

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**HIDROFORMILAÇÃO DE α -OLEFINAS E ÉSTERES GRAXOS
INSATURADOS CATALISADA POR COMPLEXOS DE RÓDIO:
ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA E DE NOVAS ESTRATÉGIAS
PARA RECICLAGEM DO CATALISADOR**

Tese de doutorado

Ana Néry Furlan Mendes

Porto Alegre, 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**HIDROFORMILAÇÃO DE α -OLEFINAS E ÉSTERES GRAXOS
INSATURADOS CATALISADA POR COMPLEXOS DE RÓDIO:
ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA E DE NOVAS ESTRATÉGIAS
PARA RECICLAGEM DO CATALISADOR**

Ana Néry Furlan Mendes

Bacharel em Química e Químico Industrial

Tese realizada sob a orientação dos professores Dr. José Ribeiro Gregório, Dr. Ricardo Gomes da Rosa e Dr. Joan Carles Bayón, apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS, em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Porto Alegre, 2007

A presente tese foi realizada no período entre agosto de 2002 e janeiro de 2007, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e na Universidad Autónoma de Barcelona, inteiramente pela autora. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. José Ribeiro Gregório (Orientador)

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Ricardo Gomes da Rosa (Co-orientador)

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Mário Roberto Meneghetti

Instituto de Química – Universidade Federal de Alagoas

Prof. Eduardo Nicolau dos Santos

Instituto de Química – Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Roberto Fernando de Souza

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Adriano Lisboa Monteiro

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Chega enfim o momento de escrever a parte mais agradável deste trabalho, embora nada fácil, já que resulta praticamente impossível lembrar em tão pouco espaço de todas as pessoas que me apoiaram para chegar até aqui.

Primeiramente gostaria de começar agradecendo ao prof. Dr. José Ribeiro Gregório pela orientação desde os tempos de iniciação científica, amizade, apoio, confiança e pela dedicação em transformar a estudante insegura em uma pesquisadora. Zeca, muito obrigada por tudo.

Ao prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa pela orientação, apoio e amizade que, sem dúvida, foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Ricardo muito obrigada.

Ao prof. Dr. Joan Carles Bayón pela orientação, amizade e por suas valiosas idéias que muito ajudaram a realizar este trabalho durante o meu período de estágio em Barcelona. Obrigada também pela maravilhosa receptividade e pela dedicação em tornar meu estágio na UAB algo que com certeza sempre lembrarei com muito carinho. A ti, Bayón, muchísimas gracias por todo.

À todos os demais professores que, direta ou indiretamente, me ajudaram durante este período do doutorado. A todos vocês muito obrigado.

A todos os que foram e aos que são colegas do laboratório K104A, em especial a Aline, Melina, Jones e Cedric, pela agradável convivência e pelas inesquecíveis horas de café.

As colegas do laboratório K108 Júlia, Andrea, Márcia, Ana Paula e Tati pelos momentos de descontração e pelas risadas na hora do almoço. Obrigada, meninas!

Aos colegas do laboratório de Catálise Homogénea da UAB, em especial a Meri, Nacho, Dani, Oriol e Pedro pela maravilhosa convivência durante o meu período de estágio em Barcelona e pelo espírito de equipe e colaboração sempre presente. Gracias chicos, por todo.

Aos meus pais que sempre me incentivaram na realização deste trabalho e que com certeza estão muito orgulhosos por eu ter chegado até aqui. Minha mãe e meu pai, obrigada pelo eterno apoio.

Ao Instituto de Química da UFRGS e ao departamento de Química da UAB pela disponibilidade dos equipamentos para realização de todas as análises efetuadas neste trabalho.

Aos funcionários do Instituto de Química da UFRGS pela colaboração.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado e pela bolsa de doutorado Sanduíche concedida.

A FAPERGS (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul) e ao PRONEX/CNPq/FAPERGS-04/0887-0 pelo suporte financeiro.

A todos os amigos que fiz dentro desta universidade.

E por último, mas nem por isso menos importante, quero agradecer a uma pessoa que sorriu, que chorou, que estudou junto comigo e que sempre me incentivou a seguir adiante. Obrigada Vinicius meu amor pelo apoio em todos os momentos da realização deste trabalho, mesmo quando este foi realizado longe de ti. Por tudo isto é que te digo Muchísimas Gracias cariño!

Enfim, muito obrigada a todos.

As únicas pessoas que nunca fracassam são as que nunca tentam.

(Ilka Chase)

Dedico esta tese aos meus pais e ao Vinicius.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESTA TESE

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1) Hidroformilação do oleato de metila e do óleo de soja catalisada por $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$, Gregório, J. R., Rosa, R. G., Mendes, A. N. F., 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, **2003**.

2) Funcionalização do oleato de metila e do óleo de soja através da hidroformilação com catalisador de ródio, Gregório, J. R., Rosa, R. G., Mendes, A. N. F., 43^o Congresso Brasileiro de Química, Ouro Preto, **2003**.

3) Estudo comparativo da hidroformilação de óleo de soja e de mamona, Gregório, J. R., Rosa, R. G., Mendes, A. N. F., 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, **2005**.

TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS

1) Studies on the experimental variables effects on rhodium catalyzed hydroformylation of unsaturated fatty esters and comparison of $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ and $[\text{RhCl}_3.3\text{H}_2\text{O}]$ as starting catalytic precursors. Ana N. F. Mendes, José R. Gregório, Ricardo G. da Rosa; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 16, 1124.

2) Furans and Pyrans Derivatives from the Hydroformylation of Ethyl Ricinoleate and Castor Oil, Ana Néry Furlan Mendes, Ricardo Gomes da Rosa, José Ribeiro Gregório; *Catal. Comm.*, **2005**, 6, 379.

REQUERIMENTO DE PATENTE

Pedido de patente intitulada “Processo de produção, processo de condensação de aldeídos e aditivos químicos compreendendo aldeídos ou seus derivados”, Gregório, J. R., Rosa, R. G., Mendes, A. N. F., PI 0.401.450-2, **2004**.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIX
RESUMO.....	XXI
ABSTRACT	XXII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1) HIDROFORMILAÇÃO: ASPECTOS GERAIS.....	5
2.1.1) Hidroformilação de ésteres graxos insaturados.....	9
2.2) SEQÜÊNCIAS DE REAÇÕES ENVOLVENDO A HIDROFORMILAÇÃO	12
2.2.1) Hidroformilação/acetalação de olefinas	13
2.2.2) Hidroformilação/aminação redutiva de olefinas	15
2.3) HIDROFORMILAÇÃO EM SISTEMAS BIFÁSICOS LÍQUIDO-LÍQUIDO	17
2.3.1) Hidroformilação em fase aquosa.....	17
2.3.1.1) Hidroformilação usando fosfinas sulfonadas	18
2.3.1.2) Hidroformilação usando fosfinas contendo cadeias de poliéteres	21
2.3.2) Hidroformilação em meio não-aquoso.....	24
2.3.2.1) Hidroformilação com solventes perfluorados	25
2.3.2.2) Hidroformilação com fluídos supercríticos.....	26
2.3.2.3) Hidroformilação com líquidos iônicos.....	28
2.3.2.4) Hidroformilação com polímeros solúveis	31
2.4) OUTRAS TÉCNICAS DE RECICLO DE CATALISADORES	33
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1) REAGENTES E SOLVENTES.....	35
3.1.1) Secagem de solventes, purificação e manipulação dos produtos	36
3.2) REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO DOS ÉSTERES GRAXOS INSATURADOS	38
3.2.1) Métodos instrumentais de análise	38

3.2.1.1) Ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H) e de carbono (^{13}C)	38
3.2.2.1.1) Cálculo do número de ligações duplas para o oleato de metila (NDOM) e o ricinoleato de etila (NDRE):	38
3.2.2.1.2) Cálculo do número de ligações duplas para o óleo de soja (NDOS) e para o óleo de rícino (NDOR):	40
3.2.2.1.3) Cálculo da porcentagem de conversão da reação de hidroformilação:	41
3.2.2.1.4) Cálculo da seletividade em aldeído (%)	41
3.2.2.1.5) Cálculo do número de hidroxilas (NH) para as amostras de óleo de rícino, ricinoleato de etila e suas amostras hidroformiladas:	42
3.2.1.2) Espectroscopia no infravermelho (IV)	42
3.2.2) Condições reacionais	42
3.2.2.1) Síntese do complexo $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$	42
3.2.2.2) Reações de hidroformilação	43
3.2.2.3) Reação de transesterificação do óleo de rícino	43
3.2.2.4) Silanização do ricinoleato de etila	44
3.2.2.5) Retirada do grupo protetor da amostra de ricinoleato de etila hidroformilada	44
3.2.2.6) Reações de hidroformilação/aminação reductiva do óleo de soja	44
3.3) SÍNTESE DE LIGANTES COM CADEIAS DE POLIETILENOGLICOL	45
3.3.1) Métodos instrumentais de análise	45
3.3.1.1) Ressonância magnética nuclear (RMN)	45
3.3.1.2) Cromatografia gasosa (CG)	45
3.3.1.3) Cromatografia gasosa/espectrometria de massas (CG/EM)	45
3.3.1.4) Espectroscopia no infravermelho (IV)	46
3.3.1.5) Análise de Electrospray (ESI^+)	46
3.3.2) Substratos utilizados na síntese dos ligantes	46
3.3.2.1) Síntese do composto cloropeg (PEGCl)	46
3.3.2.2) Síntese do composto bromopeg (PEGBr)	47
3.3.2.3) Síntese do composto iodopeg (PEGI)	48
3.3.2.4) Síntese do 4-bromoanisol	49
3.3.2.5) Síntese da tri-(4-hidroxifenil)fosfina	50
3.3.2.6) Síntese do óxido da tri-(4-hidroxifenil)fosfina	52
3.3.2.7) Síntese do 4-trietilenoglicol monometiléter fenol (HPEG)	54

3.3.2.7.1) Uso de <i>tert</i> -butóxido de potássio.....	54
3.3.2.7.2) Uso de 1,4-quinona	56
3.3.2.8) Síntese do composto 2,5-di- <i>tert</i> -butil-1,4-quinona (TBQ)	57
3.3.2.9) Síntese do 2,5-di- <i>tert</i> -butil-4-trietilenoglicol monometiléter fenol (TBHPEG).....	58
3.3.2.9.1) Uso de <i>tert</i> -butóxido de potássio.....	58
3.3.2.9.2) Uso da 2,5-di- <i>tert</i> -butil-1,4-quinona	59
3.3.3) Síntese dos ligantes	60
3.3.3.1) Tentativa de obtenção da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina (FOFPEG) utilizando-se os métodos clássicos de síntese.....	60
3.3.3.1.1) A partir da reação com <i>n</i> -butilítio	60
3.3.3.1.2) A partir da reação de Grignard.....	61
3.3.3.1.3) A partir da reação com lítio metálico.....	62
3.3.3.1.4) A partir da reação com 2-bromopropano	62
3.3.3.1.5) A partir da tri-(4-hidroxifenil)fosfina.....	63
3.3.3.1.5.1) Uso de <i>tert</i> -butóxido de potássio.....	63
3.3.3.1.5.2) Refluxo com xileno	64
3.3.3.1.5.3) Aquecimento com PEGCl e com PEGI.....	64
3.3.3.1.5.4) Uso de carbonato de potássio.....	65
3.3.3.2) Síntese da fosfina FOFPEG a partir do óxido da tri-(4-hidroxifenil)fosfina	65
3.3.3.2.1) Obtenção do óxido da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina (OFOFPEG).....	65
3.3.3.2.1.1) Reação com carbonato de potássio.....	65
3.3.3.2.1.2) Reação com hidróxido de céσιο.....	66
3.3.3.2.1.3) Reação com hidróxido de sódio	66
3.3.3.2.2) Obtenção da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina (FOFPEG)	67
3.3.3.3) Síntese da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfita (FOTHPEG)	68
3.3.3.4) Tentativa de síntese da tri-(2,5-di- <i>tert</i> -butil-4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfita (FOTBHPEG).....	70
3.3.3.4.1) Usando trietilamina e tricloreto de fósforo	70
3.3.3.4.2) Usando <i>N,N</i> -dimetilalanilina.....	70
3.3.3.4.3) Usando <i>n</i> -Buli	71

3.3.3.5) Síntese da di-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil) fenil fosfinito (FOTPHPEG)	71
3.3.4) Síntese do complexo Rh(acac)(CO) ₂	73
3.3.5) Hidroformilação utilizando-se sistema bifásico PEO/ <i>n</i> -heptano	73
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1) HIDROFORMILAÇÃO DOS ÉSTERES GRAXOS INSATURADOS	76
4.1.1) Hidroformilação do oleato de metila (OM).....	76
4.1.1.1) Influência da proporção de gás de síntese.....	80
4.1.2) Hidroformilação do óleo de soja (OS)	83
4.1.2.1) Efeito da razão PPh ₃ /Rh	87
4.1.2.2) Uso de diferentes precursores de ródio	87
4.1.2.3) Efeito da conjugação da dupla ligação na reação de hidroformilação	89
4.1.3) Hidroformilação do ricinoleato de etila (RE).....	91
4.1.4) Hidroformilação do óleo de rícino (OR).....	100
4.2) HIDROFORMILAÇÃO/AMINAÇÃO REDUTIVA DO ÓLEO DE SOJA	103
4.3) SÍNTESE DE LIGANTES COM CADEIAS DE POLIETILENO GLICOL	110
4.3.1) Substratos utilizados na síntese dos ligantes.....	110
4.3.1.1) Síntese do composto cloroPEG (PEGCl).....	110
4.3.1.2) Síntese do composto bromoPEG (PEGBr)	110
4.3.1.3) Síntese do composto iodoPEG (PEGI)	111
4.3.1.4) Síntese do 4-bromoanisol.....	112
4.3.1.5) Síntese da tri-(4-hidróxifenil)fosfina.....	113
4.3.1.6) Síntese do óxido da tri-(4-hidróxifenil)fosfina	114
4.3.1.7) Síntese da 4-trietilenoglicol monometiléter fenol (HPEG).....	114
4.3.1.8) Síntese do composto 2,5-di- <i>tert</i> -butil-1,4-quinona (TBQ)	116
4.3.1.9) Síntese da 2,5-di- <i>tert</i> -butil-4-trietilenoglicol monometiléter fenol (TBHPEG).....	116
4.3.2) Síntese dos ligantes	120
4.3.2.1) Tentativa de síntese da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina (FOFPEG).....	120
4.3.2.2) Síntese da fosfina FOFPEG a partir do óxido da tri-(4-hidróxifenil)fosfina	125

4.3.2.3) Síntese da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfito (FOTHPEG)	132
4.3.2.4) Tentativa de síntese da tri-(2,5-di-tert-butil-4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfito (FOTBHPEG)	134
4.3.2.5) Síntese da di-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fenilfosfinito (FOTPHPEG)	138
4.3.3) Síntese do complexo Rh(acac)(CO) ₂	140
4.4) HIDROFORMILAÇÃO USANDO O SISTEMA BIFÁSICO PEO/HEPTANO	141
4.4.1) Hidroformilação do 1-Hexeno com o sistema de fases PEO-400/ <i>n</i> -heptano utilizando FOTHPEG como ligante	142
4.4.2) Hidroformilação do 1-Hexeno com o sistema de fases PEO-400/ <i>n</i> -heptano utilizando FOTPHPEG como ligante	152
4.4.3) Hidroformilação do 1-Hexeno com RhCl ₃ .3H ₂ O/FOFPEG, utilizando o sistema de fases PEO-400/ <i>n</i> -heptano.	154
5. CONCLUSÃO	157
6. TRABALHOS FUTUROS	160
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	162
8. ANEXOS	169

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema da reação de hidroformilação	5
Figura 2.2: Produtos obtidos na reação de hidroformilação	5
Figura 2.3: Produtos importantes que podem ser obtidos a partir do <i>n</i> -butanal	6
Figura 2.4: Produtos da hidroformilação com catalisadores de Co modificados	7
Figura 2.5: Mecanismo da reação de hidroformilação para catalisadores Rh-fosfinas: (1) dissociativo e (2) associativo	8
Figura 2.6: Reações de hidrogenação e isomerização catalisada por precursores de ródio	9
Figura 2.7: Estrutura básica de um triglicerídeo	10
Figura 2.8: Hidroformilação de um triglicerídeo contendo ácidos oleico e linoleico	10
Figura 2.9: Produtos obtidos a partir de aldeídos	12
Figura 2.10: Esquema da reação de hidroformilação/acetalação intermolecular	13
Figura 2.11: Reação de hidroformilação/acetalação intramolecular	14
Figura 2.12: Esquema da reação de hidroaminometilação de olefinas	15
Figura 2.13: Bifosfito utilizado por Briggs na reação de hidroaminometilação	16
Figura 2.14: Esquema de reações catalíticas bifásicas	17
Figura 2.15: Estruturas da TPPMS e da TPPTS	18
Figura 2.16: Fosfinas e difosfinas sulfonadas utilizadas na hidroformilação bifásica	20
Figura 2.17: Princípio da catálise de transferência de fase termorregulada	21
Figura 2.18: Ligantes sintetizados por Bergbriter	22
Figura 2.19: Ligantes contendo cadeias de poliéteres	22
Figura 2.20: Conceito geral da catálise bifásica com solventes fluorados	25
Figura 2.21: Ligantes contendo grupos fluorados	26
Figura 2.22: Ligantes fluorados sintetizados por Koch e colaboradores	27
Figura 2.23: Ligantes fluorados usados por Fujita e colaboradores	28
Figura 2.24: Exemplos de líquidos iônicos baseados nos sais de imidazólio	29
Figura 2.25: Líquidos iônicos utilizados por Mehnert e colaboradores	30
Figura 2.26: Nova classe de líquidos iônicos sintetizados por Kong e co-autores	30
Figura 2.27: Polímeros solúveis mais utilizados em catálise	31
Figura 2.28: Processo utilizado por Feng e colaboradores	32
Figura 3.1: Espectro de RMN- ¹ H do oleato de metila de partida	39
Figura 3.2: Espectro de RMN- ¹ H do ricinoleato de etila de partida	39

Figura 3.3: Espectro de RMN- ¹ H do óleo de soja de partida.	40
Figura 3.4: Espectro de RMN- ¹ H do óleo de rícino de partida.	41
Figura 4.1: Espectro de RMN- ¹ H do OM de partida (a) e do produto da reação 3 (b).	77
Figura 4.2: Produto da ortometalação com as fenilas do ligante fosforado	78
Figura 4.3: Espectro de RMN- ¹ H do OM de partida (a) e do produto da reação 6 (b).	80
Figura 4.4: Espectro de RMN- ¹ H do oleato de metila das reações 11 (a) e 15 (b).	83
Figura 4.5: Principais ácidos graxos presentes na composição do óleo de soja.....	84
Figura 4.6: Espectro de RMN- ¹ H do OS de partida (a) e do produto da reação 1 (b).....	85
Figura 4.7: Espectro de RMN- ¹ H das amostras de óleo de soja de partida (a) e das amostras hidroformiladas após 2 (b), 3 (c) e 4 horas (d) de reação.....	86
Figura 4.8: Esquema da formação do intermediário π -alílico com o complexo de ródio.	86
Figura 4.9: Espectro de RMN- ¹ H do OS de partida (a) e do produto da reação 7 (b).....	89
Figura 4.10: Espectros de RMN- ¹ H das amostras das reações 7 (a) e 10 (b).....	91
Figura 4.11: Estrutura do ácido ricinoleico.	92
Figura 4.12: Espectro de RMN- ¹ H do RM de partida (a) e do produto obtido após a reação de hidroformilação (b).....	92
Figura 4.13: Espectro de IV do ricinoleato de metila de partida e do produto obtido após a reação de hidroformilação	93
Figura 4.14: Espectro de RMN- ¹ H do RE de partida (a) e do produto obtido na reação 1 (b). 94	
Figura 4.15: Espectro de IV do RE de partida e do produto obtido na reação 1	95
Figura 4.16: Possíveis produtos obtidos da hidroformilação do ricinoleato de etila.....	96
Figura 4.17: Espectros de RMN- ¹ H do RE silanizado de partida (a) e após a reação de hidroformilação (b).....	97
Figura 4.18: Espectro de IV do RE silanizado de partida e após hidroformilação.....	98
Figura 4.19: Espectro de RMN- ¹ H da reação 2, Tabela 4.9 (a) e do produto obtido após retirada do grupo de proteção (b).	99
Figura 4.20: Espectro de IV da reação 2 e do produto obtido após retirada do grupo de proteção.	99
Figura 4.21: Espectro de RMN- ¹ H do OR de partida (a) e do produto hidroformilado (b). ..	101
Figura 4.22: Espectro de IV do OR de partida e do produto hidroformilado.....	101
Figura 4.23: Produtos prováveis obtidos na hidroformilação do óleo de rícino.	102
Figura 4.24: Produto esperado na reação de hidroaminometilação do óleo de soja.....	103
Figura 4.25: Estrutura da dianilina.	103
Figura 4.26: Espectro de RMN- ¹ H do OS após reação com dianilina (a) e do OS puro (b). ..	104

Figura 4.27: Espectros de IV do óleo de soja puro e do produto de hidroaminometilação....	105
Figura 4.28: Espectros de IV e RMN- ¹ H da amostra de OS obtido da reação com dianilina e após processo de purificação, com duas lavagens com água.	106
Figura 4.29: Espectro de RMN- ¹ H ampliado da amostra de OS obtido na reação com dianilina, com a atribuição mais provável dos sinais entre 6 e 8 ppm.	108
Figura 4.30: Esquema de formação do composto PEGCl.	110
Figura 4.31: Esquema da síntese do composto bromoPEG (PEGBr)	111
Figura 4.32: Cromatograma do composto PEGBr.	111
Figura 4.33: Esquema de formação do composto iodoPEG (PEGI)	112
Figura 4.34: Comparação entre os cromatogramas dos produtos PEGI (a) e PEGCl (b).	112
Figura 4.35: Esquema da síntese do composto 4-bromoanisol	113
Figura 4.36: Análises de CG dos compostos 4-bromoanisol e 4-bromofenol.....	113
Figura 4.37: Esquema reacional da síntese da tri-(4-metóxfenil)fosfina.	113
Figura 4.38: Esquema reacional para obtenção do óxido da fosfina tri-(4-hidróxfenil)fosfina.	114
Figura 4.39: Formação de HPEG usando <i>tert</i> -butóxido de potássio.	115
Figura 4.40: Resultado da análise de CG para a reação de formação de HPEG usando <i>tert</i> -butóxido de potássio.	115
Figura 4.41: Formação de HPEG usando 1,4-quinona.....	116
Figura 4.42: Esquema da reação para a obtenção da 2,5-di- <i>tert</i> -butil-1,4-quinona (TBQ)....	116
Figura 4.43 Formação de TBHPEG usando <i>tert</i> -butóxido de potássio.	117
Figura 4.44: Formação de TBHPEG usando 2,5-di- <i>tert</i> -butil-1,4-quinona.	117
Figura 4.45: Cromatogramas da obtenção do THPEG com diferentes solventes, após 20 horas de reação: (a) diclorometano, (b) clorofórmio e (c) dicloroetano..	118
Figura 4.46: Cromatogramas das reações para obtenção do TBHPEG utilizando-se as mesmas quantidades de reagentes: (a) reação com clorofórmio e (b) reação com benzeno.	119
Figura 4.47: Cromatograma do composto TBHPEG após purificação com forno de bolas. .	120
Figura 4.48: Esquema da reação de formação da fosfina FOFPEG usando <i>n</i> -Buli.....	121
Figura 4.49: Esquema da formação de um subproduto durante a reação com <i>n</i> -Buli.	121
Figura 4.50: Esquema da formação da fosfina FOFPEG através da reação de Grignard.....	121
Figura 4.51: Esquema da formação da fosfina FOFPEG com lítio metálico.	122
Figura 4.52: Esquema de síntese da fosfina FOFPEG, utilizando-se 2-bromopropano.	123
Figura 4.53: Esquema para obtenção da FOFPEG partindo da tri-(4-hidróxfenil)fosfina.	124
Figura 4.54: Estrutura do composto de fósforo formado após reação com HIDFOF.	124

Figura 4.55: Formação da OHIDFOF usando carbonato de potássio como base.	126
Figura 4.56: Formação do óxido de FOFPEG usando hidróxido de céscio e OHIDFOF.	126
Figura 4.57: Espectro de RMN- ³¹ P obtido da reação entre CsOH e OHIDFOF.	127
Figura 4.58: Espectro de RMN- ³¹ P da segunda reação realizada com a amostra da Fig. 4.57.	128
Figura 4.59: Espectro de RMN- ¹ H para o óxido da FOFPEG.	128
Figura 4.60: Esquema da reação entre OFOFPEG e triclorosilano.	129
Figura 4.61: Espectros de RMN da fosfina FOFPEG: RMN- ³¹ P (a), RMN- ¹ H (b) e RMN- ¹³ C (c).	131
Figura 4.62: Esquema reacional para obtenção do fosfito FOTHPEG.	132
Figura 4.63: Espectros de RMN para o fosfito FOTHPEG: RMN- ³¹ P (a), RMN- ¹ H (b) e RMN- ¹³ C (c).	133
Figura 4.64 Esquema de síntese do FOTBHPEG utilizando-se NEt ₃ e PCl ₃	134
Figura 4.65: Resultado do teste realizado para verificar a presença de diclorofosfito no produto da reação de síntese do FOTBHPEG: (a) antes da lavagem com água e (b) após lavagem com água.	135
Figura 4.66: Esquema de síntese do fosfito FOTBHPEG usando <i>N,N</i> -dimetilanilina.	136
Figura 4.67: Espectros de RMN- ³¹ P do produto obtido da reação com <i>N,N</i> -dimetilanilina: (a) produto obtido antes de adicionar-se mais amina e (b) produto obtido após adicionar-se um excesso de amina.	137
Figura 4.68: Esquema da síntese do fosfito FOTBHPEG usando <i>n</i> -butilítio.	137
Figura 4.69: Espectro de RMN- ³¹ P do produto obtido da reação com <i>n</i> -butilítio.	138
Figura 4.70: Esquema reacional da obtenção do FOTPHPEG.	138
Figura 4.71: Espectros de RMN para o fosfinito FOTPHPEG: RMN- ³¹ P (a), RMN- ¹ H (b) e RMN- ¹³ C (c).	140
Figura 4.72: Esquema reacional para a obtenção do complexo Rh(acac)(CO) ₂	140
Figura 4.73: Hidroformilação do 1-hexeno.	142
Figura 4.74: Distribuição de produtos obtidos na hidroformilação do 1-hexeno, com o aumento do número de reciclagens.	148
Figura 4.75: Principais produtos obtidos na hidroformilação do 1-deceno (a), oleato de metila (b) e estireno (c), usando o sistema de fases PEO-400/ <i>n</i> -heptano.	151

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.1: Reagentes e solventes utilizados neste trabalho.	35
TABELA 3.2: Resultado das análises de RMN para o composto PEGCl.....	47
TABELA 3.3 : Resultados das análises de RMN para o composto PEGBr.....	48
TABELA 3.4: Resultado das análises de RMN para o composto PEGI.	49
TABELA 3.5: Resultados das análises de RMN para o produto 4-bromoanisol.	50
TABELA 3.6: Resultados das análises de RMN para a tri-(4-metoxifenil)fosfina.....	51
TABELA 3.7: Resultados das análises de RMN para a tri-(4-hidroxifenil)fosfina.	52
TABELA 3.8: Resultados das análises de RMN do óxido da tri-(4-metoxifenil)fosfina.....	53
TABELA 3.9: Resultados das análises de RMN para o óxido da tri-(4-hidroxifenil)fosfina. .	54
TABELA 3.10: Resultado das análises de RMN para o composto HPEG e de seu análogo difuncionalizado.	55
TABELA 3.11: Resultado das análises de RMN para o composto HPEG.....	57
TABELA 3.12: Resultados das análises de RMN para o produto TBQ.	58
TABELA 3.13: Resultado das análises de RMN para o composto TBHPEG.	60
TABELA 3.14: Resultado das análises de RMN para o composto OFOFPEG.	67
TABELA 3.15: Resultado das análises de RMN para o composto FOFPEG.	68
TABELA 3.16: Resultado das análises de RMN para o composto FOTHPEG.....	69
TABELA 3.17: Resultado das análises de RMN para o composto FOTPHPEG.....	72
TABELA 4.1: Resultados da hidroformilação do OM com 20 bar de pressão.	76
TABELA 4.2: Resultados da hidroformilação do oleato de metila com 40 bar de pressão....	79
TABELA 4.3: Resultados das reações variando-se a proporção de gás de síntese.	81
TABELA 4.4: Resultados das reações realizadas com excesso de CO e PPh ₃	81
TABELA 4.5: Resultado da hidroformilação do óleo de soja.....	84
TABELA 4.6: Hidroformilação do óleo de soja com diferentes razões de PPh ₃ /Rh	87
TABELA 4.7: Hidroformilação do óleo de soja com diferentes precursores de ródio.	88
TABELA 4.8: Hidroformilação das amostras conjugadas de óleo de soja.	90
TABELA 4.9: Resultados da hidroformilação do ricinoleato de etila.	94
TABELA 4.10: Resultados da hidroformilação do RE protegido e do produto deste após desproteção.	98
TABELA 4.11: Hidroformilação do 1-hexeno com Rh(acac)(CO) ₂ /FOTHPEG, usando o sistema bifásico PEO-400/ <i>n</i> -heptano.	143

TABELA 4.12: Hidroformilação do 1-hexeno com complexos de ródio e o ligante FOTHPEG, usando o sistema bifásico PEO-400/ <i>n</i> -heptano.	146
TABELA 4.13: Hidroformilação do 1-hexeno com RhCl ₃ .3H ₂ O/FOTHPEG, usando o sistema bifásico PEO-400/ <i>n</i> -heptano.....	149
TABELA 4.14: Hidroformilação de diferentes olefinas com RhCl ₃ .3H ₂ O/FOTHPEG, usando o sistema bifásico PEO-400/ <i>n</i> -heptano.....	151
TABELA 4.15: Hidroformilação do 1-hexeno com precursores de ródio e o ligante FOTPHPEG, usando o sistema bifásico PEO-400/ <i>n</i> -heptano.	153
TABELA 4.16: Hidroformilação do 1-hexeno com FOFPEG/RhCl ₃ .3H ₂ O, usando o sistema bifásico PEO-400/ <i>n</i> -heptano.....	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Xantphos	9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfina)xanteno
(CD ₃)CO	Acetona deuterada
APT	Attached Proton Test
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CG	Cromatografia Gasosa
CG/EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CO ₂ (S _c)	Dióxido de carbono supercrítico
COD	Ciclo-octadieno
FOFPEG	tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina
FOTBHPEG	tri-(2,5-di-tert-butil-4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfito
FOTHPEG	tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfito
FOTPHPEG	di-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fenil fosfinito
FR	Freqüência de Rotação [mol de substrato convertido/mol de ródio x tempo de reação(h)]
Hacac	2,4-pentanodiona
HIDFOF	tri-(4-hidróxifenil)fosfina
HOAc	Ácido acético
HPEG	4-trietilenoglicol monometiléter fenol
IV	Espectroscopia no Infravermelho
METFOF	tri-(4-metóxifenil)fosfina
<i>n/iso</i>	Relação entre aldeído linear e aldeído ramificado
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butilítio
OFOFPEG	Óxido da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina
OHIDFOF	Óxido da tri-(4-hidróxifenil)fosfina
OM	Oleato de Metila
OMETFOF	Óxido da tri-(4-metóxifenil)fosfina
OR	Óleo de Rícino
OS	Óleo de Soja
PEGBr	1-trietilenoglicol monometiléter-4-bromo-
PEGCl	Cloreto de trietilenoglicol monometiléter
PEGI	Iodeto de trietilenoglicol monometiléter

PEGOH	Trietilenoglicol monometiléter
PEO-400	Poli(óxido de etileno) de massa molar 400g/mol
PhPCl ₂	di-clorofenilfosfina
RE	Ricinoleato de Etila
RESH	Ricinoleato de Etila Silanizado e Hidroformilado
Rh	Ródio
RM	Ricinoleato de Metila
RMN- ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN- ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN- ³¹ P	Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo
SAPC	Catálise suportada em fase aquosa
TBHPEG	2,5-di-tert-butil-4-trietilenoglicol monometiléter fenol
TBQ	2,5-di-tert-butil-1,4-quinona
THF	Tetraidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TRPTC	Thermoregulated Phase-Transfer Catalysis

RESUMO

Este trabalho descreve os resultados obtidos na hidroformilação de ésteres graxos insaturados, utilizando-se o complexo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ como catalisador. As reações foram otimizadas utilizando-se o oleato de metila (OM) como substrato padrão. Para este éster obteve-se 100% de conversão e 90% de seletividade em aldeídos. As condições reacionais otimizadas para o OM foram aplicadas na hidroformilação do óleo de soja, obtendo-se 100% de conversão e 85% de seletividade em aldeídos. Na hidroformilação do ricinoleato de etila obteve-se majoritariamente di-hidropiranos e di-hidrofuranos, resultantes da condensação intramolecular entre o grupo hidroxila presente no éster graxo e do grupo formila, obtido durante a reação, seguido de uma etapa de desidratação. Para o óleo de rícino, obteve-se principalmente os hidróxi-furanos e hidróxi-piranos, indicando que a etapa de desidratação não ocorre.

A hidroformilação/aminação reductiva do óleo de soja foi realizada utilizando-se uma diamina primária (dianilina). Nesta reação, observou-se a formação do intermediário imina, mas não foi possível realizar a hidrogenação deste grupamento para obter-se a respectiva amina.

Neste trabalho, uma série de rotas sintéticas foram avaliadas para a obtenção de diferentes ligantes contendo grupos de poli(etilenoglicol) em suas estruturas, visando a aplicação destes na hidroformilação bifásica de olefinas. A obtenção da fosfina FOFPEG, somente foi possível após desenvolver-se uma metodologia composta por 5 etapas. Os ligantes FOTHPEG e FOTPHPEG, foram obtidos com altos rendimentos através da reação do composto HPEG com PCl_3 ou PhPCl_2 , na presença de trietilamina e THF.

Os testes catalíticos destes ligantes com cadeias de PEG, utilizando-se o sistema PEO-400/*n*-heptano com complexos de ródio, indicam que há a formação de espécies ativas para a hidroformilação bifásica de diferentes olefinas. Na hidroformilação do 1-hexeno com $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$, conseguiu-se realizar 10 reciclagens do sistema catalítico, sem perda na atividade.

ABSTRACT

This work describes the results obtained for the hydroformylation of unsaturated fatty esters, using $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ as catalyst. The reactions were optimized using methyl oleate (OM) as a standard substrate. For this ester we obtained conversions of 100% and 90% of selectivity in aldehydes. The optimized reaction conditions for this ester were applied for the hydroformylation of soybean oil, leading to conversions of 100% and 85% of selectivity in aldehydes. For the hydroformylation of ethyl ricinoleate we obtained mainly di-hydropyranes and di-hydrofuranes, as a result of an intramolecular condensation of the hydroxyl group from the starting ester and the resulting formyl group, followed by dehydration of this intermediate. For castor oil, we obtained mainly hydroxy-furanes and hydroxy-piranes, indicating that for this substrate the stage of dehydration does not occur.

The hydroformylation/reductive amination of soybean oil was carried out using a primary diamine (dianiline). In this reaction, it was observed the formation of imine intermediate, but it was not possible to observe the further hydrogenation of this group in order to obtain the respective substituted diamine.

A synthetic route for the preparation of different ligands containing poly(ethyleneglycol) (PEG) groups in their structures was developed, aiming for an application in the biphasic hydroformylation of olefins. The preparation of the phosphine FOFPEG was only possible after a synthetic route composed by 5 stages. The ligands FOTHPEG and FOTPHPEG were obtained with high yields by the reaction of HPEG with PCl_3 or PhPCl_2 , in the presence of triethylamine and THF.

The catalytic tests of these ligands bearing PEG chains, using a poly(ethyleneoxide) (PEO)-400/*n*-heptane system with rhodium complexes indicate that they form active species for the biphasic hydroformylation of different olefins. For the hydroformylation of 1-hexene with $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$, it was possible to carry out 10 recycles of the catalytic system, without any loss in the activity.

1. INTRODUÇÃO

A hidroformilação de olefinas é um importante processo industrial para a obtenção de aldeídos e de produtos derivados destes. Esta reação, também conhecida como processo oxo e descoberta em 1938 por Otto Roelen, tem como característica acrescentar um átomo de hidrogênio e um grupo formila aos carbonos de uma dupla ligação, para gerar aldeídos com um carbono a mais do que a olefina de partida. A hidroformilação é um método elegante, brando e limpo de se introduzir uma funcionalidade adicional a compostos insaturados, possuindo uma economia atômica de 100% (pois todos os reagentes se encontram no produto final), resultando em uma produção nula de resíduos.

Devido ao fato de as reservas de petróleo estarem diminuindo e também a fatores ambientais, muitos cientistas estão utilizando como matéria-prima produtos obtidos de fontes renováveis, como os óleos vegetais, para aplicação industrial. Entretanto, muitos destes produtos naturais não são adequados para uso industrial sem a adição de um novo grupo funcional. Além disso, necessita-se métodos que não gerem uma grande quantidade de resíduos químicos, para realizar-se a funcionalização deste compostos naturais. Neste sentido, a hidroformilação tem sido o processo escolhido, por ser um método limpo e econômico, podendo ser realizado na presença de grupos funcionais como ésteres, nitrilas e amidas.

Na literatura encontram-se trabalhos sobre a hidroformilação de ésteres graxos insaturados e de óleos vegetais utilizando-se principalmente precursores de ródio, como o complexo $Rh(acac)(CO)_2$. Segundo a literatura o complexo $HRhCO(PPh_3)_3$, um dos precursores mais ativos e estudado para a conversão de α -olefinas em aldeídos, não fornece resultados satisfatórios quando o substrato utilizado é uma olefina interna, como é o caso dos ésteres graxos insaturados. No entanto, nenhum estudo sistemático sobre a hidroformilação de olefinas internas com este complexo foi realizado.

Um dos maiores problemas da catálise homogênea para a sua aplicação industrial é a separação do catalisador dos produtos. Neste sentido, a hidroformilação bifásica líquido-líquido tem recebido grande atenção, com o objetivo de sanar os problemas de separação de produtos e possibilitar a reciclagem do catalisador. O conceito de catálise bifásica implica em que o catalisador seja solúvel em uma fase e o substrato em outra, podendo a fase que contém o catalisador ser reutilizada. Exemplos de fases que são utilizadas na hidroformilação bifásica são: água, solventes fluorados, fluidos supercríticos, líquidos iônicos e polímeros solúveis.

Os sistemas bifásicos contendo polímeros solúveis vêm ganhando grande atenção na área de catálise, por permitirem uma fácil separação de produtos e reciclagem do catalisador. Diversos polímeros podem ser utilizados, entre eles o poli(óxido de etileno) (PEO). Sistemas bifásicos, utilizando PEO como uma das fases, vêm sendo aplicados em diferentes reações

como hidrogenação e reações de acoplamento Suzuki, com excelentes resultados em termos de reciclagens. Entretanto, a lixiviação do complexo metálico, embora mínima, continua a ocorrer. Uma alternativa viável para evitar tal problema é a síntese de precursores catalíticos do tipo $\text{HRhCO}(\text{PR}_3)_3$, em que um ou mais grupamentos R da fosfina tenham afinidade com a fase polar (PEO). Esta estratégia, utilizando água como fase polar para sistemas catalíticos bifásicos, tem sido adotada por alguns grupos de pesquisa que trabalham com hidroformilação de olefinas superiores terminais. Vislumbra-se assim, a permanência do complexo metálico na fase PEO, não mais ocorrendo a lixiviação e possibilitando a reciclagem do mesmo.

Assim, com base no que foi exposto, os objetivos desta tese são:

1) Realizar a hidroformilação de ésteres graxos insaturados, bem como de óleos vegetais, utilizando como precursor catalítico o complexo $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$.

- Otimizar os parâmetros reacionais, utilizando-se o oleato de metila como substrato padrão;
- Utilizar as condições otimizadas da hidroformilação do oleato de metila com outros ésteres graxos insaturados.

2) Testar a reação de hidroformilação/aminação reductiva utilizando o óleo de soja como matéria-prima, com o intuito de obter-se "polímeros" com este óleo.

- Realizar testes utilizando a 1,4-fenilenediamina como amina na reação de hidroaminometilação do óleo de soja.

3) Sintetizar ligantes contendo cadeias de poli(etilenoglicol) (PEG)

- Desenvolver e otimizar a reação de síntese para diferentes tipos de ligantes, que contenham cadeias de PEG em suas estruturas.

4) Realizar a hidroformilação de olefinas usando o sistema bifásico PEO/*n*-heptano

- Utilizar os ligantes contendo cadeias de PEG em conjunto com o sistema de fases PEO/*n*-heptano, na hidroformilação de diferentes olefinas, incluindo ésteres graxos insaturados;
- Otimizar as reações catalíticas e o processo de extração do sistema de fases.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1) HIDROFORMILAÇÃO: ASPECTOS GERAIS

A reação de hidroformilação foi descoberta acidentalmente por Otto Roelen em 26 de julho de 1938, nos laboratórios da Ruhrchemie. Naquela ocasião, Roelen trabalhava na reação de Fischer-Tropsch, fazendo passar uma mistura de etileno e gás de síntese (mistura 1:1 de CO e H₂) sobre um leito fixo contendo um catalisador de cobalto a 150°C e 100 bar de pressão⁽¹⁾. Ao final da reação Roelen detectou, isolou e caracterizou pequenas quantidades de propanal e dietilcetona. Inicialmente, pensou-se que a reação era catalisada heterogenamente pelo óxido de cobalto, mas trabalhos posteriores revelaram que o verdadeiro catalisador da reação era o complexo [HCo(CO)₄], que se forma a partir do óxido de cobalto e do gás de síntese, e que a reação ocorre em fase homogênea⁽¹⁾.

Devido ao fato de que a reação com etileno rendeu não somente propanal, mas também pequenas quantidades de dietilcetona, assumiu-se que compostos oxigenados podem ser gerados e a reação foi primeiramente denominada de síntese oxo ou oxonação⁽¹⁾. O termo correto "hidroformilação", foi introduzido anos mais tarde por Adkins⁽¹⁾.

A hidroformilação se caracteriza por introduzir um átomo de hidrogênio e um grupo formila (hidro-formil) aos carbonos de uma dupla ligação, formando aldeídos com um carbono a mais do que a olefina de partida.

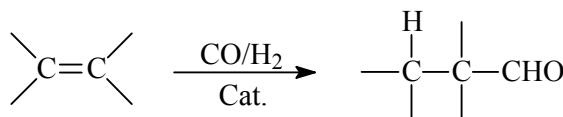


Figura 2.1: Esquema da reação de hidroformilação.

Nesta reação, para olefinas terminais, obtêm-se dois tipos de aldeídos: o linear (*n*-aldeído) e o ramificado (*iso*-aldeído), como consequência da adição *anti*-Markovnikov e Markovnikov, respectivamente, conforme apresentado na Figura 2.2.

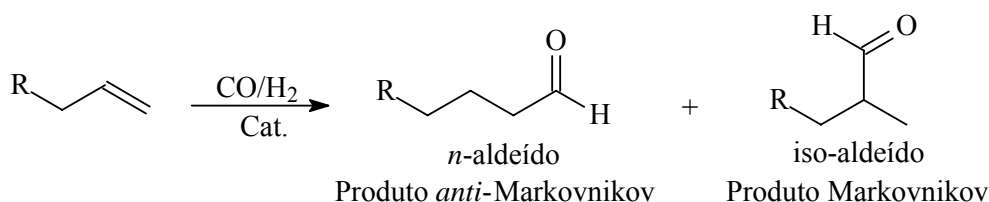


Figura 2.2: Produtos obtidos na reação de hidroformilação.

A hidroformilação é uma das mais importantes reações dentro da catálise homogênea e uma das olefinas mais importantes submetidas a este processo é o propeno. O produto

desejado neste caso é o aldeído linear, o *n*-butanal. Este aldeído pode ser hidrogenado para obter-se o *n*-butanol, muito utilizado como solvente ou então, se condensar e hidrogenar (processo ALDOX) para produzir o 2-etilhexanol, que é utilizado na síntese de ésteres ftálicos (industrialmente denominados DOP, dioctilftalato), que são os plastificantes habituais do PVC (PoliCloroeto de Vinila)⁽²⁾.

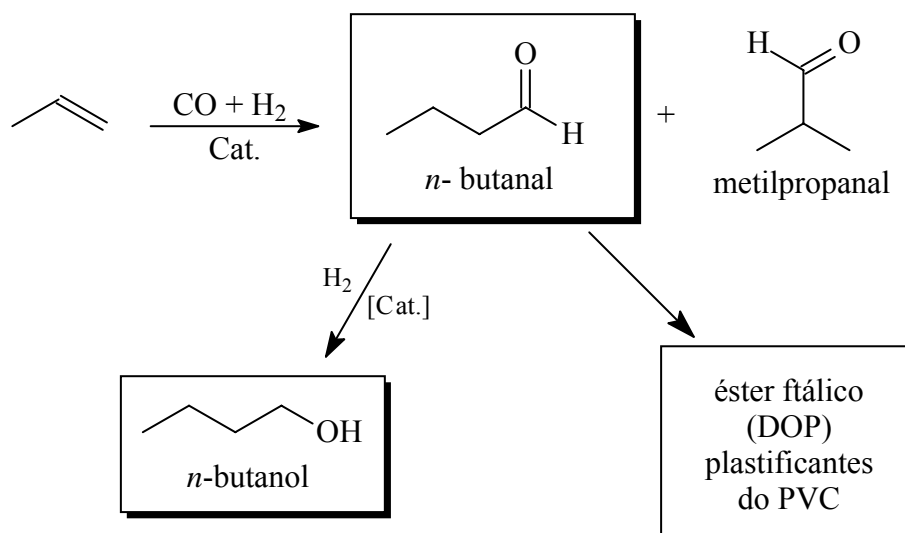


Figura 2.3: Produtos importantes que podem ser obtidos a partir do *n*-butanal.

A reação de hidroformilação aplica-se também à síntese de outros produtos como a vitamina A, diferentes fragrâncias, fármacos, alguns produtos agroquímicos, entre outros⁽²⁾.

Os primeiros catalisadores conhecidos e utilizados industrialmente nas reações de hidroformilação foram os carbonilos de cobalto, conhecidos como sistemas de cobalto sem modificações. As temperaturas típicas de trabalho destes catalisadores estão entre 150-180°C e pressões de 200-350 bar⁽¹⁾. O cobalto pode ser introduzido no reator como sais de cobalto, carbonilos ou inclusive como cobalto metálico. Nas condições da reação de hidroformilação, independente do precursor catalítico, forma-se a espécie $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ que dissocia um dos ligantes CO para formar a espécie cataliticamente ativa⁽¹⁾. As principais desvantagens deste sistema são as baixas atividades (que podem ser compensadas trabalhando-se com grandes quantidades de catalisador), as altas pressões, a baixa quimiosseletividade (já que 15-20% da olefina se hidrogena) e a baixa regioseletividade⁽¹⁾.

No princípio dos anos 60, Slauch e Mullineaux descobriram (nos laboratórios da Shell na Califórnia) que a adição de fosfinas terciárias aos sistemas de cobalto permite trabalhar a pressões de CO mais baixas e com melhores regioseletividades⁽¹⁾. Este novo sistema se denominou de catalisadores de cobalto modificados. As pressões de trabalho estão entre 50-100 bar e as temperaturas entre 100-180°C. Com este tipo de catalisador a reação de

hidrogenação dos aldeídos formados é bastante rápida e se obtém sempre diretamente os álcoois correspondentes (Figura 2.4). O principal inconveniente dos catalisadores de cobalto modificados é a baixa atividade e quimiosseletividade⁽¹⁾.

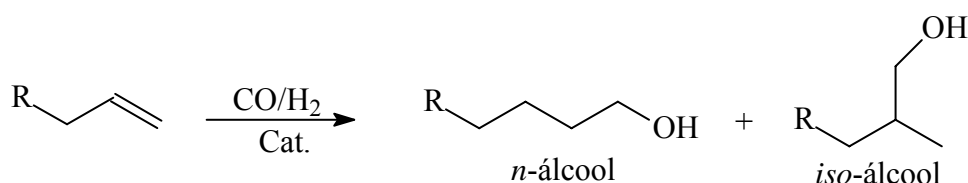


Figura 2.4: Produtos da hidroformilação com catalisadores de Co modificados.

Um avanço importante na reação de hidroformilação foi introduzido por Wilkinson e colaboradores na metade dos anos 60, com a utilização dos catalisadores de ródio com ligantes fosfinas (catalisadores de ródio modificados)^(1,3). Anteriormente, já se conhecia a atividade dos catalisadores de ródio sem fosfina, análogos aos sistemas de cobalto não modificados, mas apesar de muito mais ativo do que os de cobalto, as baixas regioseletividades obtidas e o elevado preço do metal (cerca de 3500 vezes mais caro que o cobalto) não permitiam sua aplicação em escala industrial⁽¹⁾. Entretanto, os catalisadores de ródio modificados com trifenilfosfina operam em escala industrial a temperaturas e pressões moderadas (15-20 bar e 100-120°C), com altas quimiosseletividades (>96%) e regioseletividades (>90%) na hidroformilação do propeno. Além disso, a atividade dos catalisadores de ródio modificados é muito superior aos do cobalto, o que permite trabalhar a baixas concentrações de ródio, compensando, em parte, o maior preço deste metal^(1,4).

Para a preparação dos catalisadores de ródio modificados pode-se utilizar diferentes precursores, como RhCl(CO)(PPh₃)₃, HRh(CO)(PPh₃)₃, Rh₄(CO)₁₂ + PPh₃ e também Rh₂(AcO)₄ + PPh₃. Nas condições da reação de hidroformilação, todos eles formam a espécie HRh(CO)₂(PPh₃)₂, como apresentado no ciclo da Figura 2.5⁽¹⁻³⁾. De acordo com os trabalhos de Wilkinson, há dois caminhos possíveis para a reação: o associativo e o dissociativo⁽¹⁾.

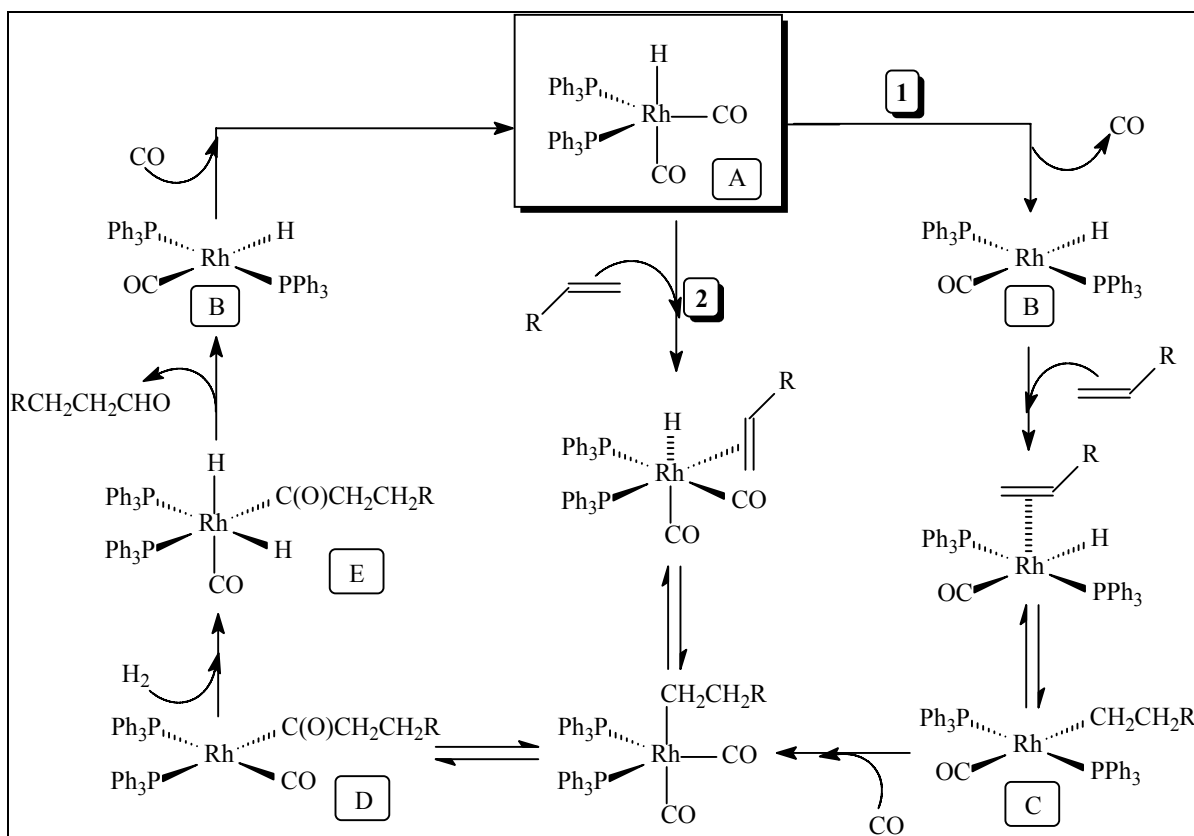


Figura 2.5: Mecanismo da reação de hidroformilação para catalisadores Rh-fosfinas: (1) dissociativo e (2) associativo.

O caminho dissociativo é iniciado pela dissociação de um ligante CO do complexo $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ para formar $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. A coordenação da olefina, a formação do complexo alquila e a coordenação de um ligante CO, geram o complexo alquila $\text{R-Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. O mecanismo associativo se inicia pela coordenação da olefina para formar uma espécie hexacoordenada, a qual é convertida rapidamente no complexo alquila-ródio $\text{R-Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. Para ambos os mecanismos as etapas subsequentes são as mesmas: inserção de CO para formar o complexo acila $\text{RC}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$; adição oxidativa de H_2 e a eliminação reductiva para formar o aldeído. A posterior coordenação de CO regenera o composto inicial $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$.

Altas concentrações de fosfina aumentam a seletividade para *n*-aldeídos, pois o impedimento estérico das fosfinas no intermediário C, apresentado na Figura 2.5, será menor com uma alquila primária do que uma alquila secundária. Com isto, o produto *anti*-Markovnikov será o mais favorecido⁽⁵⁾.

A reação de hidroformilação normalmente é acompanhada por reações paralelas como a hidrogenação e isomerização posicional e geométrica, apresentadas na Figura 2.6.

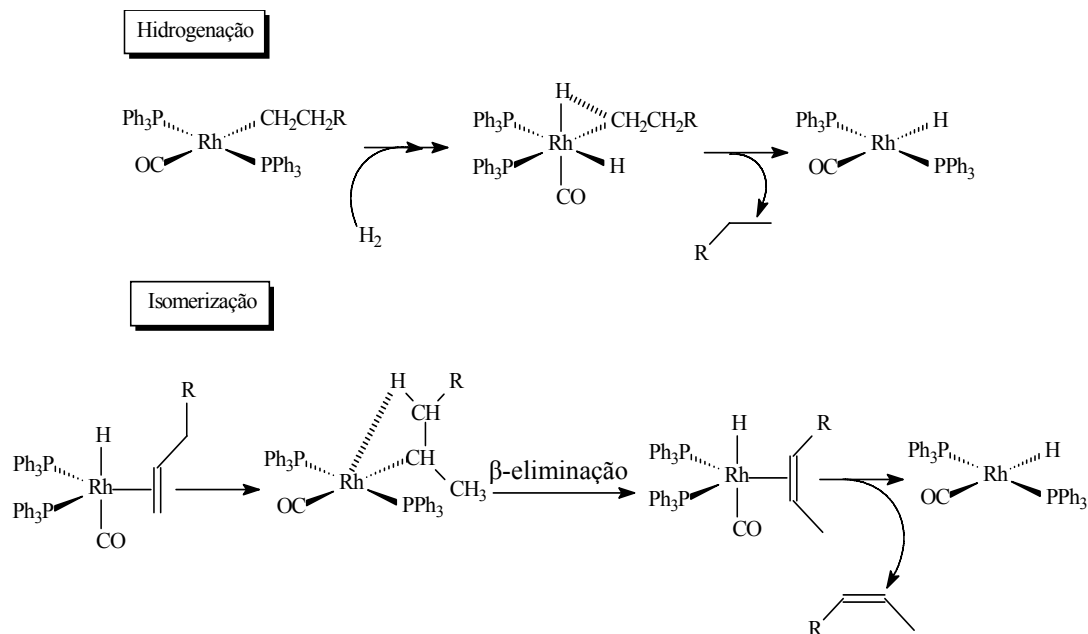


Figura 2.6: Reações de hidrogenação e isomerização catalisada por precursores de ródio.

Na hidroformilação do 1,5-hexadieno, por exemplo, uma variedade de produtos podem ser obtidos devido à isomerização da ligação dupla, o que muitas vezes dificulta a identificação de todos os produtos formados⁽⁶⁾.

2.1.1) Hidroformilação de ésteres graxos insaturados

Devido ao fato de as reservas de petróleo estarem diminuindo e também a fatores ambientais, muitos cientistas estão utilizando como matéria-prima produtos obtidos de fontes renováveis, como óleos vegetais, para aplicação em diferentes reações⁽⁷⁾. Dentre estas reações, a hidroformilação é uma das mais utilizadas, pois este processo pode ser realizado em presença de grupos funcionais como ésteres, amidas e nitrilas⁽⁷⁻⁹⁾. Além disso, a hidroformilação é uma reação branda e limpa para se realizar a funcionalização de diversos compostos insaturados, possuindo uma economia atômica de 100%, o que implica em uma formação nula de resíduos^(7,10).

Os óleos vegetais são constituídos majoritariamente de triglicerídeos (ésteres do glicerol) derivados de uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados (Figura 2.7). Além da hidroformilação, estes triglicerídeos podem ser submetidos a diversos outros processos de transformação como a hidrogenação^(11,12), metátese^(13,14) e epoxidação^(15,16). Cabe ressaltar, que os processos químicos envolvendo óleos vegetais são considerados "green chemistry"⁽¹⁷⁾.

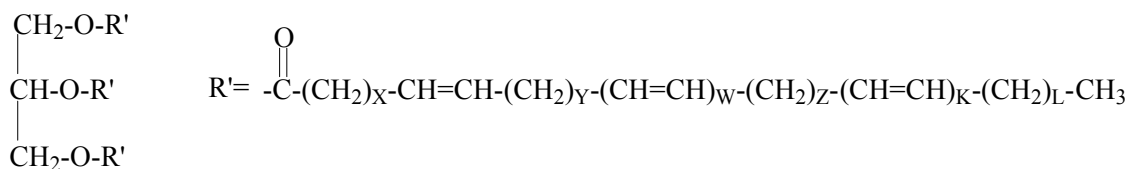


Figura 2.7: Estrutura básica de um triglicerídeo.

Uma vez que a função aldeído é introduzida na cadeia de um triglicerídeo através da hidroformilação (Figura 2.8), tem-se um excelente material de partida para a formação de numerosos compostos, com aplicação em diversas áreas como lubrificantes, plastificantes, formação de uretanas e tintas⁽⁷⁾.

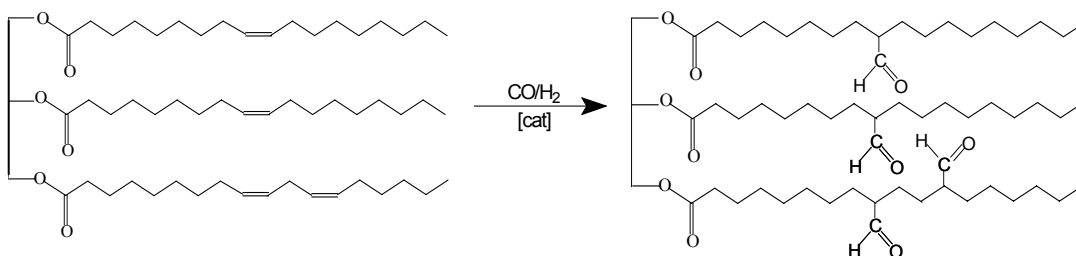


Figura 2.8: Hidroformilação de um triglicerídeo contendo ácidos oleico e linoleico.

