans, numa resolução espectral de 4 cm⁻¹.

Os produtos da reação catalítica foram analisados por cromatografia gasosa em um equipamento Shimadzu GC-17A, com detector FID e equipado com uma coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042) 30 m, 0,25 mm di com espessura do filme de 0,2 µm, trabalhando entre 80°C e 180°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando acetato de etila como padrão interno.

Todos os reagentes (cloreto de estanho (II), cloreto de chumbo (II), cloreto de zinco (II), cloreto de mercúrio (II), 3-hidroxi-2-metil-4-pirona e hidróxido de sódio) foram obtidos de fontes comerciais e utilizados como recebidos. O óleo de soja refinado foi comprado no comércio local.

Preparação dos catalisadores

Sn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (1):

O Sn(C₂H₃O₂)₂(H₂O)₂ foi preparado de acordo com o método descrito na literatura (17) usando reagentes comerciais.

Pb(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (2):

Foram adicionados, lentamente, sob agitação magnética, a uma solução aquosa de cloreto de chumbo (II) (0,556 g, 2 mmol), 20 mL de solução aquosa contendo 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (0,504 g, 4 mmol) e hidróxido de sódio (0,159 g, 4 mmol). A mistura foi agitada a 50 °C por 30 minutos e deixada no refrigerador

por uma noite. O precipitado resultante foi filtrado, lavado diversas vezes com água destilada e seco em dessecador a vácuo sobre sílica gel. O produto amarelo obtido, Pb(C₂H₃O₂)₂(H₂O)₂ (0,668 g, 1,35 mmol, 68%), é solúvel em dimetilsulfóxido e dimetilformamida.

IV (KBr pastilhas): 1602 cm⁻¹ (s, νC=O), 1570 cm⁻¹ (vs, νC=C), 1505 cm⁻¹ (s, ν_{as}), 1451 cm⁻¹ (vs, δ CH₂). Calculado para Pb(C₂H₃O₂)₂(H₂O)₂: C, 29,21%; H, 2,86%. Encontrado: C, 29,05%; H, 2,93%. ¹H RMN (DMSO) 7,99 ppm (d, 1H, ³J_{HH}= 5,0 Hz, H-5); 6,35 ppm (d, 1H, ³J_{HH}= 5,0 Hz, H-6); 2,24 ppm (s, 3H, H-7).

Hg(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (3):

Este complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o complexo (2) usando cloreto de mercúrio (II) (0,543 g, 2 mmol), 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (0,504 g, 4 mmol) e hidróxido de sódio (0,159 g, 4 mmol). O produto amarelo claro obtido, Hg(C₂H₃O₂)₂(H₂O)₂ (0,578 g, 1.18 mmol, 59%), é solúvel em dimetilsulfóxido e dimetilformamida.

IV (KBr pastilhas): 1610 cm⁻¹ (s, νC=O), 1570 cm⁻¹ (ms, νC=C), 1508 cm⁻¹ (m, ν_{as}), 1455 cm⁻¹ (w, δ CH₂). Calculado para Hg(C₂H₃O₂)₂(H₂O)₂: C, 29,61%; H, 2,90%. Encontrado: C, 29,51%; H, 2,94%. ¹H RMN (DMSO) 8,06 ppm (d, 1H, H-5); 6,42 ppm (d, 1H, H-6); 2,35 ppm (s, 3H, H-7).

Zn(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂ (4):

Este complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o complexo (2) usando cloreto de zinco (II) (0,272 g, 2 mmol), 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (0,504 g, 4 mmol) e hidróxido de sódio (0,159 g, 4 mmol). O produto branco obtido, Zn(C₂H₃O₂)₂(H₂O)₂ (0,425g, 1.21 mmol, 60%), é solúvel em dimetilsulfóxido e dimetilformamida.

IV (KBr pastilhas): 1615 cm⁻¹ (vs, νC=O), 1578 cm⁻¹ (vs, νC=C), 1516 cm⁻¹ (vs, ν_{as}), 1459 cm⁻¹ (vs, δ CH₂). Calculado para Zn(C₂H₃O₂)₂(H₂O)₂: C, 40,99%; H, 4,01%. Encontrado: C, 40,96%; H, 4,02%. ¹H RMN (DMSO) 8,08 ppm (d, 1H, ³J_{HH}= 3,0 Hz, H-5); 6,51 ppm (d, 1H, ³J_{HH}= 3,0 Hz, H-6); 2,31 ppm (s, 3H, H-7). ¹³C-{¹H} RMN (DMSO): 177,6 ppm (C-4); 153,6 ppm (C-3); 151,7 ppm (C-5); 146,8 ppm (C-6); 109,8 ppm (C-2); 14,7 ppm (C-7).

Experimentos Catalíticos

Os experimentos de catalíticos foram feitos com diferentes catalisadores sempre usando a razão de 400:100:1 (metanol:óleo:catalisador). O óleo de soja (8,724 g, 0,01 mol) foi transesterificado com metanol (1,282 g, 0,04 mol) usando 0,1 mmol de NaOH, H₂SO₄, (1), (2), (3) ou (4) como catalisadores. Os catalisadores metálicos foram previamente solubilizados em 0,5 mL de dimetilformamida. Os reagentes foram mantidos em um reator batelada de 50 mL sob refluxo e agitação magnética por tempos determinados. O produto obtido foi lavado três vezes com água destilada e os ésteres

metflicos foram analisados por CG usando acetato de etila (0,1 g) como padrão interno.

Resultados e Discussão

Preparação dos complexos

A reação do cloreto metálico e da 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (maltol), foi feita em solução aquosa de hidróxido de sódio aquoso a 50 °C formando como precipitado os complexos metálicos de pirona, como mostrado na Figura 1.

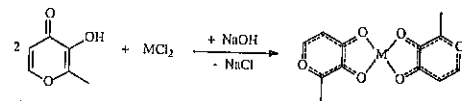


Figura 1. Síntese dos complexos metálicos 1 (M = Sn), 2 (M = Pb), 3 (M = Hg), e 4 (M = Zn).

Para localizar a coordenação do ligante nos diferentes complexos metálicos foram obtidos espectros FTIR do ligante pirona e seus complexos. As principais diferenças entre o espectro do ligante e os dos complexos é o desaparecimento do estiramento OH a 3262 cm^{-1} e a alteração do estiramento C=O de 1656 cm^{-1} na pirona para aproximadamente 1610 cm^{-1} nos complexos pironatos. Os resultados obtidos sugerem que a complexação do ligante ocorre pela desprotonação do fragmento α -hidroxiquinona.

O ligante pirona e seus complexos também foram caracterizados por espectroscopia RMN ^1H . A Tabela 1 resume os deslocamentos químicos para o núcleo de hidrogênio. Em todos os casos e após a complexação não foi observado nenhum pico correspondente ao fragmento O-H, confirmando os resultados obtidos por FTIR. Observou-se também uma pequena blindagem dos hidrogênios após a complexação, sugerindo uma intensificação da ressonância eletrônica do anel.

Tabela 1. ^1H RMN para o ligante pirona e seus complexos

Hidrogênio	Pirona pura	Complexos Metálicos			
		Sn	Pb	Hg	Zn
H5	7,97	8,21	7,99	8,06	8,08
H6	6,31	6,69	6,35	6,42	6,51
H7	2,22	2,26	2,24	2,35	2,31
H8	8,73	-	-	-	-

Transesterificação do óleo de soja

Para investigar a performance catalítica dos complexos metálicos (1, 2, 3 e 4) na metanólise do óleo de soja, fez-se um estudo comparativo utilizando os catalisadores tradicionais. A mesma razão molar metanol:óleo:catalisador (400:100:1) foi utilizada em todos os experimentos. Estas condições não representam o procedimento ideal para a obtenção de ésteres metflicos com altos rendimentos, porém é uma metodologia para comparar a atividade dos novos catalisadores com os tradicionais.

Como pode ser visto na Tabela 2, o complexo 3 (reações 27-30) alcança conversões de aproximadamente 5% em 10 h, indicando uma atividade similar às alcançadas usando-se NaOH (reações 1-4) e H_2SO_4 (reações 5-8). Já para o complexo 2 (reações 19-22) foi obtida uma maior atividade, atingindo-se mais de 20% de conversão em igual tempo reacional.

Os sistemas mais ativos foram obtidos quando os complexos 1 (reações 9-18) e 4 (reações 23-26) foram utilizados. Nesses sistemas, foram alcançadas conversões acima de 30% para 4, e de 90% para 1 em apenas 3 horas de reação. Entre 3 e 6 h, estes sistemas atingiram sua conversão máxima e, após 6 h, observou-se um decréscimo contínuo nas conversões dos mesmos. De fato, em 10 h as conversões decaíram a 5% para 4, e 20% para 1, como ilustrado na Figura 2. Este comportamento pode ser explicado pela reversibilidade da reação. Durante a metanólise do óleo de soja, são produzidos ésteres metflicos e glicerina formando um sistema de duas fases. Em todos os sistemas de catalisadores metálicos aqui estudados, a camada de glicerina tornou-se colorida, o que pode indicar que quantidades desses complexos foram carregadas para esta fase. Desta forma, um grande excesso de glicerina ao redor do catalisador poderia promover o consumo dos ésteres de metflicos. Uma vez que a conversão foi definida em função da massa de ésteres metflicos recuperados por massa de inicial de óleo de soja, uma diminuição neste valor significa uma diminuição na concentração de éster.

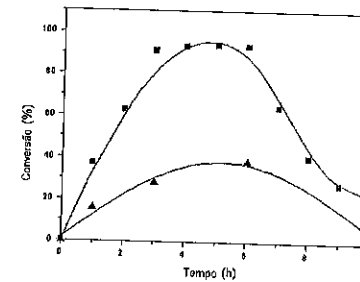


Figura 2. Produção de metilésteres na transesterificação do óleo de soja em presença de 1 (■) and 4 (▲) como catalisadores.

Tabela 2. Resultados principais da transesterificação do óleo de soja com diferentes catalisadores.*

Reação	Catalisador	Tempo (h)	Conv. (%) ^b
1	NaOH	1	0,173
2	NaOH	3	5,135
3	NaOH	6	6,912
4	NaOH	10	9,904
5	H_2SO_4	1	1,364
6	H_2SO_4	3	2,201
7	H_2SO_4	6	4,700
8	H_2SO_4	10	6,992
9	1	1	37,139
10	1	2	62,840
11	1	3	91,116
12	1	4	92,935
13	1	5	93,872
14	1	6	93,180
15	1	7	64,153
16	1	8	40,213
17	1	9	27,451
18	1	10	22,125
19	2	1	4,195
20	2	3	15,177
21	2	6	19,183
22	2	10	24,054
23	4	1	15,541
24	4	3	28,038
25	4	6	37,926
26	4	10	5,181
27	3	1	1,347
28	3	3	2,157
29	3	6	3,142
30	3	10	4,149

*Relação molar metanol/óleo/catalisador (400/100/1) fixa.

^bConv.=massa éster metflico formado/massa inicial de óleo X 100.

Conclusões

Mostrou-se que complexos de pirona com diferentes metais são ativos para a reação de metanólise do óleo de soja. O complexo de estanho mostrou maior atividade quando comparado com os outros complexos e com os catalisadores tradicionais de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. A ordem de atividade obtida ($\text{Sn}^{2+} >> \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$) está em concordância com o observado para muitos outros complexos, com os

mesmos metais e diferentes ligantes para reações de poliesterificação (19). Este fato sugere que a reação de metanólise do óleo de soja ocorra conforme o mecanismo aceito para poliesterificação (19).

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro da FINEP-CTPETRO. Os autores agradecem à CAPES, CTPETRO-CNPq, PET-CAPES e CNPq pela bolsa de pesquisa.

Referências Bibliográficas

- E. Crabbe; C. Nolasco-Hipolito; G. Kobayashi; K. Sonomoto; A. Ishizaki *Process Biochem.* 2001, 37, 71.
- P.R. Muniyappa; S.C. Brammer; H. Noureddini *Bioresource Technol.* 1996, 56, 24.
- P.R.C. Neto; L.F.S. Rossi; G.F. Zagonel; L.P. Ramos Quím. Nova 2000, 23, 537.
- F. Ma; M.A. Hanna *Bioresource Technol.* 1999, 70, 15.
- X. Lang; A.K. Dalai; N.N. Bakhshi; M.J. Reaney; P.B. Hertz *Bioresource Technol.* 2001, 80, 62.
- H.J. Wright; J.B. Segur; H.V. Clark; S.K. Coburn; E.E. Langdon; R.N. DuPuis *Oil and Soap* 1944, 21, 148.
- F.J. Sprules; D. Price U.S. Patent 2 366 494, 1950.
- B. Freedman; E.H. Pryde; T.L. Mounis *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, 61, 1643.
- R. Stern; G. Hillion; J. Rouxel; S. Leporq U.S. Patent 5 908 946, 1999. *Chem. Abs.* 1998, 128, (17)206156A.
- H. Fukuda; A. Kondo; H. Noda *J. Biosci. Bioeng.* 2001, 92, 416.
- D. Briand; E. Dubreucq; P. Galzy *Biotechnol. Lett.* 1991, 16, 818.
- G.R. Perterson; W.P. Scarrach *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984, 61, 1597.
- G.J. Suppes; K. Bockwinkel; S. Lucas; J.B. Bots; M.H. Mason; J. A. Heppert *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2001, 78, 145.
- S. Gryglewicz *Bioresource Technol.* 1999, 70, 253.
- O.C. Lopes, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1983.
- A.A. Neverov; G. Gibson; R.S. Brown *Catalise Inorg.Chem.* 2003, 42, 228.
- A.B. De Oliveira; I.F. Jorge; P.A.Z. Suarez; N.R. De S. Basso; S. Einloft *Polym. Bull.* 2000, 45, 344.
- A.B. Oliveira; P.A.Z. Suarez; N.R. De S. Basso; S. Einloft *Main Group Met. Chem.* 2001, 24, 437.
- G. W. Parshall; S. D. Ittel in *Homogeneous Catalysis*, Ed.; Wiley-Interscience Sons, New York, Second Edition, 1992, 269-296.



Hidroformilação de derivados de (-)-isopulegol opticamente puros catalisada por complexo de ródio

Gilberto L. B. Aquino¹, Rebeca B. Curj, Marisa M. Silva, Gil V. J. Silva

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes N° 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brasil.

Resumo-Abstract

Resumo

A hidroformilação diastereosseletiva de diferentes derivados de (-)-isopulegol foi estudada utilizando como precursor catalítico o sistema $Rh(acac)(CO)_2 + PPh_3$ obtendo em todos os casos somente o isômero linear dos aldeídos correspondentes. Foi demonstrado que os grupos protetores influenciam na discriminação das faces da dupla ligação dos derivados de (-)-isopulegol. Altos rendimentos e diastereosseletividades foram obtidas na hidroformilação dos derivados $R = \text{tert-butildimetilsilil}$ e $R = \text{benzoil}$ mostrando que a diastereosseletividade é fortemente afetada pela natureza estérica do substituinte no átomo de oxigênio da molécula do (-)-isopulegol, entretanto efeitos eletrônicos não podem ser excluídos.

Abstract

The diastereoselective hydroformylation of different (-)-isopulegol derivatives studied using catalytic precursor the system $Rh(acac)(CO)_2 + PPh_3$ in order to obtain exclusively linear isomers of the corresponding aldehydes, it has been demonstrated that the protecting group influences the diastereofacial discrimination of double bond of (-)-isopulegol and $R = \text{tert-butylmethylsilyl}$ and $R = \text{benzoyl}$ showing that the diastereoselectivity is strongly affected by steric nature of the oxygen substituents of (-)-isopulegol, but electronic effects cannot be excluded.

Keywords: diastereoselectivity, hydroformylation, isopulegol, rhodium

Introdução

A hidroformilação de monoterpenos é muito utilizada na produção de aldeídos e álcoois que possuem altos valores olfatórios ou atividade biológica, os quais podem ser utilizados como intermediários em síntese orgânica [1].

Trabalhos publicados mostram que acetatos alílicos, álcoois e derivados de ácido carboxílicos podem ser obtidos com bons rendimentos por oxidação catalisada por complexo metálico [2,3], hidroformilação [4] e alcóxicarbonilação [5] de monoterpenos. Existem poucos exemplos de hidroformilação estereosseletiva de

monoterpenos na literatura, entretanto estes são fontes naturais de substratos quirais.

Kalk [6] aplicou o $[Rh(\mu-S^tBu)(CO)(PPh_3)_2]$ ($PPh_3 = PPh_3$, $P(OMe)_3$, $P(OPh)_3$) como precursor catalítico para carbonilar o limoneno, isopulegol e acetato de isopuleguila a 5 bar e 85°C.

A hidroformilação do isopulegol utilizando $Rh(\mu-S^tBu)(CO)(P(OPh)_3)_2$ como precursor foi seguida por ciclização do hidroxialdeído obtido ao lactol correspondente, produzindo quatro diastereoisômeros [7].

¹ Departamento de Farmácia, Faculdades Federais Integradas de Diamantina, Rua da Glória, 187, CEP 39100-000 - Diamantina - MG

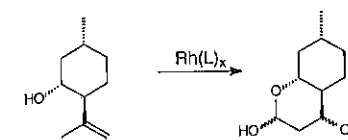


Figura 1. hidroformilação do (-)-isopulegol

A configuração relativa da molécula do (-)-isopulegol é semelhante ao observado em duplas ligações etilênicas de dioxanos, os quais quando hidroformilados demonstram uma extraordinária diastereosseletividade. Esta relação leva a crer que o estereocontrole demonstrado na formação de um novo centro quiral do (-)-isopulegol quando hidroformilado pode ser atribuído a quiralidade do próprio substrato [8]. Esta enantiodiscriminação pode ser resultado da proximidade do grupo hidroxila a dupla ligação, e das preferências conformacionais em solução do substrato [9].

Yamamoto [10] demonstrou que a presença do centro estereogênico C*-OR ($R=H$ ou um grupo protetor) adjacente a dupla ligação na hidroformilação de derivados alílicos 1,1-dissubstituídos pode ser realizada, estereosseletivamente baseada mais no efeito estereoeletrônicos do que no efeito estérico da ligação carbono-áciloxi sobre a ligação dupla, pois se acredita que existe um efeito quelante do substrato.

Apesar da intensa investigação de métodos para hidroformilação enantiosseletiva utilizando catalisadores metálicos com ligantes quirais [11-14], o uso das funcionalidades do substrato como direcionadoras tem sido negligenciada [15].

Neste trabalho desejamos mostrar o diastereocontrole na hidroformilação de derivados de (-)-isopulegol catalisada por complexo de ródio (I).

Experimental

1. Geral

O monoterpeno (-)-isopulegol utilizado com substrato foi obtido de fonte comercial (Aldrich) e foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel 60 (eluyente: hexano: acetato de etila 9:1). O THF foi destilado sob argônio sobre sódio metálico na presença de benzofenona. O Dicarbonilacetilacetona-ródio(I), 99%, foi adquirido de STREM CHEMICALS. Os derivados foram sintetizados conforme métodos da literatura [16] utilizando (-)-isopulegol como substrato.

Os dados de espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C foram adquiridos em aparelho Bruker DPX-300 spectrometer (operando a 300,13 MHz para ¹H RMN e 75,15 MHz para ¹³C RMN). As amostras foram preparadas dissolvendo 10 mg de cada composto em 0,5 mL de clorofórmio deuterado contendo TMS 0,3 % (v/v) como referência. Os espectros de CG-EM foram adquiridos em aparelho HP GC/MS System 5988A com ionização por impacto eletrônico a 70 eV. Espectro de IV foram traçados em aparelho Perkin-Elmer 1600FT.

2. Procedimento geral para hidroformilação [17].

Em experimento típico de hidroformilação, uma solução do derivado de (-)-isopulegol, 2,00 mmol em 2 mL de THF foi transferida sob a atmosfera de argônio a uma autoclave de aço inoxidável de 100 mL contendo o precursor catalítico (0,02 mmol $Rh(acac)(CO)_2$; 0,8 mmol PPh_3). A autoclave foi pressurizada a 64 atm com mistura de CO/H_2 1:1 e colocada em banho de óleo termostático e sob agitação magnética. Após 120 horas a mistura reacional foi retirada da autoclave, filtrada e purificada em coluna cromatográfica de sílica gel [18] (eluentes: hexano, acetato de etila) fornecendo o produto desejado. Os produtos isolados foram caracterizados por CG-EM e análises dos espectros de ¹H e ¹³C. A oxidação espontânea dos aldeídos forneceu os ácidos correspondentes. Cada um dos pares de diastereoisômeros dos ácidos $R = Ac$, TBDS e MOM forneceu estruturas cristalinas que foram analisadas por Cristalografia de raios-X.

Resultados e Discussão

A hidroformilação do (-)-isopulegol resulta na obtenção de compostos cíclicos os quais são altamente estáveis para tentativas de abertura [19]. Este fato limita o uso destes compostos como substrato na síntese de produtos naturais tais como diterpeno da classe dos clerodanos [20], pois a homologia da cadeia lateral e anelação de Robinson é etapa importante na síntese do sistema de anel decalina.

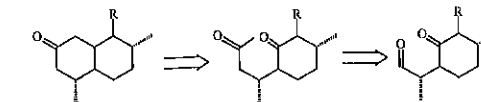


Figura 2. Análise retrossintética

O uso de grupos protetores pode suprimir a ciclização do produto de hidroformilação a lactois, podendo este produtos ser aplicados na síntese de decalinas. Entretanto, o uso de grupos protetor pode interferir na diastereosseletividade da reação de hidroformilação.

No caso de álcoois alílicos protegidos, os efeitos estéricos e/ou estereoeletrônicos interferem no curso da reação [10], pode-se encontrar estudos com resultados semelhantes para alcenos α -substituídos [11].

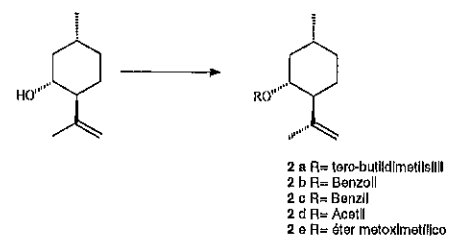


Figura 2. Derivados de (-)-isopulegol.

Em nossos estudos do controle diastereosseletivo da hidroformilação de alguns derivados de (-)-isopulegol 2a-e foi observada formação exclusiva de aldeídos lineares (normal), sempre com excesso diastereoisomérico do isômero-S e nenhum traço do aldeído ramificado correspondente foi detectado, o qual poderia ser obtido por um típico mecanismo Markovnikov.

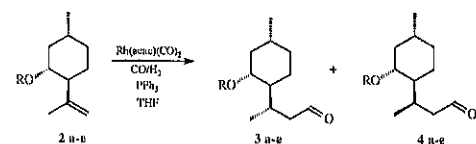


Figura 3. Hidroformilação dos derivados de (-)-isopulegol.

A hidroformilação dos derivados protegidos com TBDS-2a e Bz-2b resultou numa diastereosseletividade superior à observada na hidroformilação do (-)-isopulegol 1 (64% ed). Os derivados 2c, 2d e 2e foram menos seletivos nesta reação.

Os aldeídos 3a/4a, 3b/4b e 3d/4d foram oxidados como misturas diastereoisoméricas aos ácidos correspondentes, das quais o isômero principal cristalizou preferencialmente 5a, 5c, 5d fornecendo cristais estáveis para análise cristalografia de raios-X.

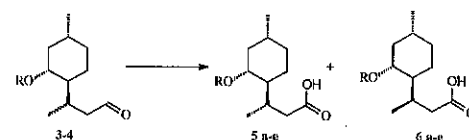


Figura 4. Oxidação espontânea dos aldeídos 3 e aos ácidos correspondentes.

A estereoquímica do derivado ácido 5b R= Bz foi determinada através da análise dos espectros de RMN (¹H, ¹³C, COSY, HMQC, HMBC e NOESY).

Tabela I. Hidroformilação dos derivados de (-)-isopulegol.

substrato	Conversão/%	S/R ^{a,b,c}	d.e %
1 2a	99	90/10	80
2 2b	90	85/15	70
3 2c	90	70/30	40
4 2d	99	75/25	50
5 2e	99	75/25	50

^a identificado por RMN. ^b razão dos isômeros. ^c determinado por CG. não entendi o que foi identificado por rmn e o que foi por CG

Conclusões

Com base nestes resultados parece razoável que o efeito estérico dos grupos protetores, como observado por Zanh [9], fornece algum controle na diastereosseletividade desta reação de hidroformilação, como também o efeito estereoeletrônico sofrido pelo átomo de oxigênio da molécula de (-)-isopulegol e que ambos fatores influencia da mesma maneira fornecendo estas excelente diastereosseletividades observadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP), Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e a Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. L. Siegel; W. Himmele *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 178.
2. E. Gusevskaya; J. A. Gonsalves *J. Mol. Catal.* 1997, 121, 131.
3. E. Gusevskaya; P. A. Robles-Dutenhefner; V. M. S. Ferreira *Appl. Catal* 1998, 174, 177.

4. A.O. Dias; R. Augusti; E. N. dos Santos; E. Gusevskaya, *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 41.
5. L. L. Rocha, A.O. Dias, R. Augusti, E. N. Santos, E. Gusevskaya *J. Mol. Catal* 1998, 132, 213.
6. Ciprés, P. Kalck, D. -C. Park, F. Serein-Spirau *J. Mol. Catal.* 1991, 66, 399.
7. S. Sirol, P. Kalck *New J. Chem.* 1997, 21, 1129.
8. G. LeNoble, R. Naigre, T. Chenal, M. Urutigity, J. C. Daran, P. Kalck *Tetrahedron Lett.* 1999, 10, 929.
9. B. Breit, S. Zanh *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 1901-1904.
10. T. Doi, H. Komatsu, K. Yamamoto *Tetrahedron Lett.* 1996, 37 (38), 6877.
11. N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Tacaba *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 7033.
12. F. Agbossou, J. F. Carpentier, A. Montreux *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2485.
13. G. Frâncio, F. Faraone, W. Leitner *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 1428.
14. S. Breeden; D.J. Cole-Hamilton, D. F. Foster, G.J. Schwartz, M. Willis *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000, 39, 4106.
15. L. Ren, M. Cruden *J. Org. Chem.* 2002, 67, 1746-1750.
16. T.W. Greene, P.G.M. Wutz *Protective Groups in Organic Synthesis*, Ed.; Wiley-Interscience, New York, 1991. paginas
17. J. L. Leighton; D. N.O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11118-11119.
18. W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 2923-2925
19. G. L. B. Aquino, Tese de Doutorado, Universidade de São de Paulo, 2000.
20. M. A. M. Maciel; A. C. Pinto; S. N. Brabo; M. N. Da Silva *Phytochemistry* 1998, 49 (3), 823-828.
21. F. Ungváry *Coordination Chemistry Reviews* 2002, 00, 1-22.



Encapsulamento de Complexos de Ródio em Matrizes Inorgânicas e Híbridas pelo Processo Sol-Gel

José Daniel Ribello de Campos e Regina Buffon

Instituto de Química - UNICAMP, Caixa Postal 6154, 13084-971 Campinas - SP, Brasil
rbuffon@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

Complexos de ródio do tipo $[Rh(OMe)(COD)]_2$, $[Rh(CO)_2(acac)]$ e $[Rh(COD)(acac)]$, juntamente com os ligantes $HS(CH_2)_3Si(OMe)_3$, $Ph_2P(CH_2)_2S(CH_2)_3Si(OMe)_3$ e $Ph_2P(CH_2)_2Si(OMe)_3$ foram encapsulados em matrizes inorgânicas e híbridas de sílica pelo processo sol-gel. As matrizes inorgânicas foram preparadas utilizando apenas TMOS (tetrametilortossilicato) e as híbridas utilizaram 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno ou 1,2-bis(trietoxissilil)etano como agentes de co-condensação. Todos os materiais foram testados na reação de hidroformilação do 1-hexeno ($[Rh]/[1\text{-hexeno}] = 1/1000$, $T = 80^\circ C$, $p = 50\text{bar}$ ($CO/H_2 = 1/1$), em THF como solvente), sendo que alguns deles foram caracterizados por adsorção/dessorção de N_2 a $-196^\circ C$.

Rhodium complexes as $[Rh(OMe)(COD)]_2$, $[Rh(CO)_2(acac)]$ and $[Rh(COD)(acac)]$, along with ligands as $HS(CH_2)_3Si(OMe)_3$, $Ph_2P(CH_2)_2S(CH_2)_3Si(OMe)_3$ and $Ph_2P(CH_2)_2Si(OMe)_3$ were entrapped in inorganic and hybrid matrices via the sol-gel process. The inorganic matrices were prepared with TMOS (tetramethylortossilicato) while for the hybrid ones 1,4-bis(trietoxissilil)benzene or 1,2-bis(trietoxissilil)ethane were used as co-condensation agents. All materials were tested in the hydroformylation of 1-hexene ($[Rh]/[1\text{-hexene}] = 1/1000$, $T = 80^\circ C$, $p = 50\text{bar}$ ($CO/H_2 = 1/1$), in THF as a solvent). Some solids were analyzed by adsorption/desorption of N_2 at $-196^\circ C$.

Introdução

A hidroformilação de olefinas é a reação catalítica em fase homogênea de maior relevância mundial [1]. No entanto, diversos estudos estão sendo feitos de modo a encontrar uma alternativa para heterogeneizar esse processo. O primeiro passo neste sentido foi o processo Rhône-Poulenc que utilizava um sistema bifásico. Entretanto, este processo é limitado a olefinas solúveis em água, ou seja, basicamente, propeno [2]. Atualmente está sendo estudado o encapsulamento de complexos metálicos utilizados em fase homogênea em matrizes de sílica pelo processo sol-gel [3]. Verificou-se que a utilização de matriz inorgânica ou híbrida influencia a atividade catalítica de complexos neutros e catiônicos encapsulados [4]. Assim, neste trabalho foi estudado o encapsulamento de complexos contendo ligantes com grupamentos hidrolisáveis (metoxila ou etoxila) na tentativa de prender os complexos na matriz, dificultando sua lixiviação.

Experimental

Os complexos $[Rh(OMe)(COD)]_2$ [5], $[Rh(COD)(acac)]$ [6], $[Rh(COD)(PPh_3)]_2$ [7], os ligantes $Ph_2P(CH_2)_2Si(OMe)_3$ [8], $Ph_2P(CH_2)_2S(CH_2)_3Si(OMe)_3$ [9], e o agente de co-condensação 1,4-

bis(trietoxissilil)benzeno [10] foram preparados de acordo com a literatura. O composto 1,2-bis(trietoxissilil)etano foi preparado a partir da reação de metátese do (trietoxissilil)vinil seguida de hidrogenação. $[Rh(CO)_2(acac)]$ e o ligante XANTPHOS foram adquiridos da Strem Chemicals; $HS(CH_2)_3Si(OMe)_3$, da Aldrich. THF (Merck) foi seco sobre Na/benzofenona e coletado momentos antes do uso.

Encapsulamento dos complexos

Em um Schlenk de 50ml foram adicionados 5mg ($\sim 10\mu\text{mol}$) de complexo e o ligante de interesse em 6mL de THF, agitando-se por 15 min para formação do complexo *in situ*. Então, foram adicionados 2ml (11,10 mmol) de água deionizada, 2mL (13,56mmol) de TMOS (tetrametilortossilicato), 1ml do agente de co-condensação (no caso de matrizes híbridas), metanol até se obter uma solução homogênea (cerca de 1ml) e 4 gotas de $(AcO)_2Sn(Bu)_2$ a 3% em polidimetilssiloxano. A solução foi agitada por cerca de 15 min e mantida em repouso por um período entre uma noite e 8 dias, até a formação do gel. Em seguida, o gel foi seco sob vácuo, lavado com CH_2Cl_2 em Soxhlet e novamente seco sob vácuo. A quantificação do ródio foi feita por emissão atômica (ICP/EAS); alguns materiais foram também caracterizados por adsorção/dessorção de N_2 a $-196^\circ C$, usando o equipamento Micromeritics ASAP 2010.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram efetuados numa autoclave de aço inoxidável Parr de 100ml. Numa reação típica utilizaram-se cerca de 250mg de material contendo cerca de 5 μmol de complexo encapsulado, 400mg (5mmol) de 1-hexeno ($[Rh]/[1\text{-hexeno}] = 1/1000$); 200mg de ciclooctano (padrão interno) e 30ml de THF (solvente). O reator foi purgado com H_2 e pressurizado a 50bar ($CO/H_2 = 1/1$). Então, foi aquecido a $80^\circ C$ sob agitação de 300rpm. O monitoramento da reação foi feito por cromatografia em fase gasosa (CG) e os produtos caracterizados por CG/EM. Para os testes de reciclagem, o sólido foi lavado com CH_2Cl_2 em Soxhlet, seco sob vácuo e utilizado novamente.

Resultados e Discussão

Os materiais baseados em matrizes inorgânicas (apenas TMOS) serão designados de "a", os baseados em matrizes híbridas contendo o agente de co-condensação 1,4-bis(trietoxissilil)benzeno, de "b", e os preparados com 1,2-bis(trietoxissilil)etano, de "c".

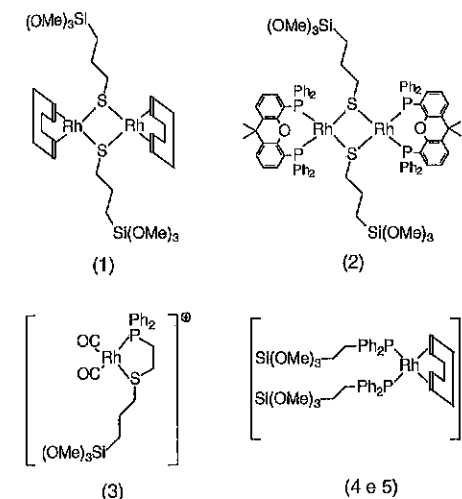


Figura 1. Complexos encapsulados.

Sistemas 1(a, b, c), 2a e 3b

Ao estudar complexos de ródio contendo ligantes μ -tiolato na reação de hidroformilação de olefinas, Kalck *et al.* propuseram um mecanismo no qual a ponte não se romperia durante o ciclo catalítico [11]. Quando complexos desse tipo foram ancorados na superfície de sílica, a taxa de lixiviação observada foi muito pequena [12]. Assim, o uso de complexos diméricos com ponte de tiolato permitiria a adição de diversos tipos de fosfina

(quirais, quelantes ou monofosfinas) ao sistema, manipulando sua seletividade, e evitando a lixiviação.

Nos sistemas 1 foi encapsulado o complexo $[Rh(COD)(HS(CH_2)_3Si(OMe)_3)]_2$, variando-se a matriz e o agente de co-condensação, a fim de verificar o efeito da natureza da matriz na atividade catalítica do complexo metálico encapsulado.

O sistema 1a (matriz inorgânica) foi preparado *in situ* a partir do complexo $[Rh(OMe)(COD)]_2$ e do ligante $HS(CH_2)_3Si(OMe)_3$, ($[Rh]/[S] = 1/4$). O tempo de formação do gel foi de 8 dias, muito longo se comparado a sistemas contendo complexos neutros de ródio (usualmente, uma noite [4]). A quantificação de ródio mostrou 0,35% de Rh em massa do material. Ao ser testado na reação de hidroformilação de 1-hexeno, adicionando-se PPh₃, ($[P]/[Rh] = 1/5$) no estado sólido ao meio reacional, não se observou nem hidroformilação, nem isomerização. A mistura reacional final apresentava-se incolor, sugerindo ausência de lixiviação.

O sistema 1b foi preparado de forma similar ao 1a, mas utilizando o "espaçador" $(OEt)_3Si(CH_2)_3Si(OEt)_3$ para hibridizar a matriz. O gel foi formado também em 8 dias, sendo que a quantidade de ródio foi de 0,22% em massa. O sistema 1b mostrou-se ativo para hidroformilação do 1-hexeno em pelo menos 3 corridas (Tab. 1). Na primeira reação do sistema obtve-se uma atividade maior do que nas demais corridas. Nas reações seguintes observou-se uma semelhança entre atividade e seletividade, exceto na relação n/i . O sistema, embora ativo para hidroformilação, mostrou-se pouco seletivo. Entretanto, os dados são coerentes com os apresentados na literatura para complexos semelhantes em fase homogênea [13]. Assim como no sistema 1a, as misturas reacionais finais apresentavam-se incolores, sugerindo ausência de lixiviação em todas as reciclagens.

O sistema 1c foi preparado de forma similar ao 1b, mas empregando 0,9 ml de $(OEt)_3Si(CH_2)_3Si(OEt)_3$ para hibridizar a matriz. O gel foi formado também em 8 dias, sendo que a quantificação de ródio do material revelou 0,27% em massa. Este sistema foi pouco ativo na reação de hidroformilação de 1-hexeno: após 24 horas de reação foi obtida uma conversão em produtos de hidroformilação de apenas 2,6%, com seletividade para aldeídos lineares $n/i = 1,2$ e relação entre hidroformilação e isomerização de 0,7. Esses dados mostram que o sistema 1c foi muito mais ativo para isomerização do que para hidroformilação. Contrariamente ao sistema 1a, o sistema 1c apresentou alguma atividade, embora tenha sido muito baixa. A mistura reacional final apresentava-se incolor, sugerindo ausência de lixiviação.

O sistema 2a foi preparado utilizando o mesmo complexo anterior, mas empregando o ligante XANTPHOS. Desta forma, o complexo não necessitaria de adição de fosfina, pois ele já a possui na sua estrutura.

Tabela 1. Composição, características físicas e atividade catalítica (hidroformilação do 1-hexeno) dos materiais preparados. ([Rh]/[1-hexeno]=1/1000, T=80°C, p=50bar (CO/H₂=1/1), solvente: THF, t=24h)

Sistema	Complexo	Ligante	%Rh	Corrida	Conv %	n/I	H/I	TON	AS m ² /g	DP nm	VP cm ³ /g	Lix.
1a	[Rh(OMe)(COD)] ₂	Si-SH	0,35	1	0	0	0	0	340	3,55*	0,18*	Não
1b	[Rh(OMe)(COD)] ₂	Si-SH	0,22	1	44	1,9	1,5	440				Não
1b				2	30	1,8	1,1	300				Não
1b				3	30	2,1	1,1	300				Não
1c	[Rh(OMe)(COD)] ₂	Si-SH	0,15	1	3	1,2	0,7	30				Não
2a	[Rh(OMe)(COD)] ₂	Si-SH + XANTPHOS	0,31	1	22	1,9	1,1	220				Não
2a				2	8	1,9	1,1	80				Não
3b	[Rh(CO) ₂ (acac)]	Si-PS	0,24	1	57	2,0	1,6	570	250	1,11*	0,12*	Não
3b				2	51	1,8	1,5	510				Não
3b				3	25	1,9	1,3	250				Não
3b				4	18	2,0	1,4	180				Não
4a	[Rh(COD)(PPh ₃)] ₂	Si-PPh ₃	0,02	1	7,4	2,5	0	74	400	0,64*	0,18*	Não
5a	[Rh(CO) ₂ (acac)]	Si-PPh ₃	0,09	1	91	1,0	15	910	600	6,65*	0,69*	Muito
5a				2	95	0,9	53	950				Muito
5a				3	94	1,0	19	940				Muito

Condições reacionais de hidroformilação: ([Rh]/[1-hexeno]=1/1000, T=80°C, p=50bar (CO/H₂=1/1), t=24h). Conv = conversão em aldeídos, n/I = relação entre aldeídos lineares (n) e ramificados (I), H/I = relação entre produtos de hidroformilação (H) e de isomerização (I), TON = mol de aldeídos por mol de ródio, Si-SH = HS(CH₃)₂Si(OMe)₂, Si-PS = Ph₂P(CH₂)₂S(CH₃)₂Si(OMe)₂, Si-PPh₃ = Ph₃P(CH₂)₂Si(OMe)₂, AS = área superficial (BET), DP = diâmetro médio de poros, VP = volume médio de poros, lix = lixiviação de ródio para o meio reacional, *Método Horvath-Kawazos, Método BJH

Assim, o sistema 2a foi preparado da seguinte forma: em um Schlenk de 50 ml foram dissolvidos 5mg (0,01mmol) de [Rh(OMe)(COD)]₂ e 10mg (0,05mmol) de HS(CH₃)₂Si(OMe)₂ em THF. Após 15 min sob agitação, foram adicionados 24mg (0,04mmol) de XANTPHOS, deixando a solução sob agitação por mais 15 min, procedendo-se, em seguida, como descrito na parte experimental. A formação do gel ocorreu em uma noite, e o material continha 0,31% de Rh em massa.

Os resultados dos testes catalíticos apresentados na Tab. 1 mostram que a seletividade para aldeídos lineares é muito menor do que a descrita na literatura para sistemas contendo o ligante XANTPHOS [14]. Além disso, o sistema mostrou-se pouco resistente, pois na primeira reciclagem sua atividade caiu drasticamente. Neste caso não foi adicionado excesso de fosfina, como feito para os sistemas 1. Desta forma, pode ter ocorrido a oxidação da fosfina e, não havendo um excesso da mesma, o sistema perdeu sua atividade e seletividade.

Na preparação do sistema 3b foi utilizado um ligante quelante que possui grupamento alcoxissiano, Ph₂P(CH₂)₂S(CH₃)₂Si(OMe)₂, podendo ligar-se à matriz de sílica no processo de encapsulamento do complexo. Trabalhos recentes envolvendo encapsulamento e ancoramento de complexos metálicos relatam a utilização de ligantes quelantes que possam ser ligados à matriz [15]. O grupamento quelante impediria a lixiviação do complexo metálico, devido ao efeito quelato.

O sistema 3b foi preparado utilizando o complexo [Rh(CO)₂(acac)], Ph₂P(CH₂)₂S(CH₃)₂Si(OMe)₂ como ligante, e o espaçador (OEt)₂Si(C₆H₅)Si(OEt)₂. A formação do gel ocorreu em uma noite. A quantificação de ródio mostrou 0,24% em massa do material. O sistema foi testado na reação de hidroformilação de 1-hexeno e os resultados apresentados na Tab.1 mostram perda de atividade no decorrer das reciclagens: o número de "turnover" que, na primeira reação era de 570, caiu para 180 na quarta. Num teste catalítico efetuado nas mesmas

condições, mas utilizando o 1-octadeceno como substrato, foi obtido um TON de 530 em 24 h, mostrando que esse sistema é capaz de hidroformilar olefinas maiores. Em todas as reações envolvendo o sistema 3b foram obtidas soluções reacionais incoloras. Este sistema também foi testado na hidroformilação de 1-deceno ([1-deceno]/[Rh] = 4540/1, TON em 24 h: 2450; n/I = 1,5; H/I = 2,7) sem o uso de solvente, também sem lixiviação.

Sistemas 4a e 5a

Ao invés de prender o complexo à matriz utilizando ligantes tiolatos, passou-se a estudar complexos contendo o ligante fosfina Ph₂P(CH₂)₂Si(OMe)₂. O sistema 4a foi preparado a partir de [Rh(COD)(PPh₃)₂]BPh₄, substituindo as fosfinas (PPh₃) por Ph₂P(CH₂)₂Si(OMe)₂ ([P]/[Rh]=10). O gel se formou em 3 dias e o material apresentou 0,02% de Rh em massa.

Quando testado na hidroformilação de 1-hexeno, o sistema 4a apresentou uma conversão final para aldeídos de 7,4% (n/I=2,5), sendo que na primeira reciclagem o catalisador já estava completamente desativado. A baixa atividade do sistema pode ser atribuída à estabilização do complexo pela fosfina Ph₂P(CH₂)₂Si(OMe)₂, ou seja, espécie(s) inativa(s) para hidroformilação, semelhantes às mostradas na Fig. 2 [16], podem ter sido formadas.

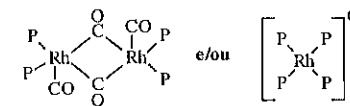


Figura 2. Espécies polifosfínicas.

Como a fosfina Ph₂P(CH₂)₂Si(OMe)₂ foi colocada num excesso de 10 vezes em relação ao Rh, uma distribuição não homogênea pelo material poderia acarretar a formação de espécies polifosfínicas. Além disso, o baixo teor de ródio encapsulado também pode ter sido responsável por tão baixa atividade. Desta forma, a probabilidade do substrato encontrar o complexo encapsulado é muito baixa, o que dificulta a reação.

O sistema 5a foi preparado em analogia ao sistema 4a, *in situ*, mas utilizando o complexo [Rh(CO)₂(acac)]. A formação do gel ocorreu em 6 dias, e o teor de ródio foi de 0,09% em massa. Apesar de que os sistemas 5a e 4a deveriam resultar no mesmo complexo, o gel do sistema 4a foi formado em 3 dias, enquanto que o do 5a, em 6. Quando testado na hidroformilação do 1-hexeno, o sistema 5a mostrou uma alta atividade (Tab.1), mas uma baixa seletividade para aldeídos lineares. Quantificações de ródio nas soluções reacionais mostraram uma alta taxa de lixiviação. Desta forma, atribui-se a grande atividade à catálise homogênea. Os resultados contraditórios obtidos para os sistemas 4a e 5a evidenciam a importância da natureza do complexo metálico utilizado como precursor sobre a estabilidade e a atividade catalítica do sistema resultante.

Caracterização dos materiais

Visando identificar a existência de relação entre a atividade catalítica e a estrutura da matriz, alguns sistemas foram caracterizados por adsorção/dessorção de N₂ a -196°C. Algumas isotermas, assim como algumas curvas de distribuição de poros, são mostradas na Fig. 3.

O sistema 1a é caracterizado por uma isoterma do tipo I, típica de materiais microporosos. No entanto, a distribuição de poros mostra que estes estão na faixa de micro (<2nm) e mesoporo (2-50nm). O teste catalítico deste material mostrou que em 24h de reação ele não possui atividade para hidroformilação de 1-hexeno. No teste catalítico adicionou-se PPh₃, de modo a melhorar a seletividade do sistema. Assim, a natureza microporosa da matriz sugere que tenha ocorrido um bloqueio dos poros devido à presença da PPh₃, tornando o complexo encapsulado inacessível ao substrato. A alteração da natureza da matriz observada para os sistemas 1b e 1c (materiais híbridos) permitiu que eles fossem ativos em hidroformilação. O que os três sistemas têm em comum é que nenhum apresentou lixiviação de metal durante os testes catalíticos, evidenciando a importância do ligante estar preso à matriz.

O sistema 3b também apresenta uma isoterma do tipo I, entretanto com uma histerese muito maior do que a encontrada na isoterma do sistema 1a. A distribuição de poros é bem heterogênea, mas neste caso, com predomínio de microporos. Resultados anteriores mostraram que materiais microporosos encapsulam melhor complexos metálicos do que os sistemas mesoporosos [4]. Neste caso, além do material ser microporoso ele possui um ligante quelante com grupamento hidrolisável (Si(OMe)₂), tudo isto contribuindo para que não houvesse lixiviação de ródio.

O sistema 4a apresenta uma isoterma do tipo I, no entanto a sua atividade catalítica é muito baixa. A curva de distribuição de poros apresentada na Fig. 3 para este sistema mostra que os diâmetros de poros são muito pequenos, sugerindo que não houve encapsulamento de complexo.

O sistema 5a apresenta uma isoterma do tipo IV, característica de material mesoporoso. A distribuição de poros mostra que não há mais do que 20% de microporos no material. Observamos que durante os testes catalíticos há uma grande lixiviação de ródio (~20% em cada corrida). Neste caso, pensou-se na possibilidade de ter ocorrido a oxidação da fosfina. No entanto, resultados de RMN de ³¹P no estado sólido não foram conclusivos.

Conclusões

De todos os materiais testados o melhor foi o sistema 3b ([Rh(CO)₂(acac)] + Ph₂P(CH₂)₂S(CH₃)₂Si(OMe)₂) devido à sua atividade e ausência de lixiviação. Apesar da atividade deste sistema diminuir no decorrer das

reciclagens, ele pode ser utilizado sem solvente e para olefinas maiores, fornecendo elevados números de "turnover". Os sistemas 1a, 1b e 1c mostraram que o mesmo complexo pode conduzir a diferentes

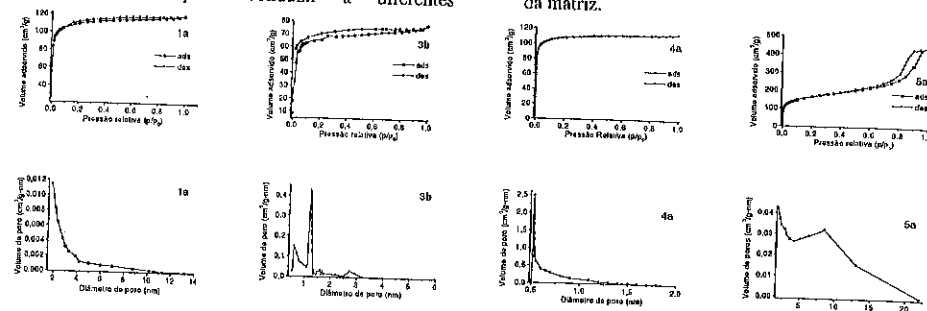


Figura 3. Isotermas e curvas de distribuição de poros para os sistemas 1a, 3b, 4a e 5a.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP o apoio financeiro e a bolsa de doutorado concedida a J.D.R.C.

Referências Bibliográficas

1. B. Cornils, W. A. Herrmann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, New York, V.1, 1996, p. 29-92;
2. B. Cornils, E. G. Kunts, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *502*, 177;
3. Z.-lin Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3543;
4. J. D. R. de Campos, R. Buffon, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 446;
5. R. Uson, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.*, **1985**, *23*, 127;
6. R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 217;
7. R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 2397;
8. V. W. Niebergall, *Makromol. Chem.*, **1962**, *52*, 218;
9. M. Capka, M. Czakoová, E. Hillerová, E. Paetzold, G. Oehme, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**, *104*, L123;
10. D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, S. A. Myers, R. A. Assink, K. J. Shea, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 656;
11. F. Monteil, R. Quéau, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *480*, 177;
12. H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3063;
13. M. Diéguez, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, A. Ruiz, P. W. N. M. van Leeuwen, G. C. Schoemaker, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2107;
14. L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bergman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11616;
15. A. J. Sandee, L. A. van der Veen, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3231;
16. O. Pàmies, G. Niet, M. Widhalm, A. Ruiz, C. Claver, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *587*, 136.

comportamentos quando se alteram as características da matriz. O sistema 5a foi o único que apresentou lixiviação, o que foi atribuído à característica mesoporosa da matriz.



Paladacilos N-estabilizados aplicados em reações de Heck: Um novo sistema catalítico altamente ativo em baixas temperaturas.

Crestina S. Consorti, Mara L. Zanini, Günter Ebeling e Jaírton Dupont *

Laboratório de Catálise Molecular, IQ, - UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre, 91501-970 RS Brasil.

E-mail dupont@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

O paladacilo $[Pd(k^1-C, k^1-N-C_6H_5C(Cl)CH_2NMe_2)(\mu-Cl)]_2$ 1 derivado da cloropaladação do ligante 3-(dimetilamino)-1-fenil-1-propino promove a arilação de olefinas sob condições reacionais brandas. O acoplamento de iodo arenos e bromo arenos ativados com acrilato de *n*-butila ou estireno ocorre a temperatura ambiente. Números rotação de até 85000 foram alcançados com bromo arenos desativados e até de 1000 para cloro arenos ativados a temperaturas mais altas (80-150°C).

The palladacycle $[Pd(k^1-C, k^1-N-C_6H_5C(Cl)CH_2NMe_2)(\mu-Cl)]_2$ 1 derived from the chloropalladation of 3-(dimethylamino)-1-phenyl-1-propyne promotes the arylation of olefins under relatively mild reaction conditions. The coupling of iodo-arenes and activated bromo-arenes with *n*-butylacrylate or styrene occurs at room temperature. Turnover numbers have been achieved of up to 85000 with deactivated bromo-arenes and up to 1000 for activated chloro-arenes at higher temperatures (80-150°C).

Introdução

Paladacilos estão entre os precursores catalíticos mais simples e eficientes para promover o acoplamento de olefinas com haletos de arila (reação de Heck) (1). Desde o primeiro exemplo no uso do ciclopaldato derivado da orto-paladação da tris(*o*-tolil)fosfina (2), um grande número de paladacilos dimericos contendo ligantes PC, NC e SC e complexos pinça do tipo PCP, NCN e SCS (Figura 1) foram utilizados para promover a reação de Heck de vários bromo e iodo arenos (3). Entretanto, todos estes complexos só promovem a reação de Heck em temperaturas iguais ou superiores a 80°C, mesmo para substratos altamente ativados como iodo arenos.

Foi proposto recentemente que, pelo menos para paladacilos de NC, a reação ocorre pelo mecanismo clássico Pd(0)/Pd(II) (4). As diferenças de atividade catalíticas observadas com estes diferentes precursores foram relacionadas com a etapa de formação da espécie ativa. Nestes casos o paladacilo atua como um "reservatório" de espécies cataliticamente ativas de Pd de acordo com as condições reacionais (4, 5). A etapa chave

é a liberação lenta da espécie ativa de Pd(0). Portanto, o paladacilo mais eficiente será o que liberar espécies ativas de Pd(0) de uma maneira nem muito rápida (típico de paladacilos termo lábeis que preferencialmente resultam na formação de paládio metálico inativo) tampouco muito lenta (típico de paladacilos muito estáveis termicamente que exigiriam temperaturas elevadas para ativação e manutenção da atividade do sistema).

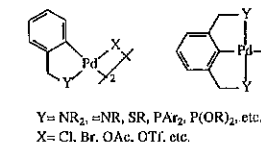
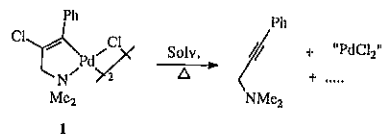


Figura 1. Exemplo de paladacilos usados como precursores catalíticos.

Paladacilos obtidos recentemente através da cloropaladação de fenil-propargilaminas, (6) mostraram que em solução podem regenerar o ligante e liberar

espécies solúveis de Pd(II) e Pd(0) gradativamente (Esquema 1) (7). Estes complexos são potencialmente bons candidatos para a geração de espécies cataliticamente ativas de Pd(0) para a reação de Heck



Esquema 1. Reação de Retro-cloropalação.

O interesse deste trabalho está centrado no estudo da atividade do paladacido $\{Pd[k^1-C, k^1-N-C=(C_6H_5)C(Cl)CH_2NMe_2](\mu-Cl)_2\}_2$ 1, derivado da cloropalação do 3-(dimetilamino)-1-fenil-1-propino, no acoplamento catalítico de haloarenos e olefinas.

Experimental

Metodologia.

Todas as reações catalíticas foram efetuadas sob atmosfera de argônio em tubos Schlenk selados. Todos os substratos (Acros) foram utilizados sem purificação adicional. Estireno (Aldrich) foi destilado com CaH_2 antes de cada reação. Dimetilacetamida foi dessecada e armazenada com peneira molecular. Espectros de RMN foram registrados em um espectrômetro Varian Inova 300 MHz. Espectros de massas foram realizados em um GC/MS Shimadzu QP-5050 (EI, 70eV) e análises de cromatografia gasosa em um cromatógrafo Hewlett-Packard-5890 com detector de FID equipado com coluna capilar DB17 de 30 metros. O paladacido $\{Pd[k^1-C, k^1-N-C=(C_6H_5)C(Cl)CH_2NMe_2](\mu-Cl)_2\}_2$ 1 foi sintetizado conforme método descrito na literatura. (6)

Síntese do 3-(dimetilamino)-1-fenil-1-propino.

Dimetilamina (solução aquosa 40%, 91 mL, 0,72 mol) foi adicionada a uma mistura de fenilacetileno (49,0 g, 0,48 mol), paraformaldeído (30,0 g; 0,53 mol) e iodeto de cobre (0,45 g) em 250 mL de dioxano. A mistura reacional foi refluxada por 4 h e o solvente removido sob pressão reduzida. A destilação do resíduo rende um líquido incolor de ponto de ebulição $114^\circ C / 5$ mmHg (71,8 g, 94% rendimento). GC-MS (m/z (%), IE, 70 eV): (159, [M]⁺), (115, [M-NMe₂]⁺). ¹H RMN (CDCl₃): δ 7,46-7,38 (m, 2H, H aromático); 7,33-7,23 (m, 3H, H aromático); 3,45 (s, 2H, CH₂N); 2,35 (s, 6H, NMe₂). ¹³C{¹H} RMN (CDCl₃): δ 132,1, 128,5, 128,1 (CH aromático); 124,1 (C aromático); 85,9, 85,1 (C≡C); 49,8 (CH₂N); 44,4 (NMe₂).

Experimento típico para a reação de Heck.

Em um frasco schlenk selável com capacidade para 10 mL foram adicionados, sob argônio, acetato de sódio (1,4 mmol, 112 mg), brometo de tetrabutilamônio (0,2 mmol, 64 mg), dimetilacetamida (5 mL), iodobenzeno (1 mmol, 112 μL, 204 mg), acrilato de *n*-butila (1,2 mmol, 172 μL) e benzoato de metila como padrão interno (35mg). Após a adição do paladacido 1 em dimetilacetamida (42 μL de uma solução $2,4 \times 10^{-3} M$, 10^{-3} mmol) a mistura reacional foi agitada a $50^\circ C$ por 24 h. A análise cromatográfica da mistura reacional indicou 100% de rendimento em trans-cinamato de butila. A mistura reacional foi colocada sobre uma solução de HCl 10% em água e o produto extraído com éter etílico (2 x 10 mL). A fase orgânica foi seca com $MgSO_4$ e o solvente removido sob vácuo, obtendo-se o trans-cinamato de butila (150 mg, 95%) >95% puro por ¹H RMN e CG. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 7,68 (d, *J* = 15,9 Hz, 1H, CH olefínico), 7,60-7,35 (m, 5H, CH aromático), 6,44 (d, *J* = 16 Hz, CH olefínico), 1,46 (m, 2H, CH₂), 1,70 (m, 2H, CH₂), 4,21 (t, 2H, CH₂), 0,96 (t, 3H, Me). ¹³C{¹H} RMN (CDCl₃): 167,1 (CO), 144,5, 134,4, 130,1, 128,8, 128,0, 118,3 (C aromático e CH olefínico), 64,4 (CH₂), 30,8 (CH₂), 19,2 (CH₃), 13,7 (Me). IR (filme, cm⁻¹) 3061, 3030 (ν CH aromático), 1713 (ν C=O), 1638 (C=C). CG-MS (m/z (%), IE, 70 eV): 131 (100, M + -OBu), 103 (58), 51 (54), 204 (10, M +), 77 (44).

Experimento competitivo (Hammett).

Um frasco schlenk solável foi carregado com acetato de sódio (1,4 mmol, 112 mg), brometo de tetrabutilamônio (0,2 mmol, 64 mg). O frasco foi evacuado e então adicionados, sob fluxo de argônio, dimetilacetamida (5 mL), acrilato de *n*-butila (10 mmol, 1,5 mL), benzoato de metila como padrão interno (35mg) e 0,14 mmol dos substratos: C_6H_5Br , 4-MeOC₆H₄Br, 4-MeC₆H₄Br, 4-ClC₆H₄Br, 4-NCC₆H₄Br, 4-MeCOC₆H₄Br e 4-NO₂C₆H₄Br. Após a adição do paladacido 1 em dimetilacetamida (42 μL de uma solução $2,4 \times 10^{-3} M$) a mistura reacional foi agitada a $150^\circ C$. A reação foi monitorada por CG até que a conversão global alcançou 30%.

Teste de mercúrio.

Dois experimentos de Heck idênticos contendo acrilato de *n*-butila (1,2 mmol, 172 μL), iodobenzeno (1 mmol, 112 μL), 5 mL de dimetilacetamida, acetato de sódio (1,4 mmol, 112 mg), brometo de tetrabutilamônio (0,2 mmol, 64 mg) e uma solução do paladacido 1 em dimetilacetamida (42 μL de uma solução $2,4 \times 10^{-3} M$, 10^{-3} mmol) foram agitados a $80^\circ C$. Após duas horas, Hg (0,3 mmol, 60mg) foi adicionado a uma das reações. O andamento das reações foi monitorado por CG.

Resultados e Discussão

O precursor catalítico 1 é obtido facilmente, em rendimento quase quantitativo, pela adição de 3-(dimetilamino)-1-fenil-1-propino (6) sobre uma solução de Li_2PdCl_4 em metanol a temperatura ambiente. Este é estável ao ar e a umidade tanto no estado sólido como em solução (CH₂Cl₂, acetona, DMSO, etc.) a temperatura ambiente. O paladacido 1 começa a decompor a $172-175^\circ C$ no estado sólido e aproximadamente a $80^\circ C$ em solução de DMSO (monitoração através de ¹H RMN).

Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos da atividade catalítica do paladacido 1 para acoplamento de halo-arenos com acrilato de *n*-butila ou estireno, sob diferentes condições reacionais.

Tabela 1. Reações de Heck entre olefinas e haletos de arila catalisadas pelo paladacido 1.*

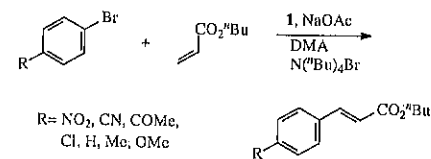
Exp.	ArX	olefina	[ArX]/[Pd]	T (°C)	t (h) ^b	Rend.(%) ^c	NR ^d
1	PhI	acrilato de <i>n</i> -butila	1.000.000	150	24	100 (92)	1.000.000
2	PhI	estireno	1.000.000	150	48	68	680.000
3	4-MeOC ₆ H ₄ I	acrilato de <i>n</i> -butila	1.000.000	150	24	90	900.000
4	4-MeOC ₆ H ₄ I	estireno	1.000.000	150	48	57	570.000
5	PhI	acrilato de <i>n</i> -butila	10.000	80	24	100	10.000
6	PhI	acrilato de <i>n</i> -butila	1.000	50	24	100 (95)	1.000
7	PhI	acrilato de <i>n</i> -butila	1.000	30	120	50	500
8	PhI	acrilato de <i>n</i> -butila	100	30	24	100	100
9 ^e	PhI	acrilato de <i>n</i> -butila	100	30	48	76	76
10	4-MeOC ₆ H ₄ I	acrilato de <i>n</i> -butila	100	30	72	93	93
11	4-MeOC ₆ H ₄ I	acrilato de <i>n</i> -butila	1.000	30	160	40	400
12	4-MeOC ₆ H ₄ I	acrilato de <i>n</i> -butila	10.000	80	24	95 (90)	9.500
13	4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	100.000	150	24	100	100.000
14	4-CNC ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	10.000	120	24	100	10.000
15	4-CNC ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	1.000	80	24	100	1.000
16	4-CNC ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	100	50	24	100	100
17	4-CNC ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	100	30	48	50	50
18	4-CNC ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	100.000	150	24	100 (93)	100.000
19	4-MeC ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	100.000	150	24	80	80.000
20 ^e	4-MeC ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	100.000	150	24	85	85.000
21	4-MeCOC ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	100.000	150	24	100 (97)	100.000
22	4-MeCOC ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	1.000.000	150	24	80	800.000
23	4-MeOC ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	10.000	150	24	72	7.200
24	4-MeOC ₆ H ₄ Br	estireno	10.000	150	24	65	6.500
25	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	100.000	150	24	100 (99)	100.000
26	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	100	50	24	100 (99)	100
27	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	acrilato de <i>n</i> -butila	100	30	48	80	80
28	4-CNC ₆ H ₄ Cl	acrilato de <i>n</i> -butila	1.000	150	24	60	600
29	4-MeCOC ₆ H ₄ Cl	acrilato de <i>n</i> -butila	1.000	150	24	33	330
30	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Cl	acrilato de <i>n</i> -butila	1.000	150	24	100 (91)	1.000
31	4-MeC ₆ H ₄ Cl	acrilato de <i>n</i> -butila	100	150	24	traces	---

*Condições reacionais: DMA (5 mL), NaOAc (1,4 mmol), olefina (1,2 mmol) ArX (1 mmol) e N(*n*Bu)₄Br (0,2 mmol). ^bTempo no qual a reação foi analisada. ^cRendimento cromatográfico (usando benzoato de metila como padrão interno), rendimento isolado entre parênteses. ^dNR (mol produto / mol de Pd). ^eK₃PO₄ como base na ausência de N(*n*Bu)₄Br.

O NR de 1.000.000 alcançado a $150^\circ C$ para o acoplamento entre iodo benzeno e acrilato de *n*-butila, na presença de N(*n*Bu)₄Br, (linha 1, Tabela 1) não é excepcional visto que estes valores podem ser alcançados por grande parte dos precursores catalíticos de paládio (8). Porém, este acoplamento pode ser executado a temperatura ambiente (linhas 8 e 10, Tabela 1). Além disso, a reação de acoplamento pode ser realizada na ausência de N(*n*Bu)₄Br usando K₃PO₄ como base (10) com redução mínima no NR (linha 9, Tabela 1). Este é um resultado excepcional já que precursores catalíticos de Pd que são ativos a temperatura ambiente para a reação de Heck são muito raros, necessitando de ligantes auxiliares fosfina ou exposição a microondas (9).

A reação de bromo arenos contendo grupos eletrorretiradores ocorre a temperatura ambiente (linhas 17 e 27) embora tenham sido obtidas conversões melhores a temperaturas moderadas (50-80°C, Tabela 1, linhas 15, 16 e 26). No caso de bromo arenos não ativados e desativados, temperaturas superiores a 120 °C são necessárias para alcançar bons rendimentos reacionais (linhas 19 e 23). Para cloro arenos com grupos eletrorretiradores rendimentos razoáveis foram obtidos a 150°C (linhas 28-30). Cloro arenos não ativados e desativados não apresentaram reatividade frente a acrilato de *n*-butila sob as condições reacionais empregadas (11).

Um experimento competitivo contendo sete diferentes bromo arenos efetuado sob condições de pseudo-primeira ordem com respeito ao acrilato de *n*-butila (Esquema 2) foi efetuado para avaliar a influência da adição oxidativa dos bromoarenos sobre o complexo 1 no mecanismo da reação. Uma solução contendo $1,0 \times 10^{-3}$ mmol do precursor catalítico 1, 0,14 mmol de cada um dos bromo arenos, 10 mmol de acrilato de *n*-butila, 0,2 mmol de $N(nBu)_3Br$ e 1,4 mmol de NaOAc foi agitada a 150 °C em 5 mL de DMA. As concentrações dos vários produtos de acoplamento foram determinadas por GC utilizando benzoato de metila como padrão interno. A curva mostrando a correlação entre os parâmetros de Hammett e as constantes de velocidade relativas entre os diferentes brometos de arila é exibida na Figura 2. (12)



Esquema 2.

O uso das constantes de Hammett σ_p resulta em uma boa correlação entre os rendimentos dos diferentes bromo arenos, fornecendo um coeficiente angular $\rho = 2,7$. Este efeito não é surpreendente, visto que substituintes eletrorretiradores aceleram a etapa de adição oxidativa do Ar-Br. O valor de ρ determinado é superior aos obtidos para adição oxidativa de iodo arenos em complexos pinças de paládio ($\rho = 1,34$) (12), cloro arenos a complexos de Pd(0) ricos em elétrons ($\rho = 2,2$) (13) e para o acoplamento de bromo arenos com acrilato de *n*-butila catalisado por paladacilos de enxofre ($\rho = 2,1$) (14). Este resultado indica que a etapa de adição oxidativa na espécie de Pd(0) é fortemente dependente da natureza do bromo-areno empregado e sugere que esta seja a etapa determinante da reação (15).

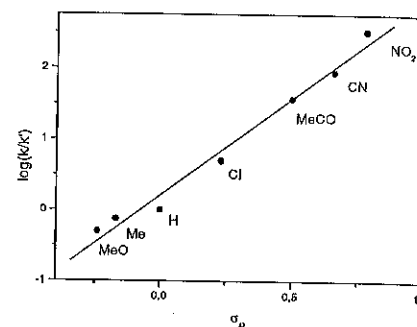
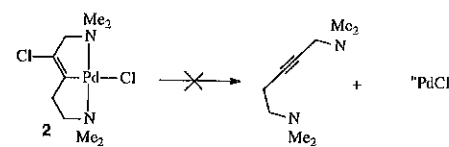


Figura 2. Correlação de Hammett para a reação competitiva entre brometos de arila substituídos e acrilato de *n*-butila a 150 °C em DMA promovida pelo paladacilo 1, utilizando constantes σ_p .

Esta reação envolve provavelmente a formação de partículas de paládio solúveis como espécies cataliticamente ativas (16) visto que o teste de mercúrio foi positivo (17) (Figura 3). Tentativas de isolamento e caracterização destas partículas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) estão em andamento em nosso laboratório.

Outra evidência indireta que paladacilo 1 atue como um "reservatório" de paládio cataliticamente ativo foi obtida pela investigação do desempenho catalítico do complexo pinça análogo 2 (Esquema 3). Este complexo, em oposição a 1 não sofre retro-cloropalação sob as condições reacionais estudadas (até 120 °C em DMSO). Como esperado, o complexo pinça 2 foi pouco ativo no acoplamento de iodo benzeno com acrilato de *n*-butila a 30 °C (Rendimento: 7%, 24h, PhI/Pd = 100).



Esquema 3

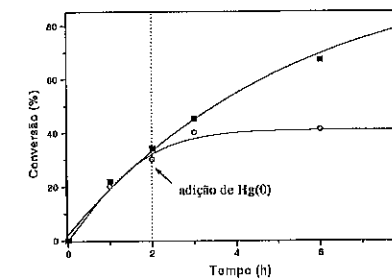


Figura 3. Curva conversão x tempo para a reação de Heck entre iodo benzeno e acrilato de *n*-butila (condições reacionais: DMA (5 mL), NaOAc (1,4 mmol), olefina (1,2 mmol) PhI (1 mmol), 1 (10^{-3} mmol) e $N(nBu)_3Br$ (0,2 mmol) a 80 °C). (●) Experimento de controle (○) Experimento com adição de Hg(0) (300:1 Hg/Pd).

Conclusões

Em resumo, o complexo 1 é um dos precursores catalíticos mais simples e eficientes para a arilação de olefinas. O sistema exibe uma atividade catalítica sem precedente para a reação de Heck a temperatura ambiente. O paladacilo provavelmente atua como um reservatório de espécies solúveis de Pd(0) cataliticamente ativas. Outros aspectos relativos à atividade e ao mecanismo de reação desta classe de paladacilos estão sendo investigados em nosso laboratório.

Agradecimentos

FAPERGS e CNPq pelo apoio financeiro parcial e bolsas de estudos para CSC.

Referências Bibliográficas

- (a) J. Dupont; M. Pfeffer; J. Spencer *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1917-1927. (b) M. Albrecht; G. van Koten *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781. (c) I. P. Beletskaya; A. V. Cheprakov *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.
- W. A. Herrmann; C. Brossmer; K. Ofele; C. P. Reisinger; T. Priemerer; M. Beller; H. Fischer *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844-1848.
- (a) M. Ohff; A. Ohff; D. Milstein *Chem. Commun.* **1999**, 357-358. (b) D. Zim; A. S. Gruber; G. Ebeling; J. Dupont; A. L. Monteiro *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2881-2884. (c) D. E. Bergbreiter; P. L. Osburn; A. Wilson; E. M. Sink *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9058-9064. (d) M. P. Munoz; B. Martín-Matute; C. Fernández-Rivas; D. J. Cardenas; A. M. Echavarren *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 338-342. (e) D. A. Alonso; C. Najera; M. C. Pacheco *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 172-183. (f) D. Morales-Morales; R. Redon; C.

- Yung; C. M. Jensen *Chem. Commun.* **2000**, 1619-1620. (g) D. A. Albiison; R. B. Bedford; P. N. Scully *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9793-9796.
- I. P. Beletskaya; A. N. Kashin; N. B. Karlstedt; A. V. Mitin; A. V. Cheprakov; G. M. J. Kazanov *Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 89-96.
- A. Biffis; M. Zecca; M. Basato *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1131-1133.
- a) J. Dupont; N. R. Basso; M. R. Meneghetti *Polyhedron* **1996**, *15*, 2299-2302. b) J. Dupont; N. R. Basso; M. R. Meneghetti; R. A. Konrath; R. Burrow; M. Horner *Organometallics* **1997**, *16*, 2386-2391. c) G. Ebeling; M.R. Meneghetti; F. Rominger; J. Dupont *Organometallics* **2002**, *21*, 3221-3227.
- M. L. Zanini; G. Ebeling; P. R. Livotto; F. Marken; M. R. Meneghetti; J. Dupont submitted.
- A. S. Gruber; D. Pozebon; A. L. Monteiro; J. Dupont *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7345-7348.
- (a) A. F. Litke; G. C. Fu *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6989-7000. (b) R. R. Deshmukh; R. Rajagopal; K. V. Srinivasan *Chem. Commun.* **2001**, 1544-1545.
- Usos de líquidos iônicos em catálise: J. Dupont; R. F. deSouza; P. A. Z. Suarez *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3692.
- A. F. Litke, G. C. Fu *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211.
- a) R. Fuchs; E. S. Lewis in *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions Part 1*, E. S. Lewis, Ed.; Wiley-Interscience, New York, **1974**; Vol. 4, 777-824. b) H. Weissman; D. Milstein *Chem. Commun.* **1999**, 1901-1902. O parâmetro de Hammett (σ) consiste na medida do poder eletrorretirador ou retirador de um grupo substituinte em um anel aromático quando comparado ao hidrogênio ($\sigma=0$).
- M. Portnoy; D. Milstein *Organometallics* **1993**, *12*, 1665-1673.
- A. S. Gruber; D. Zim; G. Ebeling; A. L. Monteiro; J. Dupont *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1287-1290.
- a) C. Amatore; E. Carré; A. Jutand; Y. Medjour; *Organometallics* **2002**, *21*, 4540-4545. b) C. Amatore; A. Jutand *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314-321.
- B. M. Choudary; S. Madhi; N. S. Chowdari; M. L. Kantam; B. Sreedhar *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, ASAP.
- Experimento de envenenamento com Hg(0) segundo: a) K. S. Weddle; J. D. Aiken; R. G. Finke *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5653-5666. b) G. M. Whitesides; M. Hackett; R. L. Brainard; J. -P. P. M. Lavalleye; A. F. Sowinski; A. N. Izumi; S. S. Moore; D. W. Brown; F. M. Staudt *Organometallics* **1985**, *4*, 1819. A presença de Hg(0) leva a desativação do catalisador (Pd(0) molecular ou metálico) via formação de amálgama que inibe a etapa de adição oxidativa.



Formação do Complexo Catalítico Ródio/Sulfoxantphos durante a Reação de Hidroformilação do 1-Octeno em Líquido Iônico: Estudos de Infravermelho *in situ*

Silvana M. Silva, Raymond P. J. Bronger,[†] Jairton Dupont and Piet W. N. M van Leeuwen.[†]

Instituto de Química - UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre - RS - Brasil.
silvana_maria_silva@hotmail.com

Resumo-Abstract

A formação do complexo de Rh-Sulfoxantphos em hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMLPF₆) foi monitorada *in situ* por infravermelho (HPIR). As mesmas espécies catalíticas *ee* e *ea*-(difosfina)Rh(CO)₂H observadas em solventes orgânicos são formadas no BMLPF₆. O uso de HPIR sob condições de hidroformilação mostrou que o equilíbrio dinâmico *ee:ea* é influenciado pela temperatura e pela pressão de gás de síntese. E que a reação de hidroformilação do 1-octeno segue um comportamento semelhante ao observado em meio homogêneo onde solventes orgânicos clássicos, como o tolueno, são utilizados para dissolver sistemas catalíticos Rh-Xantphos.

The Rh-Sulfoxantphos catalysed hydroformylation of 1-octene in 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMLPF₆) was monitored *in situ* by high pressure IR (HPIR). Similar *ee*- (bis-equatorial) and *ea*- (equatorial-apical) (diphosphine)Rh(CO)₂H catalytic species as observed in organic solvents are formed in the BMLPF₆ ionic liquid. The ratio of the *ee:ea* isomers is influenced by both the temperature and syngas pressure. Moreover, the results showed that 1-octene hydroformylation reaction in BMLPF₆ follows similar trend as observed when classic organic solvents, such as toluene, are used to solubilise the catalytic system Rh-xantphos.

Introdução

Líquidos iônicos são um dos mais investigados agentes imobilizantes na catálise organometálica.⁽¹⁾ Desde a introdução de líquidos iônicos estáveis ao ar e água, como os derivados do cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio, particularmente o hexafluorofosfato (BMLPF₆) e o tetrafluoroborato (BMLBF₄) do citado cátion,⁽²⁾ um grande número de reações homogêneas e bifásicas catalisadas por metais de transição vêm sendo realizadas nestes líquidos iônicos. Dentre elas está a hidroformilação de olefinas promovida por complexos de ródio imobilizados em BMLPF₆,⁽³⁾ que se mostra como importante alternativa para a catálise bifásica aquosa.⁽⁴⁾

Além disto, altas atividades, seletividades e a completa retenção do catalisador no líquido iônico, especialmente quando os complexos de ródio são combinados com ligantes modificados baseados na estrutura do xanteno,⁽⁵⁾

têm sido obtidos na hidroformilação de olefinas. Entretanto, muito pouca atenção tem sido dada para a determinação das espécies envolvidas na hidroformilação neste meio.



Esquema 1

Sabe-se que durante a reação de hidroformilação ocorre a formação de espécies organometálicas contendo átomos de fósforo na posição bi-equatorial (*ee*) ou equatorial-apical (*ea*) as quais encontram-se em equilíbrio (Esquema 1), e este pode ser monitorado *in situ* através de técnicas espectroscópicas, como o infravermelho a

altas pressões (HPIR).⁽⁶⁾ Este equilíbrio *ee:ea* estabelecido durante a reação de hidroformilação está associado com a regioseletividade do sistema, sendo as espécies organometálicas tipo *ee* mais seletivas para a formação de aldeídos lineares.^(6d,7) Neste sentido, o presente trabalho demonstra os resultados obtidos com o uso da técnica espectroscópica de infravermelho a altas pressões para o monitoramento *in situ* das espécies catalíticas, tipo *ee* e *ea*, formadas durante a reação de hidroformilação do 1-octeno, com o sistema catalítico Rh-Sulfoxantphos, em um solvente orgânico não convencional: o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMLPF₆).

Experimental

Informações Gerais

Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera inerte de atmosfera de argônio ou nitrogênio usando técnicas de Schlenk. Os solventes e o substrato foram purificados antes do uso. O sal dissódico de 2,7-bisulfonato 4,5 - (difênilfosfina) - 9,9-dimetilxanteno (Sulfoxantphos, ligante 1) (8) e o hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio foram preparados de acordo com métodos já descritos na literatura.⁽⁹⁾ O BMLPF₆ empregado foi seco sob peneira molecular 4Å e contém menos de 1,4mg/L de cloreto (10) e menos de 0,1% de água em peso.⁽¹¹⁾ A presença de água na mistura reacional na presença de hidrogênio e um complexo de metal de transição causa a decomposição do líquido iônico BMLPF₆ em fosfatos e HF.⁽¹²⁾ Todos os outros reagentes foram usados como adquiridos de fontes comerciais. Os espectrogramas de massas foram obtidos em um aparelho JEOL JMS-SX/SX102A. A análise de cromatografia gasosa foi realizada em Cromatógrafo a Gás Interscience HR GC Mega 2 (gás de arraste hélio) com coluna DB1 e padrão interno n-butil éter. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um equipamento Nicolet 510, em sistema a altas pressões, com o uso de uma autoclave de aço inoxidável equipada com agitador mecânico e janelas de ZnS. Gás de síntese (CO/H₂, 1:1, 99,9%), CO (99,9%) e H₂ (99,9%) foram adquiridos da Air Liquide.

Procedimento experimental típico para Infravermelho "in situ". (HPIR) Na autoclave de Infravermelho sob pressão foi colocada a solução catalítica previamente preparada, 4 equivalentes de Sulfoxantphos, 10,0 mg (0,0155 mmol) de Rh(acac)(CO)₂ em 15 mL de BMLPF₆. Foram feitos três ciclos de vácuo/gás de síntese e a autoclave for pressurizada e aquecida nas condições desejadas. Após atingida a temperatura o sistema permaneceu nestas condições por mais duas horas.

Hidroformilação. Para as reações de hidroformilação, após uma hora a 100°C, 2,5 mL de 1-octeno foi introduzido na autoclave de HPIR e espectros foram coletados durante 1h e 30min. Os produtos foram

analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas.

Resultados e Discussão

A formação do complexo no líquido iônico foi estudada usando o precursor catalítico Rh(acac)(CO)₂ (10 mg) na presença de 4 equivalentes de Sulfoxantphos (ligante 1, Figura 1) dissolvidos em 15 mL de BMLPF₆ sob diferentes pressões e razões de H₂ e CO. A solução marrom-avermelhada resultante da mistura entre o precursor de ródio e sulfoxantphos torna-se amarela na presença de H₂/CO a 40°C. A aparição de quatro bandas a 2032, 1985, 1967 e 1935 cm⁻¹, região de frequência do estiramento CO, no espectro de IV da mistura reacional indicam a formação do complexo (Sulfoxantphos)Rh(CO)₂H (Figura 2).

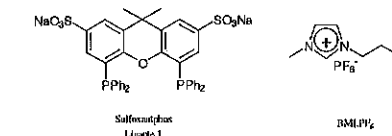


Figura 1. Ligante Sulfoxantphos e o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio.

As frequências de estiramento CO observadas são muito semelhantes àquelas observadas para o complexo formado quando 4,5-bis(difenilfosfina)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos) foi usado como ligante em solventes orgânicos convencionais.^(6d-f) Além disto, a formação de quatro bandas pode ser associada, como observado em solventes orgânicos, ao equilíbrio *ee:ea* (Esquema 1). Os estiramentos ν_1 e ν_2 , a 2032 e 1967 cm⁻¹, estão relacionadas com as espécies tipo *ee* e os estiramentos ν_3 e ν_4 , a 1985 e 1935 cm⁻¹, estão relacionados com as espécies tipo *ea*.^(6f)

Sob estas condições (15 bar, CO/H₂ 1:1) HPIR a diferentes temperaturas indica que o equilíbrio *ee:ea* é atingido a 100°C. Nesta temperatura, as espécies tipo *ee*, responsáveis pela obtenção de aldeídos lineares, estão em maior proporção quando comparado aos equilíbrios formados a temperaturas inferiores. Este resultado concorda com os valores de seletividade *nl* observados em um trabalho anterior onde o mesmo sistema catalítico foi empregado sob condições reacionais semelhantes às empregadas neste estudo.^(5a) No caso do referido trabalho um aumento na regioseletividade do sistema de 70 para 90% foi observado quando a temperatura variou de 60 a 100°C, respectivamente.^(5a)

A influência da pressão de gás de síntese sobre a formação do complexo também foi investigada. Os resultados obtidos demonstram que a pressão CO/H₂ tem influência direta sobre o equilíbrio *ee:ea*. Quando a pressão é aumentada as intensidades das bandas ν_2 e ν_4

[†]Institute of Molecular Chemistry, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam, The Netherlands.

umentam, conseqüentemente aumenta-se a quantidade de espécies tipo *ea*, as quais, possivelmente, estão relacionadas com a diminuição da regioselectividade do sistema catalítico. Este resultado sugere que o aumento na

pressão de gás de síntese poderia reduzir a regioselectividade da reação e isto de fato foi observado na hidroformilação bifásica de 1-octeno quando este mesmo sistema catalítico foi utilizado. (5a)

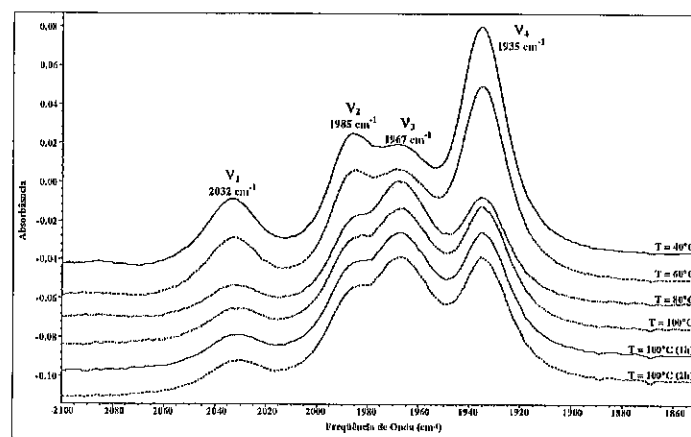


Figura 2. Formação do complexo catalítico a diferentes temperaturas. Condições: faixa de temperatura = 40 a 100°C. P=15 bar (25°C). $[Rh(acac)(CO)_2] = 3 \times 10^{-3}$ mol/L. Razão Rh/Lig = 4. Líquido Iônico = BMLPF₆ (V = 15 mL).

Estes resultados demonstraram que a formação do sistema catalítico Rh/difosfina em líquido iônico pode ser monitorada pelo uso da técnica de infravermelho *in situ*, da mesma forma como tem sido comumente empregada para acompanhar a formação de sistemas catalíticos tipo Rh/difosfina em solventes orgânicos convencionais. (6c-f) É importante mencionar que o equilíbrio *ee:ea* não sofre nenhuma modificação, e portanto não sofre a influência de nenhuma outra espécie Rh/carbonila, produto ou substrato presentes no meio reacional. Este comportamento é o mesmo verificado quando a reação de hidroformilação foi realizada em meio homogêneo utilizando solventes. (6d)

Pelos resultados mostrados na tabela 1 pode-se notar que um aumento na pressão de hidrogênio possui influência pouco significativa sobre a regioselectividade do sistema. Uma pequena modificação no equilíbrio *ee:ea* estabelecido durante a reação foi observada quando do aumento na pressão de hidrogênio, uma vez que ocorreu uma pequena diminuição na intensidade da banda ν_1 (Figura 3), o que poderia justificar um decréscimo na formação de aldeídos lineares, como ocorre em alguns sistemas homogêneos com solventes orgânicos convencionais. (6d) Um estudo mais detalhado da influência da pressão parcial de H₂ sobre a regioselectividade faz-se necessário.

Na tabela 1 também se pode observar que um aumento na pressão parcial de hidrogênio possui uma influência muito pequena na atividade catalítica na faixa de pressão

investigada (Tabela 1). Sabe-se que em sistemas reacionais onde solventes orgânicos convencionais são empregados na reação de hidroformilação do 1-octeno, usando sistemas catalíticos com ligantes baseados na estrutura do xanteno, especialmente difosfinas fosfacílicas, há um aumento na atividade catalítica pelo aumento da pressão parcial de hidrogênio. (5b,6d)

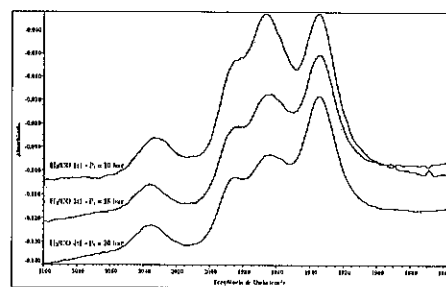


Figura 3. Formação do complexo Rh-Sulfoxantphos a diferentes pressões de hidrogênio. Condições: T= 100°C (espectro obtido após 1h a esta temperatura). $[Rh(acac)(CO)_2] = 1,7 \times 10^{-3}$ mol/L. Razão Rh/Lig = 4. Líquido Iônico: BMLPF₆ (V = 10 mL)

Estes resultados podem estar relacionados com a baixa solubilidade do H₂ no BMLPF₆, o qual é em torno de 10 vezes menos solúvel que CO neste líquido iônico nas mesmas condições de temperatura e pressão. (13)

Tabela 1. Reação de Hidroformilação de 1-Octeno usando Rh/Sulfoxantphos a Diferentes Pressões de Hidrogênio.

Ent.	PH ₂ (bar)	PCO (bar)	Conversão (%)	TOF (h ⁻¹)	Quimiosseletividade (% em ald.)	Rendimento (% em ald.)	Regioselectividade (% em n-ald.)	R (n/f)
1	5,0	5,0	63	382	63	39	88	7
2	10,1	5,1	66	386	55	36	86	6
3	16,7	4,2	68	411	53	36	86	6

Condições: T = 100°C (depois de 1 h de estabilização). Tempo de reação = 1 h e 30 min. Razão Ligante/FH = 4. Razão 1-octeno/FH = 900. Líquido Iônico = BMLPF₆ (V = 10 mL). [FH] = 1,7 x 10⁻³ mol/L.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram que a técnica de HPIR pode ser utilizada com sucesso para monitorar as espécies envolvidas na hidroformilação de olefinas em líquidos iônicos. De fato, os estudos de HPIR revelaram a presença do complexo catalítico Rh-Sulfoxantphos e do seu equilíbrio *ee:ea* em BMLPF₆, e este sofre influência da pressão de gás de síntese e temperatura reacional.