A hidroformilação de ésteres graxos insaturados tem sido realizada principalmente utilizando-se precursores de ródio. Frankel relatou um sistema altamente seletivo para a hidroformilação do oleato de metila em 9(10)-formilestearato, utilizando condições relativamente brandas: T=95-110°C, P= 34-140 bar (CO/H₂=1:1), com e sem solvente. O catalisador de ródio (5% Rh suportado em C, CaCO₃ ou Al₂O₃) na presença de trifetilfosfina e sob as condições da reação, produziu conversões de 90-99% em produto hidroformilado⁽¹⁸⁾. O mesmo autor relatou a hidroformilação do linoleato e linolenato de metila com catalisador de ródio (5% Rh suportado em Al₂O₃) na presença de trifetilfosfina⁽¹⁹⁾. A reação produziu 1,4-diformil ésteres como produtos majoritários e 1,3-diformil ésteres como produtos minoritários. Monoformil ésteres insaturados e saturados também foram produzidos para ambos substratos, bem como triformil ésteres para o linolenato de metila. Frankel também realizou a hidroformilação dos óleos de soja, girassol, linhaça e de seus ésteres metílicos (obtidos pela transesterificação com metanol) utilizando o sistema Rh/PPh₃⁽²⁰⁾. Os óleos de soja, linhaça e girassol foram hidroformilados a diferentes níveis de conversão, produzindo principalmente uma mistura de mono e diformilestearatos. Para os ésteres metílicos os autores obtiveram uma mistura de formilestearato, formiloleato e diformilestearato de metila.

A hidroformilação do oleato de metila (OM) foi realizada por Friedrich, utilizando um catalisador de ródio suportado em alumina (5% de Rh) e trifetilfosfito como ligante⁽²¹⁾. Sob

as condições da reação (120°C, 15 bar (CO/H₂=1:1), substrato/Rh=100 e 4 horas) o autor obteve 99% de conversão e seletividade em aldeído de 92%.

Muilwijk e colaboradores relataram uma série de experimentos realizados com o oleato de metila puro e com o de grau técnico, utilizando um catalisador de ródio modificado com um fosfito volumoso, o tris(2-*tert*-butil-4-metilfenil)fosfito⁽⁷⁾. Sob as condições da reação tais como OM/Rh = 910, T = 80-100°C, P = 20 bar, CO/H₂ = 1:1 e tolueno como solvente, 95% de conversão foi observada em 3h de reação. Os autores também observaram a rápida isomerização do substrato, formando a olefina com uma configuração *trans* que reage mais lentamente do que o *cis* oleato original. O uso do oleato de metila grau técnico (contendo 14% de linoleato de metila) resultou em baixas taxas de reação, pois segundo os autores dienos formam um intermediário π -alílico estável com o metal. Com isto, condições mais drásticas foram requeridas para se obter altas taxas na hidroformilação do oleato de metila grau técnico (OM/Rh = 910, T = 120°C, P = 50-80 bar, CO/H₂ = 1:1 - 1:6, tolueno). Muitos isômeros foram também formados durante a reação. A hidroformilação destes isômeros resultou em uma complexa mistura de produtos, consistindo principalmente de formilestearatos, formiloleatos e diformilestearatos de metila.

Kandanarachchi e colaboradores reportaram a hidroformilação de óleos vegetais (soja, girassol, linhaça e girassol com alto teor de ácido oleico) usando Rh(acac)(CO)₂ como precursor catalítico na presença de PPh₃ ou P(OPh)₃⁽²²⁾. Neste trabalho os autores observaram a formação de um complexo π -alílico entre o ródio e o dieno, o linoleato de metila, mas não observaram nenhum efeito significativo deste intermediário sobre a taxa de reação dos óleos vegetais. Os autores também relataram a necessidade de ter-se uma excelente agitação (>800 rpm), para que a reação de hidroformilação deste tipo de substrato não seja limitada pela difusão do gás de síntese no meio reacional.

Em 2005, Behr e colaboradores relataram a isomerização/hidroformilação de ésteres graxos insaturados, utilizando Rh(acac)(CO)₂ como precursor e BIPHEPHOS como ligante (T=115°C, P=20 bar)⁽²³⁾. Para o oleato de metila, os melhores rendimentos em aldeído linear foram de 26% e para o linoleato de metila os melhores rendimentos foram de 34%. Para ambos substratos, nas condições reacionais utilizadas, os autores observaram uma forte competição com a reação de hidrogenação. Este resultado foi atribuído ao efeito do impedimento estérico do grupo éster presente no substrato. A reação com crotonato de etila e sorbato de etila, sob as mesmas condições reacionais, mostrou que a reação de hidrogenação predomina, levando aos correspondentes compostos saturados.

2.2) Seqüências de reações envolvendo a hidroformilação

Os aldeídos produzidos via hidroformilação geralmente não são os produtos finais e sim matérias-primas para obtenção de outros produtos. Devido à versatilidade química deste grupamento, estes podem ser convertidos via redução, oxidação ou outras reações para formarem aminas, derivados de ácidos carboxílicos, produtos de condensação aldólica e muitos outros (Figura 2.9)⁽²⁴⁾.

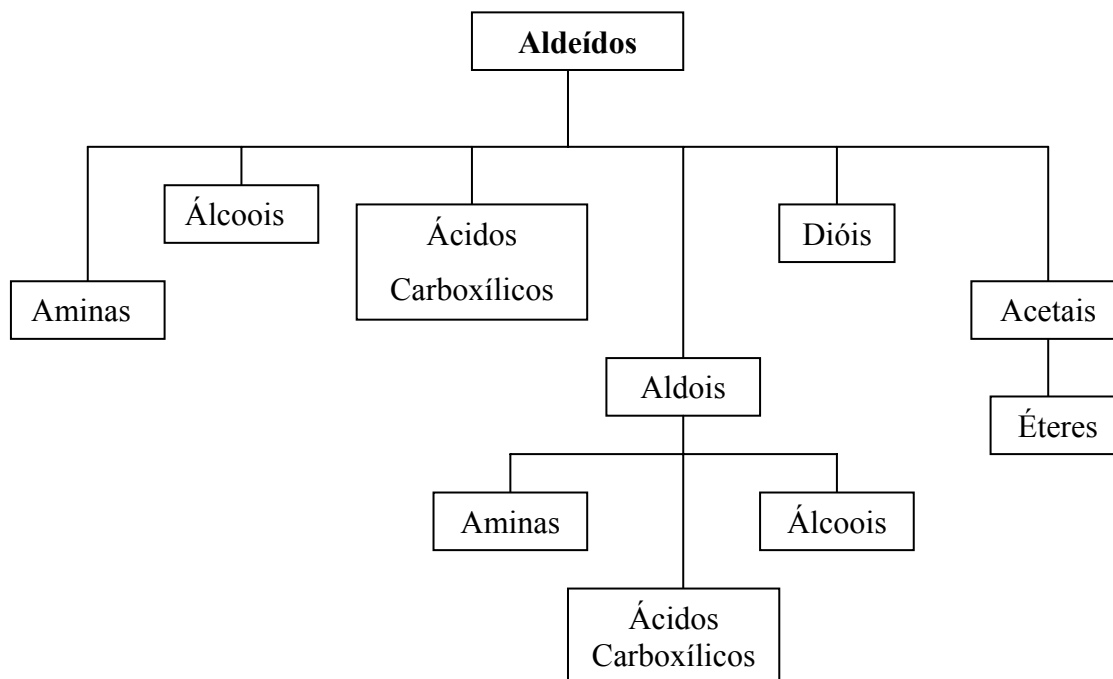


Figura 2.9: Produtos obtidos a partir de aldeídos.

Seguindo uma tendência geral em química orgânica, a hidroformilação pode ser integrada em uma seqüência de reações denominada de "Tandem" ou "Domino reactions". Desta maneira, a redução, adição nucleofílica ou a condensação aldólica podem ser realizadas diretamente sob as condições da reação de hidroformilação⁽²⁴⁾.

Devido ao particular interesse deste trabalho de tese, somente duas das várias possibilidades de reações consecutivas com compostos contendo grupamentos aldeídos, serão melhor detalhadas neste capítulo, que são a hidroformilação/acetalização e a hidroformilação/aminação redutiva.

2.2.1) Hidroformilação/acetalização de olefinas

A formação de acetais é uma reação típica de adição a aldeídos, frequentemente usada em síntese orgânica para a proteção de grupos aldeídos⁽²⁴⁾. A obtenção de acetais pode ser realizada na presença de um álcool (ROH), sob as condições da reação de hidroformilação. Desta maneira, a obtenção deste acetal é realizada a partir de uma série de reações que envolvem a formação de um hemiacetal, acetal e em alguns casos enol éteres (Figura 2.10). Quando a obtenção do acetal via reação de hidroformilação é realizada pela presença de álcool no meio reacional, denomina-se reação de hidroformilação/acetalização intermolecular⁽²⁵⁾.

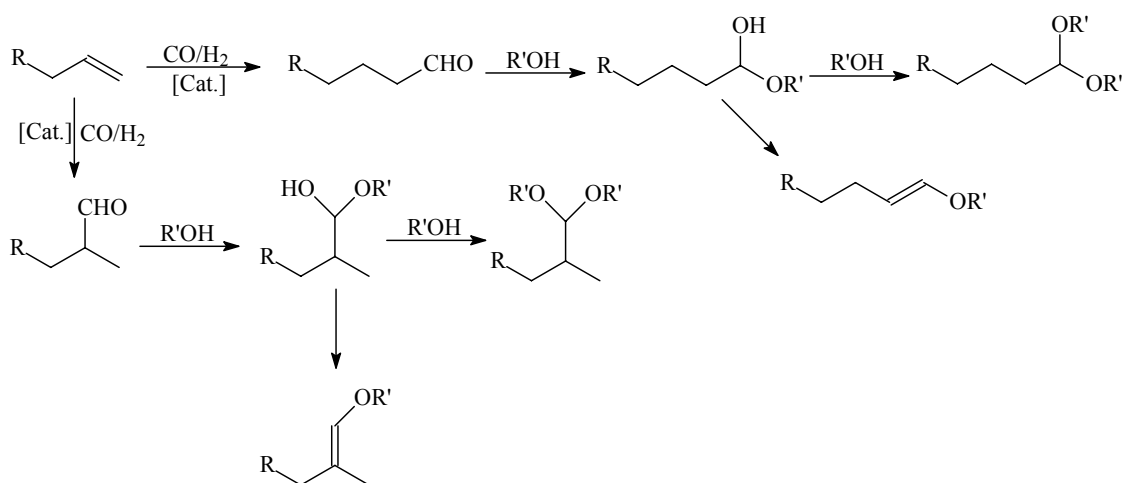


Figura 2.10: Esquema da reação de hidroformilação/acetalização intermolecular.

Alguns exemplos de hidroformilação/acetalização intermolecular estão descritos na literatura^(24,25). Em 1995, Kalck e colaboradores realizaram esta reação com diferentes olefinas utilizando trietilortoformato como solvente e como reagente⁽²⁶⁾. Neste trabalho, os autores testaram dois diferentes precursores catalíticos {[Rh₂(μ-penicilamina)₂(CO)₄][OTf]₂ e [Rh₂(μ-cisteína)₂(CO)₄][OTf]₂} na presença de P(OPh)₃, obtendo ao final da reação exclusivamente os produtos acetalizados.

Mais recentemente, El Ali e colaboradores relataram a hidroformilação/acetalização intermolecular de uma série de substratos da família do estireno, utilizando RhCl₃.3H₂O e P(OPh)₃ na presença de metanol⁽²⁷⁾. Com este sistema os autores obtiveram excelentes rendimentos em acetais com apenas 6 horas de reação. Os mesmos autores também realizaram a reação com os mesmos substratos, sob as mesmas condições reacionais, porém usando um

sistema heterogêneo obtido a partir da impregnação de complexos de Rh(I) e Rh(III) na peneira molecular MCM-41⁽²⁸⁾. Os resultados obtidos foram os mesmos quando comparados com o sistema homogêneo. Entretanto, os autores não conseguiram realizar a reciclagem do sistema catalítico, devido a problemas com o suporte e também pela lixiviação do metal para a fase dos produtos.

A obtenção de um acetal pode ser realizada também quando a olefina de partida contém em sua estrutura um grupo hidroxila, como por exemplo os álcoois alílicos. Neste caso, quando submetida a reação de hidroformilação, observa-se uma formação espontânea de um acetal cíclico (especialmente de 5 ou 6 membros) a partir do ataque do grupo hidroxila presente na estrutura da olefina ao carbono da carbonila do aldeído formado durante a reação⁽²⁴⁾. Estes acetais cíclicos são obtidos por via intramolecular e a reação é denominada de hidroformilação/acetalização intramolecular (Figura 2.11)^(24,25).

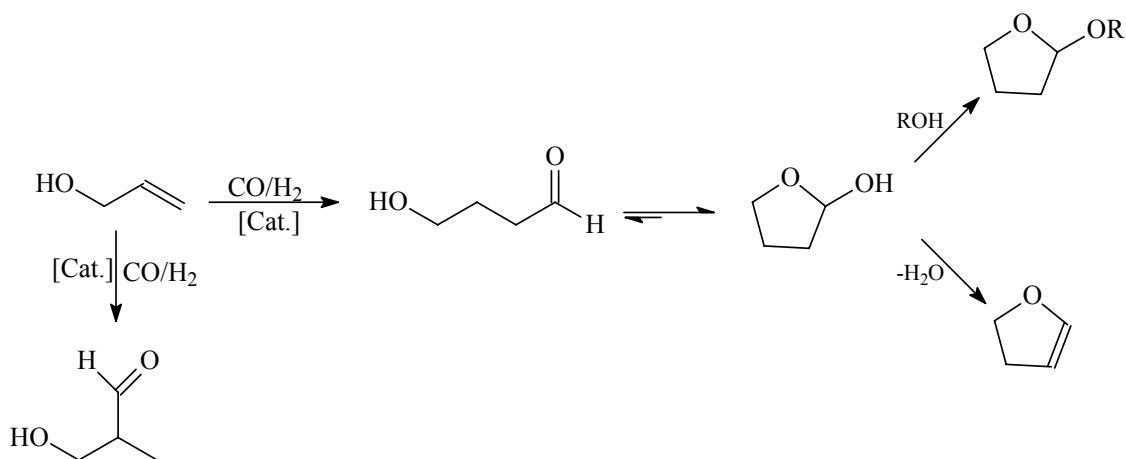


Figura 2.11: Reação de hidroformilação/acetalização intramolecular.

Também para este tipo de reação, há trabalhos publicados na literatura^(24,25). Entre estes trabalhos encontra-se o de Sullivan e colaboradores, que realizaram a hidroformilação dos substratos solúveis em água 4-pentenol e 3-butenol, utilizando o sistema HRh(CO)(TPPTS)₃ (TPPTS= trifenilfosfina trissulfonada) em meio aquoso⁽²⁹⁾. A reação do 4-pentenol produziu o aldeído linear (2-78%) e o ramificado (22-98%) (dependendo das condições experimentais). O único acetal cíclico observado foi o 2-hidróxi-3-metiltetrahidropirano. Por outro lado, a hidroformilação do 3-butenol favoreceu seletivamente a formação do acetal cíclico de 6 membros sobre o de 5 membros (razão de 3:1). Os autores sugeriram que o grupo hidroxila possui uma forte influência na quimioseletividade, provavelmente devido à formação de um quelato com o complexo de ródio.

A hidroformilação/acetalização intramolecular também pode ser utilizada para a obtenção de produtos com comprovada atividade biológica. Como exemplo pode-se citar o trabalho realizado por Eilbracht e colaboradores, onde os autores utilizaram esta reação para a obtenção de acetais bicíclicos a partir de α,ω -alquenodióis⁽³⁰⁾. Neste trabalho os autores demonstraram que a hidroformilação/acetalização é um excelente caminho para obter-se estruturas semelhantes a acetais bicíclicos que são encontrados em muitos produtos de ocorrência natural, como o da Aflatoxina B₂ (micotoxina de alta toxicidade e carcinogenicidade produzida pelo fungo *Aspergillus flavus*, que é um dos principais contaminantes de muitos alimentos).

2.2.2) Hidroformilação/aminação redutiva de olefinas

Os primeiros exemplos da reação de hidroformilação/aminação redutiva de alquenos, também denominada de hidroaminometilação, foram relatados em 1943 e 1947⁽²⁴⁾. Esta reação consiste na hidroformilação do alqueno, seguida pela reação do intermediário aldeído com uma amina primária ou secundária para formar uma imina ou enamina e posterior hidrogenação para dar uma amina secundária ou terciária (Figura 2.12).

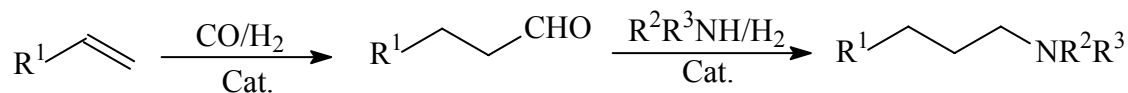


Figura 2.12: Esquema da reação de hidroaminometilação de olefinas.

Diferentes tipos de olefinas e diferentes tipos de aminas podem ser submetidas a este tipo de reação. A seguir estão apresentados alguns dos trabalhos descritos na literatura usando a hidroaminometilação.

Em 2000, Behr e colaboradores realizaram a hidroaminometilação do oleato de etila e do ácido oleico, com diferentes aminas primárias e com a morfolina, uma amina secundária⁽³¹⁾. Utilizando $[Rh(COD)(Cl)]_2$ como precursor, tolueno como solvente, 10 MPa ($CO/H_2=1:1$) e 140°C, após 20 horas de reação os autores obtiveram bons rendimentos nas aminas desejadas. Neste trabalho, os autores também observaram que quando se realizava a hidroaminometilação do oleato de etila com um excesso de hexilamina (uma das aminas primárias utilizadas neste trabalho), ao final da reação obtinham a correspondente amina secundária. Entretanto, trabalhando-se com um excesso de oleato de etila, obtinham ao final a amina terciária como produto principal.

Ahmed e co-autores em 2003 publicaram um trabalho onde uma série de diferentes olefinas (funcionalizadas ou não) e diferentes aminas primárias e secundárias foram utilizadas na hidroaminometilação⁽³²⁾. Utilizando inicialmente 1-penteno como olefina padrão, eles conseguiram obter uma condição reacional otimizada que consistiu no seguinte sistema: $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$, Xantphos, MeOH/Tolueno (1:1 em volume), 7 bar CO, 33 bar H_2 , 125°C e 5 horas de reação. Aplicando estas condições a outros substratos com diferentes aminas, os autores obtiveram excelentes rendimentos em aminas secundárias e terciárias.

A hidroaminometilação de um dendrímero perialilado de poliglicerol com várias aminas foi o tema do trabalho realizado por Koç e colaboradores e publicado em 2005⁽³³⁾. Utilizando $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ como precursor e Xantphos como ligante ($\text{L}/\text{Rh}=4$), os autores obtiveram um dendrímero de poliaminas com altos rendimentos (73-99%) após quase uma semana de reações e tratamento das amostras.

Normalmente na reação de hidroaminometilação utiliza-se fosfinas como ligantes. Fosfitos não são utilizados devido à facilidade com que estes se hidrolisam, visto que nesta reação há a formação de água como subproduto. Entretanto, a proposta do trabalho de Briggs e colaboradores, publicado em 2005, foi justamente testar um bisfosfito na reação de hidroaminometilação para obter duas aminas terciárias biologicamente ativas, o ibutilídeo (um anti-arrítmico) e o aripiprazol (um anti-depressivo)⁽³⁴⁾. Após testes para obterem uma condição ideal de reação, os autores chegaram ao seguinte sistema: $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 40 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), THF, 75°C, 18 h e, como ligante, um bisfosfito, cuja estrutura esta apresentada na Figura 2.13. Esta condição foi aplicada para a obtenção das duas aminas desejadas, obtendo-se bons rendimentos (55% e 67%, respectivamente). Com este trabalho, os autores provaram que bisfosfitos podem ser empregados na reação de hidroaminometilação, obtendo-se bons rendimentos na amina desejada e trabalhando-se com temperaturas mais baixas (70-90°C) do que as utilizadas com os ligantes bisfosfinas (>110°C).

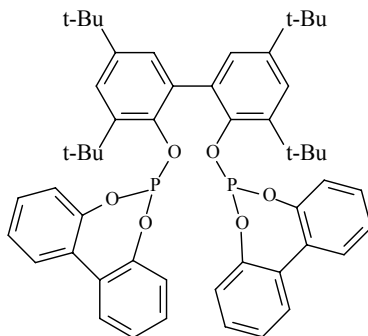


Figura 2.13: Bifosfito utilizado por Briggs na reação de hidroaminometilação.

2.3) HIDROFORMILAÇÃO EM SISTEMAS BIFÁSICOS LÍQUIDO-LÍQUIDO

A principal desvantagem da catálise homogênea é a dificuldade associada com a separação do sistema catalítico dos produtos. Técnicas de separação como destilação requerem muita energia e ainda podem levar a degradação do produto ou do catalisador utilizado⁽³⁵⁾. Neste sentido, muitos trabalhos têm sido realizados com a intenção de separar o catalisador dos produtos, bem como encontrar condições que sejam ecologicamente e economicamente eficientes e viáveis.

Uma possível solução é a separação do catalisador e dos produtos em duas fases imiscíveis. As reações podem então serem realizadas conforme o esquema da Figura 2.14.

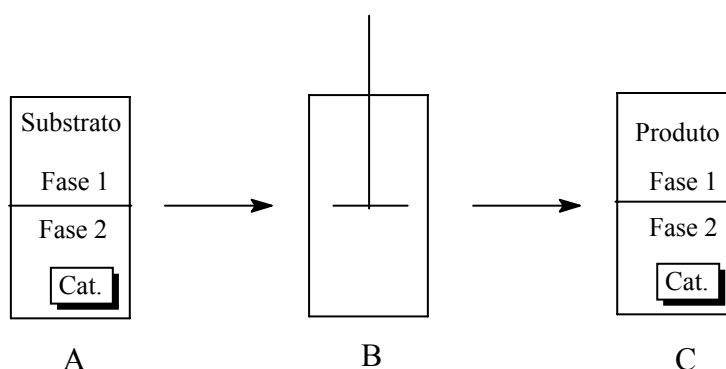


Figura 2.14: Esquema de reações catalíticas bifásicas.

Antes da reação (A), o catalisador encontra-se em uma fase e o substrato em outra fase. Durante a reação (B), as duas fases são vigorosamente agitadas permitindo a interação do catalisador e do substrato. Uma vez que a reação é finalizada (C), a agitação é interrompida e a mistura se separa em duas fases, uma contendo o sistema catalítico e a outra os produtos da reação. A separação das duas fases é então conduzida por decantação e a solução do catalisador reutilizada.

Este tipo de reação foi primeiramente utilizada comercialmente com um complexo de níquel para a polimerização do etileno: o processo SHOP (Shell Higher Olefin Process)⁽³⁶⁾. Neste caso, o catalisador e o substrato estão em uma mesma fase e o produto forma uma segunda fase imiscível. Entretanto, o princípio é o mesmo exemplificado acima.

2.3.1) Hidroformilação em fase aquosa

O princípio da reação utilizando água como solvente é o mesmo exemplificado na Figura 2.14. A seleção da água como uma segunda fase oferece alguns benefícios:

O processo mais importante da catálise bifásica em água foi primeiramente usado em 1984 pela Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, na hidroformilação industrial do propeno para a produção de butiraldeído⁽³⁷⁾.

A hidroformilação do acrilato de etila, utilizando o sistema [Rh]/TPPTS em água/tolueno, foi estudada por Frey e colaboradores em 1998⁽³⁶⁾. O sistema mostrou melhores resultados de atividade e seletividade (1020h^{-1} e 96,6% de *iso*-aldeído) do que o sistema homogêneo [Rh]/PPh₃ em tolueno (150h^{-1} , 93% de *iso*-aldeído).

Em 2004, Baricelli e colaboradores estudaram a hidroformilação do 1-hexeno, 2,3-dimetil-1-buteno, estireno, cicloexeno e uma mistura destas olefinas, utilizando os sistemas bifásicos [Rh]/TPMS e [Rh]/TPPTS⁽³⁸⁾. Os autores observaram que os sistemas bifásicos são eficientes na hidroformilação das olefinas mencionadas em H₂O/*n*-heptano a 80°C. O principal problema com os referidos sistemas, relatado pelos autores, é a tendência de promoverem a isomerização das olefinas quando a concentração de gás de síntese na fase líquida é baixa. No entanto, esta reação paralela pode ser reduzida pelo uso de altas pressões de CO/H₂ (54 atm). Os catalisadores foram reciclados 4 vezes sem perda da atividade e se mostraram bastantes resistentes a presença de benzotiofenos na mistura.

Embora os sistemas bifásicos, usando água como segunda fase, sejam efetivos na reação de hidroformilação, é consenso entre os pesquisadores que este sistema é limitado a olefinas de cadeia curta (propeno e 1-buteno, por exemplo). Isto devido à baixa solubilidade de olefinas de cadeias longas em água, fornecendo baixas taxas de reação e tornando o processo economicamente inviável para este tipo de substrato.

Extensivos esforços têm sido realizados a fim de encontrar um meio de se aumentar a taxa de reação destas olefinas usando a hidroformilação em meio aquoso. Um destes caminhos é a adição de surfactantes ao sistema⁽³⁷⁾. A natureza anfifílica destas substâncias drasticamente diminui a tensão superficial da água, devido à formação de agregados como mistelas ou vesículas. Estes agregados aumentam a solubilidade das substâncias hidrofóbicas, aumentando assim a transferência de massa. Esta estratégia tem sido utilizada por muitos autores, para a hidroformilação de inúmeras olefinas, como por exemplo o 1-dodeceno⁽³⁹⁻⁴²⁾.

Uma outra maneira de se aumentar a solubilidade de alquenos em água é através da adição de co-solventes ao sistema. O co-solvente aumenta a concentração da olefina na fase aquosa e simultaneamente previne a presença de água na fase orgânica. Por exemplo, a hidroformilação de 1-octeno foi estudada na presença de co-solventes como etanol, metanol, acetonitrila e acetona⁽³⁷⁾.

Há ainda outros métodos que podem ser utilizados para se melhorar as taxas de reação de olefinas pesadas usando os sistema bifásico água/solventes orgânicos, como: uso de ligantes anfífilos, ciclodextrinas e catalisadores suportados em fase aquosa (SAPC)⁽³⁹⁾.

Além da TPPMS e TPPTS, outras fosfinas e difosfinas sulfonadas solúveis em água têm sido utilizadas na hidroformilação bifásica. As estruturas de algumas destas fosfinas e difosfinas podem ser visualizadas na Figura 2.16.

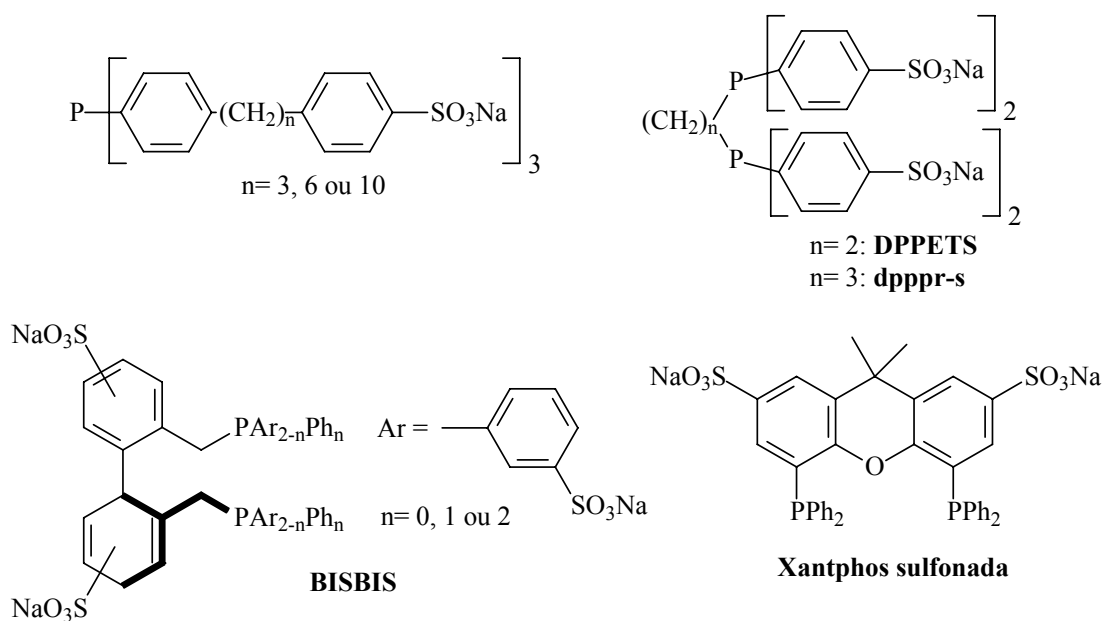


Figura 2.16: Fosfinas e difosfinas sulfonadas utilizadas na hidroformilação bifásica.

Embora efetiva, o emprego de água como solvente em catálise bifásica apresenta algumas limitações como⁽⁴³⁾:

- ligantes especiais hidrossolúveis devem ser empregados;
- formação de emulsões, dificultando o processo de separação;
- não pode envolver espécies sensíveis à água;
- traços de compostos orgânicos em água são difíceis de se remover;
- pouca miscibilidade de grande parte dos substratos orgânicos.

Com relação ao último item, embora existam muitas maneiras de se aumentar as taxas de reação de substratos pouco miscíveis em água, conforme apresentado anteriormente, há sempre que se agregar um "aditivo" extra ao sistema. Isto, do ponto de vista econômico, aumenta as dificuldades da etapa de purificação e os custos do processo⁽³⁶⁾.

2.3.1.2) Hidroformilação usando fosfinas contendo cadeias de poliéteres

Recentemente, um novo sistema catalítico baseado em complexos de ródio modificados com ligantes contendo cadeias de polioxoetileno, tem sido aplicado com sucesso na hidroformilação bifásica água/solventes orgânicos de olefinas pesadas. Estes novos ligantes apresentam uma propriedade especial de solubilidade em água inversa com a temperatura, como exemplificado na Figura 2.17⁽³⁶⁾.

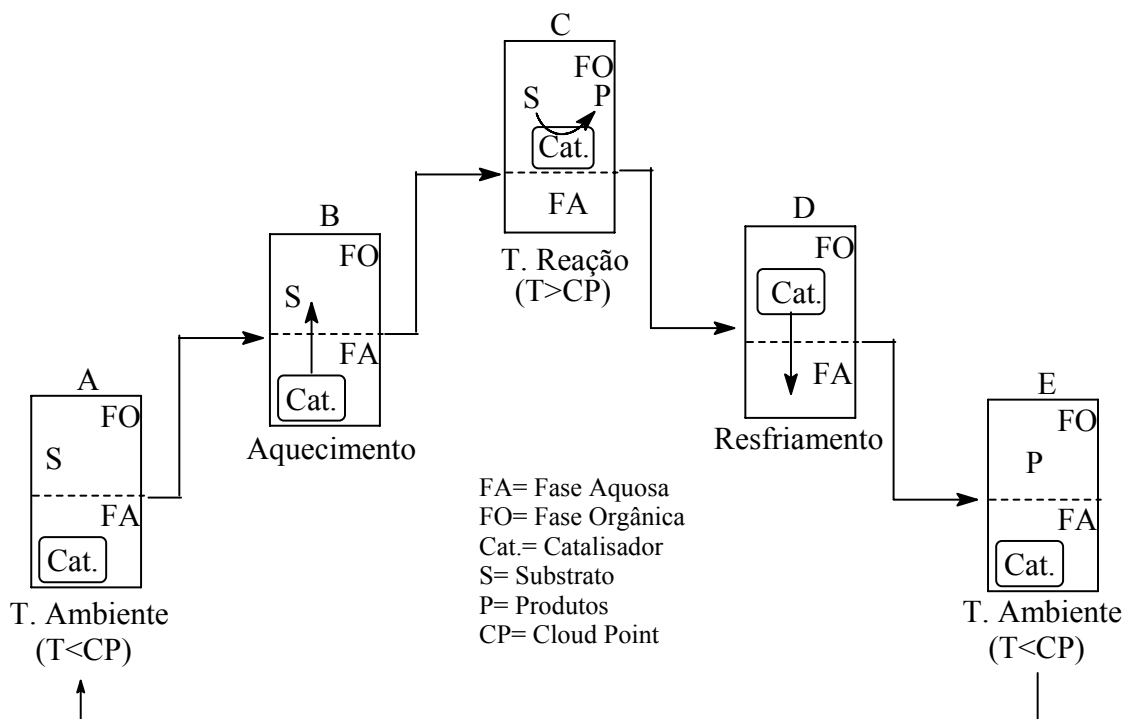


Figura 2.17: Princípio da catálise de transferência de fase termorregulada.

Como apresentado na Figura 2.17, o catalisador é solúvel na fase aquosa a baixas temperaturas (A). Quando eleva-se a temperatura da reação, a solubilidade do sistema catalítico em água diminui e aumenta sua miscibilidade na fase orgânica (B). Em contato com o substrato na fase orgânica, a reação de hidroformilação ocorre (C). Ao final da reação, a temperatura do sistema é diminuída e o sistema catalítico volta a ser solúvel na fase aquosa (D). A baixas temperaturas, o catalisador está totalmente solúvel em água e a separação das fases se dá por uma simples decantação, sendo o sistema catalítico reutilizado em novas reações (E).

É sabido que a solubilidade deste tipo de ligante em água é baseada na formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias de poliéter e as moléculas de água⁽⁴⁴⁾. Uma explicação para o fenômeno observado na Figura 2.17, é a clivagem destas ligações de hidrogênio quando a temperatura da reação se eleva acima de uma determinada temperatura (cloud point

– CP). Por isso, os ligantes que possuem esta propriedade são denominados de ligantes termorreguláveis⁽⁴⁴⁾.

Muitos artigos envolvendo a síntese e aplicação de ligantes contendo cadeias de poliéteres têm sido publicados. Uma das primeiras publicações foi realizada por Bergbreiter e colaboradores⁽⁴⁵⁾. Neste trabalho os autores descreveram a síntese de ligantes contendo copolímeros derivados de óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno, como apresentado na Figura 2.18 que, junto com precursores de ródio, formam complexos com uma estrutura do tipo $[\text{Rh}(\text{A})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ou $[\text{RhCl}(\text{B})_{1.5}]$. Os autores reportaram que tais ligantes possuem uma propriedade especial de solubilidade inversa com a temperatura.

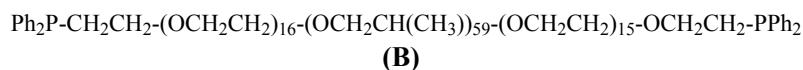
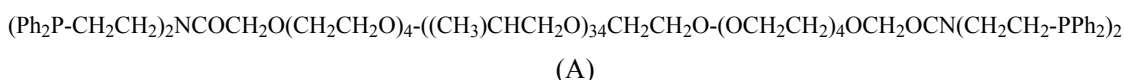


Figura 2.18: Ligantes sintetizados por Bergbriter.

A Figura 2.19 apresenta outras estruturas de ligantes contendo cadeias de poliéteres.

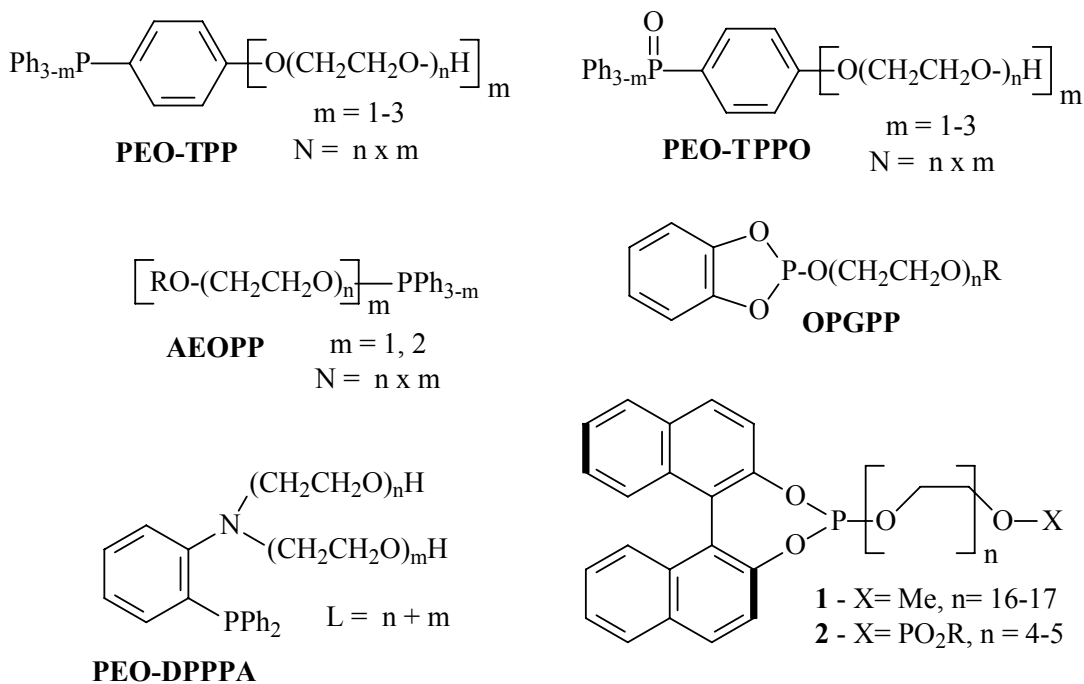


Figura 2.19: Ligantes contendo cadeias de poliéteres.

Em 1997, Jin e colaboradores reportaram a síntese de uma série de novas fosfinas solúveis em água, contendo cadeias de poliéteres denominadas de PEO-TPP (ver Figura 2.19)⁽⁴⁶⁾. Estas fosfinas foram preparadas a partir da etoxilação da mono-, di- e tri-(4-

hidróxifenil)fosfinas. Neste trabalho, os autores relataram os resultados obtidos na hidroformilação bifásica do 1-dodeceno com a fosfina PEO-TPP ($m=3$, $N=18$), utilizando as seguintes condições reacionais: 100°C , 50 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), $L/\text{Rh}=13$, substrato/ $\text{Rh}=282$, 7 h, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em água/tolueno. Com estas condições os autores obtiveram 96% de conversão e 83% de seletividade em aldeído e o sistema catalítico pode ser reciclado mais 4 vezes sem perda na atividade.

No trabalho publicado em 1998, Zheng e co-autores utilizaram a fosfina PEO-TPP ($m=1$, $N=25$) na hidroformilação das seguintes olefinas: 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno e 1-dodeceno⁽⁴⁷⁾. Para todas as olefinas utilizadas e sob as condições reacionais aplicada (100°C , 50 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), $L/\text{Rh}=12$, substrato/ $\text{Rh}=1000$, 5 h, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ em água/*n*-heptano), os autores obtiveram conversões acima de 95% e seletividade em aldeídos superiores a 90%. Para o 1-hexeno, o sistema catalítico foi reciclado 5 vezes sem perda da atividade.

A hidroformilação do 1-dodeceno com o ligante AEOPP ($n=10$, $m=2$, $\text{R}=\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) (ver Figura 2.19), foi realizada por Jiang e colaboradores⁽⁴⁸⁾. Neste trabalho publicado em 1999, as autores obtiveram 98% de conversão e 96% de seletividade em aldeídos, sob as condições utilizadas: 100°C , 50 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), $L/\text{Rh}=12$, substrato/ $\text{Rh}=1000$, 5 h, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em água/tolueno. O 1-dodeceno também foi hidroformilado utilizando o ligantes AEOPP ($n=16$, $m=1$, $\text{R}=\text{OC}_5\text{H}_{11}$) e o precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, sob as mesmas condições anteriores, obtendo-se 93% conversão e 87% seletividade em aldeído.

O ligante OPGPP foi sintetizado e utilizado por Chen e colaboradores, na hidroformilação do 4-isobutilestireno⁽⁴⁹⁾. Os autores obtiveram 99% de conversão e 98% de seletividade em aldeídos, sob as condições utilizadas (80°C , 40 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), $L/\text{Rh}=13$, substrato/ $\text{Rh}=1000$, 5 h, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ em água/*n*-heptano). Após 3 reciclagens do sistema catalítico, os autores observaram o decréscimo da conversão e seletividade para 50%. Estes resultados foram atribuídos à hidrólise do ligante, levando à destruição da função de transferência de fase do catalisador.

Liu e colaboradores sintetizaram e utilizaram o ligante PEO-DPPPA ($L=45$), cuja estrutura está apresentada na Figura 2.19, na hidroformilação bifásica do 1-deceno⁽⁵⁰⁾. Neste trabalho, publicado em 2003, os autores utilizaram as seguintes condições reacionais: 120°C , 50 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), $L/\text{Rh}=4$, $S/\text{Rh}=1000$, 5 h, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e água/tolueno; obtendo 99% de conversão e seletividade em aldeídos. Após 20 reciclagens do sistema catalítico, a conversão e a seletividade apresentaram valores superiores a 95%. Os autores acreditam que o PEO-DPPPA por se tratar de um ligante bidentado P-N, forme um complexo catalítico com ródio mais estável, permitindo realizar vários ciclos sem perda da atividade.

Em 2003 Liu e co-autores utilizaram o ligante PEO-TPPO ($n=25$, $m=1$) na hidroformilação do álcool oleico [140°C , 50 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), $\text{L}/\text{Rh}=10$, $\text{S}/\text{Rh}=500$, 6 h, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ e água/*n*-heptano]⁽⁵¹⁾. Os autores obtiveram 83% de rendimento em aldeído. O catalisador formado *in situ* foi reutilizado em 3 reciclagens, a partir de onde os autores observaram o decréscimo na atividade do sistema. Este fato foi atribuído à decomposição do catalisador causado pela baixa coordenação do ligante e à alta temperatura utilizada nas reações.

Os ligantes 1 e 2 (Figura 2.19) foram utilizados por Breuzard e co-autores na hidroformilação do estireno⁽⁵²⁾. Sob as seguintes condições reacionais: $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ água/pentano, 40°C , 40 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), $\text{S}/\text{Rh}=1000$ e 24 h; os autores obtiveram conversões superiores a 99% e seletividade de 100% ($n/iso=16/84$) com o ligante 2 ($\text{L}/\text{Rh}=1,5$) e conversão de 71% e 100% de seletividade ($n/iso=24/76$) com o ligante 1 ($\text{L}/\text{Rh}=13$).

O trabalho realizado por Karakhanov e colaboradores, publicado em 1999, relata a síntese e uso na hidroformilação bifásica dos seguintes ligantes: REPPH_2 , REOPPH_2 , $(\text{REO})_2\text{PPh}$ e $(\text{REOP})(\text{OPh})_2$, onde $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ e $\text{E} = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{111}\text{CH}_2\text{CH}_2$ -⁽⁵³⁾. Os autores obtiveram bons resultados na hidroformilação do 1-dodeceno, utilizando as seguintes condições: 50°C , 15 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), $\text{L}/\text{Rh}=15$, 6 h, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ e água/tolueno.

Em 2000, Borrmann e colaboradores sintetizaram um novo precursor de ródio a partir do complexo $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e PEG400⁽⁵⁴⁾. O complexo resultante denominado de ródio polietilenoglicolato e de estrutura geral $[\text{Rh}(\text{PEG})_x]$, mostrou-se bastante solúvel em água, sendo utilizado na hidroformilação de diferentes olefinas, juntamente com o ligante TPPTS. O sistema forneceu altas conversões e seletividades, utilizando-se altas pressões de gás de síntese (80-100 bar) e um longo tempo reacional (5-40 horas).

Os processos usando ligantes termorreguláveis, conhecidos na literatura pela sigla TRPTC (Thermoregulated Phase-Transfer Catalysis) combinam as vantagens da catálise bifásica com as vantagens da catálise monofásica. Quando comparado com o sistema clássico água/solventes orgânicos, o processo TRPTC é mais "homogêneo", pois o substrato e o catalisador permanecem na fase orgânica na temperatura de reação, resultando em mais altos rendimentos do que no sistema catalítico bifásico clássico⁽³⁶⁾.

2.3.2) Hidroformilação em meio não-aquoso

Na literatura existem outros sistemas bifásicos líquido-líquido que não utilizam a água como uma segunda fase. Alguns destes sistemas estão apresentados a seguir.

2.3.2.1) Hidroformilação com solventes perfluorados

Um dos mais interessantes desenvolvimentos é o conceito e aplicação da catálise bifásica em solventes fluorados (FBC- Fluorous Biphasic Catalysis). O princípio da FBC é baseada na imiscibilidade destes solventes fluorados com solventes orgânicos. Desta maneira, se o catalisador é solúvel na fase fluorada e os substratos e produtos na fase orgânica, a separação pode ser realizada com uma simples decantação (Figura 2.20)⁽⁵⁵⁾. Neste sistema, os catalisadores utilizados devem conter ligantes fluorados a fim de torná-los solúveis na fase fluorada.

À temperatura ambiente, as duas fases estão bem separadas, mas à altas temperaturas o FBC começa tornar-se um sistema de uma fase. Isto permite combinar a reação homogênea a altas temperaturas com a separação catalisador/produto a baixas temperaturas⁽⁵⁵⁾.

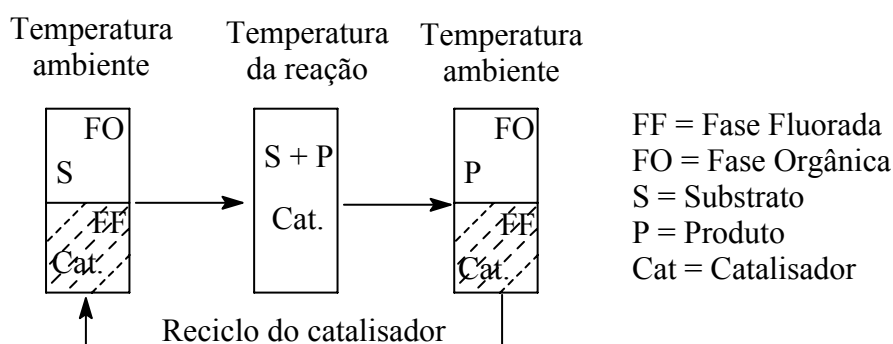


Figura 2.20: Conceito geral da catálise bifásica com solventes fluorados.

No trabalho pioneiro de Horváth e colaboradores, o catalisador gerado *in situ* a partir do complexo $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ e a trialquilfosfina $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13})_3$ ($L/\text{Rh}=40$), foi utilizado na hidroformilação do 1-octeno (100°C , 11 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), 50/50% vol. Tolueno/ $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$), fornecendo 85% de conversão em aldeídos⁽⁵⁶⁾. Em um trabalho subsequente, Horváth e colaboradores realizaram a hidroformilação do 1-deceno com o mesmo catalisador de ródio e sob as mesmas condições reacionais⁽⁵⁷⁾. Neste trabalho eles mostraram que o sistema possui boa atividade na hidroformilação do 1-deceno, com boa retenção do catalisador na fase fluorada, permitindo que este fosse reciclado por mais nove vezes com somente 4,2% de perda de ródio.

Além da fosfina utilizada nos trabalhos de Horváth, outros ligantes contendo grupos fluorados foram sintetizados e utilizados na reação de hidroformilação⁽⁵⁸⁾. Alguns destes ligantes podem ser visualizados na Figura 2.21.

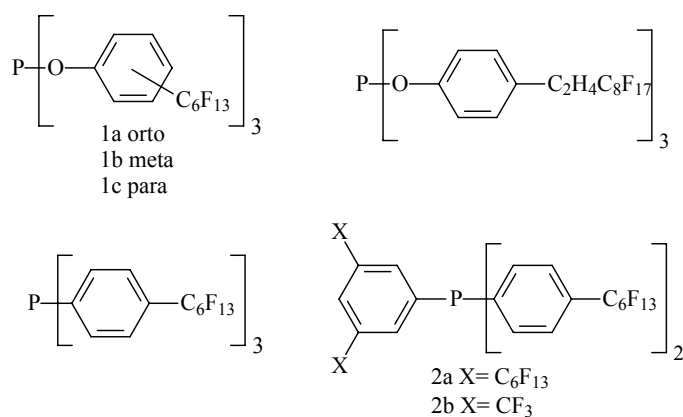


Figura 2.21: Ligantes contendo grupos fluorados.

Embora a baixas temperaturas a separação das fases ocorra, ainda uma significativa quantidade de solvente fluorado pode estar presente na fase orgânica. Isto requer uma extração adicional ou destilação, aumentando o custo do processo. Além disso, o sistema FBC apresenta ainda outros inconvenientes como por exemplo: necessidade de ligantes especiais para a solubilização do complexo metálico; alto custo dos ligantes; ação corrosiva dos íons fluoretos nos reatores de aço; decomposição do solvente à alta temperatura gerando compostos tóxicos⁽⁴³⁾.

2.3.2.2) Hidroformilação com fluídos supercríticos

Quando líquidos ou gases são aquecidos sob pressão, eles são transformados (a temperaturas acima de suas temperaturas críticas e abaixo de suas pressões críticas), num estado denominado de supercrítico, no qual nenhuma distinção pode ser feita entre o estado gasoso e o líquido⁽⁴³⁾. Uma das vantagens dos fluídos supercríticos é sua capacidade de dissolver gases pouco solúveis em solventes líquidos, melhorando a performance dos catalisadores homogêneos. Também podem facilitar a recuperação do catalisador por uma redução controlada de pressão, uma vez que essa diminuição provoca também uma diminuição na solubilidade do catalisador e dos reagentes, o que pode precipitar seletivamente o catalisador se ele tiver menor solubilidade do que os produtos no fluido supercrítico^(43, 59).

O CO₂ supercrítico (CO₂(S_c); T_c=31°C, P_c=73,75 bar, d_c= 0,468 g/ml) é o solvente mais comum e oferece algumas vantagens sobre os solventes orgânicos convencionais como^(43,55,59):

- muitos gases exibem alta solubilidade em CO₂(S_c);
- é um líquido não inflamável e não tóxico;

- é ambientalmente aceitável;
- possui uma baixa T_c e moderada P_c .

Embora o $\text{CO}_2(\text{S}_c)$ tenha propriedades atrativas, a baixa solubilidade dos catalisadores homogêneos convencionais em $\text{CO}_2(\text{S}_c)$ tem impedido o desenvolvimento desta área^(43,55,59). Um dos caminhos encontrados para se aumentar a solubilidade dos catalisadores é associá-los a ligantes que contenham grupos fluorados em suas estruturas. Este novo sistema denominado de "CO₂-philic" tem sido investigado por muitos autores⁽⁵⁹⁾. Por exemplo, a versão fluorada do catalisador de Wilkinson já foi utilizada em reações de hidrogenação e hidroformilação em $\text{CO}_2(\text{S}_c)$ ⁽⁶⁰⁾.

No trabalho pioneiro de Koch e colaboradores, uma série de ligantes contendo grupos fluorados (Figura 2.22) foram sintetizadas a fim de obter-se catalisadores solúveis em $\text{CO}_2(\text{S}_c)$ ⁽⁶¹⁾. Os complexos de ródio destes ligantes preparados com $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{hfacac})]$ [hfacac = hexafluoroacetilacetona] mostraram uma alta solubilidade em $\text{CO}_2(\text{S}_c)$, o que permitiu aos autores realizarem a hidroformilação do 1-octeno utilizando tais complexos.

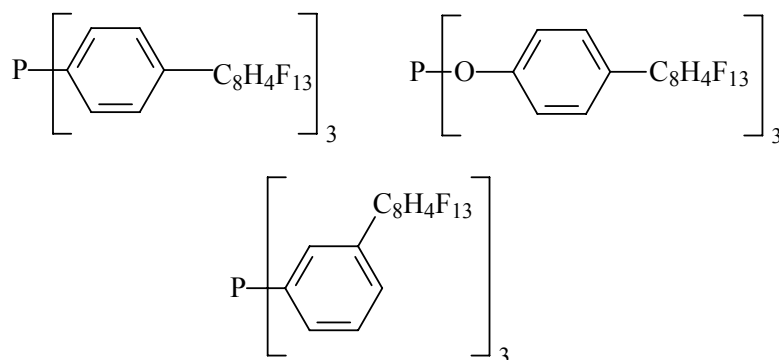


Figura 2.22: Ligantes fluorados sintetizados por Koch e colaboradores.

A hidroformilação do 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno em $\text{CO}_2(\text{S}_c)$, catalisada por complexos ródio contendo diferentes fosfinas fluoradas (Figura 2.23), foi estudada por Fujita e colaboradores⁽⁶²⁾. Neste trabalho publicado em 2004, os autores observaram que a fosfina *tri*-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)fosfina é a mais efetiva na hidroformilação dos substratos diênicos, obtendo-se altas conversões e seletividades.

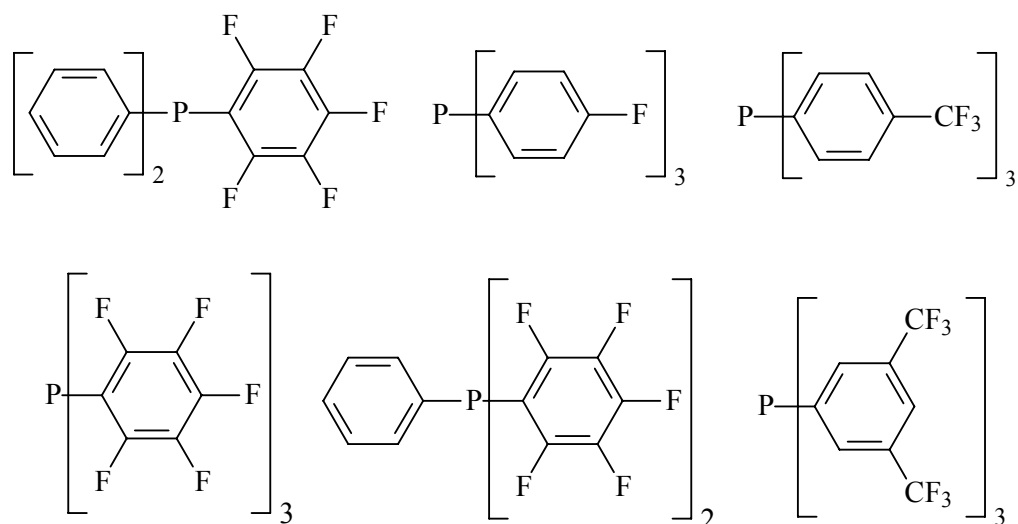


Figura 2.23: Ligantes fluorados usados por Fujita e colaboradores.

Mais recentemente, Pedrós e colaboradores descreveram o uso da fosfina $P(C_6H_4-4-OCH_2C_7F_{15})_3$ associada ao complexo $[Rh(acac)(CO)_2]$ na hidroformilação do 1-octeno, 1-deceno e estireno usando $CO_2(S_c)$ como solvente⁽⁶³⁾. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o sistema é mais ativo à baixas concentrações de ródio (0,48 mmol/L).

Embora os trabalhos encontrados na literatura utilizando principalmente CO_2 supercrítico mostrem resultados promissores na hidroformilação de diferentes olefinas, somente em poucos casos estudados, mostrando que o catalisador possa ser recuperado, foram descritos⁽⁴³⁾. Isso mostra claramente as limitações dos sistemas utilizando CO_2 supercrítico. Os altos investimentos e custos operacionais causados pela relativamente alta pressão requerida para um fluido tornar-se supercrítico é outra séria desvantagem para sua aplicação industrial⁽⁵⁵⁾.

2.3.2.3) Hidroformilação com líquidos iônicos

Líquidos iônicos ou sais fundidos, podem ser definidos como compostos líquidos a temperatura ambiente e que apresentam estrutura iônico-covalente^(43,64). Algumas propriedades destes líquidos são:

- ausência de pressão de vapor
- razoável estabilidade térmica
- capacidade para dissolver gases (por exemplo H_2 , CO e O_2)
- imiscibilidade com muitos solventes orgânicos, principalmente alcanos

- polaridade e hidrofiliçidade/lipofiliçidade ajustáveis pela escolha adequada da combinação cátion/ânion

Os sais baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio (imidazólio) e vários ânions, são os líquidos iônicos mais comumente reportados desde 1982, cuja estrutura está apresentada na Figura 2.24⁽⁶⁴⁾.

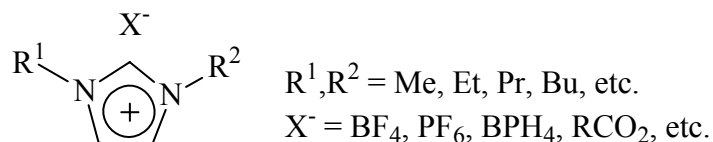


Figura 2.24: Exemplos de líquidos iônicos baseados nos sais de imidazólio.

Dentre os sais de imidazólio, destacam-se os contendo os ânions BF_4^- (BMI- BF_4) e PF_6^- (BMI- PF_6), pois apresentam propriedades diferenciadas como solubilidade em metanol e etanol e baixas temperaturas de transição de fase⁽⁴³⁾.

Os líquidos iônicos baseados no cátion 1,3-imidazólio são solventes extremamente ordenados (através de ligações de hidrogênio) e estão sendo empregados como agentes de imobilização de catalisadores a base de metais e transição⁽⁴³⁾. Neste sentido, o sal BMI- PF_6 por exemplo, pode ser visto como um solvente orgânico clássico. Na quase totalidade dos processos envolvendo líquidos iônicos, os produtos são facilmente separados por simples decantação e a fase iônica contendo o catalisador pode ser reutilizada para novas bateladas⁽⁴³⁾.

A hidroformilação utilizando líquidos iônicos foi primeiramente reportada por Parshall em 1972⁽⁶⁵⁾. Depois de Parshall a primeira referência encontrada na literatura utilizando líquidos iônicos em reações de hidroformilação, foi o trabalho de Chauvin e colaboradores em 1995⁽⁶⁶⁾. Neste trabalho os autores mostraram que o precursor $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ associado com PPh_3 e dissolvido em BMI- PF_6 , catalisa a hidroformilação do 1-penteno com 99% de rendimento em aldeídos, sob condições brandas de reação (20 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=1:1$), 2 horas, 80°C). Entretanto, neste caso particular, uma pequena parte do catalisador de ródio foi extraída pela fase orgânica. A extração do catalisador pode ser suprimida pelo uso de ligantes polares como a TPPMS ou a TPPTS. Então, no sistema Rh/TPPMS dissolvido em BMI- PF_6 , a extração do metal da solução iônica foi completamente evitada. Neste sentido, vários ligantes solúveis em água clássicos como Xantphos, têm sido aplicados na hidroformilação de cadeias longas⁽⁶⁷⁾.

No trabalho publicado em 2004, a hidroformilação do 1-hexeno utilizando o sistema Rh/TPPTI [TPPTI= tri-(*m*-sulfonil)trifenilfosfina 1,2-dimetil-3-butilimidazólio] com

diferentes líquidos iônicos (estruturas apresentadas na Figura 2.25) foi realizada por Mehnert e co-autores⁽⁶⁸⁾. Neste trabalho a atividade do sistema utilizado foi aproximadamente uma ordem de magnitude maior que o sistema convencional Rh/PPh₃ em tolueno. A razão *n/iso* aumentou quando a razão P/Rh passou de 3 para 100 em BMIM-PF₆. Os autores observaram que o líquido iônico BMIM-PF₆ oferece melhores resultados devido à baixa miscibilidade deste com substâncias polares, diminuindo significativamente a perda de Rh da fase iônica.