Contrariamente ao que foi observado em solventes orgânicos clássicos, como tolueno, a atividade catalítica e a seletividade da hidroformilação do 1-octeno não são influenciadas pelo aumento na pressão de H₂ sobre o sistema, quando a reação é realizada em BMLPF₆. A maior solubilidade do CO comparada à do H₂ no BMLPF₆ pode justificar este comportamento. Este resultado indica que a concentração do gás no líquido iônico, muito mais que a pressão de hidrogênio, deveria ser considerada quando estudos realizados em diferentes condições de transferência de massa gás-líquido forem comparados.

Agradecimentos

À CAPES e ao Institute of Molecular Chemistry/Universiteit van Amsterdam.

Referências Bibliográficas

- a) J. Dupont; R. F. de Souza; P. A. Z. Suarez *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667. b) H. Olivier-Bourbigou; L. Magna *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 419. c) R. Sheldon *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
- P. A. Z. Suarez; J. E. L. Dullius; S. M. O. Einloft; R. F. de Souza; J. Dupont *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
- a) D. J. Brauer; K. W. Kottsieper; C. Like; O. Stelzer; H. Waffenschmidt; P. Wasserscheid *J. Organometal. Chem.* **2001**, *630*, 177. b) C. C. Brasse; U. Englert; A. Salzer; H. Waffenschmidt; P. Wasserscheid *Organometallics* **2000**, *19*, 3818. c) F. Favre; H. Olivier-Bourbigou; D. Commereuc; L. Saussine *Chem Commun.* **2001**, 1360. d) M. F. Sellin; P. B. Webb; D. J. Cole-Hamilton *Chem. Commun.* **2001**, 781. e) Y. Chauvin; L. Mussmann; H. Olivier Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995**, *34*, 2698.
- B. Cornils; E. G. Kuntz in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis Concepts and Applications*, B. Cornils and W. A. Herrmann, Ed.; Wiley-VCH, New York, **1998**, 271-327.
- a) J. Dupont; S. M. Silva; R. F. de Souza *Catal. Lett.* **2001**, *77*, 131. b) R. P. J. Bronger; S. M. Silva; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen *Chem. Commun.* **2002**, 3044. c) P. Wasserscheid; H. Waffenschmidt; P. Machnizki; K. W. Kottsieper; O. Stelzer *Chem. Commun.* **2001**, 451.
- a) P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen; J. N. H. Reek *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 895. b) S. C. van der Slot; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen; J. Fraanje; K. Goubitz; M. Lutz; A. L. Spek *Organometallics* **2000**, *19*, 2504. c) I. del Río; O. Pàmies; P. W. N. M. van Leeuwen; C. Claver *J. Organometal. Chem.* **2000**, *608*, 115. d) L. A. van der Veen; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen *Organometallics* **1999**, *18*, 4765. e) M. Diéguez; C. Claver; A. M. Masdeu-Bultó; A. Ruiz; P. W. N. M. van Leeuwen; G. C. Schoemaker *Organometallics* **1999**, *18*, 2107. f) L. A. van der Veen; M. D. K. Bolce; F. R. Bregman; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen; K. Goubitz; J. Fraanje; H. Schenk; C. Bo *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616.
- M. Krancburg; Y. E. M. van der Burg; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen *Organometallics*, **1995**, *14*, 3081.
- M. S. Goedheijt; P. C. J. Kamer; P. W. N. M. van Leeuwen *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *134*, 243.
- P. A. Z. Suárez; C. S. Consorti; R. F. de Souza; J. Dupont *Org. Synth.* **2002**, *79*, 236.
- a) K. Sweeney; D. G. Peters *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 712. b) U. Schroder; J. D. Wadhawan; R. G. Compton; F. Marken; P. A. Z. Suarez; C. S. Consorti; R. F. de Souza; J. Dupont *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009.
- V. Gallo; P. Mastroilli; C. F. Nobile; G. Romanazzi; G. P. Suranna *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4339.
- J. Dupont; G. S. Fonseca; A. P. Umpierre; P. F. P. Fichtner; S. R. Teixeira *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
- a) J. L. Anthony; E. J. Maginn; J. F. Brennecke *J. Chem. Phys. B* **2002**, *106*, 7315. b) A. Berger; R. F. de Souza; M. R. Delgado; J. Dupont *Tetrahedron: Asymm.* **2001**, *12*, 1825.

Ligantes Piridino-Fosfol: novas seletividades na oligomerização do eteno catalisada por complexos de níquel

Roberto F. de Souza¹, Katia Bernardo-Gusmão¹, Guilherme Alves Cunha¹, Christophe Loup², François Leca², Régis Reau^{2*}

1. Instituto de Química da UFRGS, Avenida Bento Gonçalves, 9500, Caixa Postal 15003, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS. rfd@sbc.ufrgs.br

2. Organométalliques et Catalyse, Chimie et Electrochimie Moléculaires, UMR 6509, Institut de Chimie, CNRS - Université de Rennes 1, Campus Beaulieu, 35042 Rennes Cedex France

Resumo-Abstract

Ligantes do tipo 1,2-fosfol se mostraram como uma inovação na química de oligomerização de eteno catalisada por complexos de níquel em meio homogêneo. A escolha adequada destes ligantes, do cocatalisador e das condições reacionais empregadas permitiu a obtenção de elevadas atividades (mais de 15 ciclos por segundo). A seletividade do sistema pode ser controlada pela escolha do ligante e das condições reacionais, chegando-se a seletividades em buteno-1 superiores a 80% e também a elevadas seletividades em hexenos lineares, chegando-se a 100% de hexenos lineares na fração C₆.

2-(Pyridyl)-phospholes have been showed as innovative ligands for the nickel catalyzed oligomerization of ethylene under homogeneous reaction conditions. The appropriate choice of these ligands, cocatalyst and reaction conditions gave high activities (more than 15 cycles per second). The selectivity of the system can be tailored by the choice of the ligand and of the reaction conditions, giving high selectivity in 1-butene (exceeding 80%) as well as high selectivity in n-hexenes, attaining 100% in the C₆ fraction.

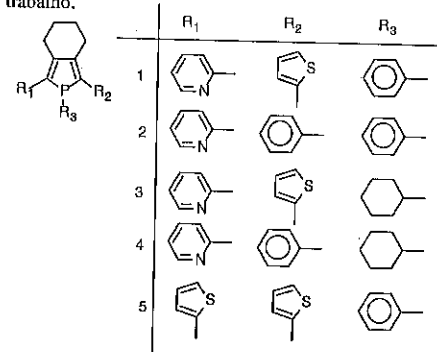
Introdução

A síntese industrial de olefinas com estrutura controlada é realizada empregando catalisadores a base de metais de transição. Este é o caso do processo industrial Dimersol (1) e do processo SHOP (2).

O controle da seletividade na formação de ligações carbono-carbono e no controle da reação paralela de isomerização por migração de ligações duplas sobre a cadeia durante o processo de oligomerização do eteno são os pontos centrais para a obtenção de novos produtos com elevado valor agregado. A pesquisa centrada nestas reações é extremamente atrativa tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial e apesar dos enormes esforços de pesquisa a elas destinadas ainda existem lacunas consideráveis nas seletividades que podem ser obtidas em tais processos.(3)

Piridino-fosfóis são ligantes interessantes para o controle de desempenho catalítico de catalisadores a base de metais de transição por terem um fósforo (III) capaz de coordenar aos metais de transição e devido a incorporação de grupos laterais contendo ligantes complementares potenciais ser simples. Sendo assim, o

controle das propriedades eletrônicas e de impedimento espacial pode ser efetuado em ampla faixa, através da escolha de sua composição.(4,5) O esquema 1 mostra as variações dos ligantes piridino-fosfol utilizados neste trabalho.



Esquema 1. Estrutura dos ligantes piridino-fosfol estudados neste trabalho.

Os complexos de níquel contendo estes ligantes são de fácil obtenção, simplesmente misturando quantidades equimolares de NiCl₂(DME) e do ligante escolhido, permitindo a preparação de uma nova família de complexos que foram caracterizados e utilizados como precursores catalíticos na oligomerização do eteno em diferentes condições reacionais.

Experimental

Geral

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio, seco sobre peneira molecular 3Å e purificado sobre catalisador R3-11 (BASF), utilizando técnicas padrão de tubos de Schlenk. Os solventes foram destilados sob argônio sobre sódio benzofenona (ciclohexano, éter etílico), sobre pentóxido de fósforo (diclorometano) ou sobre peneira molecular 3• (clorobenzeno), imediatamente antes de serem utilizados. Os fosfóis 1 a 5 (4,5) e o complexo NiCl₂(DME) (DME = 1,2-dimetoxietano) (6) foram preparados e purificados segundo os métodos publicados. Sólidos foram secados sob pressão reduzida. O cloreto de dietil alumínio (AlEt₂Cl) foi fornecido pela Aldrich e utilizado como recebido. Espectros de massa de alta resolução foram obtidos num espectrômetro Varian MAT 3111, análises elementares foram realizadas pelo "Centre de Microanalyse do CNRS" em Vernaison, França. Os produtos de reação foram caracterizados por cromatografia gasosa empregando uma coluna capilar de 100m do tipo Petrocol (metilsilicone), trabalhando entre 36 e 250°C (5°C/min) num equipamento Varian 3400CX.

Síntese dos complexos de níquel

Os complexos níquel-fosfol foram sintetizados misturando-se quantidades equimolares do ligante apropriado e de NiCl₂(DME) em diclorometano à temperatura ambiente. A reação começa imediatamente e é deixada sob agitação durante três horas, após as quais o solvente é retirado sob pressão reduzida, o complexo é lavado com éter etílico e novamente secado sob pressão reduzida. Os complexos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, análise elementar CHN e espectrometria de massas.

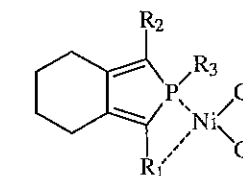
Reações de Oligomerização

As reações de oligomerização do eteno foram realizadas empregando um reator de vidro de 120 mL (para reações realizadas à pressão ambiente) ou numa autoclave de 250 mL, com dupla camisa e agitação mecânica com selo magnético, termopar e manômetro (para reações realizadas a 6,0, 21,0 31,0 ou 41,0 bar). A temperatura da reação foi controlada por banho termostático com circulação. Numa reação típica foram utilizados 33 μmol de complexo de níquel e 50 mL de clorobenzeno. O sistema foi saturado com eteno e daí foram adicionados 1,2 mL de uma solução 1,8 mol.L⁻¹ de

cocatalisador do tipo alquilalumínio (de modo a obter-se uma relação molar Al/Ni de 70). A pressão de eteno foi aumentada para o valor desejado e esta foi mantida constante ao longo do tempo de reação desejado. Após 1 ou 2 horas de reação a temperatura do reator foi diminuída para -10°C, o mesmo foi aberto e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

A reação dos fosfóis 1 a 5 com NiCl₂(DME), em diclorometano à temperatura ambiente, leva facilmente à formação dos complexos 6 a 10, conforme mostrado no esquema 2.



6-10

Esquema 2. Estrutura dos complexos de níquel contendo ligantes fosfóis sintetizados e estudados neste trabalho

Os complexos 6 a 10 foram caracterizados por espectrometria de massas e mostraram análises elementares satisfatórias. Estes complexos são paramagnéticos o que impede sua caracterização por espectroscopia de RMN.

A escolha dos ligantes 1 a 5 foi feita de modo que os complexos a serem testados podem conter os fragmentos PNS com o ligante fenil ligados ao níquel no caso do complexo 6, PN com o ligante fenil no caso do complexo 7, PNS com o ligante ciclohexil no complexo 8, PN com o ligante ciclohexil no complexo 9 e SPS com o ligante fenil no caso do complexo 10, constituindo uma base de ligantes totalmente nova em termos de oligomerização de eteno e interessante para serem comparados entre si, já que contém diferentes componentes suscetíveis de análise independente.

Os complexos 6 a 10 foram testados na oligomerização de eteno, em fase homogênea. As condições reacionais inicialmente utilizadas foram escolhidas em função da mais fácil comparação com outros trabalhos desenvolvidos por nosso grupo de pesquisas (7) e são: clorobenzeno como solvente, pressão de eteno entre 1,1 e 41 bar, temperaturas de reação entre 0 e 10°C, tempos de reação de 1 ou 2 horas, cocatalisador AlEt₂Cl (numa razão Al/Ni de 70). Nestas condições reacionais os complexos 6 a 10 se mostraram ativos na oligomerização do eteno, com frequências de rotação relativamente elevadas, entre 0,2 e 15,6 s⁻¹, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Desempenho catalítico dos complexos 6 a 10 na oligomerização do eteno em meio homogêneo: efeito das condições reacionais e da natureza do complexo níquel-fosfol.

Reação	Catal.	Pressão (bar)	Temp. (°C)	tempo (h)	massa (g)	FR (s ⁻¹)	Seletividade (%)				
							C4 ^a	α ^b	C6 ^c	linear ^d	C8 ^e
1	6	1,1	0	1	10,6	3,2	89	1	11	40	0
2	6	6,0	0	1	24,7	7,4	94	31	6	58	0
3	6	21,0	0	1	52,0	15,6	90	55	8	75	0
4	6	31,0	0	1	26,0	7,8	97	73	3	70	0
5	6	41,0	0	1	5,5	1,6	91	73	8	75	1
6	7	1,1	0	1	7,6	2,3	79	2	11	39	10
7	7	21,0	0	1	12,8	3,8	95	66	5	71	0
8	8	1,1	0	1	11,4	3,4	82	2	17	32	1
9	8	21,0	0	1	20,0	6,0	96	65	4	63	0
10	9	1,1	0	1	6,2	1,9	71	1	24	40	5
11	10	1,1	0	1	0,6	0,2	92	11	5	100	3
12	7	1,1	10	2	14,4	2,2	90	1	9	43	1
13	7	21,0	10	2	81,7	12,3	89	36	10	69	1
14	7	31,0	10	2	17,7	2,7	94	76	6	87	0
15	7	41,0	10	2	9,7	1,5	97	80	3	69	0

Condições reacionais (exceto onde indicado): pressão constante, 33 μmol de complexo de níquel, AlEt₃/Cl/Ni = 70, 50 mL de clorobenzeno; FR = frequência de rotação = mols de eteno convertido por mol de complexo de níquel e por segundo; Seletividades determinadas por cromatografia gasosa. a. fração mássica em C4 (butenos) em relação ao total de produtos obtidos; b. fração mássica em buteno-1 em relação aos butenos formados; c. fração mássica de C6 (hexenos) em relação ao total de produtos obtidos; d. fração mássica de hexenos lineares (hexeno-1, hexeno-2 e hexeno-3) em relação aos hexenos formados; e. fração mássica de produtos C8 ou mais pesados (octenos, decenos, dodecenos e tetradecenos) em relação ao total de produtos formados.

Comparação das Atividades dos Sistemas 6 a 10 Efeito da pressão

O sistema catalítico mostrou-se muito sensível à variação da pressão de eteno utilizada para a reação. Na pressão de 1,1 bar, com o complexo 6, observa-se uma frequência de rotação de 3,2 ciclos/segundo (reação 1) e a produtividade vai aumentando até 21 bar, atingindo valores muito elevados, de 15,6 ciclos por segundo (reação 3) para, em seguida, diminuir até 1,6 ciclos/segundo. O mesmo tipo de comportamento é observado com os complexos 7 operando a 0°C (reações 6 e 7) ou a 10°C (reações 12 a 15) e com o complexo 8 (reações 8 e 9).

Estes dados mostram que o tipo de comportamento observado é geral. O aumento da frequência de rotação com o aumento da pressão é um fenômeno esperado, como simples efeito do aumento da velocidade de reação com a concentração, como esperado pela lei da ação das massas. Já a diminuição em pressões maiores é bastante surpreendente, deixando margem a especulações sobre a origem do efeito. Pode-se pensar que outros complexos, diferentes das espécies cataliticamente ativas, se formem no meio reacional em altas pressões de eteno, diminuindo por consequência a quantidade de sítios ativos e diminuindo a frequência de rotação.

Efeito da temperatura

O efeito da temperatura sobre o sistema catalítico foi estudado apenas no caso do complexo 7. A comparação se torna um pouco mais capciosa pois as reações foram realizadas em temperaturas e tempos diferentes, mas uma observação atenta das reações 6 e 12, realizadas a 1,1 bar, mostra que nestas condições as variáveis tempo e temperatura tem pouco efeito sobre a atividade e quase nenhum efeito sobre a seletividade.

Já numa pressão de 21 bar (reações 7 e 13) a situação é diferente, ocorrendo um aumento considerável na formação de produtos (aumento de frequência de rotação pronunciado).

Efeito da estrutura do ligante

Na realidade o objetivo central deste trabalho é a comparação do desempenho dos diferentes catalisadores contendo o grupamento fosfol em catálise de oligomerização de eteno.

A primeira série ser comparada se refere a todos os complexos (6 a 10), em pressão de 1,1 bar e a 0°C, que se encontram nas reações 1, 6, 8, 10 e 11, respectivamente.

Do ponto de vista da atividade, medida como frequência de rotação, os valores variam entre 1,9 e 3,4 ciclos/s, exceto no caso do complexo 10, que tem uma frequência de rotação significativamente inferior, de 0,2 ciclos/s. Este comportamento sugere que os ligantes contendo, além do átomo central de P, um átomo de S são

muito menos efetivos na estabilização do complexo, fato que é conhecido na química de coordenação de complexos de níquel.

Se for realizada a comparação do desempenho dos complexos a 21 bar, já se observa uma diferença entre eles, sendo que o complexo 6 (com um ligante que contém como átomos ligantes N, P, S) mostra uma atividade muito superior àquela do complexo 7 (N,P) e 8 (N,P,S com maior impedimento no P).

Na realidade, este conjunto de dados mostra que a comparação de atividades deve ser realizada tomando-se grandes precauções, já que a frequência de rotação varia significativamente com a pressão e de forma diferenciada para cada um dos complexos, impossibilitando a obtenção de uma condição única na qual seria correto efetuar a comparação absoluta de suas atividades catalíticas.

Comparação das Seletividades dos Sistemas 6 a 10 Efeito da Pressão de Eteno

O aumento da pressão de eteno tem pouco efeito sobre a seletividade em C4, que aumenta um pouco quando a pressão de eteno é elevada acima da pressão ambiente, como pode ser observado nos testes 1 em relação a 2, 3, 4 (89 até 97%), nas reações 6 e 7 (79 para 95%), nas reações 12 a 15 (90 a 97%). Na realidade o principal efeito da pressão de eteno sobre o sistema ocorre sobre a quantidade de olefinas lineares terminais (α-olefinas). A Figura 1 mostra a variação da seletividade em buteno-1 na fração C4 observada com a variação da pressão de eteno.

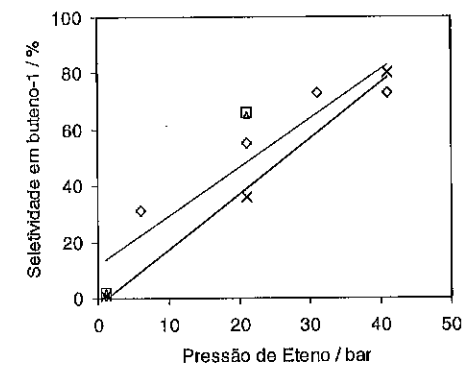


Figura 1. Variação da seletividade em buteno-1 na fração C4 obtido por oligomerização de eteno empregando catalisadores níquel-fosfol sob diferentes pressões de eteno. ◊ 6, T = 0°C; □ 7, T = 0°C; △ 8, T = 0°C; × 7, T = 10°C

Efeito da temperatura

A seletividade em produtos C4 aumenta com a temperatura, como pode ser observado comparando-se as reações 6 e 12 (79 e 90%), como poderia ser esperado pelo aumento da velocidade da reação de β-eliminação.

Efeito da estrutura do ligante

A alteração da estrutura do ligante tem efeitos sobre a seletividade do sistema mas a situação é complicada, necessitando de uma análise detalhada.

Comparando os complexos quando utilizados na reação de oligomerização realizada a 1,1 bar observa-se que:

- a seletividade em C4 cresce na ordem 9 < 7 < 8 < 6 < 10;

- a seletividade em buteno-1 é muito baixa nesta pressão, sofrendo pouca alteração com a estrutura dos ligantes, somente aumentando para 11% no caso do complexo 10.

Comparando os mesmos complexos utilizados a 21 bar observa-se:

- a seletividade em C4 cresce na ordem 6 < 7 < 8 < 8 < 7.

A seletividade em C4 é favorecida quando o ligante fosfol apresenta um substituinte fenil quando comparado com um substituinte ciclohexil. Este comportamento foi observado no caso dos ligantes PN (reações 6 e 10) e PMS (reações 1 e 8).

Da mesma maneira que na comparação das atividades a seletividade do complexo 10 apresenta um comportamento distinto, o que deve-se provavelmente a labilidade da ligação Ni-S.

Um outro ponto relevante no que se refere à seletividade destes sistemas é o fato de que a quantidade de hexenos lineares obtidos na fração C6 é muito elevada, bem superior aos valores usualmente encontrados na oligomerização do eteno com sistemas a base de níquel (8, 9).

Uma observação do mecanismo da oligomerização do eteno, como aquele apresentado na Figura 2, mostra a origem deste fenômeno e de outras características acima descritas.

Através deste tipo de mecanismo de oligomerização pode-se ver mais claramente que:

- a seletividade em buteno-1 cresce com a pressão de eteno como resultado da competição entre o eteno e o buteno-1 na coordenação ao centro metálico, havendo forte preponderância do eteno em pressões elevadas;

- a seletividade em hexenos lineares cresce paralelamente à seletividade em buteno-1, como esperado já que o mecanismo prevê que os hexenos lineares são formados a partir do intermediário que contém o ligante butil, enquanto os hexenos ramificados são formados a partir do intermediário sec-butil.

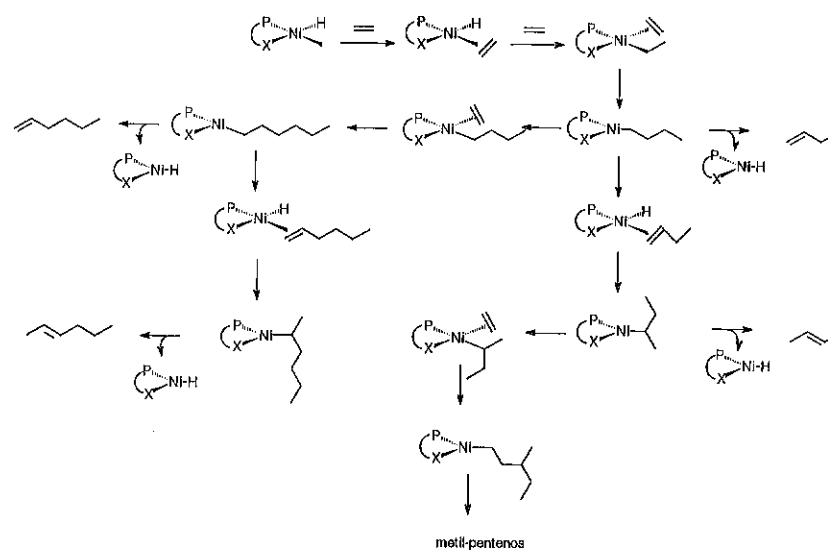


Figura 2. Mecanismo da oligomerização do eteno com complexos níquel-fulfosol

Conclusões

O sistema níquel-fulfosol se mostrou como altamente ativo na oligomerização do eteno, com frequências de rotação que atingiram valores de mais de 15 ciclos por segundo. A atividade e a seletividade do sistema tem uma dependência complexa com as condições reacionais e com a estrutura dos ligantes empregados. A combinação de todas estas informações permite amplo controle da atividade e seletividade, podendo-se atualmente obter-se, independentemente:

- atividades elevadíssimas, de mais de 15 ciclos por segundo;
- seletividades em butenos de mais de 97%;
- seletividades em buteno-1 superiores a 80%;
- seletividades em hexenos lineares de 100%.

Todas estas características independentes fazem com que o sistema níquel-fulfosol constitua uma nova família de catalisadores de oligomerização com grande potencial, devendo ser continuados os estudos no sentido de determinar as características que levam ao controle de seletividade, ainda não totalmente desvendadas nem compreendidas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNRS, ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo auxílio financeiro concedido.

Referências Bibliográficas

1. Y. Chauvin; J. F. Gaillard; D. V. Quang; J. W. Andrews *Chem. Ind.*, **1974**, 375.
2. E. R. Freitas; C. R. Gum *Chem. Eng. Prog.*, **1975**, 75, 73.
3. S. M. Pillai; M. Ravindranathan; S. Sivaram, *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 353.
4. M. Sauthier; F. Leca; L. Toupet; R. Reau *Organometallics*, **2002**, 21(8), 1591.
5. C. Hay, M. Sauthier, V. Deborde, M. Hissler, L. Toupet, R. Reau, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 643, 494.
6. F. A. Cotton *Inorg. Syntheses*, **1972**, 13, 157.
7. M. Sauthier; F. Leca; R. F. de Souza; K. Bernardo-Gusmão, K.; L. F. T. Queiroz; L. Toupet; R. Reau *New J. Chem.*, **2002**, 26, 630.
8. R. F. de Souza; A. L. Monteiro; M. Seferin; L. Almeida, *New J. Chem.*, **1993**, 17, 437.
9. W. Keim In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **1982**, 8, 647.



Acoplamento de Suzuki de Ariltosilatos e Ácidos Arilborônicos Catalisado por $NiCl_2(PCy_3)_2$

Danilo Zim, Vanusa R. Lando, Cíntia S. Pinto, Jairton Dupont, e Adriano L. Monteiro

Laboratório de Catálise Molecular - Instituto de Química - UFRGS

Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre 91501-970 - CP 15003 - RS - Brazil - almonte@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

O complexo $NiCl_2(PCy_3)_2$ associado com PCy_3 promove o acoplamento seletivo de ariltosilatos com ácidos arilborônicos em condições reacionais relativamente brandas e com uma variedade de grupos funcionais sendo tolerados em ambos arenos. Esta metodologia foi aplicada para a síntese seletiva de terfenilas não simétricas e do anti-inflamatório flurbiprofeno. Esse é um dos procedimentos experimentais mais simples e eficientes descritos para o acoplamento de ácidos arilborônicos com ariltosilatos.

$NiCl_2(PCy_3)_2$ associated with PCy_3 promotes the selective cross-coupling of aryltosylates with arylboronic acids under relatively mild reaction conditions and a variety of functional groups are tolerated in both arenes. The Suzuki cross-coupling reaction catalyzed by $NiCl_2(PCy_3)_2$ was applied in the selective synthesis of an unsymmetric terphenyl and anti-inflammatory flurbiprofen. This is one of the simplest and efficient experimental procedure for the coupling of arylboronic acids with aryl tosylates reported to date.

Introdução

Os metais de transição catalisando reações de acoplamento Suzuki é um dos métodos mais eficientes para a construção de ligações $C_{aril}-C_{aril}$.^{1,2} Nos últimos anos vários catalisadores eficientes de paládio têm sido desenvolvidos, o que permitiu o acoplamento eficiente de iodetos, brometos, triflatos e cloretos com ácidos arilborônicos utilizando condições reacionais brandas.³ Além disso, catalisadores a base de níquel também têm sido bem sucedidos para a reação de Suzuki de cloretos de arila.⁴ Os triflatos e sulfonatos de arila são vistos como equivalentes sintéticos dos haletos de arila; porém, a tendência dos triflatos hidrolisarem facilmente, associado com o elevado preço dos agentes triflantes, restringe sua aplicação. Do ponto de vista sintético, a utilização de sulfonatos de arila (em particular tosilatos) é uma alternativa muito atrativa, porque eles são facilmente preparados a partir dos fenóis, são mais estáveis do que os triflatos e são materiais de partida mais facilmente disponíveis e baratos. Entretanto, existem poucos artigos de aplicação de sulfonatos de arila em reações catalíticas

de acoplamento de Suzuki, e que não são gerais. Rendimentos acima de 81% têm sido obtidos usando grande quantidade (~10%) de $NiCl_2(dppf)$ e Zn (1.7 equiv) para o acoplamento de mesilatos de arila com ácidos borônicos.⁵ Rendimentos elevados têm sido obtidos empregando arilboratos de lítio.⁶ No entanto, essa reação é limitada a mesilatos e tosilatos contendo um grupo eletroretardador.

Neste trabalho é apresentada a utilização de um sistema catalítico simples e geral a base de níquel para a reação de acoplamento de Suzuki de ariltosilatos.⁷

Experimental

1. Métodos Gerais

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio em tubo Schlenk. Os ácidos arilborônicos foram preparados de acordo com a literatura, bem como o $NiCl_2(PCy_3)_2$.^{8,9} Os ariltosilatos foram sintetizados conforme descrito na literatura.¹⁰ O fosfato de potássio foi utilizado após secagem à 170 °C. O dioxano foi seco com sódio e destilado antes de sua utilização. Os demais

reagentes foram adquiridos comercialmente e usados como recebidos.

Os produtos foram quantificados (rendimento, conversão) por CG e caracterizados por CG-MS, IV, RMN, ¹H e ¹³C e foi determinado o ponto de fusão dos sólidos. As análises cromatográficas foram obtidas utilizando-se um cromatógrafo HP-5900, munido de detector de ionização de chama, usando uma coluna capilar DB-1 (30m x 0,25mm x 0,25 μm) nas seguintes condições de análise: gás vetor N₂ (1 mL/min); 100 °C (1 min), seguido de aquecimento de 15 °C/min até 250 °C (9 min).

2. Reação de Acoplamento de Suzuki de Ariltosilatos

Em vidraria tipo Schlenk com selo de teflon sob atmosfera de argônio. Ao reator foram adicionados primeiramente os reagentes sólidos [NiCl₂(PCy₃)₂] (0,03 mmol, 3 mol %), K₃PO₄ (2,0 mmol), ariltosilato (1,0 mmol), ácido arilborônico (1,5 mmol) e em seguida, foi feito vácuo-argônio, por três vezes e, então, adicionou-se PCy₃ (0,12 mmol). O solvente foi, então, adicionado com auxílio de seringa [dioxano (5mL, seco)]. A reação foi deixada sob agitação a 130 °C até que todo o substrato tivesse sido convertido ou até 60 horas.

Os produtos de reação foram isolados com o seguinte procedimento: retirou-se o conteúdo do reator com 20 mL de éter etílico, lavou-se com 5 mL de solução aquosa de NaOH 1M, e duas vezes, com 5 mL de solução saturada de NaCl. O volume da fase etérea foi, então, reduzido, sob vácuo e os produtos foram isolados através de cromatografia em coluna, utilizando sílica flash, e caracterizados.

Resultados e Discussão

Uma série de experimentos foram realizados para determinar a possível utilização de ariltosilatos em reações de Suzuki catalisada por Ni. Inicialmente, foi examinado o acoplamento do 4-*tert*-butilfeniltosilato com PhB(OH)₂ utilizando Ni(0) [Ni(cod)₂] na presença de fosfinas ligantes, ou NiCl₂L₂ (L = PPh₃ e PCy₃) sob várias condições reacionais. O solvente que mostrou-se mais efetivo foi o 1,4-dioxano e a melhor base foi o K₃PO₄. A adição de uma quantidade maior de fosfina ligante é necessária, e a PCy₃ apresentou os melhores resultados. Resultados similares foram obtidos utilizando precursores catalíticos de Ni(0) ou Ni(II) na presença de excesso de PCy₃.

Desde que o complexo NiCl₂(PCy₃)₂ é estável, fácil de se preparar e manipular, ele foi o escolhido para ser utilizado nas reações ao invés do Ni(cod)₂, instável e sensível ao ar.¹¹ Para nossa surpresa, a reação ocorreu utilizando-se 1,5 - 3 mol % de NiCl₂(PCy₃)₂ na ausência de agentes redutores como o Zn.⁴ O acoplamento de vários ariltosilatos com PhB(OH)₂ foram realizados usando NiCl₂(PCy₃)₂ sob as condições reacionais otimizadas (Tabela 1).

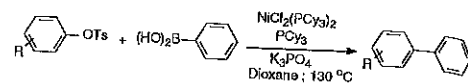


Figura 1. Reação de acoplamento de ariltosilatos e ácido fenilborônico.

Tabela 1. Reação de Suzuki catalisada por NiCl₂(PCy₃)₂ de ariltosilatos e PhB(OH)₂.

Teste	Aril Tosilato	Produto	Rend. (%)
1			94
2			96
3			89
4			83
5			79
6			88
7			60
8			47
9			99
10			95

a. 1,0 equiv de aril tosilato, 1,5 equiv de PhB(OH)₂, 2,0 equiv de K₃PO₄, 1,5 mol % NiCl₂(PCy₃)₂ (Testes 1, 2, 9 e 10), 3 mol % NiCl₂(PCy₃)₂ (testes 3-8), PCy₃/NiCl₂(PCy₃)₂ = 4, dioxano (5 mL), 130 °C, 14-80 h. Rendimentos isolados.

Ariltosilatos contendo grupos eletroretiradores (Testes 1 e 2) e naftiltosilatos (Testes 9 e 11) são eficientemente acoplados para dar o produto biarila correspondente em excelentes rendimentos isolados (>94%). Embora não tenha sido observada a completa conversão para o acoplamento de ariltosilatos contendo grupos eletrodoadores, os produtos biarilas correspondentes foram isolados com bons rendimentos (79-89%, testes 3-6). Reações como a de homoacoplamento do ácido arilborônico e a de hidrólise dos ariltosilatos são negligenciáveis. O ariltosilato substituído em orto com uma metila (Teste 7) dá baixo rendimento quando comparado com os seus análogos meta- e para-substituído (Testes 5 e 6, respectivamente). Baixos rendimentos foram obtidos para a reação de acoplamento do 2-CH₃O₂CC₆H₄-OTs com PhB(OH)₂ (Teste 8). As reações catalisadas por Ni são mais sensíveis ao impedimento estérico do que as reações envolvendo catalisadores de paládio.^{12, 14} Na tentativa de realizar o acoplamento do 2,4,6-trimetilfeniltosilato com PhB(OH)₂ foi obtido um rendimento modesto (30%) do produto bifenila. Entretanto, os resultados promissores obtidos para os ariltosilatos substituídos em para- e meta- fazem desse sistema uma nova e útil ferramenta para a reação de acoplamento Suzuki. Por exemplo, a combinação da presente reação e a reação de Suzuki catalisada por paládio pode produzir compostos terfenilas substituídos não simétricos com rendimentos elevados (Figura 2).

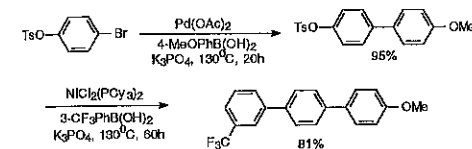


Figura 2. Síntese de um composto terfenil não simétrico

Outro exemplo é da preparação do precursor do flurbiprofeno, a partir do 4-bromo-2-fluorfenol. Na primeira etapa, foi realizada a tosilatação do grupo fenólico, seguida de uma reação de Heck na presença de etileno catalisada por Pd(OAc)₂/P(o-Tol), conduzindo a formação do produto vinilado. A carbonilação da olefina foi realizada na presença de PdCl₂/NMDPP. E, por último a reação de Suzuki do ariltosilato empregando NiCl₂(PCy₃)₂ como catalisador (Figura 3).

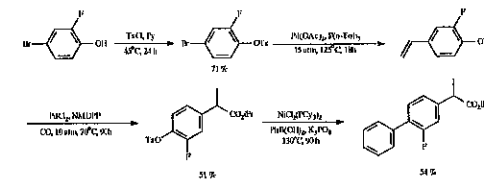


Figura 3. Síntese do precursor do flurbiprofeno.

As espécies cataliticamente ativas são provavelmente Ni(PCy₃)_n formado a partir da seqüência envolvendo a transmetalção do ácido arilborônico e a eliminação redutiva de bifenila (Figura 4). Em todos os casos 2-3% de homoacoplamento do ácido arilborônico foi observado. O mecanismo geral das reações de acoplamento catalisada por metais de transição entre organo-eletrofilos e reagentes organometálicos envolve, seqüencialmente, a adição oxidativa, a transmetalção, e a eliminação redutiva, que explica os resultados observados. Na primeira etapa, o complexo formado de Ni(0) rico em elétrons é estabilizado pela PCy₃, e ele sofre a adição oxidativa do ariltosilato.

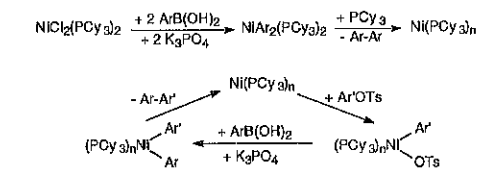


Figura 4. Mecanismo para a reação de Suzuki de acoplamento ariltosilatos catalisada por Ni.

A baixa reatividade de sulfonatos de arila e cloretos pode ser relacionada com sua pouca reatividade em relação a adição oxidativa no ciclo catalítico. O gráfico da reatividade relativa de tosilatos de arila substituídos contra a constante σ dá o valor de ρ = 2,0 e 1,6 para o acoplamento com o 4-MePhB(OH)₂ e 4-MeOPhB(OH)₂, respectivamente, como mostra a Figura 5. Esses efeitos eletrônicos não são surpreendentes, desde que, grupos eletroretiradores aceleram a etapa de adição oxidativa do Ar-OTs. Entretanto, o valor ρ é também baixo quando comparado com os observados para os cloretos de arila.¹¹ Esses valores sugerem que a adição oxidativa não é a etapa determinante no caso dos tosilatos de arila. A título de comparação foram realizados experimentos

competitivos usando $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$, sendo que os ariltosilatos reagem duas vezes mais rápido do que os cloretos de arila.

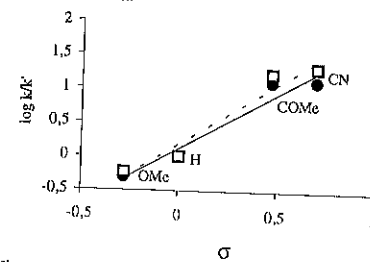


Figura 5. Efeitos dos substituintes nos ariltosilatos: 4-MePhB(OH)₂ (●); 4-MeOPhB(OH)₂ (□)

O gráfico da reatividade relativa de ariltosilatos contra a constante σ mostra que a reatividade é sensível aos substituintes dos ácidos arilborônicos (Figura 6). O valor de correlação dos produtos de $\rho = 0.8$ independe dos substituintes do tosilato de arila (4-NCC₆H₄OTs $\rho = 0.76$; PhOTs $\rho = 0.81$; 4-MeOC₆H₄OTs $\rho = 0.85$).

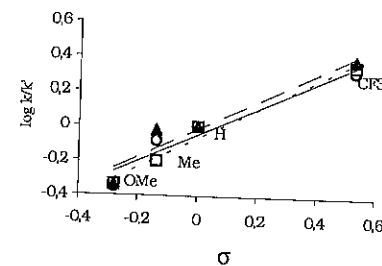


Figura 6. Efeitos dos substituintes nos ácidos arilborônicos: [4-NCC₆H₄OTs (○); PhOTs (▲); 4-MeOC₆H₄OTs (□)]

Isso indica uma etapa subsequente na determinação da velocidade como a transmetalção ou a eliminação reductiva. Um processo concertado com a participação de orbitais- π dos grupos arila tem sido proposto para a eliminação reductiva de biarilas.¹² Desde que, a reatividade aumenta quando são utilizados os ácidos arilborônicos contendo grupos eletroretiradores, a etapa de transmetalção é a mais provável de ser a etapa determinante. Além disso, evidências que a transmetalção é a etapa determinante para tosilatos de arila é a reação do 4-*t*BuC₆H₄OTs com PhB(OH)₂, que ocorre mais rapidamente, quando são aumentadas as quantidades de ácido borônico e K₃PO₄. O rendimento de 35% em produto biarila foi obtido após 1.5 h com 1.5 equiv de PhB(OH)₂ e 2.0 equiv de K₃PO₄, ao passo que 50% de rendimento foi observado depois do mesmo período de tempo quando foram empregados 3.0 equiv de PhB(OH)₂ e 4.0 equiv de K₃PO₄.

Conclusões

Nesse trabalho, foi desenvolvido o primeiro sistema geral e ativo para o acoplamento de Suzuki de ariltosilatos baseado no $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$, que é estável e fácil de ser preparado e manipulado. A partir do ponto de vista sintético, esse resultados abrem novas possibilidades para explorar a reação de Suzuki, desde que ariltosilatos são facilmente preparados a partir de fenóis, são menos suscetíveis a hidrólise do que os trifalatos, e são materiais de partida mais facilmente disponíveis e baratos. Além disso, no caso dos ariltosilatos foi possível mostrar que a reação de transmetalção é a etapa determinante.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (V. R. L. e D. Z.) e CNPq-PIBIC (C. S. P.) pelas bolsas concedidas e ao PADCT e FAPERGS pelo auxílio financeiro parcial.

Referências Bibliográficas

- Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.
- (a) Wolfe, J. P.; Singer, R. A.; Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550-9561. (b) Old, D.; Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722-9723. (c) Litke, A. F.; Daf, C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020-4028. (d) Litke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387. (e) Bei, X.; Crevier, T.; Guran, A. S.; Jandeleit, B.; Powers, T. S.; Turner, H. W.; Uno, T.; Weinberg, W. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3855-3858. (f) Zhang, C. M.; Huang, J. K.; Trudell, M. L.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804-3805. (g) Zim, D.; Gruber, A. S.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2881-2884.
- (a) Saito, S.; Oh-tani, S.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024-8030. (b) Indolese, A. F. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1543-1544. (c) Lipshutz, B. H.; Scalfani, A.; Blomgren, P. A. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2139-2144.
- Percec, V.; Bae, J.-Y.; Hill, D. H. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1060-1065.
- Kobayashi, Y.; Mizojiri, R. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8531-8534.
- Zim, D.; Lando, V. R.; Monteiro, A. L.; Dupont, J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3049-3051.
- Cabri, W.; De Bernardinis, S.; Francalanci, F.; Penco, S.; Santi, R. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 350.
- Barnett, K. W. *J. Chem. Ed.* **1974**, *51*, 422-423.
- Kubota, Y.; Nakada, S.; Sugi, Y. *Synlett* **1998**, 183.
- R = 8.6 para grupos substituintes com $\sigma > 0.23$ (veja Ref 3a).
- Ozawa, F.; Yamamoto, A. *J. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 773-784.



Acoplamento Suzuki em meio homogêneo: Uso de polímeros como co-solventes para facilitar a separação do produto e o reciclo do catalisador

Sabrina M. Nobre (PG), Ricardo G. da Rosa*, Adriano L. Monteiro*

* Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500. CP 15003 - Porto Alegre - RS - 91501-970

e-mail: almonite@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

RESUMO

O sistema Polióxido de etileno (PEO) ou polivinil pirrolidona (PVP)/metanol pode ser utilizado como meio para a reação de acoplamento de Suzuki a 60 °C. Após o término da reação a mistura é extraída com heptano e a fase polar pode ser reutilizada várias vezes sem perda aparente de atividade. O produto puro é obtido na fase apolar após ser lavado com NaOH 10%, filtrado em sílica e evaporado o heptano, com excelente rendimento (>90%).

ABSTRACT

Poly(ethylene oxide) (PEO) or polyvinyl pyrrolidone (PVP)/methanol can be used as solvent medium for the Pd-catalyzed Suzuki cross-coupling reaction at 60 °C. After the end of reaction, the mixture is extracted with n-heptane and the polar phase reused several times without any change in the activity. Pure biaryl products were obtained in excellent isolated yields (>90%) from the non-polar phase after a simple work up procedure.

Introdução

A reação de acoplamento Suzuki catalisada por paládio é um dos métodos mais eficientes para a construção de ligações C_{aril}-C_{aril} e tem várias aplicações em síntese orgânica.¹

Uma variedade de precursores catalíticos promove o acoplamento de haletos de arila com compostos organoboro em meio homogêneo.² Uma das maiores limitações destas reações é a separação do produto e catalisador, bem como a sua reutilização. Para solucionar este problema, várias abordagens em termos de sistemas heterogêneos têm sido descritas na literatura. Por exemplo Pd suportado em carvão ativo³, resinas (Deloxan⁴, Marrifield⁵), polímeros (poliestireno)⁶, líquido iônico⁷, ou ainda o uso de meio aquoso⁸. No entanto, estes sistemas apresentam problemas quanto ao número de reciclos, necessidade de metodologia eficiente e muitas vezes trabalhosa para a fixação do paládio no suporte, ou ainda limitações no uso de diferentes substratos.

Também está descrito na literatura o uso de mistura ternária (PEO/MeOH/Heptano) para obter separação eficiente com reutilização do catalisador em reações de hidrogenação⁹ e epoxidação.¹⁰ Neste trabalho propomos o uso do PEO (polióxido de etileno) ou PVP (polivinil pirrolidona)/MeOH como solvente orgânico numa reação de Suzuki homogênea a 60°C, utilizando bromotolueno como substrato. Nestas condições obtivemos 100% de conversão e elevados rendimentos. Esse sistema permite que ao final da reação, com a simples adição de heptano, ocorra a separação de fases, onde o produto fica retido na fase apolar. Na fase polar fica o catalisador, que pode ser reutilizado por mais de 10 vezes sem perda aparente de atividade.

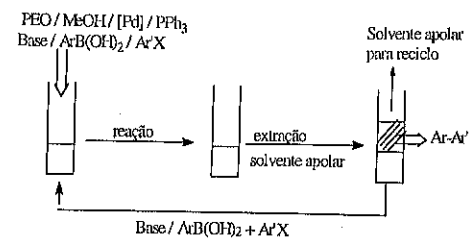


Figura 1- Sistema utilizado no trabalho.

Experimental

Todos os procedimentos, inclusive a extração, foram feitos utilizando técnica de tubo de Schlenk visando à exclusão de oxigênio e umidade durante os processos. O K_3PO_4 foi seco a $170^\circ C$ e mantido sob argônio. Os reagentes sólidos foram mantidos sob argônio e os solventes foram desaerados.

As análises cromatográficas foram obtidas usando um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-14B equipado com uma coluna DB-1 (30m x 0,25mm x 0,25 μ m), também foi utilizado um espectrômetro de massas Shimadzu GCMS-QP5050 operando no modo impacto eletrônico, com ddp de 1,2kV com uma coluna DB-5 (30m x 0,25mm x 0,25 μ m); gás vetor: He (1,5mL/min), nas seguintes condições de análise: $100^\circ C$ (1min), seguido de aquecimento $15^\circ C/min$ até $250^\circ C$ (9min).

No procedimento geral, a reação de acoplamento Suzuki foi utilizado bromotolueno (0,25mmol), ácido fenilborônico (0,4mmol), K_3PO_4 (0,5mmol), catalisado por $Pd(OAc)_2$ (0,005mmol), PPh_3 (0,015mmol), PEO ou PVP (1g)/MeOH (4mL) como solvente a $60^\circ C$, 24h. Após o término da reação, a extração foi feita com heptano (4mL), a fase apolar foi lavada com NaOH 10%, filtrada em sílica e seca com $CaCl_2$ anidro.

Os produtos do acoplamento de Suzuki foram caracterizados através da análise de espectrometria de massas, cromatografia gasosa, CHN e ponto de fusão.

Resultados e Discussão

Inicialmente as reações foram realizadas entre o bromotolueno, o ácido fenilborônico utilizando o acetato de paládio como catalisador (Figura 2).

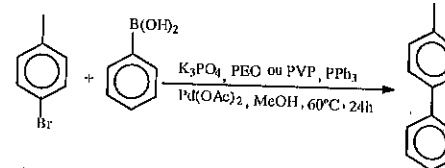


Figura 2: reação de Suzuki em meio homogêneo.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos no acoplamento do bromotolueno, onde a cada reciclo foi colocado uma nova carga de ácido fenilborônico e bromotolueno. Em nenhum reciclo foi adicionado fosfina.

Tabela 1. Acoplamento Suzuki entre p-bromotolueno e ácido fenilborônico. Avaliação da separação e reciclo do catalisador.^a

Reciclo	K_3PO_4 mmol	Conv. (%) ^b	Rend. (%) ^b
	0,5	69	70
1	-----	98	98
2	-----	100	100
3	-----	96	96
4	-----	34	34
5	-----	8	8
6	0,5	39	39
7	0,5	91	91
8	0,5	100	100
9	0,5	96	96
10	0,5	97	97

^a 0,25mmol de bromotolueno; 0,4mmol de ácido fenilborônico, 0,005mmol $Pd(OAc)_2$ (utilizado somente no teste 1); 0,5mmol K_3PO_4 , 0,015mmol PPh_3 (utilizado somente no teste 1), PEO (1g)/MeOH (4mL) (utilizado somente no teste 1), $60^\circ C$, 24h. ^b Resultados obtidos por cromatografia.

Através dos resultados acima apresentados verifica-se que para a primeira reação a conversão é baixa, mas a partir do primeiro reciclo até o quarto a conversão permaneceu elevada, mesmo sem adição de base. Mas, a partir do quinto reciclo ocorreu uma diminuição significativa na conversão. Porém, com uma nova adição de base (sexto reciclo) o sistema mostrou-se novamente ativo, voltando a conversão total.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos no acoplamento do bromotolueno, onde a cada reciclo, além da nova carga de ácido fenilborônico e bromotolueno, foi adicionado K_3PO_4 . Em nenhum reciclo foi adicionado fosfina.

Tabela 2. Acoplamento Suzuki entre p-bromotolueno e ácido fenilborônico: Adição de base a cada reciclo.^a

reciclo	K_3PO_4 mmol	conv. (%) ^b	Rend. (%) ^b
	0,5	70	70
1	0,5	100	100
2	0,5	100	100
3	0,5	98	98
4	0,5	98	98
5	0,5	100	100
6	0,5	98	98
7	0,5	96	96
8	0,5	98	98
9	0,5	94	94
10	0,5	97	97
11	0,5	97	97

^a 0,25mmol de bromotolueno, 0,4mmol de ácido fenilborônico, 0,005 mmol $Pd(OAc)_2$ (utilizado somente no teste 1), 0,5mmol K_3PO_4 , 0,015mmol PPh_3 (utilizado somente no teste 1), PEO (1g)/MeOH (4mL) (utilizado somente no teste 1), $60^\circ C$, 24h. ^b Resultados obtidos por cromatografia.

Os resultados acima apresentados mostram, novamente, que na primeira reação a conversão é baixa. Porém, as reações subsequentes apresentam elevadas conversões e rendimentos. Com o uso de base a cada reciclo essa conversão mantém-se em torno de 100% por mais de 10 reciclos.

A Tabela 3 mostra que, quando no sistema reacional não é utilizado polímero, o desempenho em números de reciclos cai para três.

Tabela 3. Acoplamento Suzuki entre p-bromotolueno e ácido fenilborônico sem utilização de polímero

reciclo	K_3PO_4 mmol	conv. (%) ^b	Rend. (%) ^b
	0,5	100	100
1	0,5	100	100
2	0,5	100	100
3	0,5	61	61
4	0,5	36	36
5	0,5	43	43

^a 0,25mmol de bromotolueno, 0,4mmol de ácido fenilborônico, 0,005 mmol $Pd(OAc)_2$ (utilizado somente no teste 1), 0,5 mmol K_3PO_4 , 0,015 mmol PPh_3 (utilizado somente no teste 1), MeOH (4mL), $60^\circ C$, 24h. ^b Resultados obtidos por cromatografia

Através dos resultados obtidos na Tabela 3, foi possível observar que a atividade catalítica diminuiu drasticamente sem o uso de polímero. Esta perda de atividade foi relacionada à perda de catalisador durante a separação de fases. A fase do heptano ficava levemente amarelada, devido à lixiviação de paládio, diminuindo a quantidade de catalisador a ser utilizado no próximo reciclo.

A Tabela 4 mostra a reação de acoplamento Suzuki utilizando como solvente o PVP/MeOH.

Tabela 4. Acoplamento Suzuki entre p-bromotolueno e ácido fenilborônico, com PVP/MeOH.^a

reciclo	K_3PO_4 mmol	conv. (%) ^b	Rend. (%) ^b
	0,5	100	100
1	-----	100	100
2	-----	96	96
3	-----	88	88
4	-----	25	25
5	-----	22	22
6	-----	13	13
7	-----	5	5
8	0,5	97	97

^a 0,25mmol de bromotolueno, 0,4mmol de ácido fenilborônico, 0,005 mmol $Pd(OAc)_2$ (utilizado somente no teste 1), 0,5mmol K_3PO_4 , 0,015 mmol PPh_3 (utilizado somente no teste 1), PVP (1g)/MeOH (4mL) (utilizado somente no teste 1), $60^\circ C$, 24h. ^b Resultados obtidos por cromatografia

Através dos resultados acima (Tabela 4), verifica-se que utilizando-se o PVP a primeira reação apresenta conversão total, permanecendo elevada até o terceiro reciclo, mesmo sem adição de base. Mas, a partir do quarto reciclo, ocorreu uma diminuição significativa na conversão. Porém, com uma nova adição de base (oitavo reciclo) o sistema mostrou-se novamente ativo, apresentando novamente conversão quase total.

Foram realizados testes sem adição de fosfina e foi observado que a conversão e rendimento foram baixos.

O uso da fosfina na primeira reação é importante para que ocorra formação e estabilização espécie de paládio zero $Pd(0)$, que entra no ciclo catalítico através de uma adição oxidativa com o bromotolueno. Segue uma etapa de transmetalção, onde é fundamental a presença de base como mostra a Figura 3. A última etapa é uma eliminação redutiva, na qual se forma a nova ligação C-C. Nesta etapa, o metal de transição volta ao estado de oxidação (0) e pode sofrer nova adição oxidativa que dará início a um novo ciclo (Figura 3). O polímero permite que isto ocorra várias vezes, pois impede que a cada separação de fases o Pd seja lixiviado para a fase apolar.

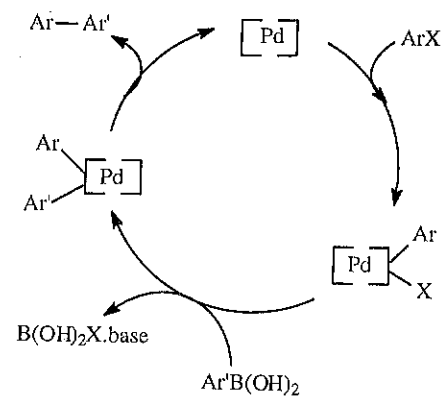


Figura 3: Ciclo catalítico das reações de acoplamento de Suzuki.

Conclusões

Foi possível verificar que o método utilizado neste trabalho permite a reutilização do catalisador por mais de 10 vezes. Também podemos verificar a importância da utilização da base, da fosfina e do polímero.

Com os testes realizados até o momento podemos concluir que o polímero impede que o paládio seja lixiviado para a fase apolar onde fica retido o produto.

O uso de fosfina é necessário somente na primeira reação para coordenar-se ao paládio transformando-o numa espécie ativa de Pd(0) utilizado no ciclo catalítico.

Agradecimentos

Agradecimento ao PADCT-CNPq e FAPERGS pelo auxílio financeiro parcial.

Referências Bibliográficas

- (a) Suzuki, A. *J. Organomet.Chem.* **1999**, *576*, 147. (b)Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633.
- (a) Zim, D.;Gruber, A. S.; Ebelin, G; Dupont, J; Monteiro, A. L. *Org.Lett.* **2000**, *2*, 2881. (b) Zim, D.; Monteiro, A. L.; Dupont, J. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8199.
- Fenger, I.; Drian, C. L. *Tetrahedron Lett* **1998**, *39*, 4287.
- Zhang, T. Y.; Allen, M. J.. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5813.

- Buchwald, S. L., Parrish, C. *J.Org.Chem.***2001**, *382*
- Jang, Su-Bum. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1793.
- Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T. *Chem. Commun.***2000**, *14*, 1249.
- a) Genêt, J. P.; Linquist, A.; Blart, E.; Mourès, V.; Savignac M., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1443. *J. Org. Chem.***2003**,*68*, 888
b) Leadbeater, N.E; Marco.M.
- Da Rosa, R.G.; Martinelli, L.; Da Silva, L.H.M.; Loh,W. *Chem. Commun.***2000**, 33.
- Dalman, K.; Buffon, R.; Loh, W. *J.Mol. Cat. A: Chemical* **2002**, *178*, 43.



Síntese de Precursores de Ácidos α -Arlpropiónicos a partir de Derivados Bromados de Estireno.

Priscila B. Silveira e Adriano L. Monteiro*

Universidade Federal do Rio Grando do Sul – Instituto de Química – Laboratório de Reatividade e Catálise
Avenida Bento Gonçalves, 9500. Porto Alegre – RS. 91501 – 970. * almonte@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

Ésteres precursores de antiinflamatórios α -arilpropiónicos podem ser obtidos a partir de derivados dibromados do estireno. A primeira etapa consiste em uma reação de desidroalogenação do 1,2-dibromoetilbenzeno, para a síntese do α -bromoestireno este é então carbonilado (segunda etapa) produzindo o fenilacrilato de metila. A reação de desidroalogenação é realizada em tubo do tipo Schlenk, utilizando K_2CO_3 como base, MeOH e THF como solventes (1:1), a uma temperatura de $100^\circ C$ por 2 horas. Ao final a reação é filtrada para um reator de aço contendo $PdCl_2(PPh_3)_2$ (4%), PPh_3 (8%), $(iPr)_2EtN$ como base, MeOH e THF como solventes (1:1), a uma temperatura de $70^\circ C$, pressão de monóxido de carbono 10 atm, por 18 horas. Utilizando-se estas condições para a carbonilação obteve-se 100% de conversão e 94% em fenilacrilato de metila.

Esters precursors of anti-inflammatory α -arylpropanoic acids could be obtained from bromostyrene derivatives in two steps. In the first step α -bromostyrene was obtained from 1,2-dibromoethylbenzene. The dehydrohalogenation was achieved by using K_2CO_3 as base in MeOH/THF, at $100^\circ C$. Pd-Catalyzed carbonylation of α -bromostyrene afforded methylphenylacrylate ester in 94% yield. The optimized conditions were is obtained by using $PdCl_2(PPh_3)_2$ as catalyst precursor, $(iPr)_2EtN$ as base, and MeOH/THF as solvent at $70^\circ C$, under 10 atm of carbon monoxide.

Introdução

Os antiinflamatórios não esteróides (AINES) são compostos com ação antiinflamatória, analgésica e antipirética¹, e representam um mercado na ordem de alguns bilhões de dólares ao ano². Uma classe importante de AINES são a dos ácidos α -arilpropiónicos, que são eles: ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno, fluorbiprofeno.

Todos os fármacos pertencentes a esta classe possuem um centro quiral, e a atividade farmacológica está ligada ao enantiômero S³. Ibuprofeno e Cetoprofeno são comercializados na forma de racemato, já o naproxeno é encontrado na sua forma enantiomericamente pura (S), pois além deste ser 28 vezes mais ativo que o isômero R e 3 vezes mais ativo que o racemato, o isômero R é tóxico para o fígado⁴.

A síntese da forma opticamente ativa é de grande interesse industrial e muitas rotas sintéticas vem sendo propostas para a obtenção destes fármacos, sendo as que utilizam reações de carbonilação⁵ e/ou hidrogenação catalisadas por complexos de metais de transição as que

levam aos melhores resultados. A utilização de hidrogenações assimétricas dependem da síntese de precursores insaturado, que podem ser obtidos a partir carbonilação de alcinos^{5,6,7}, eletrólise⁸, carbonilação de derivados halogenados do estireno⁹. Estirenos podem ser facilmente obtidos via reações de acoplamento⁹ e são substratos baratos para serem utilizados como precursores em síntese. Neste sentido nosso grupo vem estudando a carbonilação de α -bromoestirenos para a obtenção de precursores de ácidos α -arilpropiónicos. Neste trabalho foi realizado um estudo de otimização de parâmetros para a reação de obtenção de α -bromoestireno a partir de derivados dibromados (reação de desidroalogenação) e para a reação de carbonilação, catalisada por complexos de paládio em presença de ligante fosforado e em meio básico.

Experimental

As reações e desidroalogenação foram realizadas em um tubo do tipo Schlenk e as reações de carbonilação foram realizadas em reator de aço com capacidade de 100

mL. Os produtos foram quantificados (rendimento e conversão) por cromatografia gasosa, utilizando o undecano como padrão interno. As análises de cromatografia gasosa foram realizadas no aparelho Shimadzu GC-14, com detector de ionização de chama, tendo como gás de arraste o H₂ e coluna DB1 (30m X 0,25 mm X 0,25 mm), com a seguinte programação de temperatura: 100°C (1 min), taxa de aquecimento de 15°C/min até 250°C (9 min), com pressão de H₂ de 10psi. Os produtos foram caracterizados por CG-MS em aparelho Shimadzu GC-17A Ci-50, tendo como gás de arraste o He e coluna BD5 (25mX0,20 mmX0,33 mm).

Para as reações de desidroalogenação utilizou-se 1 mmol de substrato (1,2-dibromoetilbenzeno), 2mmol da base, 20 µL de undecano, 2 mL de metanol e 2 mL de THF. As reações foram realizadas a 100°C em um banho de óleo de silicone com agitação magnética, por 2 horas.

Após o tempo a reação era filtrada para o reator de aço contendo 0,04 mmol de catalisador, 0,08 mmol de ligante fosforado, 1 mmol de amina, 6 mL de metanol e 6 mL de THF. Pressão de monóxido de carbono 10 atm. As reações foram realizadas a 70°C em chapa de aquecimento e agitação magnética pelo tempo desejado.

Resultados e Discussão

Apesar de metodologia mais complexa ser descrita na literatura¹⁰, verificamos que o α-bromoestireno (2) poderia ser formado, pela desidroalogenação do 1,2-dibromoetilbenzeno (1), em meio básico sob aquecimento com alta seletividade. O objetivo inicial era obter o fenilacrilato de metila (3) a partir da carbonilação do α-bromoestireno (2), gerado *in situ* no reator de aço a partir do 1,2-dibromoetilbenzeno (1), utilizando condições já descritas na literatura⁹ (Figura 1).

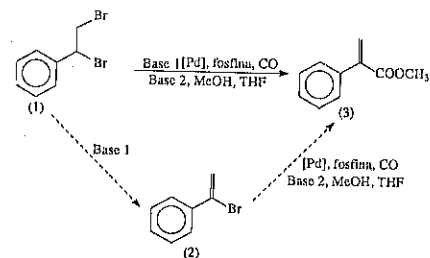


Figura 1: Síntese do fenilacrilato de metila (3) através da carbonilação do 1,2-dibromoetilbenzeno (1).

Na tabela 1 estão indicados os resultados dos primeiros testes.

Tabela 1: Reações de carbonilação do 1,2-dibromoetilbenzeno^a.

Teste	[Pd]	Fosfina	T	Conv.	Rend.
1	Pd(OAc) ₂	PPh ₃	14 hs	100%	11%
2	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	PPh ₃	18 hs	100%	35%

a) 1mmol de 1,2-dibromoetilbenzeno; 2 mmols de NaOH; 1mmol de NEt₃; 20µL de undecano, 8mL de MeOH; 8 mL de THF, 0,04 mmol de catalisador; 0,08 mmol de fosfina; 70°C; 10 atm de CO.

Os testes iniciais mostraram que a mistura PdCl₂(PPh₃)₂ e PPh₃ (teste 2) foi o melhor sistema para a reação de carbonilação.

Como os resultados obtidos, em termos de rendimento, estavam muito baixos (testes 1 e 2), resolveu-se por trocar a metodologia de obtenção do α-bromoestireno (2), este não seria mais gerado *in situ* no reator de aço, durante a carbonilação, mas sintetizado primeiro, em um tubo do tipo Schlenk, para então ser transferido para o reator de aço para a reação de carbonilação (figura 2).

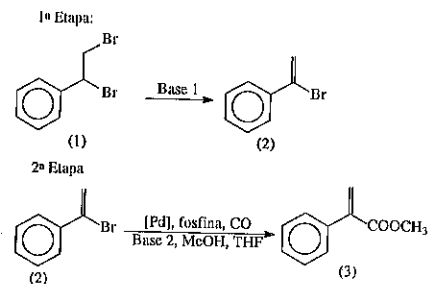


Figura 2: Síntese em duas etapas do fenilacrilato de metila (3) a partir do 1,2-dibromoetilbenzeno (1).

Na tabela 2 estão os resultados obtidos nos testes para a escolha da melhor base para etapa 1.

Tabela 2: Escolha da base para reações de desidroalogenação^a.

Teste	Base 1	Conv.	Rend.
3	NEt ₃	47%	47%
4	K ₂ PO ₄	96%	96%
5	NaHCO ₃	80%	80%
6	Na ₂ CO ₃	88%	88%
7	K ₂ CO ₃	100%	100%
8	tBuONa	100%	100%

a) 1 mmol de 1,2-dibromoetilbenzeno; 2 mmol de base; 20µL de undecano, 2 mL de MeOH; 2 mL de THF; 100°C; 2hs.

Pelos resultados obtidos, o K₂CO₃ (teste 7) foi escolhido como base, por ter apresentado o melhor resultado, juntamente com tBuONa (teste 8), e por ser uma base fraca e de mais fácil manipulação.

Utilizando a metodologia de síntese do fenilacrilato de metila (3) em duas etapas (reação de carbonilação em 18 horas), obtivemos 100% de conversão e 64% de rendimento (teste 9), provando que a separação das etapas era o método mais eficiente.

O teste 9 foi repetido, mas variando a pressão de monóxido de carbono, de 10 para 20 atm (teste 10). Houve uma diminuição da conversão (89%) e do rendimento (47%), indicando que altas pressões de monóxido de carbono inibiam a reação.

Como a carbonilação é realizada em meio básico, utilizando amina, testou-se a influência desta na reação de carbonilação (tabela 3)

Tabela 3: Influência da amina nas reações de carbonilação^a.

Teste	Amina	Tempo	Conv.	Rend.
9	NEt ₃	18hs	100%	64%
11	(iPr) ₂ NH	20hs	100%	76%
12	Et ₃ NH	18hs	100%	47%
13	tBuNH ₂	18hs	100%	55%
14	NBuNH ₂	20hs	100%	48%
15	(iPr) ₂ EtN	18hs	100%	94%
16	Me ₂ BuN	18hs	100%	65%

a) 1mmol de 1,2-dibromoetilbenzeno; 2 mmols de K₂CO₃; 20µL de undecano, 2 mL de MeOH; 2 mL de THF; 100°C; 2hs. Filtrou-se a reação para o reator de aço contendo: 0,04 mmol de PdCl₂(PPh₃)₂; 0,08 mmol de PPh₃; 1 mmol de amina; 6mL de MeOH; 6 mL de THF; 10 atm de CO; 70°C;

O que pode ser observado com a variação da base para a carbonilação foi que aminas com maior impedimento estérico levavam a rendimentos superiores (testes 9, 11, 15 e 16). Este efeito pode ser observado também no caso de amina primárias (testes 13 e 14). A (iPr)₂EtN foi escolhida como a melhor base para a reação de carbonilação (teste 15).

Tentou-se reduzir a quantidade de catalisador. O teste 12 foi repetido utilizando 2% de PdCl₂(PPh₃)₂ e 4% de PPh₃ (teste 17). O que observou-se foi, que no mesmo tempo de reação, houve uma queda muito grande tanto na conversão (45%) quanto do rendimento (18%) a quantidade de catalisador foi mantida como 4% e de fosfina 8%.

Estabeleceu-se como as melhores condições para a primeira etapa (reação de desidroalogenação) o K₂CO₃ como base, para a segunda etapa (reação de carbonilação)

o PdCl₂(PPh₃)₂ como catalisador, em uma concentração de 4%, a PPh₃ como ligante fosforado, em concentração 8%, a (iPr)₂EtN como base e pressão de monóxido de carbono de 10 atm.

Partindo do 1,2-dibromoetilbenzeno (1) e utilizando as condições otimizadas para obtenção de fenilacrilato de metila (3), este foi hidrolisado (terceira etapa) ao ácido fenilacrilico⁹ (4), que foi então isolado com rendimento total de 64% (Figura 3).

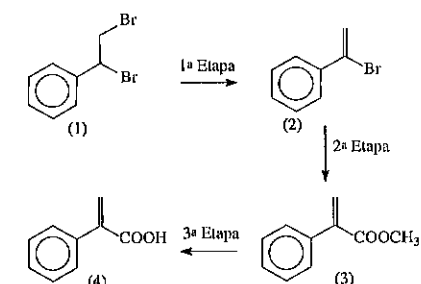


Figura 3: Obtenção do ácido fenilacrilico (4), partindo do 1,2-dibromoetilbenzeno (1).

A alta seletividade da reação de carbonilação se deve ao fato da reação de desidroalogenação ser altamente seletiva para a formação do α-bromoestireno (figura 4).

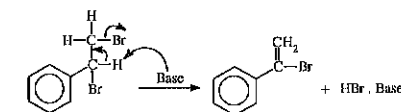


Figura 4: Reação de desidroalogenação seletiva.

Na figura 5 está representando o ciclo catalítico da reação de carbonilação do α-bromoestireno. A primeira etapa é adição oxidativa do α-bromoestireno ao paládio, seguida da coordenação do monóxido de carbono, este faz uma migração/inserção na ligação C - Pd entre o α-bromoestireno e o paládio. O metanol realiza um ataque nucleofílico, liberando o fenilacrilato de metila e a base regenera a espécie ativa.

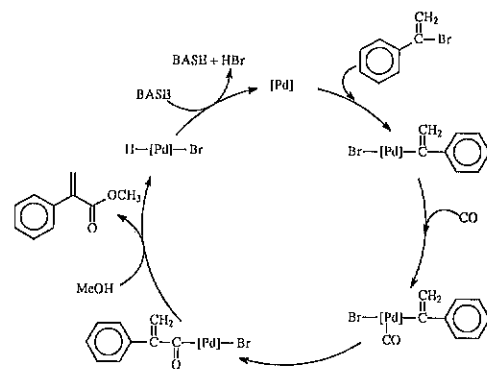


Figura 5: Ciclo Catalítico da reação da carbonilação.

Conclusões

A reação de carbonilação de derivados bromados do estireno pode ser empregada para a obtenção de precursores de ácidos α -arilpropionínicos sendo a síntese realizada em duas etapas, desidroalogenação seguida de carbonilação, mostrou-se altamente seletiva.

O K_2CO_3 foi escolhido como base para a reação de desidroalogenação. O $PdCl_2(PPh_3)_2$ em uma concentração de 4%, a PPh_3 em concentração 8%, a $(iPr)_3EtN$ e pressão de monóxido de carbono de 10 atm, foram os melhores parâmetros para a reação de carbonilação, com rendimento de até 94%.

Como continuação do trabalho está a síntese de outros substratos derivados do estireno que serão bromados para serem carbonilados.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas e ao PADCT-CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Goodman & Guilman, *Bases Farmacológicas da terapêutica*, Guanabara, Rio de Janeiro, 1996.
2. A. S. C. Chan *Chemtech*, 1996, March, 46.
3. I. T. Harrison; B. Lewis; P. Nelson; W. Rooks; A. Roszkowski; A. Tomolins; J. H. Fried *J. Med. Chem.* 1970, 13, 203.
4. H. Zhou, J. Cheng, S. Lu, H. Fu, H. Wang *J. Organom. Chem.*, 1998, 556, 239.
5. A. Scriveranti, U. Matteoli *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 9015.
6. C. Ramminger, D. Zim, V. R. Lando, V. Fassina, A. L. Monteiro *J. Brazil Chem. Soc.*, 2000, 11(2), Mar-Apr, 105.
7. A. L. Monteiro, V. R. Lando, V. Gasparini *Synthetic Commun.*, 1997, 27(20), 3605.

8. T. Hiyama; N. Wakasa; T. Ueda; T. Kusumoto *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990, 63, 640.
9. J. E. Plevyak, R. F. Heck *J. Org. Chem.* 1978, 43(12), 2454.
10. K. Tanaka; A. Hosokawa; Y. Tanigawa *Synth. Commun.* 1999, 29(2), 211.



Efeito da Natureza dos Ligantes Fosforados na Hidroformilação do β -pineno

Humberto James do Val Barros¹, Eduardo Nicolau dos Santos¹ e Elena Vitalievna Gusevskaya¹

¹ Departamento de Química – ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil. elena@dedalus.icc.ufmg.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foram estudados o efeito dos ligantes de fósforo na hidroformilação do β -pineno catalisada por complexos de ródio. Em sistemas não modificados, o β -pineno é rapidamente isomerizado a α -pineno. Em reações de maior período de duração e temperaturas mais elevadas, o equilíbrio de isomerização é deslocado levando a uma quimiosseletividade para os produtos de hidroformilação do β -pineno de 80% (97% *trans*). A adição de diversas fosfinas, difosfinas e fosfitos aumenta a quimiosseletividade e favorece a formação do aldeído *cis* 3a. A rapidez, assim como a diastereosseletividade, da hidroformilação do β -pineno são bastante influenciadas pela basicidade dos ligantes auxiliares. Entretanto, parece não existir correlação entre as características estéricas dos ligantes e a diastereosseletividade do sistema catalítico para os ligantes com ângulos de cone entre 128° e 165°. Os sistemas com ligantes mais básicos mostraram menor atividade, maior diastereosseletividade e, normalmente, maior quimiosseletividade na hidroformilação do β -pineno.

The effect of phosphorus ligands on the rhodium catalyzed hydroformylation of β -pinene has been studied. In unmodified systems, β -pinene undergoes a fast isomerization to α -pinene. At longer reaction times and higher temperatures, the isomerization equilibrium is shifted resulting in the 80% chemoselectivity for β -pinene hydroformylation products (97% *trans*). The addition of various diphosphines, phosphines or phosphites improves the chemoselectivity and shifts the hydroformylation towards *cis* aldehyde 3a. Both the rate and diastereoselectivity of the hydroformylation of β -pinene are largely influenced by the basicity of auxiliary ligands, but surprisingly no correlation between their steric characteristics and the diastereoselectivity of the catalytic system has been revealed for the ligands with cone angles of 128-165°. The systems with more basic ligands show lower activities, higher diastereoselectivities and usually higher chemoselectivities in the β -pinene hydroformylation.

Introdução

A hidroformilação representa uma rota versátil para a produção comercial de aldeídos e álcoois, produtos esses de difícil obtenção via sínteses convencionais. Na última década, essas reações catalíticas se tornaram especialmente atrativas nas sínteses orgânicas, uma vez que a sua quimio- e regioseletividade, na maioria dos casos, pode ser controlada pela natureza dos ligantes auxiliares [1,2]. Recentemente, nosso grupo de pesquisa mostrou que a quimio- e regioseletividade da hidroformilação de diversos alil- e propenilbenzenos, catalisada por ródio, dependem fortemente das propriedades estéricas e eletrônicas dos ligantes e desenvolveu sistemas catalíticos para a síntese preferencial, seja do aldeído linear, ou do aldeído ramificado [3]. Aldeídos derivados de monoterpenos de origem natural tem apresentado uma gama de utilidades, desde fragrâncias,

perfumes e fármacos, até atividades biológicas e fitosanitárias [4,5]. Terpenos opticamente puros contendo centros proquirais são abundantes e sua funcionalização pode ser de grande utilidade para a produção de intermediários quirais.

O β -pineno, assim como outros monoterpenos, têm sido hidroformilados na presença de complexos de ródio e cobalto [5-10], os quais são mais comumente utilizados na catálise em processos industriais. Catalisadores de Pt/Sn também já foram utilizados para a hidroformilação do β -pineno [11]. Quando utilizados complexos de ródio, cobalto e sistemas bimetálicos ródio-cobalto não modificados, a isomerização do β -pineno a α -pineno ocorre cerca de duas vezes mais rápida do que a hidroformilação, sendo os produtos principais formados o *trans* [9] ou o *cis* [7] 10-formil-pinano. Sistemas de ródio modificados por ligantes fosforados, usualmente,

promovem a formação preferencial do *cis* 10-formil-pinano [5,9,10] ou o acetal correspondente [8], permitindo uma alta quimiosseletividade. Por outro lado, também foi publicado que alguns fosfitos – como ligantes – favorecem a formação do aldeído *trans*, contudo sem inibir eficientemente a isomerização do substrato [5,10].

Catalisadores de Pt/Sn, também já foram utilizados na hidroformilação e processos relacionados – como a alcoxicarbonilação – de alguns monoterpêneos (inclusive o β -pineno) [11-14]. A hidroformilação do β -pineno levou a formação do *trans*-10-formil-pinano com excesso diastereoisomérico de 98% [12]. Altas conversões foram obtidas com esses catalisadores, entretanto, normalmente são necessárias muitas horas de reação (ca. 40 h).

O objetivo do presente trabalho foi o estudo sistemático do efeito dos ligantes na quimio- e diastereosseletividade na hidroformilação do β -pineno (1) catalisada por complexos de ródio. A discriminação entre as duas faces diastereotópicas não é trivial. Foram investigados sistemas catalíticos de ródio não-modificados e modificados com diversos ligantes como fosfinas, difosfinas e fosfitos. Também foi discutida a influência das propriedades estéricas e eletrônicas dos ligantes na rapidez e seletividade da hidroformilação.

Experimental

Todos os reagentes químicos foram comprados da Aldrich e utilizados como recebidos, excetuando os indicados a seguir: bis[(μ -acetato)(1,5-ciclooctadieno)rodio(I)] - [Rh(COD)(OAc)₂], que foi preparado de acordo com procedimento descrito na literatura [15]. Tri-*p*-metoxifenilfosfina (P(*p*-OCH₃Ph)₃) e 2,2'-bis[(difênilfosfino)metil]-1,1'-binaftil (naphos) foram gentilmente doados pelo Professor B. Hanson (Virginiatech, US) e a tri-*o*-(*tert*-butilfenilfosfita) (P(O-*o*-BuPh)₃) doada pelo Professor J. C. Bayón (Universidad Autónoma de Barcelona, Espanha). O benzeno foi purificado sob refluxo com sódio/benzofenona por 6 h quando foi destilado sob nitrogênio. O β -Pineno foi destilado antes de ser utilizado.

Em um sistema padrão, uma mistura de [Rh(COD)(OAc)₂] (0,014 mmol), fosfina, fosfito ou difosfina, se utilizado, (0,028-0,140 mmol), β -pineno (3,7 mmol) e benzeno (18 ml) foram transferidos de um tubo Schlenk sob atmosfera inerte para uma autoclave de aço inox. A autoclave foi pressurizada a uma pressão total de 4,4-9,0 MPa (CO/H₂ = 1/1) e colocada em banho de silicone (70-100°C), sob agitação magnética. Após período reacional, a autoclave foi resfriada a temperatura ambiente e o excesso de CO/H₂ despressurizado lentamente.

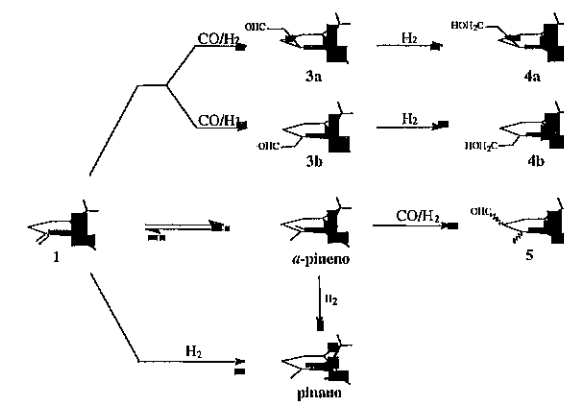
As soluções finais foram analisadas por CG (Schimadzu GC-17A, Carbowax 20) e CG-EM (Hewlett Packard MSD 5890/Series II, operado a 70 eV). Os

produtos foram separados por coluna cromatográfica (sflica), sendo utilizados hexano e diclorometano como eluentes. Os produtos foram identificados por CG-EM, IV (Mattson FT IR 3000/Galaxy Series) e RMN de ¹H e ¹³C (Brucker CXP-400, tetrametilsilano).

Resultados e Discussão

O β -pineno (1), ao ser submetido a certas condições reacionais (60-120°C, 9,0 MPa), utilizando [Rh(COD)(OAc)₂] como catalisador, levou à formação de diversos produtos com elevada conversão do substrato em 1 a 4 h de reação. Como produtos primários principais, foram formados o α -pineno, produto de isomerização, os aldeídos diastereoisoméricos *trans*- e *cis*-10-formil-pinano (3a e 3b), produtos de hidroformilação, e o pinano, como produto de hidrogenação dos pinenos. Também foram observados, em condições específicas, os álcoois 4a e 4b, resultantes da hidrogenação de 3 e o aldeído 5, resultante da hidroformilação do α -pineno. Essas transformações podem ser observadas no Esquema 1.

Em todos os sistemas estudados, o β -pineno foi hidroformilado regioespecificamente ao aldeído linear 3, com quimio- e diastereosseletividade dependendo fortemente da presença e da natureza dos ligantes auxiliares de fósforo, assim como das condições de reação. Com catalisadores de ródio não modificados (Tabela 1), a hidroformilação do β -pineno se torna bastante complicada devido à isomerização excessiva da dupla ligação terminal, resultando em ca. 50% de α -pineno (Exp. 1). A 60 °C, praticamente não foram observados produtos secundários, sendo formados apenas os isômeros *cis* (3a) e *trans* (3b) do 10-formil-pinano, em proporções praticamente iguais. Foi observado o forte efeito da temperatura na diastereosseletividade: a 100 (Exp. 2), e 120 °C (Exp. 3), foram formados, respectivamente, 90 e 97% (aldeído *trans*) de produtos de hidroformilação. A 120 °C, em 1 h, 96% de 1 foi convertido, contudo, a quimiosseletividade para os produtos de hidroformilação atingiu apenas 30%, ocorrendo em grande extensão a isomerização do β - à α -pineno atingindo o equilíbrio de isomerização (\approx 4% β / \approx 96% α) [7]. Em períodos reacionais maiores, o α -pineno é, em grande parte re-isomerizado a β -pineno, uma vez que este é consumido mais facilmente pela hidroformilação, sendo assim alterado o equilíbrio de isomerização. Em 20 horas, a quimiosseletividade para os produtos de hidroformilação chega a ca. 80%, com a formação de 6% do aldeído 5. É interessante mencionar que nessas condições a hidrogenação do aldeído 3, ocorre muito mais rapidamente do que a do próprio substrato: aproximadamente 50% do aldeído 3 (97% *trans*) é convertido no álcool correspondente 4 (ca. 97% *trans*) (Exp. 3).



Esquema 1

Tabela 1: Hidroformilação do β -pineno (1) catalisado por [Rh(COD)(OAc)₂]; efeito da temperatura*

Exp	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade ^b (%)	3a/3b	Distribuição dos Produtos (%)					
						β -pineno	pinano	3a	3b	4 ^c	5
1	60	1	35	23	1,1/1	56	21	12	11		
		4	54	35	1/1,1	55	10	17	18		
		20	90	41	1/1,2	53	7	19	22		
2	100	1	65	39	1/5,5	55	6	6	33		
		4	98	46	1/8,2	52	2	5	41		
		20	99	54	1/8,8	43	3	5	44	5	
3	120	1	96	30	1/27,0	65	5	1	27	1	1
		4	97	40	1/32,0	52	8	1	32	4	3
		20	98	76	1/30,0	13	11	1	30	39	6

* Condições de Reação: β -pineno (3,7 mmol), [Rh(COD)(OAc)₂] (0,014 mmol), benzeno (18 ml), 9,0 MPa (CO/H₂ = 1/1). Conversão e seletividade determinados por GC.

^b Seletividade para os produtos de hidroformilação.

^c Aproximadamente a mesma proporção diastereoisomérica dos aldeídos 3.

A formação do aldeído *trans* 3b, requer que a coordenação do catalisador ocorra na face olefínica mais impedida estericamente, *syn* em relação à ponte isopropilidênica (coordenação *exo*). Em temperaturas elevadas, este caminho de reação ocorre preferencialmente para os sistemas com catalisadores não modificados. A adição do hidreto à face mais impedida do β -pineno resulta no intermediário ródio-alfúlico mais estável, e portanto, menos impedido estericamente. Por outro lado, o complexo π mais estável termodinamicamente (*endo*) leva a formação dos intermediários ródio-alfúlico e π -acílico mais impedidos estericamente, originando o aldeído menos estável *cis*, 3a. A razão *trans/cis* aumenta consideravelmente com o aumento da tempera-

tura, tanto nos sistemas não-modificados (Tabela 1, Exp. 2 e 3 vs. Exp. 1) quanto nos outros sistemas. O aumento da temperatura favorece fortemente a formação do isômero *trans* 3b, mostrando que o isômero *cis* 3a é cineticamente favorável, o que leva a crer que na sua formação, a etapa determinante – possivelmente a coordenação do β -pineno ou a sua inserção migratória na ligação Rh-H – ocorre com menor energia de ativação.

Na presença de trifenilfosfina, que é um ligante mais básico do que CO, a coordenação do substrato é prejudicada e a rapidez da hidroformilação diminui. A adição da trifenilfosfina, como descrito anteriormente [5,9], também melhora a quimiosseletividade da hidroformilação e favorece a diastereosseletividade para o

Tabela 2: Hidroformilação do α -pineno (1) catalisado por $[Rh(COD)(OAc)]_2$; efeito da adição de trifenilfosfina e difosfinas*

Exp.	Ligante	P/Rh ^b	Conversão (%)	Seletividade ^c (%)	3a/3b	Distribuição dos produtos (%)			
						α -pineno	pinano	3a	3b
1	nenhum	-	98	46	1/8,2	52	2	5	41
2	PPh ₃	5	68	87	3,8/1	10	3	69	18
3	PPh ₃	10	68	89	4,6/1	6	5	73	16
4	dppe ^d	10	9	90	17,0/1	9	1	85	5
5	dppb ^d	10	12	93	12,3/1	7		86	7
6	naphos ^d	10	10	91	8,1/1	9		81	10

* Condições da Reação: β -pineno (3,7 mmol), $[Rh(COD)(OAc)]_2$ (0,014 mmol), benzeno (18 ml), 9,0 MPa (CO/H₂ = 1/1), 100 °C, 4 h. Conversão e seletividade determinados por CG.

^b Razão atômica fósforo/ródio.

^c Seletividade para os produtos de hidroformilação.

^d Dppe - 1,2-bis(difenilfosfino)etano; dppb - 1,4-bis(difenilfosfino)butano; naphos - 2,2'-bis(difenilfosfino)metil-1,1'-binafil.

aldeído *cis* 3a (Tabela 2, *cis/trans* = 4/1 nos Exp. 2 e 3 vs. = 1/8 no Exp. 1).

Nos sistemas modificados com ligantes auxiliares, os complexos de ródio podem estar sem, com um ou com mais ligantes fosforados. Estes complexos estão envolvidos em um equilíbrio múltiplo, que depende das condições de reação e podem estar envolvidos no mecanismo de hidroformilação, podendo levar a diferentes atividades e seletividades catalíticas. Os ligantes fosfínicos bidentados, que geralmente ocupam dois sítios de coordenação nos complexos de ródio, oferecem um melhor controle da diastereoseletividade na hidroformilação do α -pineno, quando comparado com a PPh₃ (Tabela 2, Exp. 4-6 vs. Exp. 3). Com a utilização destes ligantes, foi obtida diastereoseletividade de 95% para o aldeído *cis* 3a (quimiosseletividade >90%), entretanto, a atividade foi reduzida para cerca de 10% de conversão em 4 h de reação. Assim, ligantes bidentados parecem ser muito menos ativos na hidroformilação do α -pineno do que os sistemas contendo apenas fosfinas monodentadas ou CO como ligantes. Apesar do aumento da diastereoseletividade para sistemas com difosfinas não ser completamente compreendido, os efeitos eletrodoadores dos grupos fosfínicos para o centro metálico de ródio e os efeitos estéricos podem contribuir para a preferência de coordenação do α -pineno via, quase que exclusivamente, face menos impedida estericamente.