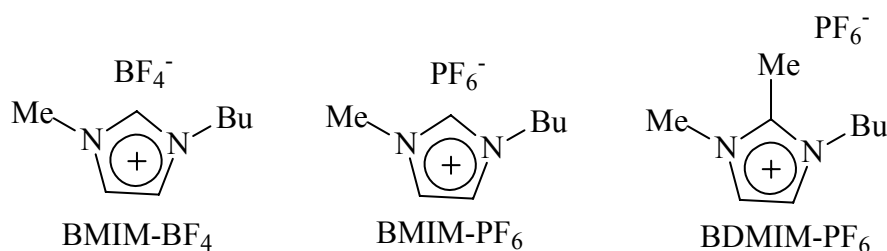


Figura 2.25: Líquidos iônicos utilizados por Mehnert e colaboradores.

Em 2004, Kong e colaboradores sintetizaram uma nova classe de líquidos iônicos contendo grupos poliéteres, cuja estrutura está apresentada na Figura 2.26⁽⁶⁹⁾. Utilizando este novo líquido iônico como fase polar, os autores realizaram a hidroformilação do 1-tetradeceno sob as seguintes condições reacionais: 50 bar (CO/H₂=1:1), 10 horas, substrato/Rh=1000, TPPTS ou OPGPP (Fig. 2.19) como ligante (L/Rh=15), RhCl₃.3H₂O e *n*-heptano. Os melhores resultados foram obtidos quando o TPPTS foi utilizado como ligante, permitindo inclusive que fossem realizadas 7 reciclagens sem perda na atividade.

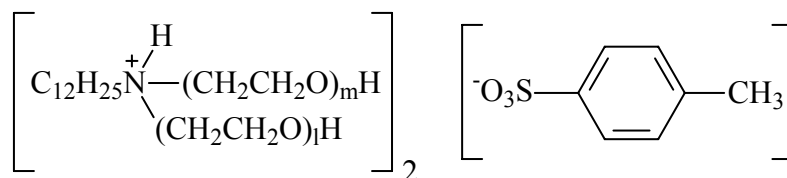


Figura 2.26: Nova classe de líquidos iônicos sintetizados por Kong e co-autores.

Como desvantagens do uso de líquidos iônicos estão a utilização dos ânions fluorados PF₆⁻ e BF₄⁻, que podem gerar subprodutos fluorados tóxicos e corrosivos, como já mencionado anteriormente, além de serem caros⁽⁴³⁾.

2.3.2.4) Hidroformilação com polímeros solúveis

Recentemente, os meios contendo polímeros solúveis em água vêm ganhando grande atenção na área de catálise. O uso destes polímeros como imobilizador permite uma fácil separação catalisador/produtos e também reciclagens do sistema catalítico⁽⁷⁰⁾. Os polímeros mais utilizados como fase em catálise estão apresentados na Figura 2.27.

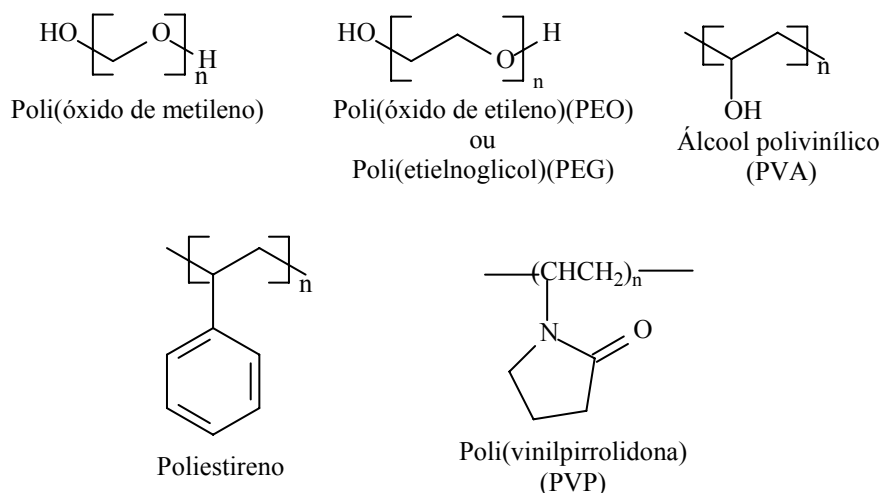


Figura 2.27: Polímeros solúveis mais utilizados em catálise.

Sendo um solvente barato, não tóxico e de baixa volatilidade, o poli(etilenoglicol) PEG ou poli(óxido de etileno) PEO tem recebido bastante atenção dos químicos como um meio conveniente para se efetuar reciclagens⁽⁷¹⁾. O PEO ou PEG é um poliéter linear formado por grupos oxietileno, com estrutura geral apresentada na Figura 2.27. A sua síntese é através da polimerização aniônica do óxido de etileno⁽⁷²⁾. Estes polímeros são produzidos comercialmente numa ampla faixa de massas molares (PEG 200 g/mol até PEG > 900.000 g/mol), sendo os poli(óxidos de etileno) com massa molar inferiores a 800 g/mol líquidos à temperatura ambiente.

Em 2004, PEG 1000 foi utilizado por Behr e colaboradores como suporte na reação de cooligomerização do linoleato de metila com etileno, catalisada por ródio⁽⁷³⁾. Sistemas bifásicos contendo PEG 3350 têm sido utilizados na hidrogenação do 1-hexeno⁽⁷⁰⁾, epoxidação de alquenos⁽⁷⁴⁾ e em reações de acoplamento Suzuki⁽⁷⁵⁾. Corma e colaboradores utilizaram com sucesso PEG 6000 como suporte nas reações de acoplamento Suzuki e Sonogashira⁽⁷⁶⁾.

Na hidroformilação são poucos os trabalhos publicados utilizando PEG como suporte. Feng e colaboradores, descreveram o uso do sistema bifásico contendo PEG 4000 e uma

mistura de tolueno e *n*-heptano, na hidroformilação do 4-isobutilestireno catalisada por Rh/OPGPP (ver Fig. 2.19)⁽⁷¹⁾. O sistema proposto pelos autores, no trabalho publicado em 2006, pode ser visualizado na Figura 2.28.

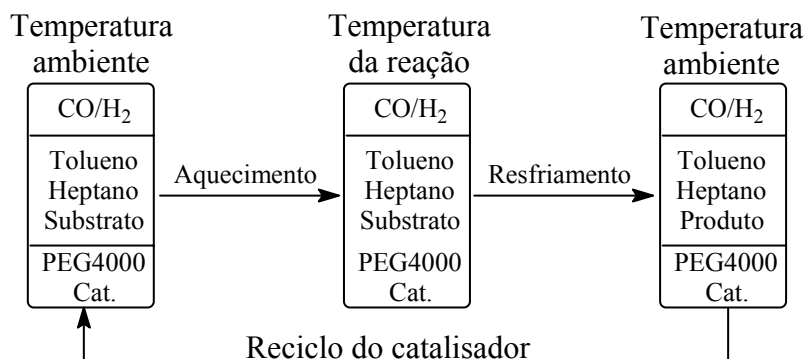


Figura 2.28: Processo utilizado por Feng e colaboradores.

Sob as condições de 50 bar (CO/H₂=1:1), P/Rh=8, 5 horas e 120°C, a conversão de IBS foi de 99% e o rendimento em aldeídos de 96%. O catalisador foi facilmente separado dos produtos e reutilizado por 7 vezes sem perda da atividade.

Em 2000, Wang e colaboradores sintetizaram e utilizaram ligantes contendo cadeias de PEG em suas estruturas (P[4-C₆H₄O(CH₂CH₂O)_nH] (PETPP)) na hidroformilação de 1-hexeno, 1-octeno e 1-dodeceno⁽⁷⁷⁾. Aplicando o conceito da TRPTC (Thermoregulated Phase-Transfer Catalysis) e sob as seguintes condições: 40 bar (CO/H₂=1:1), P/Rh=13, tolueno, 6 horas, RhCl₃.3H₂O, PETPP (n=6), 100°C (1-hexeno e 1-octeno) e 130°C (1-dodeceno), os autores obtiveram conversões superiores a 95% e rendimentos em aldeídos maiores que 90%. O sistema catalítico utilizado na reação com 1-dodeceno foi reutilizado por mais 7 vezes sem perda da atividade. Wang e co-autores aplicaram o mesmo sistema PETPP/Rh na hidroformilação do cicloexeno⁽⁷⁸⁾. Sob as condições de S:P:Rh=1000:13:1, RhCl₃.3H₂O, tolueno, 7 horas, 50 bar (CO/H₂=1:1) e 130°C, os autores obtiveram 98% de conversão e rendimento em aldeídos. O sistema catalítico foi reutilizado por mais 4 vezes sem perda da atividade.

O sistema PETPP(n=10)/RhCl₃.3H₂O foi descrito pela primeira vez na hidroformilação do diisobutileno por Wang e colaboradores em 2002⁽⁷⁹⁾. Utilizando a mesma metodologia mencionada anteriormente e sob as condições reacionais de S:P:Rh=1000:9:1, RhCl₃.3H₂O, tolueno, 10 horas, 60 bar (CO/H₂=1:1) e 130°C, os autores obtiveram uma conversão e seletividade em aldeídos de 93% e 82%, respectivamente. Com o reciclo do catalisador por mais 3 vezes os autores não observaram perda da atividade do sistema.

2.4) OUTRAS TÉCNICAS DE RECICLO DE CATALISADORES

Como apresentado no capítulo 2.3, vários sistemas líquido-líquido foram desenvolvidos visando a recuperação/reutilização do catalisador. Também há trabalhos descritos na literatura que utilizam uma combinação destes sistemas líquido-líquido, como por exemplo a hidroformilação de olefinas utilizando uma combinação de fluidos supercríticos e líquidos iônicos⁽⁸⁰⁾.

A hidroformilação bifásica termomórfica ou hidroformilação multicomponente dependente da temperatura, é um novo conceito recentemente desenvolvido que envolve uma troca reversível de bifásico para monofásico de acordo com a temperatura empregada⁽⁸¹⁾. No trabalho desenvolvido por Tijani e colaboradores, a hidroformilação bifásica termomórfica foi utilizada empregando diferentes olefinas⁽⁸¹⁾. Os autores obtiveram excelentes conversões e seletividades e o sistema foi reciclado sem significativa perda da atividade do catalisador.

Há também outros sistemas, que não os líquido-líquido, que estão sendo desenvolvidos com a intenção de recuperar e reutilizar o catalisador das reações de hidroformilação. Entre estes sistemas estão os que realizam a "heteroginização" dos catalisadores homogêneos seja através da imobilização destes catalisadores em suportes como sílica⁽⁸²⁻⁸⁵⁾ ou em nanotubos de carbono⁽⁸⁶⁾, ou através do encapsulamento de complexos de ródio em zeólitas^(87,88).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1) Reagentes e solventes

Todos os reagentes que não foram sintetizados e os solventes utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 3.1 em ordem alfabética e seguidos das respectivas marcas e purezas.

Tabela 3.1: Reagentes e solventes utilizados neste trabalho.

PRODUTO	MARCA	PUREZA
1,2-Dicloroetano	ALDRICH	P.A.
1,4-Benzoquinona	ACROS	99%
1,4-Fenilenodiamina	ALDRICH	99,5%
1,4-Hidroquinona	PANREAC	99%
1-Deceno	ACROS	95%
1-Hexeno	ACROS	97%
2,4-Pentanodiona	ALDRICH	99%
2,5-Di- <i>tert</i> -butil-1,4-hidroquinona	ACROS	99%
2-Bromopropano	ACROS	99%
4-Bromofenol	ACROS	97%
Acetona	MERCK	P.A.
Ácido acético	MERCK	96%
Ácido bromídrico	ACROSS	48%
Ácido clorídrico	MERCK	37%
Ácido sulfúrico	MERCK	P.A.
Benzeno	FLUKA	P.A.
Carbonato de potássio	ACROS	Anidro P.A.
Clorofórmio	SDS	P.A.
Clorotrimetilsilano	ACROS	98%
Diclorometano	SDS	P.A.
Dimetilformamida	FLUKA	P.A.
Estireno	ACROS	99%
Etanol	MERCK	P.A.
Hexano	SDS	P.A.
Hidrogênio	AGA	99%
Hidróxido de céσιο monohidratado	ALDRICH	99%

Hidróxido de sódio	ACROS	Pellets
Iodeto de metila	ALDRICH	99,5%
Iodeto de sódio	ACROS	P.A.
Isopropanol	SDS	P.A.
Lítio metálico	ALDRICH	99%
Magnésio	SCHARLAU	Pó
Metanol	MERCK	P.A.
Monóxido de carbono	AGA	99%
<i>N,N</i> -dimetilanilina	ALDRICH	99,5%
<i>n</i> -Butilítio (em Hexano)	ALDRICH	2,5 mol/L
Oleato de metila	ACROS	Grau Técnico
Óleo de mamona	DELAWARE	-
Óleo de soja	BUNGE	-
Periodato de sódio	PANREAC	99%
Permanganato de potássio	ACROSS	99%
Polióxido de etileno (Mn=400)	ALDRICH	-
<i>Tert</i> -butóxido de potássio	FLUKA	99%
Tetracloroeto de carbono	ACROSS	P.A.
Tetrahidrofurano	VETEC	P.A.
Tolueno	SDS	P.A.
Tricloreto de fósforo	ALDRICH	98%
Tricloreto de ródio trihidratado	ALFA AESAR	38% de Rh
Triclorosilano	ACROS	99%
Trietilamina	MERCK	99%
Trietilenoglicol monometileter	FLUKA	97%
Trifenilfosfina	ALDRICH	99%
Xileno	FLUKA	P.A.

3.1.1) Secagem de solventes, purificação e manipulação dos produtos

a) Éteres e hidrocarbonetos: antes de serem usados, os solventes foram destilados com sódio/benzofenona, sob atmosfera inerte. Para os solventes que necessitavam ser desgaseificados antes de sua utilização, estando secos ou não, deixou-se borbulhando

nitrogênio ou argônio por aproximadamente 30 minutos. Os solventes foram guardados em schlenk, sob atmosfera inerte.

b) Trietilamina e *N,N*-dimetilanilina: estas duas aminas permaneceram 24 horas sob agitação com hidróxido de potássio. Finalizado este período, estas foram destiladas e armazenadas sob atmosfera inerte.

c) Tricloreto de fósforo: este produto foi destilado a cada 30 dias, ou sempre que se necessitava o produto recentemente destilado para minimizar a quantidade de produto hidrolisado e armazenado sob atmosfera inerte .

Quando da utilização dos produtos acima, estes foram sempre manipulados sob atmosfera de nitrogênio e em seguida re-armazenados em atmosfera inerte.

d) Ésteres graxos e olefinas: antes de cada reação os ésteres graxos e as olefinas utilizadas neste trabalho foram purificados pela passagem em uma coluna contendo sulfato de sódio e alumina neutra, para retirar umidade e peróxidos.

e) Hidróxido de céσιο: para uma longa vida útil, este composto foi manipulado em câmara de luvas com atmosfera inerte, visto que é um produto muito higroscópico e que reage facilmente com o CO₂ do ar.

f) Trietilenoglicol monometileter: o produto foi destilado a pressão reduzida (88°C, 1 mmHg) e armazenado sob atmosfera inerte.

g) Triclorossilano e *n*-butilítio: estes dois produtos foram manipulados sob atmosfera inerte e guardados a baixas temperaturas.

h) Carbonato de potássio, sulfato de magnésio, sulfato de sódio, alumina neutra e sílica-gel: antes de utilizá-los, estes produtos foram dessecados por 24 horas em estufa a 130°C e em seguida foram resfriados em dessecador.

3.2) REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO DOS ÉSTERES GRAXOS INSATURADOS

3.2.1) Métodos instrumentais de análise

3.2.1.1) Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (¹H) e de carbono (¹³C)

As análises de RMN foram realizadas em um equipamento Varian VXR-200 (RMN-¹H a 200 MHz e RMN-¹³C a 50 MHz). As amostras foram preparadas em clorofórmio deuterado, utilizando-se como referência o tetrametilsilano.

Através da análise dos sinais de hidrogênio presentes nos espectros de RMN-¹H do oleato de metila, do óleo de soja e das amostras hidroformiladas, foram determinados o número de ligações duplas, a conversão e a seletividade das reações. Para o óleo de mamona, ricinoleato de etila e suas amostras hidroformiladas, os espectros de RMN-¹H foram utilizados para determinar-se o número de ligações duplas, o número de hidroxilas antes e depois das reações, a conversão e a seletividade das reações.

3.2.2.1.1) Cálculo do número de ligações duplas para o oleato de metila (NDOM) e o ricinoleato de etila (NDRE):

Inicialmente, determina-se o fator de normalização (FN), que representa a área correspondente a um hidrogênio. Os sinais escolhidos como padrões para cálculo do FN foram o do grupo metoxila para o oleato de metila e os sinais de hidrogênio do CH₂ do grupo etoxila para o ricinoleato de etila. Estes sinais foram escolhidos, pois estes não variam com a modificação da cadeia carbônica dos respectivos ésteres. Este fator FN foi calculado para cada espectro obtido. As atribuições dos sinais dos hidrogênios nos espectros de RMN-¹H foram realizadas com base na literatura ^(89, 90).

$$ND = \frac{(A/2)}{FN} \quad (1)$$

onde: A é a área dos sinais dos hidrogênios das ligações duplas (Fig. 3.1 e 3.2)

FN=B/3 (1/3 da área da metoxila) para o oleato de metila (OM)

FN=B/2 (1/2 da área do CH₂ da etoxila) para o ricinoleato de etila (RE)

O oleato de metila grau técnico utilizado, apresenta em sua composição aproximadamente 7% do éster linoleato de metila.

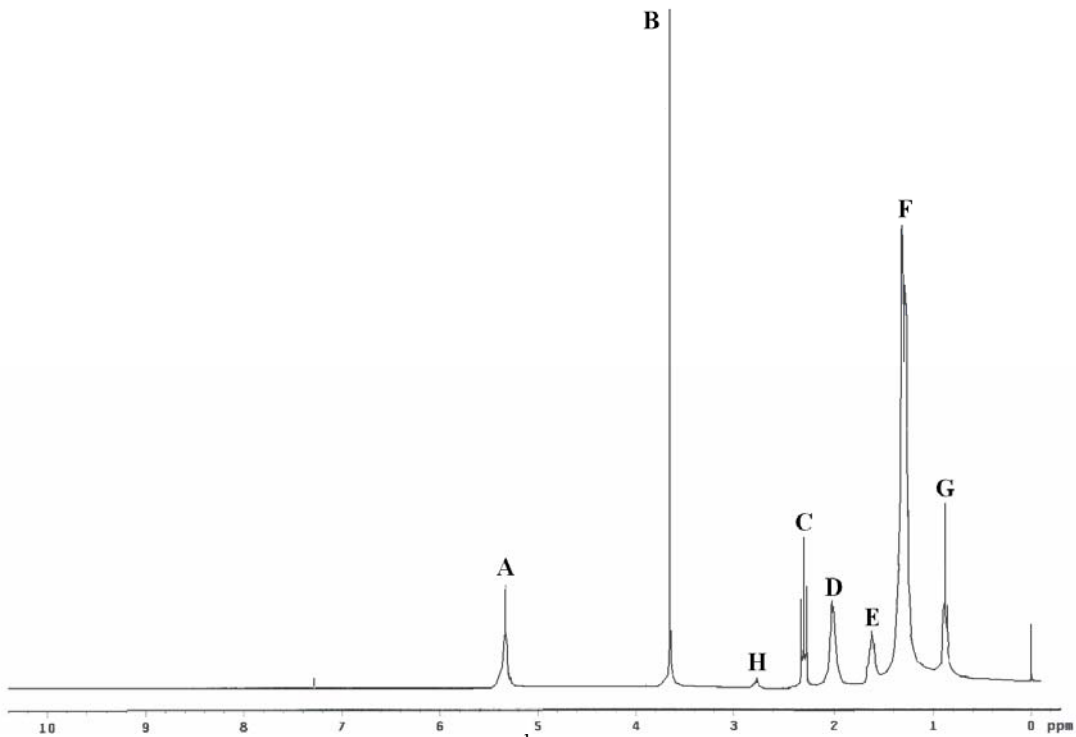
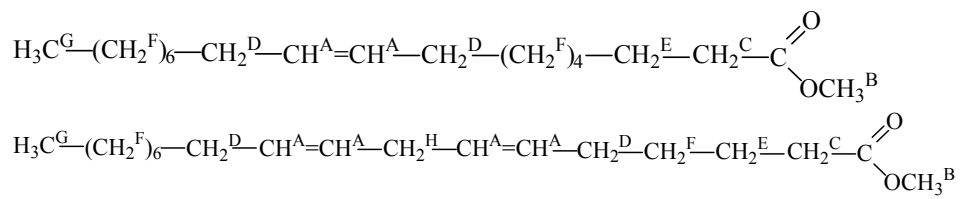


Figura 3.1: Espectro de RMN-¹H do oleato de metila de partida.

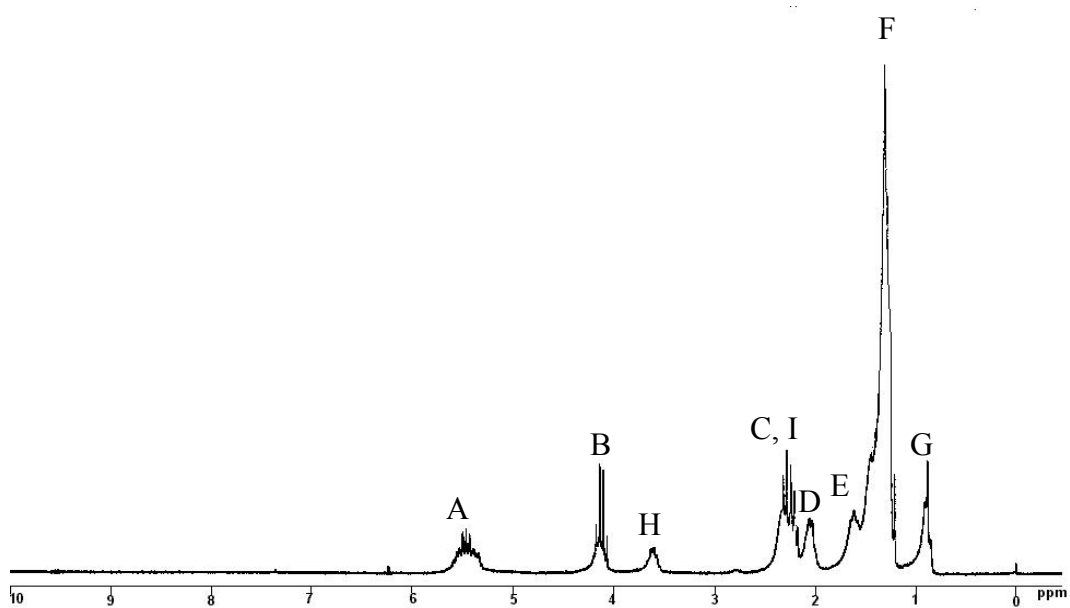
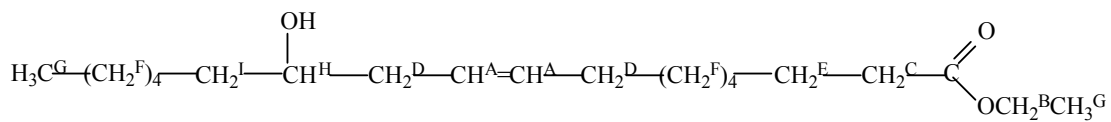


Figura 3.2: Espectro de RMN-¹H do ricinoleato de etila de partida.

Aplicando a Equação 1 para as amostras de OM e RE utilizadas encontra-se: $NDOM = 1,12$ e $NDRE = 1,13$.

3.2.2.1.2) Cálculo do número de ligações duplas para o óleo de soja (NDOS) e para o óleo de ricino (NDOR):

Analogamente, utilizou-se como fator de normalização um sinal que permanece invariável. Desta maneira, o sinal escolhido foi o dos hidrogênios dos grupos CH_2 do glicerol. Este fator foi calculado para cada espectro obtido. As atribuições dos sinais dos hidrogênios nos espectros de $RMN-^1H$ foram realizadas com base na literatura ^(89,90).

$$ND = \frac{(A - FN)/2}{FN} \quad (2)$$

onde: A é a área dos sinais dos hidrogênios das ligações duplas. Para as amostras de óleos vegetais, há a necessidade de se descontar a área referente ao CH do glicerol, que aparece na mesma região dos sinais de hidrogênios olefínicos (Fig. 3.3 e 3.4).

$FN = B/4$ (1/4 da área dos grupos CH_2 do glicerol)

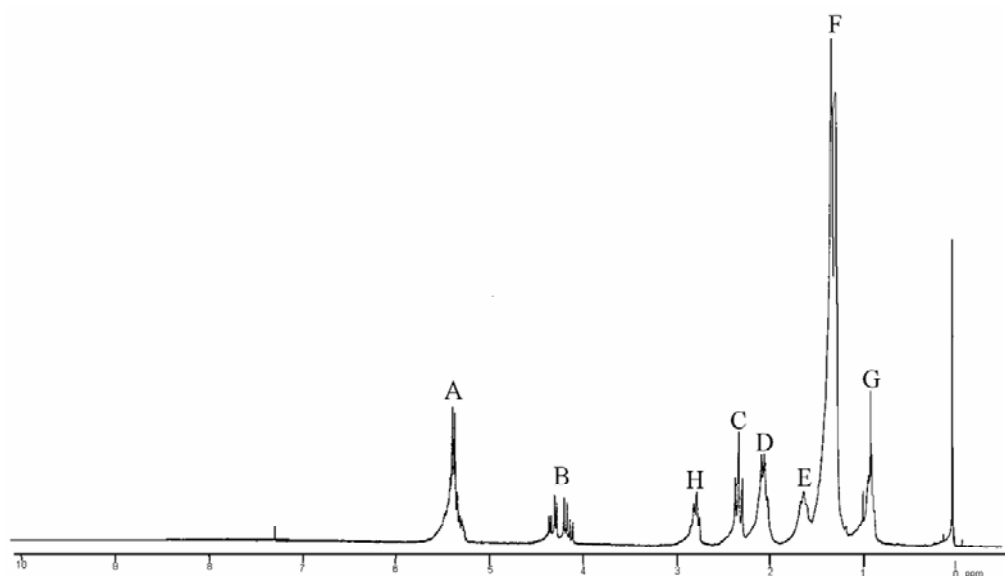
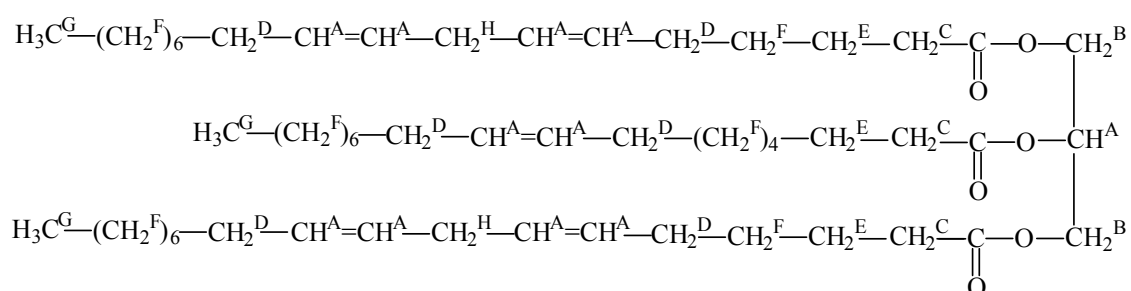


Figura 3.3: Espectro de $RMN-^1H$ do óleo de soja de partida.

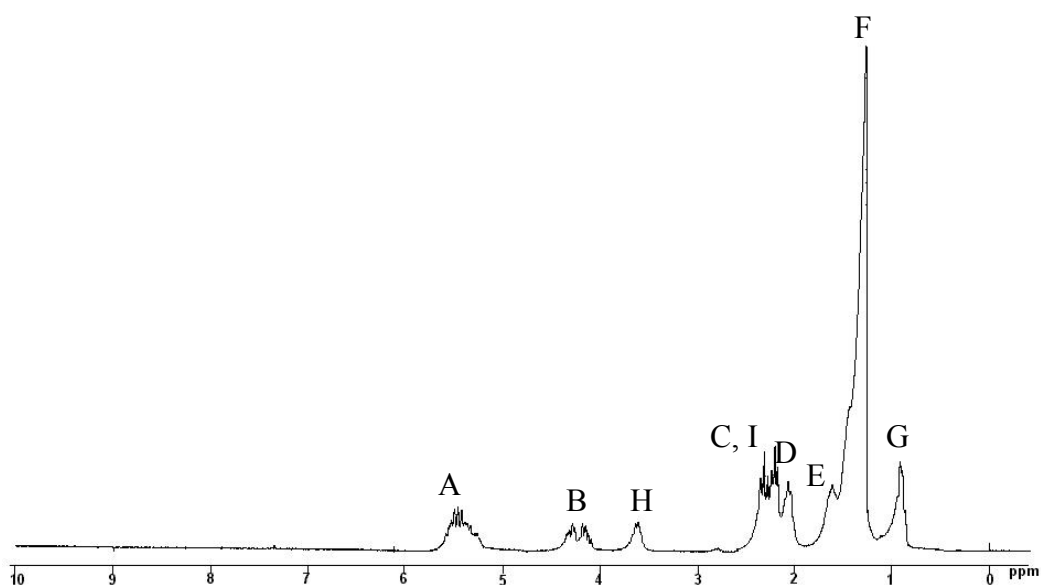
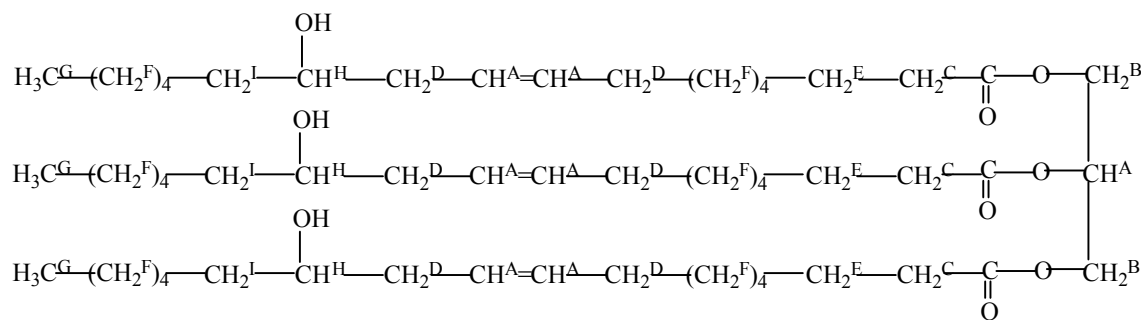


Figura 3.4: Espectro de RMN-¹H do óleo de rícino de partida.

Aplicando-se a Equação 2 nas amostras utilizadas encontra-se: NDOS = 4,1; NDOR = 3,12.

3.2.2.1.3) Cálculo da porcentagem de conversão da reação de hidroformilação:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{ND_i - ND_f}{ND_i} \times 100 \quad (3)$$

onde: ND_i é o número de ligações duplas na amostra de partida; ND_f é o número de ligações duplas que não foram convertidas em produtos, o qual é calculado da mesma forma que o anterior, considerando-se as áreas do espectro da amostra hidroformilada.

3.2.2.1.4) Cálculo da seletividade em aldeído (%):

$$\text{Aldeído (\%)} = \frac{J/FN}{ND_i - ND_f} \times 100 \quad (4)$$

onde *J* é a área do sinal do hidrogênio de aldeído, que sai em 9,5 ppm.

3.2.2.1.5) Cálculo do número de hidroxilas (NH) para as amostras de óleo de rícino, ricinoleato de etila e suas amostras hidroformiladas:

$$NH = \frac{K}{FN} \quad (5)$$

onde K é a área do hidrogênio do carbono que contém o grupo hidroxila (3,5-3,7 ppm) (Figuras 3.2 e 3.4).

Para o cálculo do número de hidroxilas residuais, após uma reação, utiliza-se a seguinte equação:

$$NH_{residual} = \frac{NH_{final}}{NH_{inicial}} \times 100 \quad (6)$$

onde $NH_{inicial}$ e NH_{final} são calculados conforme a Equação 5 (NH_{final} é o número de hidroxilas presentes em uma amostra hidroformilada).

Para o ricinoleato de etila e o óleo de rícino o valor de $NH_{inicial}$ é de 0,98 e 2,7, respectivamente.

3.2.1.2) Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro no infravermelho com Transformada de Fourier marca Mattson modelo 3020. As amostras foram preparadas na forma de filme sobre um cristal de NaCl. O espectro foi obtido por intermédio de medidas de transmitância, na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com 40 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.2) Condições reacionais

3.2.2.1) Síntese do complexo $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$

A síntese deste complexo foi realizada conforme procedimento descrito na literatura⁽⁹¹⁾. Em um balão de duas bocas de 250 ml adicionou-se 2,64 g (10 mmol) de trifenilfosfina e 100 ml de etanol. A solução permaneceu sob forte agitação e aquecimento para dissolver completamente toda trifenilfosfina adicionada. Em seguida, transferiu-se ao balão uma solução de 0,26 g (0,98 mmol) de tricloreto de ródio tri-hidratado em 20 ml de etanol. Após aproximadamente 15 segundos adicionou-se rapidamente e com vigorosa agitação uma solução de 0,80 g (14 mmol) de hidróxido de potássio em 20 ml de etanol e 10 ml de uma solução 37% de formaldeído. A solução resultante permaneceu sob forte agitação e

refluxo por 10 minutos, onde observou-se a formação de um sólido de coloração amarela. Após este período, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e os cristais formados foram filtrados com o auxílio de um funil de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com os seguintes solventes, nesta ordem: etanol, água destilada e hexano. Em seguida, os cristais foram transferidos a um balão e seco sob vácuo. A análise de IV confirmou a obtenção do complexo desejado. O rendimento obtido nesta síntese foi de 85% (rendimento descrito na literatura 94%).

3.2.2.2) Reações de hidroformilação

As reações de hidroformilação dos ésteres graxos utilizados neste trabalho foram realizadas em um reator de aço inoxidável com 100 ml de capacidade interna, utilizando-se agitação magnética e na ausência de solvente. Em uma reação típica, o substrato, o precursor catalítico e o ligante foram transferidos para o reator, o qual foi selado e purgado três vezes com hidrogênio. Em seguida, o reator foi pressurizado com H₂ e CO na proporção e pressão desejadas. O reator foi aquecido utilizando-se um banho de óleo de silicone e o início do tempo reacional contado a partir do aquecimento da mistura na temperatura do experimento, medida com o auxílio de um termopar adaptado ao reator.

As reações catalíticas foram finalizadas pelo resfriamento do reator à temperatura ambiente, com um auxílio de um banho de gelo e posterior despressurização. Ao final de todos os experimentos, uma alíquota foi retirada para análise de RMN-¹H e APT e o restante da amostra foi passada em coluna de sílica-gel (utilizando-se diclorometano como eluente) e seca sob vácuo.

3.2.2.3) Reação de transesterificação do óleo de rícino

Esta reação foi realizada conforme procedimento descrito na literatura⁽⁹²⁾. Em um balão foram adicionados o óleo de mamona (15 g, 16,80 mmol), etanol (300 ml, 5,10 mol) e ácido sulfúrico (2 ml, 37,50 mmol). A mistura permaneceu sob forte agitação e refluxo por 4 horas. Após atingir a temperatura ambiente, uma solução de NaCl saturada foi adicionada ao balão e a fase orgânica extraída com éter etílico (3x100 ml). As fases etéreas foram unidas e lavadas com água destilada (5x100ml). A solução foi seca com sulfato de sódio, concentrada em evaporador rotatório e seca em linha de vácuo. O éster obtido foi analisado por RMN-¹H, APT e IV.

3.2.2.4) Silanização do ricinoleato de etila

Em um schlenk de 50 ml foram adicionados 3,70 g (11,30 mmol) de ricinoleato de etila, 15 ml de diclorometano seco, 1,90 ml (13,60 mmol) de trietilamina e 1,70 ml (13,50 mmol) de clorotrimetilsilano. A mistura permaneceu sob forte agitação a 60°C por 20 horas. Após atingir a temperatura ambiente, o éster protegido foi lavado com água destilada e extraído com diclorometano. A amostra foi seca com sulfato de sódio e concentrada em linha de vácuo. A proteção dos grupamentos hidroxilas foi confirmada por RMN-¹H e IV.

3.2.2.5) Retirada do grupo protetor da amostra de ricinoleato de etila hidroformilada⁽⁹³⁾

O éster silanizado e hidroformilado (2,20 g, 5,50 mmol) foi dissolvido em uma mistura de ácido acético (30 ml), tetrahidrofurano (5 ml) e água (15 ml). A solução foi vigorosamente agitada por 20 horas a 60°C. Finalizado este período, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente e a fase orgânica extraída com diclorometano. A amostra foi lavada com água destilada (3x50 ml), seca com sulfato de sódio e o solvente evaporado sob pressão reduzida. A completa desproteção foi confirmada pelas análises de RMN-¹H e IV.

3.2.2.6) Reações de hidroformilação/aminação redutiva do óleo de soja

As reações de hidroaminometilação do óleo de soja foram realizadas utilizando-se duas metodologias diferentes. Na primeira, utilizou-se a mesma metodologia e o mesmo reator descrito no item 3.2.2.2. Entretanto, a única diferença é que adicionou-se também ao reator a diamina desejada e tolueno seco. No segundo procedimento, realizou-se primeiro a reação de hidroformilação do óleo de soja, conforme item 3.2.2.2 e após o período reacional adicionou-se ao reator uma solução da diamina desejada em THF seco. Após 12 horas de vigorosa agitação, o reator foi pressurizado com 40 bar de hidrogênio e a reação prosseguiu por 24 horas a temperatura de 100°C. Para ambos procedimentos utilizados, ao final da reação o produto obtido foi dissolvido em clorofórmio, lavado 5 vezes com 20 ml de água destilada, seco com sulfato de sódio, concentrado em evaporador rotatório e seco em linha de vácuo. O produto obtido foi analisado por RMN-¹H e IV.

3.3) SÍNTESE DE LIGANTES COM CADEIAS DE POLIETILENOGLICOL

3.3.1) Métodos instrumentais de análise

3.3.1.1) Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de RMN [250 MHz (^1H), 63MHz (^{13}C) e 101,3 MHz (^{31}P)] foram realizadas em um equipamento Bruker Avance-250, instalado nos serviços de RMN da Universidad Autónoma de Barcelona (UAB). As amostras foram preparadas em clorofórmio deuterado ou acetona deuterada, utilizando-se como referência o tetrametilsilano para as análises de RMN- ^1H e o ácido fosfórico para as análises de RMN- ^{31}P . Para as análises de RMN- ^{13}C , utilizou-se o sinal do solvente deuterado como referência interna, segundo valores descritos na literatura⁽⁹⁴⁾: 77,16 ppm para CDCl_3 e 29,84 ppm para $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

3.3.1.2) Cromatografia Gasosa (CG)

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo HP5890, equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar HP-5 (30 metros x 0,32 mm). O equipamento utilizado pertence ao grupo de Química Inorgânica da UAB. O programa de aquecimento e os demais dados das análises estão apresentados abaixo:

- Temperatura do injetor e do detector: 280°C
- Temperatura da coluna: Isoterma a 100°C durante 5 minutos; Rampa de 20°C/min. até atingir a temperatura de 280°C, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos.
- Split: 1/100
- Gás de arraste: Hélio (1,5 ml/min)

3.3.1.3) Cromatografia Gasosa/Espectrometria de massas (CG/EM)

As análises de CG/EM foram realizadas em um equipamento G1800A Hewlett Packard, dotado de um detector de ionização por impacto eletrônico. Foi utilizada uma coluna HP-5 de 30 metros e 0,25 mm de diâmetro. O equipamento utilizado pertence ao grupo de Química Inorgânica da UAB. O programa de aquecimento e os demais dados das análises, são as mesmas apresentadas no item 3.3.1.2.

3.3.1.4) Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas em um espectrômetro no infravermelho com Transformada de Fourier marca Perkin-Elmer FT-2000. As amostras foram preparadas na forma de filme sobre um cristal de NaCl. O espectro foi obtido por intermédio de medidas de transmitância, na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com oito varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

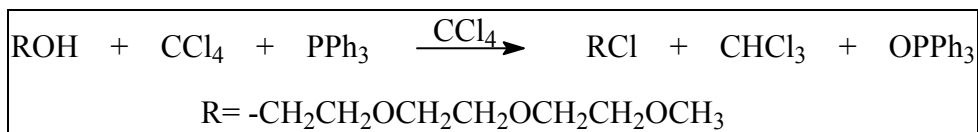
3.3.1.5) Análise de Electrospray (ESI⁺)

As análises de Electrospray foram realizadas em um equipamento Bruker modelo Esquire 3000, com modo de ionização positivo, pertencente aos serviços da Central analítica da Universidad Autónoma de Barcelona. Utilizou-se como gás de nebulização nitrogênio (13 psi) e 4 L/min de Dry gás. A temperatura da fonte utilizada foi de 300°C e uma voltagem de capilar entre 3800V e 4500V, dependendo da amostra.

3.3.2) Substratos utilizados na síntese dos ligantes

3.3.2.1) Síntese do composto cloroPEG (PEGCl)

A obtenção deste produto foi realizada conforme procedimento descrito na literatura⁽⁹⁵⁾. Em um Schlenk de 250 ml foram adicionados 41 g (156,54 mmol) de trifenilfosfina a 62 ml de tetracloreto de carbono. Após completa dissolução da fosfina adicionou-se 19,77 g (120,58 mmol) de trietilenoglicol monometiléter (PEGOH) destilado. A mistura permaneceu sob forte agitação e refluxo por 20 horas, havendo a formação de um sólido branco. Ao final deste período o solvente foi evaporado em evaporador rotatório e o resíduo dissolvido em hexano. A solução permaneceu em repouso por duas horas e em seguida foi filtrada com funil de Büchner. O filtrado foi concentrado em evaporador rotatório e seco em linha de vácuo obtendo-se um líquido viscoso de coloração ligeiramente amarela. O produto obtido foi destilado a pressão reduzida (89-92°C, 1 mmHg) obtendo-se ao final um líquido incolor com um rendimento de 70% e uma pureza de 100%.



CG (tempo de retenção): 7,46 minutos

EM [m/z (intensidade relativa)]: 182 (M^+ , ausente); 137 (7,38%); 107 (33,12%); 89 (42,5%); 59 (100%); 45 (44,50%); 29 (15,39%).

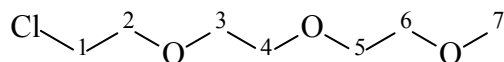


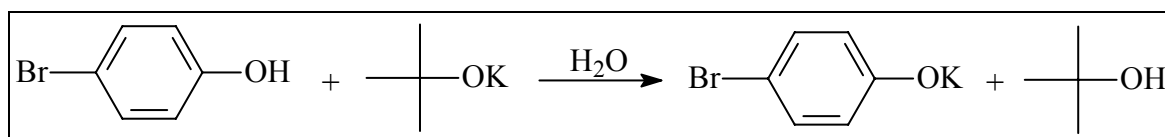
Tabela 3.2: Resultado das análises de RMN para o composto PEGCl.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
1	3,75 (t, 2H)	1	42,5
2, 3, 4, 5	3,62-3,70 (m, 8H)	2	70,3
6	3,54 (t, 2H)	3, 4, 5	71,1
7	3,37 (s, 3H)	6	71,7
		7	58,7

3.3.2.2) Síntese do composto bromoPEG (PEGBr)

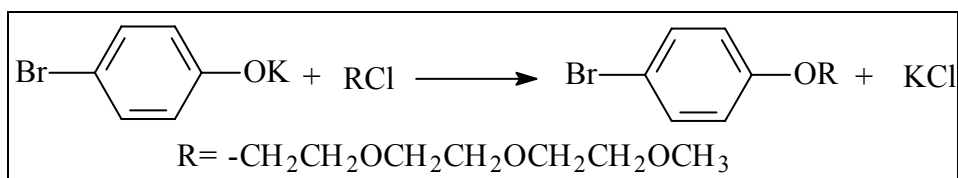
1ª etapa: Formação do sal de potássio

Uma mistura de 3,57 g (31,78 mmol) de *tert*-butóxido de potássio, 5 g (28,90 mmol) de 4-bromofenol e 20 ml de água destilada, foi preparada em um Schlenk de 50 ml sob atmosfera de nitrogênio. A solução resultante permaneceu sob forte agitação a temperatura ambiente por 30 minutos. Em seguida, a água foi evaporada e o sólido branco obtido, seco em linha de vácuo.



2ª etapa: Formação do composto PEGBr

Ao balão contendo o sal de potássio obtido anteriormente foram adicionados 5,79 g (31,79 mmol) de PEGCl, sob nitrogênio. A mistura permaneceu durante 20 horas sob agitação a uma temperatura de 50°C. Finalizado este período, 20 ml de diclorometano foram adicionados ao Schlenk e a solução filtrada sob celite. O filtrado foi concentrado em evaporador rotatório e seco em linha de vácuo, obtendo-se um líquido viscoso de coloração marrom. Com esta metodologia obtém-se total conversão de PEGCl em PEGBr.



CG (tempo de retenção): 13,18 minutos

EM [m/z (intensidade relativa)]: 318 (M+, 27,18%); 320 (M+2, 21%); 199 (34,59%); 171 (18,86%); 147 (31,89%); 103 (39,50%); 59 (100%).

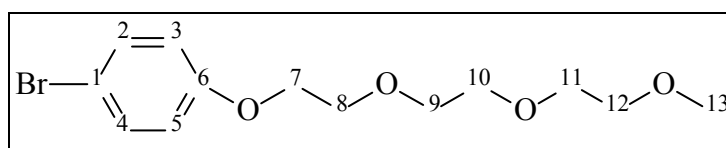
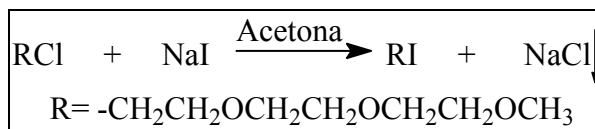


Tabela 3.3 : Resultados das análises de RMN para o composto PEGBr.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 4	7,35 (d, 2H, 9,14Hz)	1	112,4
3, 5	6,77 (d, 2H, 9,06Hz)	2, 4	116,0
7	4,06 (t, 2H)	3, 5	131,7
8	3,83 (t, 2H, 56,46Hz)	6	157,5
9, 10, 11	3,59-3,75 (m, 6H)	7	67,2
12	3,54 (t, 2H)	8	69,1
13	3,36 (s, 3H)	9	70,3
		10, 11	70,1
		12	71,4
		13	58,4

3.3.2.3) Síntese do composto iodoPEG (PEGI)

Em 10 ml de uma solução saturada de NaI em acetona foram adicionados 1,02g (5,59 mmol) de PEGCl. A mistura permaneceu sob forte agitação e refluxo por 18 horas. Ao final deste tempo a solução foi filtrada, lavada com água destilada e a fase orgânica extraída com diclorometano. Após a extração a solução foi seca com MgSO₄, concentrada em evaporador rotatório e linha de vácuo. Ao final se obtém um líquido amarelo com rendimento de 87% e pureza de 100%.



CG (tempo de retenção): 9,21 minutos

EM [m/z (intensidade relativa)]: 273 (M⁺, ausente); 155 (6,85%); 103 (22,95%); 89 (8,92%); 59 (100%); 29 (22,64%).

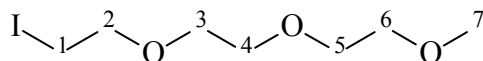
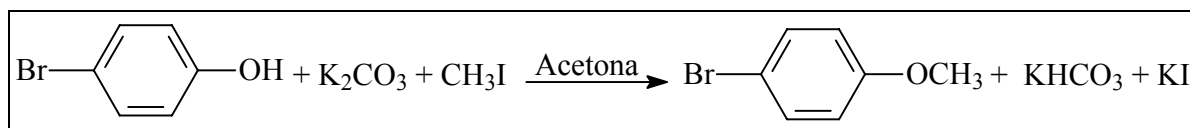


Tabela 3.4: Resultado das análises de RMN para o composto PEG1.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
1	3.26 (t, 2H)	1	29,0
2	3.75 (t, 2H, 123,64Hz)	2	71,7
3, 4, 5	3,62-3,70 (m, 6H)	3, 6	70,0
6	3,54 (t, 2H)	4, 5	70,4
7	3,38 (s, 3H)	7	58,9

3.3.2.4) Síntese do 4-bromoanisol

A síntese deste composto foi realizada conforme procedimento descrito por Wipf e colaboradores⁽⁹⁶⁾. Em um schlenk de 250 ml foram adicionados 34,92 g (201,84 mmol) de 4-bromofenol, 48,32 g (349,66 mmol) de carbonato de potássio, 28 ml (449,89 mmol) de iodeto de metila e 110 ml de acetona. A mistura permaneceu sob forte agitação e refluxo durante 20 horas. Ao final deste período uma alíquota foi retirada para análise de CG/EM, onde se confirmou a total conversão do bromofenol em bromoanisol. Em seguida o solvente foi evaporado e o resíduo lavado com água destilada e extraído com éter etílico. A fase etérea foi seca com MgSO₄, concentrada em evaporador rotatório e linha de vácuo, obtendo-se um líquido com coloração ligeiramente amarela, com rendimento de 80% e 100% de pureza.



CG (tempo de retenção): 6,81 minutos

EM [m/z (intensidade relativa)]: 186 (M^+ , 4,69%); 188 ($M+2$, 4,60%); 171 (3,17%), 143 (3,31%); 77 (25,07%); 63 (90,54%); 50 (85,67%); 38 (95,68%); 15 (100%).

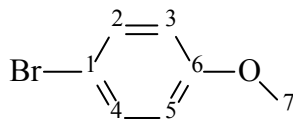


Tabela 3.5: Resultados das análises de RMN para o produto 4-bromoanisol.

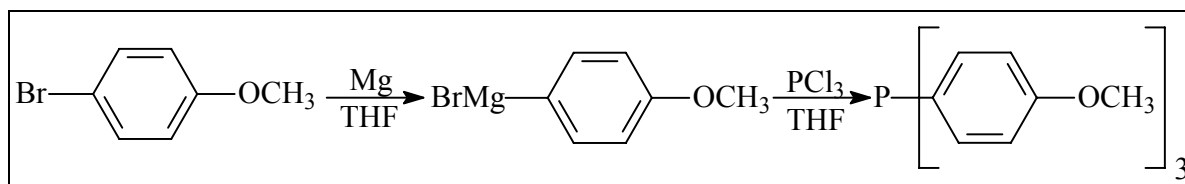
RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2,4	7,33 (d, 2H, 9,0 Hz)	1	112,9
3,5	6,73 (d, 2H, 9,0 Hz)	2, 4	132,3
7	3,72 (s, 3H)	3, 5	115,8
		6	158,8
		7	55,5

3.3.2.5) Síntese da tri-(4-hidróxifenil)fosfina

1ª Etapa: Síntese da tri-(4-metóxifenil)fosfina

A síntese desta fosfina foi realizada conforme procedimento descrito na literatura^(97,98). Em um balão de três bocas colocou-se 4,99 g (205,35 mmol) de magnésio. Após realizar-se vácuo/nitrogênio três vezes, 40 ml de THF seco foram adicionados ao balão. Em um funil de adição adaptado ao balão transferiu-se uma solução de 24,99 g (134,40 mmol) de bromoanisol e 30 ml de THF. Aproximadamente 10% desta solução de bromoanisol e um cristal de iodo foram adicionados à suspensão de magnésio. A partir deste momento a agitação foi interrompida e a mistura aquecida com as mãos, para iniciar a formação do reagente de Grignard. Quando a reação começou a aquecer espontaneamente, o restante da solução contida no funil de adição foi adicionada lentamente com uma vigorosa agitação. Terminada esta adição a mistura foi mantida em refluxo por 2 horas. Após atingir a temperatura ambiente, a solução foi filtrada com o auxílio de uma cânula para um schlenk de 250 ml e resfriada com um banho de gelo. Adicionou-se então uma solução de 6,062 g (44,14 mmol) de PCl₃ e 30 ml de THF lentamente durante 1 hora, sob vigorosa agitação. Ao final da adição a solução foi mantida durante toda a noite sob forte agitação e a temperatura ambiente.

Terminado este período, a mistura foi mantida a refluxo por aproximadamente 1 hora e após atingir a temperatura ambiente, adicionou-se 130 ml de uma solução 10% de HCl e deixou-se sob agitação por 10 minutos. A fosfina foi extraída da fase aquosa com éter etílico, seca com MgSO₄ e concentrada em linha de vácuo. Obteve-se um óleo de coloração amarela, que ao adicionar-se etanol precipitou um sólido com leve coloração amarela. Este sólido foi separado por filtração e seco em linha de vácuo. Com este procedimento, obteve-se a tri-(4-metóxfenil)fosfina com um rendimento de 65%.



RMN-³¹P {¹H} (101,3 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): -9,5.

CG (tempo de retenção): 18,7 minutos

EM [m/z (intensidade relativa)]: 352 (M⁺, 1,25%); 245 (1,63%); 214 (2,55%); 176 (4,31%); 138 (100%); 91 (9,60%); 63 (7,39%); 18 (16,03%).

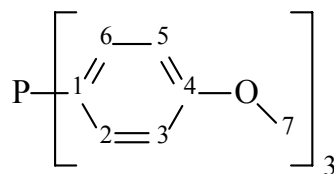


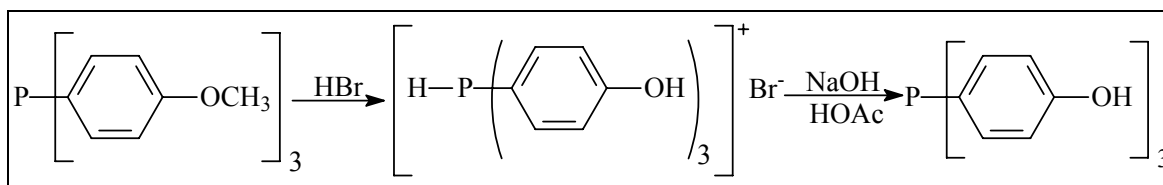
Tabela 3.6: Resultados das análises de RMN para a tri-(4-metóxfenil)fosfina.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 6	7,23 (dd, 6H)	1	128,3; 133,9
3, 5	6,89 (dd, 6H)	2, 6	114,3; 114,2
7	3,79 (s, 9H)	3, 5	135,2; 134,9
		4	160,3
		7	55,3

2ª Etapa: Obtenção da tri-(4-hidróxfenil)fosfina

Em um Schlenk de 150 ml adicionou-se 2,58 g (7,33 mmol) de tri-(4-metóxfenil)fosfina a 26 ml de HBr (47%). A mistura permaneceu durante toda noite em refluxo em atmosfera de nitrogênio e sob forte agitação. Ao final deste período, o aquecimento foi interrompido e, após a mistura atingir a temperatura ambiente, o sal de

bromo obtido foi separado da solução através da filtração em um funil de vidro sinterizado e lavado com água destilada. Em seguida este sal foi dissolvido em 50 ml de uma solução 3% de NaOH. A adição lenta de ácido acético fez com que precipitasse um sólido branco, que foi filtrado, lavado com água destilada e seco em linha de vácuo. O rendimento obtido nesta síntese foi de 70%.



RMN-³¹P {¹H} (101,3 MHz, (CD₃)₂CO, δ (ppm)): -8,5.

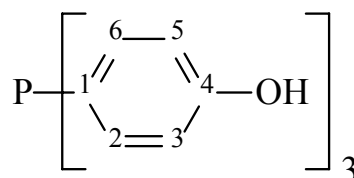


Tabela 3.7: Resultados das análises de RMN para a tri-(4-hidróxifenil)fosfina.

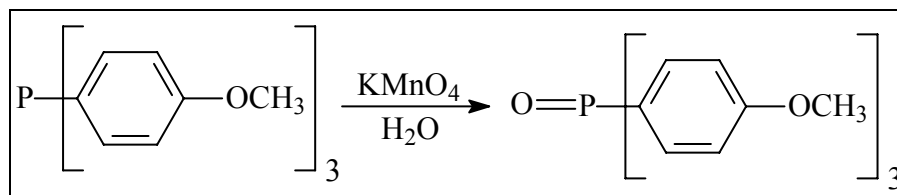
RMN- ¹ H (250 MHz, (CD ₃) ₂ CO)		RMN- ¹³ C (63 MHz, (CD ₃) ₂ CO)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 6	7,05-7,17 (dd, 6H)	1	128,2; 134,2
3, 5	6,80-6,89 (dd, 6H)	2, 6	115,9; 115,8
		3, 5	135,3; 135,0
		4	158,4

3.3.2.6) Síntese do óxido da tri-(4-hidróxifenil) fosfina

1ª Etapa: Obtenção do óxido da tri-(4-metóxifenil)fosfina.

A síntese do óxido da tri-(4-hidroxifenil) fosfina foi realizada conforme procedimento descrito na literatura^(97,98). A primeira etapa, que consiste em obter-se a tri-(4-metóxifenil)fosfina, foi realizada conforme descrito no item 3.3.2.5. Tomou-se 9,81 g (27,86 mmol) desta fosfina, que foi mantida sob agitação com uma solução de 4,72 g (29,85 mmol) de permanganato de potássio e 318 ml de água destilada, por aproximadamente 20 horas. Finalizado este período, a fase orgânica foi extraída com clorofórmio (3x60 ml), seca com MgSO₄ e concentrada em evaporador rotatório. Obteve-se um óleo com ligeira coloração

amarela que, ao adicionar-se cicloexano, precipitou um sólido branco. Este sólido foi separado por filtração e seco em linha de vácuo, obtendo-se ao final o óxido da tri-(4-metóxfenil) fosfina com um rendimento de 75%.



RMN-³¹P {¹H} (101,3 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 29,1.

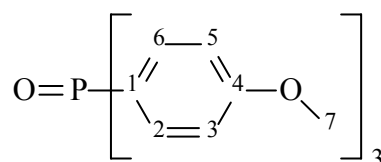
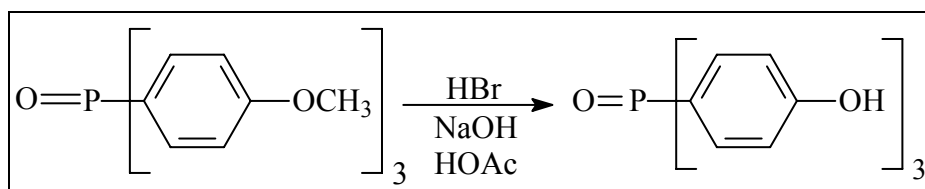


Tabela 3.8: Resultados das análises de RMN do óxido da tri-(4-metóxfenil)fosfina.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 6	7,57 (dd, 6H)	1	125,5; 123,8
3, 5	6,95 (dd, 6H)	2, 6	114,1; 113,9
7	3,84 (s, 9H)	3, 5	134,0; 133,8
		4	162,4
		7	55,4

2ª Etapa: Obtenção do óxido da tri-(4-hidróxfenil)fosfina

Em um balão de 100 ml 2,45 g (6,65 mmol) do óxido da tri-(4-metóxfenil)fosfina e 35 ml de HBr (47%) permaneceram sob vigorosa agitação e refluxo durante aproximadamente 20 horas. Ao final deste período o aquecimento foi interrompido e, após a mistura atingir a temperatura ambiente, observou-se a formação de um precipitado escuro. A solução ácida foi separada por filtração e o sólido obtido lavado com água destilada e em seguida dissolvido em 70 ml de uma solução 3% de NaOH. A adição lenta de ácido acético faz com que o óxido da tri-(4-hidróxfenil)fosfina precipite. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água destilada e seco em linha de vácuo. Obteve-se ao final um sólido de coloração ligeiramente marrom, com rendimento de 70%.