No intuito de tentar melhor entender o efeito do ligante de fósforo na diastereoseletividade, foi estudada a reação de hidroformilação do α -pineno na presença de uma série de fosfinas e fosfitos de diferentes naturezas estéricas e eletrônicas (Tabela 3): trifenilfosfina, PPh₃; tribenzilfosfina, P(CH₂Ph)₃; tri(n-butil)fosfina, P(n-Bu)₃; triciclo-hexilfosfina, P(Cy)₃; tri-p-metoxifenilfosfina, P(p-OCH₃Ph)₃; tripentafluorfenilfosfina, P(C₆F₅)₃; tri-*o*-tolilfosfina, P(*o*-CH₃Ph)₃; trifenilfosfita, P(OPh)₃, e tri-*o*-tert-butilfenilfosfita, P(*o*-*o*-BuPh)₃. Os efeitos estéricos foram parametrizados utilizando os ângulos de cone, θ^* ,

enquanto que os efeitos eletrônicos foram parametrizados pela basicidade χ , como proposto por Tolman [16]. Quanto maior o ângulo de cone, maior é o impedimento estérico gerado pelo ligante de fósforo ao centro metálico. Os valores de χ são determinados por espectroscopia de IV de acordo com a basicidade. Altos valores de χ representam uma forte capacidade π -receptora do ligante e valores pequenos de χ são características para ligantes fortemente σ -doadores.

Na Tabela 4, são mostrados resultados da reação de hidroformilação utilizando ligantes fosforados. Os ligantes com maior ângulo de cone, P(*o*-CH₃Ph)₃ ($\theta^* = 194^\circ$) e P(C₆F₅)₃ ($\theta^* = 184^\circ$) mostraram quase a mesma atividade, quimio- e regioseletividade dos sistemas não-modificados para a hidroformilação do α -pineno, promovendo a formação preferencial do aldeído *trans* 3b, assim como a rápida isomerização do substrato (quimiosseletividade de 40-50%) (Tabela 3, Exp. 6 e 7 vs. Tabela 1, Exp. 1 e 2; e Tabela 4). Nesses sistemas, a maioria dos complexos cataliticamente ativos de ródio não contém ligantes de fósforo. Ambos P(*o*-CH₃Ph)₃ e P(C₆F₅)₃ parecem estar ligados fracamente nas condições de reação (4,5 MPa de CO e substrato de elevada demanda estérica) por causa de seu impedimento espacial, mesmo considerando que o ligante P(*o*-CH₃Ph)₃ é relativamente um bom doador de elétrons (valor de $\chi^* = 10,65$). Assim, as espécies com ligantes mono- ou bidentados muito volumosos, quando formadas, parecem não estar envolvidas nas transformações do β -pineno. Por outro lado, o ligante menos volumoso, P(*o*-*o*-BuPh)₃ ($\theta^* = 175^\circ$), apesar de fraco eletrodoador (valor de χ de 30,50), é efetivamente coordenado ao complexo de ródio envolvido na hidroformilação. O complexo com este ligante mostra maior quimiosseletividade e maior preferência para a formação do aldeído *cis*, quando comparado com sistemas não promovidos (Tabela 1, Exp. 1 e 2 vs. Tabela 3, Exp. 8; e Tabela 4). Esse efeito é mais pronunciado a 60 °C. Para os sistemas modificados, as

baixas temperaturas favorecem a formação de isômero *cis*

3a (Tabelas 3 e 4).

Tabela 3: Hidroformilação do α -pineno (1) catalisado por sistemas do tipo $[Rh(COD)(OAc)]_2/L$; efeito estérico e eletrônico do ligante auxiliar de fósforo (L)

Exp	Ligante ^b	valor de χ^c	Ângulo de cone (graus)	Temp. (°C)	Conv. (%)	Seletiv. ^d (%)	3'/3b	Distribuição dos produtos (%)			
								α -pineno	pinano	3a	3b
1	PPh ₃	13,25	145	100	68	87	3,8/1	10	3	69	18
				60	55	80	15,0/1	3	17	75	5
2	P(<i>p</i> -OCH ₃ Ph) ₃	10,50	145	100	43	95	5,8/1	5		81	14
3	P(CH ₂ Ph) ₃	10,35	165	100	92	87	6,3/1	13		75	12
				60	20	70	22,3/1	8	22	67	3
4	P(n-Bu) ₃	5,25	132	100	61	96	8,6/1	4		86	10
5	PCy ₃	1,40	170	100	42	94	22,5/1	6		90	4
6	P(C ₆ F ₅) ₃	34,80	184	100	98	46	1/10,5	51	3	4	42
				60	98	53	1/1,4	44	3	22	31
7	P(<i>o</i> -CH ₃ Ph) ₃	10,65	194	100	97	42	1/7,4	57	1	5	37
8	P(<i>o</i> - <i>o</i> -BuPh) ₃	30,50	175	100	99	62 ^e	1/1,2	38		26	32
				60	99	81	10,6/1	12	7	74	7
9	P(OPh) ₃	30,20	128	100	95	78	1,6/1	22		48	30

* Condições da Reação: β -pineno (3,7 mmol), $[Rh(COD)(OAc)]_2$ (0,014 mmol), ligante de fósforo (0,07 mmol), benzeno (18 ml), 9,0 MPa (CO/H₂ = 1/1), tempo reacional: 4 h a 100 °C e 20 h a 60 °C. Conversão e seletividade determinados por CG.

^b Cy-ciclohexil, Bu-butil.

^c A partir das ref. [16,17].

^d Seletividade para produtos de hidroformilação.

^e Formação do aldeído 5 (4%).

Tabela 4: Hidroformilação do α -pineno (1): efeito estérico e eletrônico dos ligantes auxiliares de fósforo (L).

L ^a	PCy ₃	P(n-Bu) ₃	P(CH ₂ Ph) ₃	P(<i>p</i> -OCH ₃ Ph) ₃	P(<i>o</i> -CH ₃ Ph) ₃	PPh ₃	P(OPh) ₃	P(<i>o</i> - <i>o</i> -BuPh) ₃	P(C ₆ F ₅) ₃	none
Valor de χ	1,40	5,25	10,35	10,50	10,65	13,25	30,20	30,50	34,80	
Ângulo de cone	170	132	165	145	194	145	128	175	184	
1 (60°C) ^b			20(70)			55(80)		99(81)	98(53)	90(41)
			22,3/1			15,0/1		10,6/1	1/1,4	1/1,2
1(100°C) ^c	42(94)	61(96)	92(87)	43(95)	97(42)	68(87)	95(78)	99(62)	98(46)	98(46)
	22,5/1	8,6/1	6,3/1	5,8/1	1/7,4	3,8/1	1,6/1	1/1,2	1/10,5	1/8,2

^a Cy-ciclo-hexil, Bu-butil.

^b Valores obtidos das ref. [16,17].

^c Conversões, seletividades para os produtos de hidroformilação (em parênteses) e razão entre os diastereoisômeros 3a/3b (em itálico).

Condições de reação: as mesmas da Tabela 3, Exp. 1-9 e Tabela 1, Exp. 1 (20 h) e 2 (4 h).

Quatro pares de ligantes com efeito estérico similar, mas com basicidades diferentes foram testados (Tabelas 3 e 4): P(n-Bu)₃ (valor de χ de 5,25) e P(OPh)₃ (valores de χ de 30,20) com ângulos de cone ca. 130°; P(CH₂Ph)₃ (valor de χ de 10,35) e P(*o*-*o*-BuPh)₃ (valor de χ de 30,25) com ângulos de cone de ca. 170°; PPh₃ (valor de χ de 13,25) e P(*p*-OCH₃Ph)₃ (valor de χ de 10,50) com ângulos de cone de 145°; P(Cy)₃ (valor de χ de 1,40) e P(CH₂Ph)₃ (valor de χ de 10,35) com ângulo de cone de ca. 167°. As comparações dos dados obtidos para cada

par, claramente revelam as seguintes tendências: os sistemas com ligantes fosforados mais básicos mostram menor atividade, maior diastereoseletividade para o aldeído *cis* 3a, e usualmente maior quimiosseletividade. Por exemplo, P(n-Bu)₃ (valor de $\chi = 5,25$ e $\theta^* = 132^\circ$) promove a formação de ca. 90% de isômero *cis* 3a, enquanto com P(OPh)₃ (valor de $\chi = 30,20$ e $\theta^* = 128^\circ$) a razão *cis/trans* foi apenas de 1,6/1 (Tabela 3, Exp. 4 e 9).

Por outro lado, ligantes com basicidade similar, mas com ângulos de cone diferentes, i.e., P(CH₂Ph)₃ ($\theta^* =$

•165°) e P(*p*-OCH₃Ph), (θ = •145°), ambos com valor de χ de ca. 10, mostraram resultados semelhantes na quinóio- e diastereoseletividade na hidroformilação do α-pineno (Tabela 3, Exp. 2 vs. 7; e Tabela 4). Outro par de ligantes como P(OPh)₃, (θ = •128°) e P(O-*n*-BuPh)₃, (θ = •175°) têm valores de χ de ca. 30, e se comportam similarmente (Tabela 3, Exp. 8 vs. 9; e Tabela 4). Entretanto, como mencionado, nos sistemas com fosfinas muito volumosas como P(O-*n*-BuPh)₃, a espécie de ródio não modificada parece contribuir significativamente, resultando no aumento da quantidade do α-pineno e do aldeído *trans* 3b.

A formação do aldeído *cis* 3a ocorre via coordenação do catalisador à face do α-pineno menos impedida estericamente. A diastereoseletividade da hidroformilação é largamente influenciada pela basicidade do ligante auxiliar de fósforo. O ligante mais básico (PCy₃) exibe a maior razão *cis/trans* (=23/1, Tabela 3, Exp. 5). Para todos os ligantes estudados, excetuando-se os volumosos e não coordenantes P(*o*-CH₃Ph)₃ e P(C₆F₅)₃, foi observada a seguinte tendência geral (seja a 60 ou 100 °C, Tabela 4): quanto mais forte doador de elétrons for o ligante, maior a diastereoseletividade para a formação do aldeído *cis*, independentemente do impedimento estérico. Esses resultados podem ser razoavelmente entendidos quando levado em conta que a presença de ligantes mais básicos devem favorecer uma forte retro-doação π do átomo de ródio para o α-pineno, o que deve resultar no encurtamento da ligação ródio-olefina. Assim, a diferença estérica entre as duas faces diastereotópicas do α-pineno se torna mais pronunciada e o catalisador discrimina de melhor maneira as diastereofaces. Estes resultados claramente mostram que o complexo envolvido na etapa que determina a diastereoseletividade da reação contém somente um ligante fosforado. Caso contrário, ligantes mais volumosos favoreceriam a formação de intermediários que tem menor impedimento estérico, ou seja, a coordenação do α-pineno pela face *endo* (menos impedida) levando a formação do aldeído *cis*. Porém, os resultados mostram que existe correlação entre características estéricas do ligante e a diastereoseletividade da hidroformilação do α-pineno.

Conclusões

Tanto a rapidez, quanto a diastereoseletividade da hidroformilação do β-pineno catalisada por complexos de ródio, são amplamente influenciadas pela basicidade dos ligantes auxiliares. Entretanto, não existe correlação entre as características estéricas dos ligantes com ângulos de

cone entre 128 e 165° e a diastereoseletividade da reação. Os sistemas com ligantes mais básicos mostraram menor atividade, maior diastereoseletividade e geralmente, maior quimiosseletividade na hidroformilação do β-pineno.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG e PADCT II.

Referências Bibliográficas

1. *Rhodium catalyzed hydroformylation*, P.V.M.N. Leuven; C. Claver, Ed.; Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2000.
2. B. Breit; W. Sicche, *Synthesis*, 2001, 1.
3. A. C. da Silva; K. C. B. de Oliveira; E. V. Gusevskaya; E. N. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002, 179, 133.
4. W.E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1985.
5. A. J. Chalk in *Catalysis of Organic Reactions*, P.N. Rylander; H. Greenfield; R. L. Augustine, Ed.; Marcel Dekker, New York, 1988, Vol. 22, 43.
6. I. Ciprés; Ph. Kalck; D.-C. Park; F. Serein-Spirau, *J. Mol. Catal.* 1991, 66, 399.
7. E. N. dos Santos; C. U. Pittman Jr.; H. Toghiani; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1993, 83, 51.
8. K. Soulantica; S. Sirol; S. Koinis; G. Pneumatikakis; Ph. Kalck, *J. Organomet. Chem.* 1995, 498, C10.
9. F. Azzaroni; P. Biscarini; S. Bordoni; G. Longoni; E. Venturini, *J. Organomet. Chem.* 1996, 508, 59.
10. S. Sirol; Ph. Kalck, *New J. Chem.* 1997, 21, 1129.
11. E. V. Gusevskaya; E. N. dos Santos; R. Augusti; A. O. Dias; C. M. Foca, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000, 152, 15.
12. C. M. Foca; E. N. dos Santos; E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002, 185, 17.
13. A. O. Dias; R. Augusti; E. N. dos Santos; E. V. Gusevskaya, *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 41.
14. L. L. da Rocha; A. O. Dias; R. Augusti; E.N. dos Santos; E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998, 132, 213.
15. J. Chatt; L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1957, 4735.
16. C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 1977, 77, 313.
17. T. Bartik; F. Himmer; H. G. Schulte; K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.* 1984, 272, 29.



Estudo Comparativo da Influência do Bromo nas Posições β-pirrólicas da Porfirina Meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)porfirina em Reações Catalíticas de Oxidação de Cis-cicloocteno e Cicloexano

Eliane do Nascimento¹, Gilson de Freitas Silva¹, Fabiana Andrade Caetano¹, Marcela Aparecida de Melo Fernandes¹, Marla Eliza Moreira Dai de Carvalho¹, Ynara Marina Idemori^{1*}

Universidade Federal de Minas Gerais
*ynide@dedalus.lcc.ufmg.br

Resumo-Abstract

A influência de grupos retiradores de elétrons nas porfirinas de manganês β-halogenadas, cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)-β-hexabromoporfirinamanganês (III) (MnBr₆TCMPPCl) e cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)-β-octabromoporfirinamanganês (III) (MnBr₈TCMPPCl) foi estudada com base nas propriedades redox e catalítica em reações de oxidação de cicloexano e cis-cicloocteno. A síntese dessas duas metaloporfirinas foi feita a partir de MnTCMPPCl e CuTCMPP, respectivamente, e bromo líquido, em clorofórmio e à temperatura ambiente. Com relação ao potencial redox Mn(III)/Mn(II), observou-se um deslocamento de 0,33V para a MnBr₆TCMPPCl e de 0,43 V para a MnBr₈TCMPPCl com relação à MnTCMPPCl. Quanto à eficiência catalítica em reações de oxidação de cicloexano, as porfirinas de manganês hexa e octa-bromadas superaram a análoga MnTCMPPCl. Provavelmente devido à maior reatividade da espécie metal-oxo de alta valência em função dos efeitos eletrônico e estérico proporcionados pelos grupos retiradores de elétrons.

The influence of groups electron withdrawing in manganese-porphyrins β-halogenated, manganese (III) meso-tetrakis(4-carbomethoxyphenyl)-β-hexabromoporphyrin chloride (MnBr₆TCMPPCl) and manganese (III) meso-tetrakis(4-carbomethoxyphenyl)-β-octabromoporphyrin chloride (MnBr₈TCMPPCl), is investigated by their redox, optical and catalytic properties in the oxidation of cyclohexane and cis-cyclooctene. The syntheses of the metaloporphyrins are described by the reactions of MnTCMPPCl and CuTCMPP, respectively, with liquid bromine in chloroform to the room temperature. The redox potential Mn(III)/Mn(II) of MnBr₆TCMPPCl and MnBr₈TCMPPCl is dramatically affected as the number of halogen atoms increase, with a displacement anodic of 0,33 V and 0,43 V, respectively, in relation to the redox potential of analogue MnTCMPPCl. The manganese-porphyrins hexa and octa-brominated are more efficient in the oxidation of the cyclohexane than MnTCMPPCl, probably due to the largest metal-oxo specie reactivity because of the electron-withdrawing and stereo effects caused by the peripheral β-substituents of the macrocycle.

Introdução

Historicamente, o crescente interesse pelas metaloporfirinas foi desencadeado pelos trabalhos de Groves que em 1979 anunciou o primeiro sistema envolvendo a porfirina FeTPPCl como catalisador em reações de oxidação de cicloexano [1]. A partir de então, inicia-se a procura por novas metaloporfirinas e, especificamente, novos ligantes porfirínicos, surgindo as sucessivas gerações de porfirinas.

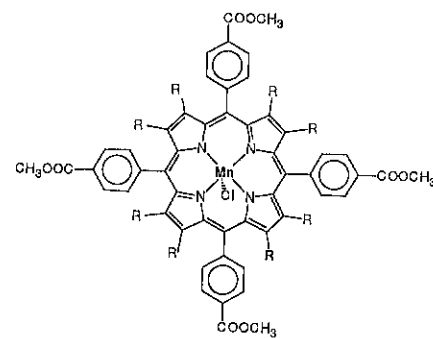
As tetraarilporfirinas simples, catalisadores de primeira geração [2,3] sofrem degradação oxidativa muito rápida, especialmente durante a oxidação de substratos pouco reativos como os alcanos. Foi preciso então, sintetizar

anéis porfirínicos que fossem mais resistentes à oxidação [4,5] e que propiciassem uma reação mais seletiva. Esses catalisadores foram obtidos com a introdução de substituintes eletronegativos nos grupos meso-arila da tetrafenilporfirina, inaugurando a segunda geração [5].

Na terceira geração de catalisadores, mais resistentes que os anteriores, estão as metaloporfirinas poli-halogenadas mais robustas contendo substituintes eletronegativos nas posições β-pirrólicas [6,7,8,9]. Essas porfirinas poli-halogenadas são melhores catalisadores em reações de hidroxilação de alcanos lineares pouco reativos, pois a presença de substituintes eletrorretiradores no anel pirrólico provoca uma variação

na reatividade intrínseca e na regioselectividade da espécie intermediária ativa de alta valência que é responsável pela atividade catalítica [10]. Como consequência da habilidade eletroretiradora dos substituintes halogênicos na periferia do anel, o intermediário de alta valência pode ser ativado e o orbital ocupado de maior energia (HOMO) terá sua energia diminuída explicando, assim, a menor degradação oxidativa do macrociclo [11].

Neste trabalho, as metaloporfirinas de 2ª e 3ª gerações (figura 1): cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)porfirinamanganês (II) (MnTCMPPCl), cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -hexabromo-porfirinamanganês (III) (MnBr₆TCMPPCl) e cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -octabromo-porfirinamanganês (III) (MnBr₈TCMPPCl), foram utilizadas como catalisadores em reações típicas de oxidação de cicloexano e cis-cicloocteno, tendo o iodossobenzeno (PhIO) como doador de oxigênio. Foi estudada a influência da per-halogenação na estabilidade desses complexos e no rendimento dos produtos de oxidação.



- 1) R = H (MnTCMPPCl)
- 2) 6 R = Br e 2 R = H (MnBr₆TCMPPCl)
- 3) R = Br (MnBr₈TCMPPCl)

Figura 1 – Estrutura das manganês-porfirinas estudadas.

Experimental

Materiais e Métodos

Todos os solventes utilizados nos experimentos foram purificados por destilação. Os espectros UV-vis foram obtidos em espectrofotômetro HP-8453A, na faixa de 190 nm a 1100 nm, em CHCl₃ em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-400 Advance (400 MHz, TMS como padrão interno), em CDCl₃. Os espectros de massa foram obtidos no Departamento de Química da Universidade de British Columbia (Vancouver, Canadá). Os estudos eletroquímicos foram realizados por voltametria cíclica em um Autolab usando

o programa GPES. Foi empregado um sistema convencional de três eletrodos, consistindo de um eletrodo de trabalho de Pt, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag como referência. As medidas eletroquímicas foram conduzidas a 20 mV/s em soluções de CH₂Cl₂ contendo 0,1 mol/L de eletrólito (n-tetrabutylamôniotetrafluoroborato – TBABF₄) e 2,8 x 10⁻⁴ mol/L de porfirinas, tendo o ferroceno como padrão interno. As análises de cromatografia gasosa foram realizadas no aparelho Shimadzu GC-17A, com detector FID e coluna capilar de Carbowax (30 m x 0,32 mm), usando 1-octanol como padrão interno.

Síntese de Catalisadores Metaloporfíricos

MnTCMPPCl: Cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)porfirinamanganês (II) foi obtida pela metalação de H₂TCMPP com Mn(OAc)₂·4H₂O em CHCl₃/CH₃OH (1:1) sob refluxo [12]. Depois de duas horas de reação o solvente foi completamente removido em evaporador rotatório sendo, então, adicionado o CHCl₃. A solução foi lavada três vezes com água destilada para remover o excesso de sal de manganês e secada com Na₂SO₄. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de alumina neutra usando, inicialmente, CHCl₃ como eluente, e posteriormente, uma mistura de CHCl₃/CH₃OH (20:1). A fração correspondente à MnTCMPPAc foi coletada, o solvente novamente eliminado e redissolvida em CH₃OH. A solução foi percolada em coluna contendo resina de troca iônica (Dowex 2x8, Cl⁻) e eluída com CH₃OH. O solvente foi eliminado e o sólido foi mantido em dessecador com P₂O₅. Rendimento: 89%.

MnBr₆TCMPPCl: cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -hexabromoporfirinamanganês (III) foi preparada pela reação de MnTCMPPCl com bromo líquido em excesso, conforme o procedimento descrito por Bhyrappa e Krishnan [13], usando CHCl₃ como solvente. Após 14 dias de reação à temperatura ambiente, a mistura foi lavada três vezes com água destilada. A fase orgânica coletada foi secada com Na₂SO₄ e o solvente foi parcialmente evaporado. A solução contendo a manganês-porfirina foi percolada em coluna cromatográfica de alumina básica usando uma mistura de CHCl₃/C₂H₅OH (20:1). A fração verde correspondente à MnBr₆TCMPPCl foi evaporada e mantida em dessecador com P₂O₅. Rendimento: 71%. TOF-MS (modo negativo) calculado para C₂₂H₁₆N₄O₈Br₆MnCl: m/z = 1408,7; valor encontrado m/z = 1408,3.

MnBr₈TCMPPCl: cloreto de meso-tetraquis(4-carbometoxifenil)- β -octabromoporfirinamanganês (III) foi obtida a partir da per-halogenação de CuTCMPP com bromo líquido, em CHCl₃, à temperatura ambiente [13]. Após 48 horas de reação, a mistura contendo CuBr₈TCMPP foi lavada três vezes com água destilada. A fase orgânica foi recolhida e secada com Na₂SO₄. A solução de CuBr₈TCMPP foram adicionados o ácido

trifluoroacético (TFA) e o ácido bromídrico (HBr), ambos concentrados, sob agitação e à temperatura ambiente. A desmetalção da cupro-porfirina produziu uma solução amarelada contendo a H₂Br₈TCMPP²⁺. A mistura de reação foi lavada com água e com solução aquosa saturada de NaHCO₃, resultando uma solução verde da H₂Br₈TCMPP (fase orgânica). Esta solução foi secada com Na₂SO₄ e o solvente eliminado. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de alumina básica, eluída com CHCl₃. A fração verde correspondente à H₂Br₈TCMPP foi evaporada e o sólido guardado em dessecador com P₂O₅. O rendimento em relação à CuTCMPP foi de 56%. A H₂Br₈TCMPP foi metalada pelo mesmo método descrito anteriormente para a MnTCMPPCl [12]. A MnBr₈TCMPPCl foi purificada em coluna de alumina neutra, eluída com CHCl₃/C₂H₅OH (20:1) e a troca do íon acetato por cloreto foi realizada em coluna de resina de troca iônica (Dowex 2x8, Cl⁻). TOF-MS (modo negativo) calculado para C₂₂H₁₆N₄O₈Br₈MnCl: m/z = 1566,5; valor encontrado m/z = 1566,2.

As manganês-porfirinas foram caracterizadas eletroquimicamente por meio de voltametria cíclica em CHCl₃ e TBABF₄ 0,1 mol/L.

Reações de Oxidação

As manganês-porfirinas, MnTCMPPCl, MnBr₆TCMPPCl e MnBr₈TCMPPCl, (4,0 x 10⁻⁷ mol) e o iodossobenzeno (4,0 x 10⁻⁴ mol), obedecendo à relação PhIO/MnP = 10, foram pesados em frascos de vidro de 2,0 mL, vedados com tampas de rosca e septos de teflon/silicone em balança analítica. Aos frascos de reação, foram adicionados, com auxílio de microsseringas Hamilton[®], 400,00 μ L de diclorometano (DCM) e 200,00 μ L dos substratos correspondentes (cicloexano ou cis-cicloocteno). A mistura de reação foi agitada manualmente por um minuto, à temperatura ambiente e, logo após, os frascos foram imersos em banho de água a 25°C, onde foram agitados por ultra-som durante 90 minutos. Após este período de agitação, a reação foi inibida por adição de soluções saturadas de sulfito de sódio e tetraborato de sódio em diclorometano (100,00 μ L). Em seguida foram adicionados 100 μ L do padrão interno 1-octanol (3,2 x 10⁻³ mol/L).

Além dessas reações típicas, foram realizadas reações de controle (em ausência de manganês-porfirina) nas mesmas condições anteriores, e observamos apenas traços dos produtos de oxidação em meio não catalítico. Todas as reações foram realizadas em triplicata e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa pelo método do padrão interno [14]. Os rendimentos foram calculados com base no iodossobenzeno.

Foi realizado ainda, um estudo da recuperação do catalisador, acompanhado por espectroscopia UV-vis, comparando as absorvâncias da banda Soret antes de adicionar os substratos e após inibir a reação.

Resultados e Discussão

Síntese de Catalisadores Metaloporfíricos: As porfirinas obtidas foram caracterizadas pelos métodos usuais de análise, tais como: espectroscopia eletrônica UV-vis, RMN ¹H e espectrometria de massa pelo método TOF-MS.

Via de regra, a obtenção de catalisadores metaloporfíricos per-halogenados é feita partindo de porfirinas de cobre, zinco ou cobalto [8, 9, 13, 15]. Dessa forma, para que seja obtido o correspondente catalisador contendo ferro ou manganês, é necessária a realização de uma etapa adicional de desmetalção. A síntese da MnBr₆TCMPPCl seguiu essa rota sintética usual, o que permitiu obter e caracterizar a H₂Br₆TCMPP. Entretanto, a MnBr₆TCMPPCl foi obtida diretamente da MnTCMPPCl, por um método de síntese direto que dá melhores rendimentos. Por outro lado, esse método inviabilizou a obtenção da porfirina base livre H₂Br₆TCMPP.

O espectro UV-vis (Tabela 1) mostrou o deslocamento batocromico característico da banda Soret [12], para as porfirinas hexa e octabromadas em relação à análoga não bromada MnTCMPPCl, justificado pela diminuição da energia entre os orbitais HOMO e LUMO [8]. Isso é devido à presença de grupos eletroretiradores e volumosos nas posições β -pirrólicas do anel que provocam uma grande diminuição na planaridade do mesmo. Logo, ocorre uma desestabilização dos orbitais HOMO enquanto os orbitais LUMO são mantidos e, com isso, a diferença de energia entre HOMO-LUMO decresce justificando o deslocamento para o vermelho das bandas eletrônicas de absorção [15].

Tabela 1. Espectroscopia eletrônica UV-vis para as porfirinas em CHCl₃.

Porfirina	Comprimento onda (nm)				
	421*	515	550	589	645
H ₂ TCMPP	421*	515	550	589	645
CuTCMPP	418*	541			
CuBr ₆ TCMPP	453	467*	583		
H ₂ Br ₆ TCMPP	471*	571	622	734	
MnTCMPPCl	376	479*	582	617	
MnBr ₆ TCMPPCl	384	498*	605	645	
MnBr ₈ TCMPPCl	408	506*	612	657	

* Correspondem à banda Soret.

O espectro de RMN ¹H, da base livre H₂Br₆TCMPP, mostrou a inexistência do sinal em δ 8,80 correspondente aos oito hidrogênios β -pirrólicos, que está presente no espectro da H₂TCMPP.

A Tabela 2 mostra a primeira redução centrada no metal para as manganês-porfirinas estudadas referente à

transferência de um elétron de Mn(III) → Mn(II). A MnTCMPPCl exibiu uma redução de um elétron irreversível com $E_{1/2} = -0,16$ V/NHE. Por outro lado, as porfirinas hexabromada e octabromada apresentaram valores de $E_{1/2}$ positivos em processos reversível e quase-reversível, respectivamente.

Foi observado o deslocamento anódico do potencial de redução de um elétron igual a 0,33 V/NHE e 0,43 V/NHE para as manganês-porfirinas MnBr₆TCMPPCl e MnBr₈TCMPPCl, respectivamente, em relação à análoga não bromada MnTCMPPCl (Tabela 2).

Tabela 2. Potenciais de redução, a 20 mV/s, (V vs NHE) em CH₂Cl₂, 0,1 mol.L⁻¹ TBABF₄.

Porfirina	$E_{1/2}$ (V) - Mn ^{III} - Mn ^{II}	Reversibilidade
MnTCMPPCl	-0,16	Irreversível
MnBr ₆ TCMPPCl	+0,17	Reversível
MnBr ₈ TCMPPCl	+0,27	Quasi-reversível

A introdução de bromo nas posições β-pirrólicas das porfirinas e dos seus derivados metálicos provoca um deslocamento do potencial redox do macrociclo para valores mais positivos (deslocamento anódico).

O deslocamento anódico do potencial de meia onda varia linearmente com o número de bromos β-pirrólicos, e é atribuído ao efeito retirador de elétrons desses grupos em conjugação com o sistema π do anel porfirínico. Esse fato é decorrente da diminuição da densidade eletrônica em ambos, metal central e sistema π conjugado do macrociclo, facilitando a redução [11,15,16].

Reações de Oxidação

O interesse em estudar a oxidação do cicloexano e do cis-cicloocteno deve-se à simplicidade desses sistemas como modelo para testes catalíticos; além disso, são exemplos típicos que se prestam bem para comparar os rendimentos das reações em diferentes sistemas.

As reações de hidroxilação do cicloexano por iodobenzeno (PhIO), catalisadas por manganês-porfirinas, são mais seletivas em relação à formação de cicloexanol (c-ol), apesar da produção de cicloexanona (c-ona) ser considerável.

Na Tabela 3, os valores percentuais dos produtos da hidroxilação do cicloexano, um substrato pouco reativo, catalisado pelos complexos porfirínicos halogenados são consideravelmente maiores para cicloexanol. Uma maior seletividade para o produto hidroxilado também é observada para estes catalisadores. Isto permite relacionar o deslocamento anódico do potencial redox desses catalisadores não-planos e deficientes em elétrons com o aumento da reatividade da espécie metal-oxo de alta valência e da estabilidade do catalisador halogenado.

Tabela 3. Rendimento dos produtos de hidroxilação do cicloexano por PhIO, catalisada por Mn-porfirinas, em presença de oxigênio e diclorometano.

Mn-Porfirina	Rendimento (%)		
	Cicloexanol (c-ol)	Cicloexanona (c-ona)	c-ol/c-ona
MnTCMPPCl	15	8	0,9
MnBr ₆ TCMPPCl	24	12	1,0
MnBr ₈ TCMPPCl	21	9	1,2

Condições: Cicloexano/diclorometano = 1:2 (v/v); [PhIO] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹; [MnP] = $5,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Agitação por ultra-som; 90 minutos, 25°C. Rendimento dos produtos baseado no PhIO de partida. Considerou-se o consumo de duas moléculas de PhIO para a cetona formada.

Tabela 4. Rendimento do produto de epoxidação do cis-cicloocteno por PhIO, catalisada por Mn-porfirina, em presença de oxigênio e diclorometano.

Mn-Porfirina	Rendimento (%)
	Cis-ciclooctenóxido
MnTCMPPCl	56
MnBr ₆ TCMPPCl	56
MnBr ₈ TCMPPCl	55

Condições: Cis-cicloocteno/diclorometano = 1:2 (v/v); [PhIO] = $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹; [MnP] = $5,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Agitação por ultra-som; 90 minutos, 25°C. Rendimento dos produtos baseado no PhIO de partida.

Nos processos de epoxidação do cis-cicloocteno (Tabela 4) pode-se afirmar que a per-halogenação não influencia significativamente os rendimentos da reação de epoxidação. No entanto, a espectroscopia eletrônica UV-vis revelou que as porfirinas halogenadas sofreram uma menor destruição oxidativa durante os processos catalíticos. Esse fato é uma vantagem a ser considerada uma vez que, uma das etapas competitivas nestes processos é a oxidação do anel porfirínico. Essa é a razão do grande interesse em se obter macrociclos deficientes em elétrons que são menos susceptíveis a ataques eletrofílicos da própria espécie ativa.

Conclusões

Com as manganês-porfirinas per-halogenadas é possível obter maiores rendimentos nas reações de hidroxilação do cicloexano. A presença de bromo nas posições β-pirrólicas confere uma maior estabilidade ao macrociclo e facilita a transferência de elétrons da espécie ativa de alta valência para o substrato, como ficou comprovado. Além disso, os complexos per-halogenados são mais resistentes à degradação oxidativa do anel, o que foi também comprovado por meio da espectroscopia eletrônica UV-vis. Após duas horas de reação ocorreu a regeneração das porfirinas de manganês per-bromadas

enquanto que, a maior parte do complexo não bromado era destruída durante as reações.

Agradecimentos

CNPq, Fapemig.

Referências Bibliográficas

- J. T. Groves; T. E. Nemo; R. S. Meyers. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032.
- D. Mansuy. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 129.
- B. Meunier. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 141.
- P. S. Traylor; D. Dolphin; T. G. Traylor. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 279.
- T. G. Traylor; S. Tsuchia. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1338. C. K. Chang; F. Ebina. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 778.
- P. Tagliatesta; J. Li; M. Autret; E. V. Caemelbecke; A. Villard; F. D'Souza; K. M. Kadish. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5570.
- B. Meunier; A. Robert; G. Pratviel; J. Bernadou in *The Porphyrins Handbook*, Vol. 4. K. M. Kadish; K. M. Smith; R. Guillard; Eds., Academic Press, San Diego, 2000, 119.
- G. A. Spyroulias; A. P. Despotopoulos; C. P. Raptopoulou; A. Terzis; D. de Nontauzon; R. Poilblanc; A. G. Coutsolelos. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2648.
- J. S. Rebouças; M. E. M. D. de Carvalho; Y. M. Idemori. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2002**, *6*, 50.
- J. F. Bártoli; O. Brigaud; P. Battioni; D. Mansuy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 440.
- F. D'Souza; A. Villard; E. V. Caemelbecke; M. Franzen; T. Boschi; P. Tagliatesta; K. M. Kadish. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4042.
- T. P. Wijesekera; D. A. Dolphin in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, R. A. Sheldon, Ed.; Marcel Dekker, New York, **1994**, 193-239.
- P. Bhyrappa; V. Krishnan. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 239.
- C. H. Collins; G. L. Braga; P. S. Bonato, *Introdução a Métodos Cromatográficos*, Unicamp, Campinas, 1990.
- M. Autret; Z. Ou; A. Antonini; T. Boschi; P. Tagliatesta; K. M. Kadish. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2793.
- G. Hariprasad; S. Dahal; B. G. Maiya. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3429.



Síntese enzimática de monolaurina a partir da reação de esterificação direta entre ácido láurico e glicerol

Carla C.B. Pereira¹, Juliana da S. Lisboa², Mônica A.P. da Silva¹ e Marta A.P. Langone^{2*}

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco E, Lab 1 221, Cidade Universitária, CEP: 21949-900, RJ, RJ, Brasil.

²Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier 524, PHLC, sl 310, CEP: 20550-013, RJ, RJ, Brasil, FAX (55) 21 2587-7227, * e-mail: langone@uerj.br

Resumo-Abstract

Monolaurina, o monoglicéride estudado neste trabalho, é um surfactante não iônico bastante empregado nas indústrias farmacêutica, de cosméticos e de alimentos. A síntese de monolaurina foi conduzida através da esterificação direta entre ácido láurico e glicerol em meio sem solvente. A lipase comercial imobilizada (Lipozyme IM 20, Novo Nordisk) foi misturada aos reagentes orgânicos, em reator batelada aberto com agitação constante. Os efeitos da razão molar ácido láurico/glicerol (0,7 a 1,3), da temperatura (51 a 59°C) e da concentração de Lipozyme (1,5 a 4,5 %p/p) foram determinados utilizando a técnica do planejamento experimental. As reações foram conduzidas por 6 horas e as concentrações de ácido láurico, mono-, di- e trilaurina foram determinadas por cromatografia gasosa. Os melhores resultados foram alcançados nas seguintes condições reacionais: razão molar ácido láurico/glicerol igual a 1,0, temperatura de 55°C e concentração de enzima de 3,0 % p/p. Sob essas condições a conversão foi de 75% e a seletividade em monolaurina de 60%.

Monolaurin, the monoglyceride studied in this work, is non-ionic surfactant with important applications in cosmetic, pharmaceutical and food industries. The synthesis of monolaurin was carried out by esterification of lauric acid with glycerol in a solvent-free system. A commercial immobilized lipase (Lipozyme IM 20, Novo Nordisk) was mixed with the organic reagents, in an open batch reactor with constant stirring. The effects of fatty acid/glycerol molar ratio (0.7 to 1.3), temperature (51 to 59°C) and Lipozyme concentration (1.5 to 4.5 %w/w) on the selectivity of monolaurin were determined using an experimental design technique. Reactions were carried out for 6 h and the concentration of lauric acid, mono-, di- and trilaurin were determined by capillary gas chromatography (GC). The best results were obtained under the following experimental conditions: lauric acid/glycerol molar ratio of 1.0, temperature of 55°C, and enzyme concentration of 3.0 %w/w. Under these conditions the conversion was 75% and selectivity towards monolaurin was 60%.

Introdução

A monolaurina, monoglicéride proveniente do ácido dodecanóico, ou ácido láurico, com o glicerol, é um surfactante não iônico, com importantes aplicações nas indústrias farmacêutica, de alimentos e de cosméticos devido as suas propriedades físico-químicas e, principalmente, ao balanço hidrofílico-hidrofóbico de sua estrutura. Além disso, ao contrário dos surfactantes iônicos, os monoésteres como a monolaurina, podem ser ingeridos pelos seres humanos, não apresentando efeitos colaterais e não produzindo irritações quando em contato com a pele [1]. Recentemente, também tem sido relatada a utilização da monolaurina na indústria farmacêutica devido a sua atividade antimicrobiana [2-4]. A monolaurina tem demonstrado possuir um largo espectro de atividade contra fungos e vírus. Além de possuir

atividade antiviral, a monolaurina também aumenta as defesas do organismo contra invasões virais potencializando eventos imunológicos iniciados por outros agentes como antígenos.

O processo químico em escala industrial para a produção de monoglicérides usa a transesterificação ou glicerólise de gorduras e óleos a altas temperaturas (220-250°C), na presença de catalisadores alcalinos inorgânicos (KOH, Ca(OH)₂), sob atmosfera de gás nitrogênio [1]. Este processo apresenta muitas desvantagens: o produto apresenta pureza limitada, coloração escura e sabor de queimado. Além disso, essas reações não são seletivas e consomem muita energia. Recentemente, alguns estudos envolvendo rotas catalíticas alternativas têm sido realizados, tais como esterificações diretas entre ácidos graxos e glicerol

usando resinas sólidas catiônicas, peneiras moleculares, zeólitas, materiais mesoporosos funcionalizados como o MCM-41 e catalisadores sólidos, tais como MgO e ZnO.

Uma alternativa que vem sendo desenvolvida nos últimos anos é a utilização de lipases como biocatalisadores para a síntese de monoglicérides, como um caminho potencial para substituir os processos químicos convencionais [5]. As principais razões são a utilização de condições reacionais brandas, resultando em produtos de melhor qualidade e menores custos de energia, a seletividade das lipases e a possibilidade de se utilizar um processo mais eficiente com menores problemas ambientais [6].

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese de monolaurina a partir da reação de esterificação direta do glicerol com ácido láurico, catalisada pela lipase, em meio sem solvente. Tal sistema evita o problema de separação, de toxicidade e de inflamabilidade dos solventes orgânicos, permite a recuperação do produto sem as etapas de purificação ou evaporação do solvente, diminuindo o custo do produto final, e aumenta a concentração dos reagentes no reator.

Experimental

Materials

Lipozyme IM-20 (lipase de *Mucor miehei*, imobilizada em resina de troca aniônica) foi gentilmente doada pela Novo Nordisk A/S (Bagsvaerd, Dinamarca). Os padrões cromatográficos (mono-, di- e trilaurina) foram fornecidos pela Sigma Co. (St. Louis, MO, USA). Acetato de etila P.A., n-hexano P.A., acetona P.A., etanol P.A., glicerol P.A. e ácido láurico P.A. (99,9%) foram obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha).

Medida da atividade da lipase

A atividade da Lipozyme IM 20 foi determinada pelo consumo de ácido láurico na reação de esterificação com o glicerol (razão molar ácido láurico/glicerol igual a 3) a 60°C, com a concentração de enzima igual a 5% (p/p), conforme o método descrito em Langone e Sant'Anna [7]. Uma unidade de atividade de esterificação é a quantidade de enzima que consome 1μmol de ácido láurico por minuto (U.I.), nas condições citadas. A enzima utilizada neste trabalho possui atividade de esterificação de 20UI/g.

Análise da fase apolar

O ácido láurico e mono-, di- e trilaurina foram analisados por cromatografia gasosa, de acordo com o método descrito em Langone e Sant'Anna [7]. As concentrações dos componentes foram calculadas a partir das curvas padrões obtidas para essas substâncias.

Reação de esterificação

Os experimentos foram realizados, em duplicata, em um reator de 20mL, termostaticado, aberto, com agitação

constante. O sistema reacional consistiu na mistura dos reagentes (ácido láurico e glicerol) e do biocatalisador, Lipozyme IM-20. O progresso da reação foi acompanhado pela retirada de alíquotas de 20μL, ao longo da reação, e que foram analisadas pelo método cromatográfico descrito anteriormente.

Planejamento experimental

A importância das variáveis em um processo pode ser determinada por um método de planejamento experimental, que possibilita o planejamento e execução de forma racional e organizada de um número de ensaios reduzidos ao mínimo necessário [8]. Para analisar o efeito das variáveis temperatura (T), razão molar ácido láurico/glicerol (R) e concentração de enzima (E) na seletividade em monolaurina foi utilizada a técnica de planejamento fatorial 2³ com ponto central. A Tabela 1 apresenta os valores estudados para cada variável. As variáveis e seus níveis foram escolhidos com base na literatura e em estudos preliminares [9].

Tabela 1. Variáveis e níveis de variação.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
T(°C)	51	55	59
R	0,7	1,0	1,3
E (%p/p)	1,5	3,0	4,5

Resultados e Discussão

⇒ Planejamento Experimental

Os resultados das reações de síntese de monolaurina foram expressos em fração molar dos componentes da fase não polar (ácido láurico, monolaurina, dilaurina e trilaurina). O parâmetro seletividade em monolaurina foi escolhido para definir as melhores condições reacionais e é definido como a razão entre a concentração de monolaurina e a concentração dos produtos do meio reacional (mono-, di- e trilaurina). Os resultados obtidos para as reações pré-determinadas no planejamento experimental estão apresentados na Figura 1.

De acordo com a Figura 1, verifica-se que os melhores resultados em termos de fração molar (%) e de seletividade (%) em monolaurina foram obtidos na temperatura de 55°C, com razão molar dos reagentes igual a 1,0 e concentração de enzima de 3,0% (p/p).

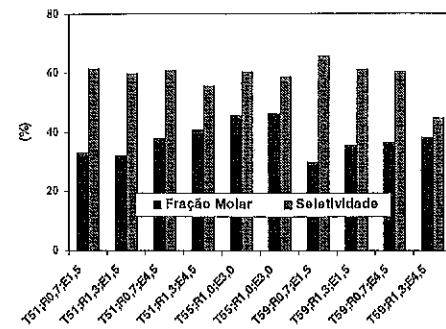


Figura 1. Influência das variáveis (T, R e E) na fração molar e na seletividade em monolaurina, após 6 horas de reação.

Os resultados foram analisados utilizando o software STATISTICATM 5.9 for Windows versão 5.5 da Statsoft, onde foram determinados os valores dos efeitos de cada um dos parâmetros estudados e suas interações em relação à seletividade em monolaurina. Os coeficientes, os erros padrões associados e os efeitos estão ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros estatísticos para o planejamento experimental 2³ com ponto central.

Fator	Coefficiente	Erro Padrão	Efeito
Média	58,759	0,366	58,759
R	-3,352	0,409	-6,704
T	-0,694	0,409	-1,389
E	-3,302	0,409	-6,604
R*T	-1,628	0,409	-3,256
R*E	-1,861	0,409	-3,721
T*E	-2,011	0,409	-4,021
R*T*E	-1,004	0,409	-2,009

De acordo com a Tabela 2, observa-se que os efeitos principais são negativos, conseqüentemente, verifica-se uma diminuição na seletividade em monolaurina quando o nível superior (+1) de cada variável (T, R, E) é empregado.

Para avaliar se os efeitos calculados eram significativamente diferentes de zero, utilizou-se o teste de t de Student. Na Figura 2 estão ilustradas essas avaliações através do gráfico de Pareto. Este gráfico

também inclui uma linha vertical, que indica a mínima magnitude dos efeitos estatisticamente significativos para um nível de 95% de confiança. Os valores apresentados nas colunas horizontais são os valores do teste de t de Student para cada valor fator. Um efeito que exceda a linha vertical é considerado significativo.

Desta forma, a partir dos resultados observados, conclui-se que a razão molar dos reagentes e a concentração de enzima são as variáveis que apresentam maior significância na seletividade em monolaurina. A interação entre as variáveis também possui significância estatística.

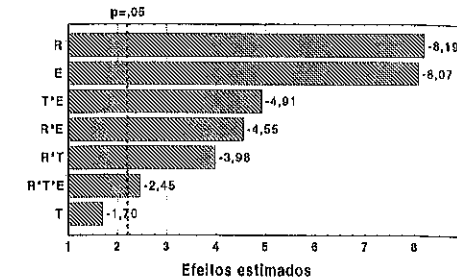


Figura 2. Gráfico de Pareto dos efeitos sobre a seletividade em monolaurina após 6 horas de reação.

⇒ Influência da concentração da preparação enzimática

A concentração de Lipozyme-IM foi uma das variáveis que apresentou influência na síntese de monolaurina, como foi visualizado através do gráfico de Pareto (Figura 2). Desta forma, foram propostos vários experimentos com diferentes teores da preparação enzimática, mantendo-se a razão estequiométrica dos reagentes e a temperatura de 55°C. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 3.

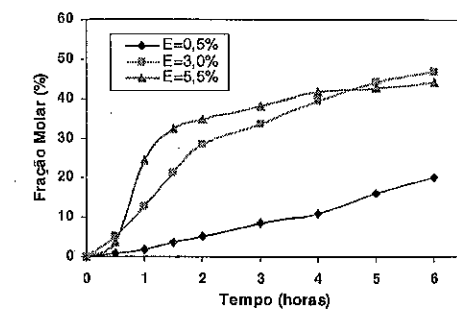


Figura 3. Efeito da concentração de Lipozyme-IM na fração molar em monolaurina à 55°C, com razão estequiométrica dos reagentes, após 6 horas de reação.

Os valores obtidos para fração molar em monolaurina após 6 horas de reação foram muito próximos para os teores de Lipozyme-IM de 3,0 e 5,5% (p/p), como pôde ser visualizado na Figura 3.

Desta forma, visando a diminuição dos custos operacionais, optou-se pela utilização de menores teores da preparação enzimática (3,0% p/p).

⇒ Influência da razão molar dos reagentes

Como visto no gráfico de Pareto (Figura 2), a razão molar dos reagentes (ácido láurico/glicerol) é a variável que apresenta maior importância estatística na síntese de monolaurina. Através da Figura 1, observa-se que os experimentos que empregaram a razão molar estequiométrica dos reagentes resultaram em maiores frações molares de monolaurina.

O aumento na concentração do ácido láurico (R=1,3) provocou uma diminuição da seletividade para a monolaurina, enquanto que a utilização de um excesso de glicerol (R=0,7), não resultou em um aumento significativo na fração molar de monolaurina, como pode ser observado na Figura 1.

Da Silva [10] estudou a adição de glicerol de forma escalonada, durante a reação entre glicerol e ácido cáprico utilizando lipase, considerando que o glicerol é uma substância polar e, que em excesso pode ser adsorvida pelo suporte da enzima imobilizada, retirando a camada de água necessária para a sua estabilização, e portanto, provocando a inativação da enzima. A reação com a adição escalonada de glicerol foi comparada com a reação tradicional, onde toda a massa necessária de glicerol era adicionada ao início da reação. O autor concluiu que a adição de glicerol de forma escalonada não favoreceu a síntese de monocaprina, nas reações conduzidas a 55°C, com Lipozyme-IM a 3,0% (p/p).

Wong *et al.* [11] também investigaram o efeito da razão molar dos reagentes na síntese de monocaprina a partir da reação entre o ácido cáprico e glicerol usando lipase de *C. rugosa*. Os autores concluíram que um excesso de glicerol na mistura reacional inibia a atividade da enzima.

Desta forma, a razão molar dos reagentes escolhida para este trabalho, tendo em vista a síntese de monolaurina, foi a razão estequiométrica (R=1).

⇒ Influência da temperatura

Apesar da temperatura não se apresentar como uma variável estatisticamente significativa na síntese de monolaurina, sua influência foi analisada. Desta forma, investigou-se neste trabalho, a influência da temperatura, utilizando-se um teor de preparação enzimática de 3,0%(p/p) e razão molar de reagentes igual a 1.

O aumento da temperatura não foi favorável à síntese de monolaurina, o que pode ser evidenciado pelos menores valores de fração molar de monolaurina durante o curso de reação conduzida a 62°C (Figura 4).

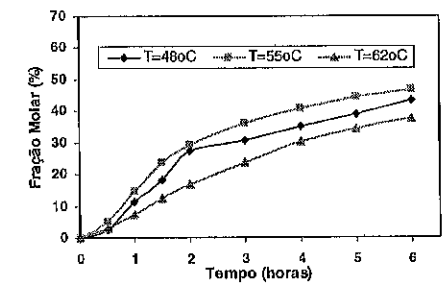


Figura 4. Influência da temperatura na fração molar de monolaurina, com razão estequiométrica dos reagentes e teor de preparação enzimática de 3,0% (p/p).

Langone *et al.* [9] observaram uma menor estabilidade térmica da Lipozyme-IM nas reações de síntese de monoglicérides (monomiristina, monolaurina) comparativamente com a síntese dos respectivos triglicérides. A síntese dos triglicérides em meio sem solvente a partir da reação de esterificação direta entre o excesso de ácido graxo e glicerol (R=5) foi possível em temperaturas de até 100°C, permitindo uma seletividade de 100% em triglicéride, após 24 horas de reação. Já nas reações de síntese de monoglicérides, realizadas com razão molar de reagentes igual a 1,0, o aumento da temperatura de 60°C para 90°C resultou numa diminuição na fração molar de monoglicéride de cerca de 30%.

Portanto, de acordo com a Figura 4, observa-se que a melhor condição, em relação à fração molar para a síntese de monolaurina foi obtida na temperatura de 55°C.

⇒ Condição otimizada

Considerando-se os resultados apresentados, estabeleceu-se que a melhor condição experimental para a síntese de monolaurina foi obtida utilizando-se a razão estequiométrica dos reagentes, teor da preparação enzimática de 3,0% (p/p), à temperatura de 55°C. A Figura 5 mostra a composição da fase apolar do meio reacional, em função do tempo de reação, para a síntese de monolaurina nas condições citadas.

A composição final obtida após 6 horas de reação, nas condições otimizadas, foi de 45,5% de monolaurina, 26,8% de dilaurina, 3,1% de trilaurina e 24,6% de ácido láurico.

Esses resultados são próximos aos obtidos pela glicérolise química de óleos e gorduras a elevadas temperaturas. O produto produzido contém 35-60% de monoacilglicéreis, 35-50% de diacilglicéreis, 1-20% de triacilglicéreis, 1-10% de ácidos graxos livres e sais de metais alcalinos [9].

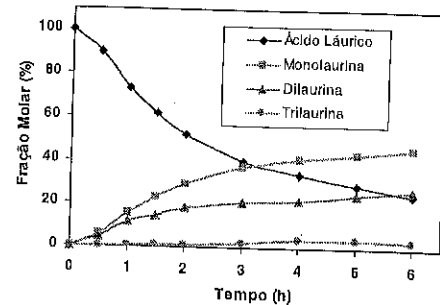


Figura 5. Composição da fase apolar do meio reacional da síntese de monolaurina a 55°C, com R=1,0 e E=3,0%.

Corma *et al.*[12] avaliaram alguns catalisadores sólidos básicos, como por exemplo, o MgO para a glicérolise de óleos ou gorduras. O melhor resultado alcançado foi uma conversão de triglicérides de 97% após 5 horas de reação a 240°C, com uma seletividade para os monoglicérides em torno de 75%. Porém, um excesso de glicerol foi usado (razão molar glicerol/triglicéride =12:1), o que resultou em um procedimento complexo, onde a mistura reacional foi primeiramente dissolvida em 2-propanol, seguida da extração dos ésteres com hexano.

Machado *et al.*[1] estudaram as zeólitas como catalisadores para a esterificação entre ácido láurico e glicerol. As condições reacionais otimizadas para a síntese da monolaurina foram: temperatura de 110°C, razão estequiométrica dos reagentes, teor de catalisador de 5% (p/p) e o tempo de reação foi de 24 horas. Os autores avaliaram os resultados usando como catalisadores da reação, as zeólitas Beta, Y e mordenita, sendo que os melhores resultados obtidos foram para a zeólita Beta, com rendimento em monolaurina de 20% e seletividades em torno de 65%.

Desta forma, o desenvolvimento da produção de monoglicérides pelo método enzimático pode se tornar mais competitivo que o processo químico, uma vez que utiliza condições reacionais mais brandas, consome uma menor quantidade de energia durante o processo de síntese, utiliza meios reacionais mais simples, ocorre em um menor tempo de reação, além de obter produtos de melhor qualidade.

Conclusões

O planejamento experimental foi uma importante ferramenta, pois identificou os parâmetros mais importantes para a síntese em monolaurina nas condições testadas. A síntese da monolaurina foi favorecida pela diminuição dos parâmetros estudados (T, R, E).

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a produção de monolaurina foi eficiente em um meio

reacional livre de solvente. Este sistema reacional sem solvente possui as vantagens da catálise enzimática em meio não aquoso, sem as desvantagens do emprego de solventes como: separação, toxicidade, inflamabilidade, diminuindo assim o custo do produto final e permitindo a recuperação deste produto sem etapas adicionais de purificação. Além disso, os resultados obtidos atendem aos requisitos da World Health Organization (WHO), a qual especifica que misturas usadas como emulsificantes devem conter pelo menos 70% de mono- e diglicérides, com mínimo de 30% de monoglicérides, sendo que os conteúdos de glicerol e triglicérides devem estar abaixo de 10% [13].

Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho indicam que o método de esterificação para a síntese de monolaurina utilizando somente os substratos (ácido láurico e glicerol), catalisados por uma lipase comercial imobilizada (Lipozyme-IM), mostrou ser bastante eficiente, permitindo a obtenção de quantidades apreciáveis de monolaurina, com boa seletividade.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ (Projetos E-20/170.731/2000 e E-26/150.356/2002) pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- M.S. Machado; J. Perez-Pariente; E. Sastre; D. Cardoso; A.M. Guerenú *Applied Catalysis A: General* **2000**, *203*, 321.
- A. Chaibi; L. Ababouch; F. Busta *Journal of Food Protection* **1996a**, *59*, 832.
- A. Chaibi; L. Ababouch; F. Busta *Journal of Food Protection* **1996b**, *59*, 716.
- L. Cotton; D. Marshall *Lebensm. Wiss. U. Technology* **1997**, *30*, 830.
- U. Bornscheuer *Enzyme and Microbial Technology* **1995**, *17*, 578.
- R. Rosu; Y. Uozaki; Y. Iwasaki; T. Yamane *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1997**, *74*, 445.
- M.A.P. Langone; G.L.P. Sant'Anna *Applied Biochemistry and Biotechnology* **1999**, *77*, 759.
- D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- M.A.P. Langone; M.E. de Abreu; M.J.C. Rezende; G.L.P. Sant'Anna *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2002**, *98-100*, 987.
- M.A.M. da Silva, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.
- W.C. Wong; M. Basri; C.N.A. Razak; A.B. Salleh *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2000**, *77(01)*, 85.
- A. Corma; S. Iborra; S. Miquel; J. Primo *J. Catal.* **1998**, *173*, 315.
- J.A. Arcos; C. Otero *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1996**, *73 (6)*, 673.



Uma Metodologia Eficiente e de Baixo Custo para a Recuperação de Catalisadores de Hidrossilação de Olefinas

Silvana Inês Wolke, Cristiane Rodrigues Drago Hoffmeister, Ricardo Gomes da Rosa*

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. Av. Bento Gonçalves 9500, Caixa Postal 15003, CEP 91501-111, Porto Alegre, RS; e-mail: rgomes@iq.ufrgs.br.

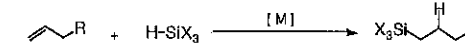
Resumo-Abstract

São apresentados os resultados de hidrossilação do 1-hexeno com trietilsilano, dimetilfenilsilano e trifenilsilano catalisada pelos complexos de ródio, $[RhCl(PPh_3)_3]$ (1), e $[RhClCO(PPh_3)_2]$ (2) no sistema de fases constituído por poli(óxido de etileno), PEO, diclorometano e heptano. Esse sistema pode tornar-se *homogêneo* (durante a reação) ou *bifásico* (para a separação de produtos e reciclo do catalisador) por variação de temperatura. Nas reações com trietilsilano e dimetilfenilsilano ambos os catalisadores puderam ser reciclados, sendo que com dimetilfenilsilano foi possível realizar quatro reciclagens com alta conversão e 100% de seletividade em $(CH_3)_2PhSi(CH_2)_5CH_3$.

An organic biphasic system containing poly(ethylene oxide) (PEO), dichloromethane and n-heptane has been applied in the hydrosilylation of hexene-1 with triethylsilane, dimethylphenylsilane and triphenylsilane catalysed by $[RhCl(PPh_3)_3]$ (1), or $[RhClCO(PPh_3)_2]$ (2). In this system, the catalytic reaction may be performed under homogeneous conditions and the phase separation induced by temperature changes, allowing the easy recovery of the catalysts and products. In the reactions using triethylsilane, both rhodium catalysts were recycled at least twice with no changes in conversion and selectivity. In the case of dimethylphenylsilane, four recycles were performed with high conversion and selectivity for the $(CH_3)_2PhSi(CH_2)_5CH_3$ product.

Introdução

A hidrossilação de α -olefinas é uma importante rota sintética para alquilsilanos de maior cadeia que servem como precursores para polímeros e lubrificantes (Esquema 1). A reação é catalisada por complexos de platina cobalto, rutênio e ródio em fase homogênea (1).



R = alquila, arila.
X = alquila, arila, O-alquila, O-arila, halogênios.
M = Rh, Ru, Pt, Co.

Esquema 1

Tecnologicamente, a aplicação de catalisadores homogêneos é limitada pela dificuldade de reciclagem e separação do catalisador dos produtos. Para contornar esses problemas, várias metodologias empregando

sistemas líquidos bifásicos já foram propostas. Entre estas, duas têm sido utilizadas industrialmente: *i)* água/solvente orgânico, em que o complexo metálico solubiliza-se em água e os produtos no solvente orgânico (2); *ii)* solvente perfluorado/solvente orgânico, em que o catalisador com ligantes fluorados é dissolvido no solvente perfluorado (3).

Outro tipo de sistema líquido bifásico consiste na utilização de polímeros solúveis em água funcionalizados com ligantes onde o complexo metálico irá se coordenar e formar um sistema cataliticamente ativo solúvel em água (4). Sistemas de fases onde o catalisador encontra-se dissolvido em um líquido iônico têm se mostrado uma alternativa muito interessante e aplicável a uma ampla gama de reações (5). Recentemente, foi mostrada a viabilidade dos sistemas bifásicos contendo poli(óxido de etileno)-PEO e solventes orgânicos como uma alternativa eficiente e de baixo custo para a separação de produtos e reciclagem do catalisador em reações de hidrogenação (6) e de epoxidação de olefinas (7). Devido à simplicidade do

sistema de fases PEO/ diclorometano/ heptano, que pode tornar-se homogêneo ou bifásico por variação de temperatura, permitindo a fácil separação de produtos e reciclagem de catalisadores (Figura 1) resolvemos estudá-lo em reações de hidrossililação de olefinas (8).

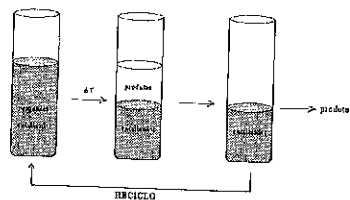


Figura 1: Separação de produtos e reciclagem do catalisador no sistema de fases PEO/diclorometano/heptano.

Ampliando-se o estudo desse sistema, o objetivo deste trabalho é o estudo da reação de hidrossililação do 1-hexeno com trietilsilano, dimetilfenilsilano e trifenilsilano catalisada pelos complexos de ródio, $[RhCl(PPh_3)_3]$, (1) e $[RhClCO(PPh_3)_2]$, (2).

Experimental

Considerações Gerais: Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte, utilizando a técnica de Schlenk. Os solventes utilizados foram previamente destilados sobre Na/benzofenona (heptano) ou CaH_2 (diclorometano). Utilizaram-se como catalisadores os complexos de ródio, $[RhCl(PPh_3)_3]$, (1), e $[RhClCO(PPh_3)_2]$, (2) o como substrato trietilsilano, dimetilfenilsilano e trifenilsilano e a olefina 1-hexeno. Os silanos foram utilizados como recebidos e o 1-hexeno foi passado em coluna contendo alumina neutra ativada e desgasificado em três ciclos de congelamento-vácuo-descongelamento.

Testes catalíticos: Os testes catalíticos foram efetuados em ampolas fechadas, utilizando uma relação molar Rh: silano: 1-hexeno de 1:1000:2000. Em uma reação típica, adicionaram-se 0,28g de PEO, 1,5ml de CH_2Cl_2 , 2,5ml de heptano, 0,013mmol de complexo de Rh, 13mmol de Et_3SiH e 26mmol de 1-hexeno. Após 1 hora ou 3 horas a 50°C, as fases foram separadas por resfriamento. A fase polar, contendo o catalisador, foi reutilizada e a fase apolar contendo os produtos foi analisada por cromatografia gasosa (CG) em um equipamento Shimadzu 17A com detector de ionização em chama, utilizando uma coluna capilar DB-5.

Espectrometria de Massas (EM-CG): Após separação por destilação, os produtos de hidrossililação foram analisados por espectrometria de massas em um

equipamento Shimadzu, modelo CG-MS-QP5050, com faixa de resolução de 45 a 400 u.m.a..

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nas reações de hidrossililação do 1-hexeno com Et_3SiH são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Hidrossililação do 1-hexeno com Et_3SiH , 1h, 50°C.

Catalisador	Conv.(%) ^a	Seletividade silanos(%) ^b		
		(A)	(B)	(C)
$[RhCl(PPh_3)_3]$	69	60	1	39
$[RhClCO(PPh_3)_2]$	43	75	1	24
1 ^o reciclo	42	79	1	20
2 ^o reciclo	40	76	1	23

a) conversão com relação ao Et_3SiH ; b) (A) = $C_{12}H_{24}Si$ (anti-Markovnikov); (B) = $C_{12}H_{24}Si$ (Markovnikov); (C) = $C_{12}H_{24}Si$.

Os resultados de EM-CG mostraram que os produtos (A) e (B) são os produtos de hidrossililação esperados, sendo (A) resultante da adição anti-Markovnikov e (B) da adição Markovnikov. (C) representa uma mistura de três isômeros com uma ligação dupla C=C. Esta proposição foi confirmada separando-se os produtos sililados da mistura por destilação e analisando-os por EM-CG. Os produtos (A) e (B) não apresentaram pico referente ao íon molecular ($m/z=200$) no espectro de massas, mas o pico referente a perda de etila ($m/z=171$) e os demais picos de fragmentação esperados. Os isômeros (C) apresentaram o pico referente ao íon molecular ($m/z=198$) correspondente à formação de alquilsilanos insaturados. Para confirmar esse resultado a mistura de alquilsilanos insaturados foi hidrogenada, no sistema de fases com catalisador de ródio, e analisada por EM-CG. Obteve-se um espectro de massas idêntico ao dos produtos saturados, o que mostra que efetivamente ocorreu a hidrogenação e que os produtos de partida, (C), tratavam-se de produtos com ligações duplas. Entretanto, com a análise da fragmentação dos produtos insaturados não foi possível determinar qual a estereoseletividade desses produtos. Para tanto utilizou-se a análise por RMN de hidrogênio que mostrou que o produto insaturado majoritário é o *trans*-1-trietilsilil-1-hexeno. Os outros dois isômeros provavelmente são o *cis*-1-trietilsilil-1-hexeno e 2-trietilsilil-1-hexeno.

A formação dos produtos poderia ser explicada considerando o ciclo catalítico conhecido para as reações de hidrossililação (Figura 2). O produto (A) é linear e resulta da adição anti-Markovnikov. O mesmo intermediário que gera o produto (A), pode sofrer eliminação β e produzir dois isômeros (C). (B) é o

produto ramificado resultante da adição Markovnikov e poderia ser formado pela adição do silano ao carbono menos hidrogenado da ligação dupla do 1-hexeno e posterior eliminação reductiva de maneira análoga à mostrada na Figura 2. O terceiro isômero (C) seria produzido por eliminação β do intermediário $[Rh]$ -alquil-silano.

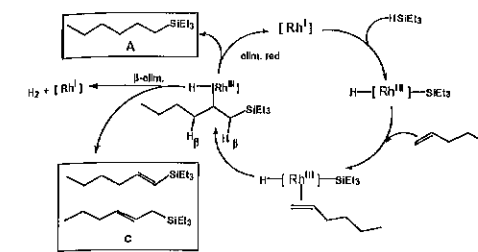


Figura 2. Ciclo catalítico da reação de hidrossililação do 1-hexeno com Et_3SiH .

Com relação à atividade dos catalisadores em 1 hora, verificou-se que (1) apresenta maior conversão na primeira reação do que (2). Entretanto, (2) pode ser reutilizado pelo menos duas vezes, apresentando conversões em torno de 40%. No terceiro reciclo, a conversão cai para cerca de 20%. (1) pôde ser reciclado pelo menos mais três vezes, mas os resultados de dez experimentos não apresentaram reprodutibilidade. Isto sugere que, no momento em que são realizadas as reciclagens do catalisador, poderia estar ocorrendo a entrada de ar no sistema. O oxigênio do ar poderia ser o responsável pelos resultados, já que é conhecido seu efeito como co-catalisador em reações de hidrossililação catalisadas pelo complexo de Wilkinson. Seu papel seria o de oxidar o ligante fosfina produzindo um complexo de ródio insaturado (9). Com ambos os complexos, o excesso de 1-hexeno sofre isomerização, o que é esperado tendo em vista a formação de espécies $[Rh]$ -H no ciclo catalítico proposto (Figura 2). Esta suposição é confirmada observando-se que, em baixas conversões para os produtos sililados, a isomerização do 1-hexeno também é muito baixa.

Para ambos os catalisadores, quando aumentou-se o tempo de reação de 1 hora para 3 horas mantendo-se constantes as demais condições, verificou-se um pequeno acréscimo na taxa de conversão (de 43 para 55%) no caso do catalisador (2), sem que houvesse alteração na seletividade para os alquilsilanos. Entretanto houve um aumento na taxa de isomerização do excesso de 1-hexeno. Em 1 hora de reação, tem-se 55% de 1-hexeno, enquanto que em 3 horas de reação esta percentagem cai para 1%, sendo que ocorre a formação majoritária do isômero *trans*-2-hexeno, que é termodinamicamente mais

estável. Esse resultado demonstra que a partir de 1 hora de reação, a reação de isomerização torna-se mais importante do que a de hidrossililação. A isomerização sempre acontece quando são utilizados complexos de ródio como catalisadores, já que ocorre a formação de espécies $[Rh]$ -H no ciclo catalítico proposto (Figura 2).

Na reação com o $(CH_3)_2PhSiH$, o tempo de reação necessário para obter-se as mais altas conversões foi de 3h, sendo possível reciclar o catalisador de Wilkinson (1) mais 4 vezes (Tabela 2) obtendo-se alta conversão e 100% de seletividade para $(CH_3)_2PhSi(CH_2)_5CH_3$. Esse número de reciclagens de catalisadores de hidrossililação nunca havia sido relatado em literatura. Resultados semelhantes foram obtidos com o complexo (2). A manutenção das taxas de conversão e seletividade nas reciclagens sugere que um maior número de reciclagens seja possível.

Tabela 2. Hidrossililação do 1-hexeno com $(CH_3)_2PhSiH$, 3h, 50°C.

Catalisador	Conv.(%)	Seletividade silanos(%)
		$(CH_3)_2PhSi(CH_2)_5CH_3$
$[RhCl(PPh_3)_3]$	85	100
1 ^o reciclo	86	100
2 ^o reciclo	94	100
3 ^o reciclo	95	100
4 ^o reciclo	92	100

Com o silano Ph_2SiH , com ambos os catalisadores, na primeira reação obteve-se cerca de 14% de conversão em 3 horas a 50°C. Praticamente não houve isomerização do 1-hexeno.

A diferença de reatividade observada com ambos os complexos com os três silanos utilizados pode ser explicada considerando a polarização da ligação $Si^{\delta-}-H^{\delta+}$ ou o impedimento estérico. No caso do Et_3SiH , o efeito indutivo das etilas reduz a deficiência de carga do silício tornando esta ligação menos polarizada o que dificulta a etapa de adição oxidativa da ligação Si-H ao Rh. No caso do $Ph(Me)_2SiH$ o efeito indutivo é menor devido à deslocalização promovida pela ressonância do anel aromático. Assim, a adição oxidativa é favorecida. Já, o $(Ph)_3SiH$, devido ao impedimento estérico imposto pelas três fenilas, dificulta a formação do intermediário de três centros na etapa de adição oxidativa.

Conclusões

O sistema sistema PFO, diclorometano e heptano pode ser utilizado eficientemente em hidrossilação de olefinas para a reciclagem do catalisador e recuperação dos produtos.

Na hidrossilação do Et₃SiH com o complexo (2) é possível reciclar o catalisador pelo menos duas vezes. No caso da hidrossilação com (CH₃)₃PhSiH, o catalisador pôde ser reciclado no mínimo 4 vezes apresentando altas taxas de conversão e a formação de um único produto. Com o (Ph)₃SiH obtiveram-se baixas taxas de conversão.

A diferença de reatividade poderia estar relacionada com a formação do intermediário resultante da adição oxidativa do silano ao complexo de ródio.

Agradecimentos

À PROPESQ-UFRGS pelo apoio financeiro. C.R.D.H (IC) e S.I.W. (RD) agradecem à FAPERGS e ao CNPq pelas bolsas concedidas. Ao Prof. Adriano Lisboa Monteiro pelas análises de EM-CG.

Referências Bibliográficas

1. Chalk, A. J., Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
2. Keim, W., Kowald, F. H., Goddard, R., Krüger, C.; *Angew. Chem., Int. Ed. English*, **1978**, *17*, 466; Kuntz, E. G. *Chemtech*, **1987**, 570.
3. Horváth, I. T. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 641.
4. a) Malmström, T., Andersson, C., Hjortkjaer, J. *J. Mol. Catal. A - Chemical*, **1999**, *139*, 139. b) Bergbrieter, D. E. *Catal. Today*, **1998**, *42*, 389.
5. Simon, L. C., Dupont, J., De Souza, R. F. *App. Catal. A: Gen.*, **1998**, *175*, 215.
6. R. G. da Rosa, L. Martinelli, L. H. M. da Silva and W. Loh, *Chem. Commun.* **2000**, 33; W. Loh, R. G. da Rosa, L. Martinelli, L. H. M. Silva, M. Spitzer, *Processo de Reciclo de Catalisadores Homogêneos em Sistemas Líquidos Bifásicos Contendo Polímero e Solventes Orgânicos*, 2000 Patente: Privilégio de Inovação -PI0005589-1, 10 de Novembro de 2000 (Depósito).
7. K. Dallmann, R. Buffon and W. Loh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *178*, 43.
8. Wolke, S. L., da Rosa R.G., 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, CT-001.
9. H. M. Dickers, R. N. Haszeldine, L. S. Malkin, A. P. Mather, R. V. Parish, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 308; M. Gustafsson, T. Frejd *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **2002**, 102.



Hidrogenação seletiva do mirceno catalisada por complexos de rutênio, cromo, irídio e ródio

Flávia Cristina C. Moura, Gilmar L. Ferreira, Marcelo G. Speziali, Elena V. Gusevskaya, Marla Helena Araujo e Eduardo N. dos Santos*

Departamento de Química - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG
*nicolau@dedalus.icc.ufmg.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho a hidrogenação seletiva do mirceno para produtos de monohidrogenação foi investigada utilizando-se como catalisadores complexos de Ru, Cr, Ir e Rh. Obteve-se alta seletividade (75-98%) para os produtos monohidrogenados (quatro isômeros) mesmo com alta conversão do substrato (>80%). Através da escolha apropriada do catalisador foi possível aumentar o rendimento para alguns dos produtos de monohidrogenação.

In this work the selective hydrogenation of myrcene to mono hydrogenation products has been investigated using complexes of Ru, Cr, Ir and Rh as catalysts. High selectivity (75 - 98%) for mono hydrogenation products (four isomers) has been achieved even at high conversion of the substrate (>80%). Through the appropriate choice of the catalyst it is possible to increase the yield of some of the mono hydrogenation products.

Introdução

O mirceno é um monoterpene de ocorrência natural que pode também ser obtido através da pirólise do β -pineno. Os derivados funcionalizados deste terpeno são de grande interesse para a síntese de produtos de química fina, como um intermediário para a síntese da vitamina A [1] e o mentol [2].

Sendo uma triolefina, a sua funcionalização utilizando, por exemplo, a hidroformilação, pode levar a uma gama de produtos [3]. Para aumentar a seletividade destas reações, diminuindo o número de regioisômeros, pode-se hidrogenar seletivamente o mirceno para diolefinas e monoolefinas, as quais posteriormente podem ser funcionalizadas.

Complexos de rutênio [4], cromo [5], irídio [6] e ródio [7] tem sido empregados para a hidrogenação seletiva de várias di e tri olefinas a monoolefinas ou diolefinas, respectivamente. Entretanto, há poucos estudos na literatura tratando da hidrogenação seletiva do mirceno [8]. Neste trabalho, fazemos um estudo detalhado da hidrogenação do mirceno empregando complexos de Ru, Cr, Ir e Rh como catalisadores.

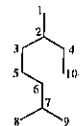
Experimental

Os complexos de [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂] [9], [RhH(CO)(PPh₃)₃] [10] e [IrCl(CO)(PPh₃)₂] [11] foram sintetizados por métodos descritos na literatura. O complexo de [Cr(CO)₃] foi adquirido comercialmente (Strem).

Os testes catalíticos foram conduzidos em uma autoclave Parr modelo 4565 com capacidade de 100 ml, adaptada com um amostrador de fase líquida, sensor eletrônico para monitoramento de pressão e um reservatório para a adição do substrato sob pressão. Os complexos foram previamente dissolvidos em cicloexano, a solução foi transferida para a autoclave e o substrato foi introduzido no reservatório. A autoclave foi fechada, purgada, pressurizada com hidrogênio até 20 atm e aquecida até a temperatura de trabalho. A válvula de adição do substrato foi aberta e após 2 min foi retirada uma amostra líquida. Outras amostras foram retiradas a 15 min, 30 min e a cada hora, até quatro horas.

Os produtos foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os compostos 4-7 foram analisados como uma mistura por

RMN ¹H e ¹³C com DEPT. Analisando misturas de várias proporções de 4-7 foi possível atribuir inequivocamente as suas estruturas.

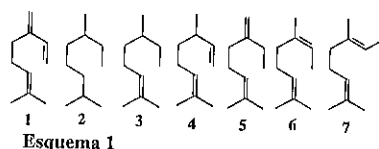


RMN de ¹³C (50.288 MHz, CDCl₃, 25 °C): 4: δ 18,02 (C8), 20,54 (C1), 26,07 (C9), 37,80 (C2), 112,67 (C10), 124,80 (C6), 131,84 (C7) e 146,42 (C4). 5: δ 12,74 (C10), 18,02 (C8), 26,05 (C9), 107,91 (C1), 124,80 (C6), 131,84 (C7) e 131,85 (C2). 6: δ 13,56 (C10), 18,02 (C8), 23,75 (C1), 26,07 (C9), 26,80 (C5), 31,98 (C3), 119,43 (C4), 124,80 (C6), 131,84 (C7), e 136,33 (C2). 7: δ 13,69 (C4), 124,80 (C6), 131,84 (C7), e 136,33 (C2). 8: δ 13,69 (C4), 124,80 (C6), 131,84 (C7), e 136,33 (C2). 9: δ 13,69 (C4), 124,80 (C6), 131,84 (C7), e 136,33 (C2). 10: δ 13,69 (C4), 124,80 (C6), 131,84 (C7), e 136,33 (C2).

A análise quantitativa foi realizada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Shimadzu GC17 equipado com uma coluna capilar de sílica recoberta com Carbowax 20M, injetor do tipo split (280°C) e detector de ionização em chama (250°C), coluna 50°C, gás de arraste H₂ (2,0 ml/min). A distribuição dos produtos foi obtida por normalização de áreas.

Resultados e Discussão

Neste trabalho a hidrogenação do mirceno **1** foi estudada utilizando como catalisadores: 10% Pd/C, [RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₃], [Cr(CO)₃], [IrCl(CO)(PPh₃)₂], e [Rh(CO)(H)(PPh₃)₃]. Utilizando-se o catalisador 10% Pd/C a 80°C e 20 atm de hidrogênio, em 30 minutos o mirceno foi convertido ao produto de hidrogenação total **2**. Com os demais catalisadores pode-se obter os produtos de hidrogenação parcial **3-7**, em seletividades que variaram de acordo com os catalisadores empregados e as condições de reação (Esquema 1).



Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da hidrogenação do mirceno catalisada por complexos de Ru, Cr, Ir e Rh. Para facilitar a análise comparativa, a seletividade para monohidrogenação e a distribuição dos produtos foi determinada a 80% de conversão do mirceno. Pode-se observar que a atividade catalítica cresce no sentido Ru < Cr < Ir < Rh. Para as mesmas condições de reação (testes 1-4), de um modo geral, a distribuição de produtos se assemelha, embora diferenças mereçam ser destacadas. A seletividade para monohidrogenação (4 + 5 + 6 + 7) varia entre 75% (Cr e Ir) e 83% (Ru e Rh). Com o complexo de rutênio, os produtos **5** e **7** são privilegiados, ao passo que para os demais complexos são privilegiados os produtos **5** e **6**.

Na tentativa de aumentar a seletividade para os produtos de monohidrogenação, ou seja suprimir a dihidrogenação, foram realizados testes a temperatura mais baixa e adicionado-se um excesso do PPh₃, no sistema com o catalisador de ródio. A 100°C, e razão atômica P/Rh = 20, a atividade catalítica foi drasticamente reduzida. Entretanto, a reação foi realizada a 140°C com atividade considerável. Utilizando-se um excesso de PPh₃ (P/Rh = 20) atingiu-se uma excelente seletividade para os produtos monohidrogenados (95%, teste 5), sendo que durante 4 horas de reação 80% do mirceno foi convertido. Como o complexo de ródio sem a adição de PPh₃ é bastante ativo mesmo a 100°C, a sua atividade foi estudada a 80°C (teste 6). A atividade nesta temperatura foi ainda elevada (80% de conversão em 1 hora) e a seletividade para a monohidrogenação atingiu 98%. Ressalve-se, entretanto, que as condições em que foi conduzido o teste 6 foram ligeiramente diferentes dos demais. Neste teste o benzeno foi utilizado como solvente e o reator foi aquecido da temperatura ambiente a temperatura de trabalho na presença do substrato, enquanto que para os demais testes a reação foi conduzida em ciclohexano e o substrato foi introduzido com o reator já na temperatura de trabalho.

Na Figura 1 está mostrada a evolução dos produtos em função do tempo de reação tendo o complexo de ródio como catalisador nas condições do teste 4. Enquanto o mirceno está presente no meio reacional, o único produto primário consumido é **4**. Entretanto, após o mirceno ter sido consumido, os produtos **5**, **6** e **7** são hidrogenados resultando na formação de **3**. A rapidez de hidrogenação decresce no sentido **5** > **6** > **7**. A medida em que **3** aumenta a sua concentração, este é também hidrogenado ao produto **2**. Em linhas gerais, este comportamento é observado também para o complexo de irídio, porém a formação do produto **3** se dá mais rapidamente. As reações com os complexos de cromo e rutênio não foram acompanhadas após a conversão total do mirceno.

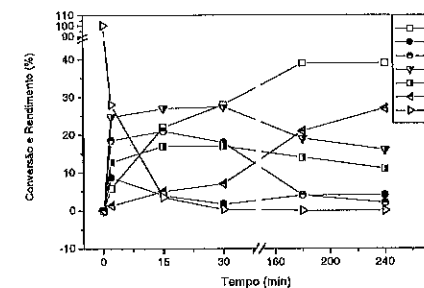
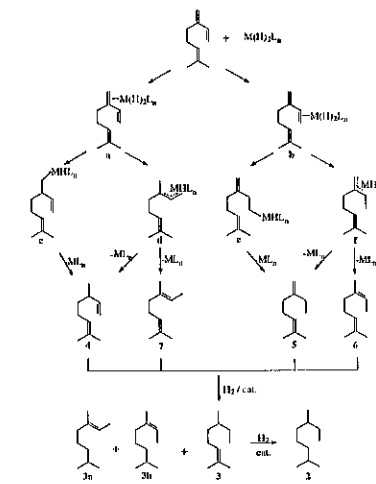


Figura 1. Hidrogenação do mirceno utilizando-se o catalisador [RhH(CO)(PPh₃)₃] (condições do teste 4, Tabela 1).

Os resultados obtidos podem ser interpretados considerando-se os caminhos de reação mostrados no Esquema 2.

O catalisador pode ser um complexo metálico contendo um ligante hidreto (mecanismo monohidreto) ou dois ligantes hidreto (mecanismo dihidreto). No primeiro caso, a adição oxidativa do hidrogênio molecular ocorre após a inserção da olefina na ligação metal-hidreto e no segundo caso, a etapa de adição oxidativa do hidrogênio ocorre anteriormente a essa inserção.

No Esquema 2, considera-se o mecanismo dihidreto onde o catalisador é representado por M(H)₂L_n, entretanto um raciocínio análogo seria possível para o mecanismo monohidreto. Primariamente, a olefina se coordena por uma das duplas conjugadas, formando os intermediários *a* e *b*. Se o hidreto é transferido para o carbono interno, são formados os intermediários metal-alkila *c* e *e* que dão origem aos produtos **4** e **5**, respectivamente. Por outro lado, se o hidreto é transferido para o carbono terminal, são formados os intermediários η^3 -alfílicos *d* e *f*. Adição do segundo hidreto ao carbono terminal no intermediário *d* resulta na formação do produto **7**, enquanto a transferência do hidreto ao carbono η^3 -alfílico dissubstituído origina o produto **4**. No intermediário *f*, se o hidreto é transferido para o carbono terminal, o produto formado é o **6**; enquanto a adição do hidreto ao carbono η^3 -alfílico substituído pela metila resulta em **5**. Os produtos **4-7** podem ser posteriormente hidrogenados a **3** e este hidrogenado a **2**.



Esquema 2

São ainda observados picos cromatográficos de intensidade muito pequenas, que podem ser atribuídos aos produtos **3a** e **3b**, além de possíveis produtos de isomerização das ligações duplas nos produtos majoritários. A distribuição de produtos depende não só de qual caminho é o mais favorável cineticamente em determinadas condições de reação, mas também da competição entre as olefinas pelos sítios catalíticos do metal.

Assim, a reatividade de uma determinada olefina depende não apenas da sua natureza e da sua concentração, mas também da natureza e da concentração das demais olefinas presentes, o que torna o sistema bastante complexo. É razoável supor que os caminhos de reação que envolvem intermediários η^3 -alfílicos sejam favorecidos cineticamente e que as olefinas conjugadas tenham a preferência de se coordenar ao metal pela formação de complexos do tipo η^4 -diolefinicos. Assim, é esperado que, enquanto houver mirceno em quantidades apreciáveis, os produtos primários **4-7** não sejam hidrogenados rapidamente. Após a redução da concentração do mirceno, acentua-se a hidrogenação das olefinas não conjugadas. A ordem de reatividade decrescente prevista [12] é: olefina terminal monossustituída **4**, olefina terminal 2,2'-dissubstituída **5**, isômero *Z* da olefina interna trissubstituída **6**, isômero *E* da olefina interna trissubstituída **7**. A reatividade de **6** e **7** se assemelha a de **3**, assim, a hidrogenação dessas diolefinas é acompanhada pela hidrogenação de **3**, originando o produto **2**.

Conclusões

A hidrogenação do mirceno catalisada por complexos de Ru, Cr, Ir e Rh resulta na formação de produtos de monohidrogenação 4-7, dihidrogenação 3 e hidrogenação total 2. Pela escolha apropriada do catalisador e das condições de reação, pode-se obter excelente seletividade para os produtos monohidrogenados (>95%) com elevada conversão do mirceno (> 80%). O metal de escolha para a monohidrogenação seletiva do mirceno é o ródio a temperaturas abaixo de 100°C, entretanto, caso se deseje privilegiar a seletividade para determinados produtos, a escolha de outros metais pode ser útil. A utilização do complexo de rutênio favorece os compostos 5 e 7, enquanto que os complexos de ródio e irídio favorecem o composto 6.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, PRPq-UFMG.

Referências Bibliográficas

1. L. Lavenot, A. Roucoux, H. Patin, *J. Mol. Catal.*, **1997**, *118*, 153.
2. R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 345.
3. C.M. Foca, H.J.V. Barros, E.N. dos Santos, E.V. Gusevskaya, J.C. Bayón, *New J. Chem.*, **2003**, in press.
4. D.R. Fahey *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 80.
5. L.W. Gosser, US Patent, **1972**; 3,673,270
6. W. Strohmeier, L. Weigelt *J. Organometal. Chem.* **1974**, *82*, 471.
7. G.F. Pregaglia, G.F. Ferrari, A. Andretta, G. Capparella, F. Genoni, R. Ugo, *J. Organometal. Chem.*, **1974**, *70*, 89.
8. a) J. Tanaka, K. Takabe, M. Nagata, T. Suzuki, T. Katagiri, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1974**, *4*, 807; b) T. Chandiran, S. Vancheesan, *J. Mol. Catal.*, **1994**, *88*, 31.
9. T.A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945.
10. N. Ahmad, J.J. Levison, S.D. Robinson, M.F. Uttley, *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 82.
11. J.P. Collman, C.T. Sears Jr., M. Kubota, *Inorg. Synth.*, **1990**, *28*, 92.
12. H. Tanaka, in: *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost e I. Fleming (Eds.), Pergamon, New York, **1993**, p.444.



SÍNTESES E ESTUDOS CATALÍTICOS DE COMPLEXOS DE VANADILO DERIVADOS DE SALICILALDEÍDO

Ana Paula A. Marques*, Edward R. Dockal, Ieda L. V. Rosa e Fabiana C. C. Skrobot

e-mail: anapaula@dq.ufscar.br

Laboratório de Cinética e Luminescência, Universidade Federal de São Carlos,
Rodovia Washington Luiz, Km235, cep 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil

Resumo-Abstract

Complexos de oxovanádio(IV), VO²⁺, contendo Bases de Schiff tetradentadas têm sido assunto de vários estudos em nosso laboratório. Neste trabalho foram sintetizados 3 ligantes e 3 complexos de vanadilo derivados de salicilaldeído e 1,2-fenilenediamina, 1,3-fenilenediamina e *m*-xililenediamina. Os produtos foram caracterizados por ponto de fusão, análise elemental e espectroscopia de infravermelho. A oxidação catalítica do metil fenil sulfeto com os complexos suportados na alumina e em solução foi estudada. A reação catalítica foi acompanhada por CG; o produto catalítico foi caracterizado por ¹H RMN e infravermelho. O complexo {VO(sal)₂(xilen)} suportado em alumina foi o que apresentou melhor rendimento, provavelmente devido à sua maior flexibilidade.