RMN-³¹P {¹H} (101,3 MHz, (CD₃)₂CO, δ (ppm)): 32,0.

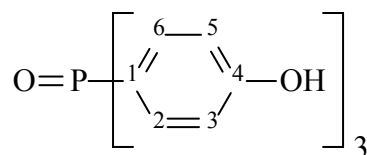


Tabela 3.9: Resultados das análises de RMN para o óxido da tri-(4-hidróxifenil)fosfina.

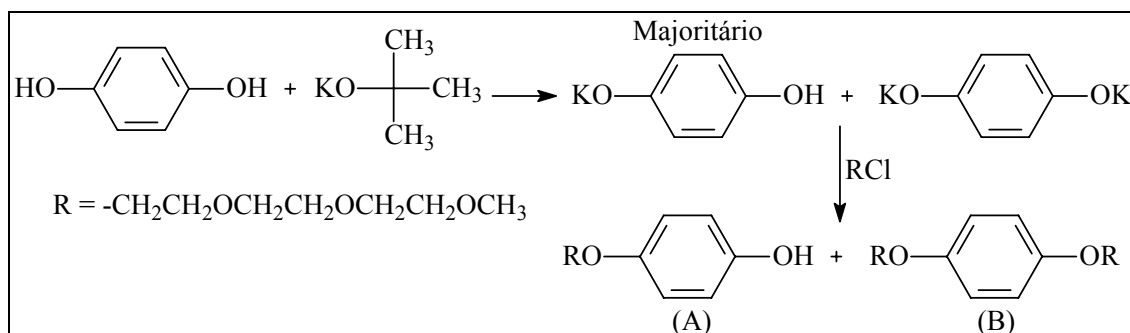
RMN- ¹ H (250 MHz, (CD ₃) ₂ CO)		RMN- ¹³ C (63 MHz, (CD ₃) ₂ CO)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 6	7,48 (dd, 6H)	1	122,1; 123,9
3, 5	6,99 (dd, 6H)	2, 6	116,5; 116,3
		3, 5	134,7; 134,5
		4	162,0

3.3.2.7) Síntese de 4-trietilenoglicol monometil éter fenol (HPEG)

3.3.2.7.1) Uso de *tert*-butóxido de potássio

A um Schlenk de 250 ml foram adicionados, sob atmosfera inerte, 15,01 g (136,34 mmol) de hidroquinona, 15,30 g (136,32 mmol) de *tert*-butóxido de potássio e 20 ml de água destilada desgaseificada. A mistura permaneceu sob forte agitação a temperatura ambiente por 1 hora. Em seguida o solvente foi evaporado, resultando um sólido de coloração marrom. Este sólido foi novamente dissolvido em uma mínima quantidade de água destilada desgaseificada e lentamente adicionou-se uma solução de 24,75 g (136 mmol) de PEGCl em 15 ml de acetona. Ao final da adição da solução de PEGCl, a mistura permaneceu sob refluxo e forte agitação por aproximadamente 20 horas. Terminado este período, a acetona foi evaporada e 30 ml de água destilada foram adicionados ao balão. O produto foi extraído com diclorometano, seco com MgSO₄, concentrado em evaporador rotatório e linha de vácuo. Obteve-se um líquido viscoso de coloração escura, que foi destilado sob vácuo utilizando-se um forno de bolas (230°C, 1 mmHg). Com a destilação obteve-se um produto com coloração

levemente amarela. Entretanto, por este método, obtém-se uma mistura do produto desejado (A) e do seu análogo difuncionalizado (B).



CG (tempo de retenção): 13,30 minutos (A) e 17,67 minutos (B).

EM [m/z (intensidade relativa)]: Pico à 13,30 minutos (A): 256 (M⁺, 16,24%); 147 (14,54%); 110 (37,41%); 103 (19,06%); 59 (100%); 45 (10,73%); 29 (8,80%). Pico à 17,67 minutos (B): 402 (M⁺, 6,90%); 147 (10,43%); 103 (18,69%); 59 (100%); 31 (7,52%).

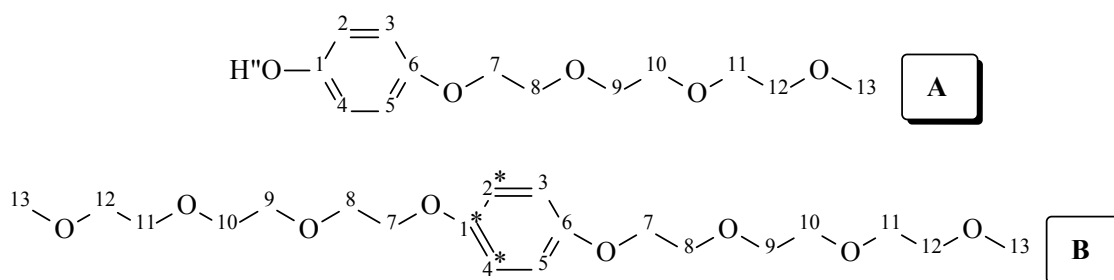
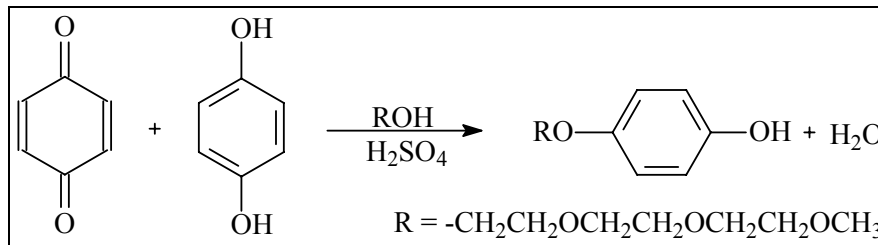


Tabela 3.10: Resultado das análises de RMN para o composto HPEG e de seu análogo difuncionalizado.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 4, 3, 5, 2*, 4*	6,5-6,8 (m, 8H)	1	150,5
7	3,88-4,00 (m, 6H)	6, 1*	152,3
8	3,67-3,77 (m, 6H)	2, 4	115,9
9, 10,11	3,52-3,66 (m, 18H)	3, 5, 2*, 4*	115,6
12	3,42-3,51 (m, 6H)	7	68,0
13	3,27 (s, 9H)	8	69,88
H ^{''}	7,03 (s, 1H)	9, 10, 11	70,6
		12	71,8
		13	58,9

3.3.2.7.2) Uso de 1,4-quinona

A síntese deste produto foi realizada conforme descrito na literatura, com pequenas modificações no procedimento⁽⁹⁹⁾. A um schlenk de 50 ml foram adicionados sob nitrogênio 3 g (27,26 mmol) de hidroquinona, 0,31 g (2,85 mmol) de quinona, 4,47 g (27,25 mmol) de PEGOH e 0,33 ml de H₂SO₄ concentrado. A mistura permaneceu sob forte agitação durante 24 horas a 80°C. Terminado este período, 30 ml de diclorometano foram adicionados. A solução foi lavada com água destilada (5x20 ml), seca com MgSO₄, concentrada em evaporador rotatório e linha de vácuo. Finalizado este procedimento a amostra obtida com coloração escura foi destilada usando um forno de bolas (230°C, 1mmHg), obtendo-se, ao final, um líquido viscoso com coloração ligeiramente amarela e com um rendimento de aproximadamente 60% e pureza de 95%. Cabe ressaltar que por esta metodologia obtém-se somente o produto desejado (produto A), o que não acontecia quando se empregava *tert*-butóxido de potássio.



CG (tempo de retenção): 13,30 minutos

EM [m/z (intensidade relativa)]: 256 (M⁺, 16,24%); 147 (14,54%); 110 (37,41%); 103 (19,06%); 59 (100%); 45 (10,73%); 29 (8,80%).

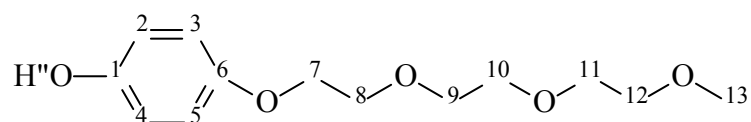
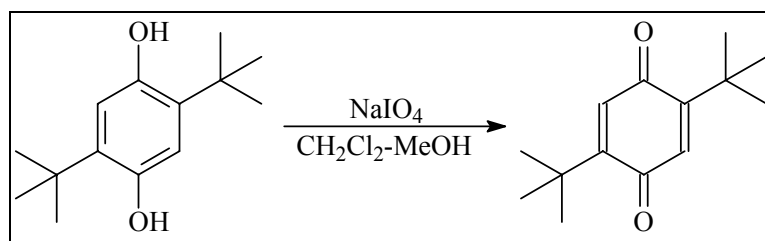


Tabela 3.11: Resultado das análises de RMN para o composto HPEG.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 3, 4, 5	6,78-6,65 (m, 4H)	1	150,4
7	3,97 (t, 2H)	6	152,2
8	3,67 (t, 2H, 50,97 Hz)	2, 4	116,0
9, 10,11	3,59-3,73 (m, 6H)	3, 5	115,6
12	3,53 (t, 2H)	7	67,9
13	3,34 (s, 3H)	8	69,8
H''	7,06 (s, 1H)	9	70,5
		10,11	70,4
		12	71,7
		13	58,8

3.3.2.8) Síntese do composto 2,5-di-*tert*-butil-1,4-quinona (TBQ)

O procedimento utilizado nesta síntese foi realizado conforme descrito por Takata e colaboradores, com algumas alterações em sua metodologia⁽¹⁰⁰⁾. Em um balão de 50 ml adicionou-se 1,01 g (4,54 mmol) de 2,5-di-*tert*-butil-1,4-hidroquinona (TBHQ), 20 ml de diclorometano e 5 ml de metanol. Após completa dissolução do sólido, uma solução de 0,96 g (4,52 mmol) de periodato de sódio e 10 ml de água destilada foi transferida ao balão. A solução resultante permaneceu sob forte agitação e a temperatura ambiente por 20 horas. Ao final deste período, uma alíquota foi retirada para análise de CG, onde se verificou que não havia mais a presença de TBHQ na amostra. A mistura foi lavada com água destilada e a fase orgânica extraída com diclorometano (3x20 ml). Em seguida todas as soluções de diclorometano foram unidas, sendo a solução resultante lavada com água destilada (2x20 ml), seca com MgSO₄, concentrada em evaporador rotatório e seca em linha de vácuo. Obteve-se assim um sólido amarelo com 95% de rendimento.



CG (tempo de retenção): 9,65 minutos

EM [m/z (intensidade relativa)]: 220 (M+, 84,31%); 205 (86,85%); 177 (65,17%); 163 (100%); 135 (43,27%); 123 (25,78%); 91 (27,22%); 77 (18,72%); 67 (26,86%); 41 (40,56%).

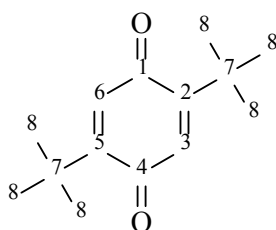


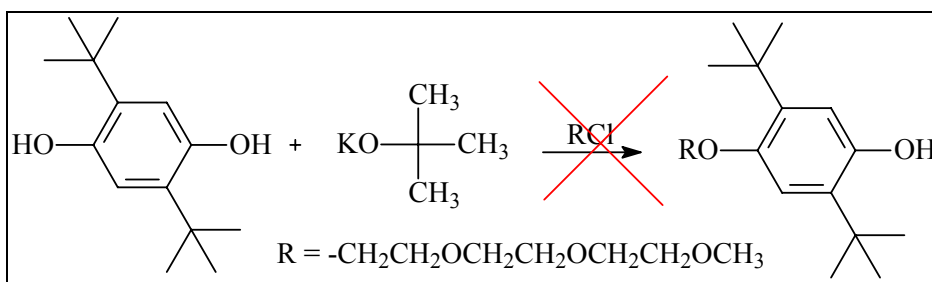
Tabela 3.12: Resultados das análises de RMN para o produto TBQ.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
3, 6	6,48 (s, 2H)	1, 4	188,7
8	1,27 (s, 18H)	2, 5	154,5
		3, 6	133,8
		7	34,8
		8	29,3

3.3.2.9) Síntese da 2,5-di-*tert*-butil-4-trietilenoglicol monometil éter fenol (TBHPEG)

3.3.2.9.1) Uso de *tert*-butóxido de potássio

Primeiramente introduziu-se em um schlenk de 50 ml, sob atmosfera de nitrogênio, 1 g (4,50 mmol) de TBHQ, 0,50 g (4,50 mmol) de *tert*-butóxido de potássio e 10 ml de etanol desgaseificado. A mistura permaneceu durante 18 h sob forte agitação a temperatura ambiente. Terminado este período o solvente foi evaporado e o sólido obtido dissolvido em um mistura de 0,84 g (4,60 mmol) de PEGCl e 5 ml de etanol desgaseificado. A mistura resultante permaneceu sob agitação a temperatura ambiente durante 20 horas. Ao final deste tempo uma alíquota foi retirada para análise de CG, onde não se observou a formação do produto esperado.

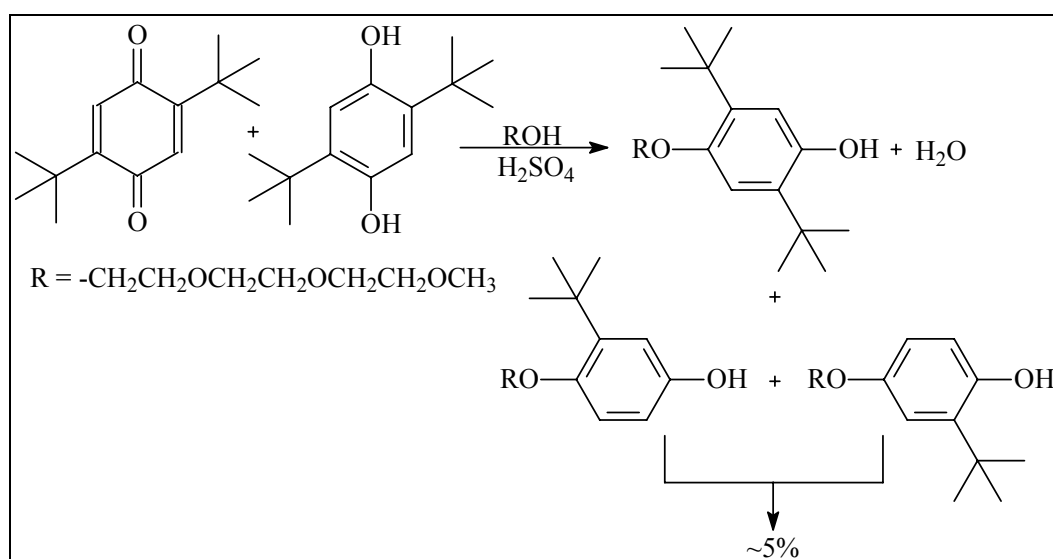


3.3.2.9.2) Uso da 2,5-di-tert-butil-1,4-quinona

A rota sintética utilizada é a mesma descrita na literatura⁽⁹⁹⁾, com algumas modificações na metodologia. Sob atmosfera inerte preparou-se uma mistura de 3g (13,50 mmol) de TBHQ, 0,302g (1,37 mmol) de TBQ, 2,212g (13,50 mmol) de PEGOH, 20 ml de benzeno e 0,15 ml de H₂SO₄ concentrado. Após 20 horas de refluxo com Dean-Stark o solvente foi evaporado e a amostra dissolvida em diclorometano. Em seguida a solução foi filtrada, lavada com água destilada (5x30 ml), seca com MgSO₄, concentrada em evaporador rotatório e linha de vácuo. Obteve-se um líquido viscoso escuro, que foi purificado por destilação a pressão reduzida com o auxílio de um forno de bolas (240°C, 1 mmHg). Com esta metodologia obteve-se o produto desejado com um rendimento de 40% e pureza de 95%.

CG (tempo de retenção): 14,96 minutos

EM [m/z (intensidade relativa)]: 368 (M⁺, 16,15%); 222 (11,79%); 207 (26,53%); 147 (16,55); 103 (28,23%); 59 (100%); 29 (6,97%).



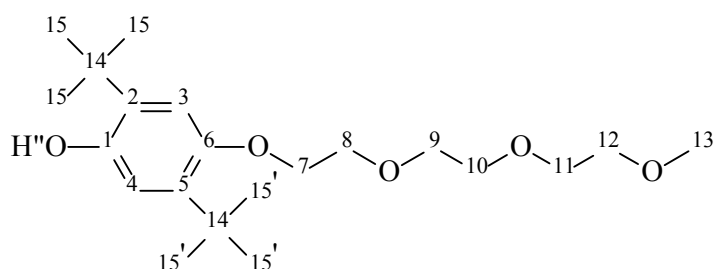


Tabela 3.13: Resultado das análises de RMN para o composto TBHPEG.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
3	6,58 (s, 1H)	1	147,6
4	6,77 (s, 1H)	6	151,1
7	4,09 (t, 2H)	2	133,6
8	3,86 (t, 2H, 57,28 Hz)	5	136,8
9, 10,11	3,63-3,77 (m, 6H)	3	112,4
12	3,57 (t, 2H)	4	115,6
13	3,37 (s, 3H)	7	68,0
15	1,37 (s, 9H)	8	70,2
15'	1,33 (s, 9H)	9	70,6
		10,11	70,8
		12	72,0
		13	59,1
		14	34,3
		15	29,9
		15'	29,6

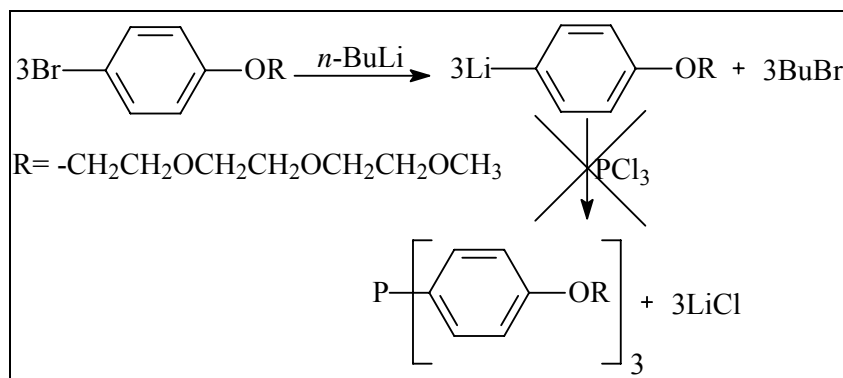
3.3.3) Síntese dos ligantes

3.3.3.1) Tentativa de obtenção da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina (FOFPEG) utilizando-se os métodos clássicos de síntese

3.3.3.1.1) A partir da reação com *n*-butilítio

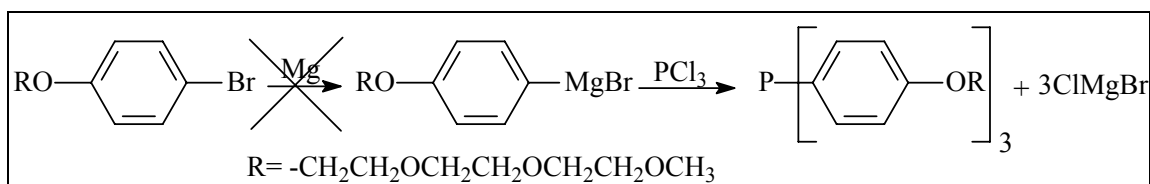
Em um schlenk de 100 ml foram adicionados, sob atmosfera inerte, 5,60 g (17,50 mmol) de PEGBr e 20 ml de THF seco. A mistura foi resfriada com um banho de acetato de etila/N₂(l) e em seguida adicionou-se lentamente 7,20 ml de *n*-butilítio (2,5 mol/L em hexano).

Terminada a adição a solução permaneceu sob agitação por 30 minutos e em seguida adicionou-se 0,77 g (5,60 mmol) de PCl_3 dissolvido em 5 ml de THF. A solução resultante permaneceu sob forte agitação durante 18 horas a temperatura ambiente e em seguida 1 hora em refluxo. Após resfriar-se, adicionou-se 20 ml de etanol e, após 10 minutos de agitação, a solução foi concentrada em linha de vácuo. A amostra foi dissolvida em diclorometano, filtrada sob celite, seca em linha de vácuo e analisada por RMN- ^{31}P e ^1H , onde não se observou a formação do produto desejado.



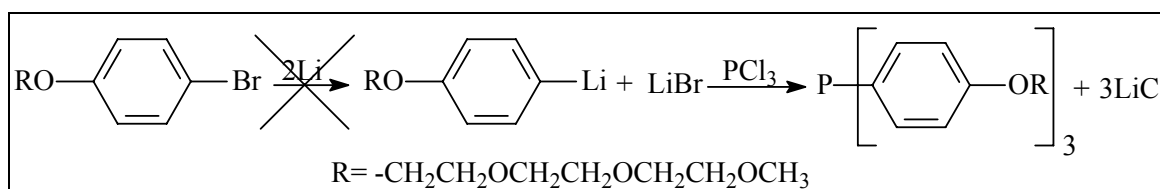
3.3.3.1.2) A partir da reação de Grignard

Em um balão de três bocas foi transferido 0,229 g (9,42 mmol) de magnésio. Após realizar-se vácuo/nitrogênio três vezes, 20 ml de éter etílico seco foram adicionados ao balão. Em um funil de adição adaptado ao balão, adicionou-se uma solução de 1,98 g (6,21 mmol) de PEGBr e 20 ml de éter etílico. Aproximadamente 10% desta solução de PEGBr e um cristal de iodo foram adicionados à suspensão de magnésio. A partir deste momento a agitação foi interrompida e a mistura aquecida com as mãos, para iniciar a formação do reagente de Grignard. Como não se observou a formação do produto de Grignard (através da formação de bolhas e o aquecimento da solução), o restante da solução de PEGBr foi adicionada ao balão contendo magnésio e a mistura resultante foi mergulhada em um banho de ultra-som, onde permaneceu por 3 horas. Após este período, a solução foi resfriada com banho de gelo e lentamente adicionou-se 0,44 g (3 mmol) de PCl_3 dissolvido em 5 ml de éter etílico. Finalizada a adição, a mistura permaneceu sob agitação a temperatura ambiente durante toda noite. Para terminar a reação, 20 ml de etanol foram transferidos ao balão e após 10 minutos o solvente foi evaporado. O óleo obtido foi dissolvido em diclorometano, filtrado sob celite, seco em linha de vácuo e analisado por RMN- ^{31}P e cromatografia gasosa. Por esta metodologia não se observou a formação do produto desejado.



3.3.3.1.3) A partir da reação com lítio metálico

A um balão de três bocas adicionou-se 10 ml de THF seco e 0,185 g (26,65 mmol) de Li metálico. Com um funil de adição adaptado ao balão transferiu-se uma solução de 3 g (9,43 mmol) de PEGBr e 10 ml de THF seco. Uma pequena parte desta solução foi adicionada ao balão contendo Li e após alguns minutos o restante da solução foi adicionada gota a gota por um período de 20 minutos. Ao final da adição a mistura permaneceu a refluxo por 30 minutos e foi resfriada sob forte agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 18 horas. Terminado este período a solução foi filtrada e resfriada com um banho de gelo. Em seguida, adicionou-se lentamente uma solução de 0,52 g (3,78 mmol) de PCl_3 e 10 ml de THF. Terminada a adição, a mistura permaneceu por 2 horas sob forte agitação a temperatura ambiente. Para finalizar a reação, 20 ml de etanol foram transferidos ao balão e após 10 minutos este foi evaporado. Adicionou-se 20 ml de diclorometano e a mistura resultante foi filtrada sob celite e concentrada em linha de vácuo. As análises de RMN^{-1}H e ^{31}P indicaram que não houve a formação do produto desejado.



3.3.3.1.4) A partir da reação com 2-bromopropano

1ª etapa: Formação do reagente de Grignard do 2-bromopropano

Em um balão de três bocas foi transferido 1,44 g (59,25 mmol) de magnésio. Após realizar-se vácuo/nitrogênio três vezes, 20 ml de éter etílico seco foram adicionados. Com um funil de adição adaptado ao balão transferiu-se uma solução de 4,84 g (39,36 mmol) de 2-bromopropano e 20 ml de éter etílico. Aproximadamente 10% desta solução de 2-bromopropano e um cristal de iodo foram adicionados à suspensão de magnésio. A partir deste momento a agitação foi interrompida e a mistura aquecida com as mãos, para iniciar a

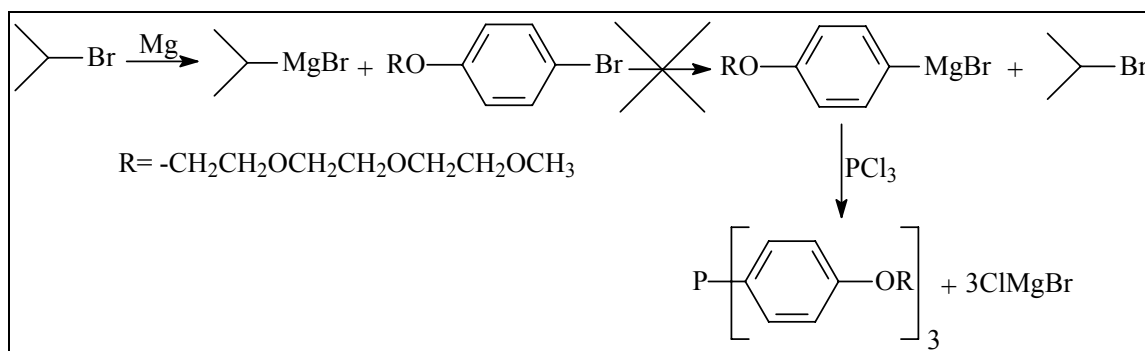
formação do reagente de Grignard. Quando a reação começou a aquecer, o restante da solução contida no funil de adição foi transferida lentamente, mantendo uma vigorosa agitação. Terminada a adição a mistura foi mantida a refluxo por 30 minutos.

2ª etapa: Reação do reagente de Grignard do 2-bromopropano com PEGBr

O Schlenk contendo uma solução de 2,03 g (6,38 mmol) de PEGBr e 20 ml de éter etílico foi resfriado com banho de gelo e em seguida adicionou-se 7,77 ml da solução de Grignard obtida com 2-bromopropano. Finalizada a adição, a mistura permaneceu sob forte agitação por 2 horas.

3ª etapa: Formação da fosfina

A solução obtida na 2ª etapa foi resfriada com banho de gelo e lentamente adicionou-se uma solução de 0,386 g (2,81 mmol) de PCl_3 em 10 ml de éter etílico. Finalizada a adição, a mistura permaneceu sob agitação a temperatura ambiente durante toda noite. Para terminar a reação, 20 ml de etanol foram adicionados ao balão e após 10 minutos o solvente foi evaporado. O óleo obtido foi dissolvido em diclorometano, filtrado sob celite e seco em linha de vácuo. A análise de RMN- ^1H e ^{31}P indicaram que não houve a formação do produto desejado.

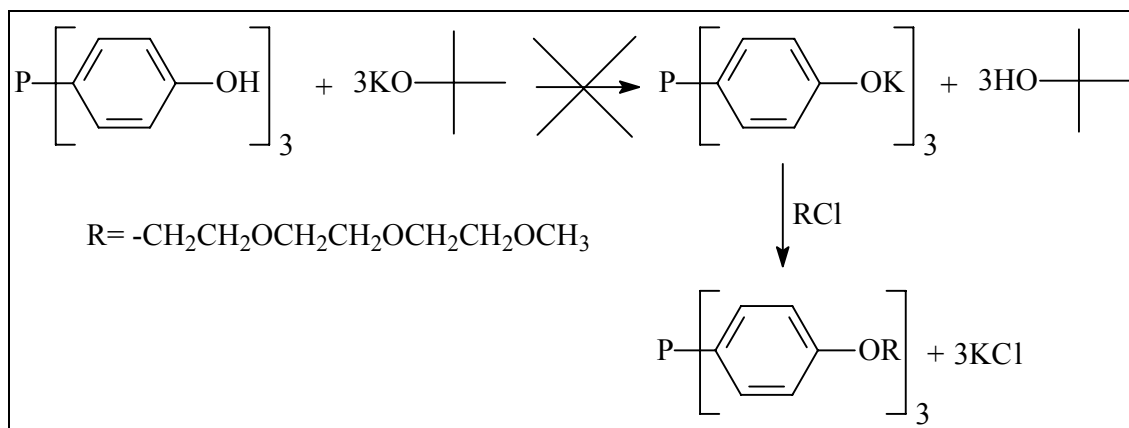


3.3.3.1.5) A partir da tri-(4-hidróxifenil)fosfina

3.3.3.1.5.1) Uso de *tert*-butóxido de potássio

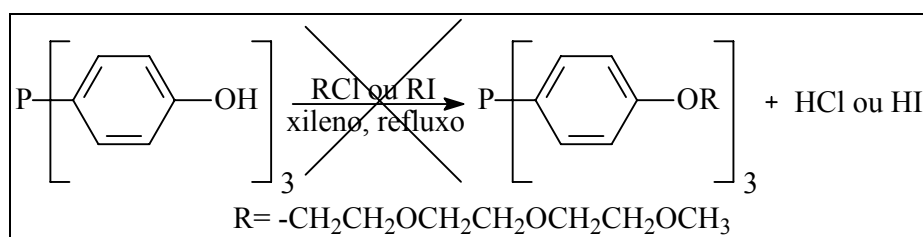
Em um schlenk de 50 ml, após a dissolução de 0,279 g (0,89 mmol) de tri-(4-hidróxifenil)fosfina em 10 ml de etanol desgaseificado, adicionou-se 0,305 g (2,71 mmol) de *tert*-butóxido de potássio. A mistura permaneceu sob forte agitação por aproximadamente 20 minutos e em seguida o solvente foi evaporado. Ao sólido obtido adicionou-se uma solução

de 0,49 g (2,71 mmol) de PEGCl e 10 ml de etanol. Após obter-se uma mistura homogênea reduziu-se a quantidade de solvente presente no balão, até obter-se um óleo. Finalizado este procedimento a mistura permaneceu sob agitação a temperatura ambiente durante 18 horas. O consumo de PEGCl no meio reacional foi monitorada por Cromatografia Gasosa, utilizando-se dodecano como padrão interno. Após 18 horas ainda observou-se uma grande quantidade de PEGCl presente no produto final, indicando que o produto desejado não foi obtido.



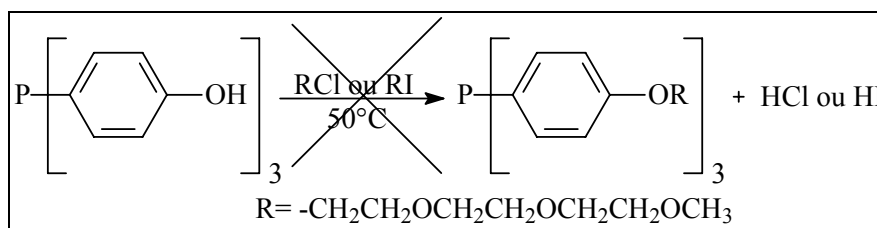
3.3.3.1.5.2) Refluxo com xileno

Nesta reação 0,30 g (0,96 mmol) de tri-(4-hidróxifenil) fosfina, 0,53 g (2,89 mmol) de PEGCl e 10 ml de xileno desgaseificado foram adicionados a um schlenk de 50 ml, sob atmosfera de nitrogênio. A suspensão foi mantida a refluxo e vigorosa agitação por 4 horas. Ao final deste período o solvente foi evaporado em linha de vácuo e o produto obtido analisado por CG e RMN-³¹P, onde não se observou a formação do produto esperado.



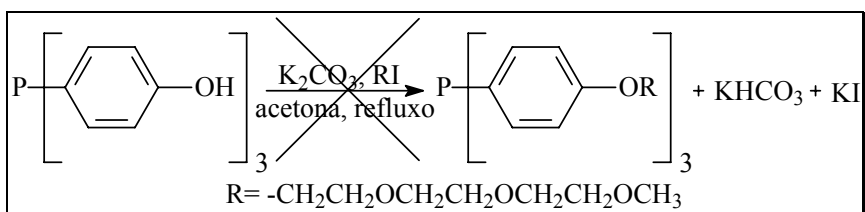
3.3.3.1.5.3) Aquecimento com PEGCl e com PEGI

Em um schlenk de 10 ml adicionou-se sob nitrogênio 0,048 g (0,15 mmol) de tri-(4-hidróxifenil)fosfina e 0,087 g (0,48 mmol) de PEGCl ou 0,135 g (0,49 mmol) de PEGI. A mistura foi aquecida a 50°C, onde permaneceu sob forte agitação durante 24 horas. Ao final deste período o produto obtido foi analisado por RMN-³¹P, ¹H e CG. Por esta metodologia, não foi observado a formação do produto desejado.



3.3.3.1.5.4) Uso de carbonato de potássio

Utilizando-se um schlenk de 50 ml transferiu-se sob nitrogênio 0,10 g (0,32 mmol) de tri-(4-hidróxifenil)fosfina, 0,23 g (1,67 mmol) de carbonato de potássio, 0,27 g (0,98 mmol) de PEGI e 10 ml de acetona desgaseificada. A mistura permaneceu sob forte agitação e refluxo por aproximadamente 20 horas. Em seguida a solução foi filtrada, concentrada em linha de vácuo e analisada por RMN-³¹P, ¹H e CG. Também por esta metodologia, não foi observada a formação do produto esperado.

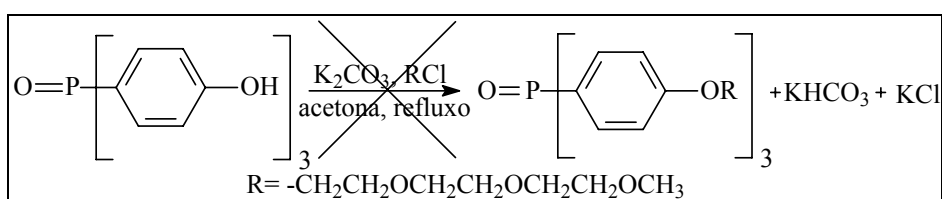


3.3.3.2) Síntese da fosfina FOFPEG a partir do óxido da tri-(4-hidróxifenil)fosfina

3.3.3.2.1) Obtenção do óxido da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina (OFOFPEG)

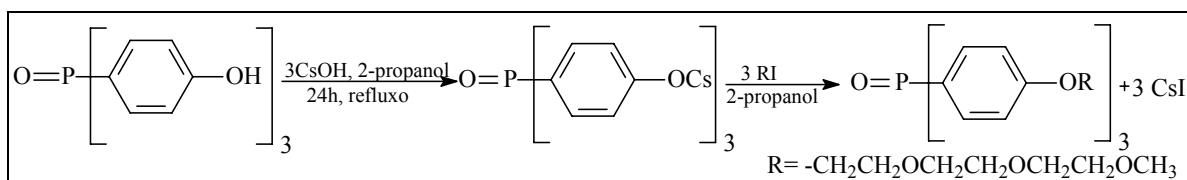
3.3.3.2.1.1) Reação com carbonato de potássio

Uma mistura de 0,50 g (1,53 mmol) do óxido de tri-(4-hidróxifenil)fosfina, 2,49 g (18,05 mmol) de carbonato de potássio, 1,12 g (6,15 mmol) de PEGCl e 20 ml de acetona foi mantida sob forte agitação e refluxo por aproximadamente 22 horas. Ao final deste período a solução foi filtrada, concentrada em linha de vácuo e analisada por RMN-³¹P, ¹H e CG. Não foi observado a formação do produto esperado.



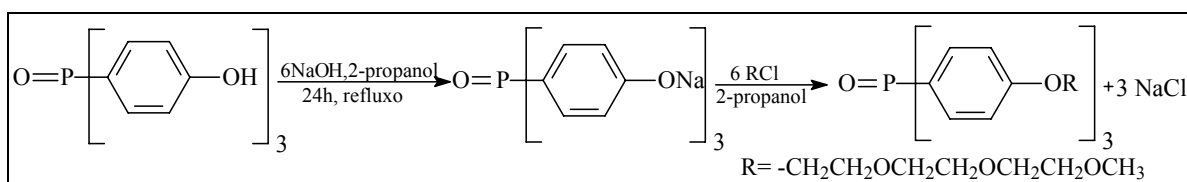
3.3.3.2.1.2) Reação com hidróxido de céσιο

A um schlenk de 100 ml transferiu-se 0,30 g (0,92 mmol) de óxido de tri-(4-hidróxifenil)fosfina, 0,47 g (2,80 mmol) de hidróxido de céσιο e 10 ml de isopropanol. A solução permaneceu a refluxo e agitação vigorosa por 24 horas. Em seguida 0,75 g (2,75 mmol) de PEGI foram adicionados ao balão e a mistura resultante permaneceu sob agitação e refluxo durante toda noite. Finalizado este período, a solução foi filtrada, concentrada em linha de vácuo e dissolvida com a mínima quantidade de clorofórmio. Em continuação, adicionou-se éter etílico, onde houve a formação de um precipitado escuro. A fase etérea foi separada e o óleo escuro obtido analisado. O óxido da FOFPEG foi obtido com rendimento de 70%.



3.3.3.2.1.3) Reação com hidróxido de sódio

A um schlenk de 250 ml transferiu-se 6,93 g (21,24 mmol) de óxido de tri-(4-hidróxifenil)fosfina, 5,14 g (128,5 mmol) de hidróxido de sódio e 100 ml de isopropanol. A solução permaneceu a refluxo e vigorosa agitação por 24 horas. Em seguida 23,14 g (127,14 mmol) de PEGCl foram adicionados ao balão e a mistura resultante permaneceu sob agitação e refluxo durante toda noite. Finalizado este período a solução foi filtrada, concentrada em linha de vácuo e dissolvida em clorofórmio, onde se observou a precipitação de um sólido branco que foi separado da solução por centrifugação. Após a evaporação do solvente, o óleo escuro obtido foi purificado pela retirada do excesso de PEGCl por destilação à vácuo, utilizando-se um forno de bolas. Ao final obteve-se o óxido da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina puro, com rendimento de 80% e PEGCl, que foi reaproveitado em outras reações.



RMN-³¹P {¹H} (101,3 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 32.

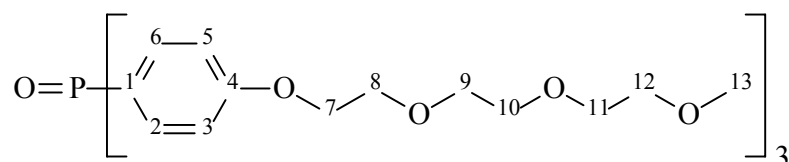
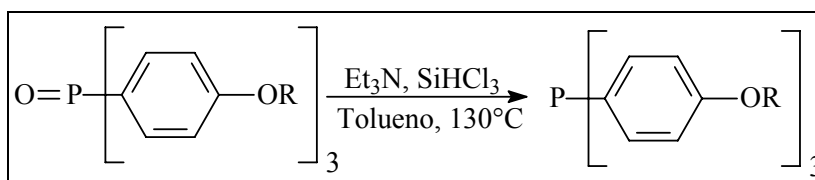


Tabela 3.14: Resultado das análises de RMN para o composto OFOFPEG.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 6	7,45-7,65 (dd, 6H)	1	124,3
3, 5	6,80-7,20 (dd, 6H)	2, 6	114,6
7	4,16 (t, 6H)	3, 5	133,8
8	3,86 (t, 6H, 75,14 Hz)	4	161,7
9,10,11	3,58-3,77 (m, 18H)	7	67,5
12	3,50-3,57 (m, 6H)	8	69,5
13	3,36 (s, 9H)	9	70,8
		10,11	70,6
		12	71,9
		13	59,0

3.3.3.2.2) Obtenção da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina (FOFPEG)

Em um reator de vidro de 250 ml, especial para se realizar reações em tubo lacrado, adicionou-se 0,25 g (0,33 mmol) do óxido da FOFPEG, 10 ml de tolueno seco e degaseificado, 0,20 ml (1,43 mmol) de trietilamina recentemente destilada e 150 µl (1,48 mmol) de triclorosilano, sob nitrogênio. Em seguida o tubo foi lacrado e mergulhado em um banho de óleo de silicone pré-aquecido a 130°C, onde permaneceu sob vigorosa agitação por 3 horas. Ao final deste período o aquecimento foi interrompido e a mistura permaneceu sob agitação a temperatura ambiente durante toda noite. Terminado este período reacional, o tubo foi mergulhado em um banho de gelo e lentamente adicionou-se 10 ml de uma solução 2 mol/L de NaOH. A fosfina foi extraída da fase aquosa com éter etílico (3x20 ml). Todas as fases etéreas foram unidas e a solução resultante lavada com água destilada (3x20 ml), seca com sulfato de sódio e concentrada em linha de vácuo. Ao final obteve-se a FOFPEG pura com rendimento de 85%.



RMN-³¹P {¹H} (101,3 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): -9,7.

Electrospray: Aparece o pico molecular do produto a 748,42 (PM= 748,84 g/mol teórico)

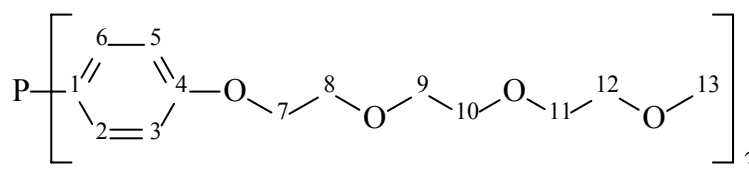


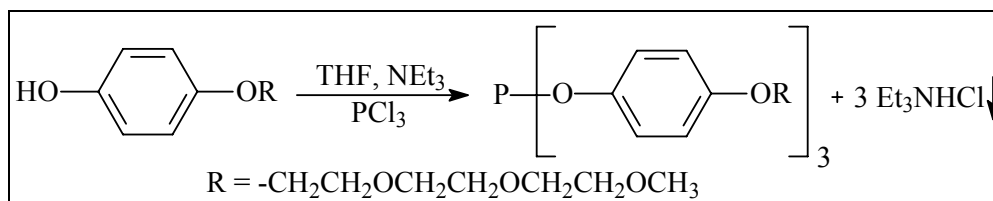
Tabela 3.15: Resultado das análises de RMN para o composto FOFPEG.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 6	6,80-6,90 (dd, 6H)	1	129,1
3, 5	7,10-7,25 (dd, 6H)	2, 6	114,8
7	4,12 (t, 6H)	3, 5	134,9
8	3,84 (t, 6H, 69,12 Hz)	4	159,4
9,10,11	3,60-3,76 (m, 18H)	7	67,4
12	3,50-3,57 (m, 6H)	8	69,7
13	3,36 (s, 9H)	9	70,9
		10,11	70,6
		12	72,0
		13	59,0

3.3.3.3) Síntese da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfito (FOTHPEG)

Antes de se realizar esta síntese, a amostra de HPEG foi destilada com tolueno para eliminar azeotrópicamente a água presente na amostra, seca em linha de vácuo e armazenada sob nitrogênio. O THF foi destilado sob sódio/benzofenona e depois com LiAlH₄. Em uma reação típica 4,68 g (18,27 mmol) de HPEG foram adicionados a um schlenk de 250 ml. Após realizar-se vácuo/nitrogênio três vezes, 20 ml de THF e 2,55 ml (18,32 mmol) de trietilamina foram adicionados ao balão. A mistura foi resfriada com um banho de gelo e uma solução de 0,92 g (6,70 mmol) de PCl₃ em 20 ml de THF foi adicionada gota a gota durante 30 minutos. Finalizada a adição de PCl₃, retirou-se o banho de gelo e a mistura permaneceu durante toda noite sob forte agitação a temperatura ambiente e em seguida 2 horas sob refluxo. Após

atingir a temperatura ambiente, a solução foi filtrada sob sílica-gel ativada e o solvente evaporado em linha de vácuo. Obteve-se ao final um óleo incolor com rendimento de 78%. O produto foi guardado sob nitrogênio e a baixas temperaturas.



RMN-³¹P {¹H} (101,3 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 129,2.

Electrospray: O sinal do pico molecular aparece a 796,34 (PM= 796,84 g/mol teórico) e junto com este sinal aparece outro a 819,3, referente ao aduto de sódio formado.

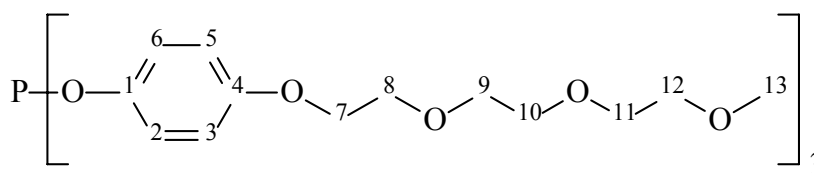


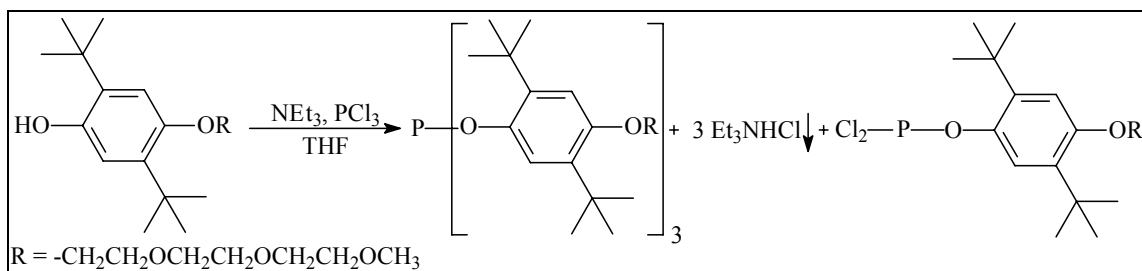
Tabela 3.16: Resultado das análises de RMN para o composto FOTHPEG.

RMN- ¹ H (250 MHz, CDCl ₃)		RMN- ¹³ C (63 MHz, CDCl ₃)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 6	7,00 (d, 6H, 8,92 Hz)	1	144,8
3, 5	6,86 (d, 6H, 8,99 Hz)	4	115,1
7	4,07 (t, 6H)	2, 6	121,4
8	3,81 (t, 6H, 63,73 Hz)	3, 5	115,2
9,10,11	3,59-3,75 (m, 18H)	7	67,6
12	3,49-3,56 (m, 6H)	8	69,4
13	3,35 (s, 9H)	9	70,5
		10,11	70,3
		12	71,6
		13	58,7

3.3.3.4) Tentativa de síntese da tri-(2,5-di-*tert*-butil-4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfito (FOTBHPEG)

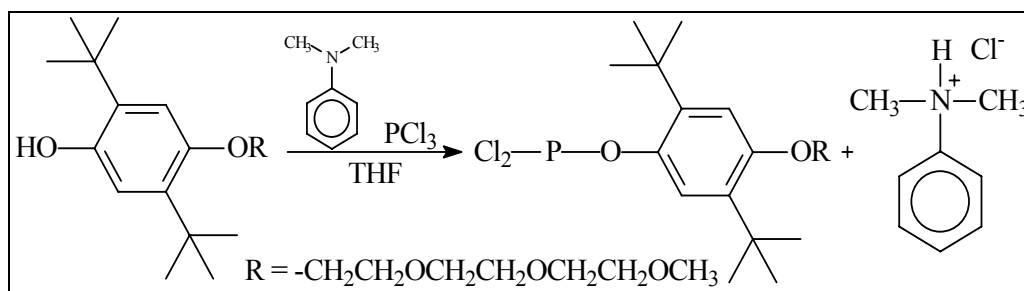
3.3.3.4.1) Usando trietilamina e tricloreto de fósforo

O procedimento utilizado foi o mesmo aplicado na síntese do fosfito FOTHPEG (seção 3.3.3.3). Em um schlenk de 100 ml foram adicionados 5,88 g (15,98 mmol) de TBHPEG (sintetizado conforme seção 3.1.9.2), 30 ml de THF e 2,22 ml (15,95 mmol) de trietilamina. A mistura foi resfriada com banho de gelo e em seguida adicionou-se lentamente uma solução de 0,78 g (5,71 mmol) de PCl_3 em 5 ml de THF. Finalizada a adição de PCl_3 , o banho de gelo foi retirado e a solução resultante permaneceu sob forte agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 18 horas e a seguir 2 horas a refluxo. Ao resfriar-se a solução foi filtrada em uma coluna contendo sílica-gel ativada, seca sob vácuo e analisada por RMN- ^{31}P , ^1H e ^{13}C . A mesma reação também foi realizada utilizando-se tolueno como solvente. Observou-se que o produto foi obtido, mas com baixos rendimentos, visto que uma grande quantidade do subproduto Cl_2POPhOR ainda estava presente.



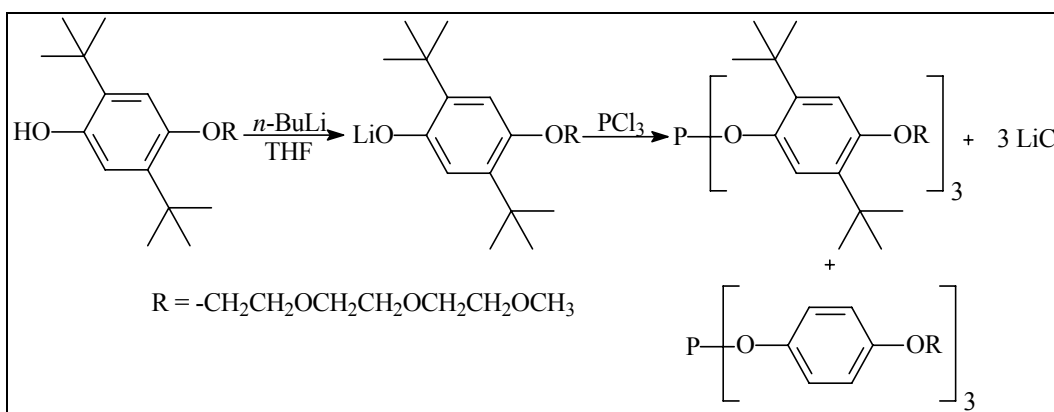
3.3.3.4.2) Usando *N,N*-dimetilanilina

Nesta síntese o procedimento adotado foi o mesmo utilizado para a síntese do tri-*o*-*tert*-butilfenilfosfito, conforme descrito por Jongsma e colaboradores⁽¹⁰¹⁾. Em um schlenk de 50 ml foram transferidos sob atmosfera inerte 1,50 g (4,07 mmol) de TBHPEG, 15 ml de xileno e 0,016 g (0,13 mmol) de *N,N*-dimetilanilina. A esta mistura foram adicionados 0,22 g (1,63 mmol) de PCl_3 em 5 ml de xileno. Finalizada a adição, a mistura permaneceu sob refluxo por 2 horas. Finalizado este período, uma alíquota foi retirada para análise de RMN- ^{31}P . Ao verificar-se por esta análise que não havia sido formado o produto desejado, decidiu-se adicionar mais 0,05 ml de amina e deixar a solução em refluxo por mais 20 horas. Ao final deste período uma nova alíquota foi retirada e analisada, observando-se que não houve a formação do fosfito desejado.



3.3.3.4.3) Usando *n*-BuLi

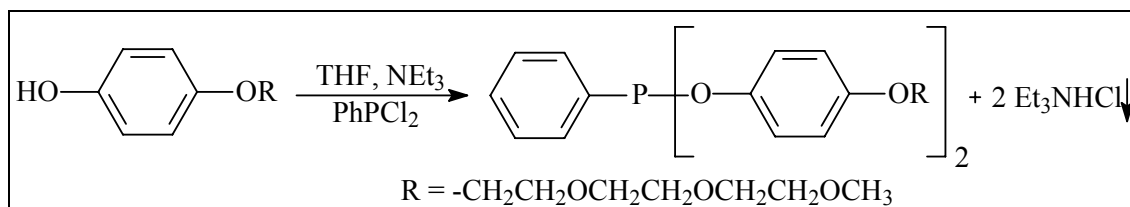
Em um schlenk de 50 ml dissolveu-se 1,61 g (4,37 mmol) de TBHPEG em 20 ml de THF seco. A mistura foi resfriada com um banho de acetato de etila/N₂(l) e em seguida adicionou-se lentamente 1,80 ml de *n*-butilítio (2,5 mol/L em hexano). Terminada a adição a solução permaneceu sob agitação por 30 minutos e em seguida adicionou-se durante 30 minutos 0,21 g (1,5 mmol) de PCl₃ dissolvido em 5 ml de THF. A solução resultante permaneceu sob forte agitação durante 18 horas a temperatura ambiente e em seguida 3 horas a refluxo. Após resfriar-se, a solução foi concentrada em linha de vácuo e em seguida adicionou-se 20 ml de diclorometano seco, quando observou-se a formação de um precipitado branco. A mistura foi filtrada em uma coluna contendo sílica-gel ativada, seca em linha de vácuo e analisada por RMN-³¹P. Pelo espectro de RMN-³¹P, observa-se a formação do fosfito esperado, mas também de um subproduto classificado como sendo o FOTHPEG.



3.3.3.5) Síntese da di-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil) fenil fosfinito (FOTPHPEG)

O procedimento adotado utilizado nesta síntese, foi o mesmo utilizado no item 3.3.3.3. Em uma reação típica 3,07 g (11,98 mmol) de HPEG foram adicionados a um schlenk de 250 ml. Após realizar-se vácuo/nitrogênio três vezes, 20 ml de THF e 2ml (14,36 mmol) de trietilamina foram adicionados ao balão. A mistura foi resfriada com um banho de gelo e uma solução de 1,11 g (6,18 mmol) de PhPCl₂ em 20 ml de THF foi adicionada gota a gota durante

30 minutos. Finalizada a adição de PhPCl_2 o banho de gelo foi retirado e a mistura permaneceu durante toda noite sob forte agitação a temperatura ambiente. Em seguida, a mistura permaneceu 3 horas a refluxo. Finalizado este período o aquecimento foi interrompido e após atingir a temperatura ambiente a solução foi filtrada em sílica-gel ativada e o solvente evaporado em linha de vácuo. Obtém-se, ao final, um óleo incolor com rendimento de 78%. O produto foi guardado sob nitrogênio e a baixas temperaturas.



RMN- ^{31}P { ^1H } (101,3 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 159,7.

Electrospray: Aparece o sinal do pico molecular do produto a 618,43 (PM=618,66g/mol teórico)

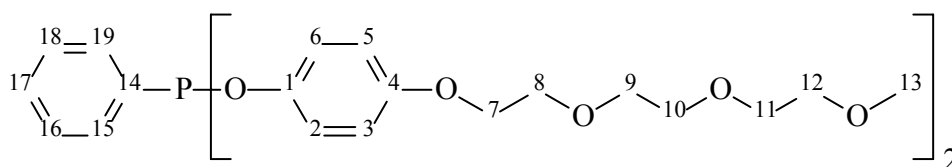
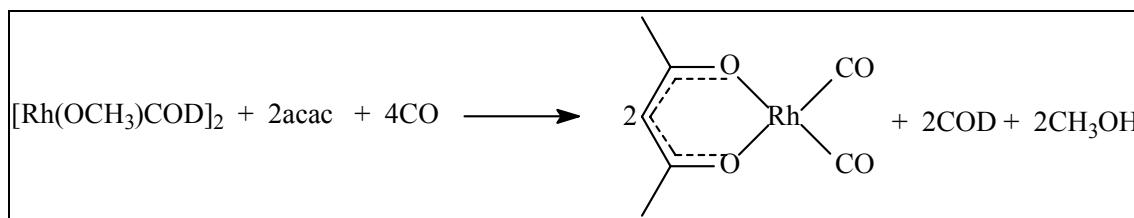


Tabela 3.17: Resultado das análises de RMN para o composto FOTPHPEG.

RMN- ^1H (250 MHz, CDCl_3)		RMN- ^{13}C (63 MHz, CDCl_3)	
H	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2, 6	6,79 (d, 4H, 8,16 Hz)	1	149,0
3, 5	6,95 (d, 4H, 7,73 Hz)	4	154,9
7	4,05 (t, 4H)	2,6	120,8
8	3,81 (t, 4H, 53,28 Hz)	3,5	115,4
9, 10, 11	3,58-3,74 (m, 12H)	7	67,8
12	3,48-3,56 (m, 4H)	8	69,7
13	3,35 (s, 6H)	9	70,8
15, 19	7,70-7,80 (m, 2H)	10,11	70,5
16, 17, 18	7,40-7,50 (m, 3H)	12	71,9
		13	58,9
		14	128,4
		15, 19	130,0
		16,18	130,8
		17	129,6

3.3.4) Síntese do complexo Rh(acac)(CO)₂

A síntese deste complexo foi realizada conforme procedimento descrito por Bayón e colaboradores⁽¹⁰²⁾. Em um schlenk de 50 ml dissolveu-se 0,501 g do complexo [Rh(OCH₃)COD]₂ (sintetizado e gentilmente cedido por Yoselin Díaz- Departamento de Química Inorgânica, UAB) em 25 ml de hexano seco. Em seguida adicionou-se 0,42 ml de 2,5-pentanodiona (Hacac) e a solução permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 2 horas e em seguida a refluxo por 16 horas. Finalizado este período, o aquecimento foi interrompido e após atingir a temperatura ambiente, borbulhou-se CO por 20 minutos obtendo-se um sólido verde. O solvente foi evaporado e o sólido recristalizado com diclorometano a frio. Ao final os cristais foram separados por filtração, secos em linha de vácuo e analisados por infravermelho.



3.3.5) Hidroformilação utilizando-se sistema bifásico PEO/*n*-heptano

Primeiramente, transferiu-se para um schlenk sob atmosfera inerte o ligante, o precursor catalítico e o polióxido de etileno (PEO-400). Após obter-se uma solução homogênea, adicionou-se ao schlenk a olefina desejada. Após uma vigorosa agitação, a mistura foi transferida, com o auxílio de uma cânula, para o reator previamente purgado, sob atmosfera inerte. As reações de hidroformilação foram realizadas em um reator de aço inoxidável com 100 ml de capacidade interna, utilizando-se agitação magnética e na ausência de solvente. O reator foi selado, purgado três vezes com hidrogênio e em seguida pressurizado com H₂ e CO na proporção e pressão desejada. O aquecimento foi realizado utilizando-se um banho de óleo de silicone e o início do tempo reacional contado a partir do aquecimento da mistura na temperatura do experimento, medida com o auxílio de um termopar adaptado ao reator.

As reações catalíticas foram finalizadas pelo resfriamento do reator à temperatura ambiente e posterior despressurização. Em seguida, adicionou-se ao reator *n*-heptano seco e a solução contendo a fase catalítica e o substrato hidroformilado foram transferidos a um

schlenk com o auxílio de uma cânula, sob atmosfera inerte. Ao todo realizou-se extrações adicionando-se 3 porções de 2 ml de *n*-heptano. Após separação, as fases contendo *n*-heptano foram unidas e analisada por CG e CG/EM. A fase polar contendo o sistema catalítico foi seca em linha de vácuo e em seguida reutilizada.

As análises de CG para os produtos da reação, foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu (modelo 17A), equipado com detector de ionização por chama e coluna capilar DB-5 (30 m x 0,25 mm), utilizando-se condições adequadas conforme a necessidade de análise. Como a área do pico permite determinar a concentração de cada componente, a conversão foi obtida utilizando-se a seguinte equação^(72, 103):

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\sum A_p}{\sum A_T} \times 100$$

Onde: $\sum A_p$ = somatório das áreas de todos os produtos da reação e $\sum A_T$ = somatório de todas as áreas.

A seletividade foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{A_{pd}}{\sum A_p}$$

Onde: A_{pd} = área do produto desejado e $\sum A_p$ = somatório das áreas de todos os produtos.

A análise de espectrometria de massas foi realizada utilizando-se um Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas com detector Ion Trap, modelo Varian Saturno-2000 equipado com coluna capilar HP-5 (30 m x 0,25 mm). As condições operacionais foram ajustadas conforme a necessidade da análise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) HIDROFORMILAÇÃO DOS ÉSTERES GRAXOS INSATURADOS

Recentemente, modernos métodos sintéticos têm sido aplicados a compostos graxos insaturados, para a funcionalização seletiva da cadeia alquílica. Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos na reação de hidroformilação de alguns ésteres graxos insaturados, obtidos durante o período de realização deste trabalho.

4.1.1) Hidroformilação do oleato de metila (OM)

Neste trabalho, a hidroformilação do oleato de metila foi utilizada como um modelo para estudar o comportamento do sistema catalítico na reação de hidroformilação de olefinas internas e de cadeia longa, para posteriormente, com as condições reacionais otimizadas, realizarmos a hidroformilação de outros ésteres graxos insaturados.

As reações deste substrato foram realizadas conforme descrito no item 3.2.2.2 e os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.1, onde os valores apresentados são uma média de no mínimo duas reações.

Tabela 4.1: Resultados da hidroformilação do OM com 20 bar de pressão.

Reação ^(a)	T (°C)	t (h)	Conversão (%) ^(b)	Aldeído (%) ^(b)	Rendimento (%) ^(c)	FR (h ⁻¹)
1	80	24	30±7	50±15	16±8	9±2
2	100	24	63±1	94±1	59±1	19±1
3	100	48	90±1	80±15	72±14	14±0
4 ^(d)	100	24	76±6	47±11	36±11	24±1
5	120	24	60±3	64±22	39±15	19±1

^(a) 0,0238 mmol HRhCO(PPh₃)₃; 17,7 mmol Ligações duplas; 20 bar (CO/H₂= 1:1).

^(b) Calculado por RMN-¹H; ^(c) Conversão x seletividade; ^(d) Utilizada uma barra magnética em forma de cruz.

Analisando a Tabela 4.1, verifica-se que a temperatura de 100°C é melhor que a de 80°C, pois forneceu melhores resultados de conversão e seletividade, sob as mesmas condições reacionais. Este fato está de acordo com a literatura, onde a reação de hidroformilação de ésteres graxos é conduzida a temperaturas entre 100 e 110°C, para se ter altas taxas de conversão⁽¹⁸⁾.

Comparando-se as reações 2 e 3, observa-se que há um aumento na conversão após um aumento do tempo reacional. Isto indica que o sistema catalítico se mantém ativo mesmo por longos períodos. No entanto, a seletividade do sistema não é reprodutível, como pode ser observado na Tabela 4.1.

Na Figura 4.1 é apresentado o espectro de RMN-¹H do oleato de metila e do produto obtido na reação 3, onde verifica-se a formação do grupo aldeído através da presença do sinal em torno de 9,5 ppm. Observa-se também a diminuição do sinal em aproximadamente 5,3 ppm, referente às ligações duplas do oleato de metila inicial, o desaparecimento do sinal próximo a 2,0 ppm referente ao CH₂ vizinho às duplas e do sinal, e do CH₂ entre duplas, localizado em torno de 2,8 ppm.

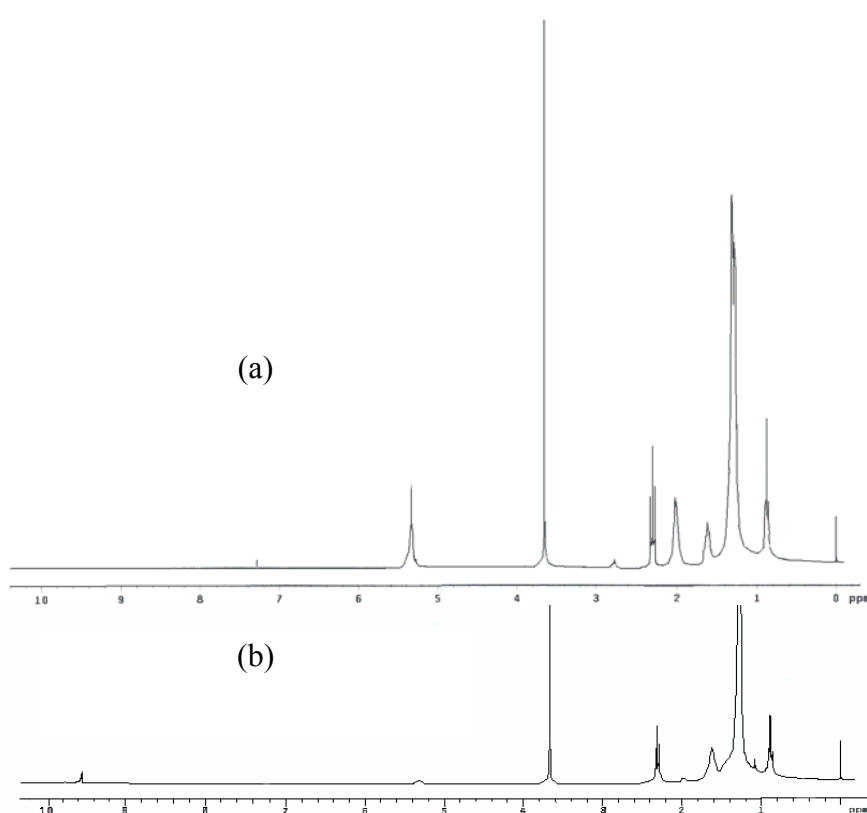


Figura 4.1: Espectro de RMN-¹H do OM de partida (a) e do produto da reação 3 (b).

Na tentativa de melhorar-se a agitação da mistura reacional, realizou-se a reação 4, onde fez-se a troca da barra magnética de agitação no formato longitudinal por outra com formato em cruz. O resultado obtido mostra uma melhora na conversão, quando comparada com a reação 2, mas uma baixa seletividade em aldeídos. Nota-se que a agitação nesta reação

foi melhorada, mas isso favoreceu a hidrogenação do substrato, provavelmente devido à melhor difusão do hidrogênio no meio reacional. Quando a reação 4 foi repetida aumentando-se a temperatura de 100°C para 120°C (reação 5), baixas conversões foram alcançadas. Isto provavelmente se deve à decomposição térmica do catalisador, uma vez que este apresentava uma coloração escura ao final da reação, o que não acontecia nas reações anteriores. Este fato também foi observado na literatura para a hidroformilação do 1-hexeno, utilizando-se o complexo $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$ ⁽¹⁰⁴⁾. Os autores concluíram que nas reações realizadas com temperaturas superiores a 100°C, ocorre uma desativação do sistema, com a formação de um composto com coloração marrom-escuro. Este composto foi classificado como sendo uma espécie inativa para a reação, com estrutura semelhante à apresentada na Figura 4.2, o que explicaria as baixas conversões observadas a altas temperaturas⁽¹⁰⁴⁾.

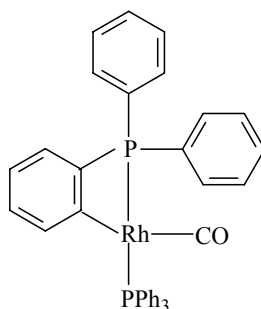


Figura 4.2: Produto da ortometalação com as fenilas do ligante fosforado.

Além da diminuição da conversão, os resultados da reação 5 não são reprodutíveis em seletividade, como pode ser observado na Tabela 4.1.

Embora as reações com 20 bar de pressão total forneçam resultados satisfatórios, é difícil de obter a reprodutibilidade das reações provavelmente devido à diferença de solubilidade dos gases no meio reacional ou à modificação da cinética da reação causada pelo consumo dos gases. Para minimizar estes problemas, optou-se por trabalhar com uma pressão total mais elevada (40 bar) com o intuito de realizar-se uma saturação dos gases no sistema reacional e deste modo diminuir os problemas difusionais e/ou cinéticos. Os resultados obtidos das reações realizadas com 40 bar estão apresentados na Tabela 4.2 (os valores são uma média de no mínimo duas reações).

Tabela 4.2: Resultados da hidroformilação do oleato de metila com 40 bar de pressão.

Reação ^(a)	t (h)	Conversão (%) ^(b)	Aldeído (%) ^(b)	Rendimento (%) ^(c)	FR (h ⁻¹)
6	24	100±0	55±3	55±3	31±0
7	14	100±0	62±2	62±2	53±0
8	9	100±0	59±3	59±3	83±0
9	6	70±3	80±2	56±4	86±4
10 ^(d)	6	100±0	48±5	48±5	124±0

^(a) 0,0238 mmol HRhCO(PPh₃)₃; 17,7 mmol Ligações duplas; 40 bar (CO/H₂= 1:1); 100°C.

^(b) Calculado por RMN-¹H; ^(c) Conversão x seletividade; ^(d) Reação realizada adicionando-se um excesso de 7 vezes de PPh₃ (PPh₃/Rh= 10).

Analisando-se os resultados da Tabela 4.2, observa-se que em todas as reações, com exceção da reação 9, obteve-se 100% de conversão. Isto comprova que nas reações realizadas a 20 bar de pressão existe um sério problema difusional e/ou cinético.

Para verificar se a hidroformilação do substrato é completa em um tempo reacional menor, realizou-se a reação 7. Nesta reação o único diferencial foi o tempo, que passou de 24 para 14 horas. O resultado obtido mostra que a reação de hidroformilação chega a seu máximo de conversão em um tempo reacional menor, com pequena melhora no valor da seletividade. Procurando otimizar o tempo reacional, realizou-se a reação 8 e verificou-se que na verdade 9 horas de reação são suficientes para que o sistema atinja a máxima conversão. Novamente observa-se que a seletividade não é alterada, mostrando que neste valor de pressão (40 bar) os problemas difusionais e/ou cinéticos foram minimizados, tornando os resultados mais reprodutíveis que os observados a 20 bar.

A reação 9 foi realizada em um tempo de 6 horas e nota-se que não foi suficiente para o sistema atingir 100% de conversão, como nas reações anteriores. Isto indica que o tempo reacional ótimo está entre 6 e 9 horas de reação, para as condições empregadas.

Como a reação 9, embora incompleta, foi a que apresentou o melhor valor de seletividade, resolveu-se realizar esta mesma reação com excesso de PPh₃, afim de melhorar o tempo de vida útil do catalisador. O resultado obtido pode ser visto na reação 10 (Tabela 4.2), onde se observa uma melhora na conversão do sistema e não da seletividade. Na literatura há alguns trabalhos em que foi observado que um excesso de fosfina promove uma melhora na conversão, quando comparada com a mesma reação sem excesso de fosfina^(18,104). No entanto,

nenhum dos trabalhos forneceu uma explicação convincente sobre a maneira que este excesso de fosfina atua para promover a melhora na conversão do sistema. Mas, pode-se inferir que um excesso de ligante seja importante para a formação das espécies metálicas cataliticamente ativas.

Na Figura 4.3 é apresentado o espectro de RMN-¹H da reação 6, onde pode-se notar o surgimento do sinal em 9,5 ppm referente ao hidrogênio de aldeído e o desaparecimento total das ligações duplas (5,3 ppm), do sinal em aproximadamente 2,0 ppm referente ao CH₂ vizinho às duplas e do sinal do CH₂ entre duplas localizado em torno de 2,8 ppm.

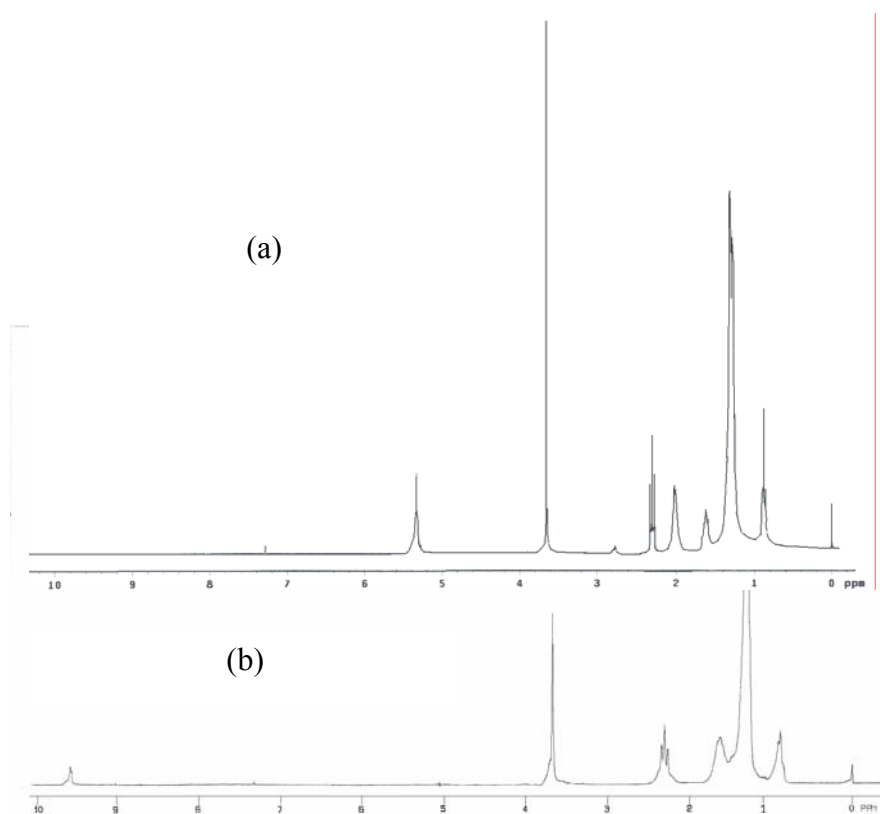


Figura 4.3: Espectro de RMN-¹H do OM de partida (a) e do produto da reação 6 (b).

4.1.1.1) Influência da proporção de gás de síntese

Os resultados obtidos do efeito da proporção de CO e H₂ sobre o desempenho do sistema catalítico estão apresentados na Tabela 4.3. Os valores apresentados são uma média de no mínimo duas reações.

Tabela 4.3: Resultados das reações variando-se a proporção de gás de síntese.

Reação ^(a)	Razão CO/H ₂	Conversão (%) ^(b)	Aldeído (%) ^(b)	Rendimento (%) ^(c)	FR (h ⁻¹)
6	1	100±0	55±3	55±3	31±0
11	2	100±0	57±3	57±3	31±0
12	3	100±0	54±6	54±6	31±0

^(a) 0,0238 mmol HRhCO(PPh₃)₃; 17,7 mmol Ligações duplas; 40 bar; 100°C; 24 h.

^(b) Calculado por RMN-¹H; ^(c) Conversão x seletividade.

Observa-se que a maior quantidade de CO no meio reacional não possui influência sobre a conversão e que a seletividade se mantém inalterada. Estes resultados são contrários aos divulgados na literatura, onde um excesso de CO sobre H₂ inibe a hidroformilação devido à formação de espécies inativas para a reação^(5,105).

Como a reação 11 foi a que forneceu o melhor valor de seletividade em aldeídos, decidiu-se realizar alguns testes com um excesso de trifetilfosfina, utilizando-se as condições desta reação, com a intenção de melhorar ainda mais a seletividade. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados das reações realizadas com excesso de CO e PPh₃.

Reação ^(a)	t (h)	Razão CO/H ₂	Razão PPh ₃ /Rh	Conv. (%) ^(b)	Aldeído (%) ^(b)	Rend. (%) ^(c)	FR (h ⁻¹)
10	6	1	10	100±0	48±5	48±5	124±0
11	24	2	3	100±0	57±3	57±3	31±0
13	24	2	10	100±0	82±3	82±3	31±0
14	6	2	10	100±0	87±3	87±3	124±0
15	4	2	10	100±0	87±2	87±2	186±0
16 ^(d)	4	2	10	100±0	60±2	60±2	186±0

^(a) 0,0238 mmol HRhCO(PPh₃)₃; 17,7 mmol Ligações duplas; 40 bar; 100°C; ^(b) Calculado por RMN-¹H; ^(c) Conversão x seletividade; ^(d) Reação realizada com 5ml de hexano.

Quando a reação 11 foi realizada utilizando-se um excesso de trifetilfosfina (reação 13, Tabela 4.4), verificou-se que a conversão se manteve igual a 100%, mas a seletividade do sistema teve um aumento de aproximadamente 25%. Este resultado é contrário ao observado para a reação 10, onde somente um excesso de fosfina promoveu uma melhora na conversão e não da seletividade à hidroformilação.

Na literatura há alguns trabalhos sobre a hidroformilação de ésteres graxos, em que um aumento na seletividade do sistema foi atingido quando as reações foram realizadas com um excesso de fosfina. Os autores atribuem este resultado à diminuição da taxa de isomerização e conseqüentemente um aumento na taxa de hidroformilação ⁽⁷⁾. Frankel e colaboradores, verificaram que a extensão da migração da ligação dupla é inversamente proporcional à concentração de fosfina no meio reacional ⁽¹⁸⁾. Muilwijk e colaboradores, verificaram que o excesso de fosfina inibe a isomerização posicional e também a isomerização geométrica da ligação dupla ⁽⁷⁾. Trzeciak observou, na reação de hidroformilação do 1,5-hexadieno, que a isomerização da ligação dupla é minimizada quando a reação é realizada com um excesso de CO sobre H₂⁽⁶⁾.

A reação 10 foi realizada com um excesso de fosfina e com uma proporção CO/H₂ de 1/1. Já a reação 13 foi realizada sob as mesmas condições, mas com um excesso de CO sobre H₂ de 2/1, conforme mostra a Tabela 4.4. A partir disto, conclui-se que a melhora na seletividade da reação 13, deve-se ao somatório dos efeitos do excesso de fosfina e de CO, que minimizaram as reações de isomerização e de hidrogenação da ligação dupla do oleato de metila e favoreceram a hidroformilação do substrato. Sabendo-se que, a força da ligação **M-C≡O** torna-se mais forte à medida em que aumenta-se a retrodoação π M→C (que está diretamente relacionada com a basicidade do ligante) e que, caso a formação do intermediário acila seja a etapa lenta da reação, espera-se que a hidroformilação ocorra mais lentamente com um excesso de trifenilfosfina. Com os resultados obtidos neste trabalho, podemos afirmar que: (i) ou a etapa lenta não se relaciona com a quebra da ligação **M-C(O)R** ou (ii) que o efeito da fosfina seja majoritariamente estérico.

Realizando-se a reação 13 em 6 horas (reação 14, Tabela 4.4), novamente observa-se que um menor tempo reacional é suficiente para se obter os mesmos resultados obtidos com 24 horas de reação. Neste caso os resultados obtidos foram melhores, pois se obteve maior formação do produto hidroformilado, conforme o valor da seletividade. Quando a reação 14 foi realizada diminuindo-se ainda mais o tempo, de 6 para 4 horas (reação 15, Tabela 4.4), observou-se que com 4 horas obtém-se os mesmos resultados. A Figura 4.4 apresenta o espectro de RMN-¹H para as reações 11 e 15, onde se pode notar a maior intensidade do sinal referente ao hidrogênio de aldeído para a reação 15.

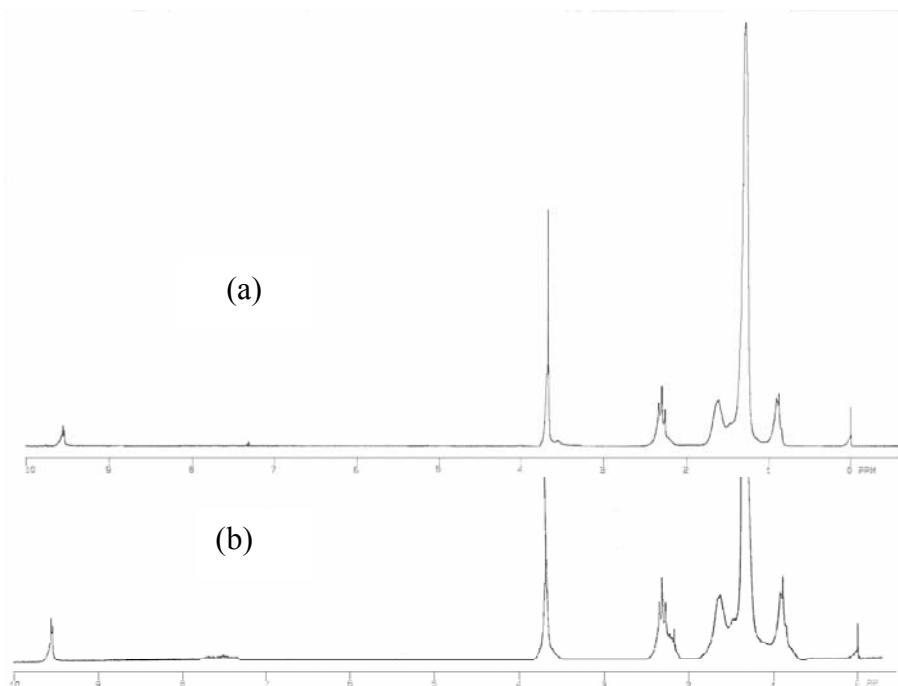


Figura 4.4: Espectro de RMN-¹H do oleato de metila das reações 11 (a) e 15 (b).

Na reação 16, as mesmas condições reacionais da reação 15 foram utilizadas, porém adicionando-se ao reator 5 ml de hexano seco (é válido lembrar que todas as reações anteriores foram realizadas sem adição de solvente). Nesta reação obteve-se 100% de conversão, mas uma menor seletividade em aldeídos, quando comparado com a reação 15. Este aumento na porcentagem de hidrogenação pode ser atribuído a melhor solubilidade do hidrogênio, devido à diminuição da viscosidade do meio reacional.

Com base nos resultados obtidos na hidroformilação do oleato de metila utilizando-se o complexo $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$, pode-se definir as seguintes condições reacionais como sendo ótimas para a hidroformilação de ésteres graxos insaturados: temperatura 100°C; tempo 4 horas; pressão total 40 bar; proporção $\text{CO}:\text{H}_2$ de 2:1; proporção $\text{PPh}_3:\text{Rh}$ de 10:1; razão ligações duplas/ródio de 745. Com estas condições obteve-se 100% de conversão e seletividade de aproximadamente 90% na hidroformilação do oleato de metila.

4.1.2) Hidroformilação do óleo de soja (OS)

O óleo de soja é um éster do glicerol composto majoritariamente pelos seguintes derivados de ácidos graxos⁽¹⁰⁶⁾: 20% de ácido oleico (C18:1), 55% de ácido linoleico (C18:2) e 8% de ácido linolenico (C18:3), cujas estruturas estão apresentadas na Figura 4.5.

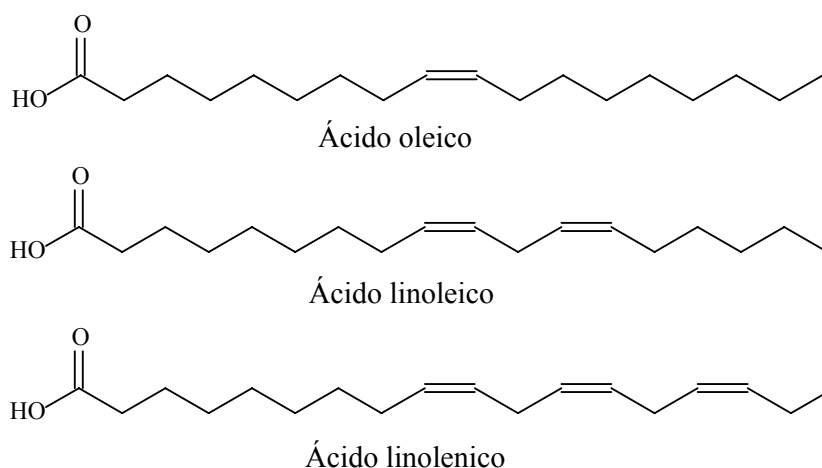


Figura 4.5: Principais ácidos graxos presentes na composição do óleo de soja

Empregando-se as mesmas condições reacionais otimizadas na hidroformilação do oleato de metila, realizou-se a hidroformilação do óleo de soja. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.5, onde os valores apresentados são uma média de duas reações.

Tabela 4.5: Resultado da hidroformilação do óleo de soja.

Reação ^(a)	t (h)	Conv. (%) ^(b)	Aldeído (%) ^(b)	Rend. (%) ^(c)	Isom. (%) ^(b)	FR (h ⁻¹)
1	4	100±0	85±5	85±5	-	186±0
2	3	96±2	80±3	76±4	~6	238±5
3	2	73±3	72±3	52±4	~20	271±11

^(a) 0,0238 mmol HRhCO(PPh₃)₃; 17,7 mmol Ligações duplas; 40 bar (CO/H₂= 2:1); 100°C, PPh₃/Rh= 10; ^(b) Calculado por RMN-¹H; ^(c) Conversão x seletividade.

Pode-se observar pelos resultados da Tabela 4.5 que o oleato de metila foi um bom modelo para a otimização das reações de hidroformilação de ésteres graxos, pois os mesmos valores de conversão e seletividade em aldeídos foram também obtidos para o óleo de soja, sob as mesmas condições reacionais.

Na Figura 4.6, apresenta-se os espectros de RMN-¹H do óleo de soja de partida e do óleo de soja hidroformilado obtido na reação 1 da Tabela 4.5, onde observa-se o desaparecimento total dos sinais referentes aos hidrogênios das ligações duplas e dos sinais de CH₂ vizinhos a olefina.

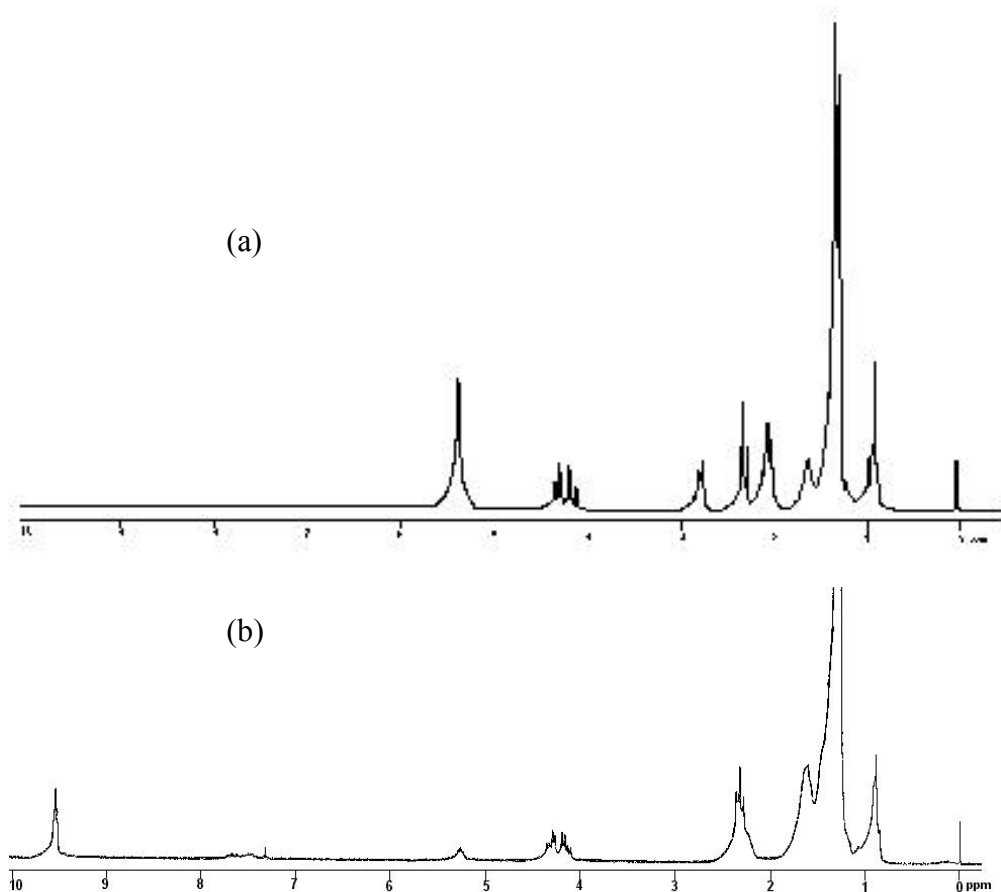


Figura 4.6: Espectro de RMN-¹H do OS de partida (a) e do produto da reação 1 (b).

Realizando-se a reação com um tempo reacional menor (reações 2 e 3), observa-se uma significativa quantidade de isômeros formados. Conforme trabalho publicado por Larock e colaboradores ⁽¹⁰⁷⁾, esta isomerização leva a formação de ligações duplas conjugadas, que segundo os autores apresentam sinais no espectro de RMN-¹H entre 5,2 e 6,4 ppm, correspondendo as seguintes estruturas: Z- =C-CH=CH (6,2-6,4 ppm); E- =C-CH=CH (5,9-6,1 ppm); E- =C-CH=CH (5,5-5,7 ppm).

Estes mesmos sinais relatados por Larock, foram também observados nas amostras obtidas da hidroformilação do óleo de soja, após 2 e 3 horas de reação. Os espectros de RMN-¹H destas amostras podem ser visualizados na Figura 4.7.

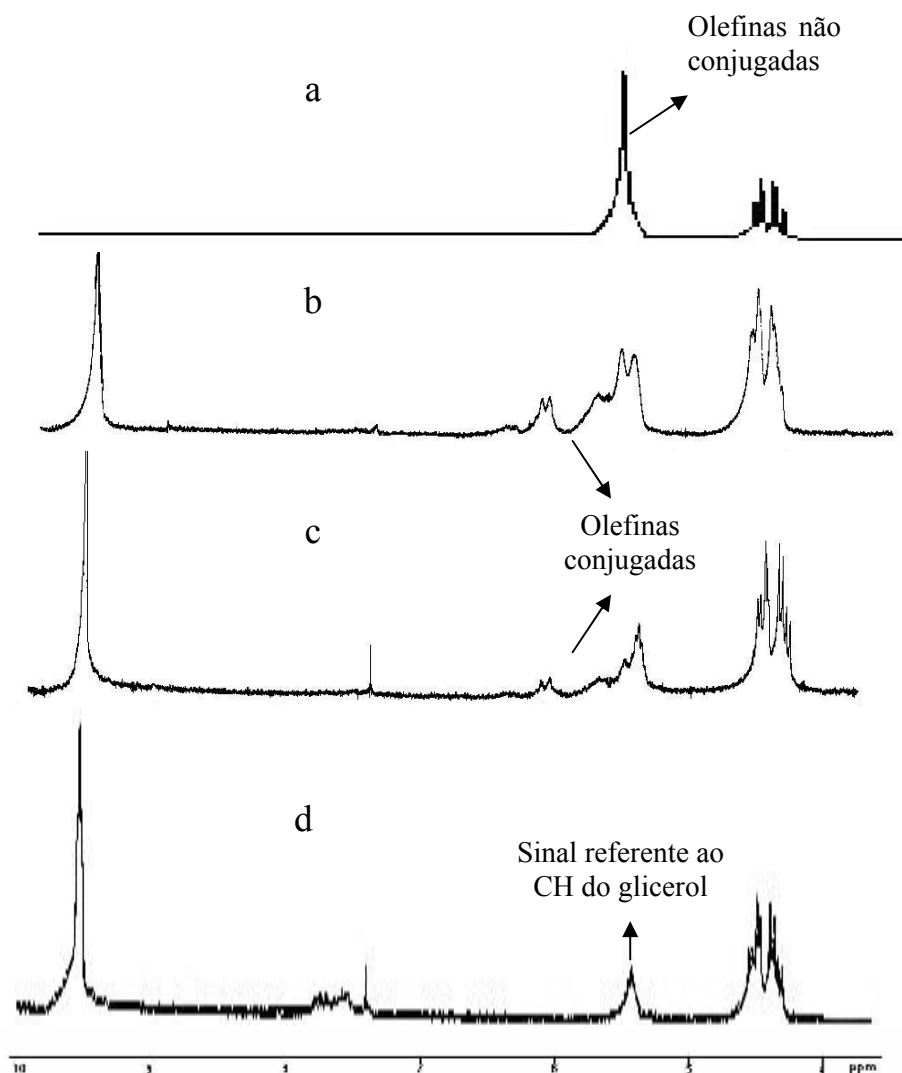


Figura 4.7: Espectro de RMN-¹H das amostras de óleo de soja de partida (a) e das amostras hidroformiladas após 2 (b), 3 (c) e 4 horas (d) de reação.

Olefinas conjugadas tornam-se difíceis de serem hidroformiladas, pois conforme trabalhos anteriormente publicados na literatura, formam intermediários π -alílicos estáveis com o complexo de ródio, como apresentado esquematicamente na Figura 4.8^(7,108). Tal complexo poderia inativar o sistema catalítico.

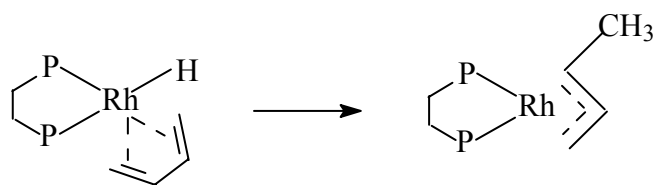


Figura 4.8: Esquema da formação do intermediário π -alílico com o complexo de ródio.

Entretanto, neste trabalho se há a formação do complexo alil-ródio, este não interfere na atividade do sistema catalítico, visto que após 4 horas de reação todas as ligações duplas foram consumidas, conforme espectro de RMN-¹H apresentado na Figura 4.7.

4.1.2.1) Efeito da razão PPh₃/Rh

Para verificar a influência da quantidade de trifenilfosfina extra presente na hidroformilação do óleo de soja, realizou-se reações com diferentes proporções de PPh₃/Rh. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.6 (os valores são uma média de 2 reações).

Tabela 4.6: Hidroformilação do óleo de soja com diferentes razões de PPh₃/Rh

Reação ^(a)	PPh ₃ /Rh	Conv. (%) ^(b)	Aldeído (%) ^(b)	Rend. (%) ^(c)	FR (h ⁻¹)
1	10	100±0	85±5	85±5	186±0
4	7	95±1	75±1	72±1	176±2
5	5	98±0	74±4	72±3	182±0
6	15	95±1	78±3	74±4	176±2

^(a) 0,0238 mmol HRhCO(PPh₃)₃; 17,7 mmol Ligações duplas; 40 bar (CO/H₂=2:1); 100°C; 4 horas; ^(b) Calculado por RMN-¹H; ^(c) Conversão x seletividade.

Com base nos valores obtidos, observa-se que uma proporção de PPh₃/Rh diferente de 10 não possui nenhum efeito significativo sobre a conversão. Entretanto verifica-se uma pequena diminuição nos valores de seletividade em aldeídos. Com isto, comprovou-se que para os ésteres graxos a proporção ideal de PPh₃/Rh a ser utilizada nas reações de hidroformilação é igual a 10.

4.1.2.2) Uso de diferentes precursores de ródio

A reação de hidroformilação do óleo de soja foi também realizada utilizando-se diferentes precursores de ródio, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.7 (valores são uma média de duas reações).

Tabela 4.7: Hidroformilação do óleo de soja com diferentes precursores de ródio.

Reação (a)	Precursor	PPh ₃ /Rh	Conv. (%) ^(b)	Aldeídos (%) ^(b)	Rend. (%) ^(c)	Isom. (%) ^(b)	FR (h ⁻¹)
1	HRhCO(PPh ₃) ₃	10	100±0	85±5	85±5	-	186±0
7	RhCl ₃ .3H ₂ O	0	26±2	0	0	100	48±3
8	RhCl ₃ .3H ₂ O	10	0	0	0	0	0
9	RhCl(CO)(PPh ₃) ₂	10	4±2	0	0	0	7±3

^(a) 0,0238 mmol de precursor catalítico; 17,7 mmol Ligações duplas; 40 bar (CO/H₂= 2:1); 100°C; 4 horas.

^(b) Calculado por RMN-¹H; ^(c) Conversão x seletividade.

Como apresentado anteriormente, as reações de hidroformilação realizadas com o complexo HRhCO(PPh₃)₃, fornecem altas conversões e seletividades. Quando as reações foram realizadas com o complexo RhCl₃.3H₂O como precursor catalítico, sob as mesmas condições sem excesso de trifenilfosfina, observou-se somente a isomerização das ligações duplas e uma baixa conversão (reação 7). Confirma-se que somente a isomerização da dupla ligação ocorreu, pois o número de duplas ao final da reação se manteve igual ao número de duplas iniciais. Na Figura 4.9 estão apresentados os espectros de RMN-¹H do óleo de soja de partida e da amostra obtida da reação 7. No espectro do produto obtido na reação 7 pode-se observar além da presença dos sinais característicos de olefinas conjugadas (5,2-6,4 ppm), a diminuição do sinal a aproximadamente 2,8 ppm. Este sinal é característico de hidrogênios de CH₂ localizados entre duas duplas ligações e a medida que ocorre a conjugação das olefinas observa-se a diminuição da intensidade deste sinal.

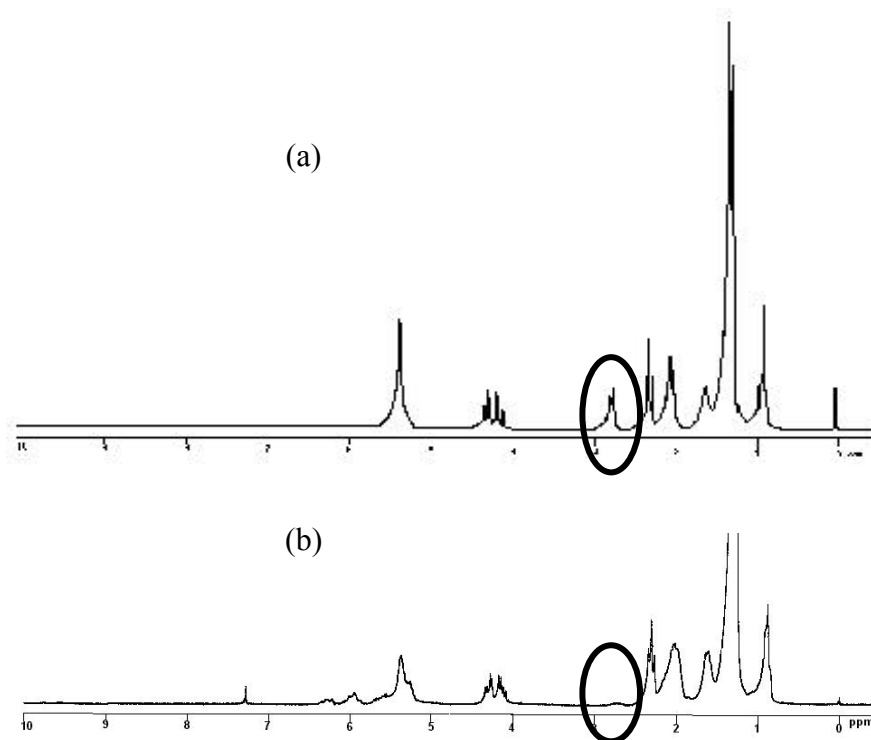


Figura 4.9: Espectro de RMN-¹H do OS de partida (a) e do produto da reação 7 (b).

Quando o complexo $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi empregado utilizando-se um excesso de PPh_3 (reação 8), nenhuma atividade catalítica foi observada. Entretanto, observou-se ao final da reação a formação de cristais amarelos, que foram isolados e caracterizados por espectroscopia no infravermelho. Estes cristais apresentaram na análise de IV as mesmas bandas características do complexo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ⁽¹⁰⁹⁾. A reação 9 foi então realizada com este último complexo, obtendo-se uma inesperada falta de atividade catalítica, com baixas taxas de conversão e seletividade. Os resultados obtidos com este complexo são surpreendentes, visto que na literatura este precursor fornece bons rendimentos em aldeídos, para diferentes tipos de olefinas⁽¹¹⁰⁾.

4.1.2.3) Efeito da conjugação da dupla ligação na reação de hidroformilação

Como mencionado anteriormente, ligações duplas conjugadas podem formar com o complexo de ródio um intermediário π -alílico estável que inativa temporariamente o catalisador para a reação de hidroformilação. Durante a reação de hidroformilação do óleo de soja com o complexo $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$, foi observado que ocorre a isomerização/conjugação das duplas ligações presentes neste óleo. Entretanto, também se constatou que a formação

destas ligações duplas conjugadas não retarda a reação de hidroformilação, visto que ao final de 4 horas tem-se 100% de conversão e alta seletividade. Porém, decidiu-se verificar o comportamento do sistema catalítico quando o substrato de partida já contém duplas ligações conjugadas, empregando as condições da Tabela 4.5. Para isto submeteu-se à reação de hidroformilação a amostra obtida da reação 7 (Tabela 4.7). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.8, sendo os valores uma média de duas reações.

Tabela 4.8: Hidroformilação das amostras conjugadas de óleo de soja.

Reação ^(a)	Tempo (h)	Conv. (%) ^(b)	Aldeídos (%) ^(b)	Rend. (%) ^(c)	Isom. (%) ^(b)	FR (h ⁻¹)
1	4	100±0	85±5	85±5	0	186±0
3	2	73±3	72±3	52±4	~20	271±11
10 ^(d)	4	97±2	70±5	68±6	0	180±4
11 ^(d)	2	82±2	71±3	58±4	~20	304±7

^(a) 0,0238 mmol HRhCO(PPh₃)₃; 17,7 mmol Ligações duplas; PPh₃/Rh= 10; 40 bar (CO/H₂= 2:1); 100°C; ^(b) Calculado por RMN-¹H; ^(c) Conversão x seletividade; ^(d) Experimentos realizados com a amostra obtida na reação 7.

Os resultados da Tabela 4.8 mostram que o óleo de soja contendo ligações duplas conjugadas também é um ótimo substrato para a reação de hidroformilação. Com base nos valores obtidos, não se observa nenhuma diferença significativa de conversão e seletividade partindo-se de uma amostra contendo duplas conjugadas ou não conjugadas, após 4 horas de reação.

Com duas horas de reação (reação 11, Tabela 4.8), observa-se que a amostra conjugada possui uma maior conversão que a não conjugada (reação 3, Tabela 4.8). Isto pode ser atribuído ao fato de que o sistema não tendo mais duplas ligações para conjugar (visto que a amostra de partida já possui uma significativa quantidade de ligações duplas conjugadas), as únicas reações que podem ser efetuadas são a hidrogenação e a hidroformilação. Como se verificou pelos resultados das reações apresentadas na Tabela 4.5 que a hidrogenação é minimizada, utilizando-se as condições reacionais descritas, a única reação possível de ser efetuada é a hidroformilação.

Como esperado, para os substratos contendo olefinas conjugadas observa-se que ao final da reação obtêm-se a amostra hidroformilada, indicando que se há a formação dos

intermediários alil-ródio, estes não afetam a atividade catalítica do sistema. Na Figura 4.10 apresenta-se os espectros de RMN-¹H da amostra obtida na reação 7 (Tabela 4.7) e o produto obtido após hidroformilação desta amostra (reação 10, Tabela 4.8).

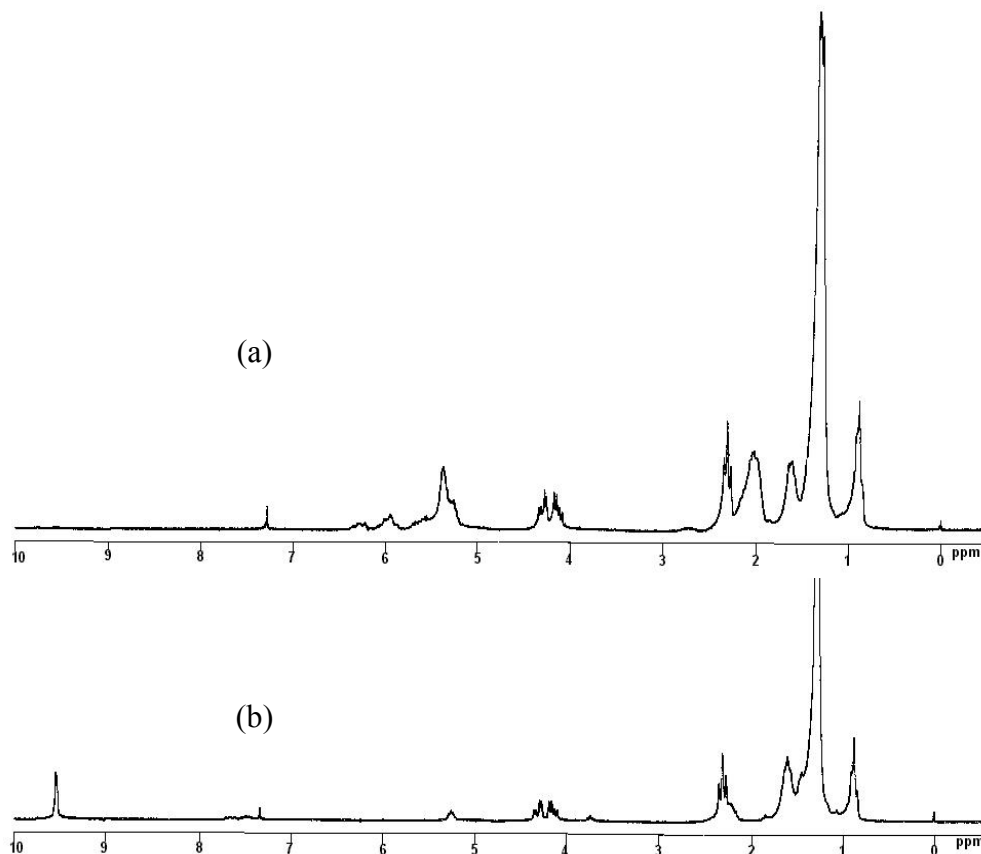


Figura 4.10: Espectros de RMN-¹H das amostras das reações 7 (a) e 10 (b).

Pode-se observar no espectro (b) da Figura 4.10 o desaparecimento dos sinais de hidrogênio característicos de duplas ligações conjugadas e não conjugadas (5,2-6,4 ppm), restando somente os sinais de CH do glicerol que aparecem na mesma região. Pode-se observar também o surgimento do sinal a 9,5 ppm, característico de CH de aldeídos e o desaparecimento do sinal a 2,0 ppm, atribuído como sendo aos sinais de CH₂ vizinhos as olefinas.

4.1.3) Hidroformilação do ricinoleato de etila (RE)

O ácido ricinoleico [ácido (12*R*, 9*Z*)-12-hidroxiocetadecenoico] é um composto que contém um álcool homoalílico de ocorrência natural, cuja estrutura está apresentada na Figura 4.11⁽¹¹¹⁾. Este ácido graxo é o principal componente do óleo de rícino (~90%).

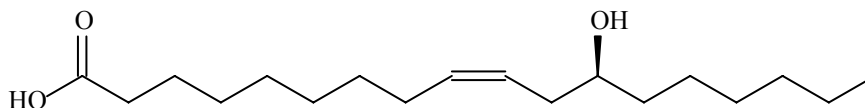


Figura 4.11: Estrutura do ácido ricinoleico.

Neste trabalho, realizou-se a hidroformilação do ricinoleato de metila, obtido através da transesterificação do óleo de rícino com metanol. A reação foi realizada, utilizando-se as condições otimizadas para a hidroformilação do oleato de metila (temperatura 100°C; pressão total 40 bar; proporção CO:H₂ de 2:1; proporção PPh₃:Rh de 10:1; razão ligações duplas/ródio de 745), empregando-se um tempo reacional de 6 horas. Ao final do experimento, observou-se o consumo das ligações duplas, conforme mostra o espectro de RMN-¹H da Figura 4.12 (conversão de 90% e seletividade em aldeídos de 23%, calculados utilizando-se o sinal a 0,9 ppm como padrão interno).

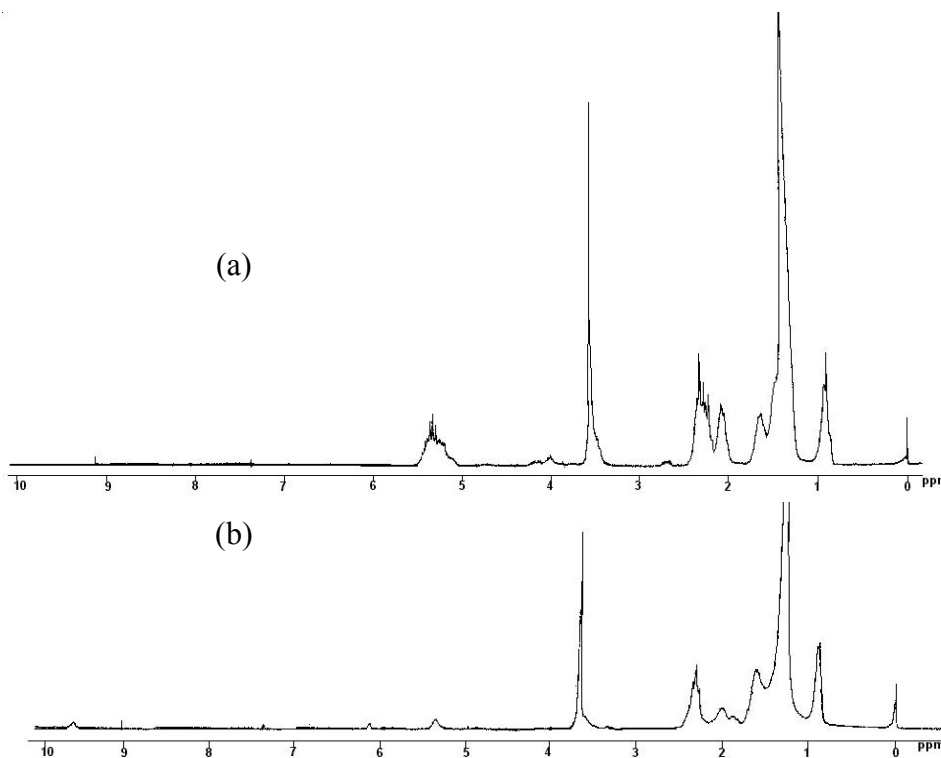


Figura 4.12: Espectro de RMN-¹H do RM de partida (a) e do produto obtido após a reação de hidroformilação (b).

Observou-se também na análise de IV o desaparecimento da banda característica do grupamento hidroxila, conforme apresentado na Figura 4.13.

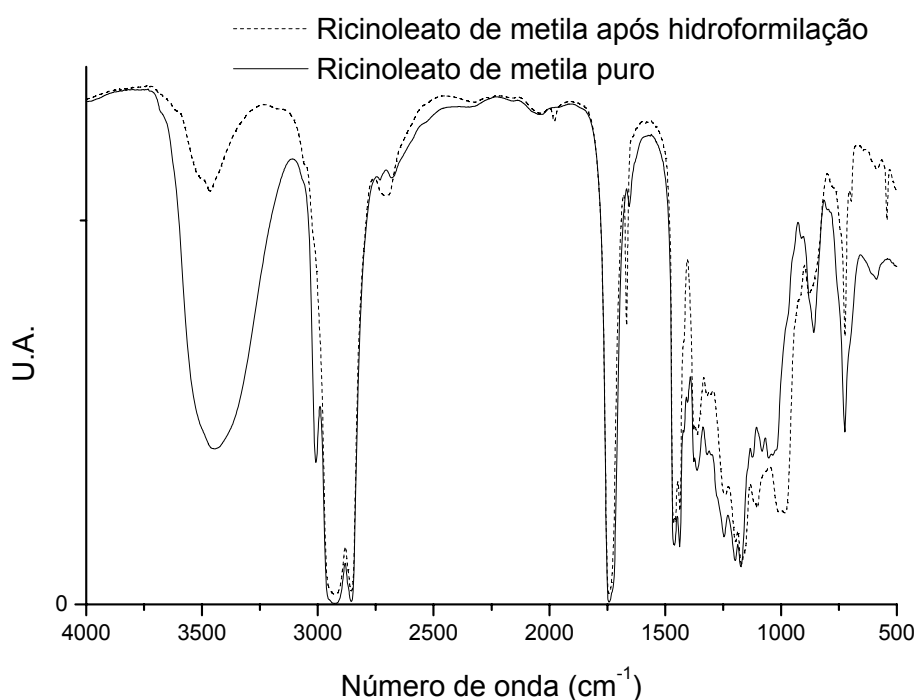


Figura 4.13: Espectro de IV do ricinoleato de metila de partida e do produto obtido após a reação de hidroformilação

Como mencionado no capítulo 2.2.1, é sabido que álcoois alílicos e homoalílicos quando submetidos à reação de hidroformilação podem produzir acetais cíclicos, principalmente furanos e piranos. Com base nas análises realizadas, podemos atribuir ao desaparecimento das hidroxilas da amostra a uma ciclização intramolecular entre o OH presente na amostra e o grupo formila formado durante a reação de hidroformilação, levando a formação de acetais cíclicos. Entretanto, não foi possível calcular a seletividade em acetais cíclicos, pois o sinal referente à metoxila (normalmente utilizado como padrão interno) aparece sobreposto ao sinal de CH ao qual o grupo hidroxila está ligado. Com isto, decidiu-se realizar a transesterificação do óleo de rícino com etanol, evitando assim a sobreposição de sinais e facilitando os cálculos, principalmente do número de hidroxilas antes e após as reações de hidroformilação.

Os resultados das reações de hidroformilação do ricinoleato de etila estão apresentados na Tabela 4.9, onde os valores são uma média de duas reações realizadas sob as mesmas condições.

Tabela 4.9: Resultados da hidroformilação do ricinoleato de etila.

Reação	Conversão	Aldeídos	Produtos	Rend.	FR
(^a)	(%) (^b)	(%) (^b)	cíclicos	Aldeídos	(h ⁻¹)
			(%) (^b)	(%) (^c)	
1	100±0	26±1	61±1	26±1	124
2 (^d)	100±0	80±4	6±2	80±4	124

(^a) 0,0238 mmol HRhCO(PPh₃)₃; 17,7 mmol Ligações duplas; PPh₃/Rh= 10; 40 bar (CO/H₂= 2:1); 100°C; 6 horas; (^b) Calculado por RMN-¹H; (^c) Conversão x seletividade; (^d) Amostra contendo grupos hidroxilas protegidos com trimetilsilano.

Na reação realizada com o ricinoleato de etila, observa-se o total consumo das ligações duplas e uma baixa seletividade em aldeídos. Mas como mencionado anteriormente, este baixo rendimento em aldeídos pode ser atribuído a uma ciclização intramolecular entre a hidroxila e o grupo formila. O espectro de RMN-¹H do produto obtido na reação 1 está apresentado na Figura 4.14 e o espectro de IV está apresentado na Figura 4.15.

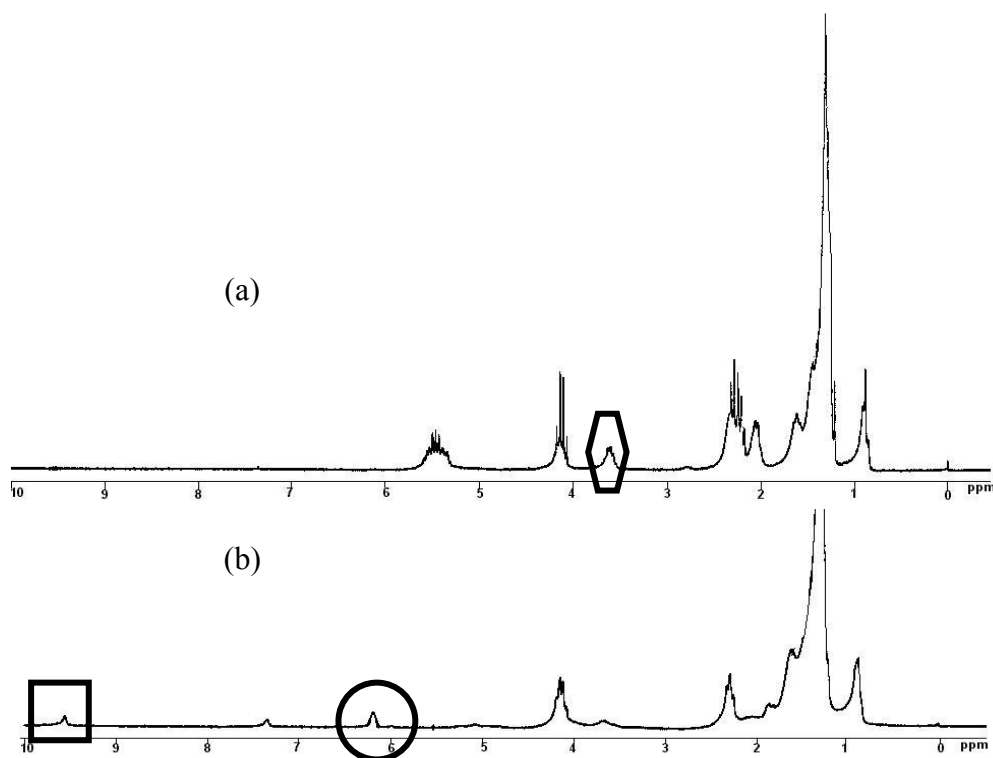


Figura 4.14: Espectro de RMN-¹H do RE de partida (a) e do produto obtido na reação 1 (b).

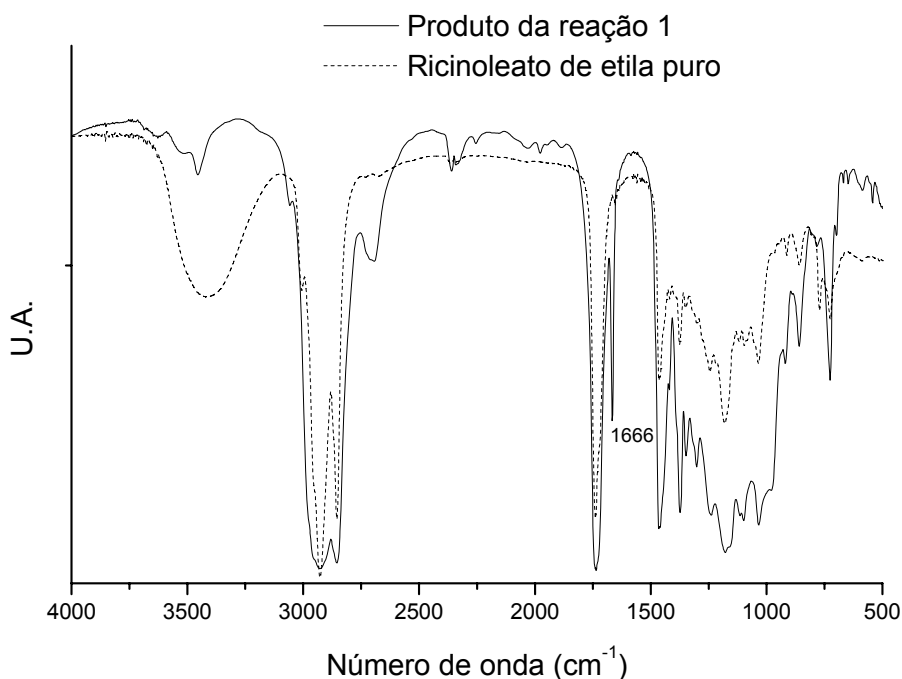


Figura 4.15: Espectro de IV do RE de partida e do produto obtido na reação 1.

Analisando-se a Figura 4.14, observa-se o desaparecimento total do sinal característico das duplas ligações (5,2-5,7 ppm) e o surgimento do sinal correspondente ao grupo aldeído (9,5 ppm). A seletividade em aldeídos foi bastante baixa (26%), contrastando com as seletividades obtidas na hidroformilação do oleato de metila (90%) e do óleo de soja (85%). Além disso, nota-se também o surgimento de um novo sinal localizado a 6,1 ppm e o desaparecimento do sinal de CH na qual o grupo hidroxila presente na estrutura do éster está ligado (3,5-3,7 ppm). Calculando-se o número de hidroxilas residuais para o produto obtido da reação 1, obtém-se um valor de 0,37. O número de hidroxilas iniciais para o ricinooleato de etila é de 0,98, o que representa uma perda de grupos hidroxilas equivalente a 62%.