Tetradentate Schiff base complexes of oxovanadium(IV), VO²⁺, are the subjects of various studies in our laboratory. The present work deals with the synthesis of three ligands and three complexes of the vanadyl derived by salicylaldehyde and 1,2-phenylenediamine, 1,3-phenylenediamine and *m*-xylylenediamine. The products were characterized by melting points, elemental analyses and I. R. spectroscopy. The oxidation catalytic of methyl phenyl sulfide with the complexes supported on alumina and in solution was studied. The catalytic reactions were accompanied by gas chromatography; the catalytic products were characterized by ¹H RMN and I. R. spectroscopy. The complex {VO(sal)₂(xilen)} supported in alumina presents the best results probably due to its flexibility.

Introdução

Uma grande descoberta que reativou o interesse pela química do vanádio foi o isolamento de enzimas contendo Vanádio como elemento central, capazes de atividades de nitrogenase ou bromoperoxidase(1). Esta e outras descobertas tais como: a atividade de compostos de vanádio em organismos marinhos, complexos de vanadilo com ligantes polidentados sendo utilizados como compostos modelos de sistemas biológicos(2), a habilidade para "mimetizar" a insulina(3), despertaram ainda mais o interesse na química do Vanádio. A atividade catalítica do Vanádio tem sido muito estudada pelos pesquisadores. Complexos de Vanádio(IV) são usados como catalisadores na oxigenação de catecóis, na oxidação de sulfetos a sulfóxidos entre outras aplicações(4). Os sulfóxidos possuem grande potencial e versatilidade em síntese orgânica. São importantes em *sintons* chaves usados em síntese orgânica, agindo como auxiliares quirais e precursores sintéticos(5). Existem mais de 20 registros de sulfóxidos como drogas

farmacêuticas(6) com funções como antidepressivos, antialérgicos, antitérmicos e cardiotônicos. Complexos de oxovanádio(IV) contendo Bases de Schiff tetradentadas têm sido assunto de vários estudos em nosso laboratório(7-9). Os objetivos deste estudo foram sintetizar e caracterizar novos complexos de oxovanádio(IV) e estudar suas atividades catalíticas (conversão e seletividade) em sistemas livres e suportados em alumina, contribuindo assim para o desenvolvimento da química do vanádio.

Experimental

Síntese dos Ligantes

As bases de Schiff foram preparadas por condensação das aminas correspondentes (1,2-fenilenediamina, 1,3-fenilenediamina e *m*-xililenediamina) com o salicilaldeído na proporção de 2:1 em etanol, de acordo com os procedimentos relatados em literatura(7-9).

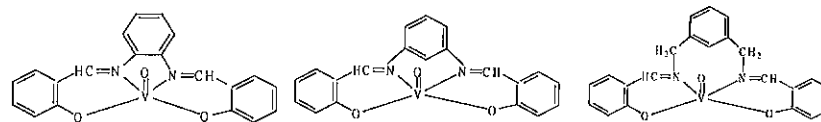


Figura 1. Estrutura dos complexos: (a) Complexo $[VO(sal)_2(1,2\text{-fenilenodiamina})]$, (b) Complexo $[VO(sal)_2(1,3\text{-fenilenodiamina})]$ e (c) Complexo $[VO(sal)_2(m\text{-xililenodiamina})]$

Síntese dos Complexos

De acordo com os procedimentos relatados em literatura(7-9) os complexos foram preparados em etanol através da reação de sulfato de oxovanádio(IV) com o ligante previamente sintetizado na presença de dois equivalentes de acetato de sódio.

Complexos suportados na superfície da alumina

Os complexos foram suportados na superfície da alumina usando o método descrito por Janssens(10) e adaptado para este trabalho(7,9). Cada complexo livre (10^{-3} mol) foi suportado na superfície da alumina (0,25g) utilizando-se diclorometano (25mL) levemente aquecido e agitação magnética. A alumina suportada foi posteriormente lavada em Soxhlet com água, seguida de etanol até completa extração do excesso de complexo.

Catálise de Oxidação do Metil Fenil Sulfeto

Conforme os procedimentos descritos em bibliografia(10) foram realizadas as catálises de sulfeto ao sulfóxido utilizando-se os seguintes catalisadores: $\{VO(sal)_2(1,2\text{-fenilenodiamina})\}$, $\{VO(sal)_2(1,3\text{-fenilenodiamina})\}$ e $\{VO(sal)_2(m\text{-xililenodiamina})\}$ tanto suportados em alumina quanto em solução.

No processo catalítico o catalisador (0,38mmol do catalisador na forma livre ou 0,14g do catalisador suportado) e o substrato metil fenil sulfeto (5,3mmol) são solubilizados em acetonitrila. O doador de oxigênio BuOOH (0,88mL de 5,5 Molar em solução aquosa) foi adicionado à mistura do catalisador. As reações catalíticas foram acompanhadas por CG(9).

Resultados e Discussão

Foram realizadas as sínteses dos ligantes $\{(sal)_2(1,2\text{-fenilenodiamina})\}$, $\{(sal)_2(1,3\text{-fenilenodiamina})\}$ e $\{(sal)_2(m\text{-xililenodiamina})\}$ e dos seus respectivos complexos. As caracterizações dos produtos foram feitas por infravermelho, análise de CHN e ponto de fusão.

Na Tabela 1 podemos observar que os complexos foram eficientemente obtidos. Suas estruturas estão representadas na Figura 1.

Todas as sínteses tiveram bons rendimentos e, os valores das microanálises obtidas experimentalmente e os calculados estão coerentes.

Os principais estiramentos no infravermelho demonstraram que o produto esperado foi obtido.

Tabela 1. Caracterização dos Complexos

Composto	Ponto de Fusão(°C)	Rendimento (%)			
		CHN Experimental(Calculado)	C	H	N
$[VO(sal)_2(1,2\text{fenilen})]$	>350	99			
$[VO(sal)_2(1,3\text{fenilen})]$	>350	84			
$[VO(sal)_2(xilen)]$	>350	86			
Composto	CHN Experimental(Calculado)				
	C	H	N		
$[VO(sal)_2(1,2\text{fenilen})]$	63.3(63.3)	3.7(3.7)	7.3(7.35)		
$[VO(sal)_2(1,3\text{fenilen})]$	62.8(63.3)	3.8(3.7)	7.2(7.35)		
$[VO(sal)_2(xilen)]$	63.7(64.6)	4.4(4.4)	6.8(6.8)		
Composto	Infravermelho (cm ⁻¹)				
	vC=N	vC-N	vC-O	vV=O	
$[VO(sal)_2(1,2\text{fenilen})]$	1606	1382	1320	985	
$[VO(sal)_2(1,3\text{fenilen})]$	1628	1382	1305	973	
$[VO(sal)_2(xilen)]$	1617	1401	1151	980	

Na Figura 2 estão apresentados os espectros de infravermelho do ligante $\{(sal)_2(xilen)\}$ e do complexo $\{VO(sal)_2(xilen)\}$.

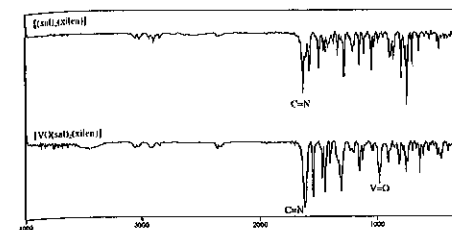


Figura 2. Espectroscopia na região do infravermelho do ligante $\{(sal)_2(xilen)\}$ (linha superior) e do complexo $\{VO(sal)_2(xilen)\}$ (linha inferior)

O processo de separação do produto na catálise homogênea e heterogênea foram realizados conforme procedimento descrito na literatura (11). Os produtos foram caracterizados por infravermelho, espectroscopia de ¹H RMN e CG. Na Figura 3 estão representados os possíveis produtos obtidos pelas reações catalíticas.

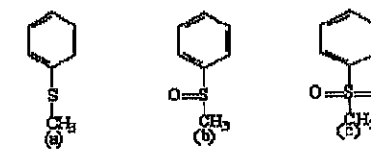


Figura 3. Estrutura do (a) sulfeto, (b) sulfóxido e (c) sulfona

Podemos verificar na Tabela 2 as conversões de sulfeto obtidas para todos os sistemas em estudo.

Tabela 2. Conversão de metil fenil sulfeto nas reações de oxidação.

Catalisadores	Conversão e Seletividade/%	
	Catalisadores suportados em alumina	Catalisadores em solução
$\{VO(sal)_2(xilen)\}$	92 (ido)	34 (33% ido e 1% ona)
$\{VO(sal)_2(1,3\text{fenilen})\}$	44 (ido)	100 (83% ido e 17% ona)
$\{VO(sal)_2(1,2\text{fenilen})\}$	0	95 (75% ido e 20% ona)
alumina pura	0	--

ido - sulfóxido; ona - sulfona

Observamos que no sistema com a alumina pura não houve conversão do substrato, ou seja, não houve

oxidação. Nos sistemas dos complexos suportados em alumina podemos observar que o melhor foi o que possui a ponte aromática mais afastada, tornando possível a distorção da estrutura, facilitando a aproximação do substrato; ocorrendo assim mais facilmente a oxidação do sulfeto. O sistema em que o complexo possui como ponte a posição 1,2 do anel não apresenta atividade catalítica, provavelmente por apresentar uma estrutura mais planar, tornando a aproximação do substrato dificultada. O catalisador alumina- $\{VO(sal)_2(1,3\text{-fenilenodiamina})\}$ apresentou atividade catalítica, porém inferior ao catalisador alumina- $\{VO(sal)_2(xilen)\}$ que possui o centro metálico mais acessível.

Na Figura 4 estão representadas as porcentagens de conversão em função do tempo para os 3 sistemas estudados em alumina.

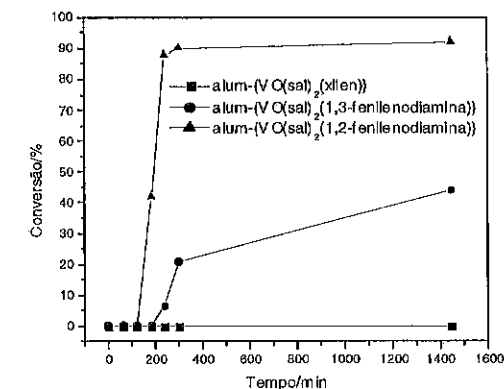


Figura 4. Reação catalítica oxidativa do metil fenil sulfeto utilizando-se como catalisadores: alumina- $\{VO(sal)_2(1,2\text{-fenilenodiamina})\}$, alumina- $\{VO(sal)_2(1,3\text{-fenilenodiamina})\}$ e alumina- $\{VO(sal)_2(m\text{-xililenodiamina})\}$.

Tabela 3. Caracterização dos produtos das reações de oxidação por Espectroscopia de Infravermelho(cm⁻¹) e ¹RMN(ppm).

	Infravermelho (cm ⁻¹)	¹ RMN (ppm)
Sulfona	1161 (vSO ₂)	3,06
Sulfóxido	1089 (vS=O)	2,73
Sulfeto	740 (vS-C)	2,48

Os catalisadores de fase homogênea apresentaram conversão, porém de forma não-seletiva, resultando em mistura de sulfóxido e sulfona, além da presença do precursor sulfeto. A ocorrência da formação de sulfóxidos e sulfona nos sistemas $\{VO(sal)_2(1,3\text{-fenilenodiamina})\}$ e $\{VO(sal)_2(1,2\text{-fenilenodiamina})\}$ em

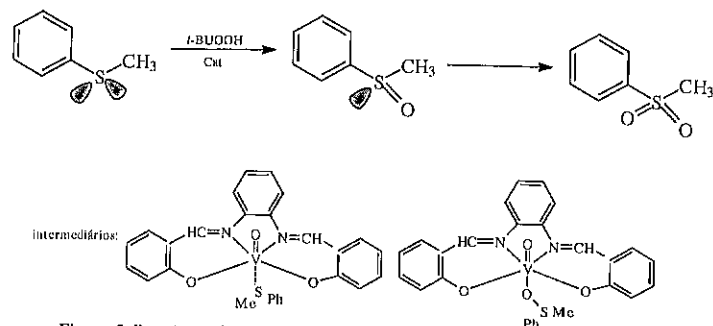


Figura 5: Reação geral proposta para a oxidação de metil fenil sulfeto (12).

solução sugere que o centro ativo possui alto grau de desproteção o que facilita a aproximação do substrato, e, no sistema $\{VO(sal)_2(xilen)\}$ a estrutura possui uma distorção capaz de impedir a aproximação do substrato ao centro ativo, diminuindo o rendimento da catálise.

Na Figura 5 está representada a reação geral proposta para a oxidação de metil fenil sulfeto (12).

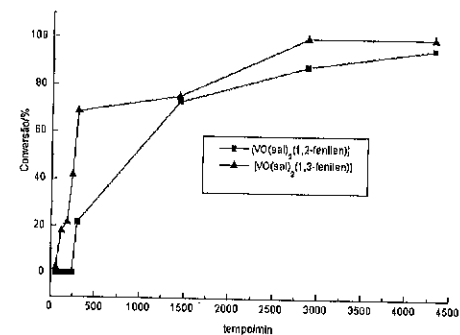


Figura 6. Acompanhamento da reação de oxidação de sulfeto para os sistemas: $\{VO(sal)_2(1,2-fenilen)\}$ e $\{VO(sal)_2(1,3-fenilen)\}$.

Nos primeiros 250 minutos o catalisador $\{VO(sal)_2(1,2-fenilen)\}$ não oxida o sulfeto, enquanto que o sistema catalítico $\{VO(sal)_2(1,3-fenilen)\}$ oxida mais de 40% do sulfeto inicial; porém ambos converteram sulfeto à sulfóxido e sulfona (Figura 6). Esta característica sugere que a ponte em posição 1,3 torna o centro ativo mais desimpedido que a ponte em posição 1,2, o que facilita a aproximação do substrato ao centro ativo e, a oxidação deste ocorre mais facilmente.

Foi observado que nos sistemas em solução o melhor catalisador é o de estrutura com flexibilidade intermediária e nos sistemas heterogêneos os catalisadores que possuem complexos com estruturas

mais flexíveis são os que apresentam maior rendimento catalítico. Estas observações sugerem que o suporte torna a molécula mais rígida e com o centro ativo mais impedido, sendo assim, o complexo capaz de maior distorção é o que possui maior rendimento, no caso $\{VO(sal)_2(xilen)\}$. No sistema em solução o complexo está livre e suas distorções podem tanto deixar o centro ativo desimpedido quanto impedido interferindo assim no rendimento da reação catalítica.

Conclusões

Os resultados apresentados indicam que a síntese do ligante e a do complexo foram eficientes. O estudo catalítico mostrou que a alumina pura não apresentou atividade catalítica no processo de oxidação do metil fenil sulfeto. O sistema alumina- $\{VO(sal)_2(xilen)\}$ apresentou o melhor rendimento, o sistema alumina- $\{VO(sal)_2(1,3-fenilenodiamina)\}$ apresentou taxa de conversão razoável e o sistema alumina- $\{VO(sal)_2(1,2-fenilenodiamina)\}$ foi inativo à oxidação, as catálises heterogêneas se mostraram seletivas, pois foi obtido somente o sulfóxido na oxidação catalítica. Os sistemas em solução, apesar de apresentarem boas conversões, não foram eficientes por apresentarem misturas de produtos nas reações oxidativas. A distorção dos catalisadores afetam os rendimentos das reações catalíticas tanto nos sistemas homogêneos quanto nos heterogêneos, porém com características diferentes.

Agradecimentos

Agradecemos a Fapesp, Capes e CNPq pelo auxílio científico e a todos do grupo de Química Inorgânica da UFSCar que colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. A. K. Kakkar; M. S. Khan. *Coordination Chemistry Reviews*. 1995, 146, 203.

2. X. Li; M. S. Lah; V. L. Pecoraro. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 4657.
3. D. C. Crams. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2000, 80, 123.
4. M. C. Carreño. *Chemical Reviews* 1995, 95, 1717.
5. J. Drabowicz. *Synthesis of sulfoxides in the Chemistry of Sulfones and Sulfoxides*. 1^o ed. 1988, 234.
6. M. E. Tiritan. Tese de Mestrado; Universidade Federal de São Carlos, 1996.
7. A. P. A. Marques; E. R. Dockal e I. L. V. Rosa in Anais do 11^o Congresso Brasileiro de Catálise e 1^o Congresso de Catálise do Mercosul. 2001, Vol. 2, 805.
8. J. R. Zamian; E. R. Dockal. *Transition Met. Chem.* 1996, 21, 370.
9. A. P. A. Marques; E. R. Dockal; I. L. V. Rosa e F.C. Campos in V Encontro Regional de Catálise. 2002, 91.
10. J. P. Janssens; A. D. Langeveld & J. A. Moulijn. *Applied Catalysis A: General*. 1999, 179, 229.
11. S. Bunce; et. al. *Polyhedron*. 1998, 17, 4179.
12. D. Rehder. *Coord. Chem. Reviews*. 1999, 182, 297.



Oxidação Wacker de cicloexeno para cicloexanona utilizando o sistema catalítico Pd(NO₃)₂/CuSO₄/H₃PMo₁₂O₄₀

Marisa S. Meigo* e Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, CEP 13084-971, Campinas, SP, Brasil
*meigo@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

Foi realizado um acompanhamento cinético e um estudo da influência da pressão de ar na oxidação Wacker do cicloexeno utilizando o sistema catalítico Pd(NO₃)₂/CuSO₄/H₃PMo₁₂O₄₀, livre de cloreto. Os resultados mostraram que o sistema é bastante eficiente e altamente seletivo para a cicloexanona. Com apenas uma hora de reação, a 80°C e 50 bar de pressão, ocorreu a conversão de 80% de cicloexeno, com turnover de 243 e seletividade >99% para cicloexanona.

Kinetic and air pressure effect studies of the Wacker type oxidation of cyclohexene using a chloride ion-free catalytic system Pd(NO₃)₂/CuSO₄/H₃PMo₁₂O₄₀ were performed. Results showed that this system is very efficient and highly selective to cyclohexanone. In just 1 hour, at 80°C and air pressure of 50 bar, the conversion was 80%, with a turnover of 243 and selectivity up to 99% to cyclohexanone.

Introdução

A cicloexanona tem a sua maior aplicação na indústria do nylon, como substrato necessário para a obtenção da ε-caprolactama, o monômero do nylon-6. Estima-se que sejam produzidos, anualmente, cerca de 4 milhões de toneladas desse polímero no mundo(1).

No entanto, até momento, ainda não existe um método realmente eficiente para a síntese da cicloexanona. Industrialmente, ela é produzida juntamente com o cicloexanol pela oxidação do cicloexano, processo desenvolvido em 1940 e considerado, atualmente, como um dos processos industriais de menor eficiência. A oxidação é usualmente realizada a 160°C, com 15 bar de pressão de ar e a presença de catalisadores de cobalto em fase homogênea, produzindo após 40 min, 80% de uma mistura de cicloexanona/cicloexanol (1:2), sendo que a conversão de cicloexano não pode ultrapassar 4% para não comprometer a seletividade(2).

A cicloexanona pode ser produzida também pela hidrogenação do fenol com catalisadores de níquel(3,4). Porém, este processo é menos utilizado porque, além de necessitar de baixa conversão (10%), é realizado em condições de temperatura e pressão mais elevadas e o custo da matéria-prima, fenol, é mais alto que o do próprio produto.

Na pesquisa por novos métodos, o mais interessante tem sido a oxidação tipo Wacker do cicloexeno, na ausência de cloreto. O sistema Wacker clássico, PdCl₂/CuCl₂, é efetivo somente na produção industrial de acetaldeído e acetona, a partir de etileno e propeno, respectivamente. Na oxidação de olefinas cíclicas e internas(5), tal sistema apresenta baixas atividade e seletividade, conduzindo à formação de grande quantidade de compostos clorados.

Na oxidação Wacker do cicloexeno, livre de cloreto, os melhores resultados foram obtidos por Kim *et al.*(6), que utilizaram o sistema catalítico Pd(NO₃)₂/CuSO₄/H₃PMo₁₂O₄₀ em solução aquosa de acetonitrila, a 80°C e 10 bar de O₂, obtendo 49% de conversão, com 97% de seletividade para a cicloexanona. Entretanto, não foi publicado mais nenhum estudo sobre esse sistema. Neste trabalho, foi realizado um acompanhamento cinético e um estudo sobre a influência da pressão sobre a oxidação do cicloexeno, utilizando o sistema catalítico Pd(NO₃)₂/CuSO₄/H₃PMo₁₂O₄₀ e ar sintético.

Experimental

Materials
Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento prévio: Pd(NO₃)₂·2H₂O (Strem Chemicals,

99,9%), cicloexeno (Merck, >99%) e acetonitrila (EM Science, 99,98%). O heteropolíacido H₃PMo₁₂O₄₀·5H₂O foi preparado de acordo com o método descrito por Polotebnova *et al.*(7) e analisado por difração de raios-X (Shimadzu XRD6000) e por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer 3000DV).

Reações de oxidação do cicloexeno

As reações foram realizadas em autoclave Parr modelo 4842, equipada com copo de Teflon® de 70 mL, agitação mecânica, manômetro e sistema controlador de temperatura. Foram dissolvidos 0,14 mmol de Pd(NO₃)₂·2H₂O, 0,56 mmol de CuSO₄·5H₂O e 0,56 mmol do H₃PMo₁₂O₄₀·5H₂O em 15 mL de solução aquosa de H₂SO₄ 3% (pH 2) e 7,5 mL de acetonitrila, que foram colocados no reator juntamente com 40,5 mmol de cicloexeno.

O reator foi pressurizado com ar sintético, aquecido a 80°C e com agitação de 600 rpm. O tempo de reação e a pressão do ar foram variados. Após o término da reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. A fase orgânica foi separada e analisada por cromatografia em fase gasosa utilizando um equipamento CG-FID HP5890 com uma coluna HP-5.

Resultados e Discussão

O sistema catalítico estudado é bifásico, contendo o cicloexeno na fase superior, e o conjunto catalítico, Pd(NO₃)₂/CuSO₄/H₃PMo₁₂O₄₀, na fase inferior, dissolvido em uma solução 33% de acetonitrila em água. A acetonitrila exerce um papel importante devido à formação de complexos com o Pd(II) e por atuar como um agente de transferência de fase.

O ciclo catalítico pode ser escrito conforme o esquema mostrado na Figura 1. Estudos já mostraram que a interação entre o cobre e o heteropolíacido (HPA) é fundamental para a reoxidação do Pd(0) a Pd(II). Na ausência de qualquer um dos dois, a conversão de cicloexeno diminui drasticamente(6).

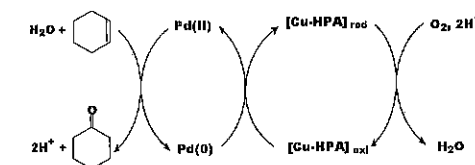


Figura 1. Esquema do ciclo catalítico da reação.

Foi realizado um estudo cinético da reação sob pressão de 30 bar de ar sintético, e a curva obtida está mostrada na Figura 2. Foi observado que em apenas 15 minutos ocorreu a produção de 15,2 mmol de cicloexanona, correspondendo a uma conversão de 34% de cicloexeno.

Após uma hora, a reação já estava praticamente terminada, alcançando uma conversão de 54% e turnover de 157. Após três horas, a conversão chegou a 60% (ver Tabela I).

Além de bastante eficiente, o sistema catalítico apresentou também uma seletividade >99% para a cicloexanona em todos os tempos de reação.

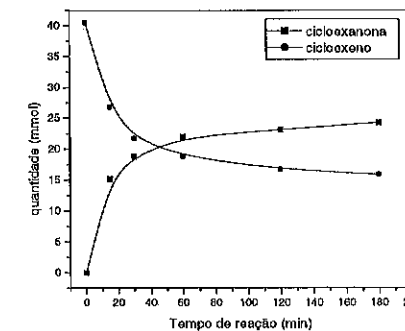


Figura 2. Quantidade de cicloexeno consumido e de cicloexanona produzida em função do tempo de reação. Pressão de ar de 30 bar.

Com o objetivo de se obter resultados ainda melhores, foi feito um estudo da influência da pressão do ar sobre a reação. Foram realizadas reações de 1 h sob diferentes pressões. A curva obtida está apresentada na Figura 3.

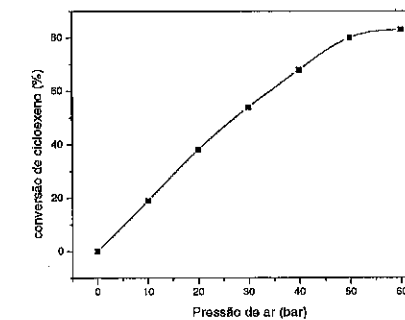


Figura 3. Conversão de cicloexeno em função da pressão de ar sintético utilizada. Tempo de reação: 1h.

A conversão de cicloexeno apresentou um aumento linear com a pressão até 50 bar, atingindo um valor de 80%. Acima disso, o aumento da pressão não exerce mais efeito sobre a reação, indicando uma supersaturação de ar no sistema. Sob pressão de 60 bar, a conversão sobe

apenas para 83%. A seletividade da reação não foi alterada com o aumento da pressão, permanecendo >99% para a ciclohexanona em toda a faixa estudada.

Na Tabela 1 estão mostrados os resultados obtidos neste trabalho, juntamente com os obtidos por outros sistemas homogêneos de oxidação Wacker de cicloexeno para ciclohexanona publicados na literatura.

Este trabalho foi baseado no sistema utilizado por Kim *et al.*(6), mas foram feitas algumas modificações que se mostraram necessárias. A proporção dos reagentes foi mantida, com exceção de uma pequena diminuição da quantidade de cicloexeno, cuja razão molar com relação ao paládio foi de 290, em vez de 354. Ao invés de O₂, foi utilizado ar sintético, que possui um custo menor e representa um menor risco de explosão em uma planta industrial.

Comparando os resultados que foram obtidos com 30 bar de pressão de ar, em 60 minutos de reação (conv. 54%, turnover 157), com os obtidos por Kim *et al.*(6) utilizando 10 bar de O₂ (conv. 49%, turnover 166) podemos considerar que, nessas condições, os sistemas levam a resultados muito próximos, tendo em vista as

suas diferenças, como a razão molar de cicloexeno/Pd. No entanto, com o aumento da pressão de ar para 50 bar foram obtidos resultados muito melhores do que com 30 bar, pois houve conversão de 80% de cicloexeno com turnover de 243.

Os outros sistemas encontrados na literatura (mostrados na Tabela 1) foram realizados em condições mais brandas de temperatura e pressão, mas utilizaram relações molares de cicloexeno/Pd muito baixas. Ainda assim, as oxidações foram muito lentas. Ogawa *et al.*(8), utilizando o sistema PdSO₄/H₃PMo₁₂W₂O₄₀, obtiveram 85% de conversão de cicloexeno depois de 24 h de reação e Yokoda *et al.*(9), com Pd(OAc)₂/HQ/NPMoV. 58% de conversão após 20 horas de reação. Miller e Winner(10) obtiveram 100% de conversão com apenas 60 minutos de reação, porém utilizaram uma razão de cicloexeno/Pd de somente 100, além de uma quantidade extremamente alta do reoxidante (hidroquinona). Além disso, a utilização de quantidades muito altas de solventes orgânicos como acetonitrila não são atraentes do ponto de vista ambiental.

Tabela 1: Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os de outros sistemas de oxidação Wacker de cicloexeno para ciclohexanona, livres de cloreto, descritos na literatura(6,8-10).

	Melgo e Schuchardt*				Kim <i>et al.</i> (6)	Ogawa <i>et al.</i> (8)		Miller e Wayner(10)		Yokoda <i>et al.</i> (9)
Catalisador	Pd(NO ₃) ₂				Pd(NO ₃) ₂	PdSO ₄		Pd(OAc) ₂		Pd(OAc) ₂
Reoxidantes	CuSO ₄ /H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀				CuSO ₄ /H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	H ₃ PMo ₁₂ W ₂ O ₄₀		HQ ^b		HQ ^b /NPMoV ^c
Razão molar Reoxidante/Pd ^d	4:4				4:4	4		90		4:0,4
Razão molar cicloexeno/Pd ^d	290				354	30	100	100		20
Solvente	CH ₃ CN/H ₂ O (1:2)				CH ₃ CN/H ₂ O (1:2)	NMF ^e /H ₂ O (0,3:1)		CH ₃ CN/H ₂ O (7:1)		Etano/H ₂ O (19:1)
Acidificação	H ₂ SO ₄				H ₂ SO ₄	não usa		HClO ₄		CH ₃ SO ₃ H
Temperatura (°C)	80				80	30		23		50
Pressão de ar (bar)	30		50		10 (O ₂)	1 (O ₂)		1		1 (O ₂)
Tempo (min)	15	60	180	60	60	300	1440	10	60	1200
Turnover ^f	108	157	174	243	166	29	85	56	100	12
Conversão (%)	34	54	60	80	49	97	85	56	100	58
Seletividade (%)	>99	>99	>99	>99	97	>99	>99	>99	>99	>99

*Este trabalho. ^bHidroquinona. ^cMistura de molibdovanadofosfatos. ^dN-metilformamida. ^eProporção molar dos reoxidantes com relação a 1 mol de Pd. ^fRazão molar do cicloexeno com relação ao Pd utilizado. ^gRazão molar da ciclohexanona produzida com relação ao Pd utilizado.

Conclusões

O sistema catalítico Pd(NO₃)₂/CuSO₄/H₃PMo₁₂O₄₀ demonstrou ser bastante eficiente e altamente seletivo na oxidação de cicloexeno para ciclohexanona. Além disso, os resultados obtidos foram melhores que os da literatura. Existem ainda muitas condições que deverão ser melhor estudadas para um aperfeiçoamento do sistema.

Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro e ao CNPq pelas bolsas.

Referências Bibliográficas

1. M. I. Kohan; *Nylon Plastic Handbook*, Hanser Publishers, New York, 1995.
2. U. Schuchardt; W. A. Carvalho; E. V. Spinacé, *Synlett* **1993**, 10, 713.
3. H. F. Mark; D. F. Othmer; C. G. Overberger; G. T. Seaborg, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3th edition, John Wiley & Sons Inc., New York, **1978**; 413.
4. U. Schuchardt; D. Cardoso; R. Sercheli; R. Pereira; R. S. Cruz; M. C. Guerreiro; D. Mandelli; E. V. Spinacé; E. L. Pires, *App. Catal. A* **2001**, 211, 1.
5. J. A. Cusumano, *Chemtech* **1992**, 22, 482.
6. Y. Kim; H. Kim; J. Lee; K. Sim; Y. Han; H. Park, *J. Appl. Cat. A* **1997**, 155, 15.
7. N. A. Polotebnova; N. V. Cheu; V. V. Kal'nibolotskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1973**, 18, 216.
8. H. Ogawa; H. Fujinami; K. Taya; S. Teratani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 1908.
9. D. G. Miller; D. D. M. Wayner, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2924.
10. T. Yokota; S. Fujibayashi; Y. Nishiyama; S. Sakagushi; Y. Ishii, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 114, 113.



Reações de Transferência de Hidrogênio usando complexos de Ru(II) contendo fosfinas e biperidinas – Hidrogenação da Acetofenona

André Luiz Bogado*, Túlio Ferreira Gallati, Márcio Peres de Araujo* e Alzir Azevedo Batista

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luís km 235, São Carlos 13565-905, SP, Brasil
e-mail: bogado@dq.ufscar.br (A.L. Bogado), papa@dq.ufscar.br (M.P. de Araujo)

Resumo-Abstract

Complexos de rutênio com fórmula geral $[RuCl_2(P-P)(N-N)]$ e $[RuCl_2(P)_2(N-N)]$ (P-P = 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb) e 1,2-bis(diciclohexilfosfina)etano (dcype), P = trifenilfosfina (PPh₃), N-N = 2,2'-bipiridina (bipy) e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy)) foram aplicados como pré-catalisadores em reações de transferência de hidrogênio. Entre os complexos estudados o $[RuCl_2(dcype)(bipy)]$ apresentou a maior velocidade de conversão da acetofenona em 1-feniletanol, e conversão quantitativa após 180 min. Todos os complexos utilizados apresentaram dependência com a pressão de hidrogênio.

Ruthenium complexes with general formula $[RuCl_2(P-P)(N-N)]$ and $[RuCl_2(P)_2(N-N)]$ (P-P = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane (dppb) and 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane (dcype), P = triphenylphosphine (PPh₃), N-N = 2,2'-bipyridine (bipy) and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (Mebipy)) were applied as pre-catalyst in hydrogen-transfer reactions. The $[RuCl_2(dcype)(bipy)]$ complex showed highest velocity of conversion of acetophenone to 1-phenylethanol among the complexes studied and quantitative conversion after 180 min. All pre-catalysts tested showed hydrogen pressure dependence.

Introdução

Complexos de rutênio têm sido aplicados em vários processos químicos e entre estes, reações de hidrogenação de cetonas tem destaque especial devido à sua relevância em pesquisa acadêmica e industrial(1). Para complexos de rutênio contendo bifosfinas diterciárias, a unidade "Ru(P-P)" foi identificada como o componente ativo de catalisadores em reações de hidrogenação(2).

Reações de transferência de hidrogênio é atualmente uma das formas mais estudadas de saturação de duplas ligações. Isso se justifica pelas condições utilizadas, como uso de reagentes fáceis de manusear que não agredem o meio ambiente e não ser necessário o emprego de altas pressões de hidrogênio.(1).

Excelentes resultados foram alcançados pelo grupo do Professor Noyori usando complexos do tipo $[RuCl_2(difosfina)(diamina)]$ na redução de cetonas, mostrando que o uso de complexos mistos contendo

ligantes com fósforo e nitrogênio como doadores apresentam atividade elevada(3-6).

Em trabalhos anteriores deste grupo foi constatado que complexos contendo ligantes N-heterocíclicos bidentados com fórmula geral $[RuCl_2(P-P)(N-N)]$ (P-P = dppb, N-N = 2,2'-bipiridina e 1,10-fenatrolina) apresentam elevada atividade em reações de epoxidação(7, 8).

Com o intuito de aumentar a atividade catalítica de compostos similares aos anteriormente usados por nosso grupo, foi iniciado o estudo de complexos contendo a 1,2-bis(diciclohexilfosfina)etano (dcype) como ligante visando aumentar a densidade eletrônica no centro metálico.

Os complexos inéditos $[RuCl_2(dcype)(bipy)]$ e $[RuCl_2(dcype)(4-Mebipy)]$ foram sintetizados e caracterizados e suas atividades em reações de transferência de hidrogênio foram comparadas com complexos contendo fosfinas com substituintes aromáticos.

Experimental

Considerações Gerais

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio assim como todos os experimentos catalíticos. Esta foi obtida pela passagem de fluxo de argônio por um sistema de colunas contendo: sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador do tipo BTS-R-3-11 (Fluka Chemika). Todos os solventes, Synth P.A. ou Merck P.A., passaram por processos de purificação segundo métodos usuais da literatura(9). Os reagentes químicos: tricloreto de rutênio hidratado $[RuCl_3 \cdot nH_2O]$, trifenilfosfina (PPh₃), 1,2-bis(diciclohexilfosfina)etano (dcype), 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb), 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy), n-hexadecano (C₁₆H₃₄), de procedência Aldrich, isopropanol (iPrOH, J.T. Baker) e hidróxido de potássio (Synth) foram utilizados como recebidos.

Todos os experimentos catalíticos foram realizados em um reator de 100 mL Parr 4842. As reações catalíticas foram acompanhadas por cromatografia gasosa em um equipamento Shimadzu, modelo GC-17A, utilizando uma coluna LM-120 (fase polar, comprimento 25 m, diâmetro interno 0,25 mm, espessura do filme 0,25 μm). Os espectros de ressonância magnética nuclear de ³¹P{¹H} foram obtidos em equipamentos BRUKER ARX 200 e DRX 400. Análise elementar dos complexos estudados foi obtida em um analisador CHN modelo EA 1108 da Fisons

Síntese dos complexos de fórmula geral $RuCl_2(PPh_3)_2(N-N)$ e $RuCl_2(dppb)(N-N)$

Os complexos utilizados como precursores catalíticos nas reações de transferência de hidrogênio de fórmula geral $[RuCl_2(PPh_3)_2(N-N)]$ e $RuCl_2(dppb)(N-N)$ (onde N-N = bipy e Mebipy) foram sintetizados segundo metodologia descrita por Batista e colaboradores [10-11].

Síntese dos complexos de fórmula geral $RuCl_2(dcype)(N-N)$

O ligante dcype (50 mg, 0,118 mmol) foi dissolvido em diclorometano (15mL) previamente desaerado e em seguida o complexo de partida $[RuCl_2(PPh_3)_2(bipy)]$ (101 mg, 0,118 mmol), $[RuCl_2(PPh_3)_2(Mebipy)]$ (104 mg, 118 mmol) foram adicionados. A solução foi mantida sob agitação magnética e atmosfera de argônio à temperatura ambiente. Após 48 horas de reação o volume foi reduzido para 3 mL e adicionou-se n-hexano previamente desaerado. Um precipitado vermelho foi obtido e filtrado sob atmosfera de argônio. Rendimento >99 %.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ³¹P{¹H} mostraram dois sinais largos para os complexos $[RuCl_2(dcype)(bipy)]$ (δ = 75,5 ppm e 61,2 ppm) e

$[RuCl_2(dcype)(Mebipy)]$ (δ = 74,0 ppm e 61,1 ppm). A análise elementar para o complexo $[RuCl_2(dcype)(bipy)]$ apresentou respectivamente as porcentagens experimental(calculado) para C= 57,61 (57,59), H= 4,80 (4,83) e N= 3,69 (3,73). Para o complexo $[RuCl_2(dcype)(Mebipy)]$ encontrou-se os seguintes valores para C= 58,61 (58,60), H= 5,22 (5,18) e N= 3,62 (3,60).

Reações de transferência de hidrogênio

Os complexos *trans*- $[RuCl_2(PPh_3)_2(bipy)]$ 1, *trans*- $[RuCl_2(PPh_3)_2(Mebipy)]$ 2, *cis*- $[RuCl_2(dcype)(bipy)]$ 3, *cis*- $[RuCl_2(dcype)(Mebipy)]$ 4, *cis*- $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ 5 foram sintetizados e utilizados como precursores catalíticos na reação de hidrogenação da acetofenona. Uma suspensão dos precursores catalíticos (10 μmol) em KOH (1 mL de uma solução 0,2 M em iPrOH) e acetofenona (10 mmol) em 50 ml de iPrOH foram adicionados no interior de um reator Parr 4842 conectado em uma linha de argônio. A atmosfera do reator foi evacuada e preenchida com argônio (três vezes), posteriormente o argônio foi removido e adicionou-se hidrogênio (1 atm). O reator foi aquecido até 82 °C e agitação (300 rpm) durante 180 minutos. A conversão de acetofenona para feniletanol foi monitorada obtendo-se alíquotas a cada 30 minutos e analisadas por cromatografia gasosa, utilizando n-hexadecano como padrão interno. Nenhum produto de condensação aldólica foi observado.

Resultados e Discussão

Síntese e Caracterização dos novos complexos $[RuCl_2(dcype)(bipy)]$, $[RuCl_2(dcype)(Mebipy)]$ e $[RuCl_2(dcype)(phen)]$.

Os complexos acima citados contendo a bifosfina 1,2-bis(diciclohexilfosfina)etano foram sintetizados através da reação de substituição de duas trifenilfosfinas dos complexos precursores $[RuCl_2(PPh_3)_2(bipy)]$ e $[RuCl_2(PPh_3)_2(Mebipy)]$, segundo a equação (1).

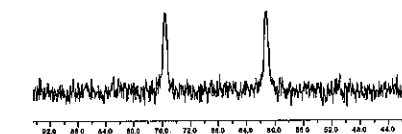
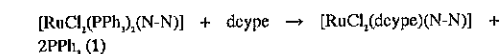
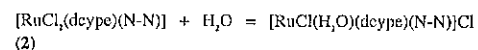


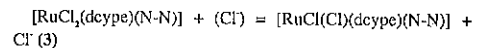
Figura 1. Espectro de RMN ³¹P{¹H} do complexo $[RuCl_2(dcype)(bipy)]$.

Estes complexos apresentaram resultados interessantes de comportamento em solução, conforme foi observado

por ressonância magnética nuclear RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$. Os espectros de RMN apresentaram dois dubletos alargados à temperatura ambiente o que é atribuído a um processo fluxional. Este processo fluxional ocorre devido à dissociação de um cloreto e troca do mesmo por moléculas de H_2O presentes no solvente.



Na escala de tempo da ressonância, a velocidade de troca é muito rápida e por causa disso um sinal alargado é observado para cada átomo de fósforo. Na presença do sal $(\text{NH}_4\text{Et}_3\text{Cl})$ o espectro de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ apresentou um alargamento dos sinais devido ao equilíbrio formado pelos íons cloretos coordenados com os íons cloretos em solução (Equação 3).



A comprovação desta rápida dissociação foi feita através da reação destes complexos com CO. Este estudo confirmou a rápida dissociação do íon cloreto, pois na presença dessa molécula os complexos reagem rapidamente (menos de 3 min de reação) gerando a espécie catiônica $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{dcype})(\text{N-N})]\text{Cl}$. Ao contrário do que ocorre com o complexo similar $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ que só dissocia o cloreto na presença de solventes doadores, como acetonitrila e metanol.

Este comportamento anômalo desses complexos em relação aos análogos (10,11) é atribuído a presença da bifosfina dcype, que diferente da trifenilfosfina e da 1,4-bis(difenilfosfina)butano, apresenta cicloexil e não fenil como substituinte nos átomos de fósforo. Esta diferença marcante na estrutura da dcype confere a ela basicidade maior, com isso a densidade eletrônica no centro metálico é maior diminuindo a atração por ligantes carregados negativamente. Por outro lado esses complexos apresentam grande afinidade por ligantes π -retiradores, como o monóxido de carbono (CO) devido ao fortalecimento da ligação Ru-CO através de uma ligação π usando elétrons d (t_2g) do metal e o orbital π^* do CO.

Hidrogenação da acetofenona usando transferência de hidrogênio.

Estudos realizados anteriormente por nós (7,8) e por outros grupos (3-5) mostraram que complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ são ativos catalisadores na redução de várias cetonas por transferência de hidrogênio. Neste trabalho complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N-N})]$ (onde P-P = dcype e dppb, P = PPh_2) foram utilizados como catalisadores em reações de hidrogenação da acetofenona apresentando alta atividade. Além da alta atividade apresentada pelos complexos,

nenhum produto de condensação foi observado nestas reações. As variações das conversões para os diversos complexos foram acompanhadas com o tempo e os resultados obtidos estão resumidos no gráfico apresentado na figura 2.

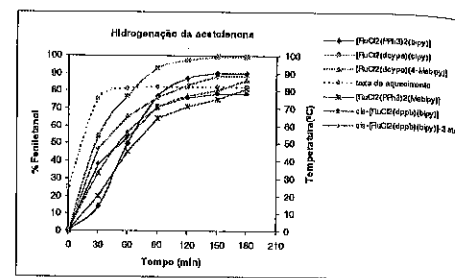


Figura 2. Variação do rendimento de 1-feniletanol em função do tempo.

Pode ser visto que os vários complexos utilizados como pré-catalisadores apresentaram distintas velocidades de reação. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dcype})(\text{bipy})]$ apresentou, nas condições estudadas, a maior velocidade de formação de 1-feniletanol e a maior conversão após 180 min.

Uma análise do comportamento dos diversos complexos mostrou que os ligantes N-heterocíclicos são as peças-chaves para a atividade deste complexo. Com exceção do $[\text{RuCl}_2(\text{dcype})(\text{bipy})]$ os complexos que apresentam ligantes N-heterocíclicos semelhantes, tendem a possuir comportamento catalítico similar, como pode ser visto na Figura 2 pelos pares $[\text{RuCl}_2(\text{dcype})(\text{Mebipy})]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2)(\text{Mebipy})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2)(\text{bipy})]$. Este último complexo apresentou o inconveniente de que só ocorre a dissolução completa após 60 min de reação. A não solubilização pode ser o motivo da baixa conversão em 30 min de reação e é claramente observado pelo ponto de inflexão neste mesmo tempo.

Outro ponto importante do comportamento destes complexos é que o uso de ligantes piridínicos monodentados, como a piridina e 4-picolina, reduz a atividade deste complexo (7,8).

Ainda na Figura 2 é mostrada a dependência da atividade do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ em relação a pressão de hidrogênio (1 e 3 atm). Este mesmo comportamento foi descrito para o complexo $[\text{Ru}(\text{H})(\text{R-binap})(\text{tmen})]$ (tmen = diamina quirál, derivada da etilendiamina) mostrando grande dependência com a pressão de hidrogênio utilizada (12). Outro fator constatado é que na ausência de hidrogênio o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ apresenta baixa atividade (8) alcançando apenas conversão de 50 % após 24 h.

A Tabela 1 apresenta as conversões da acetofenona em 1-feniletanol após 3 h.

Tabela 1. Resultados da hidrogenação da acetofenona após 3 horas de reação.

Complexos	% 1-feniletanol ^(a)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2)_2(\text{bipy})]$	90
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2)_2(\text{Mebipy})]$	81
$[\text{RuCl}_2(\text{dcype})(\text{bipy})]$	99
$[\text{RuCl}_2(\text{dcype})(\text{Mebipy})]$	86
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$	78
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$	88 ^(b)

(a) Acetofenona (10 mmol) em isopropanol (50 mL), 1 mL KOH (0,2 M) em isopropanol; pré-catalisador (10 μmol); H_2 (g) 1 atm, temp. = 82 °C, tempo = 3 h; acetofenona/pré-catalisador/KOH = 1000/1/20. (b) mesmas condições de (a), mas usando H_2 (g) 3 atm.

Conclusões

Neste trabalho apresentamos a síntese de dois novos complexos contendo a bifosfina 1,2-bis(dicicloexilfosfina)etano, que devido às suas características eletrônicas possui reatividade diferente da bifosfina similar a 1,2-bis(difenilfosfina)etano, o que permitiu a obtenção dos complexos em questão. Ainda foi mostrado a atividade de alguns complexos de rutênio contendo a fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N-N})]$ em reações de transferência de hidrogênio. A presença de grupos N-heterocíclicos bidentados (bipy e Me-bipy) provocam um aumento na atividade da reação de transferência de hidrogênio quando comparado com ligantes N-heterocíclicos monodentados similares (piridina e picolina) (7,8). A presença da atmosfera de hidrogênio (1 atm) favorece a formação de feniletanol, quando comparado com a atmosfera inerte de argônio.

As reações foram monitoradas por cromatografia gasosa com intervalos de 30 minutos, até conversão total ou até estabilização da taxa de conversão. Todas as reações apresentaram uma quimio-seletividade de 100 % apresentando apenas o feniletanol como produto. Nenhum produto de condensação aldólica foi observado.

A espécie catalítica ativa nas reações de hidrogenação da acetofenona é formada *in situ* com a dissociação de um íon cloreto que é proposta com base em reações secundárias com ligantes π -retiradores. A comprovação desta rápida dissociação foi feita através da reação destes complexos precursores com CO. Este estudo confirmou a rápida dissociação do íon cloreto (menos de 3 min de

reação) gerando a espécie catiônica $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{dcype})(\text{N-N})]\text{Cl}$. A dissociação do cloreto para o complexo com a dppb ocorre mais lentamente. Este comportamento é atribuído a basicidade da bifosfina 1,2-bis(dicicloexilfosfina)etano, que diferente da trifenilfosfina e da 1,4-bis(difenilfosfina)butano, apresenta cicloexil e não fenil como substituinte nos átomos de fósforo.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- R. Noyori and T. Ohkuma, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 40-73.
- B.R. James and D.K.W. Wang, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 245-250.
- R.H. Morris, A.J. Lough, M. Faatz, K.A. Rashid, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), 7473.
- K.A. Rashid, A.J. Lough, R.H. Morris, *Organomet.*, 20 (2001), 1047.
- S. Hashiguchi, R. Noyori, *Acc. Chem. Res.*, 30 (1997) 97
- G. Mestroni, G. Zassinovich, *Chem. Ver.* 92 (1992) 1051.
- A.L. Bogado, M.P. de Araujo e A. A. Batista, 25^a Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas (2002).
- M. P. de Araujo J. Ellena, E. E. Castellano and A. A. Batista, 13th Symposium on Homogeneous Catalysis, Tarragona - Spain, Sept 2002.
- D.D. Perrin, W.L. Armarengo, *Purification of laboratory chemicals*, 3^a ed - Academic Press, Inc., 1990.
- A.A. Batista, M.O. Santiago, C.L. Donnici, I.S. Moreira, P.C. Healy, S.J. Beners-Prince, S.L. Queiroz, *Polyhedron* 20 (2001) 2123.
- S.L. Queiroz, A.A. Batista, G. Oliva, M.T. Gambardella, R.H.A. Santos, K.S. Macfarlane, S.J. Rettig, B.R. James, *Inorg. Chim. Acta*, 267 (1998) 209.
- K. Abdur-Rashid, S.E. Clapham, A. Hadzovic, J.N. Harvey, A.J. Lough, R.H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* 124, (2002), 15104.



Estudo da influência do doador de oxigênio na reação de oxidação do carvacrol pela MnTBzPyP em solução e encapsulada na zeólita Y

Fabiana C. C. Skrobot¹, Ieda L. V. Rosa¹, Rodrigo M. Liegel², Gianluca Azzellini²

*fabiana@dq.ufscar.br

1- Laboratório de Cinética e Luminescência, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos- São Carlos, São Paulo - Brasil

2- Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - Brasil

Resumo-Abstract

Sistemas utilizando metaloporfirinas são considerados de grande interesse para a síntese de produtos de alto valor, tais como os produtos de química fina. Os monoterpenos são amplamente utilizados na indústria farmacêutica, de cosméticos e de alimentos, seja como componente ativo, ou na rota sintética, como um intermediário [1]. Algumas reações são consideradas de grande importância comercial, tais como: a epoxidação do α -pineno à óxido de α -pineno, que é um intermediário utilizado na síntese de algumas fragrâncias [2]; a epoxidação do limoneno à óxido de limoneno, usado no tratamento de rinite [3]; e a oxidação do carvacrol ou timol à timoquinona, que tem efeitos anti-tumorais e de hepato proteção [4].

Metalloporphyrin systems are of considerable interest for sophisticated organic synthesis to high-value products, such as fine chemicals. Monoterpenes are widely used in pharmaceutical, cosmetic and food industries as active components and the synthetic routes often involve epoxides or alcohols as intermediates [1]. Some reactions of considerable commercial importance are: epoxidation of α -pinene to α -pinene oxide, which is an intermediate used in the synthesis of several sandalwood fragrances [2]; epoxidation of limonene to limonene oxide, used to treat rhinitis [3]; oxidation of carvacrol or thymol to thymoquinone, which has antitumor and hepatoprotective effects [4].

Introdução

O uso de metaloporfirinas como catalisadores em reações de oxidação, seja na epoxidação de olefinas ou na hidroxilação de hidrocarbonetos saturados, têm sido bem documentada na última década [5-7].

As porfirinas catiônicas também têm sido extensivamente estudadas como direcionadores na síntese de peneiras moleculares, tais como, aluminossilicatos, aluminofosfatos e galofosfatos. Essas porfirinas, além de serem potenciais direcionadores, também têm a solubilidade ideal e são estáveis sob as condições de pH utilizadas em sínteses hidrotérmicas típicas de peneiras moleculares [8].

Apesar de todos os estudos já efetuados com metaloporfirinas, somente recentemente foi dada ênfase para alguns sistemas catalíticos que apresentam promissoras aplicações [9-11]. Dentre esses sistemas

podemos destacar os terpenos, que pertencem à um abundante grupo de produtos naturais de valor comercial muito baixo, mas que podem ser transformados em novos e valiosos compostos de interesse comercial [12]. Dentre esses sistemas, podemos destacar algumas reações, dentre elas a oxidação do carvacrol à timoquinona, que tem efeitos anti-tumor e de hepato proteção [4].

Experimental

- Oxidação do carvacrol

A oxidação do carvacrol foi efetuada em três sistemas diferentes, para que pudessem ser obtidas as condições favoráveis à uma maior conversão do substrato. Foram utilizados dois doadores de oxigênio: H_2O_2 e *t*-BuOOH. O H_2O_2 foi utilizado de duas maneiras diferentes, variando a forma como o mesmo foi adicionado ao sistema reacional. Esse procedimento foi

adotado para verificação da estabilidade da porfirina perante a quantidade de H_2O_2 adicionada.

Sistema 1: Adição do H_2O_2 de 30 em 30 minutos

As reações de oxidação foram efetuadas adicionando-se 20 mg de catalisador MnTBzPyP-NaY ou 0.3 mg da MnTBzPyP. 154 μ l de carvacrol, 15 mg (0.2 mmol) do co-catalisador acetato de amônia e 250 μ l do solvente acetonitrila. O oxidante foi adicionado em 10 alíquotas de 10 μ l (0.1 mmol cada), totalizando 1 mmol, que é a quantidade equivalente ao substrato adicionado. As adições de oxidante foram efetuadas de 30 em 30 minutos, assim como a retirada de alíquotas para análise em cromatografia gasosa. Além da análise em CG, também foram realizadas análises em CG-MS, para que pudessem ser identificados de forma correta os produtos de oxidação obtidos.

Sistema 2: Adição do H_2O_2 de 15 em 15 minutos

O substrato carvacrol (154 μ l), o catalisador MnTBzPyP-NaY (20mg), o co-catalisador acetato de amônia (15mg) e a acetonitrila (250 μ l) foram colocados em um frasco fechado, sob agitação.

A primeira adição de oxidante (50 μ l) foi efetuada em seguida. Após 15 minutos de reação, foi retirada um alíquota de 1 μ l, para análise em CG. Adicionou-se então mais 50 μ l de oxidante. O mesmo procedimento foi repetido 8 vezes, atingindo 2 horas de reação.

Sistema 3: Utilização do *t*-BuOOH como doador de oxigênio

O procedimento utilizado no sistema 3 foi exatamente o mesmo daquele utilizado no sistema 1, variando somente o doador utilizado. As reações foram efetuadas nas mesmas condições, para efeitos de comparação.

Para os três sistemas as reações foram efetuadas em triplicata, para uma maior exatidão dos dados obtidos.

Resultados e Discussão

Os dados aqui apresentados são uma média das três reações efetuadas para cada sistema. O sistema homogêneo, será aqui representado por MnTBzPyP, e o sistema heterogêneo por MnTBzPyP-NaY.

O carvacrol produz um único produto de oxidação, a timoquinona, assim pôde-se testar somente a reatividade da MnTBzPyP perante o substrato, e não sua seletividade.

Sistema 1:

Quando se efetuou a síntese da zeólita ao redor da metaloporfirina, esperava-se um diferencial nos sistemas reacionais, já que a zeólita atua como protetora dos centros catalíticos das metaloporfirinas [12].

Infelizmente, não foi observada uma grande diferença nos valores obtidos para os sistemas homogêneo e heterogêneo, não evidenciando assim, uma grande vantagem em se utilizar o sistema MnTBzPyP-NaY.

Para as reações onde foi utilizado o PhIO como doador de oxigênio (oxidação do ciclohexano), o sistema heterogêneo apresentou rendimentos bem superiores aos do homogêneo [12], chegando a ser o dobro em alguns casos. O que não foi observado em nenhum dos sistemas utilizados nesse estudo.

Na tabela 1 pode-se observar os rendimentos obtidos de acordo com o tempo de reação. O valor máximo é atingido com 6 horas, permanecendo praticamente inalterado até 24 horas de reação.

Uma possível explicação para uma diferença tão pequena entre os sistemas heterogêneo e homogêneo, é que o peróxido estaria removendo lentamente a porfirina da rede zeolítica. Ao final da reação com o sistema heterogêneo, pode-se notar uma coloração escura na solução, muito parecida com o sistema homogêneo. Para confirmação da presença de porfirina no meio reacional, foi efetuada uma análise por UV-Vis, onde se pode observar a presença da banda Soret típica da MnTBzPyP.

Tabela 1 - Valores de conversão obtidos na oxidação do carvacrol para a porfirina em solução e encapsulada na zeólita Y.

Tempo (min)	Rendimento (%) MnTBzPyP	Rendimento (%) MnTBzPyP-NaY
0	0	0
30	1.1	0.6
60	2.9	2.8
90	3.8	4.8
120	7.3	7.5
150	8.2	8.6
180	13.9	12.1
210	14.5	12.2
240	15.1	12.9
270	17.5	18.3
300	21.3	20.6
360	21.8	23.6
1440	22.0	24.0

Além dos valores obtidos para a porfirina em solução e encapsulada serem próximos, podemos observar na figura 1 que as curvas de oxidação desses dois sistemas são parecidas, evidenciando assim um mesmo mecanismo de reação. Para que os mecanismos sejam os mesmos, provavelmente no sistema heterogêneo a reação também está ocorrendo fora da zeólita.

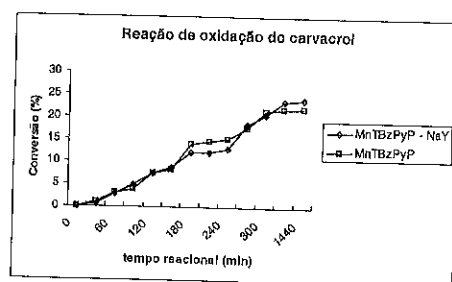


Figura 1. Acompanhamento da reação de oxidação do carvacrol com o tempo, tendo como doador de oxigênio o H_2O_2 .

Sistema 2:

Devido a pequena diferença do rendimento observada entre as reações homogênea e heterogênea no sistema 1, decidiu-se efetuar uma reação modificando o tempo e a quantidade de H_2O_2 adicionado. Esse teste foi efetuado somente para o sistema heterogêneo, pois pretendia-se verificar a influência do peróxido de hidrogênio na retirada da porfirina da rede zeolítica. Na tabela 2 podem ser observados os valores de conversão obtidos nesse sistema. Os dados mostram que o rendimento aumenta rapidamente nas primeiras adições, mas que resultado final obtido é consideravelmente menor do que aquele observado no primeiro método de adição. Isso pode ser um indicativo de que na presença de uma maior quantidade de H_2O_2 em um menor espaço de tempo, a porfirina vai perdendo sua atividade ao longo da reação.

Para se certificar de que era a quantidade de H_2O_2 que determina o rendimento, decidiu-se então efetuar a adição do oxidante em uma única alíquota de 100 μ l, e o resultado foi o esperado: a conversão atingida na primeira hora de reação manteve-se inalterada nas 24 horas seguintes. Isso mostra que uma maior quantidade de H_2O_2 em um menor espaço de tempo, leva à desativação da porfirina.

Tabela 2 - Dados da reação de conversão do carvacrol, catalisada pela MnTBzPyP-NaY.

Tempo (min)	Rendimento (%)
0	0
15	4.0
30	8.5
45	11.0
60	12.5
75	13.0
90	13.0
105	13.5
120	13.5
150	13.5
180	13.5
210	13.5
240	13.5
1440	13.5

Sistema 3:

O H_2O_2 é considerado o melhor doador de oxigênio nas reações de oxidação, pois é ambientalmente limpo. Nossos testes com esse doador mostraram um baixo rendimento o que nos levou a efetuar testes com o t-BuOOH, para tentar melhorar os valores de conversão obtidos na reação de oxidação do carvacrol.

Na realidade, além de tentar melhorar os valores obtidos como um todo, havia também a esperança de que o t-BuOOH não provocasse o efeito de retirada da porfirina do meio zeolítico.

Os dados mostrados na tabela 3 mostram no entanto, que o t-BuOOH é um oxidante menos efetivo para essa reação do que o peróxido de hidrogênio utilizado anteriormente.

Pode-se observar ainda na tabela 3 que os valores obtidos pelos catalisadores nas formas homogênea e heterogênea mostraram-se próximos (14.5% e 15%). Além de não apresentar diferença entre as duas formas de reação, os rendimentos obtidos neste caso, ficaram bem abaixo do esperado, visto que o t-BuOOH costuma ser um doador mais efetivo que o H_2O_2 .

Tabela 3 - Dados da reação de conversão do carvacrol, tendo como doador de oxigênio t-BuOOH.

Tempo (min)	Rendimento (%) MnTBzPyP	Rendimento (%) MnTBzPyP-NaY
0	0	0
30	0.9	1.0
60	2.2	2.0
90	3.8	2.8
120	4.5	3.8
150	5.0	4.2
180	5.5	6.0
210	6.2	6.7
240	7.0	7.5
270	10.0	11.0
300	12.5	13.5
360	13.0	13.7
1440	14.5	15.0

Pode-se observar na figura 2, que assim como na figura 1, as curvas das reações homogênea e heterogênea são praticamente coincidentes. Isso indica que também para esse doador de oxigênio, o mecanismo da reação está sendo o mesmo. Ou seja, a reação está ocorrendo fora do ambiente zeolítico.

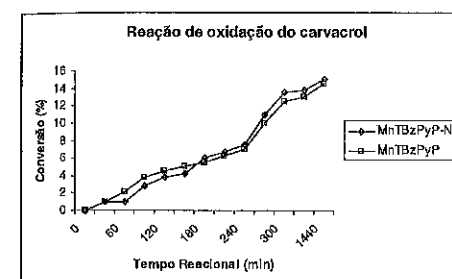


Figura 2. Acompanhamento da reação de oxidação do carvacrol com o tempo, tendo como doador de oxigênio o t-BuOOH.

Conclusões

Foram testados três sistemas catalíticos para a reação de oxidação do carvacrol, e pode-se observar que a MnTBzPyP pode catalisar esse substrato, mas com rendimentos não muito elevados. Destaca-se ainda, que

os mecanismos das reações homogênea e heterogênea estão sendo os mesmos. Isto sugere uma "extração" da porfirina de dentro zeólita, pelos oxidantes utilizados. A presença de porfirina em solução pode ser comprovada pelo espectro de UV-vis do sistema após o término da reação. Onde pode-se observar a presença da banda Sorct característica da porfirina.

Ao utilizarmos esses sistemas, esperávamos um aumento do rendimento no sistema heterogêneo, assim como constatado com o PhIO em outros tipos de reação [12]. Isso não foi observado, mas esse estudo foi muito importante para entendermos o comportamento da MnTBzPyP perante outros oxidantes que não o PhIO. O H_2O_2 leva vantagem em relação ao t-BuOOH, pois apresenta maiores valores de conversão. A adição entretanto deve ser lenta, para evitar uma auto-oxidação muito rápida da porfirina.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo auxílio financeiro concedido.

Referências Bibliográficas

1. D. F. Zinkel and J. Russel, Naval Stores, *Pulp Chemical Association*, New York, 1989.
2. R. S. Dowling, H. van Bekkum, R. A. Sheldon, *CATTECH* (December 1997) 95.
3. Sopharma USA Corporation, 2001, <http://www.sopharma.com/categories/>
4. (a) O. A. Badary, A. M. E.-Din, *Cancer Detection and Prevention* 25 (2001) 362; (b) M.-H. Daba, M. S. Abdelrahman, *Toxicology Letters* 95 (1998) 23.
5. B. Mcunier, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411.
6. S. Quici, S. Banfi, G. Pozzi, *Gazz. Chim. Ital.* 123 (1993) 597.
7. D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 737.
8. A. Tasneem, J. Hriljac, *Inorg. Chim. Acta* (1999) 294.
9. P. Tagliesta, R. Bernini, C. Crestini, D. Monti, T. Boschi, E. Mincione, R. Saladino, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 5361.
10. R. Saladino, P. Carlucci, C. Crestini, D. Monti, T. Boschi, P. Tagliesta, *Nucleosides Nucleotides* 18 (1999) 1123.
11. R.R.L. Martins, M.G.P.M.S. Neves, A.J.D. Silvestre, A.M.S. Silva, J.A.S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 137 (1999) 41.
12. F.C.Campos, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2000.



MODELAGEM DE UM REATOR INDUSTRIAL DE POLIPROPILENO VIA REDES NEURAIS

José Geraldo Pacheco Filho^{1*}, Lisânia Rocha Pedrosa¹, Cláudio Augusto Oller Nascimento²

¹UFBA-DEQ, e-mail: gera@ufba.br, Rua Aristides Novis, 2, 40210-630 - Salvador - BA - Brasil; ²USP-Escola Politécnica, e-mail: oller@usp.br

Resumo-Abstract

O rápido crescimento do mercado de polipropileno tem levado à necessidade de mudanças frequentes nas condições operacionais do reator para produzir um grande número de diferentes produtos. O conhecimento detalhado do processo é essencial para operação adequada da planta industrial. Neste trabalho, uma unidade de cinco reatores contínuos de polimerização de propileno em lama foi modelada via redes neurais artificiais. A comparação da predição do modelo com um conjunto de dados independentes foi realizada, obtendo-se bons resultados para predição das condições operacionais necessárias durante as mudanças no processo.

The fast growing of the application of polypropylene in the industry has led to the need of frequent change of the operational conditions. Detailed knowledge is essential for efficient industrial process operation. In this work, a five continuous reactor unity for propylene slurry polymerization was modeled by neural networks. The comparison of the model's prediction with an independent set of data was performed and good results were achieved to predict operational conditions required during a change in the process.

Introdução

O mercado de polipropileno está exigindo cada vez mais produtos específicos de boa qualidade para aplicações específicas. Para atender esta exigência do mercado, é necessário mudanças frequentes nas condições de operação da planta industrial. Devido ao comportamento altamente não linear deste processo, não é trivial realizar estas mudanças sem perdas com a formação de subprodutos indesejados. Modelos mecânicos têm sido propostos pela literatura (2, 3). Modelos complexos cinéticos e de modelagem de reator em leito de lama foram propostos na literatura para polimerização de polipropileno (12, 13). Estes modelos são capazes de prever diversas propriedades do polímero.

Como alternativa aos modelos mecânicos, o uso de redes neurais artificiais tem sido proposto para processos químicos (4-6). Chan et al (8) empregaram redes neurais para modelar um reator tubular de polimerização de olefinas em alta pressão. Nascimento et al (9,10) usaram

estes modelos para otimizar um reator extrusor para produção de nylon-6,6. Outros processos químicos (5), e ambientais (11) têm sido modelados com sucesso via redes neurais.

Neste trabalho, foi modelado um sistema industrial de reação para produção de polipropileno via redes neurais. A unidade possui cinco reatores contínuos com leito de lama e usa catalisador Ziegler-Natta de primeira geração. Esta tecnologia é usada na produção mundial de 40 % de polipropileno. A importância deste processo justifica um estudo de modelagem visando a otimização das condições de processo.

Experimental

O processo estudado produz 100.000 t/ano de polímeros. A reação é altamente exotérmica e ocorre em fase líquida em leito de lama de acordo com:

$$n C_3H_6 \rightarrow (C_3H_6)_n \quad (\Delta H_u = -600 \text{ kcal/kg})$$

O catalisador usado é o $TiCl_4/Al_2EtCl_2$, e o teor de titânio é medido por absorção atômica após preparação da

batelada de catalisador. O catalisador é alimentado no primeiro reator junto com um hidrocarboneto C_{12} inerte (que funciona como diluente), propeno em fase líquida e hidrogênio. Uma quantidade precisa de hidrogênio é usada para controlar o peso molecular do polímero e consequentemente suas características finais. A principal característica do produto é o índice de fluidez ("melting index") que é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero. Uma mistura de propileno e hidrogênio é alimentada no segundo e terceiro reatores e a polimerização ocorre ao longo dos cinco reatores. O calor é removido para manter a temperatura de reação entre 60 e 70 °C, através de resfriamento com água numa camisa externa e num trocador de calor interno. A pressão do sistema é controlada por uma alimentação de nitrogênio. Após deixar o sistema reacional, a lama de polímero é lavada com álcool isopropílico e água. O produto é separado numa centrífuga e a pasta remanescente é secada. O polímero em pó é armazenado num silo de onde se retira amostra para análise do índice de fluidez que é representado em gramas de polímero fundido que escoam em 10 minutos quando submetidos a uma pressão padrão e 230 °C num plastômetro.

Foi escolhido um volume de controle envolvendo os cinco reatores em série. Os dados foram coletados em estado estacionário no período de um ano. A seguir são listadas doze variáveis coletadas:

- Vazão de propileno no reator A (kg/h)
- Vazão de propileno no reator B (kg/h)
- Vazão de propileno no reator C (kg/h)
- Concentração de hidrogênio (% em massa)
- Vazão do diluente (m^3/h)
- Concentração de titânio na fase diluente (ppm)
- Vazão de água de resfriamento no reator A
- Vazão de água de resfriamento no reator B
- Vazão de água de resfriamento no reator C
- Vazão de água de resfriamento no reator D
- Vazão de água de resfriamento no reator E
- Índice de fluidez

Outras quinze variáveis foram coletadas, mas não foram incluídas no modelo porque tinham variação muito pequena. Inicialmente foram coletados 390 pontos. A primeira análise foi a identificação de erros grosseiros devido a leituras incorretas e conjunto de dados incompletos, resultando no descarte de 38% dos dados. Em seguida foi feita análise de correlação entre as variáveis para identificar a influência sobre a qualidade do polímero medida pelo índice de fluidez. Os dados então foram divididos em quatro grupos cada um representando faixas de índice de fluidez. Em cada grupo foram obtidos intervalos de confiança para cada variável que continham 98% das observações. Os pontos fora deste intervalo foram considerados discrepantes e excluídos do conjunto de dados, resultando na exclusão

de 10% das observações. Após esta análise, restaram 203 pontos.

Para construção do modelo, as primeiras onze variáveis foram selecionadas como variáveis de entrada do modelo e o índice de fluidez foi considerado variável de saída. Os dados foram divididos em dois subconjuntos. O primeiro com 161 pontos foi usado para construção do modelo, sendo denominado série de treinamento. O segundo com 42 pontos foi usado para testar ou validar o modelo, sendo denominado série de teste. Estes dados foram subdivididos, considerando-se que o conjunto de teste está contido no conjunto de treinamento já que a rede neural é um modelo empírico e só pode prever o comportamento no domínio no qual ela foi desenvolvida. Outro critério usado na subdivisão foi uma distribuição dos pontos na região de variação dos dados e que o conjunto de teste representa cerca de 20 % do total.

Resultados e Discussão

Foram analisadas as correlações entre todas as variáveis de entrada com a variável de saída. Apenas o hidrogênio mostrou uma correlação muito bem definida com o índice de fluidez. Isto mostra que esta é a variável mais importante para o controle do índice de fluidez, conforme mostrado na Figura 1.

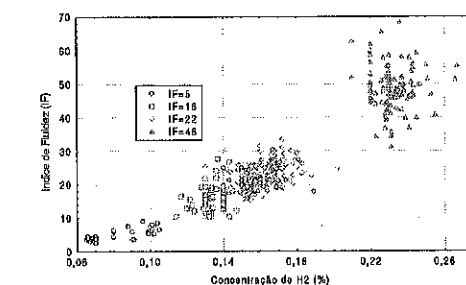


Figura 1. Influência da concentração do hidrogênio sobre o índice de fluidez. Dados experimentais.

As redes neurais usadas neste trabalho foram do tipo "feed-forward" que apresentam bons resultados para processos químicos em estado estacionário (5, 6) (vide Figura 2). Neste caso, os dados de entrada normalizados X_i foram ponderados com pesos w_{ij} e somados para se obter a função de ativação S_j para cada neurônio da camada escondida (equação 1). O valor predito pelo modelo O_k foi calculado pela soma ponderada com pesos W_{ik} das funções sigmóides $f(S_j)$ pelas equações 2 e 3. O modelo foi desenvolvido pela estimação dos pesos w_{ij} e W_{ik} através da minimização da função erro entre o valor calculado O_k e o valor experimental y_k (equação 4). Este processo se chama treinamento da rede, que foi feito com um algoritmo do tipo "back propagation" (5, 10).

$$S_j = \sum_{i=1}^n w_{i,j} X_i + w_{n+1,j} \quad (1)$$

$$f(S_j) = \frac{1}{1 + e^{-S_j}} \quad (2)$$

$$O_k = \sum_{j=1}^{NH} w_{j,k} f(S_j) + w_{NH+1,k} \quad (3)$$

$$\min(E) = \min \left(\sum_{m=1}^r \sum_{k=1}^p (y_k^{(m)} - O_k^{(m)})^2 \right) \quad (4)$$

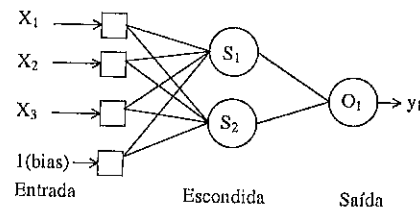


Figura 2. Exemplo de uma rede "feed-forward" com três variáveis de entrada, dois neurônios na camada escondida e um neurônio na saída.

Quatro arquiteturas de redes foram testadas: com 4, 6, 8 e 10 neurônios na camada escondida. Cada iteração do cálculo dos pesos durante o treinamento da rede é chamada de apresentação dos dados. Para comparar os modelos, foram plotados gráficos dos valores do índice de fluidez calculado versus o observado, conforme mostrado nas Figuras 3, 4, 5 e 6 para 4, 6, 8 e 10 neurônios, respectivamente. Observa-se que para o modelo de 6 neurônios o valor predito do índice de fluidez está muito mais próximo do valor observado dos dados de teste quando se compara com os demais modelos. Nos modelos com 8 e 10 neurônios, o ajuste dos dados de treinamento é melhor, porém o ajuste dos dados de teste é pior. Isto mostra que quando se aumenta muito o número de neurônios, ocorre um sobre ajuste do modelo, diminuindo o seu poder de predição dos dados de teste, conforme já observado na literatura (5).

Para uma melhor comparação entre os modelos, os gráficos de índice de fluidez calculado versus predito foram ajustados a uma reta para medir a dispersão. Quanto menor a dispersão, mais próximos estão os valores preditos dos experimentais. Os valores da significância estatística da regressão R^2 foram calculados para os modelos, conforme mostrado na Tabela 1. Nesta tabela, observa-se que a dispersão do conjunto de treinamento diminui com o aumento do número de neurônios.

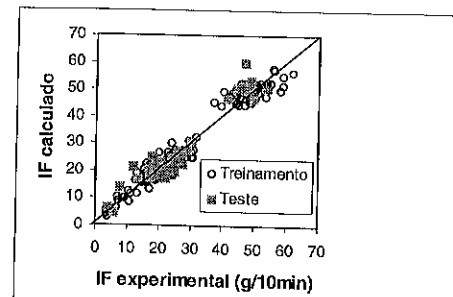


Figura 3. Modelo de 4 neurônios - Índice de fluidez (IF) experimental (conjunto de treinamento e de teste) versus calculado.

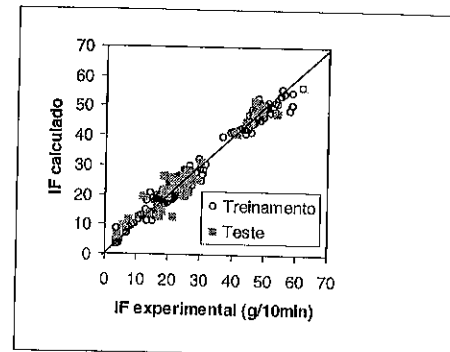


Figura 4. Modelo de 6 neurônios - Índice de fluidez (IF) experimental (conjunto de treinamento e de teste) versus calculado.

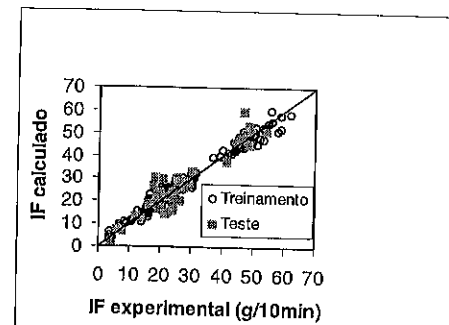


Figura 5. Modelo de 8 neurônios - Índice de fluidez (IF) experimental (conjunto de treinamento e de teste) versus calculado.

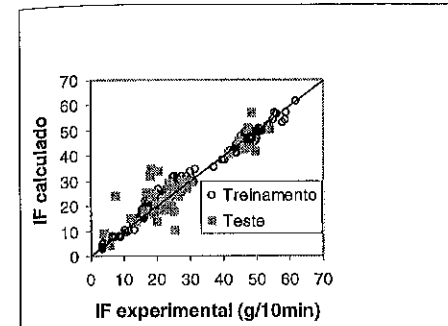


Figura 6. Modelo de 10 neurônios - Índice de fluidez (IF) experimental (conjunto de treinamento e de teste) versus calculado.

Tabela 1. Significância estatística da regressão R^2 para os gráficos do índice de fluidez calculado versus experimental

Número de neurônios	R^2 do conjunto de treinamento	R^2 do conjunto de teste
4	0,954	0,902
6	0,968	0,922
8	0,971	0,883
10	0,974	0,713

Por outro lado, a dispersão do conjunto de teste aumenta de 4 para 6 neurônios e depois diminui com 8 e 10 neurônios. Este comportamento confirma um sobre ajuste dos modelos de 8 e 10 neurônios. Portanto o modelo com 6 neurônios foi selecionado como sendo o melhor ajustado.

Para confirmar a consistência do modelo selecionado, o erro de predição do índice de fluidez (diferença entre o valor calculado e o experimental) foi plotado em ordem crescente para o conjunto de teste, conforme mostrado na Figura 7. A simetria do gráfico do erro indica que ele apresenta uma distribuição aleatória em torno do zero.

Foram realizadas simulações do processo industrial a partir do modelo de redes neurais ajustado com seis neurônios com o objetivo de prever o índice de fluidez do produto em função das variáveis de processo no domínio dos dados experimentais. A Figura 8 apresenta o índice de fluidez calculado em função das variáveis mais importantes de processo: a concentração de hidrogênio no reator e a vazão no primeiro reator. As outras variáveis de processo foram escolhidas a partir de uma condição

industrial real. Observa-se que a superfície de resposta mostrada na Figura 6 apresenta um comportamento contínuo e suave conforme esperado para um processo químico real. Nota-se também que o índice de fluidez aumenta sensivelmente com o aumento da concentração de hidrogênio concordando com a análise de correlações dos dados experimentais observada na Figura 1. O índice de fluidez mostra valores de máximo e de mínimo em função da vazão de carga do reator A e da concentração de hidrogênio. Este comportamento confirma a dificuldade existente para estabelecer as condições de operação para mudança da taxa de produção para diferentes especificações do polímero exigidas pela demanda do mercado.

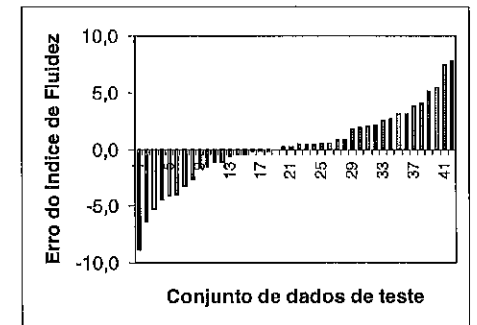


Figura 7. Erro do índice de fluidez (calculado - experimental) para o conjunto de teste para o modelo com 6 neurônios.

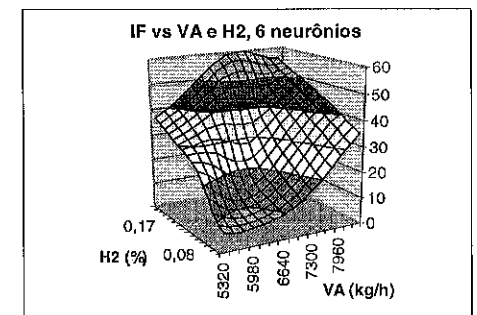


Figura 8. Influência da concentração de hidrogênio e da vazão de propileno no reator A sobre o índice de fluidez no modelo com 6 neurônios.

Conclusões

O conhecimento do processo estudado é fundamental para a definição do domínio das variáveis e do volume de controle, visando a aquisição dos dados experimentais que contenha toda informação representativa de uma planta industrial. Um planejamento adequado pode ajudar na aquisição de dados de boa qualidade. Antes da modelagem os dados devem ser tratados de forma a eliminar valores inconsistentes e pontos discrepantes ("outliers"). A análise dos dados experimentais mostrou uma grande variabilidade do processo industrial, indicando claramente a necessidade de melhoria no controle de qualidade do processo de produção. A modelagem do sistema reacional via redes neurais mostrou ser bastante útil para simular o processo industrial de polimerização de propileno. A escolha da arquitetura da rede deve ser cuidadosa para se obter um modelo representativo do processo e critérios estatísticos podem ajudar nesta escolha. O modelo obtido pode ser usado na planta industrial para prever qual a concentração de hidrogênio ideal a ser usada numa determinada carga de produção. Esta predição pode melhorar a qualidade do produto e reduzir a formação de polímeros com especificação de índice de fluidez intermediário quando há mudança o "grade" para outro. Estes subprodutos indesejados possuem valor de mercado inferior. O modelo pode também ser usado para fazer uma otimização com o objetivo de buscar as condições experimentais que levem a um menor consumo de energia elétrica devido ao bombeamento de água de resfriamento. Pode também ser otimizado o processo visando à redução do consumo de catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de estudo concedida.

Referências Bibliográficas

1. Montell Polyolefins; Home Page : www.montell.com/process technologies
2. W.H. Ray, J. Phys. Chem. 1986, 90, 947-955.
3. K.Y. Choy; W.H. Ray, J. Macro Sci. Revs. Macro Chem. 1985, 25, 57-97.
4. J.C. Hoskins; D.M. Himmelblau, Comput Chem Eng. 1988, 12, 881-890.
5. R.D. Baughman; Y.A. Liu, Neural Networks in Bioprocessing and Chemical Engineering, Academic Press Inc, California, 1995.
6. S. Haykin, Neural Networks, A Comprehensive Foundation; Macmillan College Publishing Company, 1994.
7. A.J. Morris; G.A. Montague; M.J. Willis, Artificial Neural Networks: Studies in Process Modeling and Control, Trans IchemE, 1994, 72, Part A, 3-18.

8. W.M. Chan; C.A.O. Nascimento, J. Appl. Polym. Sci., 1994, 53, 1277-1289.
9. R. Giudici; C. A. O. Nascimento, Computers Chem. Engineering. 1998, 22, 595-600.
10. C.A.O. Nascimento; R. Giudici; N. Scherbakpff, J. Applied Polymer Science, 1998, 72, 905-912.
11. C.A.O. Nascimento; R. Guardani; M. Giuliatti, Powder Technology, 1997, 90, 89-94.
12. V. Matos, A. G. Matos Neto & J. C. Pinto, J. of Applied Polymer Science, 2000, 79(11), 2076-2108.
13. A. G. Matos Neto & J. C. Pinto, Chemical Engineering Science, 2001, 56, 4043-4057.



Epoxidação Catalítica do Cicloocteno Utilizando Solução Aquosa 70% (v/v) de H₂O₂ e Alumina Preparada pelo Processo Sol-Gel

Jorge Sepúlveda, Renato G. Cesquini, Roberto Rinaldi e Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, 13084-971 Campinas-SP, Brasil
Fax: +55-19-37883023, E-mail: ulf@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

A alumina preparada pelo processo sol-gel, a partir de tri(*sec*-butilato) de alumínio e ácido oxálico em *sec*-butanol, foi usada como catalisador para a epoxidação do cicloocteno. A reação de epoxidação foi efetuada em acetato de etila usando-se como oxidantes soluções de H₂O₂ aquoso e anidro. A atividade catalítica da alumina utilizando a solução aquosa 70% (v/v) de peróxido de hidrogênio foi de 90% de cicloocteno com 98% de seletividade. Ao se usar solução anidra 24% (v/v) de H₂O₂ a conversão foi de somente 60% e a alumina perdeu sua atividade catalítica após duas reciclagens. Empregando a solução aquosa de H₂O₂, após três reciclagens, o catalisador ainda apresentou cerca de 50% da atividade original, permitindo a obtenção de 48 g de epóxido por 1 g de alumina.

Alumina prepared by the sol-gel process from aluminium *sec*-butoxide and oxalic acid in *sec*-butanol was used as catalyst for cyclooctene epoxidation. The epoxidation reactions were performed in ethyl acetate using aqueous and anhydrous hydrogen peroxide as oxidant. The catalytic activity using aqueous hydrogen peroxide 70% (v/v) showed conversions of 90% and 98% selectivity for the epoxide. When anhydrous peroxide was used the conversion was only 60%. Alumina lost the catalytic activity after two recycles in the anhydrous hydrogen peroxide. In the aqueous hydrogen peroxide, the loss of activity was much slower. Even after three recycles the alumina lost only ca. 50% of its activity, allowing to obtain 48 g of epoxide per 1 g of alumina.

Introdução

A epoxidação catalítica de olefinas é um processo que tem sido extensamente estudado em catálise homogênea e heterogênea devido à grande importância dos epóxidos para a indústria química (1). O processo catalítico mais eficiente, do ponto de vista da economia de átomos e do impacto ambiental causado (2), é a epoxidação do etileno, a qual emprega catalisadores heterogêneos contendo prata e ar como oxidante. Entretanto, este processo somente é aplicável ao etileno. Catalisadores homogêneos baseados em molibdênio(VI) (processo ARCO) e heterogêneos baseados em titânio(IV)/sílica (processo Shell) podem ser aplicados para epoxidar seletivamente uma grande variedade de olefinas (1). No entanto, um grande inconveniente destes catalisadores é a alta sensibilidade à água, devido aos altos estados de oxidação dos metais de transição utilizados. Desta forma, estes catalisadores não podem utilizar peróxido de hidrogênio como oxidante, exigindo a utilização de alquil-hidroperóxidos, os quais não são considerados oxidantes limpos devido à produção de álcoois como subprodutos.

Visando superar as desvantagens apresentadas pelos processos e catalisadores tradicionais de epoxidação, na década de 80, a ENICHEM desenvolveu a titânio(IV) silicalita, TS-1, a qual mostrou-se eficiente para uma variedade de oxidações, incluindo a epoxidação de várias olefinas com peróxido de hidrogênio 30% (3). A atividade única da TS-1 é devida a sua hidrofobicidade, ao contrário dos catalisadores de titânio(IV) suportados em sílica. Desta forma, substratos hidrofóbicos são preferencialmente adsorvidos na TS-1, não havendo uma forte inibição da atividade catalítica pela presença de água no meio reacional. Entretanto, sua aplicação é restrita à epoxidação de olefinas pequenas, capazes de acessar os seus microporos de 5,3 × 5,5 × (1,3).

Novos catalisadores homogêneos baseados em rênio, tungstênio e manganês estão sendo utilizados em combinação com peróxido de hidrogênio como oxidante, apresentando como grande vantagem a formação de água como subproduto (1). Contudo, a aplicação industrial destes catalisadores é dificultada pelos seus altos custos e pela dificuldade de separá-los do meio reacional.

Recentemente, Schuchardt *et al.* (4-6) mostraram que alumina cromatográfica são catalisadores eficientes e limpos para a epoxidação de olefinas utilizando solução de peróxido de hidrogênio anidro em acetato de etila como oxidante. A síntese de aluminas ultrapuras através do método sol-gel (6) forneceu uma alumina com atividade catalítica superior à da alumina comercial empregada nos trabalhos anteriores (4,5).

Neste trabalho, avaliamos a estabilidade da alumina preparada através do método sol-gel utilizando soluções anidras em acetato de etila (24%, v/v) e aquosa (70%, v/v) de peróxido de hidrogênio como oxidante na epoxidação catalítica do cicloocteno. A eficiência do catalisador foi avaliada considerando o rendimento em epóxido por grama de alumina e realizando testes de reciclagem.

Experimental

Preparação e caracterização dos catalisadores

A 10,0 g de tri(*sec*-butilato) de alumínio (40,6 mmol, Merck) foram adicionados 15 mL de 2-butanol (Riedel-de-Haen), 0,563 g de ácido oxálico p.a. (6,3 mmol, Synth) e 6,0 mL de água deionizada. A mistura foi agitada sob refluxo a 70°C durante 3 h. Em seguida, o gel foi seco a 70°C durante 12 h. O xerogel foi tratado termicamente durante 24 h sob fluxo de ar sintético (30 mL/min) a 100°C, 200°C e 400°C, respectivamente.

Os difratogramas de raios-X do xerogel e da alumina calcinada foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000, radiação da linha CuK α ($\lambda=1.54060$ Å), na escala de varredura (em 2 θ) de 10-110°, com tamanho de passo de 0,02° e tempo de medida de cada ponto de 1,03 s.

A área superficial, A_{BET} , da alumina calcinada foi determinada pelo método de BET utilizando nitrogênio como molécula de prova (Micrometrics ASAP 2010).