No espectro de IV, apresentado na Figura 4.15, observa-se o desaparecimento do grupo hidroxila (3379 cm^{-1}) (fato também observado no espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$) e o aparecimento de uma nova banda a 1666 cm^{-1} , sendo esta região característica da vibração de estiramento C=C. Com base nestes dados, podemos atribuir ao desaparecimento do grupo hidroxila, a uma ciclização intramolecular como mencionado anteriormente, seguida de uma desidratação, formando os produtos apresentados na Figura 4.16.

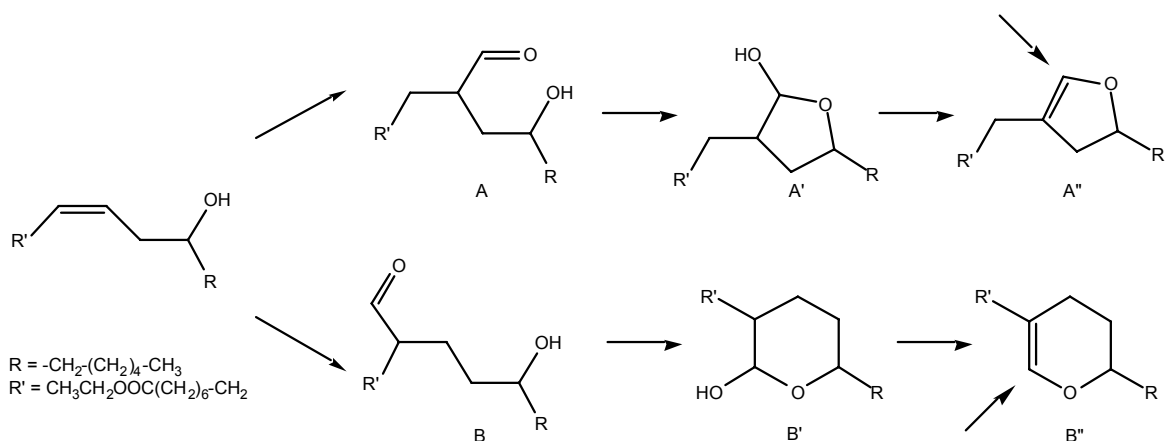


Figura 4.16: Possíveis produtos obtidos da hidroformilação do ricinoleato de etila.

Com base na possibilidade de produtos que podem ser obtidos na hidroformilação do ricinoleato de etila, realizou-se uma simulação do espectro de RMN-¹H, utilizando-se o programa ACD/NMR 1.0. A partir do resultado desta simulação, concluiu-se que o novo sinal a 6,1 ppm, que aparece no produto obtido após hidroformilação (Fig. 4.14), refere-se ao hidrogênio do composto A'' e B'' assinalados na Figura 4.16 com uma seta. Isto concorda com o espectro de IV, onde uma banda intensa característica de C=C é observada para o produto.

A partir de todos os resultados obtidos, é possível de se afirmar que houve uma ciclização intramolecular entre o grupo hidroxila e o grupo aldeído, gerando principalmente os produtos A'' e B'' da Figura 4.16. Pode-se ainda afirmar que a seletividade em produtos cíclicos é de 62%, visto que esta foi a porcentagem de perda de hidroxilas calculada para o produto da reação 1 e assumindo-se que os grupos hidroxilas somente desaparecem por participarem da reação de ciclização. Entretanto, devido à semelhança entre os produtos, não foi possível calcular a seletividade para cada composto em separado.

Uma questão importante a ser ressaltada é a possibilidade da dupla ligação dos compostos A'' e B'' (Figura 4.16) sofrerem uma nova reação de hidroformilação. Isto já foi relatado na literatura, onde a hidroformilação foi aplicada a di-hidrofuranos e di-hidropiranos não substituídos ⁽¹¹²⁾. Entretanto, considerando que os compostos A'' e B'', possuem dois grupos muito volumosos em suas estruturas impedindo a coordenação destas olefinas ao centro metálico, esta possibilidade não foi considerada neste trabalho.

Sullivan e colaboradores propuseram que o complexo de ródio possui um papel importante no processo de ciclização, favorecendo principalmente a formação de piranos sobre furanos ⁽²⁹⁾. Com a intenção de verificar-se a participação do complexo de ródio na formação dos produtos cíclicos obtidos a partir da hidroformilação do ricinoleato de etila,

realizou-se a hidroformilação de uma amostra que possui os grupos hidroxilas protegidos por grupos silanos. O resultado desta reação está apresentado na Tabela 4.9 (reação 2).

Nesta reação obteve-se uma conversão de 100% e uma seletividade em aldeídos de aproximadamente 80%, cujo resultado é similar aos obtidos na hidroformilação do óleo de soja e do oleato de metila. Observa-se ainda uma pequena quantidade de produtos cíclicos formados, detectados pela diminuição do sinal de CH onde o grupo $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ está ligado de 0,98 para 0,92, o que representa uma perda de 6%. A formação destes produtos cíclicos pode ser atribuída a uma hidrogenólise *in situ* do grupo de proteção, deixando a hidroxila livre para realizar a ciclização. Nas Figuras 4.17 e 4.18, estão apresentados os espectros de RMN- ^1H e de IV para o produto da reação 2 (Tabela 4.9) e do substrato de partida.

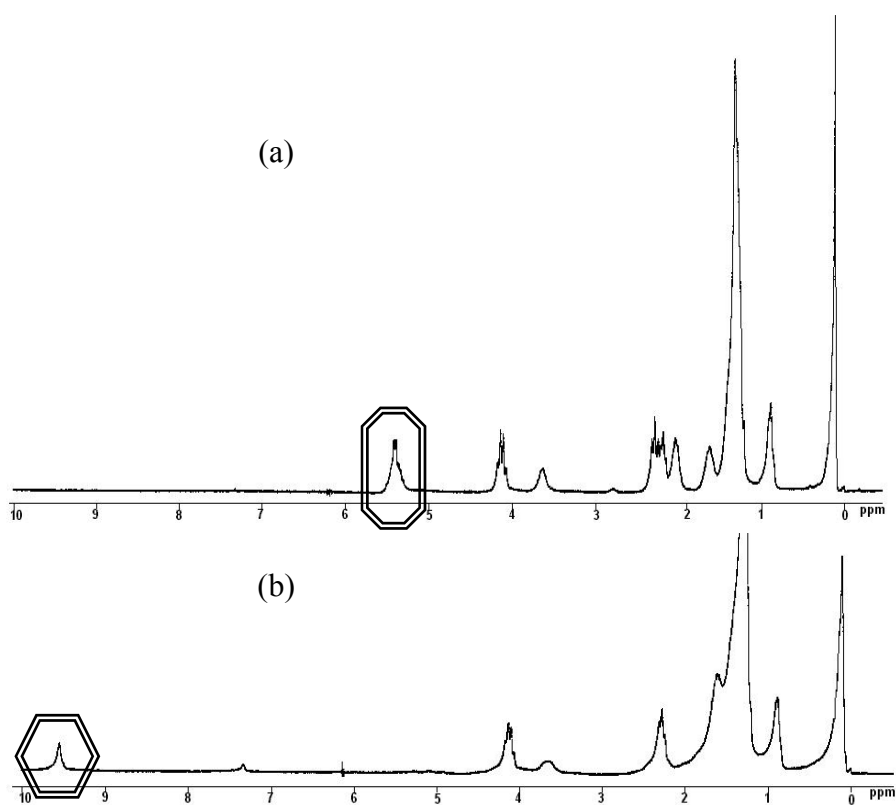


Figura 4.17: Espectros de RMN- ^1H do RE silanizado de partida (a) e após a reação de hidroformilação (b).

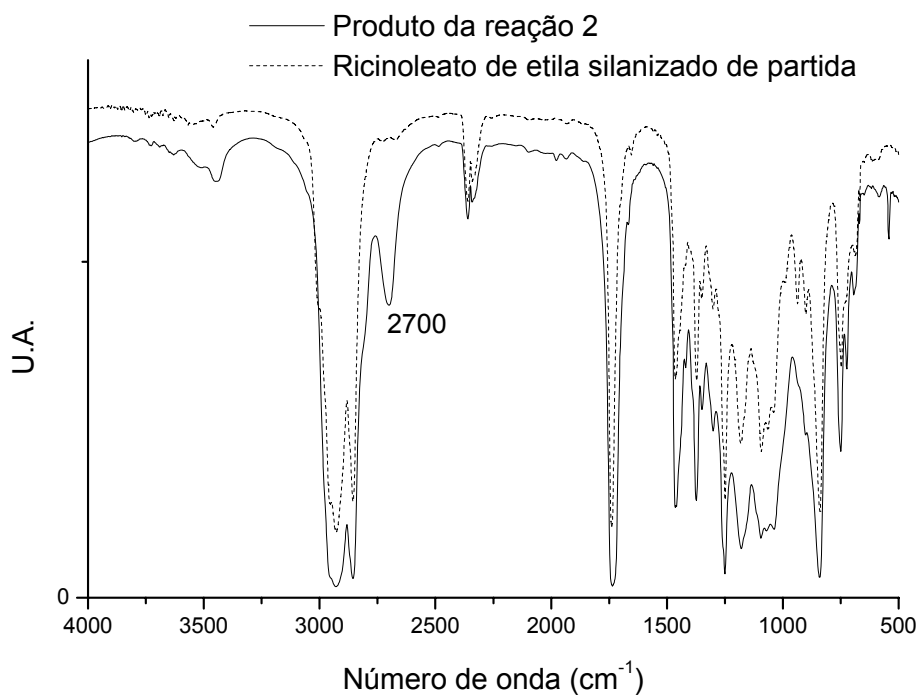


Figura 4.18: Espectro de IV do RE silanizado de partida e após hidroformilação.

Após a reação, o metal foi removido da amostra e o grupo de proteção retirado, conforme procedimento descrito no capítulo 3.2.2.5. O produto obtido após desproteção foi analisado, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Resultados da hidroformilação do RE protegido e do produto deste após desproteção.

Amostra	Conversão (%) ^(a)	Aldeídos (%) ^(a)	Produtos cíclicos (%) ^(a)
RESH ^(b)	100±0	80±4	6±2
RESH desprotegido	-	13±1	73±1

^(a) Calculado por RMN-¹H; ^(b) Produto obtido da reação 2 (Tabela 4.9)

Pode-se notar pelos resultados da Tabela 4.10, que o processo adotado para a retirada do grupo de proteção não afeta os produtos da hidroformilação (aldeídos + produtos cíclicos). Nota-se também, que à medida que o grupo silano é retirado, a reação de condensação ocorre espontaneamente, visto a grande quantidade de produtos cíclicos obtidos depois de finalizado o processo. Nas Figuras 4.19 e 4.20, estão apresentados os espectros de RMN-¹H e de IV para as amostras da Tabela 4.10.

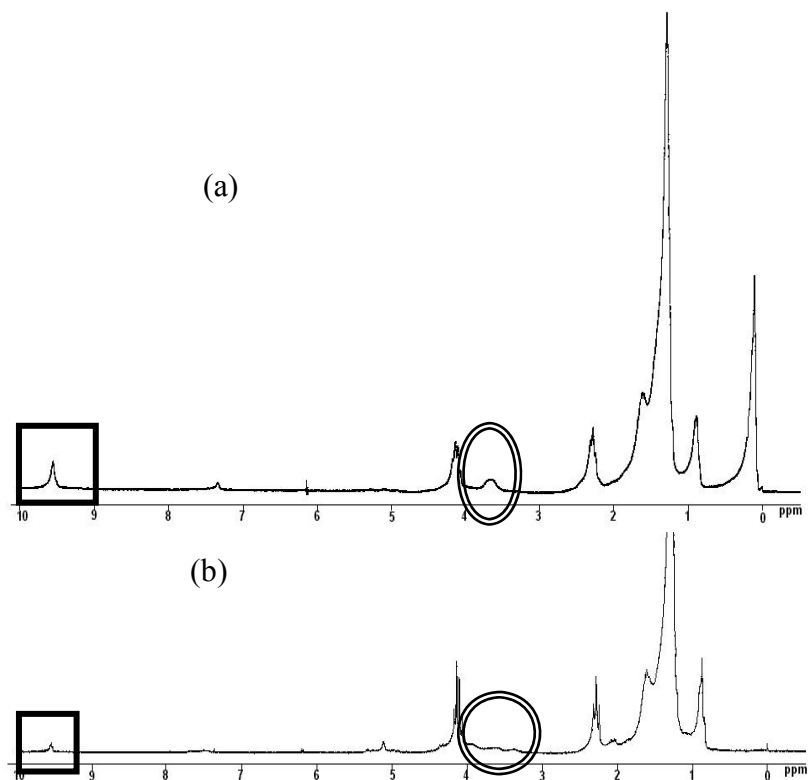


Figura 4.19: Espectro de RMN-¹H da reação 2, Tabela 4.9 (a) e do produto obtido após retirada do grupo de proteção (b).

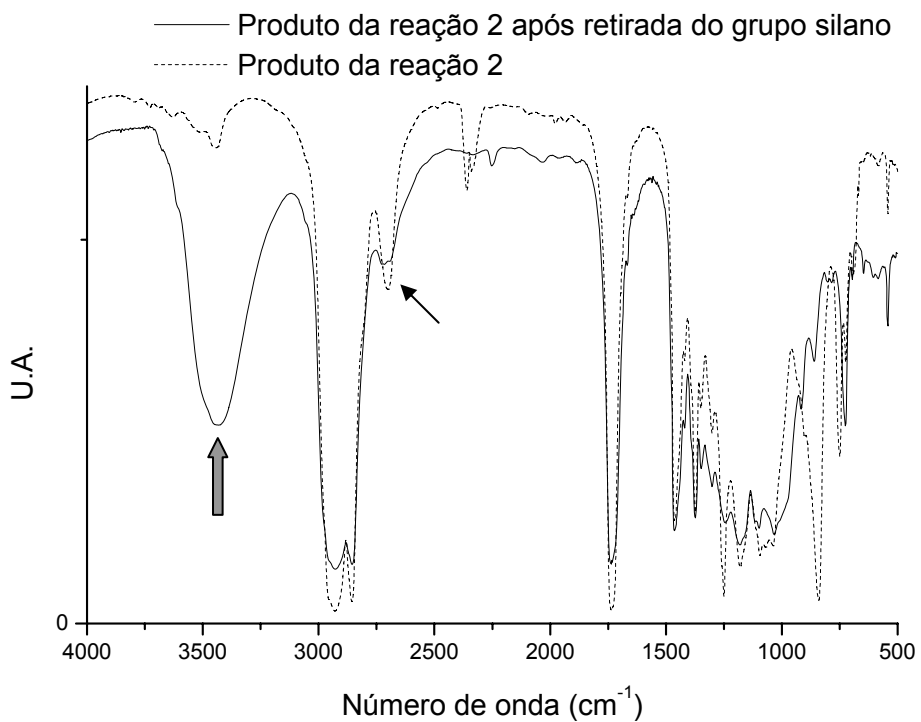


Figura 4.20: Espectro de IV da reação 2 e do produto obtido após retirada do grupo de proteção.

Pelo espectro da Figura 4.19, pode-se notar a diminuição do sinal referente ao grupo aldeído e do sinal de CH ao qual o grupo hidroxila está ligado. No espectro de IV, nota-se a diminuição de intensidade da banda característica do estiramento C-H do grupo aldeído e o surgimento da banda característica de estiramento O-H. Além disso, para esta amostra não se observa a banda a 1666 cm^{-1} , característica da vibração de estiramento C=C.

Os resultados obtidos indicam que houve o processo de ciclização, com a formação de furanos e piranos. Entretanto, verifica-se que os produtos majoritários para esta amostra são os compostos A' e B' (Figura 4.16), devido a ausência do sinal a 6,1 ppm no espectro de RMN- ^1H e da banda a 1666 cm^{-1} no espectro de IV. Isto indica que se a etapa de desidratação ocorreu esta foi menos acentuada que para a amostra obtida da reação 1 (Tabela 4.9).

Com o objetivo de se aumentar a quantidade de produto desidratado, a amostra obtida, após a retirada do grupo silano, foi submetida a dois diferentes processos. O primeiro consistiu em aquecer a amostra a 100°C por 6 horas, reproduzindo as condições de aquecimento da reação de hidroformilação. O segundo processo consistiu em realizar uma destilação azeotrópica com benzeno, com a intenção de deslocar o equilíbrio para a formação do produto desidratado. Entretanto, para ambos os processos adotados, nenhuma mudança significativa nas seletividades da amostra foi observada, sendo que os valores produtos cíclicos obtidos são idênticos aos da Tabela 4.10. Além disso, com estes processos de aquecimento, não se observou o desaparecimento do sinal de aldeído, com a formação dos produtos cíclicos. Isto pode ser atribuído ao fato de que o grupo aldeído não se encontra em uma posição favorável a ciclização, pois é sabido que a dupla ligação no decorrer da reação de hidroformilação sofre isomerização posicional. Isto pode levar a dupla ligação para longe do grupo hidroxila, impedindo a formação de um composto heterocíclico estável.

4.1.4) Hidroformilação do óleo de rícino (OR)

Como mencionado anteriormente, o triglicerídeo do óleo de rícino é composto majoritariamente pelo derivado do ácido ricinoleico, cuja estrutura está apresentada na Figura 4.11. A reação de hidroformilação deste óleo foi realizada utilizando-se as mesmas condições aplicadas na hidroformilação do ricinoleato de etila: temperatura 100°C ; pressão total 40 bar; proporção $\text{CO}:\text{H}_2$ de 2:1; proporção $\text{PPh}_3:\text{Rh}$ de 10:1; razão ligações duplas/ródio de 745, tempo reacional de 6 horas. Com estas condições obteve-se:

- Conversão (%) = 86 ± 1
 - Aldeídos (%) = 26 ± 1
 - Produtos cíclicos (%) = 84 ± 1
- FR (h^{-1}) = 106 ± 2
Rendimento (%) = 22 ± 1

Nas Figuras 4.21 e 4.22, apresenta-se os espectros de RMN-¹H e IV, respectivamente, obtidos para o óleo de rícino de partida e do produto obtido após hidroformilação.

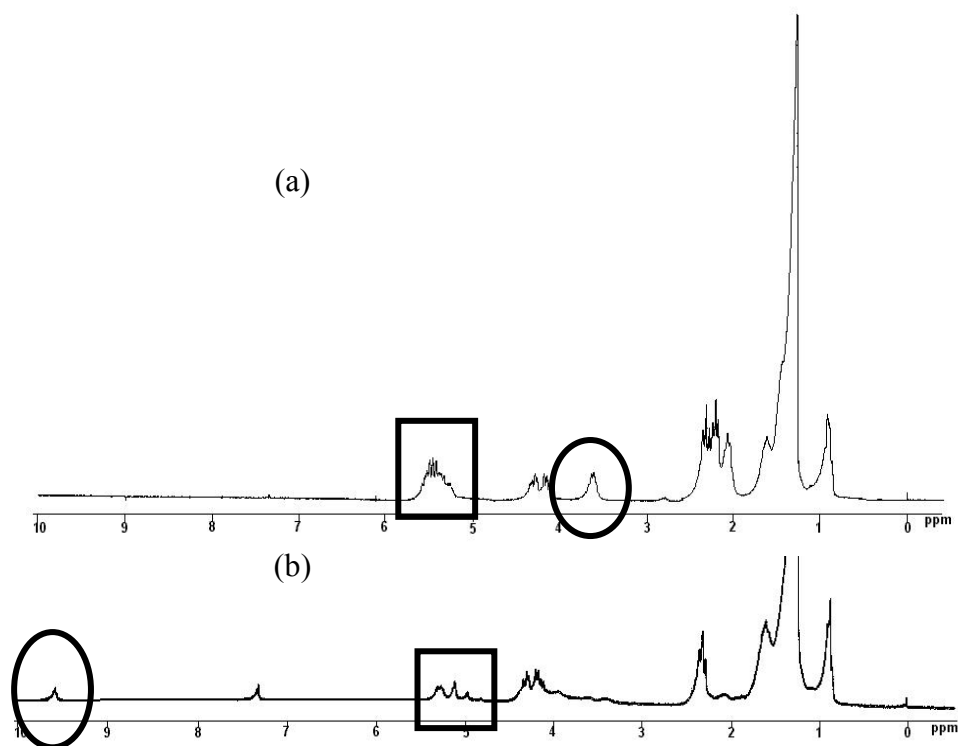


Figura 4.21: Espectro de RMN-¹H do OR de partida (a) e do produto hidroformilado (b).

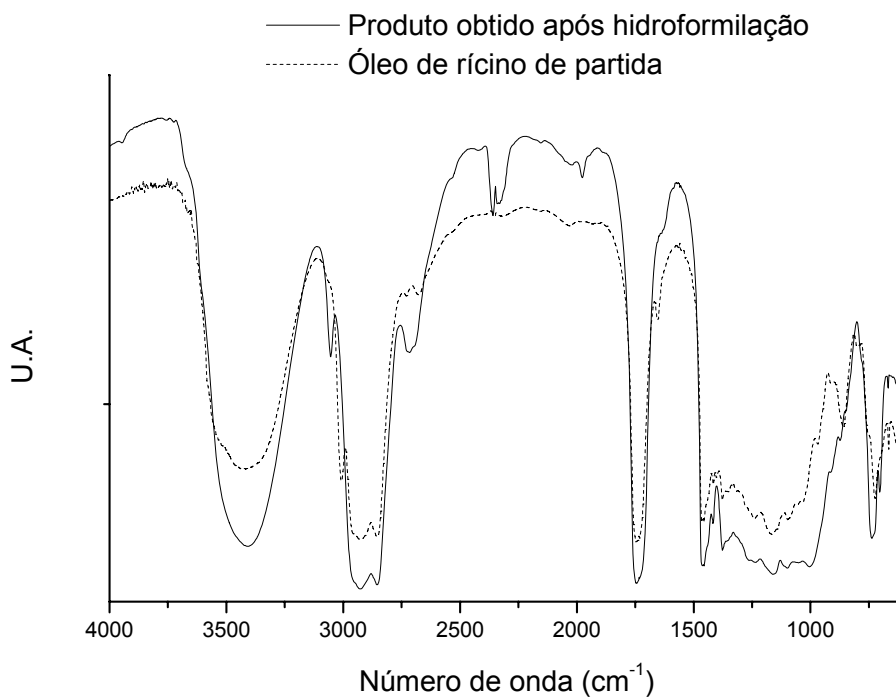


Figura 4.22: Espectro de IV do OR de partida e do produto hidroformilado.

A hidroformilação do óleo de rícino produz resultados que são similares aos obtidos na hidroformilação do ricinoleato de etila. Porém, não foi observada a formação do produto heterocíclico desidratado, visto que não há a presença dos sinais a 6,1 ppm no RMN-¹H e da banda a 1666 cm⁻¹ no espectro de IV. Uma possível explicação para este fato é: como em um triglicerídeo as cadeias estão muito mais próximas que, por exemplo, no ricinoleato de etila, a possibilidade de ocorrer uma interação do tipo ligações de hidrogênio entre as hidroxilas dos hidróxi-acetais é muito maior. Então, devido ao fato de estas cadeias estarem "unidas", a desidratação do produto não seria favorecida, ao contrário do que ocorre com o RE hidroformilado, obtendo-se majoritariamente os produtos apresentados abaixo:

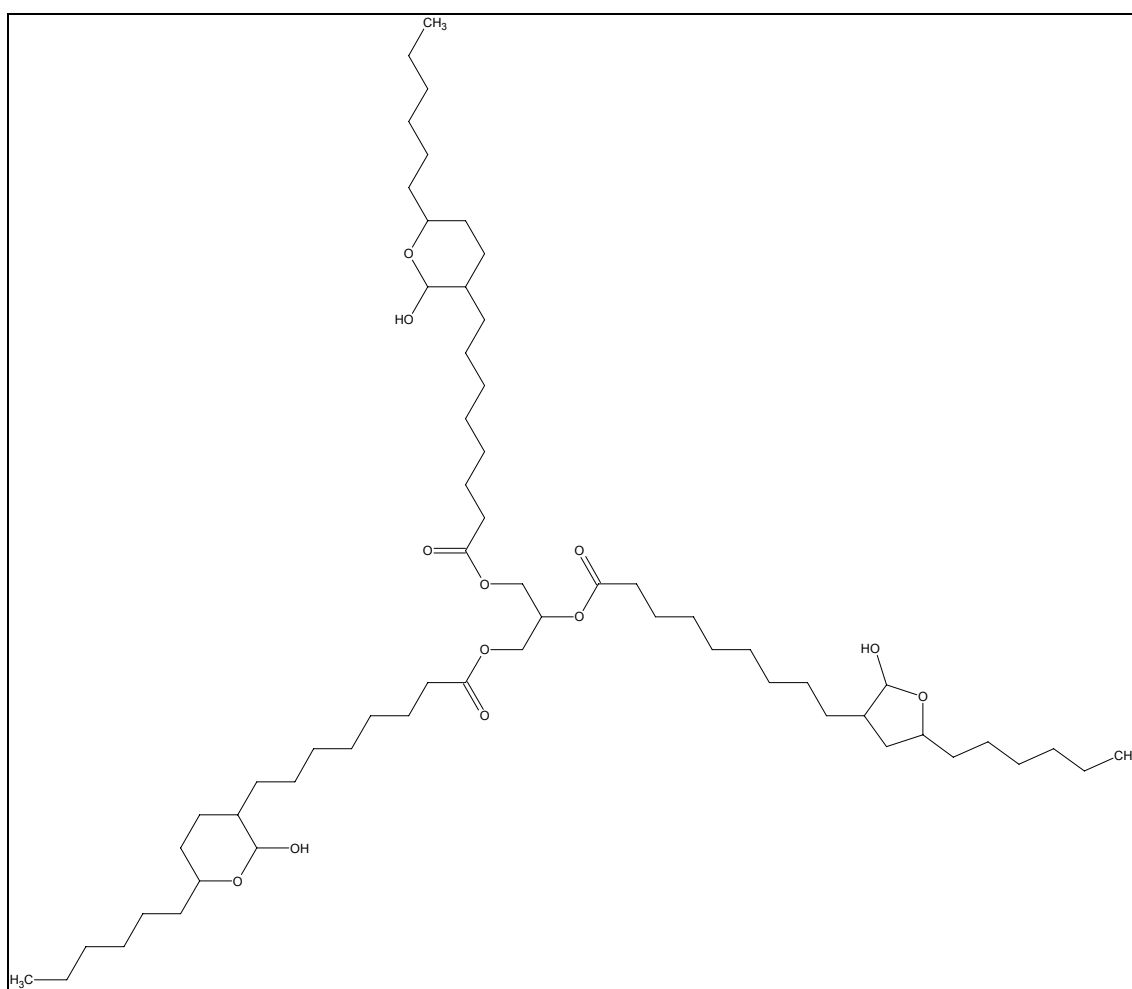


Figura 4.23: Produtos prováveis obtidos na hidroformilação do óleo de rícino.

4.2) HIDROFORMILAÇÃO/AMINAÇÃO REDUTIVA DO ÓLEO DE SOJA

Trabalhos publicados na literatura salientam a grande aplicabilidade que óleos vegetais hidroformilados possuem para a obtenção de novos materiais ^(22,110-116). Sabendo-se disso, realizou-se neste trabalho um estudo preliminar da hidroformilação/aminação redutiva do óleo de soja, com a intenção de obter-se "polímeros" deste óleo, com estrutura semelhante a apresentada na Figura 4.24.

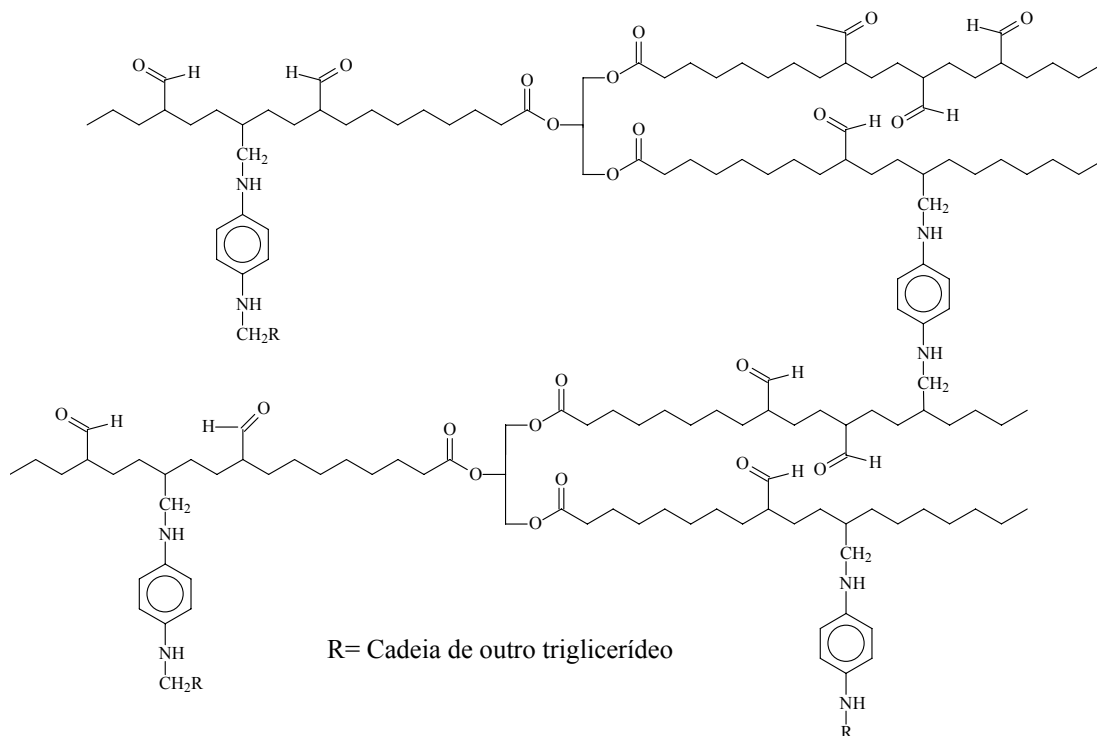


Figura 4.24: Produto esperado na reação de hidroaminometilação do óleo de soja.

As reações de hidroaminometilação foram realizadas conforme descrito no item 3.2.2.6, utilizando-se a 1,4-fenilenodiamina (dianilina) como diamina primária, cuja estrutura está apresentada na Figura 4.25.

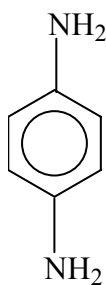


Figura 4.25: Estrutura da dianilina.

Em um primeiro teste realizou-se a hidroaminometilação do óleo de soja utilizando-se as seguintes condições reacionais: 100°C, 40 bar (CO/H₂=2:1), 4 h, PPh₃/Rh=10, 0,0238 mmol HRhCO(PPh₃)₃, 17,7 mmol de ligações duplas, 7,7 mmol de dianilina e 15 ml de tolueno seco. Aplicando-se estas condições obteve-se 63% de conversão, o que contrasta com a conversão de 100% (Tabela 4.5) obtida na reação de hidroformilação do óleo de soja. O espectro de RMN-¹H do produto obtido nesta reação está apresentado na Figura 4.26.

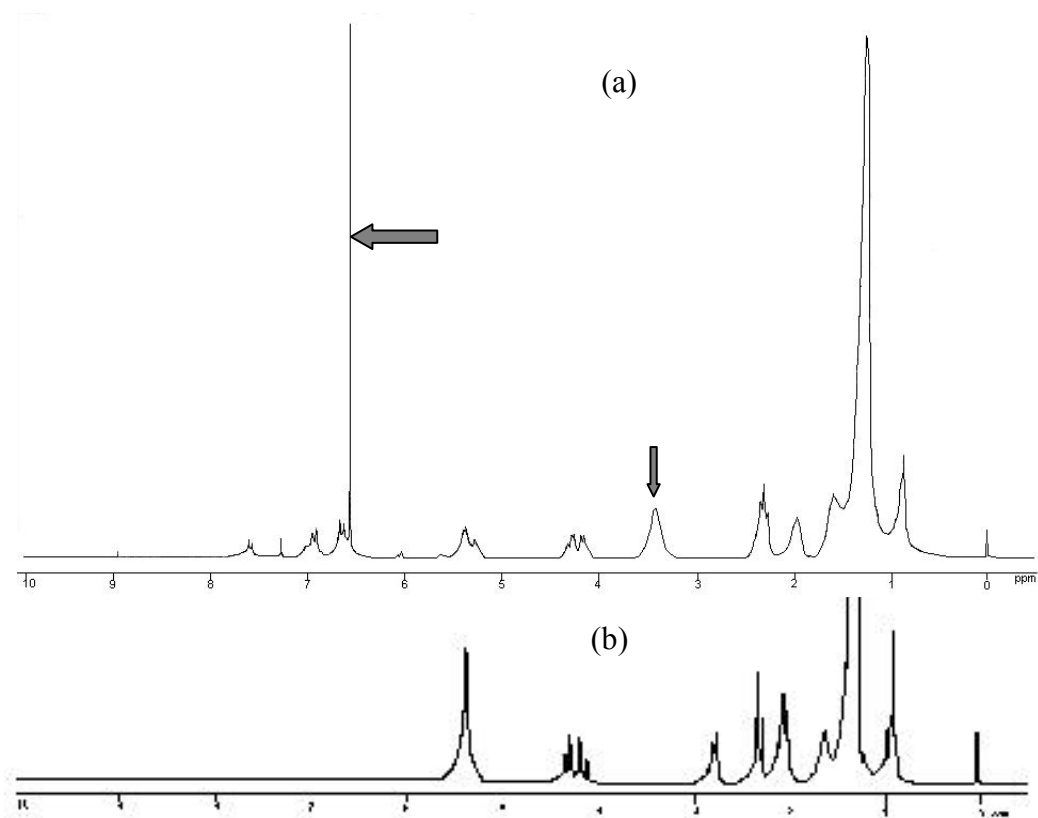


Figura 4.26: Espectro de RMN-¹H do OS após reação com dianilina (a) e do OS puro (b).

Analisando-se a figura acima, pode-se perceber que não há a presença do sinal referente aos hidrogênios do grupo aldeído (9,5 ppm). Entretanto, observa-se o aparecimento de um conjunto de sinais entre 6 e 8 ppm e também de um novo sinal em aproximadamente 3,3 ppm. Quando o espectro da Figura 4.26 foi comparado com o espectro da dianilina pura, constatou-se que os sinais localizados em 3,3 e 6,6 ppm eram referentes à diamina que não reagiu, sendo atribuídos aos hidrogênios do grupo NH₂ e do anel aromático, respectivamente. Comparou-se também os espectros de infravermelho do óleo de soja de partida e do produto obtido na hidroaminometilação, o qual estão apresentados na Figura 4.27.

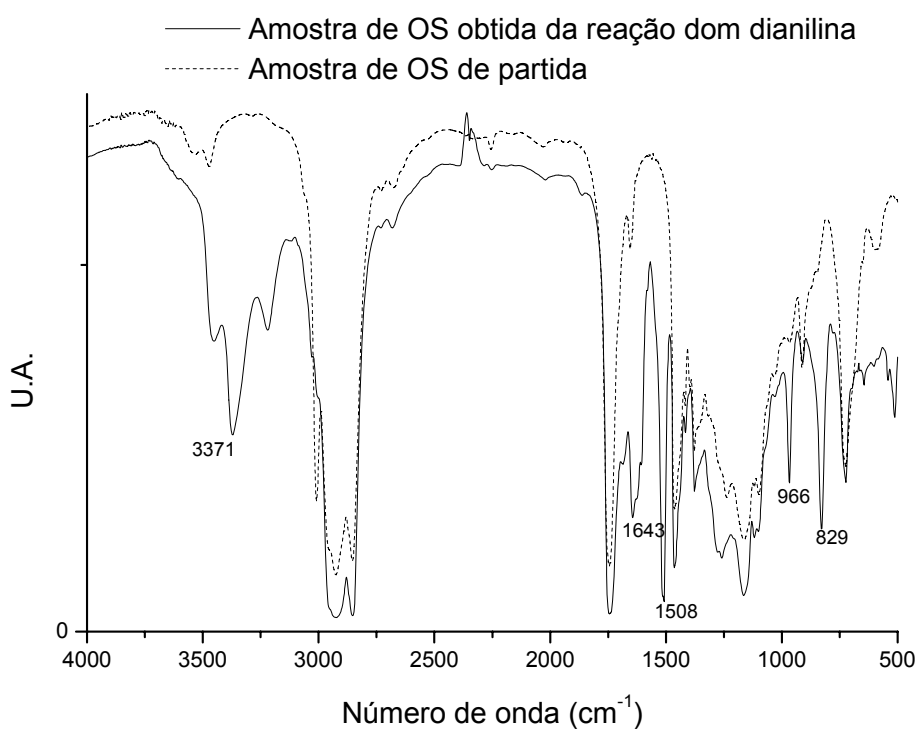


Figura 4.27: Espectros de IV do óleo de soja puro e do produto de hidroaminometilação.

No espectro de IV pode-se observar o aparecimento das seguintes bandas: 3371 cm^{-1} , característica do estiramento N-H de aminas; 1643 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=N; 1506 cm^{-1} atribuída a deformação angular simétrica da ligação N-H de aminas aromáticas; 966 cm^{-1} sinal característico de ligações duplas *trans*; 829 cm^{-1} referente a deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromático.

A partir desta reação, desenvolveu-se uma metodologia de tratamento das amostras após a reação de aminação redutiva, para retirar a diamina remanescente. Esta metodologia consiste em lavar a amostra "polimerizada" com água destilada e após a separação da fase orgânica, a amostra é seca com sulfato de sódio e em linha de vácuo. Na Figura 4.28 apresenta-se os espectros de IV e de RMN- ^1H da amostra obtida na reação de hidroaminometilação e após passar por este processo de purificação.

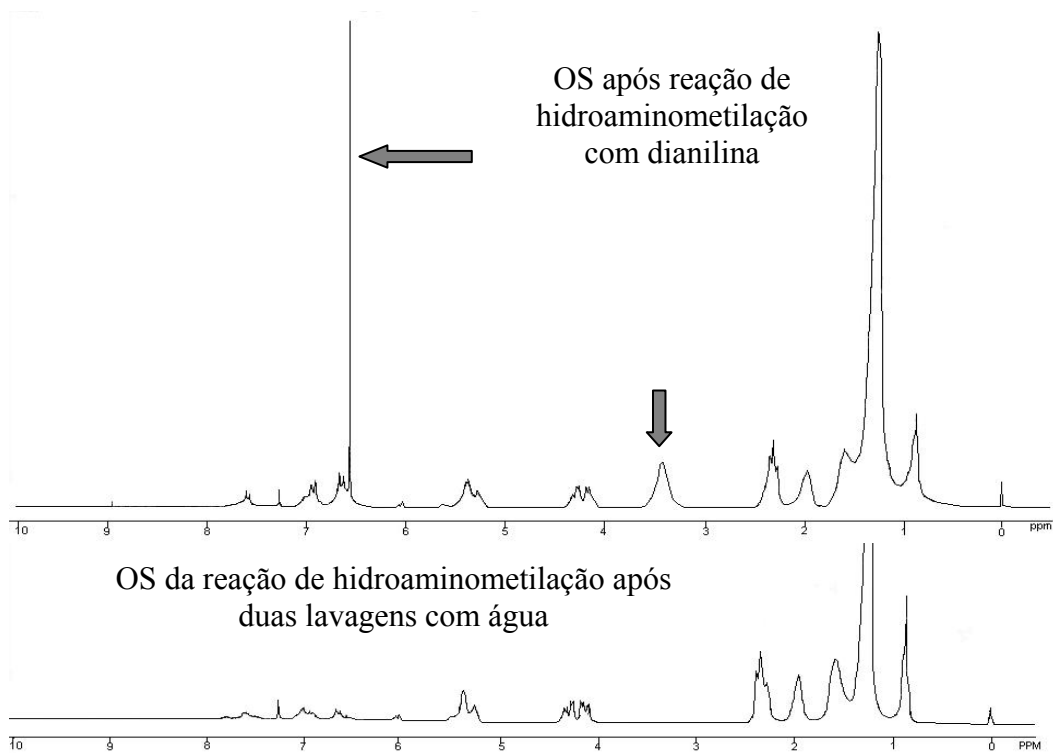
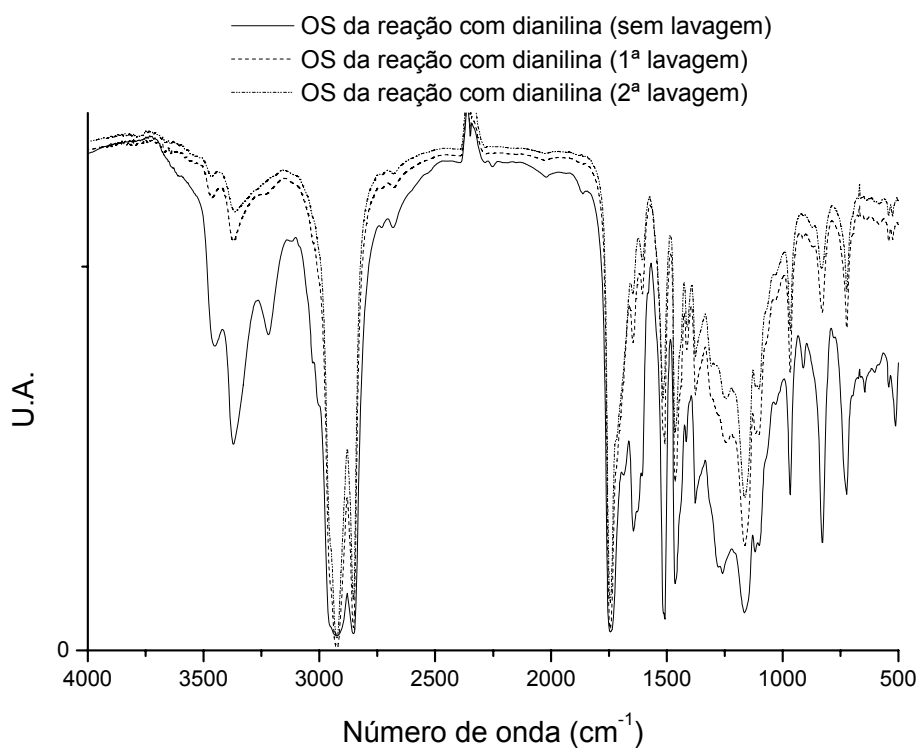


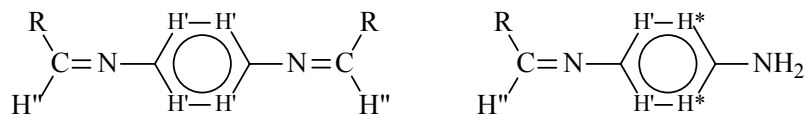
Figura 4.28: Espectros de IV e RMN- ^1H da amostra de OS obtido da reação com dianilina e após processo de purificação, com duas lavagens com água.

Após lavagem com água destilada, percebe-se tanto por RMN-¹H quanto por IV que os sinais característicos da dianilina desapareceram, indicando que o procedimento pós-reação adotado é eficiente para se retirar da amostra a diamina remanescente.

Com a amostra sem dianilina livre, pode-se melhor observar no espectro de IV a banda localizada em 1643 cm⁻¹, sendo atribuída, segundo a literatura, ao estiramento da ligação C=N⁽¹¹⁷⁾. Se há a presença desta ligação na amostra final, significa que houve a formação da imina, como esperado, mas que esta não sofreu a reação de hidrogenação para formar a respectiva amina secundária, o que caracterizaria a reação de hidroaminometilação. Isto provavelmente deva-se às condições empregadas na reação, onde foi utilizada uma baixa pressão de H₂. Além disso, observa-se no espectro de IV da Figura 4.28, que o sinal característico do estiramento N-H de aminas não desapareceu totalmente após o processo de purificação, o que pode indicar que:

- i) uma parte da imina formada se hidrogenou no decorrer da reação, sendo este sinal pertencente à respectiva amina secundária;
- ii) ainda há NH₂ livre, indicando que somente uma ponta da diamina reagiu, deixando a outra ponta livre;
- iii) o sinal refere-se ao somatório das vibrações de N-H da amina secundária formada no processo de hidroaminometilação e da vibração de N-H de uma das pontas da diamina que não reagiu.

Sendo assim, pode-se ter ao final da reação uma mistura de vários produtos, o que dificulta a análise completa desta amostra. A fim de caracterizar melhor os sinais entre 6-8 ppm, que aparecem no espectro da amostra de óleo de soja após reação com dianilina (Figura 4.28), realizou-se uma simulação do espectro de RMN-¹H utilizando o programa ACD/NMR 1.0. Para simplificar, realizou-se a simulação dos possíveis produtos que podem ser obtidos na hidroaminometilação com dianilina, usando a estrutura do oleato de metila. O resultado obtido nesta simulação pode ser visualizado no espectro da Figura 4.29.



R= cadeia do triglicerídeo

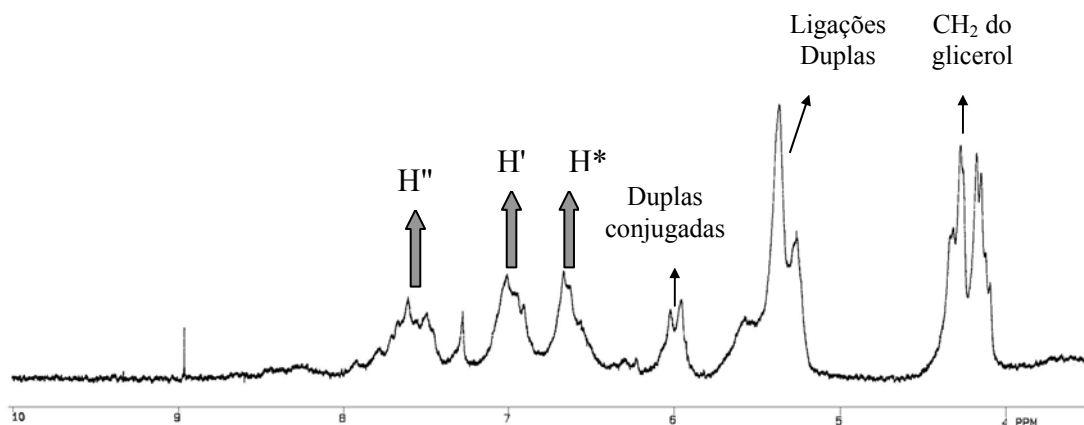


Figura 4.29: Espectro de RMN- ^1H ampliado da amostra de OS obtido na reação com dianilina, com a atribuição mais provável dos sinais entre 6 e 8 ppm.

Através da simulação do espectro de RMN- ^1H , pode-se constatar de que não houve hidrogenação da imina formada, pois se a formação da amina primária tivesse ocorrido apareceria um sinal entre 2,7-3,0 ppm referente ao grupo CH_2 formado durante o processo de hidrogenação. Mas como se pode observar no espectro da Figura 4.28, dentro desta região não há presença de nenhum sinal.

Como a conversão na reação do óleo de soja com a dianilina foi baixa (63%), o que segundo alguns autores pode ser atribuído a uma coordenação do nitrogênio da amina ao complexo metálico ⁽³³⁾, decidiu-se modificar o processo de hidroaminometilação para este substrato, visando também a obtenção da amina desejada. Desta maneira, realizou-se um teste que consistiu primeiro na hidroformilação do óleo de soja, segundo procedimento descrito no capítulo 3.2.2.2. Para tanto, as seguintes condições reacionais foram utilizadas: 100°C, 40 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=2:1$), 4 horas, $\text{PPh}_3/\text{Rh}=10$, 0,0238 mmol de $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ e 17,7 mmol de ligações duplas. Ao final de 4 horas, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e despressurizado. Então, uma solução de 0,6732 g (6,22 mmol) de dianilina em 25 ml de THF seco, foi transferida, com o auxílio de uma cânula, para o reator contendo o óleo de soja hidroformilado. O reator foi pressurizado com 40 bar de hidrogênio e aquecido a 100°C, onde permaneceu nesta temperatura e sob forte agitação por 24 horas. Ao final deste período, não se observou uma redução na pressão de hidrogênio. Mesmo assim, o reator foi resfriado,

despressurizado e o produto obtido analisado por RMN-¹H e IV. Os espectros obtidos são idênticos a aqueles apresentados na Figura 4.28.

Um outro procedimento consistiu em utilizar-se uma amostra de óleo de soja já hidroformilada (100% conversão e 85% de aldeídos) e realizar em separado a reação com a dianilina, para obter-se a correspondente imina. Para isto utilizou-se as seguintes condições: 2,0192 g de óleo de soja hidroformilado (12,45 mmol de duplas hidroformiladas); 0,6725 g (6,22 mmol) de dianilina; 20 ml de tolueno seco; peneira molecular; 2 horas de refluxo. Ao final da reação, a amostra obtida foi lavada com água destilada (procedimento descrito no capítulo 3.2.2.6), concentrada em evaporador rotatório e transferida para uma placa de teflon, onde permaneceu em estufa a vácuo aquecida a 110°C por 48 horas. O produto obtido foi analisado por RMN-¹H e IV, obtendo-se espectros semelhantes aos apresentados na Figura 4.28. Com isto, confirmou-se que a correspondente imina foi obtida. Em uma segunda etapa, toda a amostra contida na placa de teflon foi dissolvida em tolueno seco e transferida ao reator de aço utilizado nas reações de hidroformilação. A esta solução adicionou-se 0,0150 g (0,0163 mmol) do complexo HRh(CO)(PPh₃)₃. O reator foi então selado e pressurizado com 40 bar de H₂. Em seguida, o reator foi mergulhado em um banho de silicone e aquecido até que a temperatura interna fosse igual a 100°C. A partir deste ponto, a reação permaneceu por 24 horas sob vigorosa agitação. Novamente, não se observou ao final deste período uma redução na pressão de hidrogênio. O reator foi então resfriado, despressurizado e o produto analisado por RMN-¹H e IV, obtendo-se novamente os mesmos espectros apresentados na Figura 4.28.

Com os resultados destes dois testes conclui-se que:

- i) na primeira reação de hidroaminometilação do óleo de soja não se obteve a formação da correspondente amina secundária. Isto porque, nos testes realizados sem a presença da diamina livre (o que evitaria uma coordenação do nitrogênio da diamina ao centro metálico, prejudicando o resultado da reação), a reação de hidrogenação da imina formada não ocorreu, o que significa que a banda no IV (Figura 4.28) localizada a 3371 cm⁻¹ para esta amostra refere-se a vibração de N-H de um dos grupos NH₂ da diamina que não reagiu;
- ii) a formação da imina ocorre, mas há uma dificuldade em realizar-se a hidrogenação deste grupo para obter-se a correspondente amina secundária. Isto provavelmente deva-se ao impedimento estérico da dupla ligação da imina, dificultando o acesso do complexo metálico e impedindo que a reação de hidrogenação ocorra.

4.3) SÍNTESE DE LIGANTES COM CADEIAS DE POLI(ETILENOGLICOL)

Neste trabalho, a síntese de ligantes contendo cadeias de PEG foi realizada com a intenção de posteriormente utilizá-las em reações de hidroformilação bifásica, juntamente com o sistema formado por PEO/*n*-heptano. Abaixo, estão apresentados os resultados obtidos nestas sínteses, bem como a discussão da metodologia empregada.

4.3.1) Substratos utilizados na síntese dos ligantes

4.3.1.1) Síntese do composto cloroPEG (PEGCl)

A síntese deste composto foi realizada conforme procedimento descrito na literatura⁽⁹⁵⁾. A formação do produto ocorre conforme apresentado na Figura 4.30.

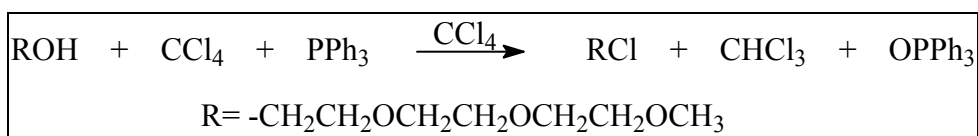


Figura 4.30: Esquema de formação do composto PEGCl.

A separação do produto desejado do meio reacional é bastante fácil, já que o clorofórmio é bastante volátil e o excesso de trifetilfosfina e o óxido de trifetilfosfina (formado durante a reação) precipitam em hexano. O único inconveniente é que, às vezes, torna-se necessário deixar a solução em repouso com hexano mais de uma vez, para precipitar toda a trifetilfosfina e o seu óxido da solução que contém o produto cloroPEG. A destilação do óleo obtido fornece o produto 100% puro, com o mesmo rendimento relatado na literatura.

4.3.1.2) Síntese do composto bromoPEG (PEGBr)

A síntese deste produto é descrita pela primeira vez neste trabalho. O produto foi obtido em duas etapas, conforme esquema apresentado na Figura 4.31.

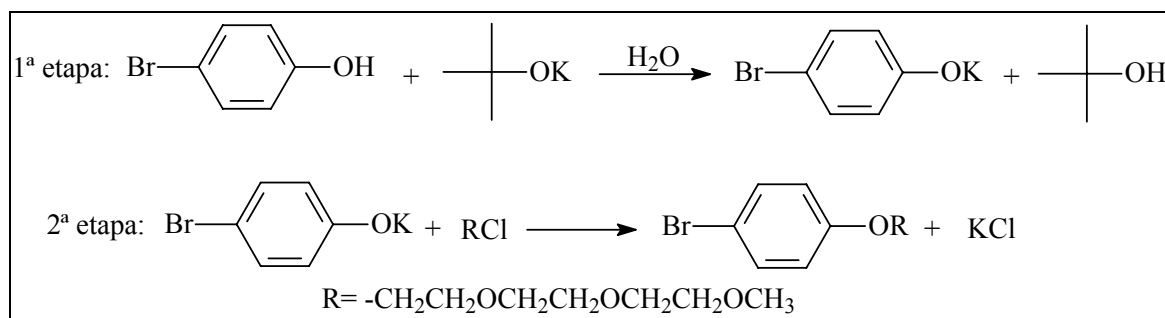


Figura 4.31: Esquema da síntese do composto bromoPEG (PEGBr).

A obtenção do produto é bastante simples e de fácil separação do meio reacional, já que o sal formado é insolúvel em diclorometano. Portanto, com a dissolução da mistura reacional em diclorometano ou clorofórmio e com uma simples filtração, obtém-se o produto puro e com um alto rendimento (ver capítulo 3.3.2.2). A formação do composto durante a reação foi monitorada através de análises de CG, onde o cromatograma do produto obtido está apresentado na Figura 4.32.

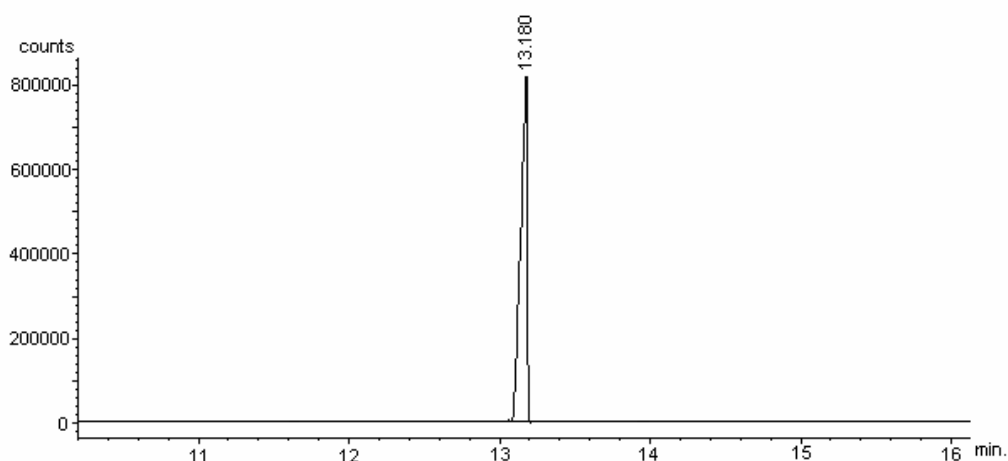


Figura 4.32: Cromatograma do composto PEGBr.

4.3.1.3) Síntese do composto iodoPEG (PEGI)

O procedimento sintético para a obtenção do composto iodoPEG é descrito pela primeira vez neste trabalho. A rota sintética adotada é bastante simples, de fácil separação do produto do meio reacional e com um alto rendimento, conforme esquema apresentado na Figura 4.33. A formação do produto durante o experimento foi acompanhada por CG e confirmada por CG/EM. Comparando-se o cromatograma do composto obtido com o cromatograma do composto PEGCl na Figura 4.34, pode-se visualizar o aparecimento de um único novo sinal com tempo de retenção de 9,24 minutos.

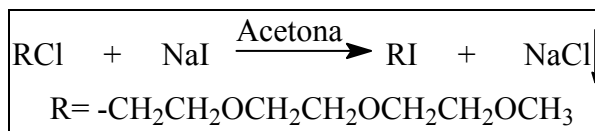


Figura 4.33: Esquema de formação do composto iodoPEG (PEGI).

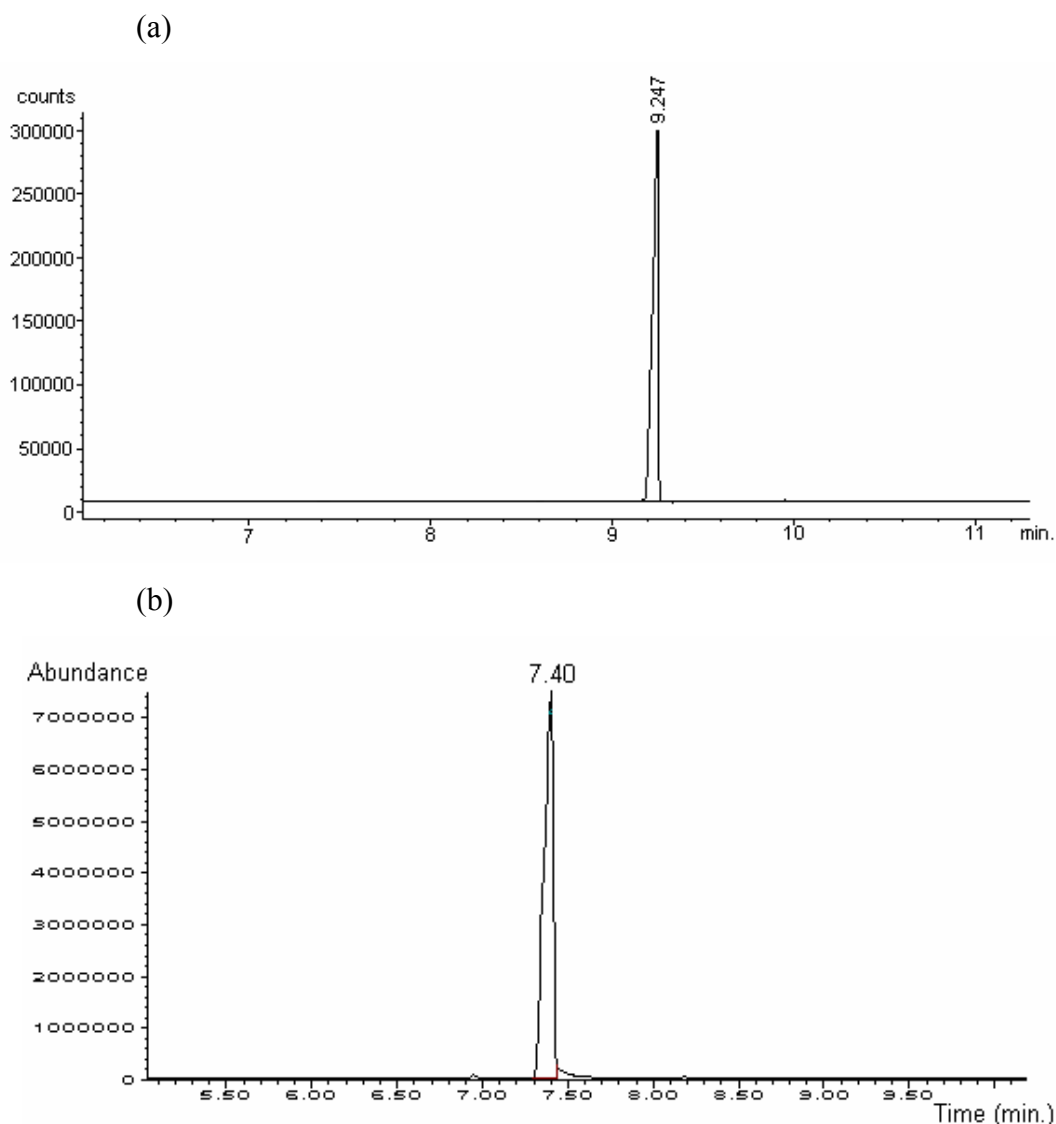


Figura 4.34: Comparação entre os cromatogramas dos produtos PEGI (a) e PEGCl (b).