Atividade Catalítica

As soluções de peróxido de hidrogênio anidro em acetato de etila (Merck) foram preparadas através do método de Dean-Stark, como descrito anteriormente (4,5), e contêm 7 mmol de peróxido de hidrogênio por grama de acetato de etila (24%, v/v). Todos os outros reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

Em balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 20 mmol de cicloocteno (Acros), 40 mmol de peróxido de hidrogênio (solução anidra 24%, v/v, em acetato de etila ou solução aquosa 70% (v/v), Peróxidos do Brasil), 10 mmol de dibutil-éter (Merck, padrão interno) e 20 mL de acetato de etila (Merck). Ao balão foi acoplado um condensador de refluxo e a mistura foi aquecida, sob agitação magnética, em banho de óleo a 80°C. Decorrida 1 h, foi retirada uma alíquota da mistura reacional (branco) para ser analisada por cromatografia gasosa (CG). A seguir, a reação foi iniciada pela adição de 100 mg de alumina à mistura. Foram retiradas alíquotas para o monitoramento da reação. As amostras

foram analisadas utilizando um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard HP 5890 Series II equipado com uma coluna capilar HP Ultra 2 (50 m \times 0,2 mm \times 0,33 μ m espessura do filme) e detector de ionização em chama (FID). Para a quantificação dos produtos foi utilizada uma curva de calibração obtida com soluções padrão de óxido de cicloocteno (Aldrich).

Para o estudo da reciclagem do catalisador, após cada reação a alumina foi filtrada, lavada com acetato de etila e seca a 110°C durante 12 h.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios-X do xerogel e da alumina calcinada a 400°C durante 24 h. A estrutura cristalina inicial do xerogel é perdida após a calcinação. A alumina obtida por calcinação é um material policristalino, provavelmente contendo uma mistura de boemita e γ -alumina (7). Em um trabalho anterior (6), utilizando a mesma metodologia de preparação e calcinação do catalisador, no entanto, foi obtida uma alumina amorfa à difração de raios-X. Contudo, tanto neste trabalho quanto no anterior somente este material apresentou uma atividade catalítica superior à alumina comercial utilizada (Fluka, tipo 507C, neutra, 100-125 mesh). Possivelmente, a única diferença entre este material e o anteriormente preparado é o tamanho do cristalito, que é maior neste caso, resultando em picos de difração mais intensos.

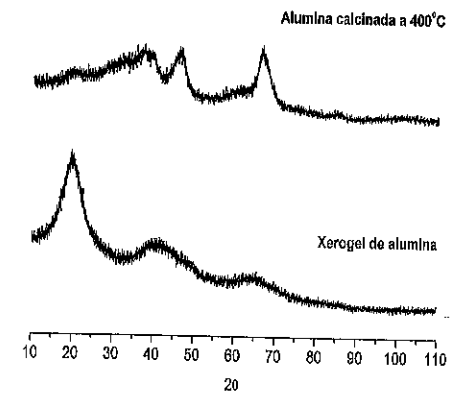


Figura 1. Alumina preparada através do método sol-gel, antes e após o tratamento térmico a 400°C durante 24 h.

A alumina calcinada não possui sistema poroso e sua A_{BET} é de 346 m²/g. Estes resultados concordam com os obtidos para o material sintetizado anteriormente (6), corroborando a hipótese que entre as preparações há uma variação do tamanho do cristalito obtido na alumina

calcinada. Esta variação pode ocorrer devido a pequenas diferenças estruturais no xerogel e/ou a aleatoriedades no sistema de calcinação (variação na taxa de aquecimento e na temperatura de calcinação durante o processo).

Nos trabalhos anteriores (4-6) foi empregado como oxidante da epoxidação solução anidra 24% (v/v) de peróxido de hidrogênio em acetato de etila. Acreditava-se que a água, em grande quantidade, poderia ligar-se aos sítios ativos de tal forma que impediria a catálise da reação devido ao aumento da hidrofobicidade da superfície, o que dificultaria a chegada do substrato hidrofóbico. Contudo, realizando a epoxidação catalítica utilizando solução aquosa a 70% (v/v) de peróxido de hidrogênio (Figura 2), o observado foi o contrário do que se esperava. A solução anidra a 24% (v/v) de peróxido de hidrogênio fornece uma atividade catalítica inferior àquela comparada com a solução aquosa. Entretanto, a realização de outras reações utilizando soluções aquosas a 35% (v/v) de peróxido de hidrogênio fez com que a atividade catalítica diminuísse fortemente (rendimento de epóxido inferior a 20%), indicando que a hipótese lançada acima é válida para um grande excesso de água.

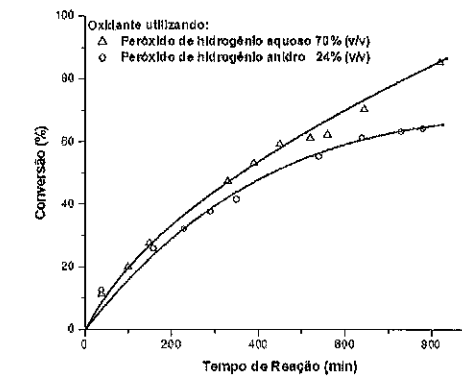


Figura 2. Epoxidação do cicloocteno utilizando soluções aquosa e anidra de peróxido de hidrogênio.

O aumento da atividade catalítica proporcionado pela utilização da solução de peróxido de hidrogênio (Figura 2) deve-se à reidratação da superfície da alumina, que atua provavelmente regenerando os sítios ácidos de Brønsted (Al-OH). Estes sítios reagem com o peróxido de hidrogênio formando espécies superficiais Al-OOH, as quais acredita-se serem as responsáveis pela transferência de oxigênio à olefina, formando o epóxido (8,9). O mecanismo proposto para a epoxidação catalítica (5) é apresentado na Figura 3.

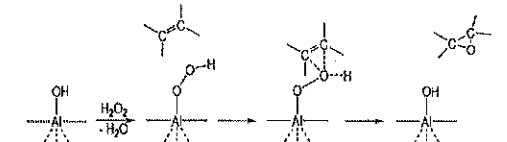


Figura 3. Mecanismo proposto para a epoxidação de olefinas catalisada por alumina (5).

Para analisar o efeito da água na vida útil do catalisador foram realizados testes de reciclagem utilizando soluções aquosas e anidras de peróxido de hidrogênio. As Figuras 4 e 5 mostram o comportamento da conversão do cicloocteno com o tempo de reação.

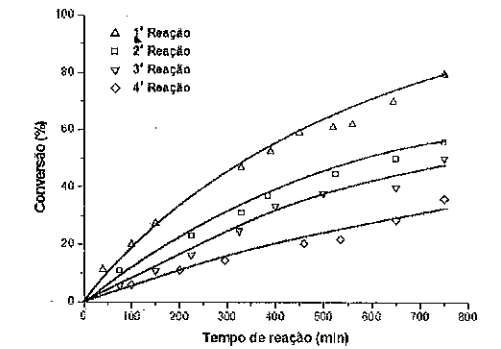


Figura 4. Reciclagem do catalisador para a epoxidação do cicloocteno empregando solução aquosa 70% (v/v) de peróxido de hidrogênio.

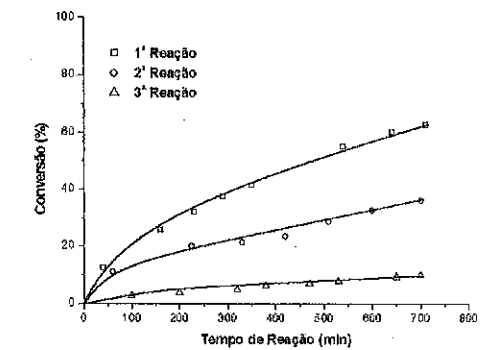
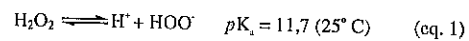


Figura 5. Reciclagem do catalisador para a epoxidação do cicloocteno empregando solução anidra 24% (v/v) de peróxido de hidrogênio.

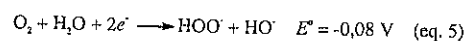
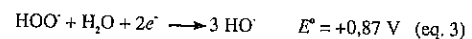
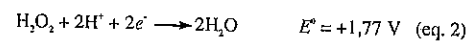
Neste trabalho a quantidade de catalisador foi reduzida de 500 mg (6) para 100 mg, sem perda significativa da atividade catalítica. Este fato mostra que a alumina é um catalisador muito ativo e eficiente para a epoxidação de olefinas. Em um trabalho anterior (6), utilizando alumina comercial (Fluka, tipo 507C, neutral, 100-125 mesh) e (S)-limoneno como substrato, foram obtidos 13 g de epóxido para 1 g de alumina após 8 ciclos de reciclagem. Neste trabalho, utilizando a alumina preparada pelo método sol-gel, a quantidade total de epóxido produzida foi de 48 g para 1 g de alumina, utilizando solução aquosa 70% (v/v) de peróxido de hidrogênio, e 20 g por grama de alumina, utilizando solução em acetato de etila 24% (v/v) de peróxido de hidrogênio. Não foram observadas variações na seletividade (98%) devido à utilização de peróxido aquoso e à utilização da alumina reciclada. Os resultados da reciclagem do catalisador mostram que a vida útil e a atividade catalítica da alumina utilizando solução aquosa 70% (v/v) de peróxido de hidrogênio é maior, indicando que a água atua de alguma maneira na regeneração dos sítios ativos da superfície da alumina ou na repressão da decomposição do oxidante.

A decomposição do peróxido de hidrogênio tem o mesmo perfil observado para a epoxidação catalítica da olefina. No término do monitoramento da reação quase 50% do oxidante é decomposto em oxigênio molecular (6).

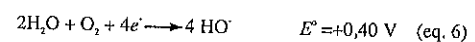
Para propor um modelo que explique a estabilidade da alumina e a decomposição do peróxido de hidrogênio nas condições catalíticas, partimos da química em solução do peróxido de hidrogênio (10,11). O peróxido de hidrogênio em soluções diluídas é um ácido levemente mais forte que a água (eq. 1).



Entretanto, o peróxido de hidrogênio possui uma rica e variada química que permite além das reações ácido-base, que levam a perda ou ganho de H^+ formando sais de peróxido (H_2OOH^+), hidroperoxido (HOO^-) e peróxido (O^{2-}), reações de oxi-redução. A química em solução aquosa é resumida pelos seguintes potenciais de redução:



Por outro lado, o oxigênio pode facilmente sofrer redução como descrito pela eq. 6.



A decomposição do peróxido de hidrogênio durante a epoxidação catalítica ocorre devido a reações de oxi-redução secundárias. Uma das reações secundárias que pode ocorrer é a indicada na Figura 6. Esta proposta de reação na superfície é baseada na reação em solução aquosa representada pela eq. 5. O potencial de redução padrão da reação na superfície da alumina (Figura 6) é difícil de ser estimado, uma vez que a diversidade de forças dos sítios Al-OOH e Al-OH é grande.

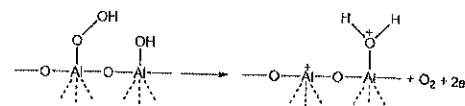


Figura 6. Proposta para a reação entre o ânion hidroxila e hidroperoxido na superfície da alumina.

Na superfície da alumina há grupos -OH bastante lábeis (12,13), que podem reagir facilmente com o ânion hidroperoxido ligado à superfície (Al-OOH) ou presente na solução devido à auto-dissociação do peróxido de hidrogênio (eq. 1). Considerando esta reação secundária, a formação de oxigênio molecular leva à desidroxilação da superfície da alumina e, desta forma, à diminuição da atividade catalítica, uma vez que os sítios ativos da alumina (Al-OH) estão sendo destruídos. A cinética desta reação na superfície é dependente da presença de água na mistura reacional. Considerando grupos Al-OOH e Al-OH suficientemente próximos e a utilização do oxidante anidro, a transferência dos elétrons da espécie Al-OOH para a espécie Al-OH pode ocorrer através de um mecanismo semelhante ao de esfera interna (Figura 7). Porém, na presença de uma grande quantidade de água, há o encobrimento dos grupos Al-OH, através da formação de ligações de hidrogênio com a água. Assim, a maneira mais provável de ocorrer a transferência de elétrons é através de um mecanismo semelhante ao de esfera externa.

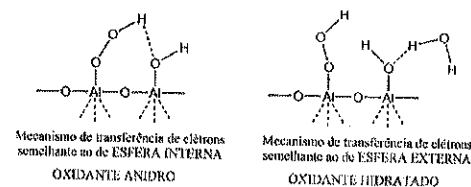


Figura 7. Proposta mecanística para a ação da água no aumento da vida útil da alumina.

A formação de sítios ácidos de Lewis, Al^{3+} , (Figura 6) pode ser reprimida cineticamente pela presença de água no meio reacional, uma vez que as velocidades das reações de esfera externa são muito inferiores às de esfera interna (10,11). Isto explica o melhor desempenho

catalítico da alumina utilizando o oxidante em solução aquosa. A presença da água no meio reacional atua impedindo a ocorrência de um mecanismo semelhante ao de esfera interna, devido ao par de elétrons do oxigênio do grupo Al-OH estar comprometido com a ligação de hidrogênio com a água. Assim, a estabilidade da superfície aumenta e minimiza-se, também, a decomposição do oxidante para oxigênio molecular. Estes fatores colaboram para uma maior eficiência do catalisador.

As reações de redução indicadas pela eqs. 2, 3, 4 e 6 ocorrem pela captação dos elétrons liberados na reação indicada na Figura 6. Através da reação da eq. 2, tem-se o consumo do oxidante e de prótons. Esta reação diminui a quantidade disponível de oxidante para a reação com a superfície, porém pode ativar os sítios Al-OH, oriundos da hidratação dos sítios ácidos de Lewis (Al-OH_2^+). A reação da eq. 4 atua regenerando o peróxido de hidrogênio e consumindo prótons, podendo agir como ativadora da superfície da alumina. As reações das eqs. 3 e 6 produzem o ânion hidroxila *in situ*, que pode reagir com os defeitos da superfície da alumina (Al^{3+}) formando sítios ácidos de Brønsted ou pode atuar destruindo a superfície da alumina através de uma dissolução muito suave de pontos isolados da superfície, uma vez que a alumina é muito sensível a altas concentrações do ânion hidroxila. O efeito dos íons OH^- produzidos *in situ* é mais pronunciado em ambientes anidros do que em aquosos. Porque em ambientes aquosos o ânion OH^- possui uma mobilidade maior, não ficando concentrado em pontos da superfície, evitando a destruição da mesma. Este fato explica a maior estabilidade da alumina utilizando solução aquosa do oxidante. Desta maneira, acreditamos que as reações indicadas nas eqs. 3 e 6 também são as responsáveis pela desativação da superfície da alumina.

Conclusões

A vida útil da alumina é fortemente afetada pela presença de água no meio reacional. A água atua na regeneração dos sítios ácidos de Brønsted (Al-OH), responsáveis pela epoxidação. Quando se emprega solução aquosa 70% (v/v) de peróxido de hidrogênio obtém-se 48g de óxido de cicloocteno para 1 g de alumina, utilizando solução anidra 24% (v/v) de peróxido de hidrogênio, obtém-se 20 g de epóxido para 1 g de alumina. Não foram observadas variações na seletividade (98%) devido à utilização de peróxido aquoso e devido à utilização da alumina reciclada.

Agradecimento

À FAPESP pelo auxílio financeiro e ao CNPq pela bolsa de produtividade.

Referências Bibliográficas

1. Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; *Topics in Catalysis* **2002**, *19*, 133.
2. Dupont, J.; *Quim. Nova*, **2000**, *23*, 825.
3. Clerici, M.G. *Topics in Catalysis* **2000**, *19*, 373
4. van Vliet, M. C. A.; Mandelli, D.; Arends, I. W. C. E.; Schuchardt, U.; Sheldon, R. A.; *Green Chem.* **2001**, *5*, 243.
5. Mandelli, D.; van Vliet, M. C. A.; Sheldon, R. A.; Schuchardt, U.; *Appl. Catal. A* **2001**, *219*, 209.
6. Cesquini, R. G.; S e Silva, J. M.; Woitiski, C. B.; Mandelli, D.; Rinaldi, R.; Schuchardt, U.; *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 911.
7. Wang, J. A.; Bokhimi, X.; Morales, A.; Novaro, O.; López, T.; Gómez, R.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 299.
8. Lefler, J.E.; Miller, D.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 480.
9. Rebek, J.; McCready, R.; *Tetrahedron Lett.* **1979**, *45*, 4337.
10. Cotton, A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 6a edição, John Wiley & Sons Inc., New York, **1999**.
11. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, 2a edição, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2001**.
12. Tanabe, K.; *Solid Acid and Bases Their Catalytic Properties*, Academic Press, New York, **1970**.
13. Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H.; *New Solid Acid and Bases Their Catalytic Properties*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.



Importância dos Sítios Ácidos e Básicos na Epoxidação Catalítica do Cicloexeno utilizando Aluminas Sol-Gel

Roberto Rinaldi, Renato G. Cesquini, Jorge Sepulveda e Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, 13084-971 Campinas-SP, Brasil
Fax: +55-19-37883023, E-mail: ulf@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

As aluminas sintetizadas pelo método sol-gel apresentaram atividades catalíticas distintas na epoxidação de cicloexeno utilizando solução anidra de peróxido de hidrogênio em acetato de etila. As propriedades texturais das aluminas não têm nenhuma relação clara com a atividade catalítica, mas refletem as diferenças nas rotas de preparação das aluminas. Através dos experimentos de dessorção de amônia e dióxido de carbono à temperatura programada foi possível relacionar a atividade catalítica das aluminas sol-gel com a quantidade total de sítios ácidos (Brønsted e Lewis). Os sítios básicos aparentemente não são importantes para a catálise da epoxidação. A hidroxilação da superfície da alumina com HNO_3 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a utilização de solução aquosa de peróxido de hidrogênio a 70% (v/v) indicaram que os sítios ácidos de Brønsted (Al-OH) são os responsáveis pela catálise da reação.

Sol-gel aluminas present distinct catalytic activities in the epoxidation of cyclohexene with anhydrous hydrogen peroxide in ethyl acetate. The textural properties of the aluminas do not appear to be related with the catalytic activity, but reflect the different routes used to prepare the aluminas. Using experiments of temperature programmed desorption of ammonia and carbon dioxide we were able to relate the catalytic activity of sol-gel aluminas with the total amount of acid sites (Brønsted and Lewis). Apparently, the basic sites are not important for the catalytic epoxidation. Experiments hydroxylating the alumina surface with HNO_3 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ and utilizing 70% (v/v) aqueous hydrogen peroxide indicate that the Brønsted acid sites (Al-OH) are responsible for the catalysis.

Introdução

A epoxidação de olefinas é uma transformação chave tanto na química orgânica industrial quanto na química fina e farmacêutica (1). Atualmente, o processo mais utilizado é a reação estequiométrica de peróxidos com olefinas, apresentando como principal desvantagem a necessidade de reciclagem do ácido carboxílico formado como sub-produto. Os poucos processos catalíticos heterogêneos existentes ou funcionam somente para classes restritas de olefinas ou são sensíveis à água, exigindo a utilização de alquil-hidroperóxidos como oxidantes (2). Portanto, o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo e toxicidade, que permitam a utilização de oxidantes limpos como o peróxido de hidrogênio aquoso, fornecendo altas atividade e seletividade para epóxidos, é um desafio para os químicos de catálise ao redor do mundo.

Em trabalhos anteriores (3,4) mostramos que a alumina na presença de peróxido de hidrogênio anidro funciona como catalisador para epoxidação de olefinas. As vantagens desta metodologia para a epoxidação de olefinas são: (i) a alumina é um catalisador heterogêneo

barato e não poluente; (ii) a separação do catalisador do meio reacional é fácil; (iii) a alumina não é corrosiva às instalações industriais; (iv) pode ser reciclada sem perda significativa da atividade catalítica; (v) a modificação de sua superfície e do sistema poroso não é uma tarefa difícil; (vi) a reação é "ecologicamente amigável", uma vez que a utilização do peróxido de hidrogênio resulta na formação de água como subproduto principal (2-4).

No nosso trabalho mais recente de epoxidação de olefinas (5), utilizamos várias metodologias de sínteses sol-gel descritas na literatura (6,7) para obter aluminas de alta pureza e aplicá-las à epoxidação. Dentre as aluminas sintetizadas, uma apresentou atividade catalítica maior que as aluminas comerciais até então utilizadas nos trabalhos anteriores (3,4) e, interessantemente, os perfis cinéticos observados para as reações catalisadas com aluminas sol-gel apresentaram-se bastante distintos, ao contrário das aluminas comerciais ácidas, básicas e neutras (3,4).

Neste trabalho, procuramos entender melhor como a densidade e a força dos sítios ácidos e básicos das aluminas sol-gel atuam na epoxidação catalítica de

olefinas, através da técnica de dessorção à temperatura programada (TPD) utilizando como moléculas de prova a amônia e o dióxido de carbono.

Experimental

Preparação e caracterização dos catalisadores

Os alcoatos de alumínio (Aldrich), o ácido nítrico p.a., o isopropanol p.a., o *sec*-butanol p.a. (Merck) e o ácido oxálico p.a. (Synth) foram utilizados sem tratamento prévio. As soluções aquosas foram preparadas em água deionizada.

A alumina comercial, Rc, utilizada foi obtida da Fluka (tipo 507C, neutra, 100-125 mesh). A alumina R1 foi preparada pela mistura de tri(*iso*-propilato) de alumínio (9,39 g, 46 mmol) com uma solução de ácido nítrico (8 mol L⁻¹, 2,2 mL, 17,6 mmol) e água (3,2 mL, 0,18 mol) a 75°C durante 30 min. Foi obtido um precipitado gelatinoso, o qual foi seco durante 3 dias a temperatura ambiente. Este material foi tratado termicamente durante 24 h sob fluxo de ar sintético a 100°C, 200°C e 400°C, respectivamente. A alumina R2 foi preparada como descrito por Buelna e Lin (7), pela hidrólise de tri(*iso*-propilato) de alumínio (9,12 g, 45 mmol) em água (22,3 mL, 1,23 mol) a 85°C durante 1 h. Em seguida, foi adicionado ácido nítrico (8 mol L⁻¹, 0,39 mL, 3,1 mmol) para a peptização do precipitado e o sol foi refluxado durante 12 h. A água do gel foi removida por destilação. O xerogel foi calcinado como descrito acima. A alumina R3 foi preparada como descrito por Wang *et al.* (6) pela dissolução de tri(*iso*-propilato) de alumínio (10,2 g, 50 mmol) em isopropanol (15 mL, 0,2 mol). Em seguida, uma solução aquosa de ácido oxálico (7,5 mL, 0,41 mol) foi adicionada e a mistura foi mantida sob refluxo durante 3 h. O gel foi seco a 70°C e, então, calcinado como descrito acima. A alumina R4 foi preparada usando o mesmo procedimento da alumina R3, mas o de tri(*iso*-propilato) de alumínio foi substituído pelo tri(*sec*-butilato) de alumínio (10,0 g, 40,6 mmol).

Os difratogramas de raios-X das aluminas sol-gel calcinadas foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000, radiação da linha $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), na escala de varredura (em 2 θ) de 5 - 50°, com tamanho de passo de 0,02° e tempo de medida de cada ponto de 1,03 s.

As micrografias eletrônicas de varredura das aluminas sol-gel calcinadas foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JMS T-300, utilizando corrente de filamento de 20 keV e corrente do feixe de elétrons de 100 mA. Sobre as amostras foi depositado um filme de carbono de 30 nm.

A área superficial (A_{m}) foi obtida pelo método de BET utilizando nitrogênio como molécula de prova (Micrometrics ASAP 2010). O diâmetro médio e volume dos poros foram determinados pelo método Horwath-Kawazoe.

Reações catalíticas

As soluções de peróxido de hidrogênio anidro em acetato de etila (Merck) foram preparadas através do método de Dean-Stark, como descrito anteriormente (3,4), e contém 7 mmol de peróxido de hidrogênio por grama de acetato de etila (24%, v/v). Todos os outros reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

Em balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 10 mmol de cicloexeno (Acros), 22 mmol de peróxido de hidrogênio (solução anidra 24%, v/v, em acetato de etila ou solução aquosa 70%, v/v, Peróxidos do Brasil), 5 mmol de dibutil-éter (padrão interno, Merck) e 10 mL de acetato de etila (Merck). Ao balão foi acoplado um condensador de refluxo e a mistura foi aquecida, sob agitação magnética, em banho de óleo a 80°C. Decorrida 1 h, foi retirada uma alíquota da mistura reacional (branco) para ser analisada por cromatografia gasosa (CG). A seguir, a reação foi iniciada pela adição de 500 mg de alumina à mistura. Foram retiradas alíquotas para o monitoramento da reação. As amostras foram analisadas utilizando um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard HP 5890 Series II equipado com uma coluna capilar HP 5 (25 m x 0,2 mm x 0,33 μm espessura do filme) e detector de ionização em chama (FID). Para a quantificação dos produtos foi utilizada uma curva de calibração obtida com soluções padrão de óxido de cicloexeno (Aldrich).

Dessorção à temperatura programada

Foram pré-tratados *in-situ*, a 400°C durante 1 h sob fluxo de nitrogênio (30 mL/min), 100,0 mg de amostra de alumina, em um equipamento de TPD "home made" com detector de condutividade térmica (DCT). Este procedimento foi realizado para eliminar a água física e quimissorvida na superfície da alumina. Em seguida, realizou-se a adsorção da molécula de prova a 100°C durante 1 h, através do fluxo de 30 mL/min de uma mistura gasosa contendo 10% de amônia ou de dióxido de carbono balanceada em nitrogênio. Após a adsorção da molécula de prova, manteve-se o sistema sob fluxo de nitrogênio (30 mL/min) durante 1 h a 100°C, para a remoção do excesso de amônia e dióxido de carbono fisissorvido no sólido. Finalmente, a amostra foi aquecida de 30 a 900°C a uma taxa de 10°C/min, o sinal do detector de condutividade térmica foi coletado por um registrador CG-300. Uma curva de referência, sem a adsorção de molécula de prova, foi registrada para eliminar o sinal ocasionado pela liberação de água acima de 600°C, devido às transições de fases cristalinas da alumina. Os dados registrados em papel foram escaneados para figuras e estas digitalizadas por meio do programa WinDig 1.0 para uma planilha eletrônica para posterior tratamento dos dados (subtração da curva de referência e integração das áreas).

Resultados e Discussão

A análise de difração de raios-X dos xerogéis revelou que suas estruturas cristalinas eram de pseudo-boemitas. Com a calcinação, as aluminas R1 e R4 perderam suas estruturas cristalinas iniciais, apresentando-se com baixíssima cristalinidade na difratometria de raios-X. Por outro lado, a estrutura da alumina R2 apresenta-se como uma transição entre pseudo-boemita para γ - Al_2O_3 e a estrutura cristalina da alumina R3 foi em grande parte mantida como pseudo-boemita, como indicado pelos difratogramas de raios-X (Figura 1).

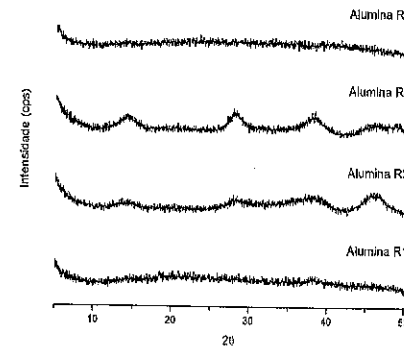


Figura 1. Difratograma de raios-X das aluminas calcinadas a 400°C.

Os diferentes comportamentos observados na evolução das estruturas cristalinas das aluminas calcinadas têm sido atribuído ao grau de cristalinidade inicial e ao tamanho do cristalito da pseudo-boemita obtida pelo método sol-gel. Tsukada *et al.* (9) mostraram que existe uma relação direta entre o tamanho do cristalito da boemita e a temperatura de transição da estrutura de boemita para γ - Al_2O_3 . Nesta transição, há desidratação da boemita, cuja estrutura cristalina consiste de bicamadas de octaedros de Al-O, que são conectados por ligações de hidrogênio (10). O caminho da desidratação dentro da estrutura da boemita é, por este motivo, proposto de ser junto ao plano denominado *ac*. Em cristalitos grandes de boemita, este caminho se torna maior e o espaço interlamelar, mais estreito. Desta maneira, a desidratação ocorre lentamente, reprimindo a conversão de boemita para γ - Al_2O_3 e, portanto, elevando a temperatura de formação desta fase cristalina.

As micrografias eletrônicas de varredura das aluminas calcinadas a 400°C são apresentadas na Figura 2. As partículas das aluminas R2, R3 e R4 consistem de aglomerados de partículas menores, enquanto que a alumina R1 apresenta uma estrutura mais densa que as outras aluminas preparadas.

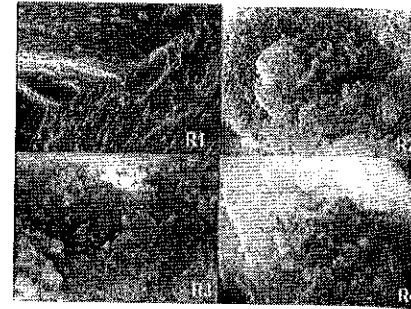


Figura 2. Micrografia eletrônica de varredura das aluminas sintetizadas. Tamanho das fotos: 25 x 19 μm .

As aluminas R2, R3 e R4 possuem praticamente a mesma área superficial, $A_{\text{BET}} \sim 290 \text{ m}^2/\text{g}$. As aluminas R1 e R4 possuem $A_{\text{BET}} \sim 190 \text{ m}^2/\text{g}$. Somente as aluminas R1 e R4 apresentaram sistema poroso. Os resultados das análises de área superficial são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Características texturais das aluminas.

Alumina	A_{BET} (m^2/g)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume do Poro (cm^3/g)
R1	180	Não porosa	-
R2	293	3,4	0,22
R3	290	Não porosa	-
R4	287	Não porosa	-
Rc	195	5,1	0,20

As atividades das aluminas sol-gel, R1-R4, foram comparadas com a da alumina comercial na epoxidação do cicloexeno, utilizando como oxidante peróxido de hidrogênio anidro em acetato de etila. A Figura 3 mostra a conversão do cicloexeno em função do tempo para as cinco aluminas empregadas.

As aluminas R1 e R2 foram menos ativas que a alumina comercial Rc, mostrando que a preparação sol-gel não forneceu um catalisador apropriado para a epoxidação de olefinas. A alumina R3 foi tão ativa quanto a comercial. A alumina R4 apresentou uma atividade catalítica muito superior à alumina comercial. Aparentemente, as propriedades texturais das aluminas não são as responsáveis pela sua atividade catalítica na epoxidação do cicloexeno, uma vez que não há nenhuma relação clara entre a área superficial e a presença de sistema poroso no material (Tabela 1).

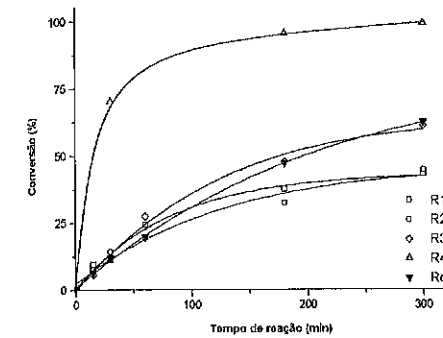


Figura 3. Epoxidação do cicloexeno catalisada por diferentes aluminas.

Para propor uma explicação para a diferença de reatividade das aluminas sol-gel foram realizados os experimentos de dessorção à temperatura programada, utilizando amônia e dióxido de carbono, para avaliar a densidade e a força dos sítios ácidos e básicos, respectivamente.

A superfície da alumina quando exposta a umidade atmosférica é recoberta por camadas de água adsorvidas. A desidratação da alumina a 100-150°C leva a dessorção da água, mas os grupos Al-OH da superfície permanecem. Estes sítios comportam-se como ácidos de Brønsted fracos. O tratamento térmico da alumina faz com que os grupos Al-OH adjacentes condensem-se, gerando água e sítios ácidos de Lewis, Al^{3+} , e sítios básicos de Lewis, O^{2-} . A rigidez da superfície da alumina permite a coexistência dos sítios ácidos e básicos. Desta forma, a alumina é um sólido bifuncional. A Figura 4 apresenta um esquema geral do processo de desidratação e reidratação parcial da superfície da alumina (11).

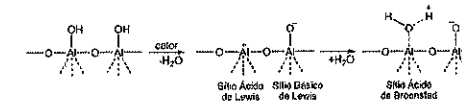


Figura 4. Formação dos sítios ácidos e básicos na superfície da alumina.

As interações com as moléculas de prova utilizadas nos experimentos de TPD ocorrem nos sítios ácidos e básicos apresentados na Figura 4 (12). A intensidade destas interações determina a temperatura de dessorção das moléculas de prova utilizadas. A força ácida e básica dos sítios depende da vizinhança na qual o átomo de alumínio está situado. Para sistemas cristalinos, esta vizinhança é reproduzível ao longo da superfície e, desta forma, obtêm-se grupos ácidos e básicos de forças bem distintas e definidas, como mostrado por Peri (13) e Ratnasamy e

Knözinger (14). Entretanto, para sistemas de baixa cristalinidade ou amorfos, a vizinhança do átomo de alumínio não é bem definida, criando uma diversidade de sítios de forças variadas.

A Figura 5 apresenta as curvas de TPD- NH_3 das aluminas empregadas na epoxidação do cicloexeno.

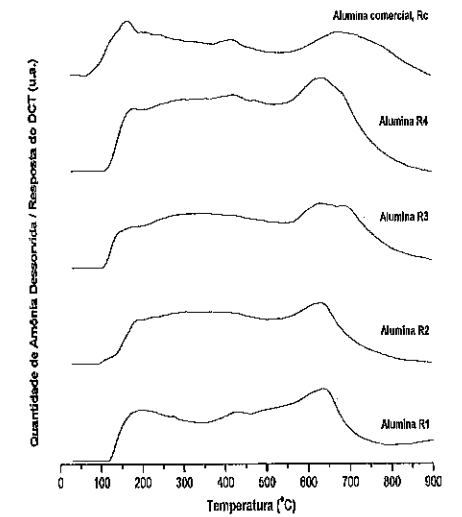


Figura 5. Curvas de TPD- NH_3 das aluminas empregadas na epoxidação do cicloexeno.

Baseado no trabalho de Walker *et al.* (15) os sítios ácidos foram classificados segundo a faixa de temperatura de dessorção de amônia. O intervalo I (30 - 550°C) foi atribuído aos sítios ácidos fracos a moderados, o intervalo II (551 - 900°C) foi atribuído aos sítios ácidos fortes a muito fortes. Integrando as áreas sob os intervalos I e II da curva de TPD, obteve-se uma estimativa do número de sítios em unidades arbitrárias (Tabela 2). As diferentes metodologias de preparação das aluminas sol-gel produziram superfícies com quantidades diferentes de sítios ácidos. Entretanto, considerando a quantidade relativa de sítios do intervalo I e do intervalo II, percebe-se que a quantidade relativa dos sítios ácidos de diferentes forças foi similar para todas as aluminas sol-gel. No entanto, esta estimativa não leva em conta a natureza química do sítio ácido, o que está intrinsecamente relacionado com o mecanismo de catálise. Desta forma, se por um lado a atividade catalítica das aluminas preparadas pelo método sol-gel pode ser correlacionada à quantidade total de sítios ácidos (ordem de atividade catalítica: $R4 > R3 > R2 \sim R1$), por outro, estes dados não explicam como a alumina comercial, possuindo uma quantidade menor de sítios ácidos, possui

uma atividade catalítica próxima à alumina R3, cuja quantidade de sítios ácidos é cerca de 40% maior. Este fato indica que ao classificar os sítios ácidos fracos e fortes, excluindo sua natureza química, parte da correlação entre acidez e atividade é perdida.

Tabela 2. Distribuição dos sítios ácidos na superfície das Al_2O_3 .

Al_2O_3	Quantidade dos sítios ácidos* (unidades arbitrárias/g)		
	Sítios Fracos*	Sítios Fortes*	Total
R1	243	161	404
R2	251	118	369
R3	264	176	440
R4	363	208	571
Rc	197	119	316

* Resposta do detector de condutividade térmica. Temperaturas de dessorção: * 30-550°C; * 551-900°C.

A alumina comercial foi produzida pelo processo Bayer, apresentando uma estrutura cristalina do tipo boemita bem definida. Uma hipótese para a maior atividade catalítica da alumina comercial em relação às aluminas R1 e R2, que possuem uma quantidade total de sítios ácidos maior, é que considerando que os sítios de Brønsted são os responsáveis pela catálise da reação, a população destes sítios corresponde a uma parcela maior na somatória dos sítios ácidos que nas aluminas sol-gel. Esta hipótese é reforçada pelo fato que ao tratar a alumina comercial com solução de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com o objetivo de neutralizar os sítios básicos e converter os sítios ácidos de Lewis em sítios de Brønsted (Al-OH), a alumina comercial teve sua atividade catalítica aumentada em 40%.

A crescente quantidade de sítios ácidos das aluminas sol-gel está relacionada com as alterações nas rotas sintéticas dos xerogéis. Tsukada *et al.* (9) concluíram em seu estudo que a quantidade de grupos Al-OH na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está relacionada com o tamanho do cristalito e com a cristalinidade da pseudo-boemita de partida. Além disso, quanto menos cristalina for a estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtida, maior será a quantidade de grupos Al-OH residuais que existirá sobre a sua superfície. Desta forma, a maior atividade catalítica da alumina R4 pode ser atribuída a este fato, uma vez que a cristalização da alumina R4 em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nas condições de calcinação, ainda não havia ocorrido de maneira significativa (Figura 1).

Os sítios básicos foram estimados pela técnica de TPD, utilizando dióxido de carbono como molécula de prova. A Figura 6 apresenta as curvas de TPD- CO_2 .

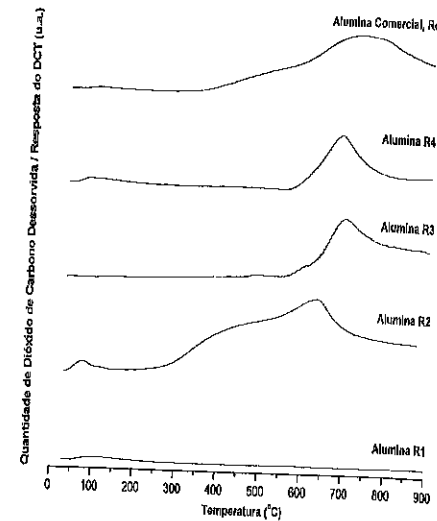


Figura 6. Curvas de TPD- CO_2 das aluminas empregadas na epoxidação do cicloexeno.

As diferentes metodologias de preparação das aluminas sol-gel produziram superfícies bem diferentes em relação à população dos sítios básicos. A alumina R1 praticamente não possui sítios básicos. As aluminas R3 e R4 apresentaram o mesmo perfil da curva de TPD, indicando que a substituição do tri(iso-propilato) de alumínio por tri(sec-butilato) de alumínio não tem efeito sobre a população de sítios básicos, ao contrário do que acontece nos sítios ácidos (Figura 5). A alumina R2 e a alumina comercial apresentam uma grande quantidade de sítios básicos, tanto fracos quanto fortes. A presença de sítios básicos nas aluminas está associada a defeitos na estrutura cristalina. Contudo, parece não haver uma relação clara entre os sítios básicos e a epoxidação catalítica de olefinas. Porém, como já mencionado, a neutralização dos sítios básicos da alumina com ácido nítrico e posterior tratamento térmico a 200°C, resultou no aumento da atividade catalítica em 40%, indicando que os sítios básicos provavelmente não tem um papel na catálise da epoxidação.

Três reações complementares foram realizadas utilizando peróxido de hidrogênio anidro e soluções aquosas a 70% (v/v) e a 35% (v/v) de peróxido de hidrogênio, como oxidante, na epoxidação do cicloexeno, na presença de cerca de 100 mg da alumina R4. As curvas de conversão do cicloexeno em função do tempo de reação são apresentadas na Figura 7.

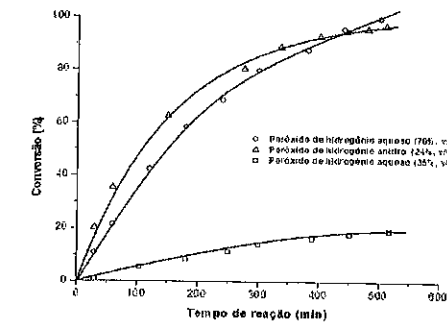


Figura 7. Epoxidação do cicloexeno utilizando soluções aquosas e anidra de peróxido de hidrogênio.

Os resultados da Figura 7 mostram que a utilização do peróxido de hidrogênio aquoso 70% (v/v) fornece resultados ligeiramente superiores ao do peróxido de hidrogênio anidro após 500 min de reação. Este resultado sugere que a hidratação dos sítios ácidos de Lewis (Figura 4) melhora a atividade catalítica da alumina, corroborando a hipótese de que os sítios ácidos de Brønsted (Al-OH) são os responsáveis pela catálise da epoxidação. Entretanto, o excesso de água no meio reacional fez com que a conversão para epóxido caísse consideravelmente. Este fato é justificado considerando que os sítios Al-OH ficam encobertos pela água, através de ligações de hidrogênio, dificultando a formação de espécies Al-OOH, as quais acredita-se serem as responsáveis pela epoxidação catalítica de olefinas (16,17) e, também, devido ao aumento da hidrofilicidade da superfície que dificulta a aproximação do substrato hidrofóbico aos sítios ativos. A ligeira diferença de velocidade inicial da epoxidação utilizando solução de peróxido de hidrogênio anidro e aquoso pode ser atribuída a estes dois fatores.

Conclusões

A quantificação dos sítios ácidos da superfície da alumina pela técnica de TPD possibilitou relacioná-los com a atividade catalítica das aluminas sol-gel. No entanto, para a alumina comercial, esta mesma relação direta não foi possível. Isto pode ser atribuído ao fato que a alumina comercial, sintetizada através da precipitação de $[Al(OH)_3]$ com CO_2 (processo Bayer), possui uma distribuição de sítios ácidos de naturezas distintas (Brønsted: Al-OH; Lewis: Al^{3+} em defeitos da estrutura) diferente das aluminas obtidas pelo método sol-gel. Desta forma, a parcela da população dos sítios envolvidos na catálise da epoxidação corresponde a uma parcela maior na somatória dos sítios ácidos que nas aluminas sol-gel. Os resultados apontaram claramente que os sítios ativos na catálise são os Al-OH (sítios ácidos de Brønsted). A utilização de peróxido de hidrogênio aquoso 70% (v/v)

forneceu resultados semelhantes à solução anidra a 24% (v/v). Contudo, o excesso de água no meio reacional cria uma camada de água sobre a superfície, a qual dificulta tanto a formação dos grupos Al-OOH, doadores de oxigênio à olefina, quanto a aproximação do substrato hidrofóbico ao sítio catalítico devido ao aumento da hidrofilicidade da superfície.

Agradecimentos

Rinaldi e Schuchardt agradecem à grande generosidade da Prof. Dra. Heloysa Martins de Carvalho Andrade (IQ/UFBA), por ter nos permitido o uso de seu aparelho de TPD para este estudo; à Profa. Dra. Zênis Novaes pela excelente acolhida em Salvador/BA. Agradecemos o financiamento concedido pela FAPESP, FINEP e Formil Química Fina LTDA.

Referências Bibliográficas

1. Sienel, G.; Rieth, R.; Rowbottom, K. T.; in *Epoxides, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, versão eletrônica, 6ª ed., VCH, 2001.
2. Arends, I. W. C. E.; Sheldon, R. A.; *Topics in Catalysis* 2002, 19, 133.
3. van Vliet, M. C. A.; Mandelli, D.; Arends, I. W. C. E.; Schuchardt, U.; Sheldon, R. A.; *Green Chem.* 2001, 5, 243.
4. Mandelli, D.; van Vliet, M. C. A.; Sheldon, R. A.; Schuchardt, U.; *Appl. Catal. A* 2001, 219, 209.
5. Cesquini, R. G.; S e Silva, J. M.; Woitiski, C. B.; Mandelli, D.; Rinaldi, R.; Schuchardt, U.; *Adv. Synth. Catal.* 2002, 344, 911.
6. Wang, J. A.; Bokhimi, X.; Morales, A.; Novato, O.; López, T.; Gómez, R.; *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 299.
7. Buelna, G.; Lin, Y. S.; *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999, 30, 359-369.
8. Ji, L.; Lin, J.; Tan, K. L. e Zeng, H. C.; *Chem. Mater.*, 2000, 12, 931-939.
9. Tsukada, T.; Segawa, H.; Yasumori, A.; Okada, K.; *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 549.
10. Lippens, B. C.; Boer, J. H. D.; *Acta Crystallogr.* 1964, 17, 1312.
11. Tanabe, K.; *Solid Acid and Bases Their Catalytic Properties*, Academic Press, New York, 1970.
12. Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H.; *New Solid Acid and Bases Their Catalytic Properties*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
13. Peri, J.; *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 223.
14. Knozinger, H.; Ratnasamy, P.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1978, 17, 31.
15. Walker, G. S.; Pyke, D. R.; Werrett, C. R.; Williams, E.; Bhattacharya, A. K.; *Applied Surface Science* 1999, 147, 228.
16. Lefler, J.E.; Miller, D.W.; *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 480.
17. Rebek, J.; McCready, R.; *Tetrahedron Lett.* 1979, 45, 4337.



Estudo comparativo das propriedades de catalisadores Pd/ α -Si₃N₄ e Pd/ β -Si₃N₄: atividade na oxidação total do metano e caracterização por TEM e LEIS.

Francisco José Cadete Santos Aires*, Gabriela Garcia Cervantes, Pierre Dellchère e Jean-Claude Bertolini

Institut de Recherches sur la Catalyse (UPR 5401 - CNRS), 2, Avenue Albert Einstein, 69626 - Villeurbanne cedex, França.

Resumo-Abstract

O nitreto de silício é uma cerâmica com excelentes potencialidades para ser utilizada como suporte de catalisador em reações de alta temperatura como a oxidação do metano. Neste trabalho nós mostramos que os catalisadores de paládio suportados sobre duas fases cristalinas diferentes do nitreto de silício (α e β) têm comportamentos radicalmente diferentes na reação de oxidação total do metano. Enquanto que o catalisador Pd/ α -Si₃N₄ mostra uma boa atividade e estabilidade, o catalisador Pd/ β -Si₃N₄ nunca atinge 100% de conversão e desativa-se a partir de $\sim 500^\circ\text{C}$. A caracterização de ambos os catalisadores por microscopia eletrônica em transmissão (TEM) e por espectroscopia de íons de baixa energia (LEIS) mostra claramente que esta desativação é devida à cobertura das partículas metálicas por uma camada amorfa contendo silício e oxigênio que se forma durante a reação o que não acontece com o catalisador Pd/ α -Si₃N₄.

Silicon nitride is a ceramic with high potential to be used as support of catalysts in high temperature reactions such as oxidation of methane. In this work we show that palladium catalysts supported on two different crystalline phases of silicon nitride (α and β) have a quite different behaviour in total oxidation of methane. While Pd/ α -Si₃N₄ catalyst exhibit good activity and stability, Pd/ β -Si₃N₄ never reaches 100% conversion and begins to deactivate at $\sim 500^\circ\text{C}$. Transmission electron microscopy (TEM) and low energy ion scattering (LEIS) characterization of both catalysts clearly shows that this deactivation is due to the formation during reaction of an amorphous layer containing silicon and oxygen that encapsulates the metallic particles and that it is not observed for Pd/ α -Si₃N₄.

Introdução

O nitreto de silício é uma cerâmica com excelentes propriedades térmicas e mecânicas às quais se associa uma grande inércia química (Tabela 1). A sua grande condutividade térmica, mesmo a alta temperatura, é especialmente interessante para aplicações como suporte de catalisador em reações catalíticas necessitando altas temperaturas como são a oxidação parcial e a oxidação total do metano. No entanto só recentemente trabalhos de pesquisa foram feitos neste sentido (1-7). Catalisadores Pd/ α -Si₃N₄ utilizados na oxidação parcial do metano a 900°C , mostraram por um lado uma grande resistência das partículas de platina à sinterização e por outro lado uma grande estabilidade do suporte (5-7). Igualmente excelente foi o comportamento de catalisadores Pd/ α -Si₃N₄ na oxidação total do metano onde mostraram ser mais estáveis que os catalisadores clássicos Pd/ α -Al₂O₃,

(1-4). A nível exploratório uma aplicação industrial de painéis radiantes baseados no sistema Pd/ α -Si₃N₄/cordierite foi tentada com sucesso durante mais de 2500 horas de funcionamento mesmo se uma optimização é ainda necessária (8).

O nitreto de silício utilizado nos estudos acima citados é constituído essencialmente de fase α (hexagonal: $a = b = 7.7541$; $c = 5.6217$) dita "baixa temperatura" pois é estável até cerca de 1200°C . No entanto nos pós α -Si₃N₄ existe uma fraca percentagem ($\sim 15\%$) de fase β (hexagonal: $a = b = 7.6044$; $c = 2.9075$) dita "alta temperatura" (2) que se forma a partir de 1200 - 1500°C . Esta última terá a priori uma maior potencialidade para servir de suporte de catalisadores para reações de alta temperatura. Neste trabalho comparamos a atividade e a estabilidade de catalisadores Pd suportados sobre α -Si₃N₄ e sobre β -Si₃N₄ na reação de oxidação do metano para

determinar qual fase do nitreto de silício proporciona mais estabilidade à fase metálica.

Tabela 1. Algumas propriedades de cerâmicas utilizadas como suportes de catalisadores

	α -SiO ₂	α -Al ₂ O ₃	α - e β -Si ₃ N ₄
Fração iónica (%)	0.51	0.63	0.3
T _{max} (°C)	1700	2500	~ 2800
a T _{amb}	6-11	32-35	105-225(9)
Condutividade térmica* (W/mK)			
a 1000°C	~ 1	9	25-46
Módulo de Young (GPa)	50	278	318
Densidade (g/cm ³)	2.2	4	3.2

*estes valores podem variar um pouco em função da fase cristalina e do eixo cristalográfico.

Experimental

Preparação dos catalisadores.

Os suportes utilizados foram α -Si₃N₄ (Goodfellow) e β -Si₃N₄ (Johnson Matthey) com superfícies BET respectivas de $6 \text{ m}^2/\text{g}$ e de $2 \text{ m}^2/\text{g}$. O suporte α -Si₃N₄ contém uma fraca percentagem ($\sim 15\%$) de β -Si₃N₄, o inverso acontecendo com o suporte β -Si₃N₄, que contém $\sim 15\%$ de α -Si₃N₄. Os catalisadores foram obtidos por impregnação dos suportes com a quantidade adequada de Pd(C₂H₅O₂)₂ (99% de STREM) diluído em tolueno de maneira a atingir uma carga metálica de 0.5% em peso (10). Depois da evaporação do tolueno e secagem a 80°C , o precursor do catalisador foi decomposto sob fluxo de argon durante duas horas a 773K e em seguida foi esfriado até à temperatura ambiente. Seguiram-se uma etapa de oxidação (fluxo de O₂) durante duas horas a 623K e uma de redução (fluxo de H₂) durante duas horas a 773K . Finalmente o catalisador ficou sob fluxo de argon durante meia hora à temperatura ambiente.

Reação de oxidação total do metano.

Os catalisadores foram testados na reação de oxidação total do metano. Cargas de 200 mg de catalisador foram utilizadas numa mistura rica em oxigênio CH₄/O₂/N₂ (2.5/19.5/78) a uma vazão de 100 mL/min. O desaparecimento do metano e o aparecimento do dióxido de carbono em função da temperatura ($1^\circ\text{C}/\text{min}$. até 650°C) foram analisados por espectrometria de massa. Admitimos que não há formação de produtos indesejáveis (CO, NO_x, ...) pois o balanço do carbono é estável e a percentagem de oxigênio correcta.

Técnicas de caracterização.

A carga metálica dos catalisadores foi determinada por análise química ICP (Induced Coupled Plasma). As amostras foram diluídas numa solução ácida (H₂SO₄/HNO₃/HF ou HF₄(2/3)HCL/(1/3)HNO₃), aquecidas (150 - 250°C) e filtradas antes de serem analisadas num espectrofotômetro monocromático SPECTRO (comprimento de onda do Pd: 340.6 nm).

A morfologia (tamanho e distribuição da partículas de Pd nos suportes) e a estrutura dos catalisadores foram determinadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) num microscópio JEOL JEM-2010 operando a 200 kV equipado com uma peça polar de alta resolução (resolução por ponto de 0.196 nm) e com um espectrômetro de dispersão em energia de raios X (EDX) Pentafet-Link Isis (Oxford Instruments) que permite a detecção de elementos com $Z > 4$. Para as observações TEM as amostras foram diluídas em etanol e homogeneizadas em ultra-som. Seguidamente uma gota da solução foi depositada numa grade de cobre (200 mesh , 3.05 mm) recoberta por um filme de carbono amorfo com buracos.

A espectroscopia LEIS permite a análise da composição da superfície dos materiais ao nível das camadas atômicas (11). O aparelho utilizado foi um Escalab 200R (VG Scientific) que associa XPS e LEIS. As análises LEIS foram feitas com íons "He" com uma energia primária de 1 keV e uma intensidade de 50 nA na zona de impacto ($\sim 0.1 \text{ mm}^2$).

Resultados e Discussão

Os catalisadores obtidos têm cargas metálicas próximas de 0.5% em peso: 0.48% para Pd/ α -Si₃N₄ e 0.44% para Pd/ β -Si₃N₄. As imagens TEM (Figuras 1 e 2) mostram para ambos uma distribuição de partículas de Pd relativamente homogênea nos suportes.

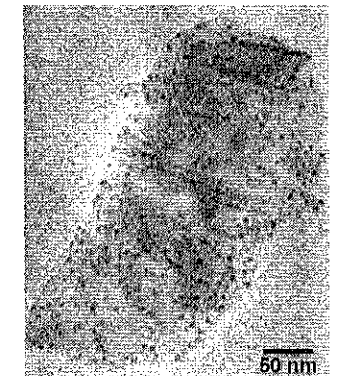


Figura 1. Image TEM do catalisador Pd/ α -Si₃N₄ (0.48% p).

O tamanho médio das partículas de Pd também é comparável: 4.3 nm (Pd/ α -Si₃N₄) e 5.7 nm (Pd/ β -Si₃N₄). A pequena diferença de tamanhos está sem dúvida ligada à diferença de superfície BET entre os dois suportes.

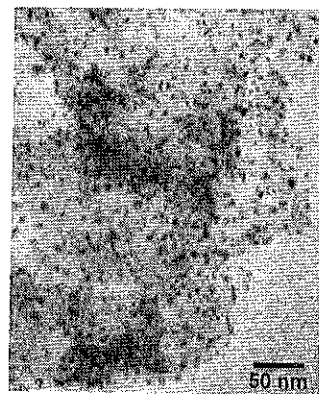


Figura 2. Image TEM do catalisador Pd/ β -Si₃N₄ (0.44% p).

Embora tenham características morfológicas e estruturais semelhantes, o comportamento dos dois catalisadores é completamente diferente durante a reação de oxidação total do metano (Figuras 3 e 4). O catalisador Pd/ α -Si₃N₄ confirma a excelente atividade já observada em trabalhos anteriores (3,8), se tivermos em conta as diferenças de carga metálica, com uma temperatura de ~370°C correspondendo a 50% de conversão do metano e uma estabilidade da conversão total durante 3 horas a 650°C (Figura 3).

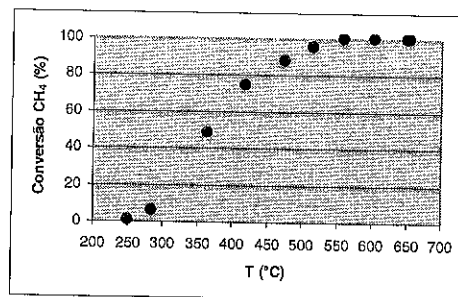


Figura 3. Evolução da conversão do metano em função da temperatura no caso do catalisador Pd/ α -Si₃N₄ (0.48% p).

Por outro lado, o Pd/ β -Si₃N₄ não mostra ser um bom catalisador na oxidação total do metano. A conversão total do metano nunca é atingida e a atividade passa por um ponto máximo a ~500°C para depois diminuir até 15% a 650°C (Figura 4).

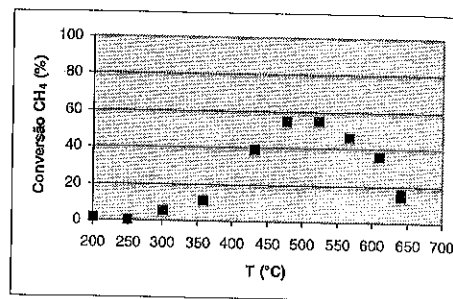


Figura 4. Evolução da conversão do metano em função da temperatura no caso do catalisador Pd/ β -Si₃N₄ (0.44% p).

A caracterização por TEM dos dois catalisadores efectuada depois da reação mostra que o tamanho das partículas pouco se modificou em ambos os casos (Figuras 5 e 6). No entanto existe uma diferença importante entre as duas amostras. No caso do Pd/ β -Si₃N₄, ao contrário do que se passa com o Pd/ α -Si₃N₄, muitas das regiões observadas contêm partículas cobertas por uma camada amorfa (Figura 6). Esta camada pode cobrir totalmente ou (mais raramente) de maneira parcial (flecha branca na Figura 6) as partículas de Pd. A análise EDX efectuada com um feixe eletrônico de 5 nm focalizado nas partículas individuais mostra que a camada amorfa é composta por Si e O. Para confirmar que este fenómeno observado ao nível microscópico é característico da totalidade do catalisador, efectuámos uma análise por LEIS em várias zonas de 0.1 mm². A evolução do pico a 880eV do Pd (11) em função do tempo e portanto em função da profundidade analisada (inserido em detalhe nas Figuras 5 e 6) mostra que o Pd é quase inexistente à superfície da amostra Pd/ β -Si₃N₄ e que, à medida que a abrasão pelo feixe iónico energético faz partir as camadas superiores o sinal do Pd aumenta de maneira a atingir a intensidade do sinal observado para a amostra Pd/ α -Si₃N₄.

O conjunto dos resultados TEM, ao nível local, e LEIS, ao nível global, revelam que o mau desempenho do Pd/ β -Si₃N₄ e a sua consequente desativação na oxidação total do metano são devidos à cobertura das partículas metálicas pela camada amorfa que impede o "contacto" entre o Pd e os gases intervenientes na reação. A cobertura das partículas ocorre de maneira progressiva durante o aumento de temperatura pois no final do ciclo

de reação ainda existem partículas com cobertura e parcialmente cobertas (ver flecha branca na imagem TEM da figura 6). O recobrimento progressivo da fase metálica manifesta-se por uma influência negativa sobre a atividade até 500°C e de maneira mais evidente pela diminuição da atividade a partir de 500°C.

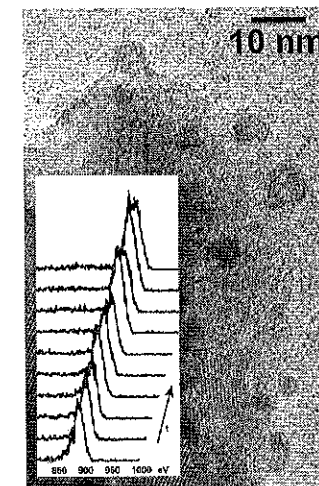


Figura 5. Image TEM do catalisador Pd/ α -Si₃N₄ (0.48% ps) após reação. Em detalhe é mostrada a evolução do pico LEIS do Pd em função do tempo de abrasão.

A formação desta camada amorfa de SiO₂ (sendo difícil quantificar x) à volta do Pd no Pd/ β -Si₃N₄, e não no Pd/ α -Si₃N₄, está sem dúvida ligada às propriedades intrínsecas das duas fases do nitreto de silício. Com efeito, foi recentemente demonstrado que cerâmicas do nitreto de silício ricas em fase α resistem melhor à oxidação a alta temperatura (1250 - 1450°C) que cerâmicas ricas em fase β (12). Isto seria devido a uma melhor dissolução do oxigénio na fase β em condições dinâmicas e que favoreceria a formação de soluções sólidas ricas em oxigénio. Embora as temperaturas a que trabalhamos sejam bem inferiores às utilizadas no trabalho da referência 12, é provável que o fenómeno que ocorre durante a reação de oxidação total do metano seja semelhante (embora em menor escala) e que a formação da camada amorfa esteja ligada à oxidação (em superfície) do β -Si₃N₄. Oxidação à qual o α -Si₃N₄ resiste tomando-o assim um melhor suporte de catalisador para reações de oxidação ao contrário do que se poderia, em princípio, supor pois a fase β é formada e estabilizada (sob N₂) a mais alta temperatura.

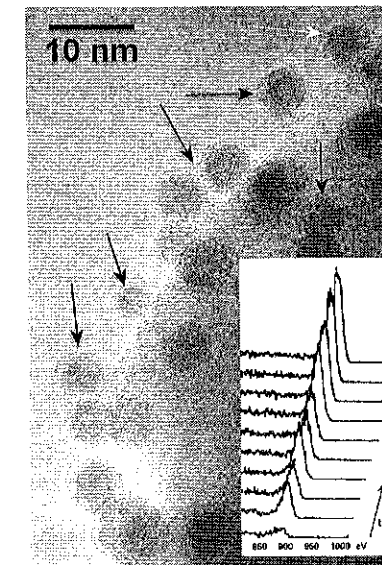


Figura 6. Image TEM do catalisador Pd/ β -Si₃N₄ (0.44% ps) após reação. As flechas pretas indicam partículas completamente cobertas por uma camada amorfa. A flecha branca indica uma partícula parcialmente coberta. Em detalhe é mostrada a evolução do pico LEIS do Pd em função do tempo de abrasão.

Conclusões

A comparação das propriedades catalíticas dos catalisadores Pd/ α -Si₃N₄ e Pd/ β -Si₃N₄ na oxidação total do metano mostram que, enquanto o Pd/ α -Si₃N₄ é ativo e estável, o Pd/ β -Si₃N₄ nunca atinge 100% de conversão e começa a desativar-se a partir de ~500°C. O estudo em TEM e em LEIS das amostras após reação revela que este comportamento é devido à formação duma camada amorfa à volta das partículas de Pd no Pd/ β -Si₃N₄ e não no Pd/ α -Si₃N₄. Este fenómeno poderá estar ligado a uma menor resistência à oxidação da fase β (12). Torna-se portanto importante utilizar pós de α -Si₃N₄ tão puros quanto possível (fraca percentagem de β -Si₃N₄) para evitar uma desativação mesmo parcial dos catalisadores e para que as propriedades térmicas do nitreto de silício possam melhorar por um lado a estabilidade da fase metálica e por outro lado resistir à agressividade das condições de temperatura em presença de oxigénio.

Referências Bibliográficas

1. J.C. Bertolini, E. Chaize, J. Massardier, C. Méthivier, Brevet français n° 97 13194.
2. C. Méthivier, Tese de Doutorado, Université Claude Bernard Lyon I, 1997.
3. C. Méthivier, J. Massardier J.C. Bertolini, *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *182*, 337.
4. F.J. Cadete Santos Aires, F. Monnet, J.C. Bertolini in Proceedings of the 12th European Congress on Electron Microscopy, Brno, 2000, Vol. II (Physic. Sci.) P393.
5. F. Monnet, Tese de Doutorado, Université Claude Bernard Lyon I, 2000.
6. F. Monnet, Y. Schuurman, F. Cadete Santos Aires, J.C. Bertolini, C. Mirodatos *C. R. Acad. Sci. - Sér. IIc - Chim.* **2000**, *3*, 577.
7. F. Monnet, Y. Schuurman, F. Cadete Santos Aires, J.C. Bertolini, C. Mirodatos *Catal. Today* **2001**, *64*, 51.
8. F.J. Cadete Santos Aires, S. Ramirez, G. Garcia Cervantes, E. Rogemond, J.C. Bertolini *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *238*, 289.
9. N. Hirotsaki, S. Ogata, C. Kocer, H. Kitagawa, Y. Nakamura *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 134110.
10. G. Garcia Cervantes, F.J. Cadete Santos Aires, J.C. Bertolini *J. Catal.* **2003**, *214*, 26.
11. P. Delichère, J.C. Bertolini *Surf. Interface Anal.* **2002**, *34*, 116.
12. M. Backhaus-Ricoult, V. Guerin, A.M. Huntz, V.S. Urbanovich *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 385.



Oxidação Seletiva de n-Butano em Catalisadores (VO)₂P₂O₇ Suportados em MgO-SiO₂

Adriana Siviero Pagani ; Gustavo Paim Valença*

1- Departamento de Processos Químicos - Universidade Estadual de Campinas

Cidade Universitária "Zeferino Vaz" - Caixa Postal: 6066 - CEP: 13081-970 - Campinas - SP - Brasil

Telefone: (0-xx-19)3788-3970 - Fax: (0-xx-19)3788-3965 - Email: aspagani@feq.unicamp.br

Telefone: (0-xx-19)3788-3956 - Fax: (0-xx-19)3788-3910 - Email: gustavo@feq.unicamp.br

Resumo-Abstract

RESUMO - Catalisadores óxidos de vanádio e fósforo, VPO, foram utilizados na reação de oxidação seletiva do n-butano para anidrido maleico. Catalisadores de VPO foram depositados sobre óxidos mistos de sílica e magnésia, de forma a estudar a influência de sítios ácidos e básicos na reação de oxidação seletiva de butano. Os suportes foram preparados por precipitação de uma suspensão de sílica amorfa em uma solução de nitrato de magnésio pela adição de NH₄OH. A fase ativa foi adicionada pelo método de impregnação a seco, com uma solução de metavanadato de amônia e ácido oxálico. Os sólidos foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção de N₂ a 77 K e quimissorção de O₂. A reação de oxidação foi realizada em um sistema contínuo e monitorada com auxílio de um cromatógrafo a gás. Foram obtidos dados de conversão, taxa de reação e taxa de giro para cada catalisador. O fator mais importante para a conversão do butano foi a fração de microporos no catalisador.

ABSTRACT - Vanadium-phosphorous oxides are the most frequently used catalysts for the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride. Mixed oxides of silica and magnesia were used as supports to study the influence of acid and basic sites on the selective oxidation of n-butane. The supports were prepared by the precipitation of the Mg(OH)₂ by addition of diluted NH₄OH in a suspension containing magnesium nitrate and amorphous silica. The active phase was added by the incipient wetness method with the addition of a solution with ammonium metavanadate and oxalic acid. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, adsorption of N₂ at 77 K and chemisorption of O₂. The oxidation reaction was carried in a continuous reactor and analysed by gas chromatography. Data for conversion, rate of reaction and turnover rate were obtained for each catalyst. The most important catalyst feature to high conversion of butane was the fraction of micropores in the solid.

Introdução

A obtenção do anidrido maleico é um processo industrial importante. Em 1920, Weiss e Dows descreveram a formação de anidrido maleico pela oxidação catalítica parcial de benzeno em ar [1]. A partir de 1933, o anidrido passou a ser produzido comercialmente pela oxidação do benzeno sobre catalisadores de V₂O₅-MoO₃. A partir da década de 70, o benzeno vem sendo substituído por hidrocarbonetos contendo quatro átomos de carbono - principalmente o butano - por ser mais econômico além de produzir efluentes ambientalmente mais limpos [2]. O anidrido maleico é utilizado principalmente na produção de

resinas de poliéster insaturado, em produtos agrícolas e farmacêuticos, e como aditivos em alimentos e em óleos lubrificantes [3].

O butano é um dos componentes do gás natural, sendo obtido também pelo craqueamento catalítico de frações leves ou pesadas de petróleo. A transformação do butano em anidrido maleico sobre catalisadores de vanádio e fósforo, VPO, que inicialmente eram utilizados sem suporte, é um processo complexo o qual requer um entendimento da estrutura de catalisador e das principais etapas da reação.

O mecanismo de Mars-Van Krevelen para oxidação de hidrocarbonetos ocorre em duas etapas principais: primeiro a molécula de hidrocarboneto reduz um sítio

superficial oxidado; em seguida o sítio superficial reduzido é reoxidado com oxigênio molecular gasoso [4]. No caso do butano, este é inicialmente desidrogenado para buteno e então oxidado para anidrido maleico através de intermediários, onde COx (CO e CO₂) são também produzidos, possivelmente, em todas as etapas [5].

Catalisadores VPO suportados representam um caso especial de estrutura onde, dependendo da natureza do suporte óxido, são encontradas tanto espécies VPO moleculares bem dispersas como espécies em fase cristalina [6]. As espécies vanádia formadas sobre sílica consistem em uma fase bidimensional de vanádia e em grupos tetraédricos VOx isolados tendo três ligações com o suporte e uma ligação terminal V=O. O limite para a formação de compostos bidimensionais para a sílica corresponde a cobertura da monocamada que é aproximadamente 4,98 moléculas de V₂O₅ por nm². A baixa densidade e reatividade das hidroxilas da superfície da sílica, que suportam as espécies vanádia, explicam a baixa cobertura da monocamada na superfície [6].

No sistema contendo óxidos de magnésio e de vanádio ocorre a reação do V₂O₅, que é um óxido ácido, com o óxido básico MgO. Dependendo da composição da mistura, vários vanadatos de magnésio podem ser formados. O diagrama de fases do sistema indica que o ortovanadato de magnésio (Mg₃(VO₄)₂), o pirovanadato de magnésio (Mg₂V₂O₇) e o metavanadato de magnésio (MgV₂O₆) são compostos estáveis. A reação entre os precursores vanádio e magnésio foi investigada utilizando-se análises térmicas diferenciais. Para uma mistura contendo 40% em peso de V₂O₅, o calor atribuído à formação de Mg₂V₂O₇ foi observado em torno da temperatura de 675 K, e para Mg₃(VO₄)₂ em torno de 875 K [4]. A coordenação da vanádia no retículo cristalino abaixo da superfície de catalisadores suportados em óxido de magnésio consiste em unidades VO₄, VO₃ e VO₂ [5].

Nos óxidos mistos de sílcio e magnésio, devido à alta repulsão da sílica em relação a vanádia, as espécies superficiais de vanádia irão migrar para o outro suporte óxido (MgO), já que sobre este existe uma grande tendência de formar uma monocamada estável [5]. A repulsão entre a sílica e as espécies superficiais de vanádia também é responsável pelo crescimento das espécies superficiais de vanádia em grandes cristais de V₂O₅ [8].

Assim, este trabalho tem por objetivo investigar a preparação e caracterização de catalisadores VPO suportados em SiO₂, MgO e SiO₂-MgO e investigar o comportamento desses catalisadores na reação de oxidação parcial de butano para anidrido maleico.

Parte Experimental

Suportes

Os suportes de MgO-SiO₂ foram preparados por precipitação de uma suspensão de sílica amorfa (Aerosil 200 da Degussa) em uma solução aquosa de nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂·6H₂O, P.A. Merck, pureza mínima 99%), pela adição de hidróxido de amônio (NH₄OH, P.A. Merck, com 25% de NH₃) para a obtenção das proporções Mg:Si de 1:0, 4:1, 1:1, 1:4, 1:8 e 0:1. Para a SiO₂ pura dois sólidos foram utilizados: um SiO₂ amorfo (Aerosil 200 da Degussa) e um SiO₂ poroso (Rhodia, Z175AB P1100) [9].

Adicionou-se o nitrato de magnésio e a sílica amorfa na proporção desejada e gotejou-se a solução de hidróxido de amônio sob agitação constante. Deixou-se o precipitado em solução por 24 h e filtrou-se a vácuo em um papel filtro quantitativo (Whatman n° 42). O precipitado foi lavado com água até pH 7,0. O sólido foi secado em estufa por 12 h a 400 K e calcinado por 5 h a 1050 K [10].

A sílica amorfa (0Mg:1Si) foi preparada somente através da adição de água até a formação de um gel seguido pela secagem em estufa por 12 h a 400 K e logo após por uma calcinação por 5 h a 1050 K. A sílica porosa (0Mg:1Si) foi somente calcinada por 5 h a 1050 K.

Impregnação

A solução precursora foi preparada de acordo com o método utilizado por Oyama [11]. O ácido oxálico, (COOH)₂·2H₂O (P.A. Analyticals), reage com o metavanadato de amônio, NH₄VO₃ (P.A. Merck), para formar a solução de oxalato de vanádia. As quantidades dos reagentes adicionados estão de acordo com a estequiometria e as porcentagens utilizadas foram de 4% e 8% V₂O₅. O ácido oxálico foi diluído até seu ponto de solubilidade e aquecido a 350 K. O metavanadato foi gotejado com água até formar uma pasta e em seguida foi aquecido até 350 K. Logo após o aquecimento adicionou-se o ácido oxálico ao metavanadato e manteve-se o aquecimento até que a solução reagisse por completo. A solução foi resfriada até a temperatura ambiente e diluída até o ponto úmido correspondente a cada suporte utilizado.

Após a impregnação, os sólidos foram secados por 24 h a 400 K e calcinados por 2 h a 625 K e por 5 h a 925 K para que o oxalato de vanádia fosse transformado em pentóxido de vanádio. Subseqüentemente, a amostra foi impregnada até o ponto úmido com solução diluída de ácido fosfórico 85% em uma razão P:V=1,1. Em seguida os sólidos foram secados por 24 h e calcinados a 700 K para a obtenção da fase ativa na reação de oxidação parcial do n-butano.

Caracterização

Difração de Raios-X: As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de raios-X Phillips Analytical modelo X'Pert PW3050. Realizou-se uma varredura contínua do espectro, utilizando-se a metodologia do pó, a uma velocidade de 0,020°/s-1 com incidência de radiação K α -Cu com $\lambda=1,5406 \times 10^{-10}$ m.

Fisissorção de N₂: As medidas de área superficial BET, do volume de poros e do diâmetro médio de poros foram realizadas em um equipamento de adsorção volumétrica Micromeritics, modelo ASAP 2010C. Cerca de 0,300g de cada amostra foram aquecidas previamente em uma mufla a 673 K por 5h e então aquecidas sob vácuo de 1×10^{-1} mbar a 600 K por mais de 2h. Quando a pressão de 3 mbar foi atingida, iniciou-se um aquecimento a 600 K e o material foi mantido nestas condições por aproximadamente 2h antes de iniciar a medida de adsorção de N₂.

Quimissorção: A quimissorção foi realizada em um equipamento Micromeritics ASAP 2010C de acordo com o método de Oyama (1989), onde a temperatura de 640 K foi utilizada para a redução com H₂ e para a análise com O₂. Anteriormente à análise a amostra foi evacuada a 373 K por 15 minutos, seguido por evacuação a 640 K por 120 minutos, redução com H₂ a 640 K por 120 minutos, evacuação a 641 K por 120 minutos. Finalmente a análise de quimissorção de O₂ foi realizada a 640 K.

Reação

A linha reacional foi montada com entrada para três gases através de um painel conectado aos cilindros de hélio, oxigênio e n-butano. Foi utilizado um reator de quartzo em U de 8 mm de diâmetro e 30 cm de comprimento com três válvulas abre/fecha de teflon®, onde foi possível interromper o fluxo do reator e utilizar o "by-pass" para a quantificação inicial dos reagentes. Externo ao reator e na altura do leito catalítico foi colocado um termopar tipo K (níquel-cromo/ níquel-alumínio) controlado por um medidor e controlador de temperatura PID da marca Coel, modelo LTD1.

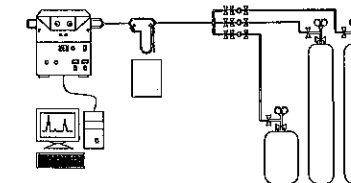


Figura 1 - Linha Reacional

A saída do reator foi conectada a uma linha de cobre (1/8") aquecida a 423 K para evitar condensação do anidrido maleico. A saída do reator antes da linha de cobre também foi aquecida. Desta forma houve um aquecimento desde a saída do forno até a entrada no tubo de cobre. As condições de operação do cromatógrafo CG 35 foram temperaturas do vaporizador 468 K, coluna 393 K, válvulas injetoras 423 K e detector de condutividade térmica 508 K em uma corrente de 193 mA, com um fluxo de He utilizado como gás de arraste de 30 cm³ min⁻¹, levando em conta uma separação eficiente de todos os produtos obtidos na reação. A obtenção dos dados foi feita através de dois cromatogramas, um na Penetra Molecular de cinco minutos e outro na Porapak QS em série com uma Porapak Q com duração de vinte e cinco minutos. Os dados foram analisados através do programa computacional Borwin™.

Condições Reacionais: Introduziu-se 0,300 g de catalisador entre duas camadas de aproximadamente 1 cm de lâ de quartzo. Ajustou-se as vazões de alimentação na razão de C₄H₁₀:O₂:He = 1:4:15 em um fluxo total de 40 cm³ min⁻¹. A temperatura de reação foi de 723 K. Fixou-se o tempo de retenção aparente W/F em 2,8 g_{cat} h mol⁻¹.

O catalisador foi pré-tratado por uma hora a 473 K na presença de He:O₂ = 79:21 em um fluxo total de 38 cm³ min⁻¹. Ao atingir a temperatura de 723 K os produtos da reação foram injetados primeiramente em uma coluna de 1/8" com 2m de comprimento contendo peneira molecular 5A, para a quantificação do O₂ e CO, e em seguida em uma coluna de 1/8" com 1,80m contendo Porapak QS conectada em série com uma Porapak Q de 3m, para o anidrido maleico e demais sub-produtos.

Resultados e Discussão

Os resultados de difração de raios-X para todos os suportes antes da impregnação estão de acordo com aqueles encontrados anteriormente [9, 12]. As fases identificadas foram a periclase no suporte de óxido de magnésio puro com os ângulos 2 θ nos seguintes valores 36,9°, 42,9°, 62,3°, 74,7°, 78,6°, correspondendo, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (020). Foi observada também a fase silicato de magnésio no suporte 1Mg:1Si com os ângulos 2 θ nos seguintes valores 22,9°, 32,3°, 35,7°, 36,7°, 39,7°, 40,0°, 41,8°, 52,3°, 61,9°, 62,8°, correspondendo, respectivamente, aos planos (021), (130), (131), (112), (122), (140), (211), (222), (004), (062) de acordo com o JCPDS.

Após cada etapa de impregnação foi realizada uma análise RDX e observou-se apenas uma diminuição na intensidade dos picos referentes ao suporte. Os picos característicos do vanádio não foram identificados por

RDX, sugerindo uma alta dispersão do óxido vanádio-fósforo com partículas de diâmetros inferiores a 5 nm ou baixa cristalinidade do óxido formado.

As análises de fisissorção também foram realizadas para os sólidos antes e após a introdução da fase ativa. A introdução de 4% V_2O_5 nos suportes pouco afetou a área superficial, com exceção dos suportes de MgO, SiO_2 amorfa e SiO_2 porosa (Figura 2). Ao contrário, a introdução de poros resultou em uma diminuição na área superficial de todos os sólidos, com exceção do MgO. Essa tendência foi mais acentuada no caso de SiO_2 amorfa e de SiO_2 porosa (Figura 2). A pequena variação na área superficial dos sólidos após a introdução de 4% V_2O_5 sugere que as partículas pequenas de V_2O_5 pouco contribuem para o entupimento dos poros dos sólidos. Ao introduzir 8% V_2O_5 a variação acentuada tanto no volume de poros quanto na área superficial sugere que os poros devem estar sendo obstruídos por partículas suficientemente grandes de V_2O_5 . Os poros que estão sendo obstruídos, no entanto, devem ser pequenos uma vez que não se observa por difração de raios-X a formação de partículas de $V_2O_5 > 5$ nm.

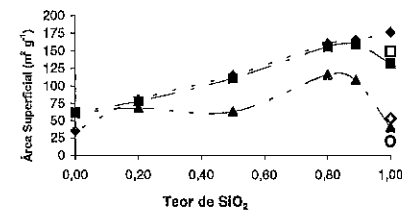


Figura 2 - Variação da Área Superficial, com teor de SiO_2 no suporte puro (●), 4% V_2O_5 /suporte (■), 8% V_2O_5 /suporte (▲), SiO_2 P pura (□), 4% V_2O_5 / SiO_2 P (○) e 8% V_2O_5 / SiO_2 P (△).

Quando se analisa a variação da percentagem de volume de microporos medido pelo método t observa-se que, exceto para os sólidos com 80% e 50% de SiO_2 , o aumento da quantidade de V_2O_5 resulta em uma diminuição na percentagem de microporos presentes no sólido. Para os sólidos com 80% e 50% de SiO_2 o aumento da quantidade de V_2O_5 resulta num aumento da percentagem de microporos. Em particular o sólido contendo 20% de SiO_2 não apresentou microporos em sua estrutura (Figura 3).

A diminuição do volume de microporos sugere um preenchimento parcial dos poros com menor diâmetro. No caso das amostras em que houve um aumento da percentagem de microporos (4Mg:1Si) há uma pequena diminuição do volume total de poros, sugerindo que além da obstrução dos poros existentes no suporte novos poros menores estão sendo formados com a introdução de 8% V_2O_5 .

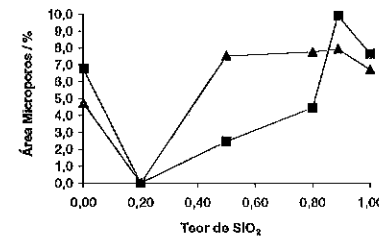


Figura 3 - Percentagem de Área de Microporos, com teor de SiO_2 em 4% V_2O_5 /suporte (■) e 8% V_2O_5 /suporte (▲).

A quantidade quimissorvida de O_2 foi praticamente constante para os catalisadores com 4% de V_2O_5 , com valores entre 47 e 67 $\mu mol g^{-1}$. Ao contrário, os catalisadores com 8% de V_2O_5 e teores de sílica de 0,89, 0,80 e 0,50 apresentaram uma quimissorção de oxigênio elevada entre 175 e 232 $\mu mol g^{-1}$, o que indica uma maior quantidade de sítios ativos. Esses mesmos sólidos foram os que apresentaram um aumento na percentagem de microporos, sugerindo que os microporos nesses sólidos devem ser oriundos do V_2O_5 (figura 4).

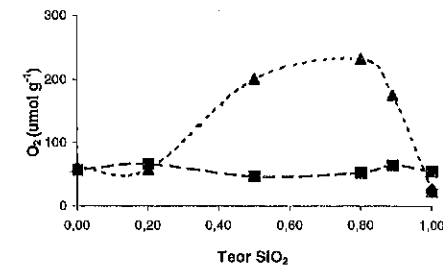


Figura 4 - Quimissorção de O_2 a 641 K, com teor de SiO_2 em 4% V_2O_5 /suporte (■) e 8% V_2O_5 /suporte (▲), 4% V_2O_5 / SiO_2 P (○), 8% V_2O_5 / SiO_2 P (△).

A fração de átomos expostos, f_{ae} , foi definida como a razão do número de mols de oxigênio molecular adsorvido por grama de amostra pelo número de mols de V_2O_5 por grama de catalisador.

Não há uma tendência regular na fração de átomos expostos. Em alguns sólidos o aumento do teor de V_2O_5 resultou um aumento na f_{ae} ao passo que em outros um aumento no teor de V_2O_5 resultou em uma queda na f_{ae} . Exceto para a SiO_2 porosa, a f_{ae} foi de $0,26 \pm 0,05$ nos catalisadores com 4% V_2O_5 sugerindo que as partículas de V_2O_5 se formaram no interior dos microporos. No caso de SiO_2 porosa, como a fração de microporos era maior, os poros menores foram obstruídos pela formação das partículas de V_2O_5 formada no seu interior. Esse resultado está de acordo com a maior redução na área superficial desse suporte com a introdução de V_2O_5 quando comparado com os demais sólidos que tiveram uma fração de microporos menor antes da introdução de V_2O_5 .

Para os catalisadores com 8% de V_2O_5 , ao contrário, a f_{ae} passa por um máximo com o teor de SiO_2 no suporte.

A fração de átomos expostos para V_2O_5 suportados sobre a sílica amorfa diminui com o aumento da quantidade de V_2O_5 o mesmo ocorrendo com a área superficial. A área superficial do catalisador contendo 4% V_2O_5 sobre sílica amorfa é o dobro da área do catalisador contendo 4% V_2O_5 sobre sílica porosa. A fração de átomos expostos também foi o dobro para o catalisador contendo 4% V_2O_5 sobre sílica amorfa. Com 8% V_2O_5 sobre sílica amorfa houve uma queda acentuada na fração de átomos expostos indicando a formação de grandes partículas cristalinas, já que este tipo de sílica não possui microporos e mesoporos que ajudam na dispersão do óxido metálico na fase de impregnação da solução aquosa. O mesmo comportamento não se repete para a sílica porosa com 8% V_2O_5 , a diminuição da fração de átomos expostos é bem menor. Uma menor fração de átomos expostos resulta de um aumento do tamanho de partícula. Dependendo do tamanho das partículas é possível que vários poros menores do suporte sejam bloqueados resultando numa diminuição do volume de poros e da área superficial.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que a superfície do catalisador não possuía uma ordenação e característica definida. A utilização do EDS (energy-dispersive spectrometer) permitiu a confirmação da composição dos catalisadores através da obtenção do espectro dos elementos (Intensidade \times Energia (keV)). Pode-se observar os elementos, oxigênio em 0,48 keV, magnésio em 1,20 keV, o silício em 1,68 keV, o fósforo em 1,94 keV e o vanádio em 4,86 keV e que a dispersão dos elementos na superfície foi alta.

Calculou-se a conversão considerando o número de mols de entrada do reagente menos o número de mols de saída dividido pelo número de mols de entrada.

$$X_i = \frac{N_{ei} - N_i}{N_{ei}} \quad (1)$$

Calculou-se a taxa de reação da seguinte forma. Considerou-se o reator diferencial com a taxa dada por:

$$F_{A0} = \theta \cdot C_{A0} \quad (2);$$

$$r = \frac{F_{A0} X}{W} \quad (3)$$

onde F_{A0} é o fluxo molar em $mol s^{-1}$, θ é a vazão em $l s^{-1}$, C_{A0} é a concentração em $mol l^{-1}$, r é a taxa da reação em $mol s^{-1} g_{cat}^{-1}$ e W é a massa do catalisador em g.

A taxa de giro (número de moléculas de C_4H_{10} ou de O_2 reagido por sítio ativo por segundo) é dada, então, por:

$$TOR = \frac{r}{N_{sítio}} \quad (4)$$

onde TOR é a taxa de giro em s^{-1} , r é a taxa em $mol s^{-1} g_{cat}^{-1}$ e $N_{sítio}$ é o número de moles quimissorvidos em $mol g_{cat}^{-1}$.

A reação apresentou uma conversão estável ao longo de seis horas, com exceção da sílica amorfa com 8% V_2O_5 que apresentou uma conversão baixa no início da reação, mas que aumentou com o tempo até a sua estabilização após quatro horas e meia. A sílica porosa 4% V_2O_5 apresentou uma conversão média de 40% e estabilidade durante toda o período de reação (figura 6).

Os catalisadores com teor de 4% de vanádio apresentaram uma conversão mais elevada do que os sólidos com 8% de vanádio, com exceção do catalisador com 50% de sílica. Os suportados em sílica porosa não tiveram uma diferença muito grande em relação ao teor de vanádio, mas em comparação aos catalisadores suportados em sílica amorfa a conversão foi superior a maioria das amostras e equivalente somente ao catalisador com 8% de V_2O_5 em 89% de sílica amorfa (Figura 7).

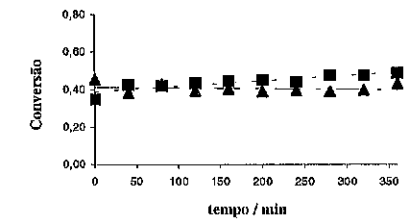


Figura 6 - Conversão em relação ao tempo da amostra 4% V_2O_5 / SiO_2 P. Conversão de butano (▲) e oxigênio (■).

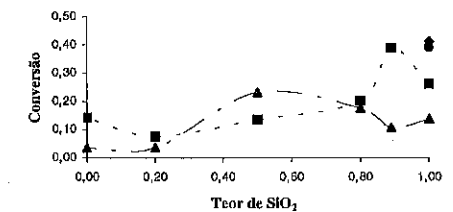


Figura 7: Conversão em relação ao teor de sílica. 4% V_2O_5 / SiO_2 A (■); 8% V_2O_5 / SiO_2 A (▲); 4% V_2O_5 / SiO_2 P (●); 8% V_2O_5 / SiO_2 P (○).

A seletividade apresentou um comportamento oposto ao da conversão, os catalisadores mais seletivos foram os impregnados com 8% de vanádio nos suportes mistos de sílica amorfa com exceção do suportado em sílica amorfa pura que apresentou a seletividade mais baixa de todas as amostras (Figura 8).

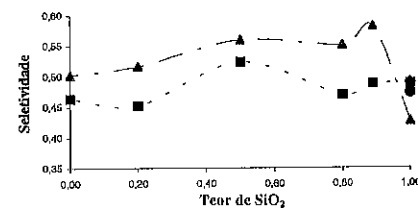


Figura 8: Seletividade a anidrido maleico em relação ao teor de sílica. 4%V₂O₅/SiO₂A (■); 8%V₂O₅/SiO₂A (▲); 4%V₂O₅/SiO₂P (●); 8%V₂O₅/SiO₂P (★).

Os resultados das taxas de giro de O₂ (Figura 9) mostraram uma tendência de queda da taxa em relação ao suporte utilizado. Com a diminuição do teor de sílica houve uma diminuição da taxa de giro, ao contrário do teor de V₂O₅, que apresentou a mesma taxa de giro tanto para os catalisadores contendo 4% V₂O₅ quanto para aqueles contendo 8% V₂O₅ em uma faixa de 0 a 50 % de SiO₂, sugerindo que a influência do suporte foi maior que a influência do teor de vanádio, ou que a da fração de átomos expostos.

A sílica porosa apresenta a menor fração de átomos expostos. No entanto, possui as maiores taxas de reação e de giro para o oxigênio. Ao contrário, o catalisador 8% 1M:8S apresentou um valor alto da fração de átomos expostos, mas as taxas de reação e de giro foram baixas. O mesmo não aconteceu com o catalisador 4% 1M:8S, cuja taxa de giro foi pelo menos 5,5 vezes maior do que 8% 1M:8S e apresentou uma fração de átomos expostos ~0,3. No entanto, este catalisador apresentou também uma maior porcentagem de microporos.

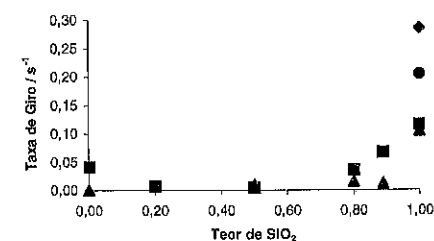


Figura 9 - Taxa de Giro em relação ao teor de sílica. 4%V₂O₅/SiO₂A (■); 8%V₂O₅/SiO₂A (▲); 4%V₂O₅/SiO₂P (●); 8%V₂O₅/SiO₂P (★).

Conclusões

Os catalisadores suportados somente em sílica amorfa ou porosa apresentaram a maior conversão e taxa de giro para o n-butano em relação aos demais catalisadores. A adição de MgO ao suporte resultou na queda das conversões e das taxas de giro, o que pode indicar a

formação de diferentes tipos de vanadatos dependendo da fração de SiO₂ presente nos sólidos. Nos catalisadores suportados sobre MgO a conversão e a taxa de giro para 4% V₂O₅ foram maiores que o obtido nos suportes mistos, o que indica a presença de vanadatos mais seletivos na ausência de sílica para a reação.

Agradecimentos

Agradecemos à Fapesp pelo apoio financeiro nesta pesquisa realizada na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Referências Bibliográficas

- Weiss, J. M.; Downs, C. R.; Ind. Eng. Chem., 12, 228 (1920).
- Johnson, J. W.; Johnston, D. C.; Jacobson, A. J.; Preparation of Catalysts IV, 1987, 181-190.
- Centi, G.; Trifirò, F.; Ebner, J. R.; Franchetti, V. M., Chemical Review, 88 (1988), 55-80.
- Kung, H. H.; Kung, M. C., Applied Catalysis, 157 (1997) 105-116.
- Wachs, I. E.; Weckhuysen, B. M.; Applied Catalysis A: General, 157 (1997) 67-90.
- Misono, M.; Miyamoto, K.; Tsuji, K.; Goto, T.; Mizuno, N.; Okuhara, T.; New Developments in Selective Oxidation, 1990, 605-615.
- Gulians, V. V.; Catalysis Today, 51 (1999) 255-268.
- Solsona, B.; Dejoz, M. I.; Márquez, F.; Nieto, J. M. L.; Applied Catalysis A: General, 208 (2001) 99-110.
- Martim, E.; Tese de Mestrado; Unicamp (1997).
- Sidjabat, O.; Trimm, D. L.; Wainwright, M. S.; J. Chem. Tech. Biotechnol, 56 (1993) 241-245.
- Oyama, S. Ted; Gregory, T. Went; Lewis, Kenneth B.; Bell, Alexis T. E Somorjai, Gabor A., J. Phys. Chem., 93 (1989) 6786-6790.
- Legracie, F.; Tese de Mestrado; Unicamp (1999).



Sistemas catalíticos multicomponentes para oxidação do limoneno com dioxigênio

José Ailton Gonçalves e Elena V. Gusevskaya*

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil
* Autor para correspondências, e-mail: elena@dedalus.lcc.ufmg.br, FAX: 0055-31-499-5700

Resumo-Abstract

Estudamos a oxidação do limoneno (1) com dioxigênio em soluções de ácido acético contendo quantidades catalíticas de Pd(OAc)₂, benzoquinona e M(OAc)₂ (M= Cu, Co ou Mn). O principal produto, o isômero *trans* do acetato alílico contendo duas duplas ligações exocíclicas (2), forma-se com quimiosseletividade acima de 90% em altas conversões de limoneno (até 90%). As transformações concorrentes, isomerização da dupla ligação e adição do solvente, nas condições otimizadas resultam em menos que 2% dos produtos. O principal sub-produto é um álcool correspondente do acetato 2. Relatamos a caracterização completa e a primeira síntese catalítica do produto 2 que apresenta um cheiro agradável semelhante a flores ou frutas, sendo potencialmente aplicável como componente de fragrâncias sintéticas.

Oxidation of limonene with dioxygen in acetic acid solutions containing catalytic amounts of Pd(OAc)₂, benzoquinone and M(OAc)₂ (M= Cu, Co or Mn) has been studied. The main product, i.e., *trans* allylic acetate containing two exocyclic double bonds, is formed in higher than 90% chemoselectivity at high limonene conversions (up to 90%). The concurrent transformations, isomerization of the double bond and solvent addition, under optimized conditions result in less than 2% of products. The main sub-product is an alcohol corresponding to acetate 2. It has been reported a complete characterization and first catalytic synthesis of product 2, which presents a pleasant scent with a flower or fruit tinge and could be used as a component of synthetic fragrances.

Introdução

A oxidação de olefinas catalisada por paládio com dioxigênio tem sido intensivamente estudada nas últimas décadas devido a sua importância comercial, entretanto suas aplicações na síntese de produtos naturais são pouco estudadas. Terpenos de ocorrência natural são produtos abundantes e baratos largamente usados nas indústrias de fragrâncias e flavorizantes [1-4]. Derivados dos monoterpenos tais como aldeídos, álcoois e ésteres na maioria das vezes apresentam propriedades organolépticas interessantes e formam o mais importante grupo dos modernos ingredientes de fragrâncias. Por vários anos, nós temos investigado funcionalizações oxidativas catalisadas por metais e heteropoliácidos, tais como, oxidação, carbonilação e hidratação/acetoxilação de vários monoterpenos [5-12]. O limoneno, presente nos óleos cítricos, é um precursor muito importante de vários produtos oxigenados valiosos para as indústrias farmacêutica e de perfumes. Na oxidação do limoneno catalisada por paládio usando CuCl₂ ou benzoquinona (BQ) como oxidantes estequiométricos foi obtido

carvona ou derivados do carveol como produtos principais [13-15]. Recentemente reportamos uma eficiente e seletiva oxidação do limoneno com dioxigênio como oxidante final catalisada por PdCl₂/CuCl₂, resultando em acetato de carvofila [5]. Este sistema foi modificado recentemente pelo uso de t-butil peróxido como oxidante final [16]. A aplicação de um sistema livre de íons cloreto, o sistema catalítico Pd(OAc)₂/LiNO₃, na oxidação aeróbica do limoneno foi investigada [5], porém não foram obtidos resultados muito promissores. Alguns trabalhos sobre autooxidação do limoneno catalisada por cobalto também foram reportados [10, 17]. Em soluções de ácido acético, a reação conduz a uma complexa mistura de produtos oxigenados [10,17], enquanto que em acetonitrila são formados três produtos principais: epóxido do limoneno, carvona e carveol, alcançando uma seletividade global próxima de 80% [10]. As reações de oxidação de olefinas por complexos de paládio podem ser convertidas em um processo catalítico pelo uso de co-oxidantes reversíveis para a reoxidação do Pd(0), sendo o CuCl₂ um dos mais empregados (sistema Wacker) [18].

Entretanto na presença de CuCl_2 e íons cloreto ocorre frequentemente a formação de organoclorados como produtos secundários. Além deste problema para fins de aplicação industrial este sistema torna-se pouco interessante devido à elevada taxa de corrosão de reatores e equipamentos por soluções contendo íons cloreto. O objetivo do presente estudo foi investigar as aplicações de sistemas catalíticos homogêneos livres de cloretos do tipo: "Pd(II) + co-oxidante reversível" para oxidação do limoneno (1) com dióxigênio em soluções de ácido acético. Os co-oxidantes reversíveis usados foram benzoquinona (BQ) em combinação com acetatos de Cu(II) , Co(II) ou Mn(II) bem como heteropoliácidos (HPA). A re-oxidação da hidroquinona diretamente pelo dióxigênio é uma reação muito lenta e co-catalisadores devem ser usados para acelerar este processo. Com o intuito de desenvolver sistemas multi-componentes baseados em Pd(II)/BQ para oxidação de substratos orgânicos com dióxigênio tem sido feitos vários estudos com: complexos macrocíclicos de cobalto [19, 20], sais de cobre [21,22] e heteropoliácidos [23-25]. Em um estudo recente [26], sistemas: "sais de Pd(II) + BQ + Cu, Mn ou Co" tem sido empregados para catalisar a carbonilação oxidativa do fenol. Pretendemos reportar aqui uma nova oxidação seletiva do limoneno com dióxigênio, o oxidante mais abundante e barato, usando um sistema multi-componente: Pd(OAc)₂/BQ/ M(OAc)₂ (M = Cu, Co, Mn).

Experimental

Todos os reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e usados como recebidos. Ácido acético glacial foi usado como solvente.

As reações foram efetuadas em reator de vidro equipado com agitação magnética e acompanhadas pela medida do consumo de oxigênio e por cromatografia gasosa (CG) usando um cromatógrafo Shimadzu 17 equipado com uma coluna capilar Carbowax 20 M e detector de ionização em chama. As soluções do sistema catalítico: Pd(OAc)₂, benzoquinona, ácido p-toluenossulfônico e Cu(OAc)₂ ou Co(OAc)₂ ou Mn(OAc)₂ em ácido acético glacial foram agitadas na temperatura de reação e pressão de oxigênio de 0,1 MPa por 15 minutos. Então, limoneno foi adicionado e a mistura agitada. Os produtos foram identificados por CG/EM (Hewlett-Packard MSD 5890/Series II, 70 eV). O acetato 2 foi isolado da mistura de reação por cromatografia em coluna (sílica) e identificado (incluindo estereoisômeros) por CG/EM, espectroscopia de ¹H e ¹³C-RMN (Bruker DRX-400, solvente: CDCl₃, tetrametilsilano 1% como padrão interno e experimentos de COSY, HMQC, DEPT e NOESY).

Dados espectroscópicos para 2 (óleo suavemente amarelo): (m/z int. rel.): 152/22, 134/28 [M-HOAc]⁺, 119/78 [M-HOAc-CH₃]⁺, 109/34, 106/37, 105/28, 93/41, 92/50, 91/100, 79/44, 67/31. δH (J, Hz): 1,72 (s, 3H,

¹³C¹H₁₄); 1,31 (dq, 1H, C⁴HH_{ax}, ³J_{ax,eq}=12,7, ¹J_{ax,s}=12,3, ³J_{ax,eq}=3,8); 1,54 (ddd, 1H, C⁴HH_{ax}, ²J=14,0, ³J_{ax,s}=12,3, ³J_{ax,eq}=3,3); 1,85-1,91 (m, 1H, C³H_{ax}H); 2,01 (td, 1H, C³H_{ax}H, ²J=14,0, ³J_{ax,eq}=3,3); 2,06 (s, 3H, C¹⁰H₃); 2,26 (td, 1H, C⁴H_{ax}H, ²J=13,5, ³J_{ax,eq}=3,8); 2,34 (largo (lg.) dt, 1H, C³HH_{ax}); 2,42 (tt, 1H, C³H, ³J_{ax,eq}=12,3, ³J_{ax,eq}=3,3); 4,71 (lg. s, 1H, C⁶HH, trans ao CH₃); 4,73 (lg. s, 1H, C⁶HH, cis ao CH₃); 4,87 (lg. s, 1H, C⁶HH, trans ao fragmento CH(OAc)); 4,97 (lg. s, 1H, C⁶HH, cis ao fragmento CH(OAc)); 5,41 (t, 1H, ³J_{ax,eq}=3,3, ³J_{ax,eq}=3,3); 8C: 20,89 (C²); 21,45 (C³); 30,78 (C⁴); 32,84 (C⁵); 36,96 (C⁶); 39,00 (C⁷); 74,32 (C⁸); 109,22 (C⁹); 112,42 (C¹⁰); 145,27 (C¹); 148,83 (C¹); 170,12 (C¹¹).

Resultados e Discussão

Foi reportado anteriormente que a oxidação do limoneno com dióxigênio em ácido acético glacial com o clássico catalisador Wacker, PdCl₂/CuCl₂ resulta principalmente em *trans* acetato de carvoíla (4) [5]. Quando CuCl₂ foi substituído por benzoquinona (BQ), que foi usada em quantidades estequiométricas em relação ao limoneno uma vez que sua forma reduzida, a hidroquinona (HQ), reage com dióxigênio a uma velocidade extremamente pequena, outro acetato alílico, 2, foi detectado juntamente com 4 (2/4=1/1) [14,15]. Nossos esforços agora estão concentrados em desenvolver um sistema catalítico baseado em Pd(OAc)₂ e BQ para a síntese seletiva de 2 via oxidação do limoneno por dióxigênio. Heteropoliácidos são os mais promissores agentes ativadores de oxigênio para reoxidação da HQ em oxidações de olefinas e dienos catalisadas por paládio [23-25]. Tentamos usar o H₂[PMo₁₀V₂O₄₁] (1-5 mol %) no sistema Pd(OAc)₂ (5 mol %)/BQ (5 mol %) para oxidação aeróbica do limoneno (80°C, O₂, 0,1 MPa). Infelizmente, o limoneno foi rapidamente convertido em uma mistura de isômeros e oligômeros, sendo observada uma seletividade muito baixa para a oxidação alílica. Os dados obtidos com os sistemas catalíticos Pd(OAc)₂/BQ/M(OAc)₂ (M = Cu, Co, Mn), são apresentados na Tabela 1. Os resultados obtidos com utilização do Cu(OAc)₂ como um mediador da transferência de elétrons são bem mais promissores do que com HPA (Tabela 1, Exp. 1). Encontramos que soluções de limoneno em ácido acético contendo Pd(OAc)₂, Cu(OAc)₂ e BQ em quantidades catalíticas consomem dióxigênio, o que indica a recuperação efetiva da HQ. Dois acetatos alílicos e um álcool são formados exclusivamente (com uma seletividade global de aproximadamente 100%): o produto 2, que contém duas duplas ligações exocíclicas, seu respectivo álcool (3) e acetato de carvoíla (4) (Figura 1). Isolamos o acetato 2 e encontramos que ele possui um agradável aroma semelhante a flores e frutas, sendo potencialmente aplicável como componente de fragrâncias sintéticas.

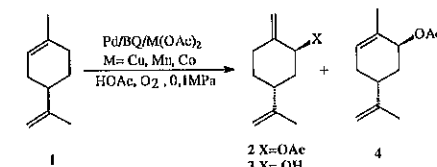


Figura 1. Oxidação do limoneno

Tabela 1: Oxidação do limoneno (1) catalisada por Pd(OAc)₂*

Exp.	Sistema reoxidante			Tempo (h)	Converção (%)	Seletividade para os produtos (%)						S*
	BQ (M)	M(OAc) ₂ (M)	PTSA (M)			2	3	4	Adição ^b	Isômeros	Outros ^c	
1(A)	0,02	Cu (0,01)	0	5	52	64	36					100
2(A)	0,02	Cu (0,01)	0,05	0,5	92				76	24		0
3(A) ^d	0,02	Cu (0,01)	0,05	1	63	10			81	9		10
4(A)	0,03	Cu (0,01)	0,01	3	63	53			27	20		53
5(A)	0,03	Cu (0,05)	0,01	3	40	93	5		7			93
				8	90	80			6	9		85
6(A)	0,05	Cu (0,05)	0,01	3,5	90	99			1			99
7(A)	0,10	Cu (0,05)	0,01	3	95	90	6	4				100
8(A)	0,10	Cu (0,05)	0	2,5	62	59	5	36				100
9(A) ^d	0,03	Cu (0,05)	0,01	3,5	90				100			0
10(A)	0,05	Cu (0,05)	0,02	3	86	31	6	10	31	22		37
11(B)	0,03	Cu (0,05)	0,01	7	40	93			7			93
				25	90	74	4	6	8	8		84
12(B)	0,10	Cu (0,02)	0,01	3	47	75	8	5	8	3		88
				10	85	70	11	5	10			86
13(B) ^e	0,10	Cu (0,02)	0,01	7	90	48	12	2	4	14	20	62
14(B)	0,20	Cu (0,05)	0,01	2	50	81	10	4	2	2	1	95
				5,5	81	73	11	4	2	2	8	88
15(B) ^f	0,20	Cu (0,05)	0	2	96	1	2	0	4	80	13	3
16(B) ^g	0,20	Cu (0,05)	0	2	54	67	8	2	7	11	6	77
17(B)	0,10	Co (0,02)	0,01	4	22	70	11	9	5	5	0	90
				24	51	59	11	5	8	8	9	75
18(B)	0,10	Mn (0,02)	0,01	3	22	59	8	18	4	9	2	85
				24	55	50	20	13	6	6	5	83

* [Pd(OAc)₂]=0,01 M, [Limoneno]=0,2 M (A), [Limoneno]=0,5 M (B), 80°C, 1 MPa (O₂), solvente HOAc. Conversão e seletividade foram determinadas por CG. BQ- benzoquinona, PTSA- ácido p-toluenossulfônico. ^b Produtos de adição: principalmente acetato de α-terpenila. ^c Isômeros do limoneno: principalmente α-terpinoleno e γ-terpineno. ^d Principalmente oligômeros do limoneno e produtos não identificados. ^e Seletividade para os produtos de oxidação alílica (2, 3 e 4). ^f 40°C. ^g Em ausência de Pd(OAc)₂. ^h 90°C. ⁱ HClO₄-0,01M. ^j CH₃SO₃H-0,01M.

Praticamente não se formam produtos secundários, porém a regioseletividade da oxidação alílica é relativamente pequena (2/4=1,8/1) bem como a rapidez da reação: 52% de conversão é alcançada por 5 horas de reação. Foi reportado que a adição de pequenas quantidades de ácidos fortes auxiliam as oxidações com sistemas Pd/BQ evitando a precipitação do Pd(0) e em alguns casos aumentando a rapidez da reação [15,20]. No caso do limoneno, a adição de 20% em mol de ácido p-toluenossulfônico (PTSA) muda drasticamente o curso da reação: mesmo em baixas temperaturas (40°C), a seletividade para a oxidação alílica não ultrapassa 10% devido à rápida isomerização do limoneno (Exp. 2 e 3).

Entretanto, um interessante resultado foi observado na regioseletividade da oxidação alílica: a formação exclusiva do acetato 2. Isso encorajou-nos a continuar a otimização deste sistema variando as concentrações de PTSA, BQ e Cu(OAc)₂ (Exp. 4-7). Foi alcançada uma quimiosseletividade entre 90 e 99% para 2 (100% do isômero *trans*) com 90-95% do limoneno convertido após 3 horas de reação (Exp. 6 e 7).

A importância do PTSA no controle da regioseletividade da oxidação alílica do limoneno e na

rapidez da reação é claramente demonstrada pela experiência sem PTSA. Os dois acetatos alílicos 2 e 4 são formados na razão de 1,6/1 na ausência de PTSA e a velocidade de reação é significativamente mais baixa (compare Exp. 7 e 8). Na ausência de Pd(OAc)₂, o limoneno não foi oxidado, sendo que nestas condições ocorre sua rápida isomerização (conversão de 90% após 3,5 h) (compare Exp. 5 e 9). A quantidade de PTSA também é muito importante. Com intenção de acelerar a reação, dobramos a concentração de PTSA de 4 para 8% mol (compare Exp. 6 e 10). Esta mudança diminui acentuadamente a seletividade para 2 de ~100 para 31% sendo que o restante do limoneno convertido em

isômeros, oligômeros e produtos de adição do ácido acético/água a dupla ligação exocíclica: α -terpineol e seu acetato. Como o PTSA influi não só na atividade, mas também na regioselectividade, suspeitamos que o seu papel não é meramente o de uma fonte de prótons. Na substituição do PTSA por HClO₄ (compare Exp. 14 e 15), nas mesmas condições, obtivemos resultados bem diferentes. Com HClO₄, após duas horas ocorre uma conversão de 96% do substrato, porém com uma selectividade para os produtos de oxidação alílica somente de 3% e de 80% para os isômeros, enquanto que com PTSA observamos a selectividade de 95% para oxidação alílica (50% de conversão). Substituindo o PTSA por ácido metanosulfônico, CH₃SO₃H, nas mesmas condições temos uma conversão de 54% em 2 horas com uma selectividade para oxidação alílica de 77% e de 11% para isômeros (Exp. 16). Os resultados mostram que o PTSA deve estar essencialmente coordenado ao paládio durante a reação. Quando usamos um ácido não coordenante (HClO₄) o próton fica livre em solução catalisando a isomerização do substrato e mudando totalmente a distribuição dos produtos. Já no caso do ácido metanosulfônico, também coordenante, o equilíbrio de complexação deve ser mais deslocado para o ligante dissociado em relação ao PTSA, restando então mais prótons livres em solução o que promove a isomerização excessiva do substrato consequentemente diminuindo a selectividade para oxidação alílica. Com a mudança do acetato metálico no sistema reoxidante (Exp. 12, 17 e 18), podemos verificar que dentre os três metais, o acetato de cobre é o componente mais eficiente devido a maior relação atividade/selectividade proporcionada pelo sistema: 85%/86% em 10 horas para o cobre contra 51%/75% em 24 horas para o cobalto e 55%/83% em 24 horas para o manganês.

Conclusões

Foi desenvolvido um sistema catalítico Pd/BQ/M(OAc)₂ (M = Cu, Co e Mn) para oxidação do limoneno com dióxigênio como oxidante final, obtendo altas conversões e quimiosselectividade para o acetato 2. Este resultado apresenta uma primeira aplicação dos sistemas multicomponentes de transferência de elétrons na oxidação de produtos naturais por dióxigênio, oferecendo novas perspectivas para a síntese catalítica de importantes ingredientes de fragrâncias.

Agradecimentos

CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. The Chemistry of Fragrances, D. H. Pybus, C. S. Sell, (Eds.), RSC Paperbacks, Cambridge, 1999.
2. H. Mimoun, *Chimia*, 50 (1996) 620.

3. [3] C. Chapuis, D. Jacoby, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 93.
4. W.E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes*. An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, New York, 1985.
5. E.V. Gusevskaya, J.A. Gonçalves, *J. Mol. Catal. A* 121 (1997) 131.
6. E.V. Gusevskaya, V.S. Ferreira, P.A. Robles-Dutenhefner, *Appl. Catal. A* 174 (1998) 177.
7. M.J. da Silva, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 176 (2001) 23.
8. J.A. Gonçalves, O.W. Howarth, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 185 (2002) 17.
9. K.A. da Silva, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 192 (2003) 129.
10. M.J. da Silva, P.A. Robles-Dutenhefner, L. Menini, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* (in press).
11. H.J.V. Barros, M.L. Ospina, E. Arguello, W.R. Rocha, E.V. Gusevskaya, E.N. dos Santos, *J. Organomet. Chem.* (in press).
12. C.M. Foca, H.J.V. Barros, E.N. dos Santos, E.V. Gusevskaya, *J.C. Bayón, New. J. Chem.* (in press).
13. A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 366.
14. L.El Firdoussi, A. Benharref, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *J. Mol. Catal.* 72 (1992) L1.
15. L.El Firdoussi, A. Baqqa, S. Allaoud, B.A. Allal, A. Karim, Y. Castanet, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* 135 (1998) 11.
16. A.D. Silva, M.L. Patitucci, H.R. Bizzo, E.D.Élia, O.A.C. Antunes, *Catal. Commun.* 3 (2002) 435.
17. M.F.T. Gomes, O.A.C. Antunes, *J. Mol. Catal. A* 121 (1997) 145.
18. A. Heumann, K.J. Jens, M. Reglier, *Prog. Inorg. Chem.* 42 (1994) 542.
19. J.-E. Backvall, A.K. Awasthi, Z.D. Renko, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4750.
20. J.-E. Backvall, R.B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2885.
21. R.J. Theissen, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 752.
22. S.E. Bystrom, E.M. Larsson, B. Akermarck, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5674.
23. H. Grennberg, K. Bergstad, J.-E. Backvall, *J. Mol. Catal. A* 113 (1996) 355.
24. T. Yokota, S. Fujibayashi, Y. Nishiyama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Mol. Catal. A* 114 (1996) 113.
25. K. Bergstad, H. Grennberg, J.-E. Backvall, *Organometallics* 17 (1998) 45.
26. A. Vavasori, L. Toniolo, *J. Mol. Catal. A* 139 (1999) 109.



Novo Sistema Catalítico Fe_{3-x}M_xO₄ (M = Mn, Co) para a Oxidação Altamente Seletiva do β -pineno com dióxigênio

Luciano Menini, Márcio José da Silva, Fátima Lelis, José Domingos Fabris, Rochel Montero Lago, Elena V. Gusevskaya

Universidade Federal de Minas Gerais, ICEx, Departamento de Química, Belo Horizonte, 31270-901, Minas Gerais, Brasil
elena@delaus.lcc.ufmg.br

Resumo-Abstract

Este trabalho descreve um sistema catalítico completamente novo baseado na magnetita dopada com Co ou Mn, de fórmula geral Fe_{3-x}M_xO₄ (M = Mn, Co; x = 0 - 0,75), para a oxidação do β -pineno por dióxigênio em condições livres do solvente. Todos os materiais foram ativos promovendo a conversão do β -pineno em produtos valiosos para a indústria de perfumes e de aromas, tais como o pinocarveol, pinocarvona, mirtenol e mirtenal, com excelente selectividade de ~90-95%. A concentração conjunta destes derivados atinge 25-30% p/p na mistura final. Os óxidos bimetálicos Fe/Co mostraram os resultados mais promissores. Os catalisadores não sofrem lixiviação dos metais e podem ser facilmente removidos, magneticamente ou por filtração, e reutilizados. O óxido Fe₃O₄ mostrou-se praticamente inativo na oxidação do β -pineno.

The present work describes a novel catalytic system based on magnetite promoted with Co or Mn of a general formula Fe_{3-x}M_xO₄ (M = Mn, Co; x = 0 - 0,75) for the oxidation of β -pinene with dioxygen under solvent free conditions. All materials showed a catalytic activity promoting the conversion of β -pinene into products valuable for perfume and flavor industries, i.e., pinocarveol, pinocarvone, myrtenol and myrtenal, in an excellent selectivity of ~90-95%. A total concentration of these derivatives in a final mixture reaches 25-30 wt%. Bimetallic Fe/Co oxides showed the most promising results. The catalysts undergo no metal leaching and can be easily recovered either magnetically or by filtration and re-used. Fe₃O₄ showed almost no activity in the oxidation of β -pinene.

Introdução

Monoterpenos são produtos de grande abundância natural e representam uma matéria prima de baixo custo para as indústrias de fragrâncias e flavorizantes. Seus derivados oxigenados geralmente apresentam propriedades organolépticas agradáveis, atividades biológicas ou fitosanitárias [1-4]. Recentemente nosso grupo estudou a oxidação de monoterpenos por dióxigênio catalisada pelo sistema Wacker (PdCl₂/CuCl₂). Foram desenvolvidos os processos seletivos e eficientes para oxidação do limoneno e mircenol [5,6]. Entretanto, para monoterpenos bicíclicos, a ocorrência de indesejáveis reações catalisadas por ácidos forçou-nos a concentrar esforços em sistemas livres de Cu(II), poderoso ácido de Lewis, ou em reações que não empreguem solventes ácidos. Um sistema catalítico baseado no Pd(OAc)₂ onde o Cu(II) foi substituído pelo

ânion NO₃⁻ foi desenvolvido para oxidação do canfeno, resultando no seu acoplamento oxidativo [7]. Oxidação seletiva do β -pineno e do canfeno catalisada por Pd(OAc)₂ com utilização do peróxido de hidrogênio como oxidante final resultou em derivados alílicos ou glicólicos respectivamente, sendo que o Pd(0) é reoxidado diretamente pelo próprio peróxido de hidrogênio [8]. Recentemente reportamos os resultados da autooxidação catalisada por CoCl₂ do α -pineno, β -pineno e limoneno em soluções de acetonitrila e em ácido acético [9]. Em acetonitrila, as indesejáveis reações de rearranjo de esqueleto carbônico acompanhadas por adição de nucleófilos presentes no meio, foram essencialmente evitadas e selectividades razoáveis para os produtos de interesse foram obtidas. No presente trabalho, estudou-se a oxidação do β -pineno por dióxigênio, em condições livres de solvente, catalisada por magnetitas, em cuja estrutura cristalina cátions de Fe foram parcialmente

substituídos por metais de transição tais como Co e Mn, com seguinte fórmula geral: $Fe_xM_xO_4$ (M=Co, Mn; $x=0-0,75$).

Experimental

As magnetitas foram preparadas a partir do precursor precipitado hidróxido-acetato férrico, decomposto a 430°C em atmosfera de nitrogênio. Os dopantes Mn e Co foram adicionados na forma de seus sais nitratos, durante a preparação do precursor. A caracterização das magnetitas foi realizada através de medidas de magnetização, difração de raios-X (DRX Rigaku Geigerflex), espectroscopia Mössbauer na temperatura ambiente e análises químicas por dicromatometria e absorção atômica para a determinação de Fe^{2+} e de Fe total. As reações foram conduzidas em um reator de vidro (25 mL) tritubulado, sob aquecimento e com agitação magnética, conectado a uma bureta para monitoramento volumétrico do consumo de oxigênio. As reações foram também acompanhadas por cromatografia gasosa (CG) (Shimadzu 17A equipado com coluna Carbowax 20M). Em um experimento típico, uma suspensão de 30 mg do catalisador em 2,5 mL do substrato foi agitada durante 24 horas na temperatura 60°C em atmosfera de dióxido de carbono com amostragem periódica. Os produtos foram isolados do meio de reação por cromatografia líquida em coluna e identificados por CG/EM (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas) (Hewlett-Packard MSD/Series II, 70 eV), além de co-injeção com substâncias autênticas em alguns casos.

Dados de espectroscopia de massas dos produtos
trans-Pinocarveol (2) (m/z , int. rel.): 152/1 (M^+); 134/15 (M^+-H_2O); 119/25 ($M^+-H_2O-CH_3$); 109/25; 105/10; 95/10; 93/25; 92/100; 91/70; 83/50; 81/20; 79/20; 77/10; 70/45; 69/30; 55/85; 53/25.
 Pinocarvona (3) (m/z , int. rel.): 150/5 (M^+); 135/20 (M^+-CH_3); 122/2; 108/75 (M^+-CH_3-CO); 107/50; 91/10; 81/70; 79/30; 69/15; 53/100.
 Mirtenol (4): (m/z , int. rel.): 152/1 (M^+); 134/1 (M^+-H_2O); 119/10 ($M^+-H_2O-CH_3$); 108/40; 96/20; 91/55; 79/100; 77/15; 67/10; 55/12.
 Mirtenal (5) (m/z , int. rel.): 150/1 (M^+); 135/15 (M^+-CH_3); 117/15; 109/15; 107/100; 106/50; 105/45; 91/45; 79/80; 77/30; 66/15; 53/15.

Resultados e Discussão

Caracterização de catalisadores

As magnetitas preparadas foram caracterizadas por medidas difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer (Figura 1). Os resultados obtidos indicam a formação da fase magnetita pura e cristalina. Os dados de magnetização, parâmetros de rede e análises químicas (Tabela 1) sugerem que os dopantes Co e Mn substituem principalmente o Fe^{2+} no sítio octaédrico, como pode ser

visto pela redução na intensidade do sítio B nos espectros Mössbauer (Figura 1). Resultados similares foram obtidos para as magnetitas dopadas com Mn.

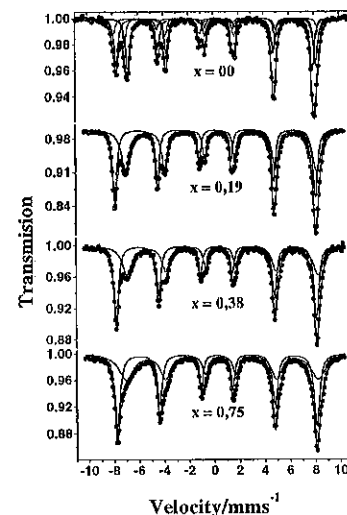


Figura 1. Espectro Mössbauer das magnetitas $Fe_xCo_xO_4$ com $0 < x < 0,75$.

Tabela 1. Magnetização, parâmetros de rede e análises químicas para as magnetitas dopadas com Co e Mn.

Mx	σ	a_0 (Å)	Fórmula (análises químicas)
0,00	87	8,3960	$Fe^{3+}_{2,11}Fe^{2+}_{0,83}O_4$
Mn0,21	72	8,339	$Fe^{3+}_{2,04}Fe^{2+}_{0,73}Mn^{2+}_{0,21}O_4$
Co0,38	50	8,389	$Fe^{3+}_{2,04}Fe^{2+}_{0,56}Co_{0,38}O_4$
Co0,75	40	8,395	$Fe^{3+}_{2,02}Fe^{2+}_{0,22}Co_{0,75}O_4$

Testes catalíticos

Na literatura as informações sobre oxidação catalítica do β -pineno são muito escassas [8-10]; sendo que a autooxidação sem utilização do solvente não foi estudada. Observamos em trabalhos anteriores, que o β -pineno exibe um comportamento muito distinto de outros monoterpenos, tais como α -pineno e limoneno por exemplo [9]. Descobrimos que a sua oxidação catalisada por Co(II) resulta essencialmente em produtos da oxidação alílica, enquanto os outros monoterpenos sofrem tanto a epoxidação quanto a oxidação alílica, originando uma ampla gama de produtos. Esta

observação, explicada por razões estereoquímicas, abre as boas perspectivas de desenvolver processos seletivos de síntese de valiosos derivados oxigenados de β -pineno. Entretanto, a seletividade para oxidação alílica na autooxidação do β -pineno catalisada por Co(II) em HOAc não ultrapassou 30% [9,10]. Substituindo o solvente por CH_3CN , atingimos uma seletividade de até 85% para os produtos alílicos, que pode ser considerada bastante alta para as reações radiculares [9]. Atualmente direcionamos os nossos esforços para a heterogenização deste processo com objetivo de facilitar a etapa de separação do catalisador do meio reacional.

Estudamos o comportamento de seguintes materiais sólidos na base de óxidos de ferro na oxidação do β -pineno: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e $Fe_xM_xO_4$ (M=Co, Mn; $x=0-0,75$). Os testes realizados em suspensão dos catalisadores em soluções de acetonitrila mostraram que a oxidação do substrato ocorre com velocidade extremamente baixa e leva à formação dos vários sub-produtos. Todas as experiências apresentadas neste trabalho foram conduzidas em condições livres do solvente. Os resultados são mostrados na Tabela 2. O β -pineno puro na ausência do catalisador (Exp. 1) não sofre conversão apreciável durante 24 horas, somente pequenas quantidades de produtos oxigenados foram detectados (conversão <1%). O tratamento com dióxido de uma suspensão de Fe_2O_3 em β -pineno a 60°C durante 24 horas (Exp. 2) resultou em uma conversão de 24% do substrato nos produtos de oxidação alílica: *trans*-pinocarveol (2), pinocarvona (3), mirtenol (4) e mirtenal (5) com a seletividade de ~90% (Figura 2). Não foram detectados os produtos de epoxidação do β -pineno.

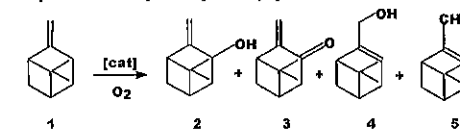


Figura 2. Oxidação do β -pineno

As curvas cinéticas do consumo de oxigênio e do acúmulo dos produtos apresentam um apreciável período de indução e uma forma característica para as reações auto-catalíticas. Isso indica que o catalisador no meio reacional sofre as mudanças que resultam em sua ativação. Estudamos os efeitos do estado de oxidação do ferro, contido no material sólido utilizado, sobre a sua atividade. O óxido de Fe(III) (Fe_2O_3) mostrou-se praticamente inativo na autooxidação do β -pineno convertendo apenas 2% de substrato em 23 horas (Exp. 3). Por outro lado, quando o Fe_2O_3 foi previamente reduzido com H_2 a 300°C por 2 horas (o que aumentou o teor de Fe(II) no material), a sua produtividade tenha sido reduzida à metade no mesmo período de tempo (comparar Exp. 2 e 4). Estes resultados mostram claramente a importância da presença no material já no início da

reação do par redox Fe(II)/Fe(III) para uma efetiva ativação do dióxido de carbono.

Nas reações de autooxidação de olefinas geralmente é proposto um mecanismo via uma cadeia de radicais livre envolvendo a formação dos hidroperóxidos alílicos os quais se decompõem em vários produtos [11]. O papel de metal é normalmente visto como a catálise desta decomposição favorecendo assim a formação dos radicais. Vários processos homolíticos catalisados por sais de cobalto e de manganês são descritos na literatura [12]. Uma substituição parcial de íons de ferro por Mn na estrutura de magnetita ($Fe/Mn=10/1$) não promoveu mudanças significativas na velocidade da conversão do β -pineno (comparar Exp. 2 e 5). Entretanto, o catalisador Fe/Mn mantém a seletividade de ~95% para produtos 2-5 durante 25 horas até atingir a conversão de ~20%.

Os melhores resultados foram obtidos com catalisadores $Fe_xCo_xO_4$ (Exp. 6 e 7). Na presença de magnetita contendo cobalto incorporado na sua estrutura ($Fe/Co=3-7/1$), a oxidação do β -pineno não apresenta o significativo período de indução, que foi observado para os catalisadores Fe_2O_3 e os dopados com Mn (Exp. 2 e 5). O oxigênio é consumido gradualmente e os derivados alílicos 2-5 são formados com seletividade de ~95-100% nas conversões de ~10%, e nas conversões de ~30% com seletividade de ~90%. Uma importante alteração na distribuição dos produtos deve ser comentada. Com catalisadores de Fe e de Fe/Mn, os produtos 2-5 são formados em proporções aproximadamente iguais, enquanto os catalisadores de Fe/Co promovem a formação de quantidades elevadas de aldeídos 3 e 5, comparando com as dos álcoois 2 e 4. Os álcoois provavelmente são os produtos primários da reação, cuja a posterior oxidação resulta em correspondentes aldeídos. Esta observação reforça a conclusão sobre a elevada atividade de Co na ativação de dióxido de carbono nas condições utilizadas.

Todos os catalisadores ativos na oxidação do β -pineno promoveram a sua conversão nos produtos altamente valiosos 2-5 com excelente seletividade de ~90-95%. A concentração conjunta destes derivados atinge 25-30% p/p na mistura final (o que corresponde a ~30% de conversão do substrato). Após estas conversões, a reação torna-se bastante lenta e deve ser interrompida. O catalisador pode ser removido por filtração e reutilizado. Para verificar uma possível lixiviação do componente ativo do catalisador durante a reação, realizamos o teste no qual após 4 horas, o catalisador ($Fe_{2,11}Co_{0,75}O_4$) foi retirado, a reação foi reiniciada com a solução sobrenadante e conduzida por mais 20 horas (Exp.8). Não foi observada a conversão adicional do substrato após a retirada do catalisador, indicando a ausência da lixiviação durante as reações. Portanto, os centros metálicos na superfície de magnetita são responsáveis pela ativação do dióxido de carbono e a oxidação do β -pineno.

Tabela 2. Oxidação do β -pineno (1) por dióxigênio catalisada por óxidos metálicos*

Exp	Catal.	Tempo (h)	S _u ^b % conv	%seletividade				
				2	3	4	5	
1	-	6	67	0,4	16	13	22	16
		24	64	0,6	15	15	18	16
2	Fe ₂ O ₃	7	93	3	26	24	19	24
		23	87	24	23	24	16	24
3	Fe ₂ O ₃	6	50	0,4	15	10	15	10
		23	78	2	13	40	12	13
4 ^c	Fe ₂ O ₃	6	95	2	28	29	16	22
		23	91	12	23	28	16	24
5	Fe _{2,39} Mn _{0,21} O ₄	6,5	95	3,5	28	30	17	20
		25	94	19	27	25	19	23
6	Fe _{2,11} Co _{0,89} O ₄	6	100	8,5	27	30	20	23
		27	90	28	14	31	19	26
7	Fe _{2,11} Co _{0,89} O ₄	7	95	11	24	30	17	24
		26	86	30	8	29	21	28
8 ^d	Fe _{1,33} Co _{0,67} O ₄	4	92	2	25	25	20	22
		24	81	2	21	21	19	21

* β -pineno = 2,50 mL, catalisador = 30mg (1% p/p), 0,1 MPa de O₂, 60°C; conversão e seletividade são baseadas na quantidade do substrato consumido e determinadas por CG; 5-15% de produtos não identificados foram formados, exceto exp 1 e 2 onde numerosos produtos minoritários chegam a 50%; ^bSeletividade para os produtos da oxidação alílica; ^cFe₂O₃ foi previamente reduzido com H₂ à 300°C por 2 horas; ^dApós 4 horas de reação, o catalisador foi retirado e a reação foi reiniciada com a solução sobrenadante.

Como foi mencionado, geralmente as reações de oxidação de olefinas catalisadas por sais de cobalto ou de manganês envolvem a formação de radicais livres. Embora o mecanismo de reação estudada neste trabalho não esteja claro, a excelente quimioseletividade observada para oxidação alílica do β -pineno, parece sugerir que o mecanismo radicalar é pouco provável em nossos sistemas. Um outra possibilidade seria a ativação do oxigênio molecular formando um complexo superficial do tipo peroxo ou superoxo. Estes complexos podem então reagir diretamente com o substrato transferindo o átomo de oxigênio sem a formação do radical livre.

Além da alta atividade e seletividade mostrada por magnetitas, um outro aspecto relevante nestes sistemas é o fato de serem materiais magnéticos. Esta propriedade oferece vantagens tecnológicas, permitindo uma fácil separação do catalisador, através de um sistema de separação magnética. Este processo deve substituir as complexas etapas de filtração, o que simplificaria todas as operações de reciclagem de catalisador.

Conclusões

Em resumo, foi desenvolvido um inédito processo catalítico heterogêneo, baseado na utilização de magnetitas dopadas com Mn ou Co, como catalisadores na oxidação altamente seletiva do β -pineno com dióxigênio. A reação resulta essencialmente (90-95% de seletividade) em produtos de oxidação alílica valiosos para a indústria de química fina: pinocarveol, pinocarvona, mirtenol e mirtenal. Catalisador não sofre a lixiviação e pode ser reutilizado após uma simples filtração. O presente trabalho contribui para a valorização da matéria prima nacional renovável e abundante.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro oferecido.

Referências Bibliográficas

1. D.H Pybus; C.S. Sell *The Chemistry of Fragrances*, Eds.; RSC Paperbacks, Cambridge, 1999.
2. H. Mimoun *Chimia*, 1996, 50, 620.
3. C. Chapuis; D. Jacoby *Appl. Catal. A* 2001, 221, 93.
4. W.E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes*. An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, New York, 1985.
5. E.V. Gusevskaya; J.A. Gonçalves *J. Mol. Catal. A* 1997, 121, 131.
6. J.A. Gonçalves; O.W. Howarth; E.V. Gusevskaya *J. Mol. Catal. A* 2002, 185, 17.
7. M.J. da Silva; E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 2001, 176, 23.
8. E.V. Gusevskaya, V.S. Ferreira, P.A. Robles-Dutenhefne, *Appl. Catal. A* 1998, 174, 177.
9. M. J. da Silva; P. Robles-Dutenhefner; L. Menini; and E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* no prelo
10. M.F.T. Gomes; O.A.C. Antunes *J. Mol. Catal. A* 1997, 121, 145.
11. C. L. Bailey; R. S. Drago *Coord. Chem. Rev.* 1987, 79, 321.
12. R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, London, 1981.



Catalisadores à base de platina para oxidação seletiva de CO

Donato A. G. Aranda^a, Priscilla Marques^a, Gabrielle D. Nova^a, Alexandre C. C. Rodrigues^b, Mariana M.V.M. Souza^b, Ingridy S. Lopes^c and Fabio B. Passos^{a*},

^a Escola de Química/UFFR, ^b NUCAT/COPE/UFFR, ^c Departamento de Enga. Química/UFF

Resumo-Abstract

A oxidação de CO em correntes de H₂ foi investigada usando amostras de Pt/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃, Pt/Nb₂O₅ e Pt-Sn/Nb₂O₅. Os catalisadores Pt/Nb₂O₅ e Pt-Sn/Nb₂O₅ mostraram alta atividade e seletividade em correntes gasosas de CO/H₂. Os resultados foram explicados em termos de modificação da platina com a presença de nióbio e estanho, investigada por Redução a Temperatura Programada e experimentos de quimissorção de CO e H₂.

The oxidation of CO in H₂-containing streams was investigated using Pt/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃, Pt/Nb₂O₅ and Pt-Sn/Nb₂O₅ samples. Pt/Nb₂O₅ and Pt-Sn/Nb₂O₅ catalysts showed higher activity and selectivity in CO₂/H₂ gas streams. The results were explained in terms of platinum modification by the presence of niobium and tin, probed by temperature programmed reduction and CO and H₂ chemisorption experiments.

Introdução

Células a combustível com eletrólito de membrana polimérica (FCPEM) têm se mostrado muito promissoras para aplicações energéticas, por isso, recentemente, um esforço substancial tem sido direcionado visando sua produção e otimização. A razão por trás deste esforço é a ausência de poluição na queima do combustível. Além disso, as FCPEM's são uma alternativa atrativa para os veículos com motores de combustão interna, devido à baixa temperatura de operação e rápida partida. O hidrogênio é o melhor combustível para esse tipo de célula, entretanto requer alta pressão e tanques com criogenia para seu armazenamento, dentro ou sobre o veículo, além da necessidade de infra-estrutura de distribuição. Alternativamente, H₂ pode ser produzido "onboard" a partir de um combustível líquido como metanol e gasolina. Processos típicos de geração de hidrogênio incluem reforma com vapor ou oxidação parcial [1] de um combustível líquido como metanol ou gasolina. Em escala industrial, a produção de hidrogênio acontece em quatro etapas; 1) hidrogênio é produzido por reforma com vapor de um hidrocarboneto líquido (combustível + H₂O \Rightarrow CO + H₂); 2) reação water-gas shift (CO + H₂O \Rightarrow CO₂ + H₂), eliminando a maior parte do CO, e produzindo mais hidrogênio; 3) o CO remanescente é reduzido a níveis de ppm por oxidação

catalítica seletiva ou por separação em membrana de permeabilidade seletiva; 4) a reação de reforma é endotérmica, o calor necessário pode ser gerado por oxidação catalítica de algum combustível com o ar. Conseguir realizar estas operações num pequeno espaço como o de um carro, constitui um desafio de engenharia. FCPEM funcionam a baixas temperaturas (~80°C para desempenho ótimo) e, portanto a remoção da porção de CO deve também ser realizada em temperatura semelhante. Finalmente, uma concentração típica de CO entre 0,5 e 1% é obtida após a reação water-gas shift, mas a performance do anodo é bastante afetada por concentrações de CO acima de 10 ppm [2]. Este artigo está direcionado para a reação de oxidação seletiva, pois sem a remoção de CO da corrente de H₂, o anodo da célula fica envenenado, e sua performance diminui, em termos de produção e eficiência energética. A oxidação de CO em correntes de H₂ foi investigada neste estudo sobre Pt/Nb₂O₅ e Pt-Sn/Nb₂O₅, utilizando-se Pt/Al₂O₃ como padrão.

Experimental

Preparação de Catalisadores

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida usando Al₂O₃ (Degussa, 200m²/g) e Nb₂O₅ (CBMM, 65 m²/g) como suporte. Pt foi adicionada a

partir de uma solução de H_2PtCl_6 , enquanto que o Sn foi adicionado a partir de solução aquosa de $SnCl_4$ para Al_2O_3 e para Nb_2O_5 como suporte, foi utilizado $SnCl_4$. Todos os sais precursores foram adquiridos junto a SIGMA. As amostras foram secas por 16 h em estufa e calcinadas a 773 K por 2h. O teor de platina e estanho foi de aproximadamente 1% em peso.

Redução em Temperatura Programada

A medição de Temperatura Programada foi realizada em um micro-reator conectado a um espectrômetro de massa quadrupolar (Balzers, Omnistar). A amostra foi previamente seca a 393K sobre fluxo de He. Depois de resfriadas até a temperatura ambiente, as amostras foram expostas a um fluxo de 5% de H_2/Ar e a temperatura foi elevada até 773K.

Quimissorção de CO e H_2

A quimissorção de CO e H_2 foi acompanhada pela utilização de pulsos de misturas contendo 10% CO/He ou 5% H_2/He a temperatura ambiente. Este experimento foi realizado nos mesmos equipamentos descritos para a medição de TPR e o mesmo pré-tratamento foi utilizado.

Oxidação de CO

Os catalisadores foram previamente reduzidos com hidrogênio, à temperatura de 298 até 573K, com uma taxa de aquecimento de 10K/min e mantidos a 573K por 30 minutos. As amostras foram resfriadas, e a reação foi iniciada, partindo de 373 até 573K, com uma taxa de aquecimento de 5K/min, numa corrente contendo 18% CO_2 , 1% CO, 0,5% O_2 e H_2 para balanço. A quantidade usada de catalisador foi de 70 mg em cada amostra e o fluxo de gás foi aproximadamente 40mL/min.

Os gases liberados durante a reação foram acompanhados pela utilização de um espectrômetro de massa Balzers (Modelo Prisma - QMS 200) quadrupolar. A liberação de hidrogênio ($m/z=2$), metano ($m/z=15$), água ($m/z=17$ e 18), monóxido de carbono ($m/z=12$, 28 e 44) foram monitoradas. A análise quantitativa foi feita por calibração prévia. A conversão foi baseada no consumo de oxigênio e a seletividade foi relatada até conversão completa de oxigênio ($x=100\%$).

Resultados e Discussão

Pt/Al_2O_3 é um catalisador bem conhecido e a adição de estanho tem sido descrita como uma importante promessa na oxidação de CO [3-5]. Enquanto a oxidação de CO é extensamente descrita na literatura, a oxidação seletiva de CO em correntes de hidrogênio, quase não foi estudada [6-7].

Medidas de adsorção de CO e H_2 sobre catalisadores monometálicos de platina a temperatura ambiente resultam em uma razão molar de aproximadamente 2 (Tabela 1). Contudo a adição de outro metal de transição, como estanho ou, até mesmo a redução simultânea da platina e seu suporte, em um clássico efeito SMSI, pode produzir um comportamento diferente na quimissorção

(Tabela 1), principalmente após redução a altas temperaturas. De fato, a literatura tem também descrito relações molares CO/ H_2 abaixo das condições de quimissorção significativamente mais altas que 2 [8-9] e até mesmo o efeito da presença de estanho sobre catalisadores de platina durante a oxidação de CO [5]. Isto é explicado pela interação preferencial de CO-Pt na qual a adsorção dissociativa de hidrogênio é inibida provavelmente devido a um efeito geométrico ou eletrônico. Por outro lado, catalisadores Pt-Sn/ Nb_2O_5 não têm mostrado razões CO/ H_2 anormais. Isto deve estar associado ao método de preparação, onde foi usado $SnCl_4$ como precursor.

Tabela 1. Quimissorção irreversível de CO e H_2 sobre catalisadores suportados em Al_2O_3 e Nb_2O_5 .

Catalisador	H_2 ($\mu\text{mol/gcat}$)	H/Pt	CO ($\mu\text{mol/gcat}$)	CO/Pt	CO/ H_2
Pt/ Al_2O_3 red. 300 °C	23.0	0.90	45.8	0.89	2.0
PtSn/ Al_2O_3 red. 500 °C	12.1	0.52	28.2	0.61	2.3
Pt/ Nb_2O_5 red. 300 °C	3.2	0.12	9.9	0.19	3.1
Pt/ Nb_2O_5 red. 500 °C	0.20	0.008	0.95	0.019	4.8
PtSn/ Nb_2O_5 red. 300 °C	3.2	0.12	4.7	0.09	1.5
PtSn/ Nb_2O_5 red. 500 °C	1.4	0.05	3.4	0.07	2.4

A Figura 1 mostra que os perfis de TPR de Pt/ Nb_2O_5 e Pt-Sn/ Nb_2O_5 são realmente similares, mostrando picos característicos de PtO_2 a temperatura ambiente e a 80°C, e a redução do suporte a altas temperaturas [10]. Não existem indicações da redução do estanho neste catalisador. Este comportamento é realmente diferente partindo-se de catalisadores Pt-Sn/ Nb_2O_5 preparados com solução aquosa de $SnCl_4$, onde a formação de liga Pt-Sn foi observada. As análises de TPR para os catalisadores Pt/ Al_2O_3 e Pt-Sn/ Al_2O_3 , foram realizadas em trabalho sobre a caracterização dos mesmos, desenvolvido anteriormente [11].

Esses resultados, tanto quanto os resultados de quimissorção apresentados neste trabalho, não são necessariamente relevantes para a alta seletividade do catalisador na oxidação de CO abaixo do H_2 ambiente. Razões altas de quimissorção CO/ H_2 , não fornecem uma avaliação definitiva, visto que a cinética de ambas as

reações de oxidação, tipicamente demandam temperaturas mais altas que a ambiente como condição para obter conversões significativas. Desta forma, não é a primeira evidência deste comportamento de CO e H_2 , a altas temperaturas, justificado a partir de medições de quimissorção.

Os resultados dos testes catalíticos são apresentados na Figura 2, mostram uma completa conversão de oxigênio antes de 250°C para todos os catalisadores. A sequência de amostra mais ativa baseada na menor temperatura de consumo total de O_2 descrita na Tabela 2 é: Pt-Sn/ Nb_2O_5 (140°C), Pt/ Nb_2O_5 (150°C), Pt-Sn/ Al_2O_3 (180°C) e Pt/ Al_2O_3 (230°C). Pt-Sn/ Nb_2O_5 foi também o catalisador mais seletivo para a oxidação de CO (71%) enquanto que Pt/ Nb_2O_5 e Pt-Sn/ Al_2O_3 forneceram 60% e Pt/ Al_2O_3 somente 50%. Abaixo das condições da reação similar, Mauasilp et al. [6] reportou seletividades de aproximadamente 50% para catalisadores Pt/ Al_2O_3 .

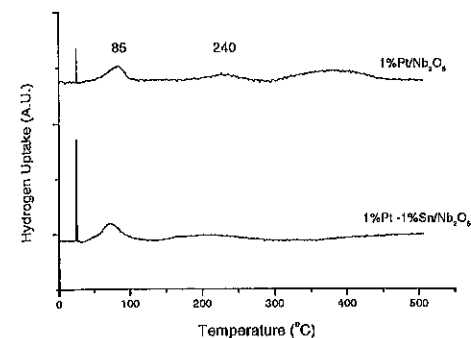


Figure 1. TPR dos catalisadores Pt/ Nb_2O_5 e Pt-Sn/ Nb_2O_5 .

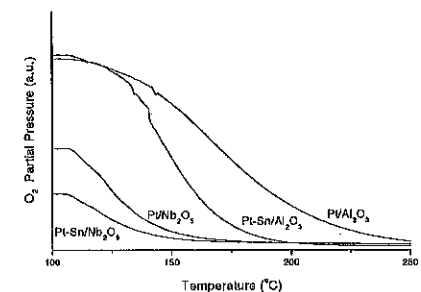


Figure 2. Consumo de oxigênio durante a oxidação seletiva.

Todos os testes foram realizados com as concentrações de CO_2 de uma típica corrente de gás que é produzida a partir de reformadores e reações water-gas shift. É sabido que o CO_2 reduz a atividade da oxidação seletiva devido a três fatores principais:

- Reação inversa de water-gas shift;
- Aumento da concentração de carbonato na superfície o qual pode bloquear a mobilidade de oxigênio nas proximidades dos sítios ativos;
- CO_2 pode ser dissociado sobre a platina [9] aumentando assim a quantidade de CO para ser oxidada.

Por outro lado, o vapor d'água na alimentação aumenta dramaticamente a atividade de catalisadores Pt/ Al_2O_3 [6]. Assim, trabalhou-se em condições conservativas desfavoráveis com nenhuma mudança significativa na seletividade.

Um ponto de atenção especial é a completa oxidação de CO que não foi obtida e que é definitivamente necessária no sentido de evitar a contaminação do anodo na célula a combustível. Contudo, um possível projeto ótimo para o processador de combustível teria diversos estágios de seletividade de oxidação de CO com injeção controlada de ar/oxigênio em cada um [6].

Tabela 2. Temperatura mínima para consumo total de O_2 durante a oxidação seletiva de CO.

Catalisador	Temperatura (°C)
Pt/ Al_2O_3	230
Pt-Sn/ Al_2O_3	180
Pt/ Nb_2O_5	150
Pt-Sn/ Nb_2O_5	140

Conclusões

Catalisadores Pt/ Nb_2O_5 e Pt-Sn/ Nb_2O_5 , mostraram ser muito ativos e seletivos para oxidação de CO a baixas H_2/CO_2 em condições ambiente.

Os resultados podem ser explicados em termos da inibição da dissociação de H_2 sobre Pt-Sn e sistemas Pt/ Nb_2O_5 . Tanto a interação bimetalica como o efeito SMSI, permanecem importantes na concentração abaixo de 0,5% O_2 e temperatura entre 100 e 200°C.

Apesar de nossos experimentos terem sido realizados em condições conservativas, o efeito da água na alimentação precisa ser avaliado para otimização dos catalisadores para condições reais de aplicação em célula a combustível.

Referências

1. M.A. Peña, J.P. Gómez e J.L.G Fierro, *Appl. Catal.* **1996**, *A 144*, 7.
2. H. Igarashi, T. Fujino, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *391*, 119.
3. A. Cohn, US Patent 3,216,783.
4. V.J. Vlastnik, F. J. Armellini, F.A. Jordano, *Los Alamos National Laboratory*, August 1987.
5. J. L. Margitfalvi, I. Borbáth, K. Lázár, E. Tfirst, A. Szegedi, M. Hegedüs, S. Göbblös, *J. Catal.* **2001**, *203*, 94.
6. A. Manasilp, E. Gulari, *Appl. Catal. B* **2002**, *37*, 17.
7. O. Korotkikh, R. Farrauto, *Cat. Today* **2000**, *62* 249.
8. D. A. G. Aranda, F. B. Passos and M. Schmal, *Cat. Today* **2000**, *55*, 25.
9. M. M. V. M. Souza, D. A. G. Aranda and M. Schmal, *J. Catal.* **2001**, *204*, 498.
10. D. A. G. Aranda, F.B. Noronha, F. B. Passos and M. Schmal, *Appl. Catal.*, **1993**, *100*, 77.
11. D. A. G. Aranda, F. B. Passos and M. Schmal, *J. Catal.* **178**, **1998**, 478-488.



Epoxidação de diferentes terpenos com H₂O₂ catalisada por Al₂O₃ obtida via sol-gel.

Julliana Martins de Souza e Silva¹, Jorge Sepulveda¹, Dalmo Mandelli², Ulf Schuchardt^{1*}

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P.6154, 13083-970, Campinas – São Paulo.

²Faculdade de Química – Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, Campus 1 – Pontifícia Universidade Católica de Campinas, 13086-900, Campinas - São Paulo.

*ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt)

Resumo-Abstract

Alumina preparada pelo processo sol-gel foi utilizada na epoxidação de terpenos com peróxido de hidrogênio como oxidante. Os resultados obtidos indicam que o sistema utilizado é bastante ativo e seletivo para a epoxidação de ciclohexeno, cicloocteno e limoneno, mas apresenta seletividade mais baixa para a epoxidação de terpenos que contenham outros grupos funcionais oxidáveis, como aldeído e álcool. A epoxidação preferencial da ligação dupla mais nucleofílica nos dienos indica que o oxigênio transferido à olefina é eletrofílico.

Alumina have been prepared by sol-gel process and used for the epoxidation of terpenes with hydrogen peroxide. The system is highly active and selective for the epoxidation of cyclohexene, cyclooctene and limonene, but is less selective for the epoxidation of terpenes with other functional groups that can be oxidized, like aldehydes and alcohols. The results show that nucleophilic double bonds are more reactive, which indicates that the oxygen transfer is an electrophilic process.

Introdução

Os epóxidos, principais produtos da oxidação de hidrocarbonetos insaturados, são intermediários muito versáteis em síntese orgânica (1), sendo utilizados como matéria-prima para a obtenção de uma grande variedade de produtos químicos de importância industrial (2). Peroxídeos orgânicos são ainda os reagentes mais utilizados para a epoxidação, apesar de produzirem como subproduto o ácido carboxílico correspondente em quantidades estequiométricas (3), não se adequando, portanto, às crescentes exigências ambientais. Sistemas capazes de utilizar oxidantes "limpos", que geram subprodutos facilmente elimináveis são, assim, muito procurados (4).

A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos que utilizem o peróxido de hidrogênio como oxidante para a epoxidação de alcenos apresenta vantagens que incluem, além do uso de um oxidante que gera apenas água como subproduto, a eliminação de problemas geralmente associados ao uso de sistemas homogêneos, como a

recuperação do catalisador e a contaminação dos produtos da reação (5).

Mostramos recentemente que a alumina, comumente usada como suporte para catalisadores, pode ser utilizada como catalisador heterogêneo na epoxidação de olefinas em fase líquida com peróxido de hidrogênio como oxidante (6,7). A atividade catalítica deve-se à sua superfície quimicamente reativa que é ativa em muitas reações ácido/base (8).

Experimental

Preparo do catalisador

Dissolveram-se 10 mL de tri-*sec*-butóxido de alumínio em 7,5 mL de 2-butanol e a esta solução adicionaram-se 5,5 g de ácido oxálico (catalisador da hidrólise) dissolvidos em 6 mL de água (9). Manteve-se a mistura reacional por 3 h sob refluxo a 70°C. O gel formado foi seco em estufa a 70°C, moído em almofariz de ágata e submetido a tratamento térmico sob fluxo de 60 mL min⁻¹ de ar sintético, sendo aquecido da temperatura ambiente a 100°C, e permanecendo nesta

temperatura por 3 h. Procedeu-se da mesma maneira de 100 a 200°C e de 200 a 400°C, completando-se um total de 9 h de calcinação.

Preparo de H₂O₂ em acetato de etila por destilação azeotrópica

A um balão de fundo redondo de 250 mL acoplado a um Dean-Stark com torneira no tubo de coleta adicionaram-se 20 mL de peróxido de hidrogênio 70% e 140 mL de acetato de etila. Manteve-se o balão sob agitação e aquecimento em banho de óleo a 80°C e coletaram-se frações da destilação (10). O resíduo que não destilou a esta temperatura, que é composto de uma solução anidra de peróxido de hidrogênio em acetato de etila, foi padronizado por titulação iodométrica e posteriormente utilizado na reação.

Epoxidações

A um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo adicionaram-se 20 mmol da olefina, 40 mmol de peróxido de hidrogênio anidro em acetato de etila, 10 mmol de éter di-n-butílico como padrão interno para cromatografia em fase gasosa e 20 mL de acetato de etila como solvente. O balão foi aquecido em banho de óleo a 80°C e a mistura reacional mantida sob agitação. Após iniciar o refluxo, retirou-se uma alíquota como branco e em seguida adicionaram-se à mistura reacional 100 mg do catalisador. Retiraram-se alíquotas em diferentes tempos de reação e adicionaram-se a elas óxido de manganês, para decompor o peróxido de hidrogênio e interromper a reação, e sulfato de magnésio para retirar água.

Análise dos produtos

Os produtos foram quantificados por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um equipamento Hewlett-Packard HP 5890 Series II equipado com coluna capilar HP 5 (25 m x 0,2 mm x 0,33 µm) acoplado a detector por ionização em chama. A identificação foi feita por comparação de tempos de retenção injetando-se amostras autênticas. Na ausência de padrões, os produtos foram obtidos através da epoxidação dos terpenos com o sistema MTO/piridina e peróxido de hidrogênio como oxidante (3,4). A análise dos produtos foi feita por cromatografia em fase gasosa e detector por ionização em chama.

Resultados e Discussão

Recentemente mostramos que alumina preparada pelo processo sol-gel apresenta atividade muito maior que a observada para a alumina comercial na epoxidação do cicloexeno (7). A atividade observada provavelmente se deve ao efeito benéfico do ácido oxálico em combinação com o tri-sec-butóxido de alumínio que, por ser líquido, permite a coordenação rápida do ácido oxálico ao monômero de alumínio, evitando a formação de bayerita

(7). Verificamos que, trabalhando-se com uma razão catalisador:olefina:oxidante de 500mg:10mmol:20mmol, obtiveram-se, após 300 minutos de reação com o cicloexeno, conversão de 99% e seletividade acima de 90% para o epóxido. Esses resultados correspondem a uma produtividade de aproximadamente 2 g de epóxido por g de alumina.

Utilizando-se a mesma razão catalisador:olefina:oxidante, estudamos a oxidação do limoneno. Os resultados são mostrados na Figura 1.

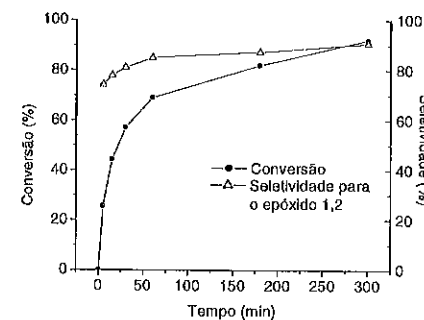


Figura 1. Conversão e seletividade para epoxidação do (S)-limoneno com peróxido de hidrogênio catalisada pela alumina sol-gel.

Ao final de 300 minutos de reação, observou-se que a conversão atingiu 92% com 98% de seletividade para os epóxidos, sendo 90% correspondente ao epóxido formado na ligação 1,2, que apresentou razão cis/trans próxima de um. Os outros epóxidos, formados com seletividade menor que 10%, são mostrados na Figura 2. Esses resultados correspondem a uma produtividade de 3,5 g de epóxido por g de alumina utilizado.

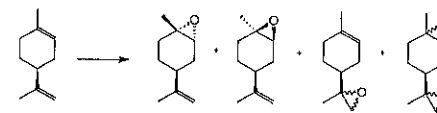


Figura 2. Epoxidação do limoneno.

Em relação aos resultados anteriormente obtidos, alterou-se a razão catalisador:olefina:oxidante visando otimizar as condições reacionais e aumentar a produtividade do catalisador. Utilizando-se 20% da quantidade de catalisador (100 mg) e o dobro das quantidades de (S)-limoneno e peróxido de hidrogênio com relação às utilizadas nos experimentos iniciais, observou-se que conversão atingiu 40% em 300 minutos de reação com 98% de seletividade para os epóxidos, o que levou a uma produtividade de aproximadamente 2,5 vezes maior que aquelas obtidas nas condições iniciais. A

razão obtida para os isômeros cis e trans do epóxido-1,2 foi próxima de um, mostrando que a reação não é estereosseletiva, provavelmente porque a ligação endocíclica apresenta impedimento espacial muito pequeno (3,4). A epoxidação preferencial da ligação dupla endocíclica do (S)-limoneno confirmou que o oxigênio transferido é eletrofilico (4). No entanto, a seletividade para o epóxido-1,2 diminuiu no decorrer da reação, decaindo de 88% nos 5 minutos iniciais para 81% após 300 minutos de reação. Quantidades pouco significativas de epóxido-7,8 e de diepóxido foram observadas.

Nas novas condições reacionais, a epoxidação do cicloexeno pouco foi alterada, e se atingiu em 390 minutos de reação valores de conversão e seletividade acima de 90%, o que levou a obtenção de 9 g de epóxido por g de alumina.

O cicloocteno, alceno bastante reativo na epoxidação e que apresenta epóxido estável, foi o primeiro dos novos substratos testados. A seletividade observada durante as 390 minutos de reação foi de 100% e a conversão alcançada foi de 50%, o que resultou na formação de 10 g de epóxido por g de alumina.

Os outros terpenos testados na epoxidação com a alumina sol-gel foram o citronelal, o citral e o linalol. O citronelal, que apresenta além da ligação dupla um grupo aldeído oxidável, foi testado.

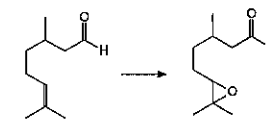


Figura 3. Epoxidação do citronelal.

Resultados obtidos para a epoxidação do citronelal são mostrados na Figura 4.

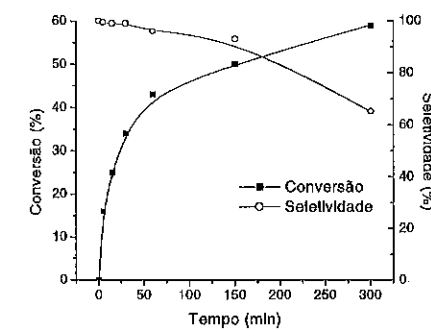


Figura 4. Conversão e seletividade para epoxidação do citronelal com peróxido de hidrogênio catalisada pela alumina sol-gel.

Em 60 minutos de reação, a conversão chegou a 43% com 96% de seletividade para epóxido. Ao final de 300 minutos de reação, a conversão atingiu 60%, porém a seletividade caiu para 65%. A redução da seletividade pode ser atribuída à oxidação do grupo aldeído, formando o ácido carboxílico correspondente. O balanço de massa final foi de 85%, provavelmente devido à formação de oligômeros não quantificáveis por cromatografia em fase gasosa.

O citral, que tem duas ligações duplas, também foi oxidado. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 5 e 6.

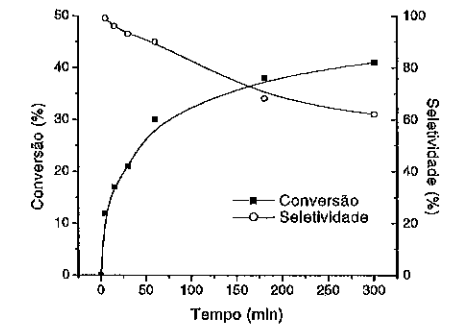


Figura 5. Conversão e seletividade para epoxidação do citral com peróxido de hidrogênio catalisada pela alumina sol-gel.

Após 60 minutos de reação observou-se conversão de 30% e verificou-se que apenas a ligação dupla 6-7, a mais nucleofílica, foi epoxidada, com seletividade de 90%. O resultado obtido confirma a hipótese de que o oxigênio transferido é eletrofilico.

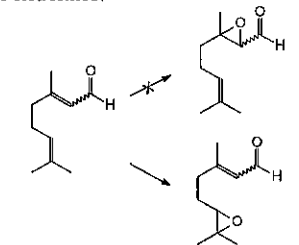


Figura 6. Epoxidação do citral.

A razão obtida para os epóxidos cis e trans foi próxima de um, o que indica que a reação não é estereosseletiva. Após 300 minutos de reação, a conversão atingiu 41%, mas a seletividade diminuiu para 62% devido à formação de pequenas quantidades de vários subprodutos, como ácidos e outros isômeros dos produtos oxidados. O balanço de massa final foi de 85%, provavelmente devido

à formação de oligômeros não quantificáveis por cromatografia em fase gasosa.

Os resultados obtidos na epoxidação do linalool são mostrados na Figura 7.

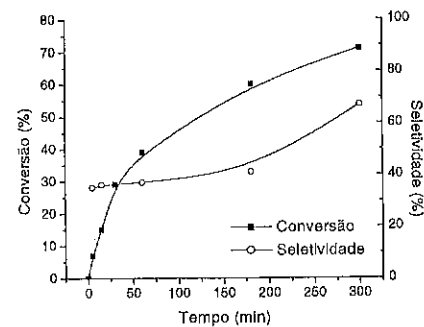


Figura 7. Conversão e seletividade para epoxidação do linalool com peróxido de hidrogênio catalisada pela alumina sol-gel.

Das duas ligações duplas presentes no linalool, a ligação 6-7 foi a única a ser epoxidada. A epoxidação preferencial da ligação 6-7 pode ser provavelmente explicada pela maior nucleofiliabilidade da dupla 6-7.

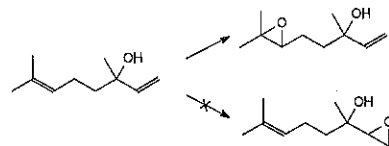


Figura 8. Epoxidação do linalool.

Os subprodutos observados (ácidos, aldeídos e outros isômeros dos produtos oxidados) foram formados principalmente até 60 minutos da reação, quando a seletividade atingiu 35% com conversão de 40%. Após 300 minutos, não se observou aumento da quantidade destes subprodutos, a seletividade aumentou para 67% e a conversão alcançou 71%. O balanço de massa final foi de 90%, também, provavelmente, devido à formação de oligômeros.

Conclusões

O sistema catalítico utilizado mostrou-se bastante seletivo para a epoxidação do cicloexeno, cicloocteno e (S)-limoneno. Para os terpenos citral e citronelal, a conversão também foi acima de 80%, porém a seletividade caiu durante o processo porque o epóxido formado sofre sobre-oxidação, provavelmente para os ácidos carboxílicos correspondentes. No caso do linalool a conversão também foi boa, mas a seletividade foi muito baixa, sugerindo que há outras reações paralelas. Estamos

examinando estas reações com maior cuidado para identificar os subprodutos. Será também estudado a epoxidação de outras olefinas para entender melhor como os diferentes grupos funcionais influenciam este processo de epoxidação.

Referências Bibliográficas

1. C. Cativela; J.M. Frailo; J.I. García; J.A. Mayoral *J. Mol. Catal.* **1996**, *112*, 259.
2. U. Arnold; R.S. Cruz; D. Mandelli; U. Schuchardt *J. Mol. Catal.* **2001**, *165*, 149.
3. A.L. Villa; D.E. De Vos; C. Montes; P.A. Jacobs *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8521.
4. J.R. Gregório in *Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia, 1997*, Vol. 2, 177.
5. C.A. Michiel; D. Mandelli; I.W.C.E. Arends; U. Schuchardt; R.A. Sheldon *Green Chem.* **2001**, *3*, 243.
6. D. Mandelli; M.C.A. van Vliet; R.A. Sheldon; U. Schuchardt *Appl. Catal. A.: General*, **2001**, *219*, 209.
7. R.G. Cesquini; J.M.S. Silva; C.B. Woitiski; D. Mandelli; R. Rinaldi; U. Schuchardt *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 911.
8. G.S. Walker; D.R. Pyke; C.R. Werrett; E. Williams; A.K. Bhattacharya *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *147*, 228.
9. J.A. Wang; X. Bokhimi; A. Morales; O. Novaro *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 299.
10. N. Baccan; J.C. Andrade; O.E.S. Godinho; J.S. Barone *Química Analítica Quantitativa Elementar*, Editora da Unicamp, Campinas, 1979.



Combustão Catalítica do Metano: Estudo de Sistemas Catalíticos a Base de Lantânio e Manganês Suportados em Alumina.

Lilian M. T. Simplício*, Daniela Domingos e Sorala T. Brandão

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 4170-280, Salvador – Bahia

*liliani@ufba.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho é apresentado um estudo de sistemas catalíticos a base de manganês e lantânio para a reação de combustão do metano. Os difratogramas das amostras indicaram que as fases de manganês e lantânio predominantes foram MnO_2 e La_2O_3 . O perfil de TPR do catalisador $Mn/La/Al_2O_3$ apresentou um aumento da temperatura de redução do manganês que pode ser atribuído a um aumento na dispersão do manganês pela adição de lantânio. Todos os catalisadores foram submetidos a reações termoprogramadas e os resultados obtidos sugerem que eles são bastante ativos para a reação de combustão do metano e apresentam temperaturas de ignição relativamente baixas (400 – 450°C). Dentre esses catalisadores aqueles a base de manganês apresentaram uma maior conversão do metano, sendo a associação do manganês com lantânio bastante favorável à essa conversão.

This work studies a catalytic system based on manganese and lanthanum for the methane combustion. The XRD showed that the main phases were MnO_2 and La_2O_3 . TPR profile of the sample $Mn/La/Al_2O_3$ presented an increase of the manganese reduction temperature which may be attributed to an increase of manganese dispersion resultant from the lanthanum addition. All catalysts prepared were tested on a temperature programmed reactions and the results obtained suggested that they are very active as a catalyst for the methane combustion, presenting relatively low ignition temperature (400 – 450°C). Among the studied catalysts that based on manganese showed a better methane conversion, which could be further increased by associating manganese with lanthanum.

Introdução

A combustão catalítica do metano tem sido objeto de inúmeros estudos na última década e apresenta-se como uma alternativa para a combustão convencional em chama¹. Os processos mais comumente utilizados nos combustores são processos homogêneos, baseados na oxidação térmica, e operam a temperaturas superiores a 1400°C, a partir da qual são gerados os óxidos de nitrogênio responsáveis pelas chuvas ácidas^{2,3}. A combustão catalítica do metano, a temperaturas mais baixas, elimina a formação destes óxidos, economiza energia e pode ser levada a efeito mesmo com concentrações baixas de metano na corrente de reação^{4,5}. Assim, o grande interesse desse tema reside no desenvolvimento de combustores catalíticos que possuam uma elevada eficiência na geração de energia, ao tempo em que minimizem a emissão de poluentes.

A combustão catalítica, entretanto, requer o desenvolvimento de catalisadores e suportes que apresentem uma elevada estabilidade térmica e

considerável atividade catalítica a temperaturas relativamente baixas, de modo a minimizar as emissões de poluentes^{6,7}.

Diante destas considerações, este trabalho propõe o desenvolvimento e estudo de sistemas catalíticos a base de lantânio e manganês suportados em alumina, bem como a avaliação catalítica destes sistemas na reação de combustão do metano, em planta em escala de bancada.

Experimental

Reagentes Utilizados

A alumina, Al_2O_3 , utilizada como suporte para os catalisadores e os sais utilizados como precursores dos metais (nitrito de manganês hexahidratado, $Mn(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$ e nitrito de lantânio hexahidratado, $La(NO_2)_3 \cdot 6H_2O$) foram fornecidos pela Merk.

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e $\text{Mn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparados impregnando-se a alumina com os nitratos de manganês e lantânio pelo método difusional. Para realização destas preparações, estes nitratos foram utilizados em quantidades tais que resultassem em teores de lantânio e do manganês nestes catalisadores de 9% e 8% respectivamente.

Após impregnação, esses catalisadores foram calcinados a 500°C sob fluxo de ar de $50\text{mL}/\text{min}$ durante 12 horas, no caso dos catalisadores a base de lantânio, e 5 horas para os catalisadores a base de manganês.

Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por meio de: DRX (XRD-6000 Shimadzu), DSC e TG (TA-50 Shimadzu) e TPR (microreator em forno programável e detetor de termococondutividade).

Reações Termoprogramadas

Para cada um dos catalisadores preparados foram realizadas reações com programação de temperatura com o objetivo verificar o comportamento catalítico destes sistemas na reação de combustão do metano com a variação de temperatura, assim como a temperatura de ignição da reação obtida com cada um dos catalisadores preparados.

Estes experimentos foram conduzidos em uma unidade reacional com microreator de quartzo acoplada a um espectrômetro de massas QMS - 200 da Balzers com detetor quadrupolar e sob as seguintes condições:

- A temperatura foi variada numa taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 600°C .

- O reator foi continuamente alimentado com a mistura reacional (1% de CH_4 , 4% de O_2 e 95% de N_2) com um fluxo de $100\text{mL}/\text{min}$ e os perfis tanto dos reagentes como dos produtos foram acompanhados ao longo da reação.

Resultados e Discussão

Caracterização

Os perfis dos termogramas obtidos para os três catalisadores são mostrados na figura 1. O perfil correspondente ao catalisador $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mostra uma perda de massa em regiões de temperatura abaixo de 100°C , uma segunda numa região de temperatura entre 100 e 200°C e, por último, uma perda de massa acima de 250°C .

A primeira perda de massa pode ser atribuída à saída de voláteis adsorvidos na superfície do catalisador. A segunda, por sua vez, pode ser atribuída à saída de água e a terceira, à decomposição do nitrato, utilizado como precursor na preparação deste catalisador. Acima de 500°C nenhuma perda de massa foi observada, indicando que este material é termicamente estável acima desta temperatura.

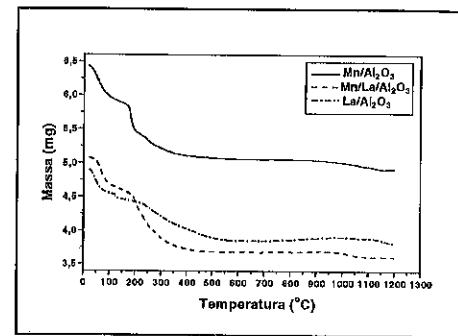


Figura 1. Curvas de TG dos catalisadores $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e $\text{Mn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Os catalisadores $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram os perfis dos termogramas bastante semelhantes ao catalisador $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, apresentando perdas de massa nas mesmas regiões de temperatura, as quais podem ser atribuídas aos mesmos eventos citados anteriormente.

Estes eventos podem ser confirmados nos perfis de DSC obtidos para estes catalisadores e mostrados na figura 2.

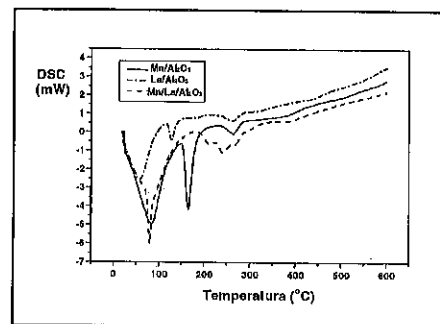


Figura 2. Curvas de DSC dos catalisadores $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e $\text{Mn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

As curvas obtidas mostram picos numa região de temperatura abaixo de 100°C , entre 100 e 200°C e um pouco acima de 250°C . Para o catalisador $\text{Mn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a curva de DSC apresentou, na região de temperatura em torno de 250°C , vários eventos sucessivos, os quais podem estar relacionados com possíveis reações entre os metais e o suporte ou com a formação de óxidos de lantânio e manganês na superfície do mesmo.

A natureza dos óxidos formados nestes catalisadores pôde ser evidenciada por meio de difração de raios X.

Os perfis dos difratogramas obtidos para cada um dos catalisadores são mostrados na figura 3 e indicaram que as fases predominantes da alumina nos mesmos são $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 37^\circ, 45^\circ$ e 67°) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 25^\circ, 35^\circ$ e 37°). Quanto às fases de manganês e lantânio, as predominantes são MnO_2 ($2\theta = 29^\circ, 37^\circ$ e 57°), no catalisador $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e o La_2O_3 ($2\theta = 30^\circ, 39^\circ$ e 46°), no catalisador $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

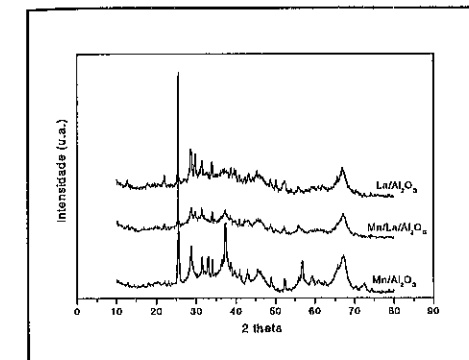


Figura 3. Difratograma dos catalisadores $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e $\text{Mn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

De acordo com a literatura¹⁰, a temperatura de calcinação é determinante para o estado oxidação final dos sistemas a base de manganês. Segundo estas informações, temperaturas de calcinação em torno de 700K , favorecem a formação de MnO_2 , o que reforça os resultados obtidos a partir dos difratogramas.

Os picos referentes a estas fases de lantânio e manganês também encontram-se presentes no difratograma do catalisador $\text{Mn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mas menos evidentes do que nos difratogramas das fases contendo apenas lantânio ou manganês.

Os perfis de TPR obtidos para os três catalisadores sintetizados são mostrados na figura 4. Esses perfis estão coerentes com a presença do MnO_2 e La_2O_3 , para os catalisadores $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, confirmando os

resultados obtidos por DRX. O perfil obtido para o catalisador $\text{Mn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, apresenta os picos de redução característicos do MnO_2 , deslocados para uma temperatura mais alta, sugerindo uma interação mais forte destes íons com o suporte. Essa maior interação pode ser atribuída a uma maior dispersão do manganês na superfície, que pode ser causada pela presença do lantânio.

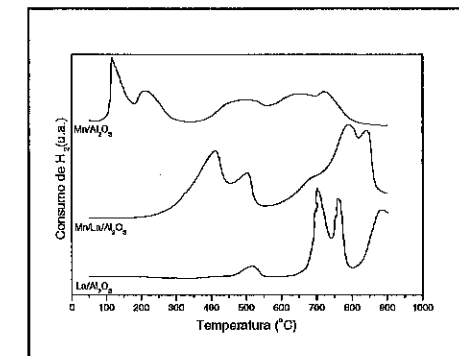


Figura 4. Perfis de TPR dos catalisadores $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e $\text{Mn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Reações Termoprogramadas

Nas figuras 5 a 7 são mostrados os perfis dos fragmentos de massa correspondentes ao metano e ao dióxido de carbono acompanhados ao longo das reações termoprogramadas para cada um dos catalisadores preparados.

Os perfis obtidos com os catalisadores $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mn}/\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são mostrados nas figuras 5 e 6, respectivamente.

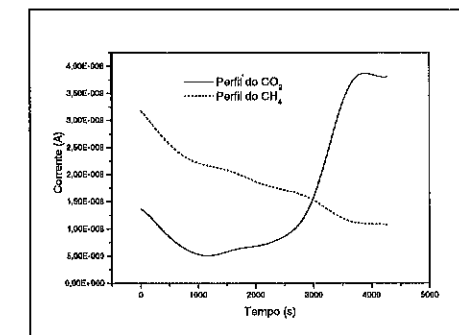


Figura 5. Perfis do CO_2 e CH_4 obtidos ao longo da reação de combustão termoprogramada com o catalisador $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Esses dois perfis apresentaram-se semelhantes e foi possível observar que a temperatura de ignição da reação (temperatura na qual a taxa de formação de CO_2 aumenta bruscamente) obtida com estes catalisadores foi de aproximadamente $400 - 450^\circ\text{C}$, temperatura equivalente ao tempo de 2500 segundos registrado nos perfis. Essa temperatura de ignição está bastante coerente com os dados encontrados na literatura^(6,7) para sistemas contendo lantânio e manganês.

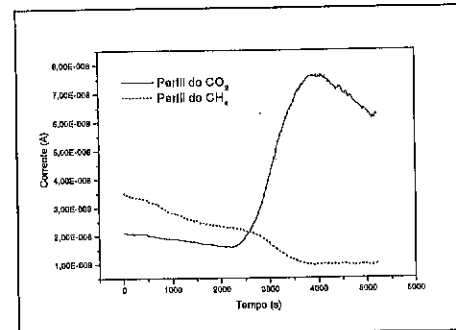


Figura 6. Perfis do CO_2 e CH_4 obtidos ao longo da reação de combustão termoprogramada com o catalisador $\text{Mn/La/Al}_2\text{O}_3$.

Como mencionado anteriormente, os perfis tanto do metano consumido quanto do CO_2 formado são bastante semelhantes para estes dois catalisadores. A única diferença entre os perfis obtidos é a conversão do metano. O catalisador $\text{Mn/La/Al}_2\text{O}_3$ apresentou uma conversão de 72%, enquanto que a conversão obtida com o catalisador $\text{Mn/Al}_2\text{O}_3$ foi de 62%, indicando assim que a associação destes dois íons foi satisfatória no que diz respeito à conversão do metano.