4.3.1.4) Síntese do 4-bromoanisol

A síntese deste composto foi realizada conforme procedimento descrito na literatura⁽⁹⁶⁾. A rota sintética utilizada emprega carbonato de potássio como base e iodeto de metila como agente alquilante, como apresentado no esquema da Figura 4.35:

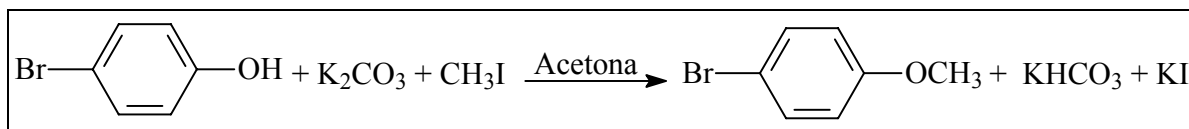


Figura 4.35: Esquema da síntese do composto 4-bromoanisol.

A formação do composto foi monitorada por CG e confirmada por CG/EM. Na Figura 4.36 apresenta-se a comparação entre os cromatogramas do composto desejado e de seu precursor, o 4-bromofenol.

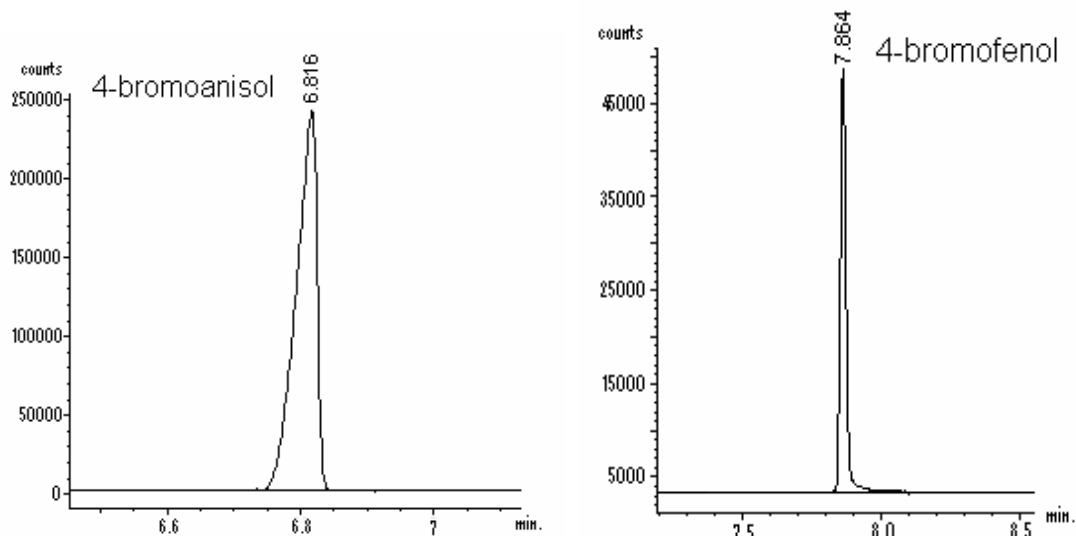


Figura 4.36: Análises de CG dos compostos 4-bromoanisol e 4-bromofenol.

4.3.1.5) Síntese da tri-(4-hidróxifenil)fosfina

A síntese desta fosfina foi realizada conforme procedimento descrito na literatura^(97,98) e se dá em duas etapas, como apresentado na Figura 4.37.

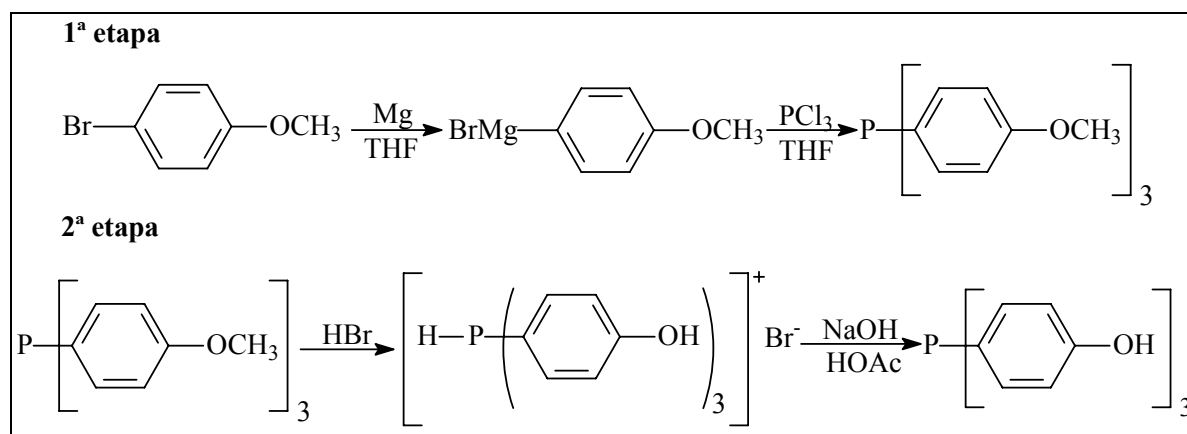


Figura 4.37: Esquema reacional da síntese da tri-(4-metóxfenil)fosfina.

Na primeira etapa há a formação da tri-(4-metóxfenil)fosfina. A posterior reação com ácido bromídrico forma um sal de bromo, que é dissolvido em uma solução 3% de NaOH. A fosfina desejada precipita pela adição lenta de ácido acético, obtendo-se um sólido branco que foi caracterizado por RMN-³¹P, ¹H e ¹³C (em anexo), onde os espectros de ressonância obtidos concordam com aqueles publicados na literatura.

4.3.1.6 Síntese do óxido da tri-(4-hidróxfenil)fosfina

A síntese desta fosfina foi realizada conforme procedimento descrito na literatura^(97,98). A rota sintética adotada é a mesma utilizada para a tri-(4-hidróxfenil)fosfina, com a exceção de que há uma etapa a mais para a oxidação da tri-(4-metóxfenil)fosfina, conforme apresentado na Figura 4.38. Com este procedimento obteve-se o óxido da tri-(4-hidróxfenil)fosfina como um sólido com leve coloração marrom, que foi caracterizado por RMN-³¹P, ¹H e ¹³C (em anexo), onde todos os espectros obtidos concordam com aqueles publicados na literatura.

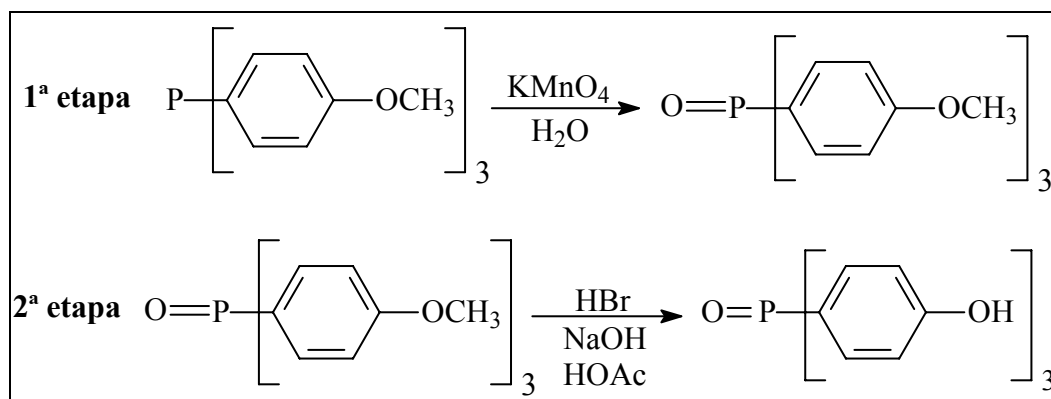


Figura 4.38: Esquema reacional para obtenção do óxido da fosfina tri-(4-hidróxfenil)fosfina.

4.3.1.7 Síntese da 4-trietilenoglicol monometiléter fenol (HPEG)

A síntese deste composto foi realizada pela primeira vez neste trabalho e testou-se duas diferentes rotas sintéticas. Na primeira, empregou-se *tert*-butóxido de potássio como base e PEGCl como agente alquilante, como apresentado no mecanismo da Figura 4.39.

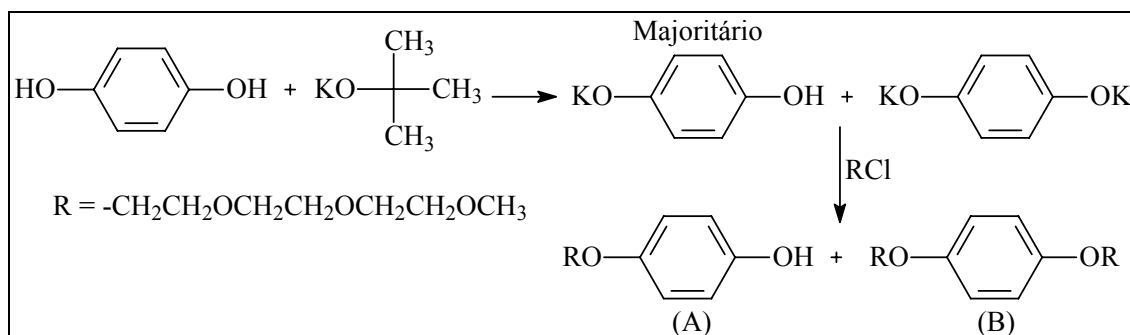


Figura 4.39: Formação de HPEG usando *tert*-butóxido de potássio.

Como apresentado na Figura 4.39, com este procedimento obtém-se não somente o produto desejado (produto A), mas também o produto B, formado pela dupla alquilação da hidroquinona. A formação do produto B foi confirmada pelas análises de CG e CG/EM, como apresentado na Figura 4.40. Na tentativa de separar estes dois produtos por destilação à pressão reduzida, conseguiu-se apenas minimizar a quantidade do produto B presente na amostra, restando aproximadamente 25% deste composto no produto final.

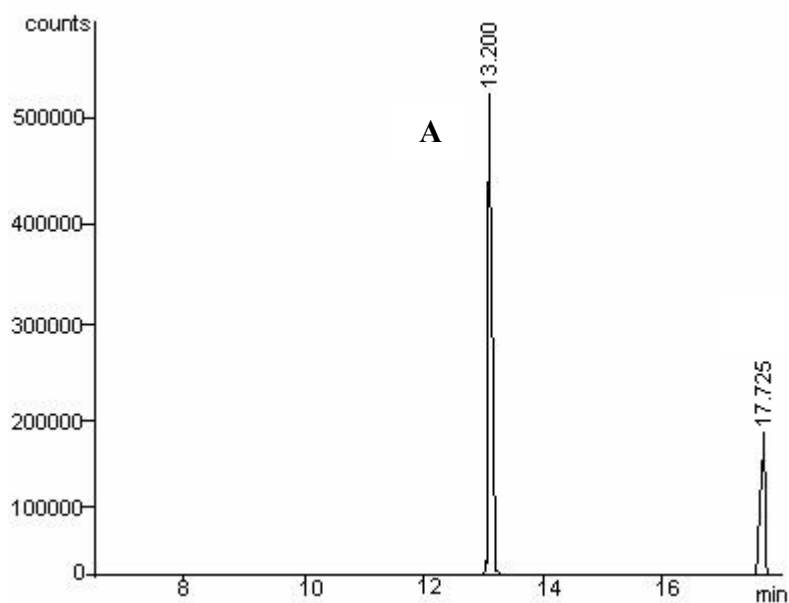


Figura 4.40: Resultado da análise de CG para a reação de formação de HPEG usando *tert*-butóxido de potássio.

Na segunda rota sintética estudada, utilizou-se um procedimento descrito na literatura⁽⁹⁹⁾ realizando-se pequenas modificações. Nesta nova metodologia, utilizou-se a 1,4-quinona para a formação do produto desejado, como apresentado na Figura 4.41:

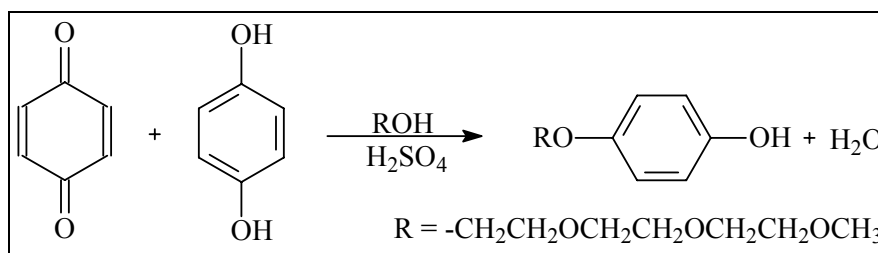


Figura 4.41: Formação de HPEG usando 1,4-quinona.

Analisando-se a Figura 4.41, observa-se que por esta rota não há a formação do produto B (ver Figura 4.40) e além disso obtém-se um produto com uma alta pureza (após passar pela destilação em forno de bolas). O produto desta reação foi analisado por CG, CG/EM, RMN-³¹P, ¹H e ¹³C (espectros em anexo), onde confirmou-se a eficiência desta metodologia já que os resultados das análises realizadas são coerentes com a estrutura do composto pretendido. A partir dos resultados obtidos, adotou-se esta rota sintética como a ideal para a síntese do composto HPEG.

4.3.1.8) Síntese do composto 2,5-di-*tert*-butil-1,4-quinona (TBQ)

A rota sintética adotada é a mesma descrita na literatura⁽¹⁰⁰⁾ e pode ser visualizada no esquema da Figura 4.42. O composto é obtido com um alto rendimento e pelas análises efetuadas observa-se também que com uma alta pureza.

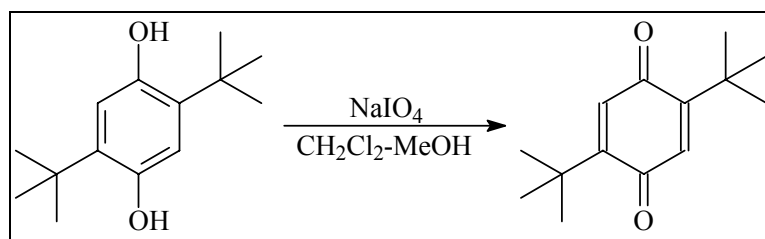


Figura 4.42: Esquema da reação para a obtenção da 2,5-di-*tert*-butil-1,4-quinona (TBQ).

4.3.1.9) Síntese da 2,5-di-*tert*-butil-4-trietilenoglicol monometil éter fenol (TBHPEG)

O procedimento utilizado para a obtenção da 2,5-di-*tert*-butil-1-hidróxi-4-trietilenoglicol monometiléter (TBHPEG), foi realizado pela primeira vez neste trabalho. Igualmente à obtenção do composto HPEG, estudou-se duas rotas sintéticas. Na primeira, empregou-se *tert*-butóxido de potássio como base e PEGCl como agente alquilante, onde o esquema reacional está apresentado na Figura 4.43.

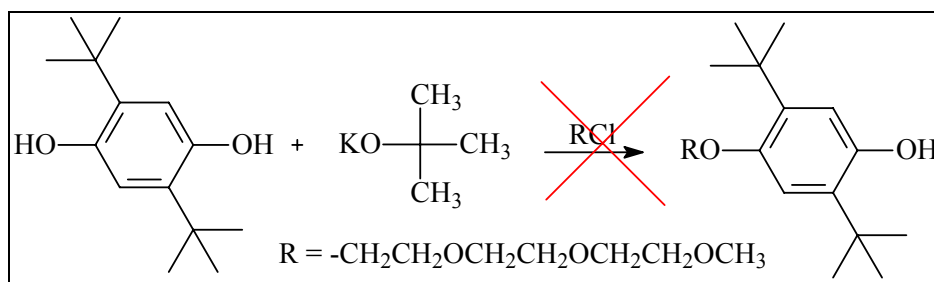


Figura 4.43 Formação de TBHPEG usando *tert*-butóxido de potássio.

Entretanto, não houve a formação do produto desejado com esta metodologia. Além disso, é importante ressaltar que a reação teve que ser realizada com solvente orgânico, diferentemente da reação realizada para a formação do composto HPEG, devido a insolubilidade da 2,5-di-*tert*-butil-1,4-hidroquinona em água.

Como para formação do produto HPEG obteve-se um excelente rendimento e pureza utilizando-se a 1,4-quinona, decidiu-se empregar o mesmo procedimento para a formação do composto TBHPEG. O esquema desta nova rota sintética adotada está apresentado na Figura 4.44.

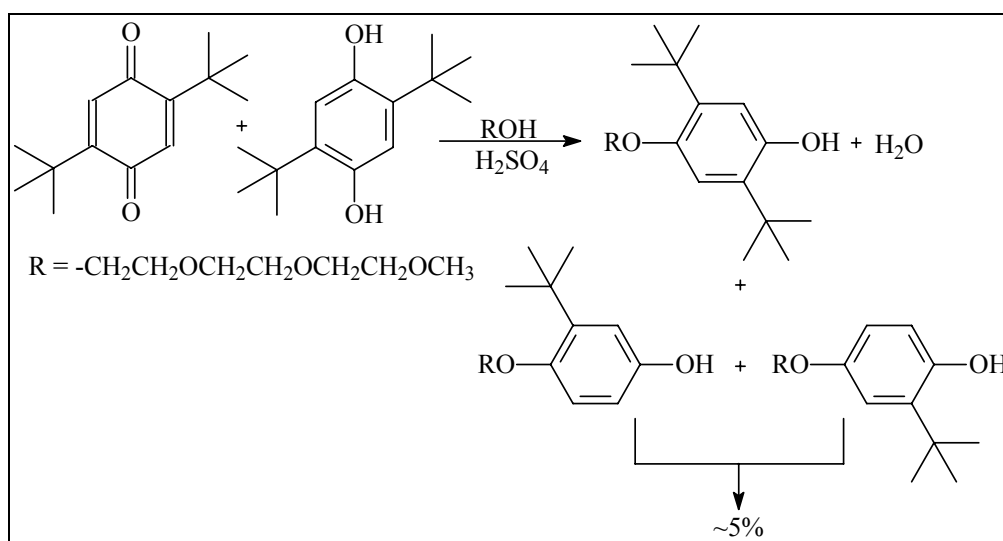


Figura 4.44: Formação de TBHPEG usando 2,5-di-*tert*-butil-1,4-quinona.

O produto desejado somente foi obtido quando utilizou-se a 2,5-di-*tert*-butil-1,4-quinona. O rendimento para esta síntese não foi muito alto, mas obteve-se um produto relativamente puro. Há uma pequena quantidade (em torno de 5%) de subprodutos formados pela perda de um grupo *tert*-butila durante a reação. Constatou-se que a formação deste subproduto é tanto maior quanto maior for a temperatura de refluxo utilizada na reação, pois dentre os diferentes solventes testados [diclorometano (PE=40°C), clorofórmio (PE=60°C) e

1,2-dicloroetano (PE=87°C)] verificou-se que para o 1,2-dicloroetano obtinha-se grande quantidade deste subproduto formado em um mesmo tempo de reação, quando comparado com as reações realizadas com diclorometano e clorofórmio. Os cromatogramas das reações realizadas com diferentes solventes estão apresentados na Figura 4.45.

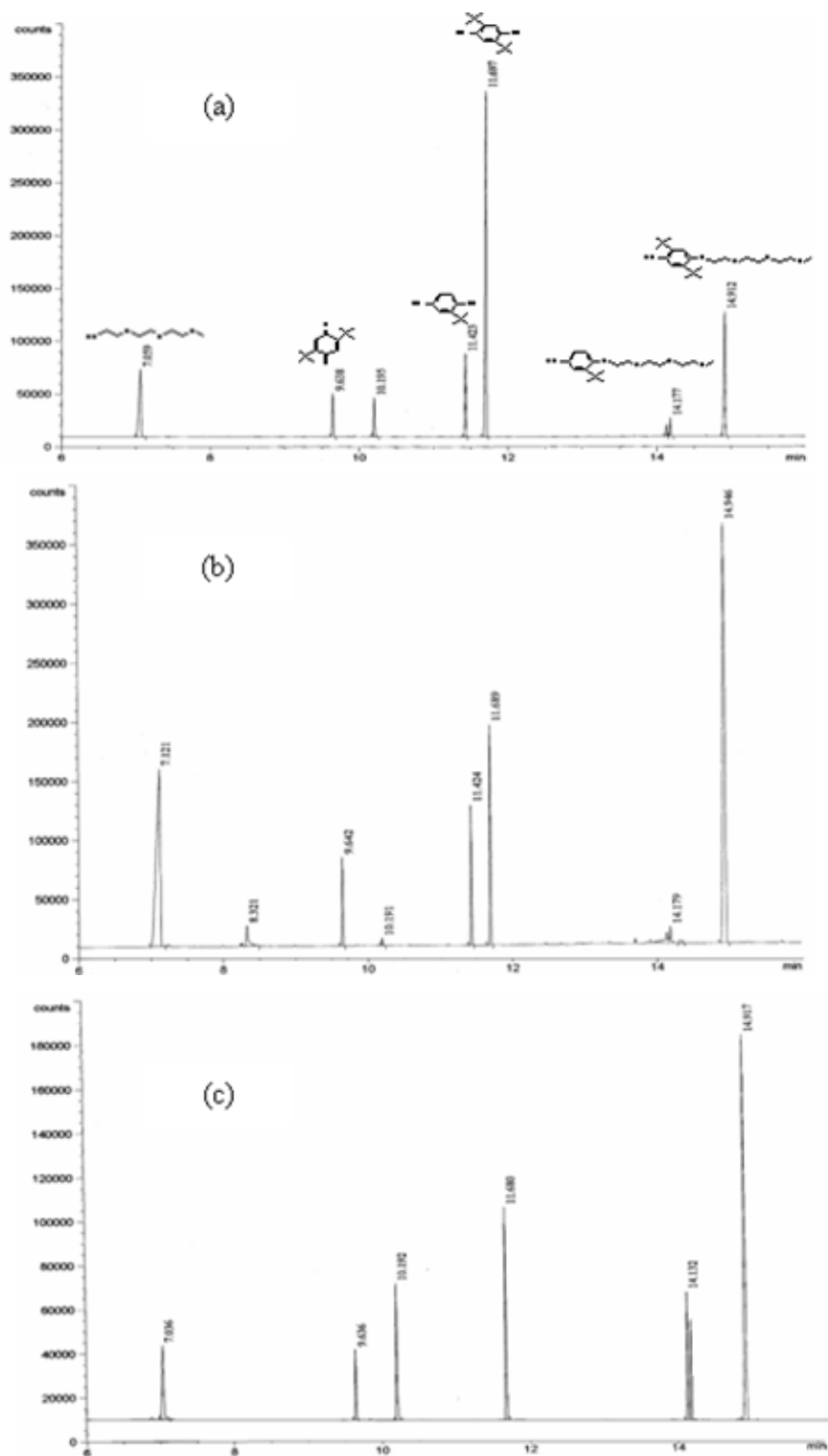


Figura 4.45: Cromatogramas da obtenção de THPEG com diferentes solventes, após 20 horas de reação: (a) diclorometano, (b) clorofórmio e (c) dicloroetano.

Analisando-se a Figura 4.45, percebe-se que o melhor solvente para ser utilizado na reação de formação do composto TBHPEG é o clorofórmio, pois foi o sistema que produziu uma maior quantidade do produto desejado com a menor formação de subprodutos. No entanto, quando utilizou-se grandes quantidades de substratos, o sistema não forneceu o mesmo rendimento. Isto pode ser melhor explicado se analisarmos novamente a Figura 4.44. Nesta figura podemos observar que há também a formação de água como produto da reação, que pode estar deslocando o equilíbrio devido a maior quantidade formada quando utiliza-se maior quantidade de substrato. Para verificar esta hipótese, realizou-se uma reação com as mesmas quantidades de substratos, mas utilizando-se benzeno como solvente e um aparelho chamado "Dean-Stark", que permite a remoção da água formada do meio reacional. O resultado desta reação pode ser visualizado na Figura 4.46, comparando-se com a mesma reação quando realizada com clorofórmio.

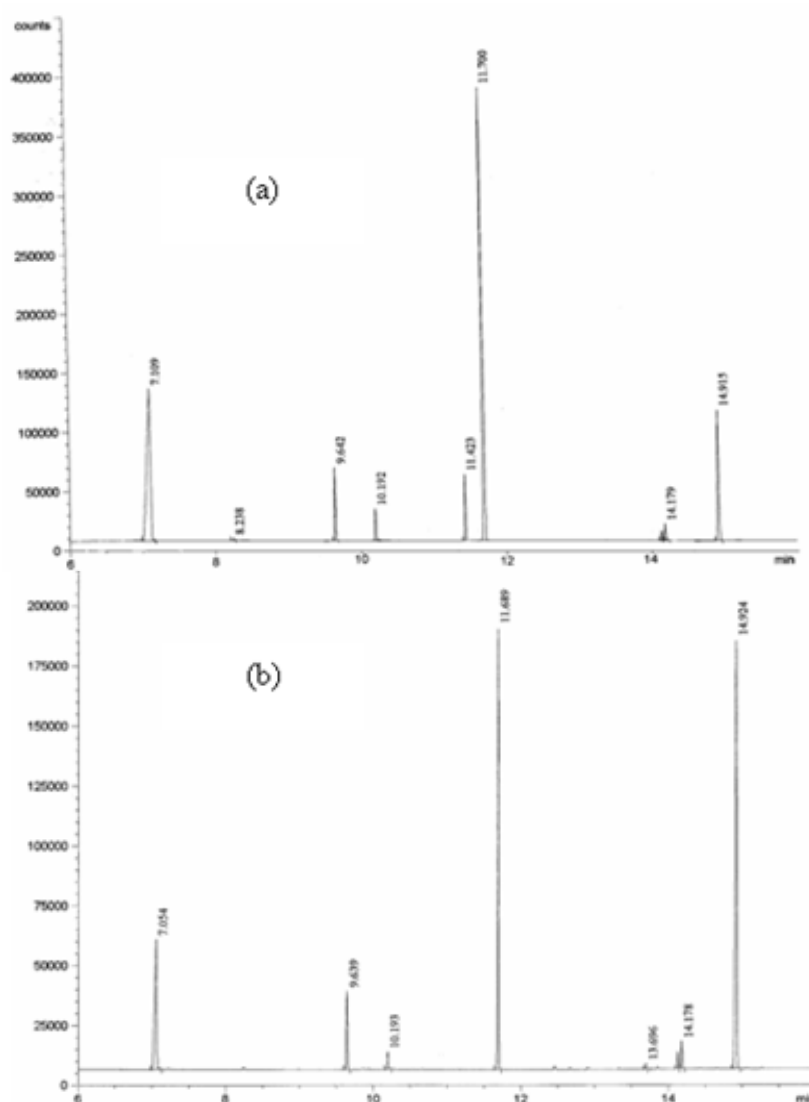


Figura 4.46: Cromatogramas das reações para obtenção do TBHPEG utilizando-se as mesmas quantidades de reagentes: (a) reação com clorofórmio e (b) reação com benzeno.

Como apresentado na Figura 4.46, o procedimento utilizando-se benzeno e Dean-Stark foi o que resultou em uma maior quantidade do produto desejado com uma menor quantidade de subprodutos. A destilação com forno de bolas foi a maneira mais rápida e conveniente de separar do produto formado os substratos que não reagiram. Na Figura 4.47 apresenta-se o cromatograma do produto após este processo de purificação.

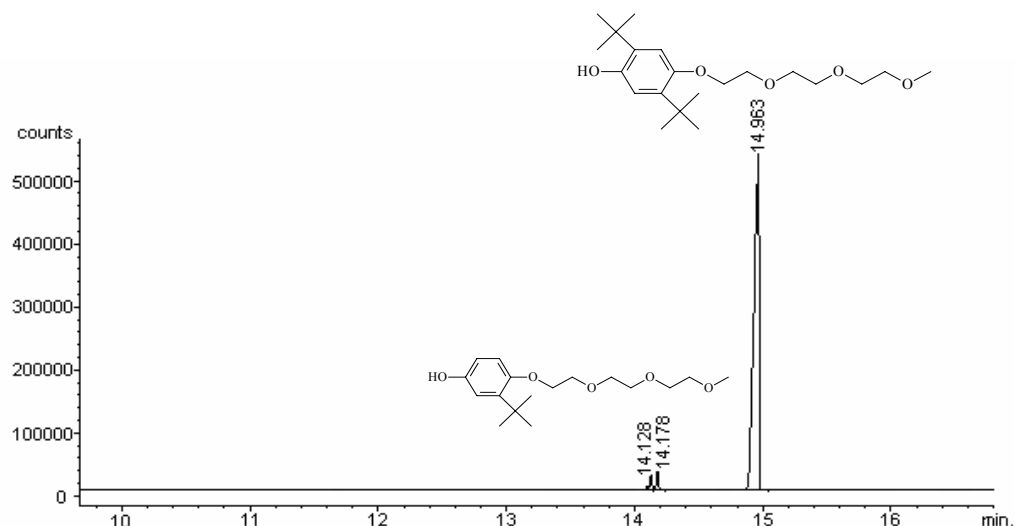


Figura 4.47: Cromatograma do composto TBHPEG após purificação com forno de bolas.

4.3.2) Síntese dos ligantes

4.3.2.1) Tentativa de síntese da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina (FOFPEG)

Neste ítem se descreve os resultados dos procedimentos utilizados para a síntese da fosfina FOFPEG que, ao contrário do que se esperava, não produziram o composto desejado. O primeiro procedimento testado foi um sistema muito utilizado para a síntese de diferentes tipos de fosfina, que emprega *n*-butilítio. O esquema da formação da fosfina pretendida com *n*-BuLi está apresentado na Figura 4.48.

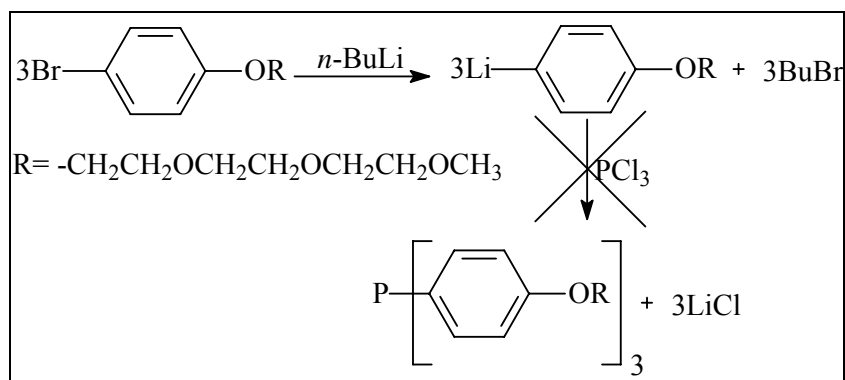


Figura 4.48: Esquema da reação de formação da fosfina FOFPEG usando *n*-BuLi.

Analisando-se o espectro de RMN-³¹P para o produto após esta reação, observou-se um sinal de fósforo localizado a 8,6 ppm. Este pico foi descartado como sendo o sinal de fósforo para a fosfina pretendida, pois esperava-se que o sinal de fósforo da fosfina FOFPEG fosse aproximadamente igual ao da tri-(4-metóxfenil)fosfina (-9,1 ppm) devido à semelhança entre estes dois compostos. Além disso, o espectro de RMN-¹H revelou um triplete localizado entre 0,8-1,0 ppm, que foi então relacionado a um subproduto formado conforme o esquema apresentado na Figura 4.49:

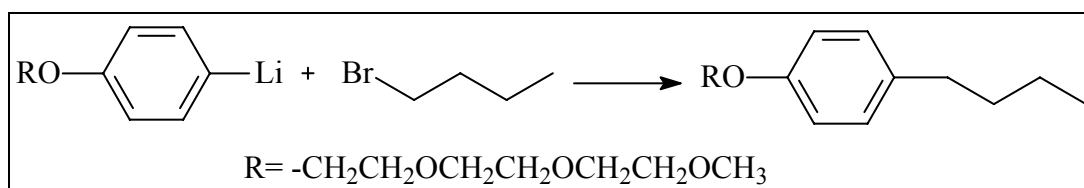


Figura 4.49: Esquema da formação de um subproduto durante a reação com *n*-BuLi.

Desta maneira, a rota sintética para formação da fosfina FOFPEG com *n*-BuLi foi descartada por não fornecer o produto desejado e também porque há a formação de um subproduto de difícil separação do meio reacional.

Com isto, decidiu-se testar uma outra rota sintética que também é muito utilizada para a síntese de fosfinas, a reação de Grignard. A Figura 4.50 mostra o esquema para a formação da fosfina FOFPEG fazendo-se uso desta reação.

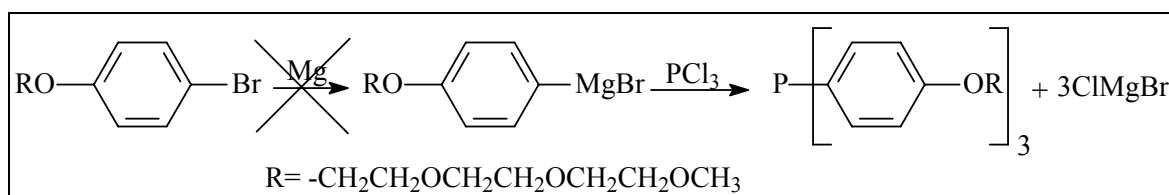


Figura 4.50: Esquema da formação da fosfina FOFPEG através da reação de Grignard.

As reações de formação do composto de Grignard são normalmente bastantes exotérmicas. Um fato bastante curioso nesta reação utilizando-se PEGBr foi que a mistura reacional não aqueceu, o que evidenciou que o reativo de Grignard não estava sendo formado. Por isso, decidiu-se deixar a mistura reacional (PEGBr + Mg) em um banho de ultrasom e em seguida continuar com o restante do procedimento. O produto obtido foi seco e analisado por RMN-³¹P e ¹H. A análise de RMN-³¹P forneceu um sinal localizado a 8,6 ppm, que também foi obtido para a reação com *n*-BuLi e o espectro de RMN-¹H é idêntico ao do composto PEGBr de partida. Além disso, a análise de cromatografia gasosa revelou que havia uma grande quantidade de PEGBr presente ao final da reação. Ainda na tentativa de obter-se o reagente de Grignard, realizou-se algumas reações aumentando o tempo de contato do balão contendo PEGBr+Mg no banho de ultrasom de 3 para 24 horas e também utilizando 1,2-bromoetano como agente iniciador da reação. Em todas estas tentativas o resultado foi o mesmo das reações anteriores. Embora esta reação seja bastante simples e como mencionado acima muito utilizada para a síntese de fosfinas, ela não forneceu o produto desejado, neste caso a fosfina FOFPEG.

Decidiu-se testar também a reação do composto PEGBr com Li metálico. O esquema desta reação pode ser visualizada na Figura 4.51.

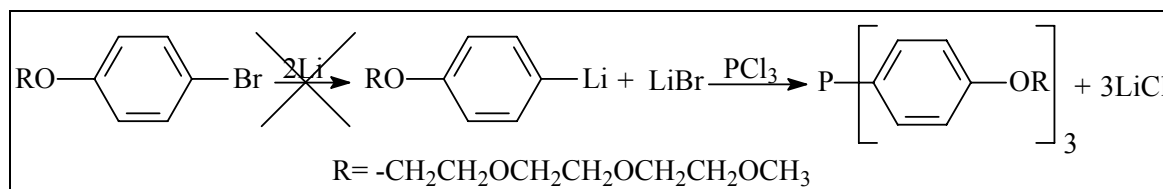


Figura 4.51: Esquema da formação da fosfina FOFPEG com lítio metálico.

Entretanto, o resultado desta reação foi o mesmo das reações anteriores, pois não houve a formação do produto esperado. O espectro de RMN-³¹P forneceu o mesmo sinal localizado a 8,6 ppm, o espectro de RMN-¹H é idêntico ao do composto PEGBr e a análise de CG indica uma grande quantidade de PEGBr sem reagir. Uma possível explicação para estes resultados foi apresentada por Burns e colaboradores⁽¹¹⁸⁾. Neste trabalho, os autores citam alguns exemplos de substratos que possuem heteroátomos em suas estruturas, como nitrilas, tosilatos e estéres, que não reagem com magnésio para formar o respectivo reagente de Grignard. A explicação fornecida pelos autores é de que este heteroátomo presente na estrutura do substrato estaria se coordenando à superfície do magnésio, impedindo que este último reaja com o haleto ligado ao substrato (normalmente bromo), bloqueando desta forma a formação do reagente de Grignard. Acredita-se que esta explicação aplique-se também à não

formação do reativo de Grignard quando utiliza-se PEGBr como substrato, já que o referido composto possui uma cadeia longa com quatro oxigênios que podem, segundo esta hipótese, facilmente se coordenar na superfície do magnésio. A mesma explicação aplica-se também aos resultados das reações realizadas com lítio metálico.

Pela hipótese apresentada, acredita-se que o sinal de fósforo observado em todos os testes realizados seja referente ao produto de hidrólise do tricloreto de fósforo, que foi adicionado em todas as reações efetuadas.

Em uma outra tentativa de síntese da fosfina FOFPEG através de reações convencionais, realizou-se a reação apresentada no esquema da Figura 4.52.

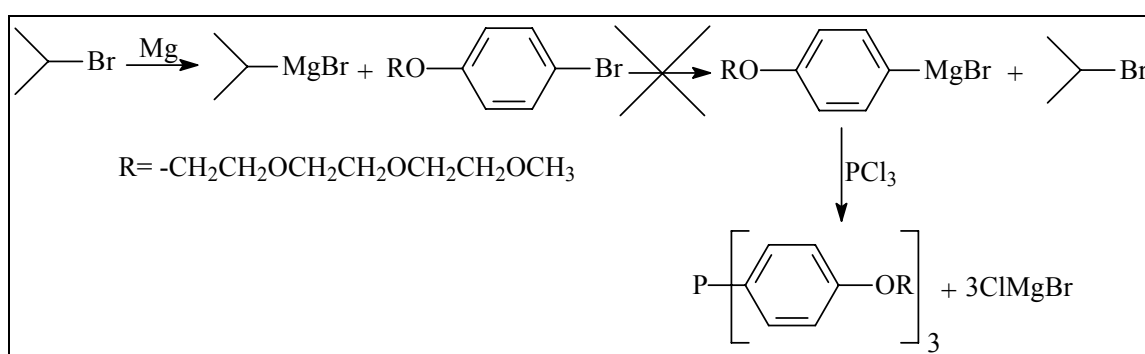


Figura 4.52: Esquema de síntese da fosfina FOFPEG, utilizando-se 2-bromopropano.

Na reação apresentada acima, tentou-se obter o reagente de Grignard do composto PEGBr realizando-se uma reação de troca entre o reagente de Grignard do 2-bromopropano e PEGBr. Entretanto, o resultado obtido ao final da reação novamente indicou que não houve a formação da fosfina pretendida, pois todas as análises de caracterização realizadas não coincidem com a estrutura do composto desejado. Embora os resultados obtidos não sejam nada animadores, continuou-se buscando outras alternativas para obter-se a fosfina desejada. Com isto, teve-se a idéia de obter-se a FOFPEG partindo-se de uma fosfina já descrita na literatura, a tri-(4-hidróxifenil)fosfina (HIDFOF), utilizando-se a rota sintética apresentada na Figura 4.53.

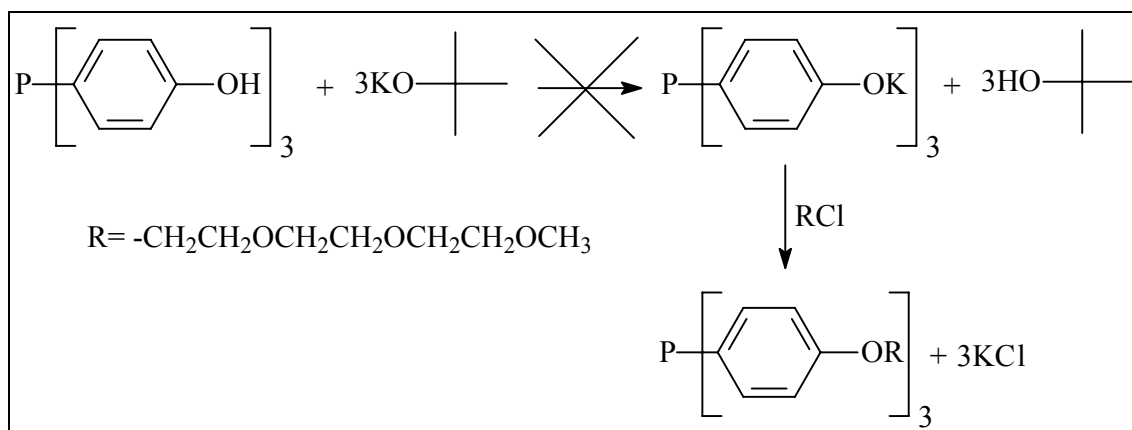


Figura 4.53: Esquema para obtenção da FOFPEG partindo da tri-(4-hidróxifenil)fosfina.

Conforme apresentado na figura acima, a rota sintética proposta é bastante simples e de fácil separação do produto do meio reacional. Como a tri-(4-hidróxifenil)fosfina basicamente se comporta como um fenol, esperava-se que o grupo OH da fosfina reagisse facilmente com a base *tert*-butóxido de potássio, formando um fenolato de potássio. Este sal formado posteriormente reagiria com PEGCl produzindo a fosfina desejada. No entanto, o produto obtido ao final da reação não foi a fosfina FOFPEG como desejado. O produto resultante desta reação apresenta um sinal no RMN-³¹P localizado a 23,1 ppm, que segundo a literatura^(119,120) é característico de compostos de fósforo com a seguinte estrutura :



Figura 4.54: Estrutura do composto de fósforo formado após reação com HIDFOF.

Além do sinal de RMN-³¹P a 23.3 ppm do composto da Figura 4.54 ser coerente com o de compostos similares descritos na literatura, a formação de tal produto também foi confirmada pela análise de massa por Electrospray, onde obteve-se uma massa molar exatamente igual ao da estrutura apresentada (457,17 g/mol). Outras reações foram realizadas utilizando-se somente a fosfina HIDFOF e PEGCl ou PEGI sem base e sem solvente (sob atmosfera inerte e aquecimento), ou utilizando-se carbonato de potássio como base em um meio reacional que continha acetona e PEGI. Ao final de todas estas reações obteve-se o mesmo espectro de RMN-³¹P, indicando que houve a formação do mesmo produto apresentado na Figura 4.54. É importante ressaltar que o outro sinal de fósforo que aparece na figura acima, localizado a aproximadamente 32 ppm, refere-se ao óxido da fosfina de partida.

Hong e colaboradores relataram em um trabalho publicado em 2006, o insucesso na síntese direta de uma fosfina contendo cadeias de polietilenoglicol⁽¹²¹⁾. Isto indica, que os resultados obtidos até então neste trabalho não são incomuns. Na literatura, há uma dificuldade em encontrar-se trabalhos que detalhem onde os "métodos diretos" de síntese falham na obtenção de fosfinas com cadeias de PEG.

Desta maneira, acredita-se que os resultados obtidos neste trabalho, embora negativos, sejam bastante úteis para entender o porquê destes métodos diretos não funcionarem quando deseja-se obter este tipo de ligante. Nas reações com *n*-BuLi, verificou-se que há a formação de um subproduto que consome uma significativa quantidade de PEGBr além de ser difícil de se separar. Para as reações com magnésio e lítio metálico, acredita-se que o heteroátomo presente na estrutura do PEGBr se coordene à superfície do metal, impedindo que a reação de formação do reagente de Grignard, para o magnésio e de formação do produto litiado, para as reações com lítio, ocorram. Finalmente, para as reações entre PEGBr e o reagente de Grignard do 2-bromopropano, obtém-se uma mistura de produtos não identificados, mas pelas análises de RMN-¹H e ³¹P observou-se que nenhum deles refere-se à fosfina desejada.

4.3.2.2) Síntese da fosfina FOFPEG a partir do óxido da tri-(4-hidróxifenil)fosfina

Como todas as tentativas de obter-se a fosfina FOFPEG não foram bem sucedidas, decidiu-se utilizar a mesma metodologia descrita por Sinou e colaboradores⁽¹²²⁾, aplicada na obtenção de fosfinas com cadeias fluoradas. A rota sintética apresentada por este autor, utiliza o óxido da fosfina tri-(4-hidroxifenil)fosfina (OHIDFOF) como substrato de partida. Então,

com base no trabalho deste autor, realizou-se alguns testes para obter-se primeiramente o óxido da fosfina FOFPEG. Utilizou-se inicialmente carbonato de potássio como base e PEGCl como agente alquilante.

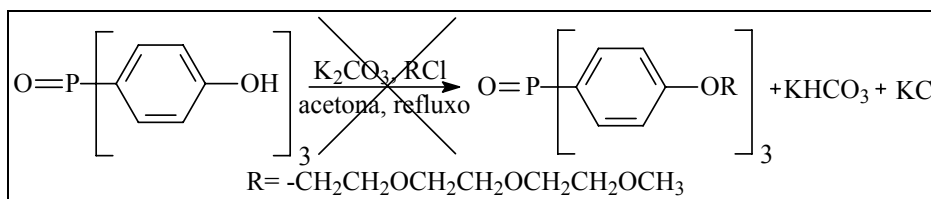


Figura 4.55: Formação da OHIDFOF usando carbonato de potássio como base.

Entretanto, contrário ao descrito na literatura⁽¹²³⁾, não ocorreu a reação pretendida com a formação do óxido de FOFPEG. Decidiu-se então realizar novamente a mesma reação, utilizando-se hidróxido de céσιο como base, conforme esquema apresentado na Figura 4.56.

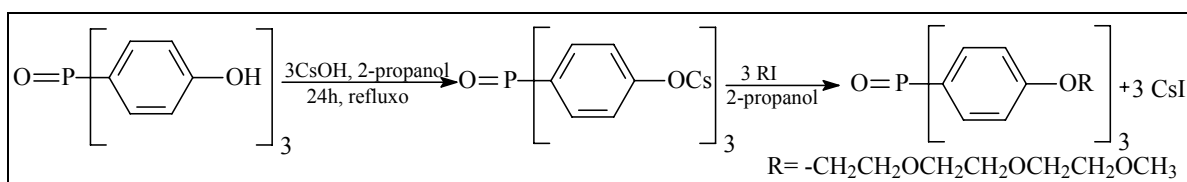


Figura 4.56: Formação do óxido de FOFPEG usando hidróxido de céσιο e OHIDFOF.

Ao final desta reação o produto obtido foi caracterizado por RMN-³¹P, fornecendo o espectro apresentado na Figura 4.57:

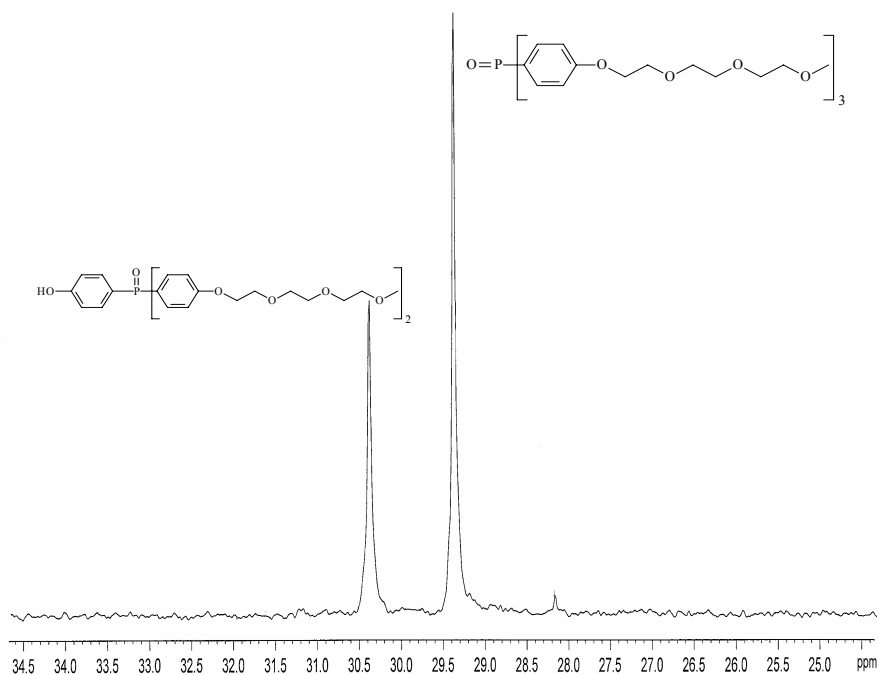


Figura 4.57: Espectro de RMN- ^{31}P obtido da reação entre CsOH e OHIDFOF.

Como apresentado acima, o espectro de fósforo forneceu dois sinais localizados a 30,4 ppm e 29,4 ppm, sendo ambos atribuídos às estruturas ilustradas. Para confirmar a hipótese de que houve a formação da OFOFPEG, mas que a reação foi incompleta gerando o produto referente ao sinal a 30,4 ppm, a mesma amostra foi submetida a uma nova reação com CsOH, empregando-se as mesmas condições reacionais do experimento anterior. O resultado da análise de RMN- ^{31}P desta nova reação está apresentado na Figura 4.58.

Embora as reações com hidróxido de céσιο tenham sido eficientes, formando o produto desejado, este é um reagente muito caro quando se pensa em realizar esta reação em grande escala. Por isso, testou-se a reação de síntese do óxido da FOFPEG utilizando-se hidróxido de sódio como base, visando baratear o custo do processo, já que o NaOH é uma base fácil de obter-se e de preço muito mais acessível que o CsOH. Os resultados obtidos com hidróxido de sódio indicam que esta base também é apropriada para utilizar-se na síntese da OFOFPEG, pois forneceu os mesmos espectros de RMN apresentados nas Figuras 4.58 e 4.59. Além disso, o uso do NaOH tem a vantagem de que possibilita realizar a síntese com um excesso de base, pois esta é facilmente retirada através de lavagens do produto reacional com água. Isto significa, que com somente uma reação obtém-se o produto OFOFPEG, ao contrário da reação com CsOH em que normalmente foram necessárias duas reações com a mesma amostra para obter-se o produto puro.

Como a metodologia para obter-se o óxido da FOFPEG já estava praticamente otimizada, o seguinte passo foi realizar a reação com triclorossilano para se reduzir o óxido da fosfina⁽¹²²⁾, como apresentado no esquema da Figura 4.60.

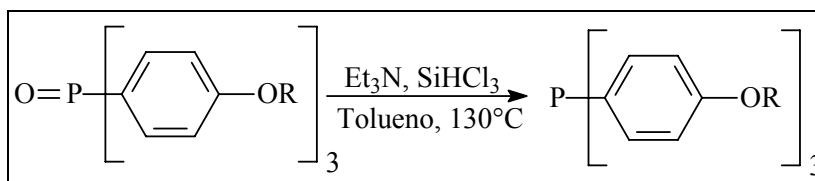
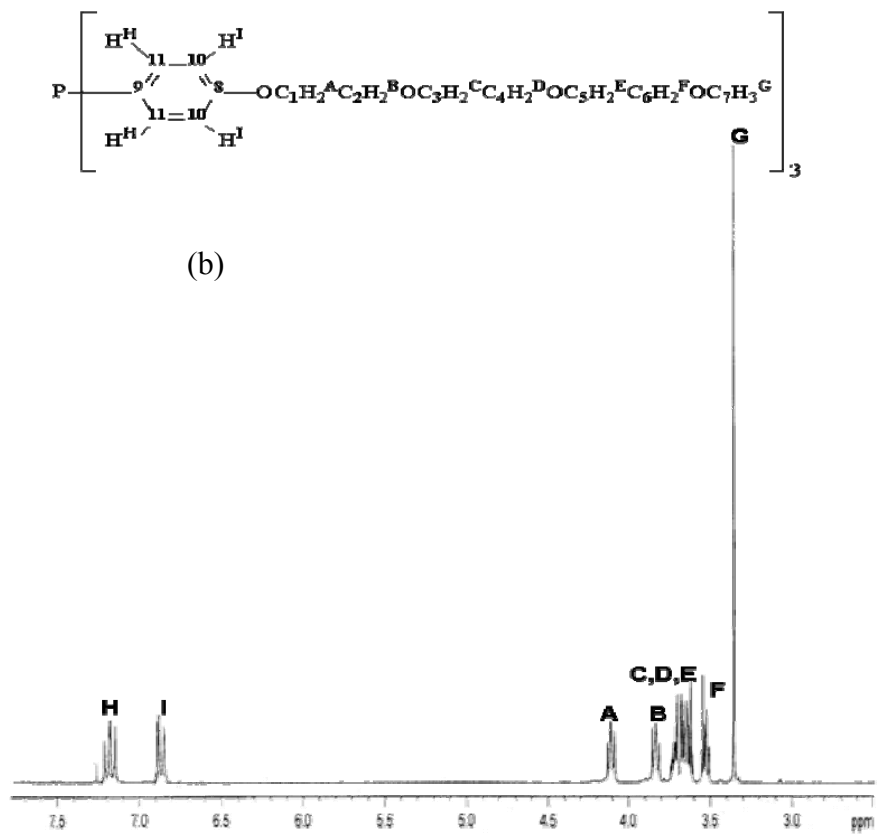
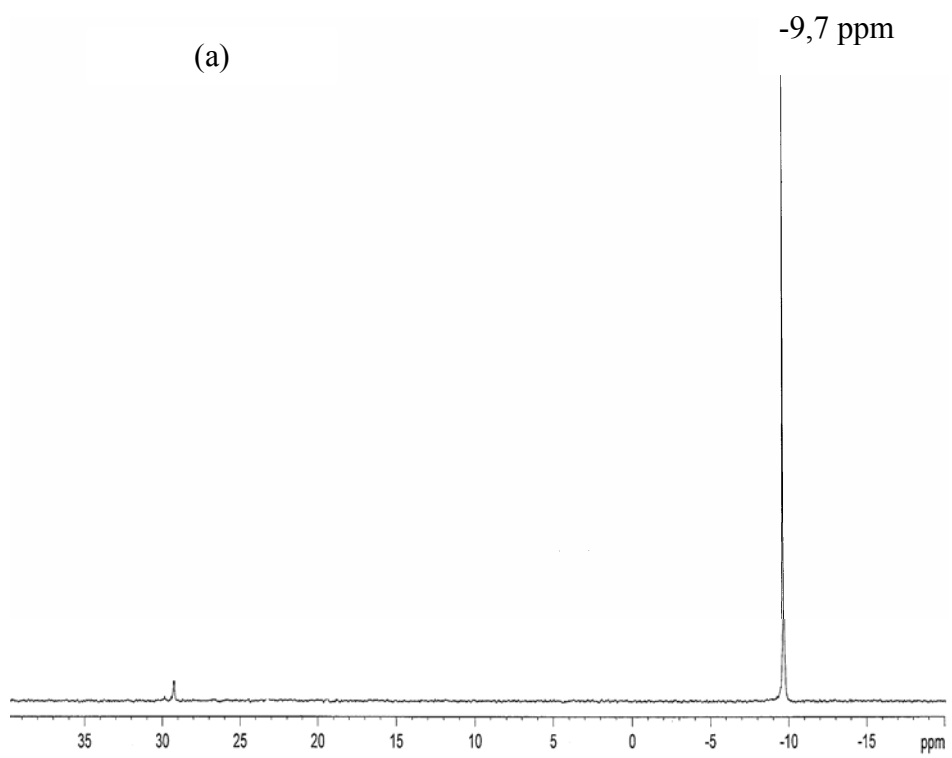


Figura 4.60: Esquema da reação entre OFOFPEG e triclorossilano.

O resultado desta reação pode ser visualizado nos espectros da Figura 4.61, onde confirma-se que este procedimento adotado é o mais conveniente e indicado para obter-se a tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfina (FOFPEG).



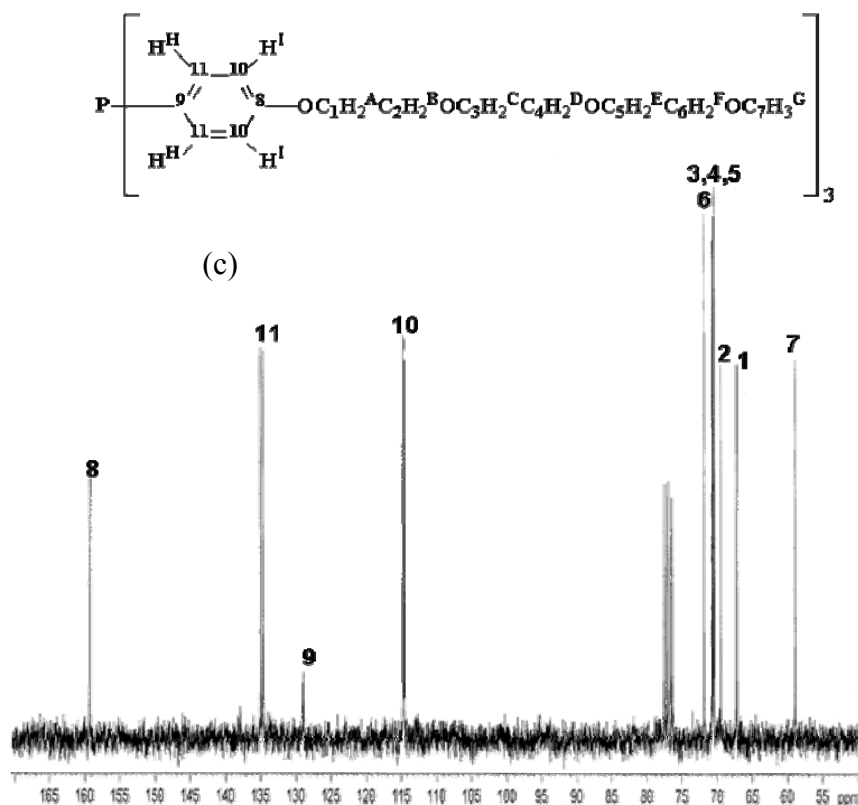


Figura 4.61: Espectros de RMN da fosfina FOFPEG: RMN- ^{31}P (a), RMN- ^1H (b) e RMN- ^{13}C (c).

Jin e colaboradores em 1997 relataram que há uma limitação sintética entre compostos de fósforo e derivados com cadeias de poliéteres⁽⁴⁶⁾. Inclusive neste mesmo trabalho, os autores descrevem que a principal rota de obtenção de fosfinas com cadeias de PEG é através da etoxilação de compostos contendo hidrogênios ativos. Entretanto, neste trabalho demonstrou-se que outra metodologia também eficiente pode ser aplicada para a obtenção de fosfinas contendo cadeias de polietilenoglicol. Desta maneira, ampliou-se as possibilidades de síntese deste tipo de ligante, fazendo com que a obtenção destes compostos não fique limitada a somente um único processo sintético viável.