Quanto ao catalisador $\text{La/Al}_2\text{O}_3$, o mesmo apresenta um perfil para o CO_2 um pouco diferente dos outros dois catalisadores (figura 7).

O perfil apresentado por este catalisador mostra que o CO_2 é formado no meio, consumido e em seguida, com o aumento da temperatura, novamente formado, ou seja, apresenta um perfil irregular quando comparado àqueles obtidos com os outros dois catalisadores.

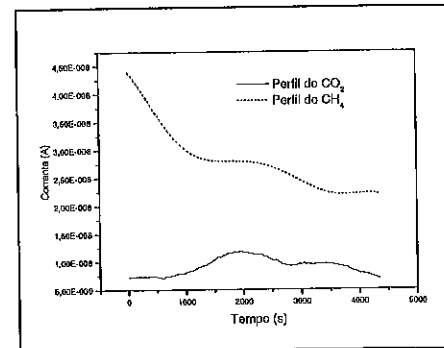


Figura 7. Perfis do CO_2 e CH_4 obtidos ao longo da reação de combustão termoprogramada com o catalisador $\text{La/Al}_2\text{O}_3$.

Este é um perfil que pode estar relacionado à formação de carbonatos no meio, ou seja, o CO_2 formado reagiria formando alguma espécie de carbonato de lantânio. Este carbonato formado, por sua vez, sofreria decomposição com o aumento da temperatura, formando novamente CO_2 no meio. Este CO_2 formado agora não seria mais proveniente da reação de combustão como aquele formado inicialmente, mas proveniente da reação de decomposição do carbonato formado na superfície do catalisador. A conversão do metano obtida com este catalisador foi de 44%.

Conclusões

As análises de DRX e TPR indicaram que as fases de manganês e lantânio presentes nestes catalisadores são o MnO_2 e La_2O_3 . Além disso, as análises termogravimétricas indicaram que estes sistemas são relativamente estáveis do ponto de vista térmico, visto que nenhuma perda de massa foi observada acima de 500°C .

As reações termoprogramadas realizadas sugerem que os catalisadores sintetizados neste trabalho são bastante ativos para a reação de combustão do metano e apresentam temperaturas de ignição relativamente baixas ($400 - 450^\circ\text{C}$).

Dentre os catalisadores sintetizados neste trabalho aqueles a base de manganês apresentaram uma maior conversão do metano, sendo a associação do manganês com lantânio bastante favorável à essa conversão.

Agradecimentos

Ao CTPETRO/FINEP pelo auxílio financeiro indispensável à realização dos trabalhos e ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

1. P. Forzatti; G. Groppi; *Catal. Today*. **1999**, *54*, 165.
2. J. W. Geus; J.C. van Giezen; *Catal. Today*. **1999**, *47*, 169.
3. H. Arai; H. Fukuzawa; *Catal. Today*. **1995**, *26*, 217.
4. K. Sekizawa; K. Eguchi; H. Widjaja; M. Machida; H. Arai; *Catal. Today*. **1996**, *28*, 245.
5. M. Berg; S. Järas; *Catal. Today*. **1995**, *26*, 223.
6. S. Cimino; R. Pirone; L. Lisi; *Appl. Catal. B*. **2002**, *35*, 243.
7. B. W. L. Jang; R. M. Nelson; J. J. Spivey; M. Ocal; R. Oukaci; G. Marcelin; *Catal. Today*. **1999**, *47*, 103.
8. F. Kapteijn; A. D. van Langeveld; J. A. Moulijn *J. Catal.* **1994**, *15*, 94.



Desenvolvimento de Aditivos Promotores de Combustão

Marta C.N. Amorim de Carvalho¹, Neuman Solange de Resende¹, Martin Schmal¹,
Edisson Morgado Jr.² e Henrique S. Cerqueira²

¹NUCAT – Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Centro de Tecnologia, Bl.G/115 – Ilha do Fundão,
21.945-970 Rio de Janeiro, RJ

²Petrobras, Centro de Pesquisas, Pesquisa e Desenvolvimento do Abastecimento, Tecnologia em FCC,
Ilha do Fundão, Quadra 7, Rio de Janeiro, RJ.

schmal@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

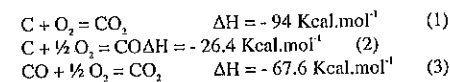
Aditivos promotores de combustão são comumente utilizados na indústria de refino, com particular aplicação nas unidades de craqueamento catalítico. Tais aditivos objetivam minimizar a diferença de temperatura entre as fases densa e diluída do regenerador, bem como minimizar a emissão de CO para atmosfera no caso de unidades que não possuem caldeira de CO. O presente trabalho tem como objetivo a apresentação de dados de caracterização de promotores de combustão à base de Pt, Pd e Pd-Ce, preparados em laboratório. Os diferentes aditivos foram testados quanto à reação de oxidação do monóxido de carbono antes e depois de serem desativados hidrotérmicamente. Dentre as amostras testadas, os melhores resultados de atividade para a oxidação do CO foram obtidos com o aditivo contendo 660ppm de paládio. A adição de 15% de óxido de cério ao aditivo a base de paládio piorou o seu desempenho.

Combustion promoter additives are frequently used in refining industry, applied in catalytic cracking reactors. Such additives have the purpose of minimizing the difference of temperature between dense and diluted phases of the regenerator, as well minimizing CO emission to atmosphere in the case of systems without CO boiler. This work reports the data of the characterization of prepared monometallic (Pt, Pd) and bimetallic (Pd-Ce) combustion promoters. The different additives were tested in carbon monoxide oxidation reaction after and before hydrothermal deactivation process. Among the tested samples the best activity results in CO oxidation were obtained with 660 ppm palladium additive. The addition of 15% of cerium oxide to the palladium base additive did not contribute to increase its performance.

Introdução

O craqueamento catalítico fluido (FCC) é o mais rentável dentre os processos de refino de petróleo, pois produz combustíveis nobres a partir de óleos residuais de baixo valor agregado, adequando a oferta à demanda. Vale ressaltar que são as reações de combustão, que ocorrem na etapa de regeneração do catalisador de FCC, que suprem a energia necessária ao preaquecimento e à vaporização da carga, bem como, às reações endotérmicas de craqueamento.

O monóxido de carbono (CO) é o produto da combustão incompleta do coque no regenerador da unidade de FCC. O coque pode ser oxidado para CO e/ou CO₂, de acordo com as reações a seguir:



É importante observar que o calor produzido durante a oxidação do CO é 2,6 vezes maior do que o calor produzido na sua formação. Para que um máximo de energia seja recuperado, é fundamental que a reação de combustão seja completa. No regenerador da unidade de FCC, onde o catalisador coqueado transita em leito fluidizado por ar ascendente, é importante que a queima do coque ocorra na chamada fase densa; caso contrário, quando os gases de combustão são separados do

catalisador (fase diluída), o CO não convertido escapa da fase densa e continua a reagir (*afterburn*). Este fato leva a um aumento da temperatura nesta região, que pode atingir o limite metalúrgico do equipamento. O mesmo problema pode ocorrer em unidades de FCC que operem em combustão parcial, devido à reação do oxigênio não consumido na fase densa com o CO.

Os aditivos promotores de combustão mais utilizados comercialmente contêm entre 300 e 800 ppm de platina, suportada em alumina ou misturada com óxidos metálicos (1-5). Acima de 1000 ppm do metal no aditivo aumentam as chances de sinterização da fase metálica.

Por outro lado, emissões gasosas de óxidos de enxofre (SOx) e de nitrogênio (NOx) precisam ser controladas na unidade de FCC (6). Enquanto o CO promove a redução de NOx a N₂ nas condições do regenerador, os promotores de combustão à base de platina dificultam esta reação, pois facilitam a conversão de intermediários, como HCN e NH₃, preferencialmente a NOx, devido à sua alta capacidade de oxidação (7). Novos promotores de combustão, capazes de minimizar este efeito estão sendo desenvolvidos (8). Algumas possibilidades levam em conta o uso de metais nobres, como irídio, ósmio, paládio, ródio, rutênio e ouro (3,8,9), além de óxidos de cobre, cobalto, magnésio ou ferro, suportados em titânia (10). Paralelamente, estudos sobre a influência do óxido de cério associado a metais nobres têm mostrado um aumento da atividade na reação de oxidação de CO em condições redutoras (razão CO/O₂ > 2), baixando a energia total de ativação, com redução do efeito de inibição de CO e da dependência com a pressão parcial de oxigênio (11).

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de promotores de combustão preparados à base de Pt, Pd e Pd-Ce, bem como a avaliação dos seus dados de caracterização e de atividade catalítica na reação de oxidação do monóxido de carbono.

Experimental

Preparação dos aditivos de platina

Os aditivos foram preparados pelo método de impregnação seca, no qual o volume de solução precursora adicionada é igual ao volume de poros do suporte. Para a impregnação foram estabelecidos dois teores nominais de Pt: 300 e 700 ppm (em peso). Foi utilizado como suporte uma γ -Al₂O₃, preparada no Cenpes/Petrobras, com superfície específica de 220m²/g.

Utilizou-se como sal precursor de platina o ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆), Aldrich, que foi dissolvido em água destilada e deionizada. A solução contendo a quantidade (em peso) de Pt requerida foi gotejada sobre o suporte sob constante homogeneização.

Os aditivos foram secados em estufa a 120° C por 18 horas e calcinados sob fluxo de 120 mL/min de ar a 500° C (taxa de aquecimento de 5° C/min) por 2 horas.

Antes da avaliação, alguns dos aditivos foram também submetidos a uma etapa preliminar de desativação hidrotérmica a 760° C por 6 horas sob atmosfera de 100% vapor.

Preparação dos aditivos de paládio

Os aditivos foram preparados pelo método de impregnação seca, conforme descrito na preparação dos aditivos de platina. O teor metálico nominal foi de 600 ppm de paládio (em peso), calculado para a obtenção de um aditivo de paládio com custo equivalente ao aditivo contendo 300 ppm de Pt.

Utilizou-se como sal precursor de paládio o cloreto de paládio (PdCl₂), Aldrich, que foi dissolvido em água destilada e deionizada. Os aditivos foram submetidos a processo de secagem, calcinação e desativação, conforme descrito anteriormente.

Preparação do aditivo bimetalico: cério-paládio

Inicialmente o cério foi introduzido sobre o suporte em três impregnações sucessivas, pelo método de impregnação seca. Utilizou-se como sal precursor o nitrato de cério (Ce(NO₃)₃), Aldrich, em concentração adequada para se obter um teor final de 15% em peso de Ce. Após esta etapa, o suporte modificado foi seco em estufa a 70° C por 20 h e calcinado sob fluxo de ar (120 mL/min) a 550° C, com taxa de aquecimento de 5° C/min, por 4h. Após a introdução do Ce, o volume de poros do novo sistema Ce/Al₂O₃ foi determinado através de titulação com água com sendo 0,20 mL/g. Com este valor, foi calculado o volume da solução de cloreto de paládio para a impregnação seca de 600 ppm (em peso) de Pd. Após a adição de paládio, o aditivo bimetalico foi seco a 70° C e calcinado a 550° C, com taxa de aquecimento de 5° C/min, por 4h. O aditivo foi também desativado da mesma forma que os aditivos a base de Pt e Pd.

Caracterização por quimissorção de CO

As análises de quimissorção de CO foram realizadas em equipamento ASAP 2000 Q. As amostras foram previamente reduzidas com H₂ puro a 350° C por uma hora, submetidas a vácuo por mais uma hora, resfriadas até temperatura ambiente e, então, submetidas à atmosfera de monóxido de carbono puro a diversas temperaturas para obtenção das isotermas de CO. O cálculo da dispersão metálica foi obtido através da determinação da quantidade de CO adsorvido irreversivelmente, adotando a estequiometria Pt, Pd : CO = 1.

Testes de atividade na reação de oxidação do CO

Para os testes catalíticos, utilizou-se uma unidade de reação equipada com um microreator de quartzo, acoplada em linha a um cromatógrafo para a análise dos produtos. Como reagentes gasosos foram utilizadas misturas de gases de 20% CO em He e 20% O₂ em He, nas vazões de 150 e 80 mL/min respectivamente,

resultando em uma razão molar CO/O₂ de 1,9, condição levemente oxidante. O controle da vazão dos gases foi feito através de controladores de fluxo MKS Instruments, modelo 247C.

As amostras testadas foram compostas por 5 mg do aditivo diluído em 1200 mg de catalisador de equilíbrio, coletado do regenerador de uma unidade de FCC da Petrobras, que não utiliza promotor de combustão. Os diferentes aditivos foram misturados na forma virgem (após calcinação) e desativada.

A forma desativada foi empregada nos testes com o objetivo de reproduzir as condições reais de operação industrial dos aditivos na reação de craqueamento catalítico fluido.

Inicialmente, foi feito um pré-tratamento da amostra com aquecimento sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) a uma taxa de 10°C/min, mantendo-a por 30 minutos em três patamares de temperatura sequenciais: 150°C, 450°C e 620°C. Após esta etapa, o catalisador foi resfriado até a temperatura inicial de reação, 200°C, dando-se início, então, ao fluxo de reagentes.

A faixa de temperatura de reação utilizada foi de 200 a 700°C, com incrementos de 25, 50 e 100°C. O tempo de reação em cada temperatura foi de 15 minutos, período no qual foi realizada a análise dos produtos por cromatografia gasosa. Os dados de conversão foram calculados com base no balanço de carbono em cada teste reacional.

Na análise dos produtos de reação foi utilizado um cromatógrafo gasoso (CHROMPACK CP9001), equipado com detector de condutividade térmica e coluna HAYSEP, utilizando He como gás de arraste. A programação de temperatura da coluna foi de 30°C por 9 minutos, e 200°C por 20 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a denominação dos aditivos virgens, bem como seus valores de superfície específica e teores de elemento ativo.

Os dados de quimissorção de CO mostram que os aditivos contendo platina apresentaram cerca de 35% de dispersão metálica. Para os aditivos contendo paládio a quantidade relativa de sítios ativos apresentada foi maior, na ordem de 55%.

A atividade do aditivo pode ser medida pela rapidez com que promove a reação de conversão de CO à CO₂, desejando-se que esta ocorra a temperaturas mais baixas para um mesmo grau de conversão (12).

A comparação dos resultados de atividade dos aditivos virgens (Figura 1) mostra que, dentre aqueles contendo platina, o aumento do teor metálico de 320 para 750 ppm promoveu a atividade catalítica a temperaturas inferiores a 425°C. Acima desta temperatura os dois aditivos apresentam atividades equivalentes.

Tabela 1. Dados de superfície específica (BET), teor de metal e dispersão metálica para os aditivos virgens.

Aditivos	Teor ^a (% em peso)			S _{BET} ^b (m ² /g)	Disp. ^c (%)
	Pt	Pd	Ce		
Pt300	0,032	-	-	218	36,5
Pt700	0,075	-	-	220	32,8
Pd600	-	0,066	-	174	56,0
Pd600Ce15	-	0,061	15,3	176	54,6

^a análise por fluorescência de raios X

^b análise por adsorção de nitrogênio

^c análise por quimissorção de CO

No caso dos aditivos de paládio, a amostra Pd600, contendo 660 ppm, apresentou atividade superior a todos os outros aditivos testados, a temperaturas inferiores a 440°C. No entanto, a temperaturas mais altas, seu desempenho foi equivalente ao do aditivo Pt300. Com a adição de cério, Pd600Ce15, observou-se uma diminuição da atividade com relação aos monometálicos.

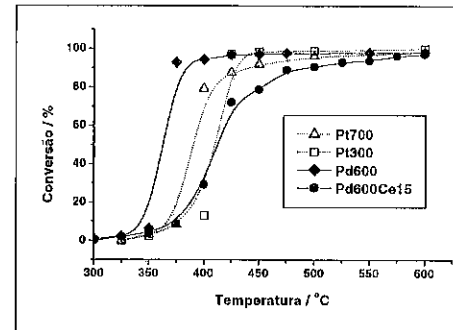


Figura 1. Gráficos de conversão de CO para os aditivos virgens, na oxidação de CO.

A análise dos dados mostra que o aumento da quantidade de fase ativa de platina favoreceu a reação de oxidação de CO. No entanto, torna-se evidente o melhor desempenho do aditivo à base de paládio, mesmo quando comparado ao aditivo Pt700, que apresenta maior teor mássico de metal ativo. Considerando o teor empregado e os resultados de dispersão das partículas metálicas (Pt e Pd), observa-se que as diferenças de atividade podem estar relacionadas ao número de sítios metálicos disponíveis na superfície. Como a massa de aditivo utilizada na avaliação catalítica foi constante, tem-se que o aditivo Pd600 apresentou uma maior quantidade de

sítios ativos disponíveis para a reação de oxidação de CO.

Na Figura 2 são mostrados os resultados obtidos para as amostras desativadas hidrotérmicamente. Na designação das amostras desativadas acrescentou-se a letra D ao código empregado. Os desempenhos relativos foram semelhantes aos obtidos com os aditivos virgens, porém, com deslocamento da temperatura de ignição para valores mais altos. Os aditivos previamente desativados, embora apresentem menor atividade, tem melhor desempenho que alguns aditivos comerciais testados como referência.

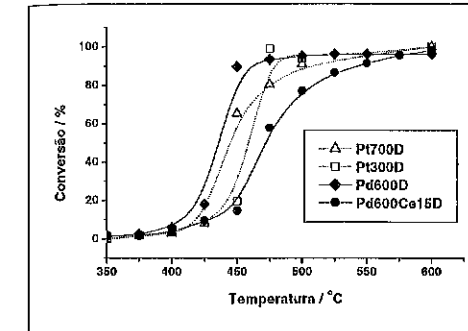


Figura 2. Gráficos de conversão de CO para os aditivos desativados hidrotérmicamente, na oxidação de CO.

Como pode ser observado na Figura 2, até a temperatura de 470°C, o aditivo desativado contendo 660 ppm de paládio (Pd600D) foi o que mostrou o melhor desempenho, seguido do aditivo Pt700D. A partir deste valor de temperatura, o desempenho do aditivo Pt300D apresentou crescimento significativo, tornando sua atividade semelhante à do aditivo Pd600D. Com relação ao aditivo bimetalítico Pd600Ce15D, este mais uma vez apresentou a pior atividade dentre os aditivos testados.

Dados de temperatura de reação à conversão constante são apresentados na Tabela 2 para os aditivos desativados hidrotérmicamente.

Os dados de conversão da reação de oxidação e quimissorção de CO permitem o cálculo da atividade dos aditivos por sítio ativo para diversas temperaturas de reação de oxidação de CO, conforme apresentado na Figura 3.

Observa-se que o aditivo Pt300D destaca-se dentre os demais, atingindo uma maior atividade por sítio ativo nas diversas temperaturas testadas. Os desempenhos observados para os aditivos Pt700D e Pd600D, equivalentes entre si, foram superiores ao do bimetalítico Pd600Ce15D.

Tabela 2. Temperaturas de reação para diversos valores de isconversão na oxidação de CO.

Conversão (%)	Temperatura de Reação (°C)			
	Pt300D	Pt700D	Pd600D	Pd600Ce15D
5	405	408	391	406
10	426	418	407	428
15	437	423	414	442
20	442	427	419	449
30	449	434	426	458

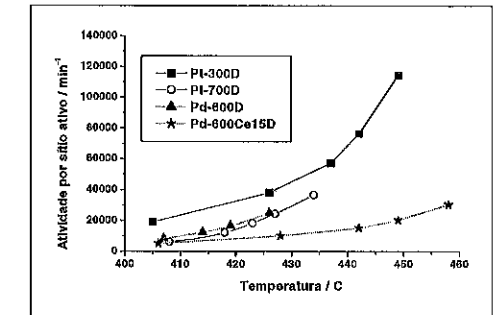


Figura 3. Gráficos de atividade por sítio ativo vs temperatura de reação para os aditivos desativados hidrotérmicamente, na oxidação de CO.

Os resultados indicam, portanto, que os sítios ativos de Pd no sistema bimetalítico (Pd600Ce15D), apesar de quimissorverem CO na mesma ordem de grandeza que o aditivo Pd600D, sofreram a influência da presença de cério, que ao invés de atuar como promotor da reação, apresentou comportamento inverso.

Este efeito negativo da adição do cério foi também observado por Tenchev e col. (13), com um catalisador de 0,5%Pd-2%Ce suportado em alumina, na oxidação de CO em temperaturas até 250°C. Monteiro e col. (14) atribuíram ao precursor de nitrato de cério uma modificação da natureza dos sítios de Pd, provocando alterações nas características da ligação Pd-CO, que levaram a resultados, em condições transientes, abaixo das expectativas.

Segundo Bunluesin e col (15), este comportamento observado pode estar relacionado à estrutura e ao tamanho de cristalito da céria, que por sua vez dependem também da temperatura de calcinação. Aparentemente, cristalitos grandes de céria têm maior dificuldade de

redução, prejudicando suas propriedades redox e seu desempenho na promoção da reação de oxidação de CO.

Conclusões

A utilização de amostras desativadas, por via hidrotérmica, nos testes de atividade mostrou-se mais adequada na diferenciação dos aditivos na reação de oxidação do CO em condições levemente oxidantes ($\text{CO}_2/\text{CO} = 1,9$).

Dentre as amostras testadas, os melhores resultados de atividade foram obtidos com o aditivo monometálico de 660 ppm de paládio, tanto na forma ativa quanto na desativada, apresentando conversões maiores a temperaturas mais baixas.

Quando comparando as atividades por sítio metálico disponível para a reação, o aditivo contendo 320 ppm de platina (Pt300D) apresentou o melhor desempenho na reação testada.

A adição de 15% de óxido de cério ao aditivo a base de paládio mostrou-se inadequado à promoção da reação, apresentando desempenho inferior ao do aditivo monometálico.

Referências Bibliográficas

1. A.W. Chester (Mobil); *Conversion of carbon monoxide*. U.S. Patent 4,181,600 (1980).
2. J.V. Kennedy; L.B. Dight (Engelhard); *Catalytic cracking*. U.S. Patent 4,214,978 (1980).
3. G.H. Meguerian; J.M. Lornston; I.A. Vasalos (Standard Oil Company); *Catalytic cracking with reduced emission of noxious gas*. U.S. Patent 4,350,615 (1982).
4. R.H. Petty; B.H. Bartley (Texaco); *Fluid catalytic cracking catalyst*. U.S. Patent 4,414,138 (1983).
5. A.A. Avidan (Mobil); *Circulating fluid bed combustion with CO combustion promoter*. U.S. Patent 4,915,037 (1990).
6. W.C. Cheng; G. Kim; A.W. Peters; X. Zhao; K. Rajagopalan; M.S. Ziebarth; C.J. Pereira, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1998, 40, 39.
7. G. Yaluri; A.W. Peters, *Studying the chemistry of the FCCU regenerator in the laboratory under realistic conditions*. Designing Transportation fuels for a Cleaner Environment.
8. L. Guzzi; D. Horvath; Z. Paszti; G. Peto, *Catal. Today* 2002, 72, 101.
9. N.A. Hodge; C.J. Kiely; R. Whyman; M.R.H. Siddiqui; G.J. Hutchings; Q.A. Pankhurst, F.E. Wagner, R.R. Rajaram, S.E. Golunski, *Catal. Today* 2002, 72, 133.
10. P.O. Larsson; A. Andersson; L.R. Wallenberg; B. Svensson, *J. Catal.* 1996, 163, 279.
11. A. Holmgren, F. Azarnoush, E. Fridell, *Appl. Catal. B: Env.* 1999, 22, 49.

12. M. Paulis; L.M. Gandfa; A. Gil; J. Sambeth; J.A. Odriozola; M. Montes, *Appl. Catal. B* 2000, 26, 37.
13. K.K. Tenchev, L.A. Petrov, G.A. Savelieva, A.S. Sass, *Appl. Catal. A: Gen.* 1992, 83, 31.
14. R.S. Monteiro, L.C. Dieguez, M. Schmal, *Catal. Today* 2000, 2271, 1.
15. T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B: Env.* 1998, 15, 107.



Autoxidação de monoterpenos catalisada por CoCl_2 em soluções de HOAc e CH_3CN

Márcio José da Silva; Luciano Menini, Patricia Robles-Dutenhefner e Elena V. Gusevskaya*

Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil
*e-mail: elena@dedalus.lcc.ufmg.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho estudou-se a oxidação por dioxigênio do limoneno, α -pineno e β -pineno em soluções de HOAc e CH_3CN contendo quantidades catalíticas de CoCl_2 . Limoneno e α -pineno forneceram tanto produtos de epoxidação quanto os de oxidação alílica, em uma razão molar de aproximadamente 1/1, sendo que a quimiosseletividade foi maior em soluções de CH_3CN do que em HOAc. Por outro lado, a oxidação do β -pineno levou essencialmente à formação de valiosos produtos alílicos, tais como o pinocarveol, a pinocarvona, o mirtenol e o mirtenal. Em HOAc, a seletividade para estes produtos não excedeu a 40%, devido à concomitante isomerização do substrato acompanhada pela adição de HOAc, enquanto em CH_3CN , uma seletividade acima de 85% foi obtida na conversão de 40-50% do substrato.

Oxidation of limonene, α -pinene and β -pinene with dioxygen in acetic acid and acetonitrile solutions containing catalytic amounts of CoCl_2 has been studied. Limonene and α -pinene give both allylic oxidation and epoxidation products in a molar ratio of near 1/1, with chemoselectivities for corresponding products being higher in acetonitrile than those in acetic acid. On the other hand, oxidation of β -pinene leads essentially to allylic products, i.e., highly valuable pinocarveol, pinocarvone, myrtenol and myrtenal. In acetic acid, combined selectivity for these products does not exceed 40% due to the concomitant substrate isomerization and acetic acid addition, while in acetonitrile, good selectivity of up to 85% at 40-50% substrate conversion have been achieved.

Introdução

Monoterpenos são produtos de ocorrência natural de baixo custo sendo amplamente utilizados nas indústrias de fragrâncias e flavorizantes, as quais são baseadas na química destes terpenos [1-4]. Seus derivados oxigenados podem apresentar propriedades organolépticas agradáveis, atividades biológicas e fitosanitárias. Nosso grupo tem se envolvido recentemente no estudo da oxifuncionalização catalisada por metais de transição e por heteropolíácidos de alguns monoterpenos [5-11]. A oxidação seletiva por dioxigênio do limoneno [5] e do mirreno [11], catalisada por $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$, foi por nós estudada; entretanto ao ser aplicado na oxidação de monoterpenos bicíclicos este sistema mostrou-se pouco seletivo, devido à ocorrência de rearranjos do esqueleto carbônico promovidos pelo Cu(II) , [5]. Foram desenvolvidos sistemas livres de Cu(II) para a oxidação do β -pineno e do canfeno, que utilizando Pd(OAc)_2 como catalisador e H_2O_2 como oxidante final, levaram à formação seletiva de derivados de glicol [6]. Um outro

sistema catalítico alternativo $\text{Pd(OAc)}_2/\text{LiNO}_3$, foi desenvolvido e promoveu em "um só pote" o acoplamento oxidativo seguido da oxidação do canfeno por dioxigênio [9]. A autoxidação de alcanos e alquilbenzenos em processos homolíticos catalisados por cobalto foi extensivamente estudada devido a sua importância industrial [12,13]. Entretanto, a autoxidação de alquenos catalisada por complexos de cobalto tem atraído muito menos atenção [12-16]. No presente trabalho estudou-se a oxidação por dioxigênio, catalisada por CoCl_2 , do limoneno (1), α -pineno (2) e β -pineno (3) em soluções de HOAc e CH_3CN . Estas reações envolvem intermediários radiculares, e uma competição entre a abstração do hidrogênio alílico resultando em produtos de oxidação alílica, e a adição do radical alquilperóxido à ligação dupla resultando nos produtos de epoxidação usualmente esperados [12].

Alguns trabalhos sobre a autoxidação de monoterpenos incluindo o α -pineno [17-19], limoneno e β -pineno [20] foram anteriormente publicados. A maioria dos estudos envolvendo o α -pineno foram realizados em condições

livres de solvente, sendo os principais produtos formados o óxido do α -pineno, a verbenona e o verbenol. A autoxidação do limoneno, α -pineno e β -pineno foi estudada em soluções de HOAc contendo $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{NaBr}$ [20]. Ambos os substratos formam uma complexa mistura de derivados oxigenados, com uma baixa seletividade para produtos de oxidação alílica. Mirtrenal, pinocarveol e pinocarvona foram obtidos com seletividade de próxima de 15, 8 e 6%, respectivamente.

No presente trabalho realizou-se um estudo comparativo da autoxidação do limoneno (1), α -pineno (2) e β -pineno (3), catalisada por CoCl_2 em soluções de HOAc e CH_3CN . Foi discutido o efeito da estrutura do monoterpene na proporção entre produtos de oxidação alílica e de epoxidação. Foi desenvolvido um inédito processo de oxidação seletiva do β -pineno que resultou na formação de valiosos derivados alílicos.

Experimental

Todos os reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados, como recebidos. Os monoterpene foram destilados antes da utilização. Ácido acético glacial e acetonitrila foram utilizados como solvente.

As reações foram conduzidas em um reator de vidro equipado com agitação magnética, termostático a 60°C e com septo para amostragem. Em um experimento típico, uma solução de CoCl_2 (0,0025-0,0200 mol/L) em HOAc ou CH_3CN foi aquecida por 15 min sob 0,1 MPa de pressão de dióxigênio para então o monoterpene ser adicionado. As reações foram monitoradas pelo consumo de dióxigênio e por cromatografia gasosa (GC) (Shimadzu 17A, com coluna capilar Carbowax 20M) Os produtos de reação foram separados por cromatografia em coluna (sílica) utilizando-se hexano, diclorometano e metanol como eluentes, identificados por CG/EM (Hewlett-Packard MSD 5890/Series II, 70 eV) e por comparação por CG com padrões das amostras autênticas.

Resultados e Discussão

A oxidação do limoneno (1), α -pineno (2) e β -pineno (3) foi realizada em dois solventes: HOAc e CH_3CN . Na maioria dos experimentos somente CoCl_2 foi utilizado como catalisador, sem a adição de íons brometo, usualmente utilizados como agentes auxiliares para abstração de hidrogênio, em processos oxidativos catalisados por cobalto. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 1-3. *R*-Limoneno e α -pineno foram convertidos muito lentamente em ambos os solventes na ausência do catalisador (Tabela 1 e 2, exps. 1 e 5). Em HOAc, os produtos de isomerização dos substratos foram formados majoritariamente; em CH_3CN , ocorreu uma lenta formação dos correspondentes epóxidos e produtos de oxidação alílica em proporções aproximadamente equimolares. O papel de catalisador do CoCl_2 na

autoxidação de ambos os substratos foi comprovado pela formação de uma grande variedade de produtos oxigenados, com uma proporção entre os produtos de oxidação alílica e os epóxidos primariamente formados, próxima de 1/1 (Tabela 2). A distribuição de produtos para ambos os substratos foi fortemente dependente da natureza do solvente.

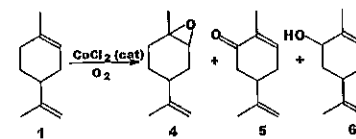


Figura 1. Autoxidação do limoneno catalisada por CoCl_2 com dióxigênio

Tabela 1. Oxidação do limoneno (1) catalisada por CoCl_2 *

Exp	[Co ²⁺] x 10 ²	Conv (%)	Seletividade Produtos (%)				Selet Alil. ^c (%)	Selet Epóx. ^d (%)
			4	Gly ^b	5	6		
Solvente: ácido acético								
1 ^e	0	5						
2	0,5	36	7	34	23	17	40	41
3	1,0	40	3	42	25	18	43	45
4	2,0	35	5	38	24	21	45	43
Solvente: acetonitrila								
5	0	9	29	13	19	32	29	
6	0,5	41	43	17	20	37	43	
7	1,0	43	37	20	23	43	37	
8	2,0	30	35	18	20	38	35	

*[limoneno]=1,0 mol. L⁻¹, 60°C, tempo de reação 4h, conversão e seletividade determinadas por CG. 20-25% de produtos não identificados (baseado no substrato consumido) foram formados.

^bMistura de glicóis do limoneno e acetatos.
^cSeletividade para produtos de oxidação alílica (5 e 6).
^dSeletividade para produtos de epoxidação (4 e glicóis-derivados).

^epredominaram os produtos de isomerização do limoneno.

A quimiosseletividade para os correspondentes epóxidos foi mais elevada em CH_3CN do que em HOAc.

O limoneno (1) formou em CH_3CN três produtos principais: óxido do limoneno (4), (*cis/trans*≅ 1/1), carvona (5) e o carveol (6) (≅80%*cis*) com

aproximadamente 40, 20 e 30% de seletividade (Figura 1, Tabela 1, exps. 6 e 7). Após 4h de reação a 60°C , converteu-se 40% do substrato. A seletividade e a velocidade da reação para ambos os substratos diminuiu significativamente quando conversões acima de 40-50% são atingidas. Em HOAc, ocorreu a clivagem do anel do epóxido 4, resultando na formação de glicóis e acetatos do limoneno. Somente quantidades minoritárias de 4 foram determinadas nas soluções de reação (Tabela 1, exps. 2-4). A ligação dupla endocíclica do limoneno mostrou-se mais sensível à epoxidação do que a ligação exocíclica, resultando em uma formação em torno de 7-10 vezes maior de seu respectivo epóxido 4.

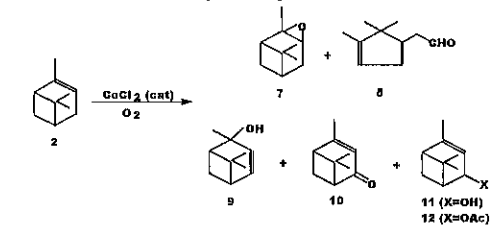


Figura 2. Oxidação do α -pineno (2) catalisada por CoCl_2 *

Tabela 2. Oxidação do α -pineno (2) catalisada por CoCl_2 *

Ex p	[Co ²⁺] x 10 ²	Conv (%)	Seletividade produtos (%)							
			Epoxidação				Oxidação Alílica			
			6	7	8	9	Gly ^b	10	11	12
Solvente: ácido acético										
1	0	2								
2	0,5	19	9	7	16	18	20		17	
3	1,0	21	8	5	14	20	19		18	
4	2,0	22	10	5	15	17	19		20	
Solvente: acetonitrila										
5	0	16	31	8	14	31				
6	0,5	48	30	1	8	25	23			
7	1,0	55	29	3	5	26	23			
8	2,0	50	24	6	5	25	22			
9 ^e	2,0	50	4	26	5	8	26	23		

* α -pineno = 1,0, 60°C, tempos de reação: 3h em HOAc, e 6h em CH_3CN ; conversão e seletividade determinadas por CG. 10-

15% de produtos não identificados (baseado no substrato consumido) foram formados. Mistura de glicóis do α -pineno seus acetatos.

^b[NaBr] = $8,0 \times 10^{-2}$.

A oxidação catalisada por cobalto do α -pineno forneceu carveol (6), óxido do α -pineno (7), aldeído α -canfolênico (8), 3-pinen-2-ol (9), verbenona (10) e *trans* verbenol (11) ou seu acetato (12), além de um conjunto minoritário de produtos não identificados (cerca de 10-15% baseado no substrato convertido). (Figura 2).

Em HOAc, o epóxido 7 é totalmente transformado em uma mistura de glicóis e acetatos (Tabela 2, exp 2-4). Os produtos 6, 8 e 9, resultam do rearranjo do esqueleto do epóxido 7 nestas condições de reação [24], logo, nos referimos a estes produtos na Tabela 2 como produtos de epoxidação. Como esperado, em HOAc o epóxido 7 foi mais susceptível à clivagem do anel e rearranjos do esqueleto.

A substituição do HOAc por CH_3CN promove significativas mudanças na quimiosseletividade. Foi alcançada uma conversão entre 50-55% do limoneno, com uma seletividade de aproximadamente 80% para três produtos principais, detectados em quantidades comparáveis, i.e., epóxido 7, verbenona 10 e *trans*-verbenol 11 (Tabela 2, exps. 6-8). Como apresentado na Tabela 2, as quantidades relativas de produtos alílicos são ligeiramente maiores em CH_3CN do que em HOAc. Entretanto, como mencionado anteriormente, tanto a epoxidação quanto a formação de produtos de oxidação alílica, ocorrem aproximadamente em velocidades comparáveis, tanto para o limoneno quanto para o α -pineno nas condições estudadas. O aumento da concentração do catalisador na faixa de 0,005-0,020 não provocou nenhum efeito sobre a velocidade da reação, embora tenha ocorrido uma pequena diminuição na seletividade dos produtos de oxidação de ambos os substratos. (Tabela 2)

Nas reações de autoxidação de alquenos, um mecanismo baseado numa cadeia de radicais livres é proposto, no qual ocorre a formação de hidroperóxidos alílicos que tipicamente se decompõem para formar diversos produtos [13]. O papel do metal é geralmente explicado em termos da catálise da decomposição destes intermediários hidroperóxidos alílicos, os quais iniciam mecanismo envolvendo radicais livres. Brometos metálicos são frequentemente usados como promotores na oxidação de hidrocarbonetos catalisada por cobalto. O mecanismo envolve abstração do hidrogênio pelo átomo de bromo que assim atua como agente de transferência iniciando a seqüência de autoxidação [12]. A adição de NaBr ao sistema CoCl_2 (Br/Co=4) (Tabela 2, exp 9) acelerou a oxidação do α -pineno diminuindo de 6 para 3 horas o tempo de conversão de 50% do substrato, sem nenhum prejuízo significante na seletividade de produtos (Tabela 2, exp 9 vs exp 8).

Observamos um forte efeito da estrutura do monoterpene na natureza dos produtos estudando a oxidação do β -pineno (3). Inesperadamente, foi obtida uma elevada seletividade para produtos de oxidação alílica acima de 85%, i.e., mirtenal (13), mirtenol (14), pinocarvona (15) e *trans*-pinocarveol (16), sem que nenhum epóxido ou seus glicóis-derivados fossem detectados. (Esq3).

Tabela 3. Oxidação do β -pineno catalisada por CoCl_2^a

Ex P	[Co ²⁺] x 10 ⁻⁴	T (h)	Conv (%)	Seletividade produtos (%)				S _n ^b (%)
				Isom		Oxidação alílica		
				13	14	15	16	
Solvente: ácido acético								
1	0	4	25	40				0
2	0,5	4	58	30	5	8	10	33
3	2,0	5	65	25	6	7	12	40
Solvente: acetoneitrila								
5	0,25	5	25	11	20	24	26	81
		8	40	12	15	23	27	77
6	0,5	4	23	11	19	25	27	82
		7	40	12	20	22	28	82
7	1,0	8	42	13	17	23	27	80
8	2,0	5	47	17	16	23	24	80
9 ^c	2,0	4	39	17	19	25	24	85
		5,5	51	16	15	19	23	73
10 ^d	2,0	2	31	17	19	22	24	82
		5	50	18	21	13	22	74

[β -pineno] = 1,0; 80°C, conversão e seletividade determinadas por CG. 15-25% de produtos não identificados (baseado no substrato consumido) foram formados.

^aSeletividade para produtos de oxidação alílica (13-16)

^bPrincipalmte α -pineno e β -limoneno

^cacetatos de terpenila, bornila e fenchila (\approx 2/1/1)

^d[β -pineno] = 2,0; [β -pineno] = 3,0

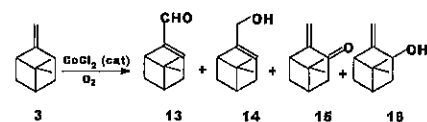


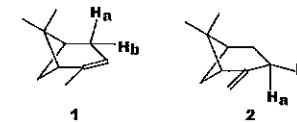
Figura 3. Oxidação do β -pineno catalisada por CoCl_2^a

Na oxidação do β -pineno catalisada por cobalto, o efeito da natureza do solvente na seletividade é particularmente notável (Tabela 3). A reação em HOAc tem seu valor comprometido pela baixa seletividade para produtos de oxidação. A oxidação é complicada devido à isomerização do esqueleto que é catalisada em meio ácido formando principalmente α -pineno e limoneno, acompanhada da adição do solvente levando à formação de acetatos de α -terpenila, bornila e fenchila (\approx 2/1/1). Estas transformações acontecem rapidamente na ausência de cobalto, resultando na conversão de 25% do β -pineno em 4 horas (Tabela 3, exp1). O CoCl_2 acelera a reação e um consumo de oxigênio é observado, entretanto a seletividade para produtos de oxidação não excede 40% (Tabela 3, exp2 e 3).

Utilizando-se CH_3CN como solvente, consegue-se evitar o rearranjo do β -pineno e atingir 75-78% de seletividade para produtos de oxidação alílica, o que pode ser considerado um ótimo resultado considerando que este processo envolve radicais livres (Tabela 3, exp5-10). Somente um trabalho citado na literatura descreve uma seletividade de 30% para produtos alílicos a partir da oxidação do β -pineno catalisada por cobalto [20]. Em nossos trabalhos prévios, uma seletividade de 75% para derivados alílicos oxigenados foi conseguida nas reações catalisadas por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [6].

A oxidação do β -pineno foi realizada utilizando-se diferentes concentrações do substrato e do catalisador, sendo obtida uma conversão entre 40-50% após 5-7h de reação, depois das quais ocorre uma significativa diminuição da seletividade. Diferentemente do que foi observado na oxidação do α -pineno, a utilização de várias proporções de $\text{Co}^{2+}/\text{Br}^-$ (2-8), notavelmente não influenciou a seletividade dos produtos e nem a conversão do substrato.

A forte preferência do β -pineno comparada com a do α -pineno pela oxidação alílica vs. epoxidação, pode ser explicada através da diferente reatividade dos hidrogênios alílicos frente à abstração. A abstração do hidrogênio alílico, é promovida pela interação entre o orbital olefínico π e o orbital p contendo um elétron desemparelhado no estado de transição [21]. A molécula do α -pineno é uma estrutura rígida na qual o anel de quatro membros está tensionado e os cinco carbonos do anel de seis membros (incluindo os carbonos olefínicos) estão aproximadamente no mesmo plano, com dois hidrogênios alílicos secundários (H_b e H_c) em um ângulo de aproximadamente 45° com este plano (Esquema 1) [4,21]. Logo, esta interação não pode contribuir para uma estabilização adicional do radical alílico formado e promover a abstração de hidrogênio. De acordo com a composição dos produtos detectados, a oxidação alílica do α -pineno ocorre paralelamente ao ataque da ligação dupla (o qual leva à epoxidação) em velocidades comparáveis.



Esquema 1

Por outro lado, o β -pineno adota uma conformação pseudo-cadeira [4], na qual o hidrogênio alílico H_a está aproximadamente ortogonal à ligação dupla e pode ser assim o melhor candidato à abstração (Figura 4). Assim, a denominada "ativação cíclica", que aumenta a reatividade dos hidrogênios alílicos do ciclo, comparativamente aos outros hidrogênios, devido ao arranjo inicial da molécula assimilar-se ao do estado de transição no curso da abstração de hidrogênio [21], é realizada com sucesso para o β -pineno. A favorável estrutura para a interação π - p do radical alílico formado a partir do β -pineno torna a oxidação alílica a reação principal. A formação do isômero *trans* do pinocarveol 16 a partir da abstração do hidrogênio alílico H_a corrobora estes argumentos. Além disso, o fato do hidrogênio alílico H_a estar em uma face menos estereoquimicamente impedida, torna uma aproximação para sua abstração mais favorável em comparação com o H_b . Uma posterior isomerização do radical alílico primariamente formado, produz pequenas quantidades dos derivados de mirtenila, i.e., 13 e 14. Portanto, para o β -pineno, a oxidação alílica torna-se muito mais favorável que a epoxidação, assim, os produtos epóxido ou seus derivados não foram detectados.

Conclusões

Em resumo, desenvolveu-se para o β -pineno, matéria prima de grande ocorrência natural, um inédito e seletivo processo de oxidação alílica por dioxigênio, catalisada por CoCl_2 em CH_3CN . A reação resultou em valiosos derivados alílicos oxigenados, como o pinocarveol, pinocarvona, mirtenal e mirtenol. Limoneno e α -pineno forneceram tanto produtos de oxidação alílica quanto os de epoxidação em uma razão molar próxima de 1/1, sendo que a quimiosseletividade é maior em CH_3CN do que em HOAc.

Agradecimentos

Pelo suporte financeiro concedido, nossos agradecimentos ao CNPq e a FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

1. The Chemistry of Fragrances, D. H. Pybus, C. S. Sell, (Eds.), RSC Paperbacks, Cambridge, 1999.
2. H. Mimoun, *Chimia*, 1996, 50,620.

3. C. Chapuis, D. Jacoby, *Appl. Catal. A*, 2001, 221,93.
4. W.E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes*. An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, New York, 1985.
5. E.V. Gusevskaya, J.A. Gonçalves, *J. Mol. Catal. A* 121 (1997) 131.
6. E.V. Gusevskaya, V.S. Ferreira, P.A. Robles-Dutenhefner, *Appl. Catal. A* 174 (1998) 177.
7. E.V. Gusevskaya, E.N. dos Santos, R. Augusti, A.O. Dias, C.M. Foca, *J. Mol. Catal. A* 152 (2000) 15.
8. E.V. Gusevskaya, E.N. dos Santos, R. Augusti, A.O. Dias, P.A. Robles-Dutenhefner, C.M. Foca, H.J.V. Barros, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 563.
9. M.J. da Silva, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 176 (2001) 23.
10. P.A. Robles-Dutenhefner, K.A. da Silva, M.R.H. Siddiqui, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 175 (2001) 33.
11. J.A. Gonçalves, O.W. Howarth, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 185 (2002) 17.
12. R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, London, 1981 (and references therein).
13. C. L. Bailey, R. S. Drago, *Coord. Chem. Rev.* 79 (1987) 321.
14. W. F. Brill, B. J. Barone, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 140.
15. A. Zombeck, D. E. Hamilton, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6784.
16. D. E. Hamilton, R. S. Drago, A. Zombeck, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 374.
17. M. Lajunen, A. M. P. Koskinen, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 4461.
18. M. Lajunen, T. Maunula, A. M. P. Koskinen, *Tetrahedron* 56 (2000) 8167.
19. M. Lajunen, *J. Mol. Catal. A* 169 (2001) 33.
20. M. F. T. Gomes, O. A. C. Antunes, *J. Mol. Catal. A* 121 (1997) 145.
21. G. Rothenberg, Y. Yatziv, Y. Sasson, *Tetrahedron* 54 (1998) 593.



Comparação da Atividade Catalítica de α -Fosfatos de Zircônio(IV) Intercalados com Cu(II) ou Pt(II) na Reação de HTS

Alexilda Oliveira de Souza¹, Marla do Carmo Rangel² e Oswaldo Luiz Alves³

¹DEBI, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, e-mail: alexilda@uesb.br

²Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, E-mail: mcarmov@ufba.br

³Laboratório de Química do Estado Sólido, IQ - Unicamp, e-mail: oalves@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

O α -fosfato de zircônio(IV) lamelar, α -ZrP, tem sido extensivamente estudado, nos últimos anos, devido ao seu desempenho como catalisador ou suporte catalítico, além do seu emprego como trocador de íons. Nesse trabalho, foram obtidos α -ZrP trocados com cobre ou platina, com diferentes graus de cristalinidade. Os sólidos foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, FTIR, TG, medida de área superficial específica e TPR e avaliados como catalisadores na conversão de monóxido a dióxido de carbono. Todos os catalisadores foram ativos na reação de HTS. A atividade variou em função da cristalinidade e do metal trocado. O aumento da cristalinidade levou a uma diminuição nas taxas de troca-iônica, porém aumentou os valores de área superficial específica e de atividade catalítica. Isto foi atribuído à organização das lamelas, que aumentou o acesso dos reagentes aos sítios ativos (cobre ou platina). Os sólidos intercaldados com platina apresentaram atividade catalítica superior àqueles intercaldados com cobre e foram dezoito vezes mais ativos que os catalisadores de HTS de última geração.

Layered zirconium hydrogenphosphate monohydrate, α -ZrP, has been extensively studied in last years due to its performance as catalyst or catalytic support, besides its use as ionic exchanger. The α -ZrP exchanged with copper or platinum with different degrees of crystallinity was prepared in this work. The solids were characterized by several techniques and evaluated as catalyst in the high temperature shift reaction. All the solids were actives towards the HTS reaction. The activity varied as a function of crystallinity and of the kind of the exchanged metal. The increase of the crystallinity led to a decrease in the amount of exchanged metal, but increased the specific surface areas and improved the catalytic activity. This was assigned to the organization of layers, increasing the access of the reagents to the active sites (copper or platinum). The platinum exchanged solids showed higher catalytic activity than the copper exchanged ones and were eighteen times more active than the HTS catalysts of the last generation.

Introdução

O estudo de materiais lamelares e sua química de intercalação estão em constante desenvolvimento, constituindo-se num campo de pesquisa promissor em Química do Estado Sólido. Dentro dessa perspectiva, o α -fosfato de zircônio(IV), usualmente representado como α -ZrP, tem sido tema de pesquisas extensivas nos últimos anos, devido ao desempenho desses materiais como catalisadores ou suporte catalítico, assim como nos processos de troca iônica, reações de intercalação e condutividade iônica [1,2]. Do ponto de vista catalítico, esses compostos têm despertado grande interesse devido à sua estabilidade térmica e química, além de existir a

possibilidade de relacionar as suas propriedades texturais com a estrutura cristalina [1,2]. Eles são cataliticamente ativos em uma grande variedade de reações, relatadas na literatura, destacando-se a desidrogenação, isomerização, desidratação, oxidação e hidrogenação [3].

Em diversos estudos, conduzidos com o α -ZrP, verificou-se que as suas propriedades catalíticas dependem não só das condições de preparação e do tipo de tratamento térmico utilizado, mas também da presença de outras espécies na estrutura. A intercalação com metais de transição, por exemplo, modifica as propriedades catalíticas, promovendo um melhor desempenho desses materiais em muitos processos [4].

Neste trabalho usou-se as propriedades de troca iônica do α -ZrP para introduzir, em sua estrutura, as espécies Cu^{2+} e Pt^{2+} visando ao desenvolvimento de uma metodologia adequada para a obtenção de α -ZrP intercaldados com esses metais. Os materiais obtidos deverão ser empregados como catalisadores na conversão de monóxido a dióxido de carbono, a altas temperaturas (reação de HTS ou *High Temperature Shift*).

A reação de HTS é uma importante etapa na obtenção industrial de hidrogênio de alta pureza e é usualmente conduzida sobre um leito catalítico de óxido de ferro. O catalisador é comercializado na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e é reduzido *in situ* para formar magnetita (Fe_3O_4) que é a fase ativa. No processo de redução, deve-se evitar a formação de ferro metálico que, além de causar uma diminuição dos sítios ativos, pode catalisar a produção indesejável de hidrocarbonetos [5-7]. Em plantas comerciais, esse processo é controlado pela injeção de grandes quantidades de vapor d'água ao sistema o que, entretanto, leva a um aumento considerável dos custos operacionais [8]. Isto justifica o interesse pelo desenvolvimento de novos catalisadores que possam operar em presença de menores quantidades de vapor d'água. Dessa forma, os catalisadores obtidos foram avaliados na reação de HTS, sob condições de baixo conteúdo de vapor d'água, num valor muito inferior àquele utilizado nos processos industriais.

Experimental

Os catalisadores foram preparados via processo sol-gel não hidrolítico, reagindo-se uma solução 0,5M de oxicleto de zircônio com ácido fosfórico concentrado. O material obtido foi refluxado, durante 48 h, com soluções 0,5, 1, 2,3 e 7,5M de ácido fosfórico. Após o refluxo, o gel foi isolado por centrifugação e lavado com água deionizada até pH em torno de 4 e depois foi seco a 35°C [9-11]. As amostras foram identificadas como Z0,5, Z1, Z2, Z3 e Z7,5, em que os números representam a concentração do ácido fosfórico utilizada no refluxo. Com os produtos dessa etapa, foram realizados experimentos de troca iônica, em que os fosfatos foram intercaldados com Cu^{2+} ou Pt^{2+} . Na troca-iônica com o cobre, o sólido foi disperso numa solução aquosa 0,1 M de acetato de cobre e submetido a refluxo, por 24 h. No processo de troca com a platina, o material foi disperso numa solução 0,1 mol/L de cloreto de tetraamin platina e mantida sob agitação magnética, por 48 h, à temperatura ambiente.

Os sólidos intercaldados (cerca de 2 g) foram acondicionados numa cela de quartzo e aquecidos a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de uma mistura redutora (100 mL/min), até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 h adicionais. Empregou-se uma mistura gasosa constituída de 10%CO, 10%CO₂, 20%N₂ e 60%H₂ (gás de processo), que possui uma composição próxima àquele usada em plantas comerciais de HTS.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por análise química elemental, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), medida de área superficial específica (BET) e redução termoprogramada (TPR). O desempenho catalítico das amostras foi avaliado na reação de HTS, utilizando um reator microcatalítico, operando a 370 °C e 1 atm.

O teor de zircônio foi determinado por gravimetria utilizando o método do cupferron [12]. A análise de fósforo foi conduzida por espectrofotometria, utilizando o método do fosfomolibdato [13]. As medidas foram realizadas num espectrofotômetro UV-visível HITACHI modelo U-2000. O cobre foi quantificado por absorção atômica, utilizando um equipamento Perkin Elmer, modelo 5000. O teor de platina foi determinado por fluorescência de raios-X, utilizando-se o método dos parâmetros fundamentais, utilizando-se um aparelho marca Tracor mod. Spectrace 5000.

As medidas de difratometria de raios X, das amostras em pó, foram realizadas num aparelho Shimadzu, modelo XD3A, composto de um goniômetro modelo VG-108 R e um tubo gerador de raios-X, modelo A-40, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e filtro de níquel. Foram usadas as seguintes condições: 35 kV, 25 mA e varredura de 2°/min.

Os espectros no infravermelho foram obtidos num espectrômetro com transformadas de Fourier, marca Bomem MB-series, na região de 4000-400 cm⁻¹, com dezesseis acumulações e métodos de amostragem em suspensão de Nujol entre janelas de KBr.

As áreas superficiais específicas foram medidas num equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900 Analyser, usando-se cerca de 0,5 g das amostras. Os sólidos foram acondicionados numa cela de quartzo e aquecidas em atmosfera de nitrogênio, numa taxa de aquecimento de 10°C/min até 160°C durante cerca de 1h. Após o período de ativação, executou-se a análise utilizando uma mistura 30%N₂/He.

Os experimentos de termogravimetria foram realizados no equipamento Shimadzu DSC-50 usando cerca de 0,2 g da amostra em pó, acondicionada num porta-amostra de alumina. As medidas foram conduzidas em atmosfera de argônio (100 mL/min), usando-se taxas de aquecimento de 25 a 1000 °C.

Os perfis de redução termoprogramada foram obtidos num equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900 Analyser. As análises foram conduzidas utilizando-se aproximadamente 0,35g da amostra e monitorando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5% H₂/N₂, numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10 °C.

Nos experimentos de avaliação catalítica, utilizou-se um teste microcatalítico, com reator de leito fixo operando a 370°C, 1 atm e vazão de alimentação de 40 mL/min. Usou-se uma razão molar vapor/gás igual a 0,2 que é um valor muito menor que aquele usado em

processos industriais (0,6). O gás de processo utilizado constituiu-se de uma mistura de 10%CO, 10%CO₂, 20%N₂ e 60%H₂, que possui uma composição próxima àquela usada em plantas comerciais. Para efeito de comparação, foi também medida a atividade catalítica do material mais organizado sem cobre ou platina, que foi uma amostra tratada com ácido fosfórico 7,5 M (Amostra Z7,5), que também apresentou a área superficial específica mais elevada, entre as amostras antes da intercalação.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X dos materiais, antes de serem submetidos à troca iônica (Figura 1), mostraram diferentes perfis, em função da concentração das soluções de ácido fosfórico, empregadas no refluxo. À medida que a concentração da solução de ácido foi aumentada, houve o aparecimento de picos, indicando o aumento do tamanho das partículas. Esse efeito pode ser atribuído a um mecanismo de dissolução e reprecipitação conhecido como *Ripening de Ostwald* [14]. De acordo com este mecanismo, as partículas menores tendem a se dissolver e precipitar novamente, resultando no crescimento da partícula, ao longo do tempo. Portanto, as partículas pequenas e altamente solúveis crescem em tamanho e decrescem em número. O crescimento cessa quando a diferença de solubilidade entre as partículas menores e maiores torna-se desprezível. O aparecimento dos picos também está associado a uma organização da estrutura

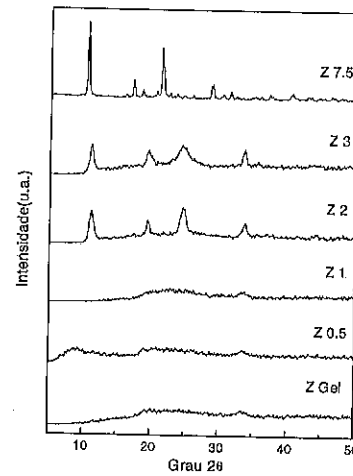


Figura 1. Difratogramas de raios X dos fosfatos de zircônio obtidos por refluxo do gel com soluções de ácido fosfórico 0,5M (Amostra Z0,5), 1 M (Amostra Z1), 2M (Amostra Z2), 3M (Amostra Z3) e 7,5M (Amostra Z7,5).

lamelar, caracterizado pelo pico em $2\theta \approx 12^\circ$, associado à organização das lamelas na direção c do retículo. Pela Figura 1, observa-se que o material começa a se ordenar após o refluxo com solução 2M e essa organização

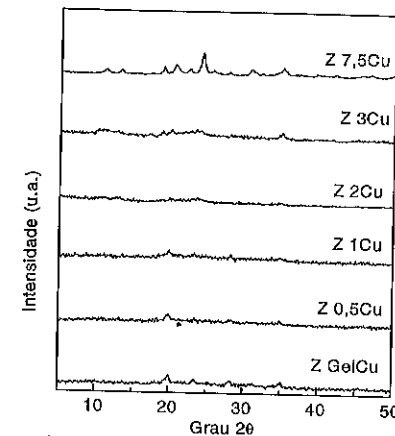


Figura 2. Difratogramas de raios X dos fosfatos de zircônio obtidos por refluxo do gel com soluções de ácido fosfórico 0,5M (Amostra Z0,5Cu), 1 M (Amostra Z1Cu), 2M (Amostra Z2Cu), 3M (Amostra Z3Cu) e 7,5M (Amostra Z7,5Cu) e trocados com Cu.

Na Figura 2, estão ilustrados os difratogramas de raios X dos fosfatos de zircônio trocados com cobre. Comparando-se esses resultados com aqueles da Figura 1, nota-se que após a troca iônica, os materiais se tornam não cristalinos, com o desaparecimento do pico em $2\theta \approx 12^\circ$, indicando que o processo de intercalação com o cobre levou a um desordenamento da estrutura lamelar desses materiais. A curva da Amostra Z7,5Cu mostrou um pico pouco de baixa intensidade a $2\theta \approx 12^\circ$, indicando que foi mantido algum ordenamento da estrutura. A partir dos difratogramas dos fosfatos de zircônio trocados com platina (Figura 3), observou-se que a troca iônica não levou a modificações no padrão de difração dos sólidos cristalinos (Amostras Z2, Z3 e Z7,5). Entretanto, nos materiais não-cristalinos (Amostras ZGel, Z0,5 e Z1), notaram-se algumas reflexões indicando um início de organização da estrutura lamelar após a intercalação do íon $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. O referido complexo apresenta uma simetria quadrado planar com os ligantes amônia, os grupos P-O do fosfato podem estar interagindo com as posições axiais do complexo conduzindo assim o direcionamento das lamelas na direção c dos planos cristalográficos.

Os resultados de análise química são mostrados na Tabela 1. Os fosfatos de zircônio não-cristalinos Amostras Z0,5 e Z1 apresentaram uma relação P/Zr inferior a 2 (valor estequiométrico), enquanto que nos

sólidos semicristalinos (Amostras Z2, Z3 e Z7,5) a razão foi próxima a esse valor. Esses resultados indicam que foram obtidos materiais com estequiometrias distintas: (i) sólidos com relação P/Zr ≈ 2 correspondentes à fórmula $ZrH(PO_3)_2 \cdot H_2O$ e (ii) sólidos com relação P/Zr desviando da relação estequiométrica (variando entre 1,53 e 1,58). Essa fase pode ser descrita como um hidroxifosfato do tipo $Zr(OH)_2 \cdot (HPO_3)_2 \cdot nH_2O$, em que n está compreendido entre 0 e 1,5[15]

Tabela 1. Relação fósforo/ zircônio e Meq/g de Cu e Pt dos fosfatos de zircônio obtidos por refluxo com soluções de ácido fosfórico 0,5M (Amostra Z0,5), 1 M (Amostra Z1), 2M (Amostra Z2), 3M (Amostra Z3) e 7,5M (Amostra Z7,5), após troca iônica com cobre e platina.

AMOSTRA	P/Zr	Meq/g Cu	Meq/g Pt
Z0,5	1,56	6,29	0,09
Z1	1,58	5,87	0,09
Z2	1,93	5,87	0,08
Z3	1,97	5,87	0,07
Z7,5	2,06	5,45	0,07

Comparando os resultados de análise química (Tabela 1), com os difratogramas de raios X (Figuras 1, 2 e 3), verifica-se que a cristalinidade influenciou o processo de troca iônica. A capacidade de troca foi decrescendo gradativamente à medida que a estrutura dos materiais obtidos foi se organizando, da Amostra Z0,5 até à Amostra Z7,5. Em estudos de troca iônica realizados com o α -ZrP [15], observou-se que esse processo é mais fácil em materiais com baixa cristalinidade, em relação àqueles com maior cristalinidade. Isso ocorre porque a variação da energia livre, geralmente torna-se mais positiva quando o material apresenta uma estrutura mais organizada.

Através dos espectros no infravermelho, notou-se que a intercalação dos fosfatos de zircônio com os íons Cu^{2+} ou Pt^{2+} , promoveu alterações nas bandas na região de estiramentos OH e na região de vibração do grupo ortofosfato. Nos espectros dos fosfatos de zircônio trocados com cobre, observou-se que as bandas centradas em 3590, 3510 e 3150 cm^{-1} associadas aos modos de estiramento O-H, tornaram-se mal definidas após a troca iônica, indicando um desordenamento na estrutura desses materiais. Observou-se, ainda, o desaparecimento de bandas fracas em 980 e 1250 cm^{-1} (estiramentos P-O) e a formação de ombros na banda situada em 1120 cm^{-1} nesses sólidos. A intercalação dos fosfatos com o íon $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ promoveu o desaparecimento das bandas em

3590, 3510 e 3150 cm^{-1} . É conhecido que as vibrações do grupo NH_3 ocorrem nessa mesma região [16]. Isto sugere que o desaparecimento das bandas pode ser atribuído à interação das moléculas de água com o grupo NH_3 , proveniente do composto de platina, provavelmente através de ligações de hidrogênio.

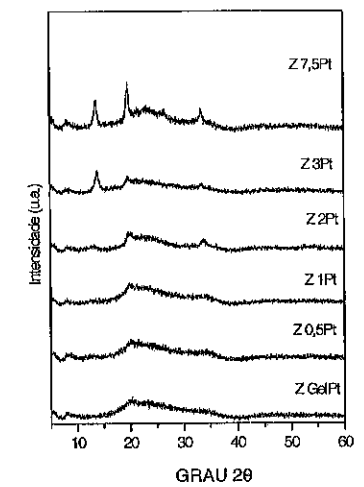


Figura 3. Difratogramas de raios X dos fosfatos de zircônio obtidos por refluxo do gel com soluções de ácido fosfórico 0,5M (Amostra Z0,5Pt), 1 M (Amostra Z1Pt), 2M (Amostra Z2Pt), 3M (Amostra Z3Pt) e 7,5M (Amostra Z7,5Pt) e trocados com Pt.

As curvas de análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores indicaram duas regiões de perda de massa, em todas as amostras. A primeira região, no intervalo de 25 a 150 $^\circ C$, está associada à saída de um mol de água. A segunda, no intervalo de 500 a 700 $^\circ C$, resulta da condensação dos grupos fosfatos de lamelas adjacentes para formarem pirofosfatos com estrutura lamelar [17].

Os sólidos semicristalinos apresentaram perfis de TPR mais definidos que as demais amostras, sugerindo que a organização do retículo cristalino facilitou a difusão do hidrogênio no espaço interlamelar. Os termogramas de redução dos fosfatos de zircônio trocados com cobre mostraram quatro picos de redução centrados em 290, 380, 500 e 800 $^\circ C$. É conhecido que o cobre metálico é formado em temperaturas próximas a 200 $^\circ C$ [18]. Observou-se, em todos os casos, o deslocamento dos picos de redução dos íons Cu^{2+} para temperaturas superiores a 200 $^\circ C$, indicando uma forte interação desse metal com a matriz hospedeira. Os termogramas das amostras não-cristalinas mostraram um pico de redução em 290 $^\circ C$ e um outro em 500 $^\circ C$ onde observou-se a formação de ombros. Os dois primeiros picos podem ser atribuídos à redução do Cu^{2+} para Cu^{+1} e

deste para Cu^0 ; de acordo com informações da literatura, as espécies Cu^{2+} quando intercaladas ou pilarizadas apresentam estrutura do tipo espinélio e são mais difíceis de serem reduzidas [18]. Por outro lado, os picos centrados em 500 e 800 °C podem estar associados a um processo de adsorção reversível do hidrogênio na superfície do fosfato de zircônio [18]. As curvas dos sólidos semicristalinos apresentaram picos bem definidos, centrados em temperaturas mais elevadas que nos materiais amorfos. Considerando que a formação do Cu^0 nestes materiais aconteceu numa temperatura mais elevada que nos sólidos não cristalinos (310 °C), pode-se sugerir uma maior interação do cobre com o suporte nos fosfatos semicristalinos.

Considerando os termogramas de redução dos fosfatos intercalados com Pt^{2+} observou-se dois picos de redução associados à platina, centrados em 300 e 450 °C. O primeiro pode ser atribuído à redução de espécies de platina com fraca interação com o suporte, enquanto o segundo se refere à redução do metal interagindo fortemente com o fosfato de zircônio [19]. É provável que os picos centrados em 650 °C e 900 °C, estejam associados a uma adsorção reversível do hidrogênio na superfície do fosfato de zircônio. As Figuras 4 e 5 ilustram os perfis de TPR dos fosfatos trocados com Cu(II) e Pt(II) respectivamente.

As áreas superficiais específicas das amostras obtidas (Tabela 2) são baixas, na faixa de 2,2 a 7,1 m^2/g , que são típicos do $\alpha\text{-ZrP}$ [1]. De modo geral, as áreas superficiais específicas aumentam com o aumento do grau de organização das lamelas.

Os resultados de avaliação catalítica (Tabela 2) mostraram que todos os fosfatos de zircônio foram ativos na reação de HTS. Observou-se diferentes atividades catalíticas em função da cristalinidade e do metal intercalado. Em todos os casos, a organização da estrutura lamelar favoreceu a atividade catalítica. Isto pode ser atribuído ao aumento da superfície interna, devido à organização das lamelas na direção e dos planos cristalográficos, facilitando o contato entre os reagentes e os sítios ativos. Isto foi confirmado pelo aumento nos valores de área superficial específica. O fosfato de zircônio puro e tratado com solução 7,5 M de ácido fosfórico, sem cobre ou platina (Amostra Z7,5), apresentou uma atividade catalítica de $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Comparando este valor com os resultados da Tabela 2, nota-se que a intercalação com cobre ou platina melhorou o desempenho catalítico destes materiais.

Todos os fosfatos intercalados com cobre apresentaram atividade catalítica superior àqueles antes da intercalação. A amostra (Z7,5Cu) foi cerca de três vezes mais ativa que o material (Z7,5) que apresentou atividade catalítica de $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e área superficial específica igual a $7 \text{ m}^2/\text{g}$.

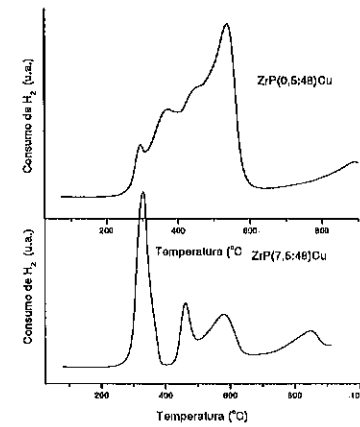


Figura 4. Perfis de TPR dos fosfatos de zircônio intercalados com Cu(II) : Amostras obtidas por refluxo com soluções de ácido fosfórico 0,5M (Amostra Z0,5Cu) e 7,5 M (Amostra Z7,5Cu).

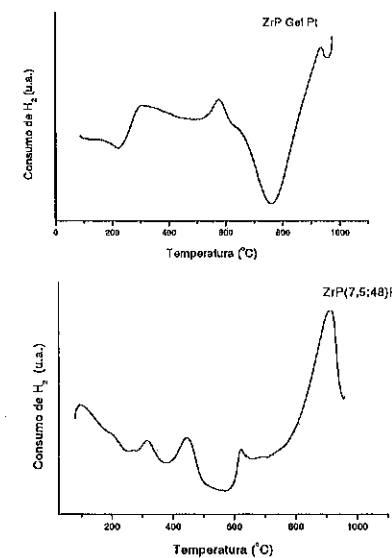


Figura 5. Perfis de TPR dos fosfatos de zircônio intercalados com Pt(II) : Amostras obtidas por refluxo com soluções de ácido fosfórico 1M (Amostra Z1Pt) e 7,5 M (Amostra Z7,5Pt).

Tabela 2. Atividade catalítica (a) e área superficial específica (S_g) de fosfatos de zircônio intercalados com cobre (II): ZGelCu, Z0,5Cu, Z1Cu, Z2Cu, Z3Cu e Z7,5Cu e de fosfatos de zircônio intercalados com platina (II): ZGelPt, Z0,5Pt, Z1Pt, Z2Pt, Z3Pt e Z7,5Pt. Os números indicam a concentração de ácido fosfórico empregado no refluxo.

AMOSTRA	S_g (m^2/g)	a. 10^3 (mol/g.h)
ZGelCu	2,2	2,1
Z0,5Cu	2,7	2,3
Z1Cu	4,6	2,7
Z2Cu	2,4	3,6
Z3Cu	5,0	5,6
Z7,5Cu	7,1	5,1
ZGelPt	3,2	16,2
Z0,5Pt	3,2	17,0
Z1Pt	3,4	20,3
Z2Pt	4,1	24,1
Z3Pt	5,0	29,2
Z7,5Pt	6,3	36,4

Os catalisadores contendo platina apresentaram atividades superiores àqueles intercalados com cobre. A amostra mais cristalina e contendo platina apresentou um desempenho catalítico dezoito vezes maior que a amostra sem platina e que o catalisador de HTS de última geração ($2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Este sistema é um sólido à base de óxidos de ferro contendo óxido de cromo e de cobre. Dessa forma, o catalisador obtido representa uma alternativa promissora para a reação de HTS, em condições mais econômicas de operação industrial, ou seja, baixo conteúdo de vapor d'água. Além disso, os catalisadores obtidos apresentam a vantagem de não serem tóxicos e poderem ser facilmente manuseados e descartados.

Conclusões

Fosfatos de zircônio intercalados com cobre (II) ou platina (II), de diferentes cristalinidades, são catalisadores promissores para a reação de HTS, em condições de baixo conteúdo de vapor d'água. A atividade catalítica desses materiais é favorecida pelo aumento da cristalinidade, o que foi atribuído à maior organização das lamelas, aumentando a superfície interna e proporcionando maior contato entre os reagentes.

Notou-se que existe um compromisso entre a organização das estruturas hospedeiras, favorecendo a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos (cobre ou platina), com relação à atividade catalítica dos sólidos.

Os materiais contendo platina apresentaram desempenhos catalíticos superiores àqueles contendo cobre. Tais materiais foram cerca de dezoito vezes mais ativos que o catalisador de HTS de última geração.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FINBP, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- G. Alberti; M. Casciola; U. Constantino; R. Vivani Adv. Mater., 1996, 8, 291.
- G. Alberti; U. Constantino Journal of Molecular Catalysis, 1984, 27, 235.
- A. Clearfield; D.S. Thakur Applied Catalysis, 1986, 26, 1.
- A. Ginestra; P. Patrono; M.L. Berardelli; P. Galli; C. Ferragina; M.A. Massucci Journal of Catalysis, 1987, 103, 346.
- J.S. Campbell; P. Craven; P.W. Young Catalysis Handbook, Wolfe Scientific Books, London, 1970.
- H. Bohlbro; Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapor Over Oxide based catalyst, The Haldor Topsoe Research Laboratory, Verback, 1969.
- D.S. Newsome Catal. Rev.-Sci. Eng., 1980, 275, 2192.
- G.C. Chichen; R.H. Logan; M.S. Spencer Applied Catalysis, 1984, 12, 89.
- A. Clearfield; J.M. Kalnins J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38, 849.
- A. Clearfield; J.A. Stynes J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 117.
- S. Ahrland; J. Albertsson; A. Oskarsson; A. Niklasson J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 2069.
- P.J. Elving; E.C. Olson Anal. Chem., 1955, 27, 1817.
- D.N. Bernhardt; A.R. Wreath Anal. Chem., 1955, 27, 440.
- M. Webb; Ion Exchange Developments and Applications- Spec. Publ. -R. Soc. Chem., 182, 134, 1996.
- V. Vesely; V. Pekarek Talanta, 1972, 19, 219.
- J. Nováková; L. Kubelková; L. Brabec; Z. Bastl; N. Jaeger; G. Schulz-Ekloff Zeolites, 1996, 16, 173.
- A. Clearfield; Inorganic Ion Exchange Materials, Editora CRC Press, Boca Raton, Flórida, 1982.
- R. Hernández-Huesca; J. Santamaria-González; P. Maireles-Torres Appl. Catal. B, 2001, 29, 1.
- H. Bohlbro Acta Chem. Scand., 1963, 17, 7.



HIDROTRATAMIENTO DE ETANOL. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCION EN LA ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR γ -Fe₂O₃.

Nicolás Fellenz, Ana M. Alvarez, Jose F. Bengoa, Norma G. Gallegos, María V. Cagnoli y Sergio G. Marchetti*

CINDECA, Fac. Cs. Exactas, Fac. Ingeniería, U.N.L.P., CIC, CONICET Calle 47 No 257 (1900) La Plata, Argentina. march@quimica.unlp.edu.ar

CINDECA, Fac. Cs. Exactas, Fac. Ingeniería, U.N.L.P., CIC, CONICET Calle 47 No 257 (1900) La Plata, Argentina. march@quimica.unlp.edu.ar

Resumen-Abstract

Se sintetizó γ -Fe₂O₃ másico utilizando hidroacetato de Fe(III) como un compuesto intermedio en la etapa de preparación. El sólido se utilizó como catalizador en el hidrotreatmento de etanol a tres temperaturas de reacción lográndose una alta producción de H₂ y acetona. El catalizador fresco y usado fue caracterizado por DRX, BET y espectroscopía Mössbauer. Las medidas de actividad y selectividad se llevaron a cabo alimentando una mezcla de etanol-agua 1:9 molar a un reactor de lecho fijo mediante una bomba peristáltica.

Bulk γ -Fe₂O₃ was synthesized using Fe (III) hydroacetate as an intermediate compound during the preparation step. The solid was used as catalyst in the ethanol hydrotreatment carried out at three reaction temperatures leading to a high H₂ and acetone production. The fresh and used catalyst was characterized by XRD, BET and Mössbauer spectroscopy. The activity and selectivity measurements were performed in a fixed bed reactor. The reactants (ethanol and water in a 1-9 molar ratio) were introduced by a dosing pump.

Introducción

La utilización de recursos renovables como fuente de obtención de productos químicos de mayor valor agregado está adquiriendo un creciente interés. Dentro de esta línea, el hidrotreatmento de etanol utilizando catalizadores de diversos óxidos de Fe ha recibido especial atención, debido a la elevada actividad de alguno de ellos hacia la producción de dimetil cetona e hidrógeno como productos principales de reacción [1-4].

Utilizando α y γ -Fe₂O₃ en un trabajo previo se concluyó que solo el γ -Fe₂O₃ es capaz de producir la formación de acetona [5].

El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar la estabilidad de la fase γ del óxido de hierro en la reacción mencionada a medida que se incrementa la temperatura, observando la influencia de la misma en la selectividad y la conversión.

Experimental

Se preparó γ -Fe₂O₃ másico para ser utilizado como catalizador. El mismo se obtuvo por precipitación de una solución de Fe(NO₃)₃·9H₂O con NH₄OH 30% (pH = 9.77). Posteriormente se centrifugó para separar el gel obtenido. Al precipitado se le realizaron cinco lavados con una solución de acetato de amonio al 5%. El sólido se dejó secar en estufa a 333 K hasta peso constante. El hidroxido acetato de hierro obtenido, se calcinó durante 2 hs a 699 K en corriente de N₂ (100 ml/min), con una rampa de calentamiento de 10 K/min. El producto obtenido, Fe₂O₃, se oxidó en corriente de aire (150 ml/min) a 573 K durante 2 hs, calentando desde temperatura ambiente a la temperatura de calcinación con una velocidad de 2.3 K/min.

El sólido fresco y luego de ser utilizado en la reacción a tres temperaturas (llamados γ (f), γ (u-573), γ (u-673) y γ (u-758)) fueron caracterizados por adsorción de N₂, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Mössbauer

(EM) a 298 K. Los espectros Mössbauer fueron obtenidos con geometría de transmisión en un espectrómetro de 512 canales, de aceleración constante. Se utilizó una fuente de ⁵⁷Co en matriz de Rh de 50 mCi. La calibración de la velocidad se llevó a cabo usando una lámina de α -Fe de 6 μ m de espesor. Todos los corrimientos isoméricos mencionados en este trabajo están referidos a ese standard. Los espectros fueron evaluados usando un programa de ajuste de cuadrados mínimos no-lineales, con restricciones. Todas las componentes fueron ajustadas con líneas lorentzianas.

La actividad y selectividad de los catalizadores fue evaluada empleando un reactor de lecho fijo. La masa utilizada en todos los casos fue de 250 mg. Se alimentó una mezcla de etanol-agua (empleando bomba peristáltica), relación molar 1:9 y un caudal de 0.019 cm³/min, manteniendo una velocidad espacial constante e igual a 2 h⁻¹.

La mezcla fue pre-calentada y evaporada al ingresar al reactor, el cual fue operado a 573, 673 y 758 K durante 120 min. Cada corrida fue realizada por triplicado. Los productos condensados fueron analizados por cromatografía gaseosa utilizando una columna capilar DB-WAX con detector FID para analizar acetato de etilo, acetaldehído y acetona. Los productos gaseosos fueron recogidos en una bureta, midiéndose su volumen total y posteriormente analizados por cromatografía gaseosa utilizando una columna plot GS-Alumina con detector FID para determinar etano y etileno, una columna Porapak Q con detector TCD para evaluar el CO₂ y una columna de tamiz molecular con detector TCD para determinar H₂.

Resultados y Discusión

Las propiedades texturales del catalizador fresco y usado se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades texturales de los sólidos γ (f) y γ (u)

Catalizador	S _g (m ² /g)	D _p (Å)
γ (f)	19	24-73
γ (u-573)	17	200
γ (u-673)	13	300
γ (u-758)	6	18-25-300

S_g: superficie específica.
D_p: diámetro medio de poro.

Puede observarse como el catalizador disminuye su superficie específica al ser utilizado en la reacción. También puede verse como el incremento en la temperatura de reacción hace más marcada esta disminución.

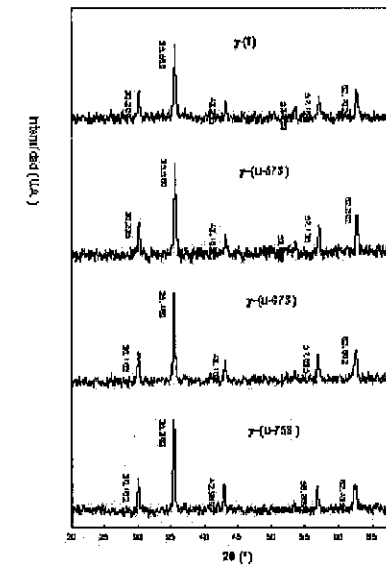


Figura 1. Diagramas de DRX del catalizador fresco y usado a diferentes temperaturas.

Los ensayos de DRX en γ (f), γ (u-573), γ (u-673) y γ (u-758) (Figura 1) indican la presencia de γ -Fe₂O₃ y/o Fe₂O₄. Esta técnica no resulta concluyente para identificar estos óxidos, ya que en algunos casos los sólidos presentan espectros idénticos. Los diagramas muestran la preservación de la cristalinidad en los catalizadores usados a todas las temperaturas cuando se los compara con el catalizador fresco.

En la Figura 2 se muestran los espectros Mössbauer del sólido fresco y usado a diferentes temperaturas. El catalizador fresco muestra un sextuplete ligeramente asimétrico. A medida que se incrementa la temperatura de reacción, comienza a observarse un hombro sobre el flanco derecho del pico más negativo. Finalmente, a la máxima temperatura de reacción pueden distinguirse claramente dos sextupletes parcialmente superpuestos sobre el lado de las velocidades negativas y totalmente superpuestos en los picos correspondientes a velocidades positivas. El espectro de γ (f) fue ajustado con un único sextuplete, cuyos parámetros hiperfinos (Tabla 2) corresponden a γ -Fe₂O₃ [6]. Los espectros del sólido usado a las tres temperaturas fueron ajustados con dos sextupletes: el de mayor campo hiperfino puede corresponder a γ -Fe₂O₃ y/o Fe₂O₄, mientras que el de menor campo corresponde a iones Fe³⁺ ubicados en sitios octaédricos. En el sólido γ (u-758) las cantidades

relativas de ambos sextupletes se corresponden con la estequiometría de Fe_3O_4 , por lo tanto puede concluirse que a la máxima temperatura de reacción, la presencia de H_2 generado en la reacción, reduce completamente el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 . Esta técnica permitió descartar la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el sólido, tanto fresco como usado a todas las temperaturas.

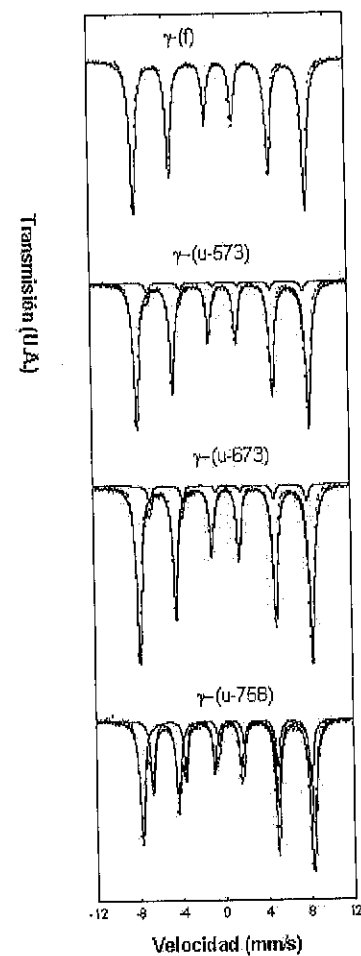


Figura 2. Espectros Mössbauer del catalizador fresco y usado a diferentes temperaturas.

Tabla 2. Parámetros Mössbauer a 298 K del catalizador fresco y usado a diferentes temperaturas.

Especies	Parámetro ^a	γ (I)	γ (u-573)	γ (u-673)	γ (u-758)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$H_A(T)$	49.7	49.8	50.0	49.7
y/o	$\delta_A(\text{mm/s})$	0.32	0.38	0.38	0.38
Fe_3O_4	$2e_A(\text{mm/s})$	0.01	-0.01	-0.01	-0.03
%		100	95	93	68
Fe^{2+}	$H_B(T)$	-----	45.0	45.4	45.8
	$\delta_B(\text{mm/s})$	-----	0.68	0.70	0.72
	$2e_B(\text{mm/s})$	-----	0.00 ^b	0.00 ^b	0.02
%		-----	5	7	32

^a Todos los corrimientos isoméricos están referidos a $\alpha\text{-Fe}$ a 298 K. ^b Parámetro fijado durante el ajuste

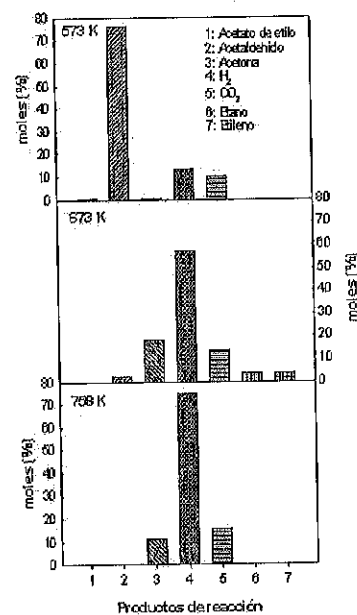


Figura 3. Diagramas de selectividad de los tests catalíticos.

Tabla 3. Datos de los tests catalíticos.

Temperatura de reacción (K)	Conversión de etanol (%)	Volumen total de gas (ml)
573	15	8.2
673	86	400.0
758	100	550.0

En la Tabla 3 y Figura 3 se muestran los resultados de los tests catalíticos a tres temperaturas de reacción. El incremento de la temperatura conduce a una mayor conversión de etanol, alcanzándose conversión total a 758 K. Además, la producción de acetona presenta un máximo a 673 K, mientras que el volumen de gas desprendido, donde el producto principal es H_2 , se incrementa con la temperatura.

Como puede verse en la Figura 3, a las tres temperaturas, la reacción progresa más allá de la deshidrogenación de etanol, ya que a partir de 573 K se observa la aparición de acetona entre los productos de reacción. Esto indicaría que ocurre una condensación aldólica del acetaldehído proveniente de la deshidrogenación del etanol [1].

Es importante remarcar que el aumento en la temperatura de reacción genera un incremento en la producción de H_2 , que conduce a una mayor reducción del catalizador como fue demostrado por Mössbauer. Cabe destacar que este proceso no produce desactivación, a diferencia de lo encontrado por otros autores [4] ya que, la conversión del reactivo fue completa a la máxima temperatura de reacción y en el tiempo de corrida estudiado. En estas condiciones, se observa un desplazamiento del diagrama de selectividades hacia los productos gaseosos, en especial hidrógeno.

Conclusiones

- Se obtuvo un $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con elevada actividad y selectividad en el hidrotatamiento de etanol. Utilizando hidroacetato de Fe(III) como un compuesto intermedio en la etapa de preparación
- El aumento de temperatura permite conseguir una conversión total de etanol con una producción mayoritaria de acetona e hidrógeno.
- Si bien la reducción del catalizador por la atmósfera de reacción no provoca desactivación durante el tiempo de síntesis estudiado, se produce un desplazamiento hacia la producción de H_2 , al aumentar la temperatura de reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Universidad Nacional de La Plata y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo financiero recibido para la realización del presente trabajo.

Referencias Bibliográficas

- Sreerama Murthy R., Patnaik P., Sidheswaran P. and Jayamani M., J. Catal. 109, 298 (1988).
- Iglésias G., Sánchez R., Díaz C., Suzarte A., Salim V.M.M. e Silva K.M., 70 Seminario Brasileiro de Catálise, Gramado, Brasil, 2, 430 (1993).
- Silva K.M. e Salim V.M.M., 80 Seminario Brasileiro de Catálise, Nova Friburgo, Brasil, 1, 133 (1995).
- Silva K.M., Eon J. e Salim V.M.M., XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Córdoba, Argentina, 3, 1485 (1995).
- N. Fellenz, A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, M.V. Cagnoli y S.G. Marchetti, Actas del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Isla Margarita, Venezuela, CD p.2230 (2002).
- Vandenbergh R.E., "Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology", International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientists, Belgium 4-6 (1991).



Geração de Hidrogênio a partir de Etanol

Paula B. de Mattos, Deborah V. César, Martin Schmal e Vera M.M. Salim*

NUCAT/PEQ/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro - Centro de Tecnologia, bloco G, sala: 115 - CEP: 20945-970, Rio de Janeiro, Brasil.
*e-mail: vera@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

A utilização do etanol para a produção de H₂ é estudada a partir das reações catalíticas heterogêneas de desidrogenação, desidratação e oxidação parcial e/ou reforma utilizando catalisadores a base de uma liga Cu-Co. A distribuição dos produtos de reação em atmosfera inerte e oxidante foi acompanhada através da evolução dos perfis das massas características do acetaldeído (29), etileno (27), CO (28), CO₂ (44), H₂O (18) e H₂ (2). Verifica-se que os catalisadores apresentam elevada formação de H₂ tanto em atmosfera inerte quanto oxidante. O catalisador formado apenas pela liga Cu-Co mostra-se mais adequado para o processo de geração de H₂ que é mais pronunciada em temperaturas acima de 400°C. A segregação de Cu⁰ favorece a formação de acetaldeído.

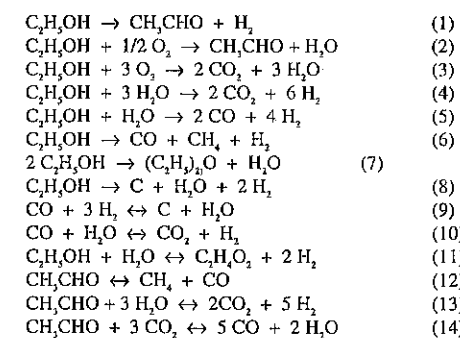
The use of ethanol for H₂ production is studied from the heterogeneous catalytic reactions of dehydrogenation, dehydration and oxidation partial and/or reforms using catalysts based on Cu-Co. The distribution of the products in inert and oxidant atmosphere was followed through the evaluation of the characteristic mass profiles of the acetaldehyde (29), ethylene (27), CO (28), CO₂ (44), H₂O (18) and H₂ (2). The catalysts showed high H₂ formation either in inert or oxidant atmosphere. The catalyst formed only by the Cu-Co alloy shows to be more appropriated for the process of the H₂ production. It is increased from temperatures above 400°C. The Cu⁰ segregation favors the formation of acetaldehyde.

Introdução

A importância da energia como fator determinante do desenvolvimento econômico e a crise energética delineada de forma aguda são constatações importantes que justificam a urgência de pesquisas nesta área. O uso do etanol para a produção de hidrogênio apresenta-se como uma alternativa viável dentro do panorama atual.

O desenvolvimento de processos competitivos, para geração de hidrogênio a partir do etanol exige que numa primeira etapa, sejam preparados catalisadores efetivos para a reação.

A análise termodinâmica das reações de oxidação parcial do etanol, de reforma e/ou do processo combinado (1,2) indica que, quando se trabalha em baixas temperaturas, usando normalmente catalisadores a base de cobre, o processo é termodinamicamente viável. Este envolve um número complexo de reações, descritas a seguir, que dependem de diferentes variáveis, dentre elas a formulação do catalisador usado:



Catalisadores a base de Cu (Cu-Ni-K/Al₂O₃, Cu-ZnO/Al₂O₃, Cu-Cr) e de outros metais de transição têm sido avaliados tanto para as reações de oxidação

parcial e reforma do etanol (3-6). Os catalisadores Cu-Ni-K/Al₂O₃ apresentam, segundo os autores, atividades aceitáveis para a reação de reforma com baixa seletividade devido a formação de metano, ácido acético, acetaldeído e dietiléter (3). Freni e colaboradores (6) demonstraram que os catalisadores de Ni/MgO possuem alta seletividade para H₂ como consequência da sua fraca tendência de produzir monóxido de carbono nas reações de decomposição do etanol. Figueiredo et al. (8) estudaram o catalisador Cu-ZnO/Al₂O₃ para esta reação e verificaram boa atividade e conversão.

Em trabalhos anteriores, estudamos a oxidação parcial do etanol, usando catalisadores a base de ferro (9-11), que se mostraram ativos e seletivos para a síntese de acetona a partir do etanol. Verificou-se que a lepidocrocita (γ-FeOOH) apresentou maior atividade e, que a maghemita (γ-Fe₂O₃) é a fase com a maior estabilidade.

Catalisadores bimetalícos 30%CuCo/SiO₂ (1Cu:1Co e 1Cu:2Co) foram estudados na reação de desidrogenação do cicloexanol. Observou-se um comportamento diferenciado quanto à estabilidade e seletividade, especialmente quando comparados aos monometalícos Cu/SiO₂ e Co/SiO₂. Este comportamento foi correlacionado à formação de uma liga Cu-Co e a segregação parcial do Cu nos catalisadores bimetalícos (12).

O presente trabalho avalia o uso do etanol como fonte de matéria-prima para geração de H₂ através do estudo das reações catalíticas heterogêneas de desidrogenação, desidratação e oxidação parcial e/ou reforma utilizando catalisadores bimetalícos Cu-Co/SiO₂. A correlação entre as propriedades físico-químicas dos catalisadores, variáveis de reação e atividade catalítica é também abordada.

Experimental

Preparação dos catalisadores.

Os catalisadores suportados em SiO₂ foram preparados a partir do método de evaporação (13) onde soluções 1M dos nitratos metálicos de Cu e de Co foram adicionadas ao suporte (Celite - 535, terra Diatomácea - 2,9m²/g) e após concentração em rotavapor (100°C), foram secos na mesma temperatura e calcinados em célula a 350°C/6h sob fluxo de ar. O teor metálico nominal total (Cu+Co) foi de 30% e a relação Cu:Co de 1:2 e 1:1.

Caracterização dos Catalisadores

Os teores metálicos foram determinados por absorção atômica por dissolução em HF e HCl. As fases presentes nos catalisadores foram identificadas por difração de raios-X (difratômetro Rigaku D Max Ultima, monocromador de grafite, Cu-Kα) e quantificadas utilizando o método de Rietveld, realizada em trabalho anterior (11). As varreduras realizadas no modo "2θ", com passos de 0,05°, no intervalo de 10° ≤ 2θ ≤ 110°, tempo de 1s.

Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica foi realizada em uma unidade de TPD/TPR 2900 (Micromeritics) com injeção de pulsos e equipada com um saturador e acoplada a um espectrômetro de massas (Balzers, QMS200). Para estas análises os precursores óxidos foram reduzidos a 350°C/3h sob fluxo de 1,6% H₂/Ar, seguido de limpeza com fluxo de He (30mL/min) por 30min. Os testes catalíticos obedeceram a seguinte seqüência.

Branco - aquecimento contínuo do catalisador de 25-600°C, em atmosfera inerte (He) e em atmosfera oxidante (5% O₂/He).

Reação de desidrogenação/desidratação - seqüência de pulsos de etanol na faixa de 100°C até 600°C, usando He como gás de arraste. Análise dos produtos em intervalos de 100°C.

Reação de oxidação parcial - pulsos de etanol na faixa de 100 até 600°C, usando 5% de O₂/He como gás de arraste.

Os produtos foram analisados em intervalos de 100°C e sua distribuição acompanhada através da evolução dos perfis das massas características: acetaldeído (29), etileno (27), CO (28), CO₂ (44), H₂O (18) e H₂ (2). Para comparar o desempenho dos catalisadores cada sinal característico foi normalizado pela quantidade de catalisador utilizado na reação e os gráficos construídos usando a mesma escala.

Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta resultados de absorção atômica e DRX, bem como a análise quantitativa dos catalisadores estudados (método de Rietveld). O catalisador 1:2CuCoSi é formado por uma liga Cu-Co suportado na sílica (cristobalita), enquanto o catalisador 1:1CuCoSi apresenta uma fração de Cu⁰ além da liga Cu-Co. Estes catalisadores foram caracterizados e o detalhamento das análises encontra-se em trabalho anterior (13).

Tabela 1. Propriedades dos catalisadores estudados.

Catalisador	%Cu	%Co	Fases identificadas
1:2CuCoSi	7,2	15,8	liga Cu-Co (32,6%) Cristobalita (67,4%)
1:1CuCoSi	14,8	13,5	liga Cu-Co (30,3%) CuO (8,5%) Cristobalita (61,2%)

Os testes catalíticos foram realizados com o objetivo de avaliar a influência das variáveis - temperatura de reação, atmosfera de reação e tipo de catalisador - na distribuição dos produtos de reação. As figuras 1-3

apresentam a distribuição de H_2 e demais produtos de reação para os catalisadores 1:2CuCoSi e 1:1CuCoSi em atmosfera inerte. Na figura 1 observa-se um aumento na formação de H_2 a partir de 400°C, com uma diferenciação no desempenho. Acima desta temperatura o catalisador 1:2CuCoSi apresenta um aumento significativo na formação de H_2 .

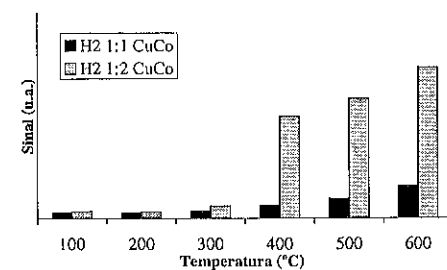


Figura 1. Perfil de distribuição do H_2 em atmosfera inerte.

A análise das figuras 2 e 3 permite verificar a baixa formação de acetaldeído e etileno (figura 2) para os dois catalisadores e que a reação de desidrogenação é favorecida na faixa de temperatura entre 300-400°C (reação 1). A formação de H_2O , CO e CO_2 (figura 3) aumenta a partir de 400°C, indicando um craqueamento térmico e/ou reforma do acetaldeído (reações 12-14).

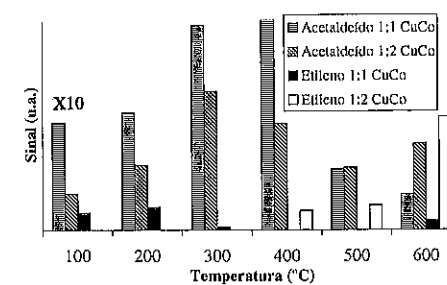


Figura 2. Perfil de distribuição do acetaldeído e etileno em atmosfera inerte.

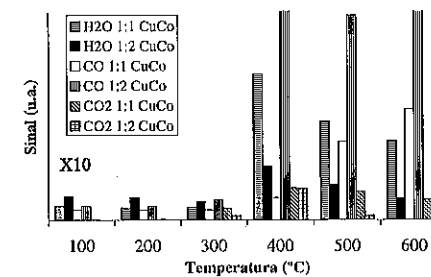


Figura 3. Perfil de distribuição do CO , CO_2 e H_2O em atmosfera inerte.

Em estudo realizado anteriormente, onde o sistema bimetalico Cu-Co/SiO₂ foi avaliado frente à reação de desidrogenação do ciclohexanol, verificou-se uma elevada seletividade para ciclohexanona e valores superiores ao catalisador monometálico Cu/SiO₂ (utilizado nos processos industriais). A adição de Co ao catalisador, portanto, aumentou a capacidade desidrogenante do Cu. Este comportamento foi atribuído à formação de uma liga Cu-Co nestes catalisadores (12). Para a reação de oxidação parcial do etanol também foi observado comportamento diferenciado entre os dois catalisadores. A maior formação de H_2 no catalisador 1:2CuCoSi pode ser atribuída ao maior sinergismo entre o Cu e o Co, uma vez que neste catalisador existe uma maior fração de liga Cu-Co e espinelho Cu-Co (CuCo₂O₄) do que no 1:1CuCoSi (tabela 1).

Os resultados dos testes realizados em atmosfera oxidante, apresentados a seguir, permitem verificar que o perfil de formação de H_2 (figura 4) apresenta comportamento semelhante ao observado para a reação em atmosfera inerte (figura 1) e melhor desempenho para o catalisador 1:2CuCoSi.

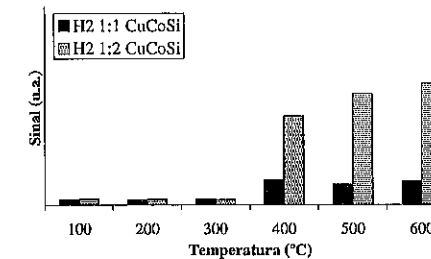


Figura 4. Perfil de distribuição do H_2 em atmosfera oxidante.

A avaliação da distribuição qualitativa dos produtos secundários da reação, acetaldeído e etileno (figura 5), permite observar que ocorreu baixa formação de etileno independente do catalisador utilizado. No entanto, para o acetaldeído observa-se uma maior formação em atmosfera oxidante, em especial quando o catalisador 1:1CuCoSi é utilizado.

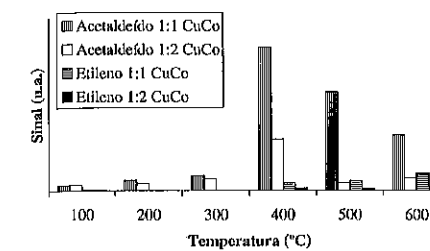


Figura 5. Perfil de distribuição dos produtos secundários: acetaldeído e etileno em atmosfera oxidante.

A figura 6 apresenta a distribuição qualitativa da formação dos produtos H_2O , CO e CO_2 em atmosfera oxidante.

A formação significativa de H_2O para o catalisador 1:1CuCoSi até a temperatura de 300°C é coerente com o resultado da figura 5 e mostra a maior capacidade oxidante deste catalisador na faixa de 100-300°C.

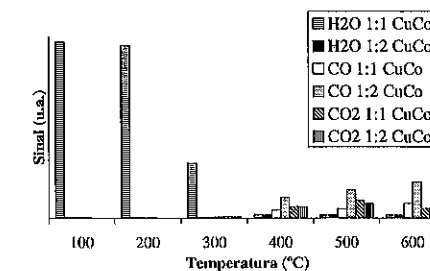


Figura 6. Perfil de distribuição do CO , CO_2 e H_2O em atmosfera oxidante.

Verifica-se, portanto, que em atmosfera oxidante as diferenças entre os catalisadores 1:2 e 1:1 são mais pronunciadas. Para o catalisador 1:1CuCoSi ocorre preferencialmente a oxidação parcial do etanol (reação 2) para toda a faixa de temperaturas estudadas, com baixa seletividade para H_2 ; enquanto com o catalisador

1:2CuCoSi a formação de acetaldeído é significativamente menor e observa-se expressiva geração de H_2 .

A baixa seletividade do catalisador 1:1 CuCoSi pode ser atribuída à presença de uma fração de Cu segregado (8,5%). Este resultado está de acordo com as observações de Mariño e colaboradores (3) que, ao estudarem catalisadores Cu-Ni-K/Al₂O₃ na reação de reforma do etanol, verificaram diminuição da conversão e aumento da formação de produtos condensáveis como o ácido acético e o acetaldeído para o catalisador onde havia significativa segregação de cobre.

No presente trabalho, os resultados mostram ainda, que temperaturas entre 400-600°C favorecem um maior rendimento da reação.

Conclusões

- o estudo realizado permitiu observar que:
 - os catalisadores bimetalicos Cu-Co/SiO₂ apresentam atividade para geração de H_2 a partir do etanol;
 - o catalisador 1:2CuCoSi, onde o Cu e o Co estão presentes na mesma fase, mostra-se mais adequado para este processo;
 - a segregação de fases favorece a oxidação parcial para acetaldeído;
 - a maior formação de H_2 é obtida a partir de 400°C.

Referências Bibliográficas

- I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana *Inter. Journal of Hydrogen Energy* **2000**, 25, 31.
- T. Ioannides et al. *Power Sources* **2001**, 92, 17.
- F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, *Inter. Journal of Hydrogen Energy* **2001**, 26, 665.
- F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde in *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul*, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 1, 402.
- V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J. P. Lisse, S.B-Mauduit, C. Mirodatos, *J. Power Sources* **2001**, 4549, 1.
- S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, *J. Power Sources* **2002**, 4704, 1.
- R. T. Figueiredo, V.M.M. Salim, P. R. de la Piscina, N. Homs in *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul*, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 1, 432.
- S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, *Journal of Power Sources* **2000**, 4704, 1.
- G. Iglesias, R. Sanchez, C. Diaz, A. Suzarte, V.M.M. Salim, K.M. da Silva, in *Anais do VII Seminário Brasileiro de Catálise*, 1993, Vol. I.

10. K.M.Silva, V.M.M. Salim in Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise, Nova Friburgo, 1995, Vol. I, 133.
11. K.M.Silva, V.M.M. Salim in Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1996, Vol. II, 1104.
12. D. V. César, C. A. C. Pérez, V.M.M. Salim, M. Schmal, *Appl. Catal. A* 1999, 176, 205.
13. D. V. César, C. A. C. Pérez, M. Schmal, V.M.M. Salim, *Phys. Stat. Sol.* 2001, 187, 321.



Dynamic Mechanism of Methanol Oxidation over Silica Supported Molybdenum Oxide Studied by *in situ* FTIR

S. Ted Oyama¹, Rakesh Radhakrishnan¹, Milan Seman², Junko N. Kondo², Kazunari Domen²

¹Environmental Catalysis and Materials Laboratory
Department of Chemical Engineering, Virginia Tech, Blacksburg,
Virginia 24061, USA

Email: oyama@vt.edu

²Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology Nagatsuta 4259,
Midori-ku, Yokohama, 226-8503, Japan

Resumo-Abstract

The mechanism of methanol oxidation over highly dispersed 1 % MoO₃/SiO₂ was studied using a combination of steady-state and transient kinetic measurements together with *in situ* Fourier transform infrared (FTIR) observations of surface adsorbed species. The main reactive intermediates were methoxide species formed on surface Mo centers. Deuterium substitution experiments showed that these species decomposed through a rate-determining C-H bond-breaking step to form the primary product of reaction, formaldehyde. The steady-state data gave an apparent activation energy of 89 kJ/mol, while the oxidation rate of the surface intermediate gave an activation energy for the rate-determining step of 108 kJ/mol. The difference in these gives a heat of adsorption of -19 kJ/mol.

Although the oxidation reaction occurred on the Mo centers, the methoxide species were found to migrate to the silica support and reversibly displace silica OH groups. Two kinds of methoxide species were distinguished, spectators and active intermediates. Only the active intermediates could be oxidized at temperatures lower than 300 °C and these were the actual participants in the reaction. Quantitative FTIR measurements indicated that the number of methoxide species on the silica support was about 6 times larger than the number of Mo centers. Thus, the silica surface, which was otherwise inert, participated in a non-innocent manner, holding a substantial population of the reactive intermediates.

Introdução

The methanol oxidation reaction on oxide catalysts has been the subject of much work aimed at understanding the mechanism of the reaction. In a recent study Burcham, Badlani, and Wachs (1) carried out a comprehensive comparison of the kinetics over a wide number of supported oxide catalysts. Using *in situ* infrared spectroscopy to monitor the surface intermediates, they concluded that methoxide species were involved in the reaction and that at differential conditions the kinetics were described by the general expression:

$$r_i = k_{\text{ads}} K_{\text{ads}} P_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (1)$$

where r_i is the turnover rate, k_{ads} is the rate constant for the rate-determining step, and K_{ads} is the equilibrium

constant for methanol adsorption. In this study we have carried out an in-depth study of the fundamental surface steps involved in methanol oxidation on 1 % MoO₃/SiO₂. Although our overall results are consistent with the general form of the proposed rate expression and with the finding that methoxide species are the key intermediate (1), we have uncovered new phenomena that shed fresh light on how a catalyst-support system can function. What we find is that the support surface can act as a reservoir or storage medium for both unreactive spectator species, which are not involved in the chemical transformations, and for reactive intermediates, which are actual participants in the reaction. We call this action by the support non-innocent behavior. Using quantitative *in situ* infrared spectroscopy we have measured the storage capacity of the surface and find it to be substantial, in this case 6 times the number of active sites actually carrying out the reaction. The findings here will require a

reassessment of the role of the support in many catalytic reactions.

Experimental

The preparation and characterization of the catalyst was described in detail in a previous publication (ii). Briefly, a 1 wt. % molybdenum oxide supported on silica catalyst ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$) was prepared by the impregnation of an aqueous solution of ammonium heptamolybdate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Aldrich >99.99 %) on silica (Cabosil BH-5, $350 \text{ m}^2/\text{g}$) using the incipient wetness technique. This was followed by drying at 120°C for 6 h and calcination at 500°C for 6 h.

A full description of the structure of the catalyst was provided by laser Raman spectroscopy, NEXAFS and EXAFS measurements supplemented by Hartree-Fock ab initio calculations at the 3-21G(d) level (iii). The combination of these techniques revealed that the molybdenum species in the $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst were atomically dispersed and had tetrahedral geometry.

Kinetic and spectroscopic measurements on the $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalyst were made in a system combining a flow reactor and an infrared spectrometer. The reactor consisted of a heatable, evacuable sample cell attached to a gas delivery system and a gas chromatograph.

Experimental conditions were chosen so as to give low conversions (< 10 %) and resulted in differential operation. Absence of internal diffusion limitations was checked using the Weisz-Prater criterion (iv). It was confirmed that at the highest temperature used (350°C) the quantity R^2/rC_pD_c had a value of 0.37, where R = thickness of wafer (cm), r = volumetric rate ($\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ s}$), C_p = methanol concentration (mol/cm^3), D_c = diffusivity of methanol (cm^2/s), and satisfied the criterion,

$$R^2/rC_pD_c < 1 \quad (2)$$

The same apparatus was used for the *in situ* studies of surface processes by transmission Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The catalyst was in the form of a self-supported wafer (20 mg of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ or SiO_2). The IR windows were made of KBr, with a diameter of 15 mm. The FTIR spectra were recorded at a resolution 4 cm^{-1} using a rapid scan spectrometer (Jasco, model 620) equipped with a TGS (triglycine sulfate) detector, with the measurements from 32 scans usually averaged.

Resultados e Discussão

Methanol adsorption resulted in the consumption of OH groups on the silica surface and the formation of physisorbed methanol (molecularly adsorbed) and methoxide species (dissociatively adsorbed). The methoxide species were characterized by C-H bands at 2999, 2957, and 2857 cm^{-1} , while molecular methanol was identified by bands at 3037 and 2840 cm^{-1} . During oxidation of preadsorbed methoxy groups in the absence of methanol in the gas phase above 200°C , two bands appeared at 1776 and 1750 cm^{-1} . As the methoxy groups

were oxidized, these bands at first increased in intensity and then decreased. It is proposed that they are bands due to C=O stretching in formaldehyde physisorbed on silica. On bare silica, methoxide species are oxidized very slowly below 300°C , and correspondingly, only a small amount of formaldehyde was observed, while the reaction proceeds more rapidly on the silica-supported molybdenum oxide.

Quantification of the number of methoxy groups adsorbed on $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ was carried out by determination of the extinction coefficient of its band at 2857 cm^{-1} . This band was chosen because it had the least overlap with other bands and provided the best signal for quantification using Beer-Lambert's Law. The measurements were carried out in successive steps by adsorbing on the catalyst small amounts of methanol diluted in He (0.57 to 5.8 mol %). The adsorbed amount was measured manometrically (by pressure drop). The extinction coefficient ($E_{\text{CH}_3\text{O}}$) represents the slope of the integrated intensity ($A_{\text{CH}_3\text{O}}$) versus adsorbed molar amount ($n_{\text{CH}_3\text{O}}$) curve, and is based on the assumption that one adsorbed methanol molecule forms one methoxy molecule. The estimated coefficient was standardized by the weight of the catalyst (W_{cat}) and by the area of the catalyst exposed to the IR beam ($S_{\text{beam}}/S_{\text{cat}}$), as measured by an iris attachment.

$$A_{\text{CH}_3\text{O}} = \frac{n_{\text{OCH}_3}}{W_{\text{cat}}} \cdot \frac{S_{\text{beam}}}{S_{\text{cat}}} \cdot E_{\text{OCH}_3} \quad (3)$$

The extinction coefficient was estimated as 46 ± 0.25 (intensity/gmmol). The results showed a high degree of linearity (linear regression coefficient $r^2 = 0.9992$) indicating that the assumptions were correct.

At the saturation point almost all the SiOH groups are consumed by the methoxy groups, because CH_3O^* groups replace silanol $^*\text{OH}$ groups in a ratio of 1:1. Therefore, it is possible to estimate the number of silanol OH groups by comparing the intensity of the 2857 cm^{-1} band (CH_3O^*) to the 3740 cm^{-1} band (Si-OH). The amount of surface methoxy groups at the saturation point is estimated to be 0.39 mmol/g , while the amount of silanol groups on the pretreated sample is 0.41 mmol/g .

The quantity of surface Mo atoms is calculated from the loading amount (1 wt. %) as 0.070 mmol Mo/g . The quantity of surface Mo atoms can be also calculated from the oxygen uptake value, which was measured as $37 \mu\text{mol/g}$. Presuming a stoichiometry of one oxygen atom per surface metal atom, the Mo amount is calculated as 0.074 mmol Mo/g , which is in good agreement with the previous value obtained from the loading amount. The metal dispersion for $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ is, therefore, close to 100 %, and is consistent with results of our previous characterization study, which indicated that the Mo is in the form of atomically dispersed tetrahedral species (ii).

Comparison of the number of methoxy groups (0.39 mmol/g) and silanol groups (0.41 mmol/g) to the number of surface molybdenum atoms (0.070 mmol/g) clearly

indicates that the methoxy groups are located on the silica support. At the saturation point the ratio of methoxy groups to molybdenum atoms equals 5.6. This indicates, that the methoxy groups are present on silica as Si-OCH₃. Thus, the methoxy groups are first formed on the molybdenum center and then undergo spillover onto the silica support.

The rates of oxidation of the methoxy groups for different temperatures showed two distinguishable stages. In the beginning stage the oxidation rate was rapid, while in the subsequent stage it was very slow. In this second stage a certain quantity of methoxy groups remained on the surface. Only the second type of process (slow oxidation) occurred on plain silica. This type of dynamic behavior suggests that there are two types of methoxy groups on silica supported molybdenum oxide. The highly reactive methoxide species are only observed when there is Mo on the surface, and are probably present in the vicinity of the Mo centers. The less reactive methoxy groups persist for a prolonged period and are only spectators. The portion of the slowly oxidizing methoxy groups amounts to approximately 16-20 % of the total amount for reaction at 230 - 250°C . A simple calculation yields that the amounts of quickly disappearing methoxide species and slowly disappearing methoxide species are 4.5 and 1.1 species, respectively, per 1 molybdenum oxide species at 250°C . The identification of these two types of species is probably the most significant finding of this study. The slowly reacting species can be considered as spectators on the support. The rapidly reacting species are active participants in the reaction, but are not directly adsorbed on the Mo centers. They are formed on the Mo complexes, then undergo spillover to the silica surface, but can migrate back to the Mo centers to be oxidized. This is the first time such species have been identified and quantitated in a catalytic system.

The results give the following picture for the reaction. Methanol adsorbs as physisorbed methanol and methoxide species. Volatile physisorbed methanol is only observed at low temperatures and readily desorbs in vacuum or helium flow. Methanol adsorbs dissociatively to form methoxy groups, and this occurs on Mo centers, as SiO_2 by itself is inactive. The methoxy groups go on to produce formaldehyde, which desorbs. There is no increase in hydroxide groups upon methanol adsorption, so any OH groups formed likely go on to produce water, which immediately desorbs. The oxidation of the methoxide species also occurs on the supported molybdenum oxide or in its vicinity and involves a C-H bond cleavage step, which is rate determining. Because of the negligible activity of SiO_2 , the activation of oxygen is also considered to take place on the supported molybdenum oxide. The formaldehyde that is formed interacts weakly with the surface and is only observable as a physisorbed species when methanol is absent from the gas phase. In the presence of methanol it quickly desorbs. Further oxidation produces CO, CO_2 and water.

The process of migration of the methoxide species formed on the molybdenum center to the silica sites is an

example of spillover. The inverse process of migration back to the molybdenum center is a case of the porthole effect (v), except that in this case the methoxy group undergoes reaction at the metal oxide center not simple desorption. The porthole effect was first postulated by Taylor (vi) and invoked by Fujimoto and Toyoshi (vii) to explain the effect of metal particles in the dehydrogenation of pentane on carbon. The role of the metal particles was to allow desorption of hydrogen, which was formed on the carbon and otherwise stayed and blocked sites.

Conclusões

Kinetic data for methanol oxidation over $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ were obtained and details on the reaction mechanism and the role of the support in the catalytic reaction have been clarified by a quantitative *in situ* FTIR method combined with product analysis by gas chromatography.

Molybdenum oxide is the active site in the silica-supported molybdenum oxide system and promotes methanol and oxygen activation, methoxide oxidation and desorption of formaldehyde and water. Two kinds of methoxide species were observed, participants and spectators. Only the active participants could be oxidized at temperatures lower than 300°C . The support (silica) was found for the first time to have a new role in a catalytic reaction, namely as a storage place for both active and spectator reaction intermediates. Until now it has been commonly presumed that the reaction occurred solely on supported molybdenum oxide and that all non-reactive species were found on silica. The findings of our studies will require a complete reexamination of the results of alcohol oxidation on supported oxides, and possibly other reactions on supported systems.

Agradecimentos

M. S. is grateful to Japanese government (Monbusho) for long-term scholarship and other support. R. R. and S. T. O. thank the Director of the Division of Chemical and Thermal Systems for support of this work through Grant CTS-9815041.

Referências Bibliográficas

1. L. J. Burcham, M. Badlani, I. E. Wachs, *J. Catal.* **2001**, 203, 104
2. R. Radhakrishnan, C. Reed, S. T. Oyama, M. Seman, J. N. Kondo, K. Domen, Y. Ohminami, K. Asakura, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8519
3. S. T. Oyama, R. Radhakrishnan, M. Seman, J. Nomura, K. Domen, K. Asakura, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, In press.
4. P. B. Weisz, C. D. Prater, *Adv. Catal. Relat. Subj.* **1954**, 6, 143
5. M. Boudart, G. Djégamariadassou, *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions* Princeton Univ. Press, Princeton, **1984**, p. 206
6. H. Taylor, *Proc. 2nd Int. Cong. Catal.*, Editions Technip., Paris, **1960**, Vol. 1, p. 159
7. K. Fujimoto, S. Toyoshi, *Proc. 7th Int. Cong. Catal.*, Seiyama, T., Tanabe, K., eds., Kodansha, Tokyo, **1981**, p. 235



Deshidrogenación Oxidativa de Etilbenceno a Estireno Catalizada con Carbones Activados Desarrollados a partir de una Especie de Madera Nativa

Jorge P. de Celis, María S. Villaverde, M.C. Basso, Ana L. Cukierman, Norma E. Amadeo*

Laboratorio de Procesos Catalíticos - Dpto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, y Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE) - Depto de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias, Intendente Güiraldes 2620. (1428) Buenos Aires, Argentina. E-mail: norma@di.fcen.uba.ar

Resumen-Abstract

Resumen: Se desarrollan carbones activados a partir de aserrín de *Prosopis ruscolifolia* mediante el proceso de activación química con ácido fosfórico en condiciones moderadas de operación. La performance catalítica de estos carbones en la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno y de una muestra comercial, empleada con fines comparativos, se evalúa en condiciones pre-establecidas de control químico. Los carbones preparados poseen área BET y volumen total de poros (2280 m²/g and 1.7 cm³/g) superiores a la muestra comercial, aunque su contenido de grupos totales oxigenados ácidos/polarizables superficiales y carbonilos son inferiores. Los carbones preparados presentan una razonable actividad catalítica. Se alcanzan rendimientos de alrededor del 25 % en estado estacionario, levemente inferiores a los determinados para la muestra comercial, en concordancia con su menor contenido de carbonilos. Los carbones desarrollados, luego de su empleo, evidencian una reducción en el área específica y el incremento de los grupos oxigenados totales, atribuibles a la deposición de coque con el curso de la reacción.

Abstract: Activated carbons are developed by phosphoric acid activation of sawdust from *Prosopis ruscolifolia* under a self-generated atmosphere and moderate process conditions. Their catalytic performance in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene is examined at pre-established kinetic control conditions. A commercial activated carbon is also used for comparison. The prepared carbons show BET surface area and total pore volume (2280 m²/g and 1.7 cm³/g) higher than the commercial sample, though their contents of total polar/acidic surface oxygen functional groups and carbonyls are lower. Conversion of ethylbenzene and styrene yields for both carbons are evaluated. The wood derived carbons exhibit a reasonable catalytic activity. Styrene yields of about 25 % are attained in steady state, slightly lower than those obtained for the commercial sample, in agreement with their lower carbonyls amount. A reduction in the surface area and an enhancement of total surface oxygen groups are determined for the spent wood-carbons, attributable to coke deposition with the reaction course.

Introducción

La producción de hidrocarburos insaturados tiene gran importancia en el desarrollo de la industria química. Entre los hidrocarburos insaturados aromáticos, el estireno (ET) es uno de los más importantes. En la actualidad la deshidrogenación directa del etilbenceno (EB) es el proceso más usado comercialmente para la manufactura de ET. Cerca del 90 % del estireno producido en el mundo utiliza este método. La deshidrogenación oxidativa (DHO) de EB a estireno es un proceso

alternativo promisorio para su producción ya que no está limitada por el equilibrio y puede llevarse a cabo a menores temperaturas. Sin embargo, su principal limitación es la formación de productos de oxidación total. Un desafío en este campo es el desarrollo de nuevos catalizadores.

Recientemente, se han alcanzado resultados alentadores para esta reacción empleando como catalizador carbones activados (CAs) comerciales, modificados mediante tratamientos térmicos y/o químicos [1,2]. Se ha encontrado que las áreas específicas altas y el

mayor contenido de grupos funcionales oxigenados de la superficie de los CAs favorecen su performance catalítica en la DHO de EB a ET. Considerando que las propiedades texturales y los grupos funcionales de la superficie de los CAs dependen del precursor utilizado en su preparación, como así también de la estrategia y condiciones de activación [3], resulta interesante examinar la factibilidad de desarrollar CAs con características específicas para su empleo como catalizador en la DHO de EB, a partir de precursores económicos y de disponibilidad segura y procesos de activación que conduzcan a altos rendimientos de CAs.

En este contexto, el objetivo del presente trabajo es la obtención, caracterización y evaluación de la performance catalítica en la DHO de EB a ET de carbón activado, empleando como precursor residuos de vinal, una especie de madera semidura nativa del bosque chaqueño de fácil crecimiento, y el proceso de activación química con ácido fosfórico. Con fines comparativos, se lleva también a cabo la caracterización y la evaluación de la performance catalítica de un carbón activado comercial.

Experimental

Preparación y caracterización de los carbones activados.

En la preparación del carbón activado, se empleó, como precursor, trozos de vinal (*Prosopis ruscolifolia*) sin corteza. Se procedió a la molienda y tamizado del mismo, a fin de utilizar partículas de tamaño uniforme, y se seleccionó la fracción de diámetro de partícula en el rango 0,5-1mm. La caracterización química del aserrín se llevó a cabo mediante los análisis próximo, según normas ASTM, y elemental, usando un instrumento Carlo Erba EA 1108. En la Tabla 1 se presentan los resultados de los análisis próximo y elemental del aserrín de vinal.

La preparación del carbón activado a partir del aserrín de vinal (CAV) se llevó a cabo mediante el proceso de activación química empleando ácido fosfórico como agente activante. La muestra de aserrín se impregnó con solución de H₃PO₄ (50% p/p), de modo de obtener una relación en peso ácido/precursor de 2.

La muestra impregnada se trató térmicamente en un reactor de lecho fijo escala banco, calefaccionado mediante un horno eléctrico, a 450°C durante 30 minutos en atmósfera auto-generada. Posteriormente, se procedió al lavado del producto obtenido. La descripción completa del equipo y procedimiento empleados se han detallado en trabajos previos [4-6]. El rendimiento obtenido fue de alrededor del 40 %.

Se realizó la caracterización fisicoquímica de los CAs preparados y de una muestra comercial (CAC) empleada con fines comparativos. En particular, se determinaron las isotermas de adsorción de N₂ (-196 °C), empleando un sortómetro Micromeritics Gemini 2360. Se aplicó el

procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (SBET) de los carbones activados. El volumen total de poros (VT) se calculó a partir del volumen de N₂ adsorbido a la máxima presión relativa (p/p_s=0.99). Los volúmenes de microporos (V_{micro}) y de mesoporos (V_{meso}), y el radio medio de poros (r) se evaluaron según el procedimiento detallado en la literatura.[6]

Se determinó el contenido total e individual de grupos funcionales oxigenados ácidos/polarizables de la superficie de los carbones activados utilizando un procedimiento modificado basado en el método de Boehm.[6,7]. Estos grupos involucran, fundamentalmente, carbonilos, fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos.

Además, a fin de obtener más información sobre el comportamiento catalítico del CAV desarrollado en la reacción de DHO, se examinó si se producen variaciones en sus características fisicoquímicas con la evolución de la misma. Con este propósito, se llevaron a cabo las determinaciones descriptas precedentemente para muestras del CAV después de su empleo en la reacción de DHO.

Tabla 1. Caracterización química del aserrín de vinal empleado como precursor

Análisis próximo	% en peso, base seca
Material volátil	75.4
Cenizas	2.4
Carbono fijo*	22.2
Análisis elemental	% en peso, base seca y libre de cenizas
C	47.1
H	6.2
N	0.4
O*	46.3

*Estimado por diferencia.

Ensayos de evaluación catalítica.

La DHO de etilbenceno se estudió en un reactor de lecho fijo operado a presión atmosférica. El reactor fue construido en tubo Pyrex de 13 mm de diámetro interno, calefaccionado externamente con un horno eléctrico. La temperatura se controló mediante una termocupla deslizante ubicada en el interior del lecho. El etilbenceno se alimentó al reactor por arrastre en una corriente de aire diluido con nitrógeno que burbujeaba a través de un saturador. La relación etilbenceno / O₂ en la alimentación se controló ajustando tanto la temperatura del saturador como el caudal de nitrógeno. Dado que la reacción es exotérmica y con el fin de evitar gradientes de temperatura en el reactor, se diluyó el catalizador con partículas de vidrio en relación catalizador /vidrio de 1/5.

En todos los ensayos se utilizó N_2 como inerte. La composición de la alimentación y del efluente se determinó por cromatografía gaseosa en línea, utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard 6890 PLUS con columnas de HP INNOWAX de polietilenglicol.

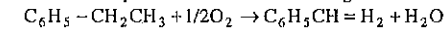
Se llevaron a cabo ensayos preliminares empleando diferentes diámetros de partícula, caudales totales de gas y temperaturas. Estos ensayos mostraron una contribución despreciable de reacción en fase homogénea y la ausencia de limitaciones difusionales internas y externas para un diámetro de partícula menor a 600 μm y un caudal de gas igual o mayor a 174 ml/min, trabajando a una temperatura de 350 °C.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en las condiciones operativas que se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de operación empleadas en las experiencias de DHO.

Masa de carbón activado	0.78 g
Diámetro de partícula	$\leq 600 \mu m$
Caudal total de alimentación	600 ml/min
Fracción molar de EB	0.01
Concentración de O_2 en la alimentación	1.0 % v/v
Temperatura de reacción	350 °C

La reacción que describe la DHO es la siguiente:



Los principales productos obtenidos fueron estireno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. También se detectaron trazas de tolueno y benzaldehído. La performance catalítica de los CAs en la reacción de DHO se evaluó en términos de la conversión de etilbenceno (X) y del rendimiento a estireno (R), de acuerdo a:

$$\text{Conversión: } X = \frac{F_{EBe} - F_{EB}}{F_{EBe}}$$

$$\text{Rendimiento: } R = \frac{F_{ET}}{F_{EBe}}$$

donde F_{EBe} es el flujo molar de etilbenceno a la entrada del reactor, F_{EB} el flujo molar de etilbenceno a la salida del reactor, y F_{ET} el flujo molar de estireno a la salida del reactor.

Resultados y Discusión

Caracterización fisicoquímica de los CAs.

En la Figura 1 se ilustran las isotermas de adsorción de N_2 (-196 °C) determinadas para el carbón activado desarrollado en atmósfera auto-generada (CAV) y para la muestra comercial (CAC) empleada como referencia. Estas muestran los volúmenes de N_2 adsorbidos en función de la presión relativa, p/p_0 , siendo p_0 la presión de saturación. En la misma figura, se incluye también la isoterma obtenida para una muestra del carbón activado desarrollado a partir del aserrín de vinal luego de su empleo como catalizador en la reacción de DHO; éste se indica como CAV*.

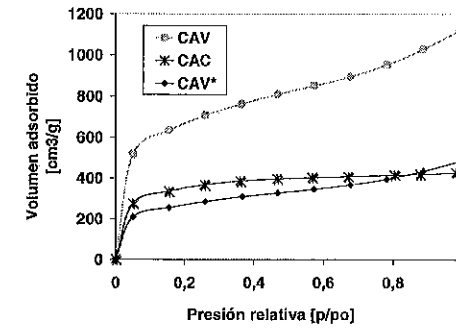


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 (-196 °C) para el carbón activado desarrollado a partir del aserrín de vinal en atmósfera auto-generada, original (CAV) y después de su empleo en la DHO (CAV*), y para la muestra comercial (CAC).

Como puede apreciarse en la Figura 1, el volumen de N_2 adsorbido es mayor para el carbón activado derivado del aserrín de *P. ruscifolia* que para la muestra comercial, en todo el rango de presiones relativas. De acuerdo a la clasificación IUPAC, la forma de la isoterma para el CAV indica características entre las de tipo I y II, sugiriendo que las matrices porosas de los carbonos activados desarrollados están conformadas por microporos (hasta 2 nm) y mesoporos (de 2 a 50 nm). En cambio, la isoterma determinada para la muestra comercial pertenece al tipo I; el plateau extenso y bien definido que caracteriza a esta isoterma señala que el CAC presenta matrices predominantemente microporosas [3].

Las características texturales de los carbonos activados desarrollado y comercial, estimadas a partir de las isotermas de adsorción de N_2 , se detallan en la Tabla 3.

El carbón activado obtenido a partir del vinal presenta un área específica BET, volumen total y radio promedio de poros superiores a los de la muestra comercial, indicando un pronunciado desarrollo de poros y una estructura porosa más abierta.

El contenido total e individual de grupos funcionales oxigenados ácidos/polarizables superficiales (GFO) de

los carbonos activados se presenta en la Tabla 4. Estos resultados corresponden a valores promedio de tres determinaciones, como mínimo, con un error standard < 5%.

Tabla 3. Parámetros texturales del carbón activado desarrollado (CAV) y del comercial (CAC).

Parámetro	CAV	CAC
SBET (m ² /g)	2281	1200
VT (cm ³ /g)	1.73	0.66
r (nm)	1.5	1.1
Vmicro (%)	67	93
Vmeso (%)	33	7

Los resultados de la Tabla 4 evidencian que el carbón activado desarrollado a partir de vinal en atmósfera auto-generada (CAV) posee menor contenido total de GFO que el comercial (CAC) y una menor proporción de grupos carbonilos.

Tabla 4. Contenido total e individual de grupos funcionales oxigenados ácidos/polarizables presentes en la superficie del carbón activado desarrollado (CAV) y del comercial (CAC).

Parámetro	CAV	CAC
Grupos totales (meq/g)	1.2	1.4
Carbonilos (meq/g)	0.6	0.8
Fenoles y Lactonas (meq/g)	0.5	0.5
Carboxilos (meq/g)	0.1	0.1

Evaluación de la actividad catalítica de los CAs.

La performance catalítica de los CAs se evaluó a partir de los ensayos de reacción. En las Figuras 2 y 3 se presentan los resultados de conversión de EB y rendimiento a ET en función del tiempo de reacción, respectivamente, para una fracción molar de EB de 0.01 y concentración de O_2 del 1% v/v.

Como puede apreciarse en la Figura 2, la conversión de EB disminuye durante los primeros minutos de reacción para ambos carbonos, alcanzando valores estables con el transcurso de la DHO. La disminución inicial es más abrupta para el CAV en comparación con el CAC y podría atribuirse a las diferencias en la velocidad de deposición de coque, que bloquea parcialmente los poros de los CAs, y/o en la naturaleza del coque depositado [2].

En la Figura 3, se observa que al inicio de la reacción el rendimiento a ET disminuye para el CAC mientras que aumenta para el CAV, hasta alcanzar estabilidad con la evolución de la DHO. Este resultado parece sugerir que si bien el coque depositado provoca el bloqueo parcial de los poros de ambos carbonos, en el caso del CAV, éste aportaría grupos funcionales (sitios activos) que favorecen selectivamente la conversión de EB a ET, conduciendo al incremento del rendimiento al inicio de la reacción.

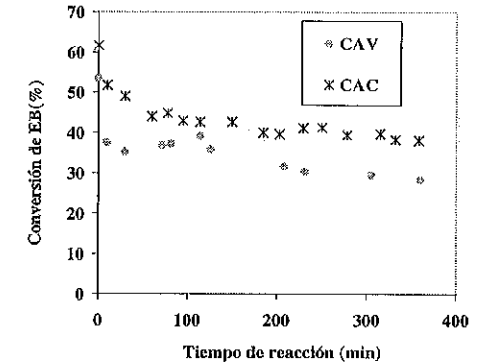


Figura 2. Evolución temporal de la conversión de EB para el carbón preparado a partir del aserrín de vinal (CAV) y para el comercial (CAC). Condiciones operativas: 1% v/v de O_2 , fracción molar de EB = 0.01, temperatura = 350 °C y tiempo de residencia = 0.0013 min./ml.

A partir de las Figuras 2 y 3, resulta que las principales diferencias en la performance del carbón activado desarrollado y de la muestra comercial tienen lugar al inicio de la DHO (para tiempos de reacción menores a 50 min). Esta tendencia es consistente con otras informadas en la literatura empleando carbonos activados comerciales modificados por distintos tratamientos térmicos y químicos, para los cuales se ha señalado que las diferencias en las características fisicoquímicas inherentes a los CAs se reflejan fundamentalmente en las etapas iniciales de la reacción [1]. Para tiempos de reacción más prolongados (> 50 min), el rendimiento a ET y la conversión de EB son levemente superiores para el carbón activado comercial. Estos resultados evidencian que el carbón comercial es más activo que el preparado a partir de vinal, posiblemente debido a su mayor contenido de grupos funcionales oxigenados (Tabla 4), en particular a la mayor proporción de carbonilos, que parecen ejercer un efecto predominante sobre su performance catalítica.

En la Tabla 5 se presentan comparativamente los resultados de la caracterización fisicoquímica de la

muestra de CAV usada, después de 300 min de reacción, y de la muestra original, es decir antes de la reacción.

La cuantificación de GFO antes y después de la reacción (Tabla 5) muestra que el contenido total y la distribución de GFO se modifica luego de la reacción. Se observa una considerable disminución en el contenido de carbonilos acompañada por un incremento de los grupos carboxílicos, lactonas y fenoles.

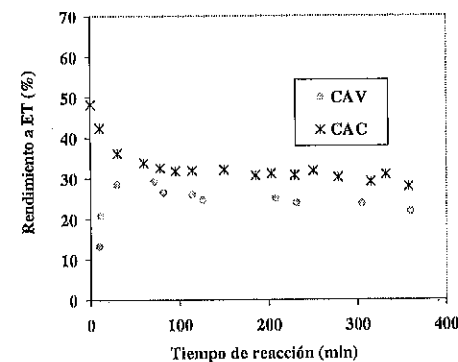


Figura 3. Evolución temporal del rendimiento a ET para el carbón preparado a partir del aserrín de vinal (CAV) y para el comercial (CAC). Condiciones operativas: 1% v/v de O₂, fracción molar de EB = 0.01, temperatura = 350 °C y tiempo de residencia = 0.0013 min./ml.

Este resultado concuerda con los obtenidos en otros estudios de la literatura, en los cuales se propone que los grupos carbonilos constituyen los sitios activos responsables de la reacción [8,9]. Asimismo, en la Tabla 5, puede apreciarse que la superficie específica BET del CAV, luego de 300 minutos de reacción, disminuye en aproximadamente un 60% respecto del valor que caracteriza al carbón original. La disminución en el SBET puede deberse a la deposición de coque y/o a la gasificación del carbón activado. Sin embargo, considerando la baja concentración de O₂ (1 % v/v) empleada en los ensayos de performance, es factible suponer que esta última sea despreciable [2]. El aumento en el contenido total de los GFO conjuntamente con la disminución del SBET contribuye a sustentar la interpretación de los resultados presentados en las Figuras 2 y 3.

Tabla 5. Modificación de las características fisicoquímicas del carbón activado original (CAV), al cabo de 300 minutos de reacción (CAV*).

Parámetro	CAV	CAV*
Grupos totales (meq/g)	1.2	1.5
Carbonilos (meq/g)	0.6	0.4
Fenoles y Lactonas (meq/g)	0.5	0.8
Carboxilos (meq/g)	0.1	0.3
SBET (m ² /g)	2281	933

Conclusiones

Los carbones activados desarrollados a partir de aserrín de vinal mediante el proceso de activación química, empleando solución de ácido fosfórico, como agente activante, condiciones moderadas de operación y atmósfera autogenerada en la etapa de tratamiento térmico, resultan potencialmente adecuados como catalizador para la DHO de EB a ET. Su comportamiento catalítico es estable, alcanzándose rendimientos a ET del 25 % en estado estacionario. Estos son levemente inferiores a los determinados para la muestra comercial, empleada como referencia, en concordancia con su menor contenido de grupos carbonilos, aunque resultan del orden de los alcanzados en otros estudios de la literatura con carbones activados comerciales modificados térmica o químicamente. A partir de la comparación de las características fisicoquímicas determinadas para los carbones activados desarrollados antes y después de su empleo en la DHO, se evidencia una importante reducción en la superficie específica de los carbones usados y el incremento de los grupos funcionales oxigenados ácidos/polarizables presentes en su superficie, atribuibles a la deposición de coque con el curso de la reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de la ANPCYT (FONCYT), UBA y CONICET.

Referencias Bibliográficas

- M.F.R. Pereira; J.J.M. Orfao; J.L. Figueiredo. *Applied Catalysis A:General* 1999, 184, 153.
- M.F.R. Pereira; J.J.M. Orfao; J.L. Figueiredo. *Applied Catalysis A:General* 2000, 196, 43.
- J.W. Patrick; *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*, Halsted Press, John Wiley & Sons, New York, 1995.
- J. Blanco Castro; P.R. Bonelli; E.G. Cerrella; A.L. Cukierman. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4166.

- T. Vernersson; P.R. Bonelli; E.G. Cerrella; A.L. Cukierman. *Bioresource Technology* 2002, 83, 87.
- M.C. Basso; E.G. Cerrella; A.L. Cukierman. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 180.
- C.A. Toles; W.E. Marshall; M.M. Johns. *Carbon* 1999, 37, 1207.
- A. Schraut; G. Emig; H. Hofmann. *J. Catal.* 1998, 112, 221.
- A. Schraut; G. Emig; H.G. Sockel. *Applied Catalysis A:General* 1987, 29, 311.

Propriedades catalíticas do espinélio Co_3O_4 na oxidação do n-hexano e n-heptano.

Anne M. G. Pedrosa¹, Marcelo J. B. Souza¹, Dulce M. A. Melo¹, Antonio S. Araújo¹ e Joana D. G. Fernandes¹.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, CCET, PPGQ/PRH-30, CP 1662, 59078-970. E-mail: annemgp@yahoo.com

Resumo-Abstract

O objetivo deste trabalho é de avaliar o comportamento catalítico do espinélio Co_3O_4 na oxidação do n-hexano e do n-heptano. O espinélio Co_3O_4 foi preparado a partir da calcinação a 800 °C por 6 h do citrato precursor. O difratograma de raios-X mostra picos de difração referentes a fase espinélica Co_3O_4 a 800 °C. O espectro FTIR apresentou as bandas ν_3 e ν_4 da estrutura espinélica. As reações de oxidação do n-hexano e n-heptano foram processadas em um reator de leito fixo com fluxo contínuo, a 450 °C variando a razão F/W. Os resultados obtidos mostram que o catalisador tem boa atividade na oxidação dos n-alcenos C_6 e C_7 com uma alta seletividade a dióxido de carbono.

The objective of this work is to evaluate the catalytic behavior of Co_3O_4 spinel in the n-hexane and n-heptane oxidations. Co_3O_4 spinel was prepared by calcining the citrate precursors at 800 °C for 6 h. X-ray diffractogram showed diffraction peaks at 800 °C of Co_3O_4 spinel structure. The FTIR spectra showed ν_3 and ν_4 bands of the spinel structure. The reactions of n-hexane and n-heptane oxidations were processed in a fixed bed continuous flow reactor, at 450 °C varying F/W ratio. The results obtained showed that the catalyst give good activity in the C_6 - C_7 n-alkanes oxidations with high selectivity to carbon dioxide.

Introdução

Um grande número de compostos com fórmula geral AB_2X_4 , onde A e B são diferentes cátions e X é um anion (usualmente oxigênio), cristaliza com estrutura do tipo espinélio (Sp) (Figura 1). Nesta estrutura, a distribuição catiônica pode ser quantificada usando o grau de inversão, δ , o qual é a fração dos íons A nos sítios octaédricos. Como resultado, dois tipos extremos de comportamentos podem ser distinguidos: um espinélio normal ($\delta = 0$) e um inverso ($\delta = 1$). Óxidos mistos com estrutura do tipo Sp têm diversas aplicações. Eles são aplicados como pigmentos com alta estabilidade térmica e química, o que é muito importante para colorir cerâmicas e também são excelentes materiais refratários, magnéticos, e catalíticos (1-3). O Co_3O_4 é um espinélio normal em que os íons Co^{2+} (A) ocupam o sítio tetraédrico e os íons Co^{3+} (B) ocupam os sítios octaédricos (1-2). Vários pesquisadores têm estudado a utilização deste óxido como um catalisador modelo para a oxidação de hidrocarbonetos (4-8). De acordo com estes estudos, dois sítios ativos estão presentes na superfície do espinélio: os íons Co^{2+} e os íons Co^{3+} .

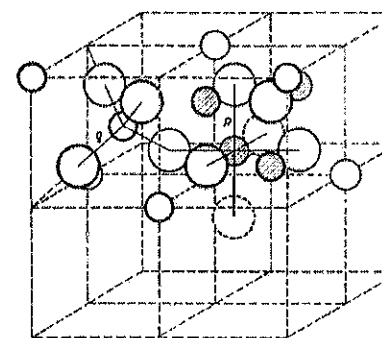


Figura 1. Estrutura espinélica AB_2O_4 .

A oxidação catalítica é usada em vários processos para a purificação de gases. O objetivo desse processo é a conversão de compostos poluentes, tais como CO , NO_x e hidrocarbonetos em substâncias ambientalmente aceitadas (CO_2 , H_2O e N_2) (9-13).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento catalítico do espinélio Co_3O_4 na oxidação do n-hexano e do n-heptano. As técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram usadas para investigar as propriedades estruturais do catalisador.

Experimental

O espinélio Co_3O_4 foi sintetizado através do método dos precursores poliméricos de acordo com o processo Pechini (14). Uma solução de citrato de cobalto foi preparada a partir de uma solução aquosa de nitrato de cobalto II (Merck) e ácido cítrico (Merck) na proporção molar 1:3 (metal-ácido cítrico) a 70 °C por 30 min. sob agitação. Em seguida foi adicionado etileno glicol a esta solução sob agitação a 90 °C por 1 h resultando na formação de um gel. Esse gel foi calcinado a 300 °C por 2 h resultando no pó precursor. O pó precursor foi submetido a calcinação na temperatura de 800 °C por 6 h em atmosfera de ar resultando no catalisador. A curva termogravimétrica do precursor polimérico foi obtida em um equipamento da Perkin-Elmer TGA-7, a uma razão de aquecimento de 5 °C min^{-1} em atmosfera de ar (50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$). A análise de fluorescência de raios-X foi realizada em um instrumento EDX-800, na faixa entre 0 a 40 keV. O difratograma de raios-X do catalisador foi obtido em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando $\text{CuK}\alpha$ como fonte de radiação. O espectro FTIR foi obtido em um espectrofotômetro Prospect MIDAC usando pastilhas de KBr. A determinação da área específica da amostra foi realizada por adsorção de nitrogênio a 77 K pelo método BET em um equipamento Quanta Chrome NOVA2000.

As reações de oxidação do n-hexano e n-heptano foram conduzidas em um reator de leito fixo com fluxo contínuo. O processo ocorreu à pressão atmosférica com temperatura no leito catalítico de 450 °C e variando a razão F/W (fluxo molar de reagente por massa de catalisador) na faixa de 1,01 a 1,35 $\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. A amostra de catalisador (30 mg) foi inicialmente ativada a 450 °C sob atmosfera dinâmica de ar a 30 mL min^{-1} durante 1 h. Os produtos de reação foram coletados com uma microseringa especial e analisados em um cromatógrafo a gás CG17A acoplado com um espectrômetro de massa QP5000 (Shimadzu).

Resultados e Discussão

A curva termogravimétrica (TG) do pó precursor mostrou que o citrato de cobalto foi totalmente decomposto a aproximadamente 550 °C, seguido pela formação do óxido (Figura 2). Esta análise indica qual

temperatura pode ser utilizada para calcinação do pó precursor para obter-se a fase Co_3O_4 .

A curva da análise térmica diferencial (DTA) do pó precursor (Figura 3) mostrou eventos endo e exotérmicos. A decomposição das substâncias orgânicas residuais é caracterizada por mais de um evento exotérmico.

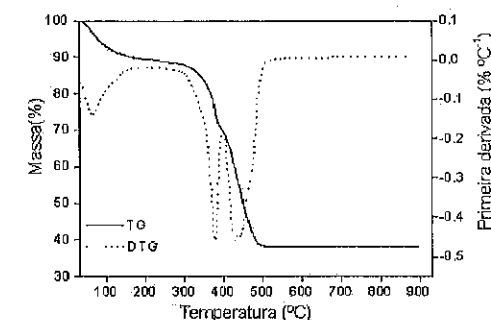


Figura 2. Curva TG do pó precursor.

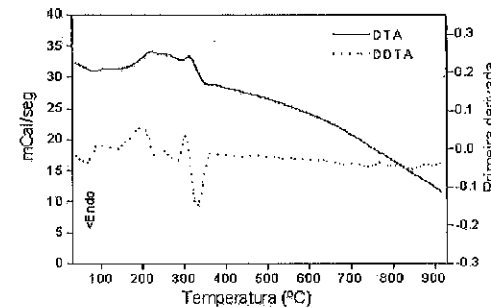


Figura 3. Curva DTA do pó precursor.

O difratograma de raios-X do material calcinado a 800 °C por 6 h (Figura 4) revelou a formação de um material monofásico com estrutura do tipo espinélio. Todas as reflexões foram indexadas como uma célula unitária cúbica. Este difratograma apresenta um intenso pico a distância de 4,68 Å devido ao plano (111) do Co_3O_4 . Outros oito picos foram também identificados como picos característicos da estrutura espinélica, com distância e respectivos índices de Miller a: 2,85 Å (220), 2,43 Å (311), 2,34 Å (222), 2,02 Å (400), 1,56 Å (511), e 1,43 Å (440).

O espectro de absorção na região do infravermelho do catalisador pode ser visto na Figura 5. Óxidos com estrutura do tipo espinélica exibem quatro bandas na região do infravermelho: $\nu_4 = 685-665 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 590-560 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 400-300 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = 220-150 \text{ cm}^{-1}$ (15-16). Neste trabalho, as medidas foram consideradas acima de 500 cm^{-1} , logo as discussões são restritas as bandas ν_4 e ν_3 . No

espectro FTIR a banda ν_1 aparece a 665 cm^{-1} e ν_2 a 578 cm^{-1} que podem ser atribuídas as ligações da estrutura espinélica do Co_3O_4 . A área específica do catalisador medida pelo método BET foi de $3,1\text{ m}^2/\text{g}$.

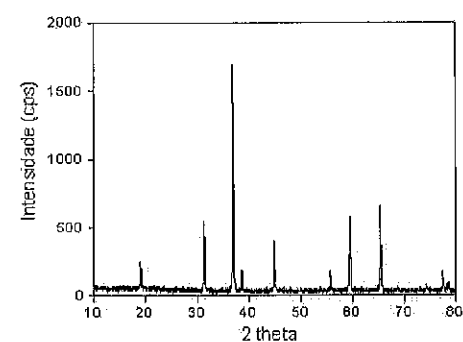


Figura 4. Difratoograma de raios-X do espinélio Co_3O_4 .

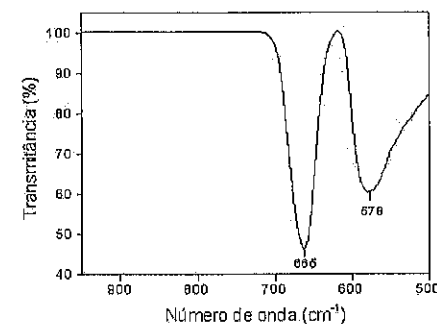


Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho do espinélio Co_3O_4 .

As reações de oxidação do n-hexano e n-heptano sobre o espinélio Co_3O_4 alcançaram um grau de conversão na faixa de 9 a 20 % e de 40 a 66 %, respectivamente como mostrado na Tabela 1. Os produtos de reação foram dióxido de carbono, com seletividade na faixa de 10 % a 46 %, monóxido de carbono, água e hidrocarbonetos C_2 - C_4 provenientes provavelmente da reação de craqueamento catalítico do n-hexano e n-heptano. A razão F/W afeta o resultado da oxidação. A conversão e a seletividade a CO_2 aumentam com o aumento da razão F/W como mostrado na Tabela 1. Na máxima razão F/W o Co_3O_4 mostrou uma alta atividade catalítica, embora, como esperado, a calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ resulte em uma baixa área específica.

Embora o mecanismo da completa oxidação de hidrocarbonetos na superfície de óxidos não ser conhecido em detalhes é geralmente aceito que algumas espécies de oxigênio da superfície atuam como sítios ativos (6,18). A mobilidade de íons oxigênio no "bulk" (condutividade de O^{2-}) parece também atuar numa importante regra. Ambos, as propriedades do "bulk" e as propriedades superficiais são determinantes da atividade catalítica. Na superfície do espinélio Co_3O_4 dois tipos de sítios ativos estão presentes, os íons Co^{3+} que são responsáveis pela oxidação parcial e os íons Co^{2+} pela oxidação total. De acordo com vários autores (6-8,18), o oxigênio octaedralmente coordenado ao redor do elétron aceptor, isto é, o íon do metal de transição em seu maior estado de oxidação (Co^{3+}) pode ser considerado como o mais ativo.

Tabela 1. Conversão e seletividade a CO_2 da reação de oxidação do n-hexano (n-C₆) e n-heptano (n-C₇) sobre o catalisador Co_3O_4 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e variando a razão F/W.

F/W (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	Conversão (%)		Seletividade a CO_2 (%)	
	n-C ₆	n-C ₇	n-C ₆	n-C ₇
1,01	9,8	40,3	10,7	44,0
1,35	20,4	66,4	14,2	46,2

Conclusões

Os dados da análise térmica (TG/DTA) indicam que o precursor polimérico deveria ser calcinado a temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ para se obter o óxido Co_3O_4 . O difratograma de raios-X e o espectro de absorção na região do infravermelho confirmaram a formação da fase desejada que era o espinélio Co_3O_4 . Este trabalho confirma que o Co_3O_4 é um catalisador ativo para oxidação do n-hexano e do n-heptano. A reatividade para oxidação de compostos orgânicos voláteis (VOC's) segue a seguinte ordem: álcoois > aldeídos > aromáticos > cetonas > alcenos > alcanos (19-20). Portanto, a oxidação de alcanos representa um bom teste da atividade catalítica de uma certa classe de catalisador para eliminação de compostos poluentes. Nas condições utilizadas neste trabalho, a taxa da combustão catalítica sobre o catalisador Co_3O_4 decresce na seguinte ordem: n-heptano > n-hexano. A quebra da ligação C-H requer menos energia no n-heptano do que no n-hexano, logo a conversão do n-C₇ sobre o catalisador ocorre em uma taxa maior do que no n-C₆.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a ANP (ANP/MME/MCT-PRH) pelas bolsas concedidas.

Referências Bibliográficas

1. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
2. L. Smart; E. Moore, *Solid State Chemistry*, Chapman and Hall, London, 1996.
3. I. Okonska-Kozłowska; J. Kopyczok; H. D. Lutz; T. Stengl, *Acta Crystallogr.* **1993**, *49*, 1448.
4. L. Simonot; F. Garin; G. Maire, *Appl. Catal. B: Env.* **1997**, *11*, 181.
5. M. Campbell, *Catalysis at Surfaces*, Chapman and Hall, New York, 1988.
6. A. Bielanski; J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1991.
7. J. Kirchnerova; D. Klvana, *Catal. Lett.* **2000**, *67*, 175.
8. J.C. Volta; J.L. Portefaix, *Appl. Catal.* **1985**, *18*, 1.
9. M. Shelef; R. M. McCabe, *Catal. Today* **2000**, *62*, 35.
10. R. J. Farrauto; R. M. Heck, *Catal. Today* **1995**, *51*, 351.
11. K. C. Taylor, *Catalysis Science and Technology*, Springer-Verlag, New York, 1990.
12. T. Zhu; M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *208*, 403.
13. M. McCoy, *Chem. Eng. News* **1999**, *77*, 17.
14. M. P. Pechini, U.S. Patent 3 330 697, 1967.
15. B. Lefez; P. Nkeng; J. Lopitiaux; G. Poillierat, *Mat. Res. Bull.* **1996**, *31*, 1263.
16. M. Lenglet; F. Hochu, *Mat. Res. Bull.* **1997**, *32*, 863.
17. J. R. Anderson; M. Boudart, *Catalysis Science and Technology* **1982**, *3*, 117.
18. G. I. Golodets, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1983**, *15*, 437.
19. J. Hermia; S. Vigneron, *Catal. Today* **1993**, *17*, 349.
20. A. O. Malley; B. K. Hodnett, *Catal. Today* **1999**, *54*, 31.



Aplicação de Pd-SiO₂ obtido pelo método sol-gel como catalisador na oxidação do limoneno

Patrícia A. Robles-Dutenhefner¹, Diego Luiz Nunes², José Afilton Gonçalves³,
Edésia M. B. Sousa¹ e Elena V. Gusevskaya^{4*}

¹Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEN, R. Mario Werneck s/n, Campus Universitário, UFMG, 30123-970, Belo Horizonte, MG.

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901-Belo Horizonte, MG.

³Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

* Autor para correspondências, e-mail: elena@dedalus.lcc.ufmg.br, FAX: 0055-31-499-5700

Resumo-Abstract

Foram preparados pelo método sol-gel compostos de SiO₂ dopados com paládio. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de difração de raios X, adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. O desempenho catalítico dos géis foi avaliado em reações de oxidação do limoneno com dióxigênio em soluções de ácido acético contendo CuCl₂. Todos os catalisadores mostraram-se ativos e promoveram a formação do acetato de carvoila. Não foi observada a significativa lixiviação do paládio do catalisador, o que permite sua simples recuperação e a reutilização.

Composites of SiO₂ doped with palladium were prepared by a sol-gel method. The materials were characterized by a powder X-Ray diffraction, nitrogen adsorption and scanning electronic microscopy. Catalytic behavior of the gels was investigated in the oxidation of limonene with dioxygen, in acetic acid solutions containing CuCl₂. All the catalysts studied showed an activity in the formation of carveyl acetate. No significant palladium leaching was observed which allows easy catalyst recovering and reusing.

Introdução

O paládio é sem dúvida o metal mais versátil e o mais extensamente aplicado como catalisador no campo da química fina [1,2]. Entretanto, com exceção da reação de hidrogenação, onde há diversos processos industriais em operação utilizando catalisadores de paládio, muitas reações descritas na literatura ou em patentes são conduzidas com catalisadores homogêneos de paládio, com ou sem ligantes orgânicos. A literatura a respeito da aplicação de catalisadores heterogêneos de paládio em sínteses da química fina é limitada, e até a última década estava restrita às reações de hidrogenação e desidrogenação. Esta situação está mudando lentamente e nos últimos anos a aplicação de paládio suportado tem aumentado significativamente, por exemplo em reações de formação de ligações C-C. Entretanto, as aplicações em reações heterogêneas, em muitos casos têm sido

realizadas com substratos modelos ou em condições não otimizadas [3].

Sistemas de metal/óxido suportado em substratos preparados pelo método sol-gel formam uma classe especial catalisadores heterogêneos. O método sol-gel possui um grande potencial na preparação de materiais, permitindo o controle nanoestrutural de cerâmicas [4]. Os materiais obtidos por esse método apresentam elevada área superficial, porosidade controlada e permite a incorporação de diferentes componentes altamente dispersos na matriz [5]. Os géis dopados com metais de transição apresentam um espectro muito grande de aplicações, que variam de sensores químicos, materiais ópticos e catalisadores heterogêneos [6].

A funcionalização oxidativa de monoterpenos representa uma importante rota para a valorização de produtos naturais abundantes e de baixo custo. Alguns de seus derivados oxigenados são importantes materiais para

a indústria farmacêutica e de aromas [7]. Em um estudo anterior [8], encontramos que o limoneno pode ser eficiente e seletivamente oxidado por O₂, na presença do sistema catalítico PdCl₂/CuCl₂, em ácido acético, resultando como produto o acetato de carvoila (85% *trans*) com excelentes rendimentos.

No intuito de facilitar a recuperação do paládio, procuramos desenvolver opções heterogeneizadas deste sistema catalítico.

Neste trabalho foram preparados e caracterizados géis de Pd-SiO₂ obtidos pelo método sol-gel. Foi avaliado o seu comportamento catalítico na oxidação do limoneno por dióxigênio utilizando como reoxidante do Pd⁰, o CuCl₂. A estabilidade do catalisador também foi investigada, visando verificar a lixiviação do metal a partir da matriz de sílica para o meio reacional.

Experimental

Síntese dos catalisadores de Pd-SiO₂

Os catalisadores foram preparados através do método sol-gel utilizando como precursores o Si(OC₂H₅)₄ (TEOS) e o sal PdCl₂ (1% mol). O sol foi obtido a partir da mistura do TEOS com etanol e água numa razão molar de 1/3/10, contendo HCl e HF como catalisadores. Os géis, que foram obtidos à temperatura ambiente foram secos a 110°C durante 48 horas e tratados termicamente nas temperaturas de 500 e 900°C. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex-3034. O raio médio de poros, a porosidade e a área específica foram avaliados pela medida de adsorção de nitrogênio em um equipamento Autosorb-Quantachrome NOVA 1200. O gás nitrogênio foi utilizado em um ciclo de adsorção e dessorção com 22 pontos por ciclo. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram feitas em um equipamento JSM, modelo 840-A, com um acelerador de voltagem de 20 Kv e fonte de elétrons a uma energia de 1 a 40 KeV; as amostras foram recobertas por uma película de ouro e submetidas a um aumento de 100.000 vezes.

Testes Catalíticos

As reações foram conduzidas em um reator de vidro com agitação magnética conectado a uma bureta para monitoramento do consumo de oxigênio. Foi adicionado na solução de limoneno (0,5 mol.L⁻¹) em ácido acético (5 mL) o catalisador de paládio (0,5 g, ~1,6% p/p de Pd), o CuCl₂ (0,025 mol.L⁻¹) e o LiCl (0,085 mol.L⁻¹). A mistura foi aquecida a 80°C e mantida sob agitação pelo tempo determinado. As reações foram monitoradas por cromatografia gasosa (GC) em um cromatógrafo Shimadzu 14B equipado com uma coluna capilar Carbowax 20 M e com detector de ionização de chama. A lixiviação do paládio a partir da matriz de sílica para o meio reacional foi avaliada da seguinte forma: após a reação, o catalisador foi retirado e a solução

remanescente foi submetida à análise de absorção atômica por chama em um aparelho Hitachi Z8200, para verificar a presença do paládio.

Resultados e Discussão

Difração de raios-X

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X para os géis de paládio tratados termicamente a 110, 500 e 900°C. Observa-se que no gel seco a 110°C ocorre a presença de Pd(0) (a), indicando que o Pd(II) foi reduzido durante o processo de secagem. Após o tratamento térmico das amostras a 500 e a 900°C observa-se o aparecimento de um pico característico do PdO (óxido de paládio) (b); percebe-se ainda um pequeno aumento na intensidade desse pico com o aumento da temperatura de tratamento de 500 para 900°C. A matriz de sílica dopada revelou a fase SiO₂ totalmente amorfa na temperatura até 900°C.

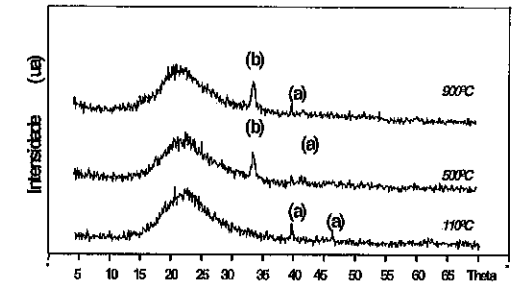


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos géis de Pd-SiO₂ tratados termicamente a 110, 500 e 900°C. (a) Pd(0) e (b) PdO

Caracterização microestrutural

A Tabela 1 mostra os valores das características texturais obtidas por adsorção de N₂, através da técnica BET, como área superficial, tamanho médio dos poros e volume de poros.

Tabela 1. Características texturais obtidas por adsorção de gases das amostras de Pd-SiO₂ tratadas em diferentes temperaturas.

Temperatura de tratamento (°C)	Área específica (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
110	330	0,98	120
500	420	1,59	173
900	303	0,83	109

A 110°C a amostra contém uma certa quantidade de material orgânico retido nos poros. Quando os

compósitos são tratados à temperatura de 500°C, ocorre uma perda de massa do material contido nos espaços vazios, o que contribui para a elevação do volume de poros, seu diâmetro médio e área superficial específica. Com o aumento da temperatura de tratamento acima de 500°C, o material inicia o processo de densificação, etapa na qual os poros gradualmente sofrem o colapso, causando contrações no material. As amostras tratadas a 500°C apresentam o valor máximo da área superficial de 420 m²/g; entretanto, na amostra tratada a 900°C, ocorre a diminuição desse valor para 300 m²/g sugerindo assim o início do processo de densificação. Estes dados estão de acordo com a diminuição gradativa dos valores de volume e diâmetro de poros observados (Tabela 1).

As isotermas de adsorção para o conjunto de amostras estudadas são mostradas na Figura 2. Observa-se pelas curvas que as isotermas são muito semelhantes à do Tipo IV, de acordo com a classificação BDDT [9]. Esse tipo de isoterma é indicativo da existência de sólido poroso com mesoporos. O ponto de inflexão da isoterma normalmente ocorre próximo da formação completa da primeira monocamada adsorvida e com o aumento da pressão relativa, outras camadas são formadas até o ponto de saturação. Para temperaturas de tratamento mais baixas, isso ocorre em valores de P/P₀ próximo de 0,70 pois os poros se apresentam acessíveis ao gás.

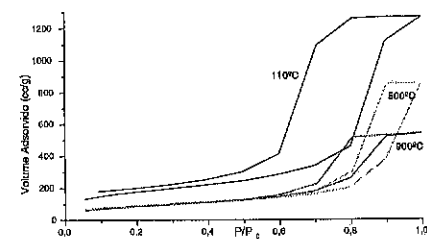


Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio nos géis de Pd-SiO₂ tratados a diferentes temperaturas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das micrografias obtidas é possível estimar valores de área superficial e tamanho das partículas ou agregados de partículas de paládio presentes na matriz da sílica utilizando o software específico Quantikov®, quando a nitidez da micrografia o permite. Este tipo de análise digital é realizado utilizando ferramentas do Quantikov® que permitem uma avaliação bidimensional das imagens.

As micrografias para as amostras estão apresentadas na Figura 3(a), 3(b) e 3(c) e os dados das análises digitais destas micrografias estão na Tabela 2. Com o aumento da temperatura de calcinação ocorre a diminuição da área superficial e tamanho das partículas

de paládio. A análise das micrografias de maneira visual ou digital, através do software Quantikov, apresentados na Tabela 2 estão em conformidade com os resultados obtidos pela adsorção de gases quanto ao comportamento dos valores de área superficial média.

Tabela 2. Dados de análise digital superficial das imagens obtidas nas micrografias dos compósitos de Pd-SiO₂ tratados a várias temperaturas

Temp. (°C)	Aumento da superfície (vezes)	Diâmetro médio (µm)	Largura média (µm)	Área média (µm ²)
110	100.000	0,018	9,417	387,803
500	100.000	0,146	70,009	2,830
900	100.000	0,111	51,133	1,328

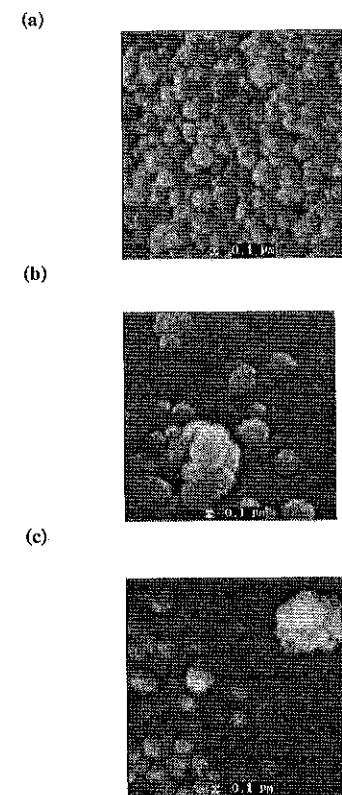
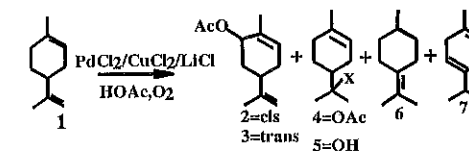


Figura 3. Micrografias obtidas pela análise de MEV das amostras de Pd-SiO₂ tratadas termicamente a (a) 110°C, (b) 500°C e (c) 900°C respectivamente.

As partículas presentes nas amostras são submicrométricas e de forma arredondada e sem orientação específica. Com o aumento da temperatura de tratamento diminuiu a dispersão das partículas devido ao adensamento do material. Apesar da superfície geral ser plana, é facilmente perceptível que existem conglomerados esféricos nestas superfícies.

Testes catalíticos

Em nossos estudos anteriores, encontramos que o limoneno (1) pode ser eficientemente oxidado por O₂ em ácido acético glacial, na presença do sistema catalítico homogêneo PdCl₂/CuCl₂/LiCl resultando em acetato de carvoila (2,3, 85% trans) com seletividade acima de 90% (Esquema 1). [8].



Esquema 1

Neste estudo visamos imobilizar o paládio em uma matriz de sílica dando início à heterogeneização do sistema catalítico Pd(II)/Cu(II) de oxidação do monoterpenos de origem natural com dioxigênio. Avaliamos o comportamento catalítico dos materiais Pd-SiO₂ preparados e caracterizados frente à reação da oxidação do limoneno. Os testes foram realizados com suspensão do nanocompósito obtido pelo método sol-gel em solução do limoneno em ácido acético. Os demais componentes do sistema catalítico foram adicionados na forma de sais solúveis (CuCl₂ e LiCl). Foram estudados os géis de Pd-SiO₂ tratados a 500 e 900°C.

A Tabela 3 apresenta os seguintes resultados: a distribuição dos produtos e a conversão do limoneno.

Tabela 3. Oxidação de limoneno por dioxigênio em ácido acético na presença de Pd-SiO₂*

T (°C)	Conversão (%)	Distribuição dos produtos* (%)		
		2+3	4+5	6+7
500	40	60	30	10
900	80	70	20	10

* Condições de reação: [limoneno] = 0,50 mol L⁻¹, Pd-SiO₂ = 0,5g, [CuCl₂] = 0,025 mol L⁻¹, [LiCl] = 0,085 mol L⁻¹, 80°C, tempo de reação = 6 horas. * Temperatura de tratamento do Pd-SiO₂. * Determinado por cromatografia gasosa. Foram observados em torno de, 5-10% de produtos não identificados.

Ambos os materiais testados mostraram-se ativos na conversão do limoneno. A suspensão do catalisador gradualmente consome o oxigênio. Foi detectada a formação de produtos de oxidação: *cis* e *trans* acetato de carvoila (2 e 3); de adição do ácido acético e água à dupla exocíclica do limoneno: α-terpinoleno e o acetato de α-terpenila (4+5); e de isomerização do limoneno: α-terpinoleno (6) e γ-terpineno (7). O balanço entre essas reações competitivas é delicado, sendo que parâmetros da reação, tais como a temperatura, proporção entre os componentes do sistema catalítico, as concentrações, etc., afetam diretamente as reações citadas alterando a seletividade para os produtos de interesse. Nas condições utilizadas a seletividade para a oxidação alílica atinge 60-70%, porém pode ser melhorada pela otimização de variáveis reacionais. Além disso, como foi mostrado em nossos estudos anteriores, α-terpinoleno (6) e γ-terpineno (7) não sofrem a oxidação nas condições utilizadas e as reações de adição do solvente e da isomerização do limoneno são reversíveis [8]. Isso resulta que nas conversões mais elevadas do limoneno, os equilíbrios de adição e de isomerização deslocam-se para o limoneno e a seletividade para o acetato de carvoila aumenta significativamente no final da reação.

Observa-se que o catalisador Pd-SiO₂ tratado a 900°C apresenta maior atividade em relação à conversão do substrato. Esse fato se deve possivelmente à presença de maior quantidade da fase de PdO, onde o paládio encontra-se na forma de Pd(II). No difratograma de raios-X do Pd-SiO₂ tratado a 900°C, o pico que corresponde à fase de PdO é mais intenso do que o do material tratado a 500°C (Figura 1). Em relação à formação dos produtos, o comportamento de ambos os catalisadores é semelhante (Tabela 3).

Na presença do sistema catalítico homogêneo PdCl₂/CuCl₂/LiCl, a oxidação do limoneno resulta essencialmente no isômero *trans* do acetato de carvoila: numa proporção *cis/trans* de ~1/10 [8]. Já nos sistemas catalíticos apresentados neste trabalho, nos quais o paládio encontra-se na forma heterogênea, imobilizado em uma matriz de SiO₂, observa-se que os isômeros *cis* e *trans* estão sendo formados em quantidades comparáveis. A proporção entre os isômeros *cis/trans* do acetato de carvoila (2/3) foi de ~1/2 (Tabela 3). O mecanismo de formação de acetato alílico 2/3 envolve a formação de complexo intermediário π-álílico de paládio. Este complexo reage com grupo acetato resultando nos ésteres 2 e 3 ou via migração *cis* do nucleófilo coordenado ao paládio formando o isômero *cis*, ou via um ataque externo (substituição *trans*) do lado menos impedido estericamente do complexo intermediário π-álílico resultando no isômero *trans* [10,11]. Os dados obtidos indicam que o mecanismo via migração *cis* foi favorecido nos sistemas heterogêneos. Ou seja devido à fixação do complexo de paládio na superfície de SiO₂ a contribuição

da migração intramolecular do nucleófilo torna-se mais significativa do que em sistemas homogêneos.

Também foi verificada a possibilidade de lixiviação do paládio a partir da matriz de sílica para a solução durante a reação. Utilizando-se a técnica de absorção atômica, analisou-se a solução sobrenadante após a retirada do catalisador no final da reação. Os resultados desta análise indicam que somente 1-2% da quantidade de paládio contido na matriz de sílica lixivia-se para a solução. Essa proporção corresponde a concentração do paládio $\sim 10^{-4}$ mol L⁻¹, valor insuficiente para promover a conversão observada do limoneno, como foi demonstrado em um teste especialmente realizado. Portanto, conclui-se que o paládio responsável pela reação catalítica encontra-se essencialmente na forma heterogênea imobilizado na matriz da sílica e a lixiviação do paládio é insignificante. O sistema ainda encontra-se em fase preliminar de estudo, restando otimizá-lo através de mudanças nos parâmetros de reação e investigar a sua estabilidade realizando as reciclagens do catalisador.

Conclusões

O desempenho catalítico de géis preparados pelo método sol-gel em matrizes de sílica dopadas com paládio foi avaliado em reações de oxidação do limoneno com dióxigênio em soluções de ácido acético contendo CuCl₂. Todos os catalisadores preparados mostraram-se ativos na oxidação do limoneno e promoveram a formação do acetato de carvofila. Observou-se que o catalisador Pd-SiO₂ tratado a 900°C e que apresenta maior conteúdo da fase PdO apresenta maior atividade em relação à conversão do substrato. Não foi observada a significativa lixiviação do paládio o que permite uma simples recuperação e a reutilização destes catalisadores heterogêneos.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPQ, PADCT, CAPES e Laboratório de Microanálises, mantido pelo convênio CDTN/UFMG onde as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas.

Referências Bibliográficas

1. J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, Chichester, UK, Weinheim, 1996.
2. B. Cornils, W.A. Herrman (Eds), *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes*, Verlag, 1982.
3. H.-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2001**, *173*, 677.
4. S. Sakka, *Sol-gel synthesis of Glasses: Present and Future*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1985**, *64*, 1463.

5. C.L. Klein, *Sol-gel Technology for Thin Films, Fiber, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, Noyes Publications, NY, 1987.
6. D. R. Ulrich, *Prospects for Sol-Gel Process*, *J. Non-Crystal. Sol.*, **1990**, *121*, 465.
7. W.E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes*. An Encyclopedic Hebook, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
8. E. V. Gusevskaya, J. A. Gonsalves, *J. Mol. Catal.*, **1997**, *121*, 131.
9. S. Lowell; J. E. Shields, *Powder Surface and Area and Porosity*, Wiley, 2ª ed, NY, 1984.
10. J. E. Backvall, S. E. Bystrom, R. E. Nordberg, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 4619.
11. H. Grennberg, A. Gogoll, J. E. Backvall, *Organometal*, **1993**, *12*, 1790.



Conversão de NO, N₂O e CO₂, usando misturas binárias de Cobre suportadas em carvão activado

Sónia A. Carabineiro¹, Joaquim S. Vital¹, Ana M. Ramos¹, Francisco B. Fernandes², Isabel F. Fonseca¹

¹Departamento de Química, REQUIMTE/CQFB, ²Departamento de Ciência dos Materiais, CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2829-516 Caparica, Portugal

Resumo-Abstract

Realizaram-se estudos cinéticos isotérmicos para as reacções de conversão de NO, N₂O e CO₂, usando como catalisadores misturas binárias de cobre impregnadas em carvão activado. Estes estudos foram efectuados numa gama de temperatura entre os 300°C e 900°C usando um sistema termogravimétrico. O estudo da conversão dos gases a temperatura programada, foi realizado num reactor diferencial tendo um GC/MS *on line*, permitindo a monitorização dos produtos da reacção. Para as reacções C-NO e C-N₂O, os produtos obtidos foram N₂, N₂O, CO e CO₂. Para a reacção C-CO₂, apenas CO foi detectado. Verificou-se que as misturas binárias exibem efeito sinérgico na conversão de NO, N₂O e CO₂. Os ensaios de difracção de raios X *in situ* permitiram identificar as fases presentes em condições reaccionais. A fusão dos catalisadores e o facto de estes "molharem" a superfície do carvão, parece promover a actividade catalítica, pois aumenta a interacção catalisador/carvão. O aumento da actividade catalítica parece ser explicada pelo facto de o catalisador poder sofrer ciclos de oxidação-redução, transferindo oxigénio para a superfície do carvão.

The kinetics of NO, N₂O and CO₂ isothermal conversion reactions using binary copper mixtures impregnated in activated carbon was studied in a temperature range between 300°C to 900°C, using a microbalance. The temperature program reaction conversion was also performed using a differential reactor connected to a GC/MS apparatus online, allowing to follow the evolution of the reaction products. For NO and N₂O conversion the main products obtained were N₂, N₂O, CO and CO₂. For CO₂ conversion only CO was detected. The mixtures showed to have synergetic effects. *In situ* XRD was carried out to identify the phases present during reactions. The ability of the oxides to melt and spread on the carbon surface seems to increase catalytic activity promoting catalyst/carbon interaction. The increase on the catalytic activity seems to be related with the ability of the catalyst to go through a redox cycle transferring oxygen to the carbon surface.

Introdução

NO, N₂O e CO₂ são gases poluentes, que causam enormes danos no meio ambiente, sendo hoje em dia a sua eliminação e conversão um assunto da maior prioridade [1].

Nos últimos anos a remoção de NO de gases de exaustão, tem-se tornado objecto de estudo de extrema importância, tendo a redução catalítica de NO usando carvões como agentes redutores sido intensamente investigada [1-11].

A reacção C-NO depende significativamente da composição do catalisador e da natureza do carvão [8]. Os

principais factores que influenciam a velocidade das reacções com o carvão são:

- a) concentração dos centros activos na superfície,
- b) cristalinidade e estrutura do carvão,
- c) difusão dos gases reagentes para os centros activos.

McKee estudou o efeito de metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição, como catalisadores da gaseificação do carvão com O₂, CO₂, H₂O e H₂ [12, 13], concluindo que processo catalítico envolve um ciclo de oxidação-redução. O estado de oxidação do metal determina o seu comportamento, e a capacidade do precursor ser reduzido pelo carvão a um estado de