Além disso, a metodologia apresentada neste trabalho possui a vantagem de se saber exatamente qual é o tamanho das cadeias de PEG presentes em cada anel aromático que compõe a fosfina no final do processo. Isto não ocorre em outros trabalhos publicados na literatura, pois geralmente estes fazem uso da etoxilação da tri-(4-hidroxifenil)fosfina^(46,47,51). Por se tratar basicamente de uma polimerização, é difícil de se ter o controle sobre os tamanhos de cadeias de PEG que cada anel aromático apresentará ao final da reação. No entanto, no processo proposto neste trabalho, sabe-se perfeitamente qual é o tamanho das cadeias de PEG que estão presentes em cada anel aromático da fosfina resultante.

4.3.2.3) Síntese da tri-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fosfito (FOTHPEG)

O esquema do procedimento adotado para a síntese do fosfito FOTHPEG está apresentado na figura abaixo.

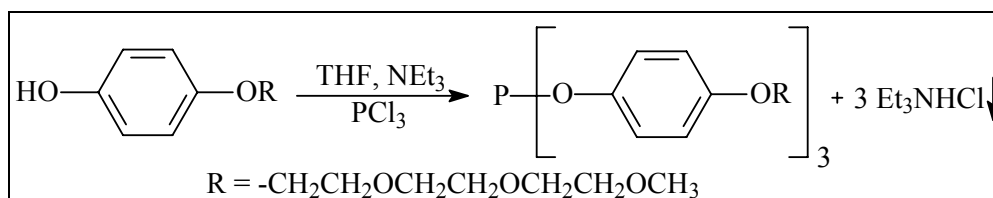


Figura 4.62: Esquema reacional para obtenção do fosfito FOTHPEG.

A rota sintética utilizada é bastante simples, de fácil purificação do produto final e fornece um excelente rendimento. O fosfito obtido foi caracterizado por RMN-³¹P, ¹H, ¹³C e massas por Electrospray. Todos os sinais dos espectros de RMN obtidos para o produto concordam com a estrutura do fosfito pretendido. Além disso, a formação e a pureza do produto também foi confirmada pela análise de massa por Electrospray, pois obteve-se uma massa molar igual ao do fosfito desejado.

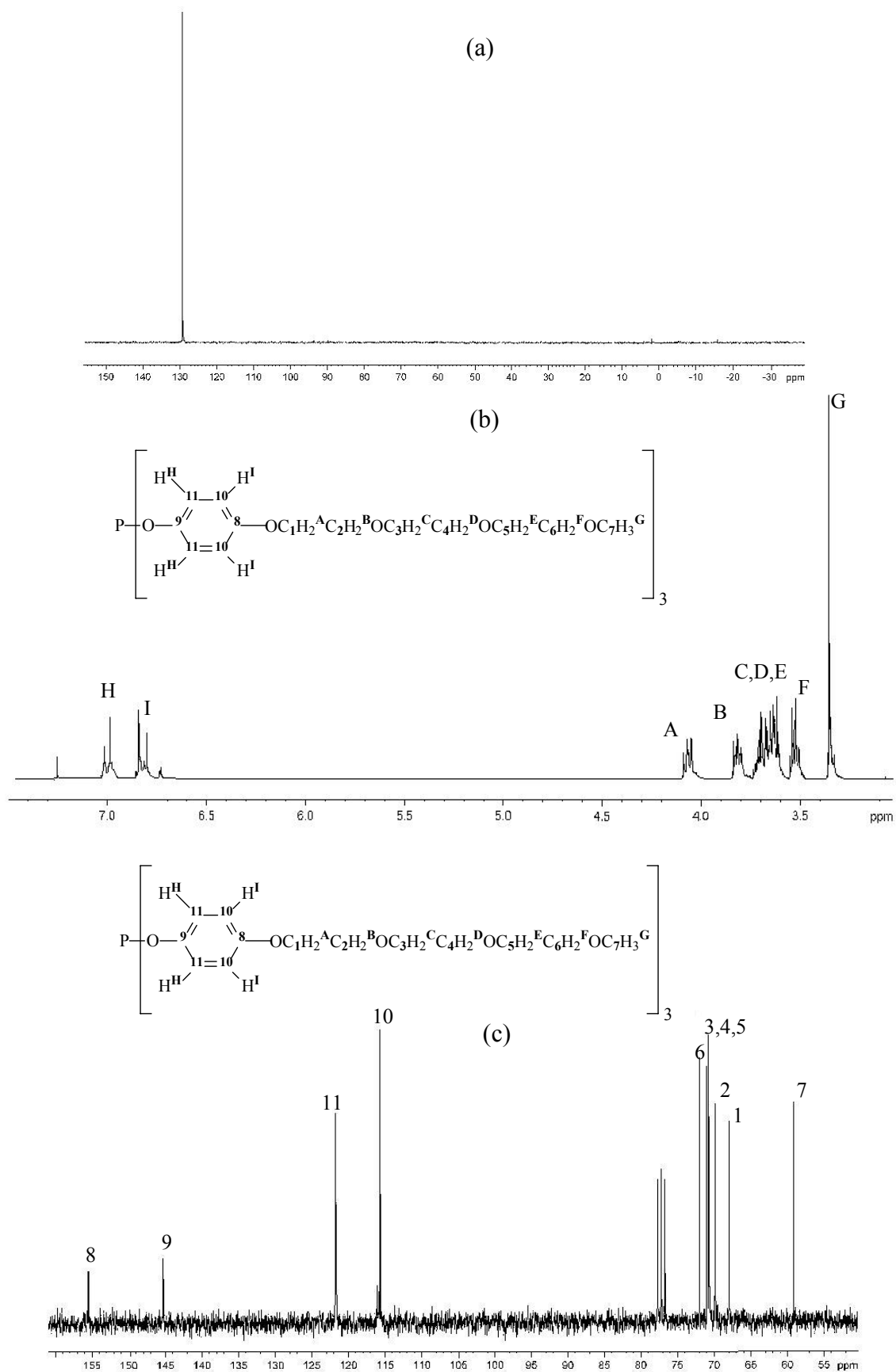


Figura 4.63: Espectros de RMN para o fosfito FOTHPEG: RMN- ^{31}P (a), RMN- ^1H (b) e RMN- ^{13}C (c).

4.3.2.4) Tentativa de síntese da tri-(2,5-di-*tert*-butil-4-trietilenoglicol monometil éter fenil)fosfito (FOTBHPEG)

Com o resultado positivo obtido na síntese do fosfito FOTHPEG, decidiu-se realizar a síntese de um ligante que tivesse em sua estrutura cadeias de polietilenoglicol e que ao mesmo tempo fosse similar ao fosfito sintetizado por Jongsma e colaboradores⁽¹⁰¹⁾, o tri-*o-tert*-butilfenil fosfito, já que com este fosfito os referidos autores obtiveram excelentes resultados na hidroformilação de olefinas internas e terminais. Com isto, realizou-se a síntese apresentada na Figura 4.64, utilizando-se o TBHPEG sintetizado no item 3.3.2.9.2.

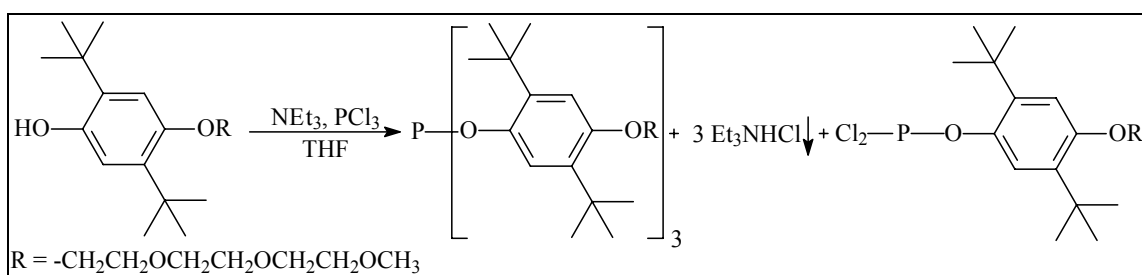


Figura 4.64 Esquema de síntese do FOTBHPEG utilizando-se NEt_3 e PCl_3 .

Como apresentado na figura acima, ao final da reação observou-se que havia uma quantidade significativa de diclorofosfito (um intermediário da reação) que não reagiu com o TBHPEG para formar o fosfito desejado. A presença deste diclorofosfito foi confirmada pela análise de RMN^{-31}P , devido a posição do sinal deste composto ser característico de compostos de fósforo clorados, conforme referência na literatura⁽¹²⁰⁾. Também realizou-se um teste com uma pequena quantidade da amostra, que consistiu em adicionar água destilada ao produto da reação, extrair com éter etílico e realizar-se novamente a análise de RMN^{-31}P . O resultado deste teste pode ser visualizado na figura abaixo.

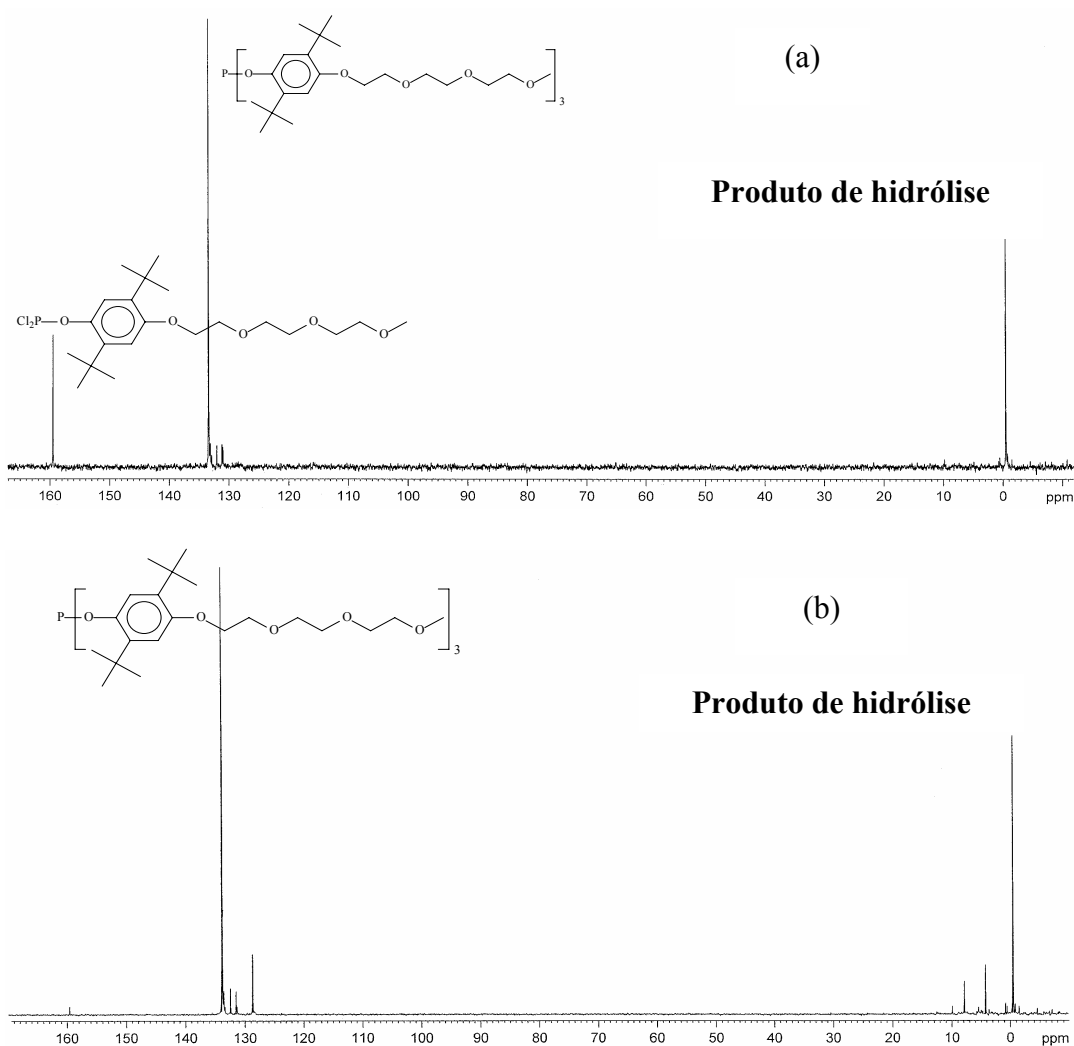


Figura 4.65: Resultado do teste realizado para verificar a presença de diclorofosfito no produto da reação de síntese do FOTBHPEG: (a) antes da lavagem com água e (b) após lavagem com água.

Analisando-se os espectros da Figura 4.64, não há dúvidas de que o sinal localizado a aproximadamente 159 ppm refere-se ao diclorofosfito. Isto porque tais produtos se hidrolisam facilmente quando em contato com água. Desta forma, esperava-se que o sinal a 159 ppm diminuísse e o sinal de seu produto de hidrólise, localizado a $-0,56$ ppm, aumentasse, fato que foi observado nos espectros apresentados. Com base neste resultado, pensou-se que para obter-se o fosfito desejado seria necessário aumentar a temperatura da reação. Com isto, decidiu-se trocar o solvente THF (PE=66°C) por tolueno (PE=110°C) e deixar a reação em refluxo por um período de tempo maior. No entanto, esta troca de solvente também não

forneceu o resultado esperado pois o espectro de RMN-³¹P obtido ao final da reação foi o mesmo apresentado na Figura 4.65.

Decidiu-se então utilizar a mesma metodologia aplicada na síntese do tri-*o-tert*-butilfenil fosfito, já que o produto pretendido possui uma estrutura semelhante ao fosfito citado, o qual utiliza *N,N*-dimetilaniлина como base⁽¹⁰¹⁾. A rota sintética adotada pode ser visualizada na Figura 4.66.

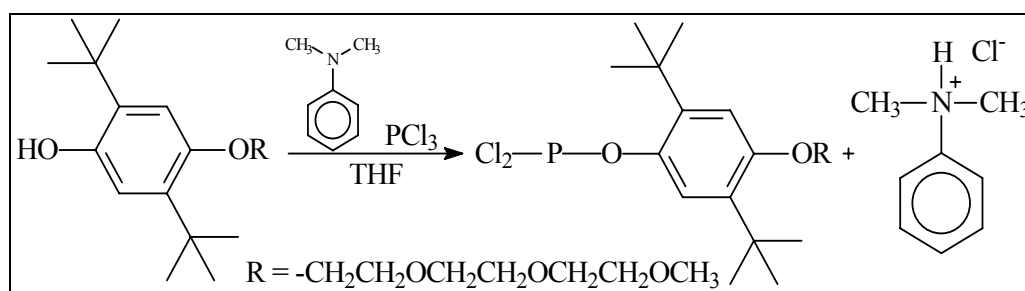
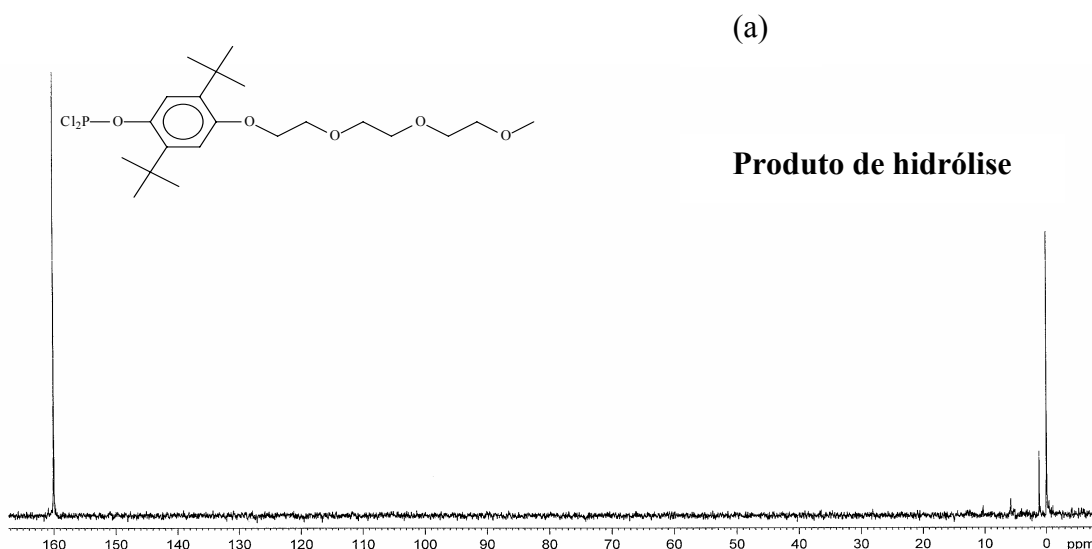


Figura 4.66: Esquema de síntese do fosfito FOTBHPEG usando *N,N*-dimetilaniлина.

Ao final do tempo reacional uma alíquota da mistura foi retirada e analisada por RMN-³¹P, obtendo-se somente a presença do sinal relativo ao diclorofosfito. Decidiu-se então, adicionar mais amina e deixar a reação sob refluxo durante toda a noite. Ao final deste período uma nova alíquota foi retirada e analisada por RMN-³¹P, não se observando a formação do produto desejado. Somente havia a presença do diclorofosfito e de seu produto de hidrólise. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 4.67.



(b)

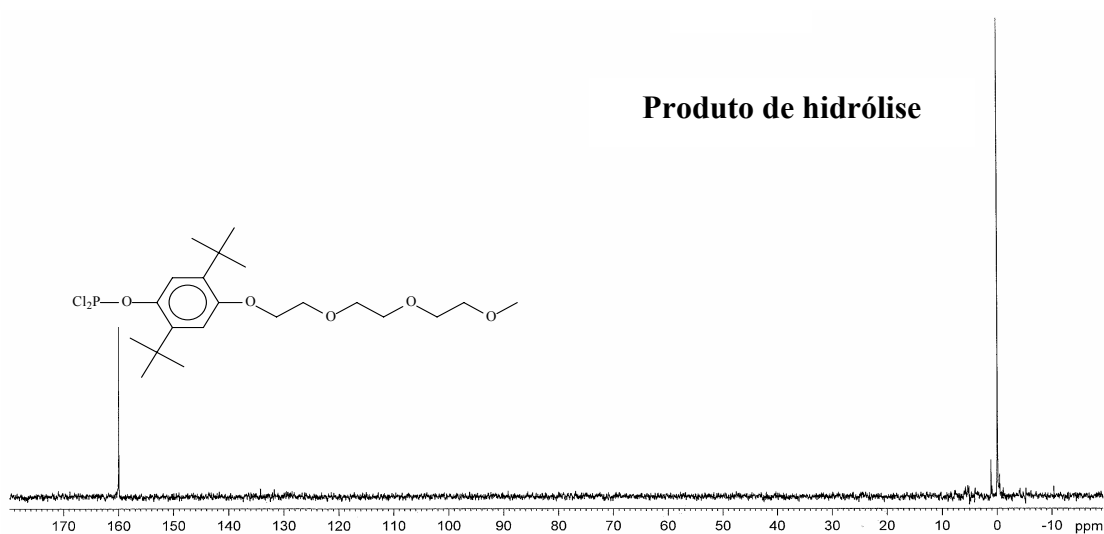


Figura 4.67: Espectros de RMN-³¹P do produto obtido da reação com *N,N*-dimetilaniлина: (a) produto obtido antes de adicionar-se mais amina e (b) produto obtido após adicionar-se um excesso de amina.

Como uma última tentativa de se obter o fosfito FOTBHPEG, realizou-se a reação apresentada na Figura 4.68, utilizando-se *n*-butilítio.

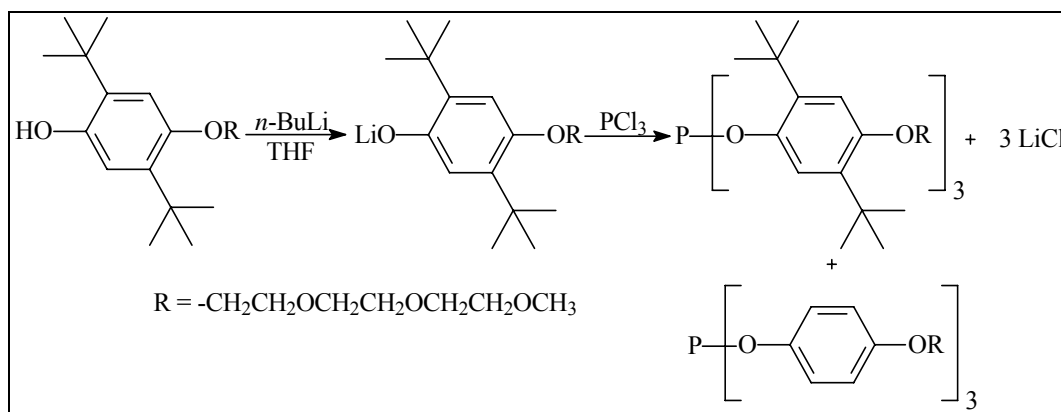


Figura 4.68: Esquema da síntese do fosfito FOTBHPEG usando *n*-butilítio.

Ao final da reação realizou-se a análise de RMN-³¹P, onde o espectro do produto obtido está apresentado na Figura 4.69.

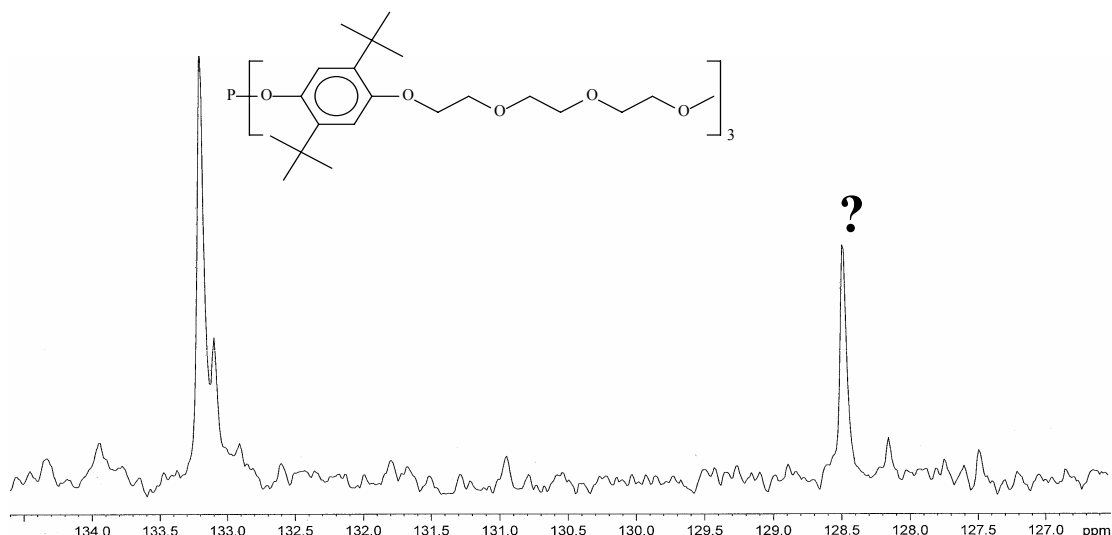


Figura 4.69: Espectro de RMN-³¹P do produto obtido da reação com *n*-butilíto.

Analisando-se o espectro da figura acima, verifica-se que por esta metodologia não há a presença do diclorofosfito ao final da reação. No entanto, juntamente com o sinal do produto desejado, localizado a aproximadamente 133 ppm (assume-se este sinal como sendo a do produto desejado por comparação feita com o tri-*o*-*tert*butilfenil fosfito, em que seu sinal no RMN-³¹P aparece a aproximadamente 130 ppm) aparece um outro sinal localizado a 128 ppm. Este novo sinal, curiosamente, aparece na mesma região do fosfito FOTHPEG (129 ppm) (resultado apresentado no item 4.3.2.3), formado pela perda dos dois grupos *tert*-butilas no decorrer da reação. Não foi possível confirmar se este sinal a 128 ppm realmente refere-se ao fosfito FOTHPEG, entretanto, é uma possibilidade bastante plausível, visto que para a reação de formação do composto TBHPEG, observou-se que o produto perde com facilidade os grupos *tert*-butilas de sua estrutura.

4.3.2.5) Síntese da di-(4-trietilenoglicol monometiléter fenil)fenilfosfinito (FOTPHPEG)

A metodologia utilizada para a obtenção do fosfinito FOTPHPEG foi a mesma utilizada na síntese da FOTHPEG. O esquema da rota sintética aplicada está apresentado na Figura 4.70.

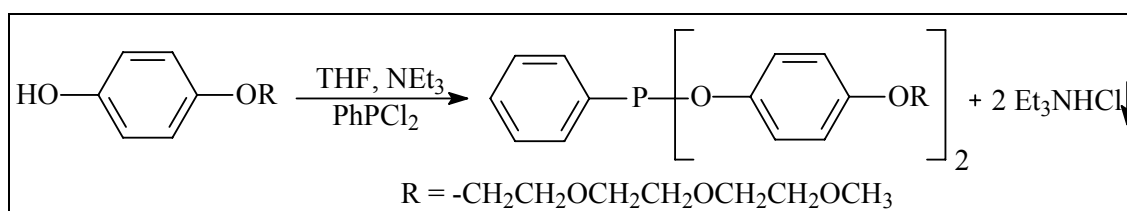
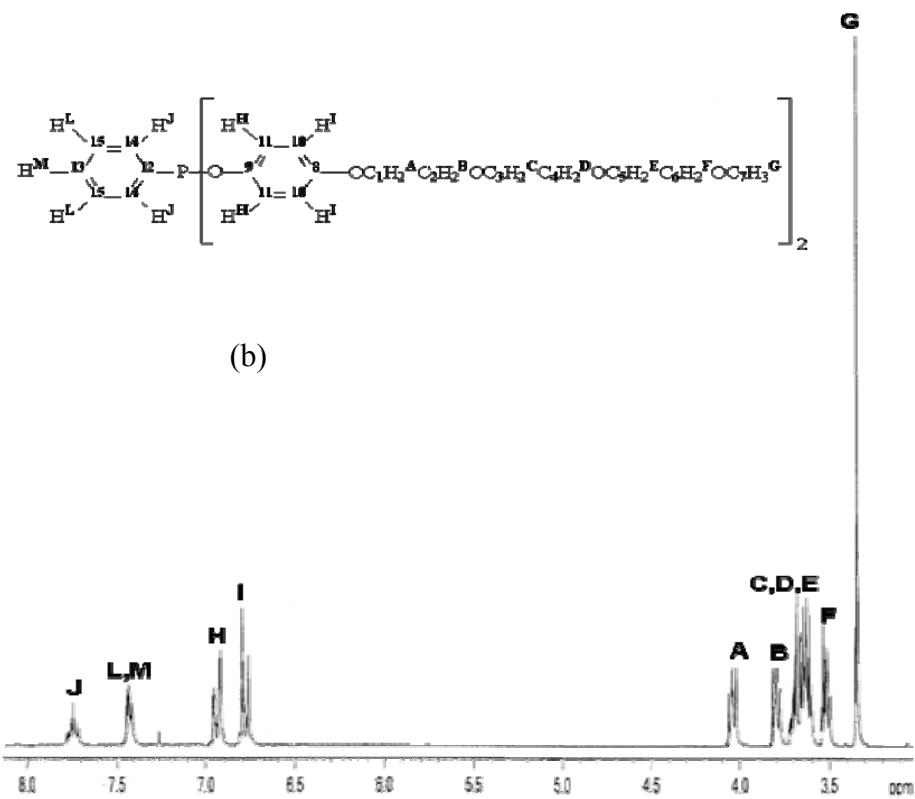
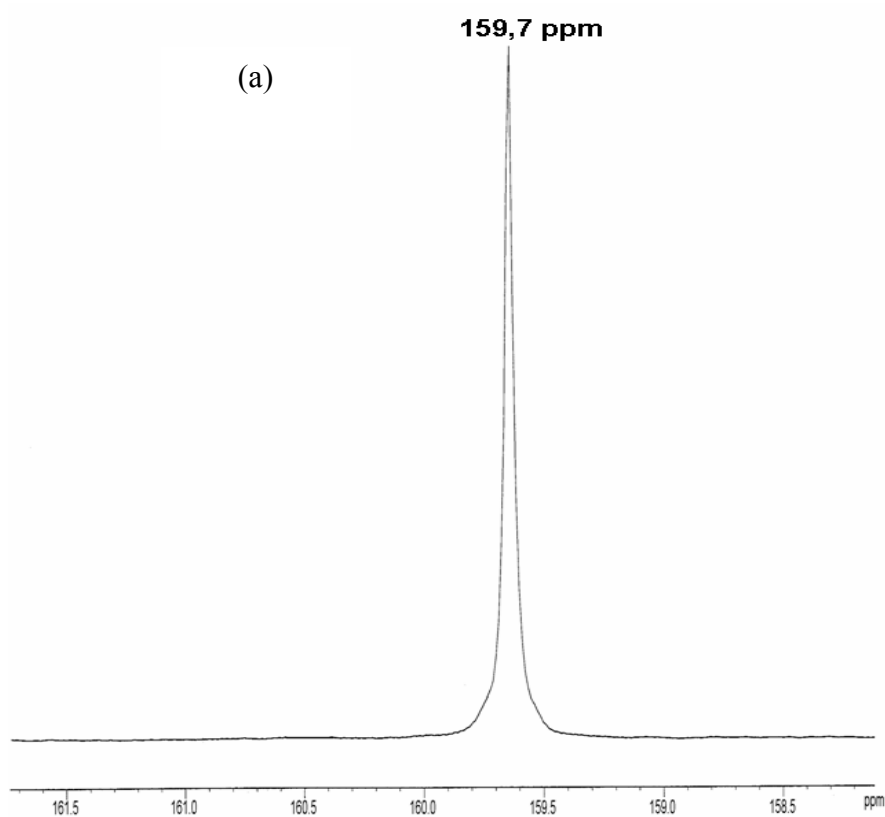


Figura 4.70: Esquema reacional da obtenção do FOTPHPEG.

O produto obtido foi caracterizado por RMN- ^{31}P , ^1H e ^{13}C . Os espectros de RMN obtidos para o produto concordam com a estrutura do ligante pretendido.



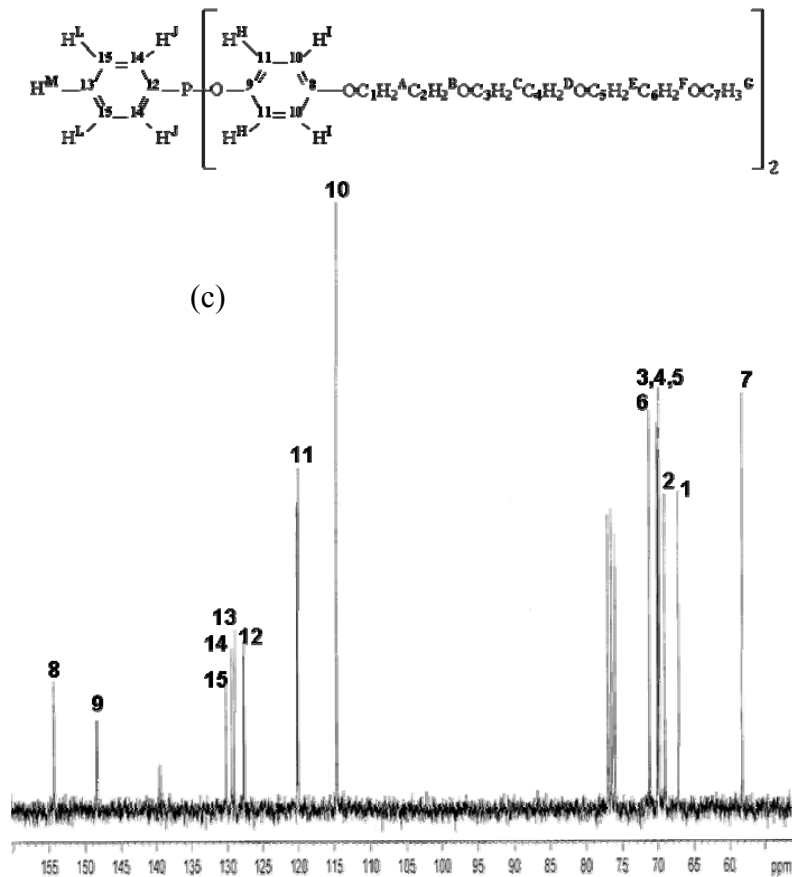


Figura 4.71: Espectros de RMN para o fosfinito FOTPHPEG: RMN-³¹P (a), RMN-¹H (b) e RMN-¹³C (c).

4.3.3) Síntese do complexo Rh(acac)(CO)₂

A síntese deste complexo foi realizada conforme procedimento descrito por Bayón e colaboradores⁽¹⁰²⁾.

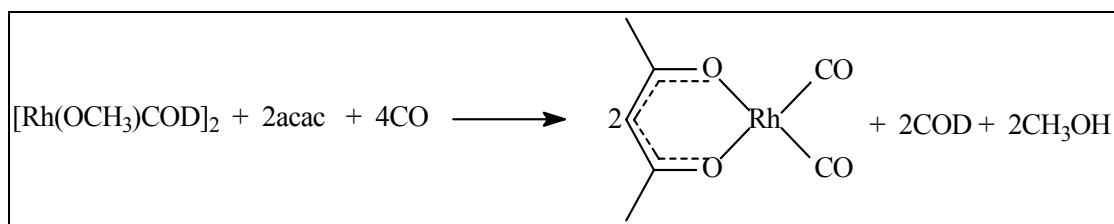


Figura 4.72: Esquema reacional para a obtenção do complexo Rh(acac)(CO)₂.

O complexo [Rh(OCH₃)COD]₂ foi sintetizado e gentilmente cedido por Yoselin Díaz (Departamento de Química- UAB). A partir do procedimento adotado, obtém-se o complexo Rh(acac)(CO)₂ com bom rendimento (85%). Os espectros de RMN-¹H e IV (em anexo) confirmam a obtenção do produto desejado.

4.4) HIDROFORMILAÇÃO USANDO O SISTEMA BIFÁSICO PEO/HEPTANO

O sistema de fases formado por *n*-heptano/poli(óxido de etileno)-PEO é o sistema bifásico mais simples e barato que se conhece atualmente, sendo aplicado a diferentes tipos de reações, com excelentes resultados em termos de reciclagens^(70,72-75). Entretanto, a lixiviação do complexo metálico, embora mínima, continua a ocorrer. A proposta deste trabalho, para contornar este problema, é utilizar precursores catalíticos do tipo HRhCO(PR₃)₃, em que um ou mais grupamentos R da fosfina tenham afinidade com a fase polar (PEO). Com isto, assegura-se a permanência do complexo metálico na fase PEO, minimizando a lixiviação e permitindo a reciclagem do mesmo.

Neste capítulo, apresenta-se os resultados obtidos nos testes catalíticos de hidroformilação realizados com os ligantes contendo cadeias de poli(etilenoglicol), sintetizados neste trabalho, utilizando-se o sistema de fases PEO/*n*-heptano.

Inicialmente, optou-se por utilizar o 1-hexeno como olefina padrão por ser um substrato simples, de fácil obtenção e barato. Como fase polar, decidiu-se utilizar um PEO de massa molar 400 (PEO-400), sendo este composto líquido a temperatura ambiente. Desta maneira, dispensou-se o uso de solventes para solubilizar a fase polar, além de ser mais fácil o seu manuseio.

Para determinarem-se quais condições reacionais seriam utilizadas para iniciar os testes de hidroformilação, verificou-se na literatura as condições que normalmente são aplicadas, quando utiliza-se ligantes contendo cadeias de poli(etilenoglicol) em suas estruturas^(46-54,71). Com base nos trabalhos encontrados na literatura, decidiu-se iniciar os testes catalíticos utilizando-se as seguintes condições reacionais: T=100°C; 40 bar; 0,0192 mmol de Rh; substrato/Rh=1000; ligante/Rh=10; 4 g de PEO-400; 5 horas.

4.4.1) Hidroformilação do 1-Hexeno com o sistema de fases PEO-400/*n*-heptano utilizando FOTHPEG como ligante

Os produtos que normalmente são observados na hidroformilação do 1-hexeno estão apresentados na Figura 4.73.

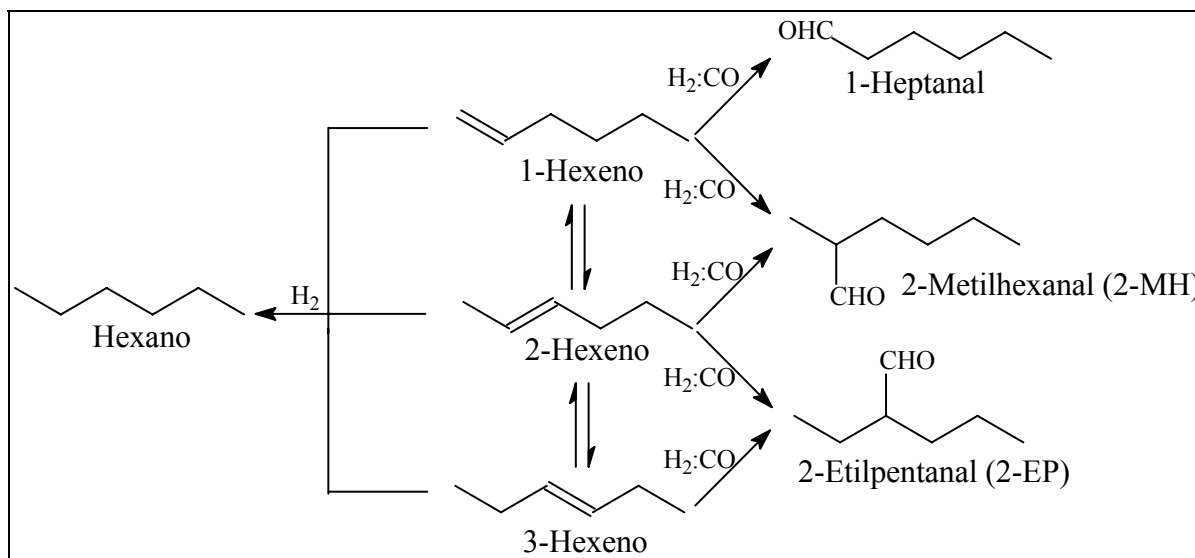


Figura 4.73: Hidroformilação do 1-hexeno.

Os resultados obtidos na hidroformilação do 1-hexeno utilizando-se o fosfito FOTHPEG e empregando-se as condições reacionais mencionadas anteriormente, estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Hidroformilação do 1-hexeno com Rh(acac)(CO)₂/FOTHPEG, usando o sistema bifásico PEO-400/*n*-heptano.

Reação (a)	Reciclagens	CO/H ₂	C (%) ^(b)	Isômeros (%) ^(b,c)	Hexano (%) ^(b)	1-Heptanal (%) ^(b)	2-MH (%) ^(b)	2-EP (%) ^(b)	Dímero (%) ^(d)	<i>n</i> / <i>iso</i> ^(b)	FR (h ⁻¹)
1	0	1	100	0	14	14	13	0	59	1,1	200
2	1	1	100	4	6	48	27	12	3	1,2	200
3	2	1	96	0	1	54	34	11	1	1,2	192
4	3	1	62	0	15	46	27	7	5	1,3	124
5	0	2	97	0	1	68	20	0	10	3,4	194
6	1	2	96	0	1	62	20	2	15	3,0	192
7	2	2	92	0	4	55	36	4	0	1,4	184
8	3	2	61	0	22	51	26	1	0	1,9	122

^(a) Rh(acac)(CO)₂ (0,01923 mmol), substrato/Rh=1000, ligante/Rh=10, PEO-400 (4 g), 100°C, 5 h, 40 bar; ^(b) Calculado por CG; ^(c) 2-hexeno e 3-hexeno;

^(d) Produto de dimerização do 1-hexeno, confirmado por CG/EM.

Analisando-se a Tabela 4.11, pode-se observar que uma maior proporção de CO não afeta a conversão do sistema, visto que os valores obtidos são praticamente iguais quando se trabalha com uma razão CO/H₂ igual a 1 ou 2. Entretanto, observa-se que a seletividade dos produtos varia significativamente. Com uma maior proporção de CO presente no meio reacional, a hidroformilação do 1-hexeno foi favorecida em relação a isomerização, visto que menores quantidades de 2-etilpentanal (obtido a partir da hidroformilação do 3-hexeno) foi formado quando a razão CO/H₂ utilizada foi igual a 2. Outro fato interessante, é a formação de um subproduto, caracterizado por CG/EM como sendo um composto obtido a partir da dimerização do 1-hexeno. Na literatura encontram-se trabalhos de dimerização de olefinas utilizando complexos de ródio⁽¹²⁴⁻¹²⁶⁾, mas não se encontram trabalhos em que o complexo utilizado para estas reações seja o Rh(acac)(CO)₂. Além disso, constatou-se que a formação deste dímero foi menor quando uma maior quantidade de CO foi utilizada nas reações. Isto provavelmente deva-se à concorrência entre o 1-hexeno e o CO pela coordenação ao centro metálico. Acredita-se que a espécie M-H inicial forma-se lentamente (devido à restrições difusionais do hidrogênio no meio reacional), sendo a reação de formação do intermediário alílico mais rápida (a qual sofre inserção/migração de 1-hexeno), aumentando a quantidade do produto de dimerização. Quando há um excesso de CO no meio reacional, percebe-se pelos resultados da Tabela 4.11, que a quantidade de dímero formado diminui. Acredita-se que após a primeira reação, a espécie mais importante presente no meio reacional seja o hidreto de ródio. Desta maneira, a dimerização é significativamente reduzida e a reação de hidroformilação é favorecida, pois há um aumento na quantidade de produtos hidroformilados presentes na amostra final.

Nos cromatogramas dos produtos obtidos após cada reciclagem, para ambas as condições reacionais testadas, verificou-se também a presença de um sinal caracterizado como sendo do álcool metílico, embora este álcool não tenha sido utilizado nestas reações. Para cada condição reacional aplicada, conseguiu-se realizar somente 3 reciclagens do sistema catalítico. Verificou-se para cada condição testada, que na última reciclagem há uma perda da atividade do sistema evidenciada pela baixa conversão obtida quando comparado com as reciclagens anteriores. Outro ponto importante foi o fato da fase apolar destas reciclagens, que contém *n*-heptano e os produtos da hidroformilação, apresentarem uma forte coloração amarela, o que não foi observado para as reciclagens anteriores. Com base nestas observações, acreditava-se que o PEO-400 utilizado como fase polar esteja sofrendo um processo de degradação.

Na literatura, encontram-se trabalhos que estudam a degradação térmica dos polímeros de poli(óxido de etileno)^(127,128). Estes trabalhos citam que os principais produtos de degradação obtidos são os álcoois metílico e etílico, éteres acíclicos, formaldeído, óxido de etileno, água, CO e CO₂. Isto explica o sinal de metanol observado nos cromatogramas dos produtos obtidos das reciclagens realizadas quando o sistema catalítico Rh(acac)(CO)₂/FOTHPEG foi empregado. Outro fato importante é a formação de água como produto da degradação da fase PEO. Sabe-se que fosfitos se hidrolisam facilmente em um meio que contenha inclusive traços de água. Com isto, acredita-se que as baixas conversões observadas para a última reciclagem de cada sistema catalítico testado deva-se também a hidrólise do fosfito empregado nas reações.

Como foi observado que o sistema catalítico formado por Rh(acac)(CO)₂/FOTHPEG favoreceu a dimerização do substrato, decidiu-se verificar se com outro complexo de ródio este produto também seria formado. Como na literatura há muitos trabalhos utilizando o complexo RhCl₃.3H₂O, para formação *in situ* do catalisador com ligantes contendo cadeias de PEG^(46,48,50,71), decidiu-se testar este precursor nas reações de hidroformilação do 1-hexeno com o ligante FOTHPEG. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Hidroformilação do 1-hexeno com complexos de ródio e o ligante FOTHPEG, usando o sistema bifásico PEO-400/*n*-heptano.

Reação (a)	Reciclagens	Precursor	C (%) (b)	Isômeros (%) ^(c)	Hexano (%) ^(b)	1-Heptanal (%) ^(b)	2-MH (%) ^(b)	2-EP (%) ^(b)	Dímero (%) ^(d)	<i>n/iso</i> ^(b)	FR (h ⁻¹)
1	0	Rh(acac)(CO) ₂	100	0	14	14	13	0	59	1,1	200
2	1	II	100	4	6	48	27	12	3	1,2	200
3	2	II	96	0	1	54	34	11	1	1,2	192
4	3	II	62	0	15	46	27	7	5	1,3	124
10	0	RhCl ₃ .3H ₂ O	96	0	1	72	22	5	0	2,1	192
11	1	II	96	0	1	68	25	6	0	2,1	192
12	2	II	98	0	1	60	29	10	0	1,5	196
13	3	II	100	0	2	53	34	11	0	1,2	200
14	4	II	100	0	1	52	36	11	0	1,1	200
15	5	II	98	0	0	52	37	11	0	1,1	196
16	6	II	98	0	0	51	37	12	0	1,0	196
17	7	II	80	0	5	51	35	9	0	1,1	160

^(a) Catalisador (0,01923 mmol), substrato/Rh=1000, ligante/Rh=10, PEO-400 (4 g), 100°C, 5 h, 40 bar (CO/H₂=1:1); ^(b) Calculado por CG; ^(c) 2-hexeno e 3-hexeno;

^(d) Produto de dimerização do 1-hexeno, confirmado por CG/EM.

Como apresentado na Tabela 4.12, utilizando-se o sistema catalítico $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$, não se observa a formação do produto de dimerização do 1-hexeno, comprovando que o sistema formado por $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2/\text{FOTHPEG}$ favorece a obtenção deste produto. Além disso, pode-se notar que com o sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$ conseguiu-se realizar um maior número de reciclagens, sem perda da atividade. Somente para a última reciclagem foi observada uma conversão menor, quando comparado com as demais reciclagens. Este resultado foi atribuído à degradação da fase PEO-400, pois ao final da reação novamente observou-se que a fase apolar, formada por *n*-heptano e os produtos da reação, apresentava uma coloração amarela intensa. Além disso, observou-se uma visível e significativa perda de massa da fase PEO, obtendo-se ao final da reação uma quantidade de PEO muito inferior a utilizada no início de cada reciclagem.

Encontrou-se na literatura, o trabalho de Feng e colaboradores, utilizando PEO como fase em reações de hidroformilação bifásica⁽⁷¹⁾. Os autores utilizaram um PEO de massa molar igual a 4000 g/mol e não relataram nenhum sinal de degradação. O PEO utilizado como fase neste trabalho apresenta uma massa molar igual a 400 g/mol, o que é uma massa muito menor do que a empregada no trabalho realizado por Feng. Por isso, acredita-se que quanto menor for a massa molar do PEO empregado nas reações, menor a resistência deste a altas temperaturas. Para o caso do PEO-400, conforme observado nos experimentos realizados, este é facilmente degradado quando as reações são realizadas com uma temperatura igual ou superior a 100°C.

Entretanto, mesmo observando-se uma degradação da fase PEO utilizando-se $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2/\text{FOTHPEG}$ ou $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$, nota-se que com este último o sistema se mantém mais estável, permitindo realizar-se um maior número de reciclagens do que com o primeiro sistema utilizado. Desta maneira, decidiu-se realizar a hidroformilação do 1-hexeno com o sistema catalítico formado por $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$, utilizando-se uma temperatura reacional menor. Com isto, as reações passaram a ser realizadas com uma temperatura de 80°C ao invés de 100°C, estando os resultados obtidos com esta nova condição apresentados na Tabela 4.13

Analisando-se a Tabela 4.13, observa-se que também a 80°C a atividade do sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$ é excelente, obtendo-se praticamente os mesmos resultados da reação realizada a 100°C. Entretanto, conseguiu-se, com uma temperatura reacional menor, um maior número de reciclagens, sem perda da atividade. Mesmo após 10 reciclagens, o sistema catalítico ainda continua ativo. Além disso, não se observou, nesta temperatura, a degradação da fase PEO.

Observa-se também, que com o aumento do número de reciclagens, a isomerização da olefina vai tornando-se mais acentuada, pois observa-se o aumento na quantidade de 2-metilhexanal e 2-etilpentanal, obtidos a partir da hidroformilação do 2-hexeno e 3-hexeno, respectivamente. Isto significa que nesta temperatura e a cada reciclagem, o sistema torna-se mais ativo para realizar a isomerização do substrato. Este fato pode ser melhor observado, no gráfico apresentado na Figura 4.74.

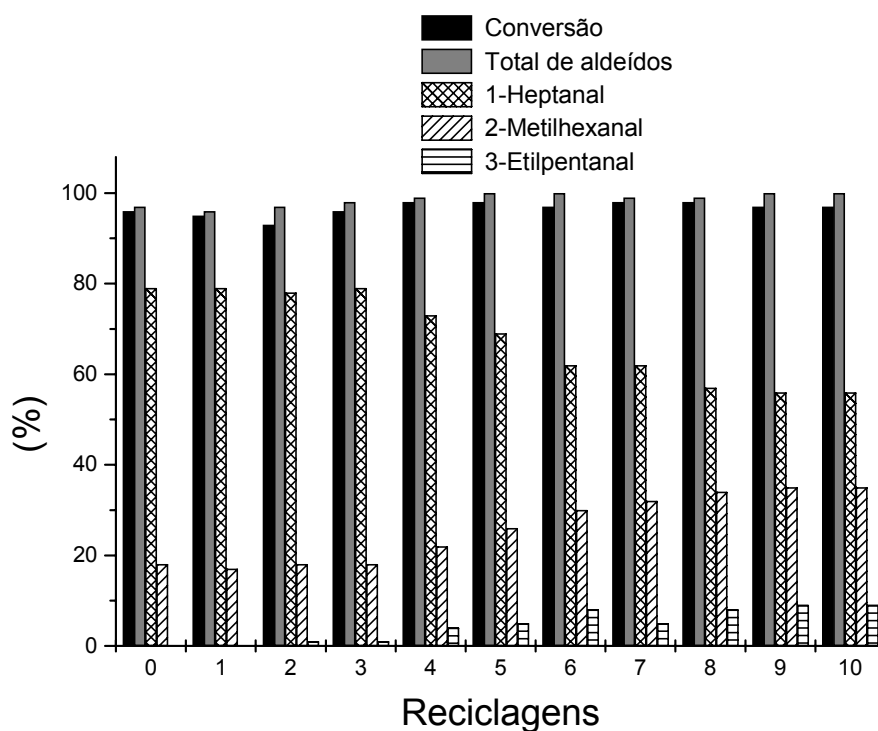


Figura 4.74: Distribuição de produtos obtidos na hidroformilação do 1-hexeno, com o aumento do número de reciclagens.

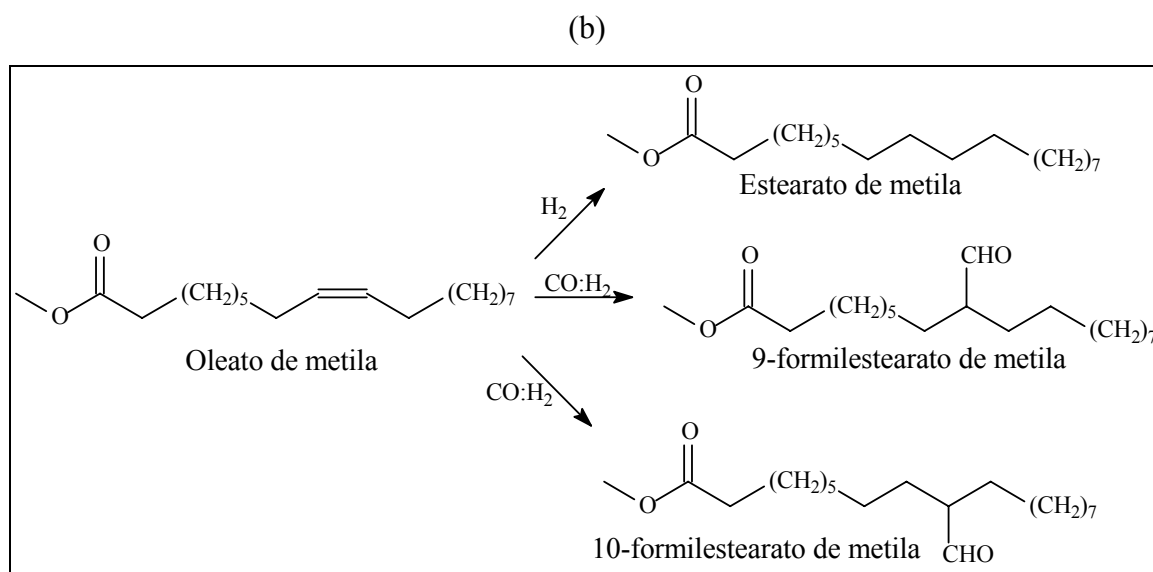
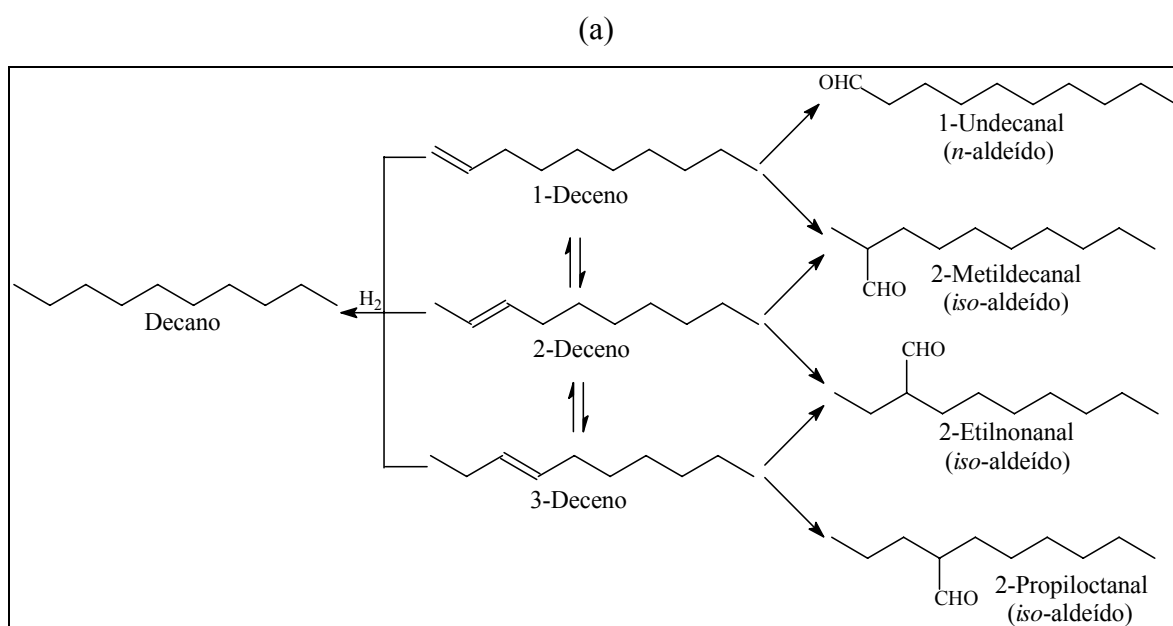
Tabela 4.13: Hidroformilação do 1-hexeno com RhCl₃.3H₂O/FOTHPEG, usando o sistema bifásico PEO-400/*n*-heptano.

Reação ^(a)	Reciclagens	C (%) ^(b)	Isômeros (%) ^(c)	Hexano (%) ^(b)	1-Heptanal (%) ^(b)	2-MH (%) ^(b)	2-EP (%) ^(b)	<i>n/iso</i> ^(b)	FR (h ⁻¹)
18	0	96	0	3	79	18	0	4,4	192
19	1	95	0	4	79	17	0	4,5	190
20	2	93	0	3	78	18	1	4,0	186
21	3	96	0	2	79	18	1	4,1	192
22	4	98	0	1	73	22	4	2,8	196
23	5	98	0	0	69	26	5	2,2	196
24	6	97	0	0	62	30	8	1,7	194
25	7	98	0	1	62	32	5	1,7	196
26	8	98	0	1	57	34	8	1,3	196
27	9	97	0	0	56	35	9	1,3	194
28	10	97	0	0	56	35	9	1,3	194

^(a) RhCl₃.3H₂O (0,01923 mmol), substrato/Rh=1000, ligante/Rh=10, PEO-400 (4 g), 80°C, 5 h, 40 bar (CO/H₂=1:1); ^(b) Calculado por CG;

^(c) 2-hexeno e 3-hexeno.

Com base nos resultados obtidos na hidroformilação do 1-hexeno e com os parâmetros reacionais estudados até o momento, encontrou-se a seguinte condição otimizada: 80°C, 5 horas, 40 bar (CO/H₂=1:1), ligante/ródio=10, substrato/ródio=1000 e 4 g de PEO-400. Estas condições ótimas foram aplicadas na hidroformilação do 1-deceno, estireno e oleato de metila, onde os principais produtos que podem ser obtidos para estas olefinas estão apresentados na Figura 4.75. Os resultados destas reações estão apresentados na Tabela 4.14.



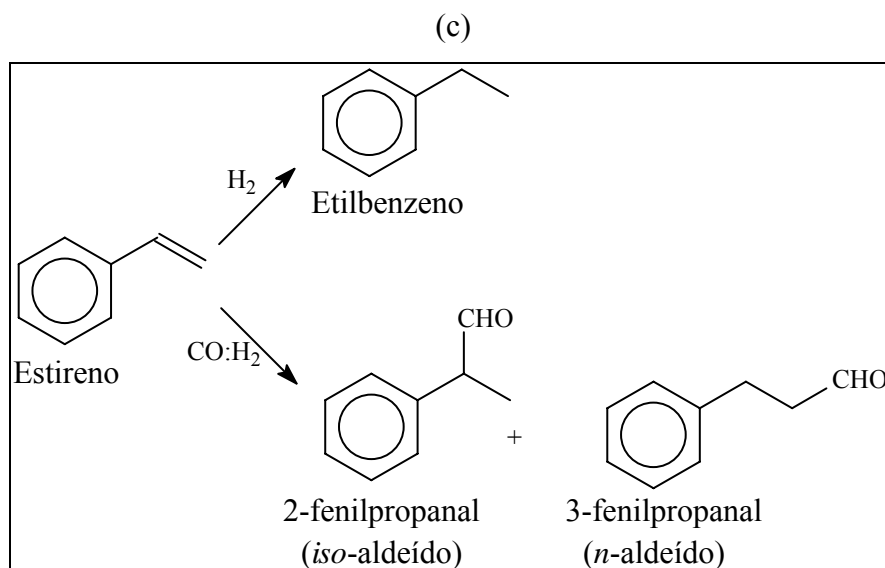


Figura 4.75: Principais produtos obtidos na hidroformilação do 1-deceno (a), oleato de metila (b) e estireno (c) usando o sistema de fases PEO-400/*n*-heptano.

Tabela 4.14: Hidroformilação de diferentes olefinas com $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ /FOTHPEG, usando o sistema bifásico PEO-400/*n*-heptano.

Olefina ^(a)	C (%) ^(b)	Isômeros (%)	Hidrogenação (%) ^(b)	<i>n</i> -aldeído (%) ^(b)	<i>iso</i> -aldeído (%) ^(b)	<i>n/iso</i> ^(b)	FR (h ⁻¹)
1-Hexeno	96	0	3	79	18	4,4	192
1-Deceno	90	14 ^(c)	0	72	14	5,0	180
Estireno	85	0	18	13	69	0,3	170
OM ^(d)	92 ^(e)	-	50 ^(e)	50 ^(e)	-	-	137

^(a) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (0,01923 mmol), substrato/Rh=1000, ligante/Rh=10, PEO-400 (4 g), 80°C, 5 h, 40 bar (CO/H₂=1:1); ^(b) Calculado por CG; ^(c) 2-deceno e 3-deceno; ^(d) Reação realizada utilizando-se as seguintes condições: 100°C, P/Rh=10, Ligações duplas/Rh=745, 40 bar (CO/H₂=2:1), 5 h; ^(e) Calculado por RMN-¹H.

Analisando-se os resultados apresentados na tabela acima, observa-se que o sistema catalítico $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ /FOTHPEG apresentou excelente atividade na hidroformilação do 1-hexeno, 1-deceno e estireno.

Na hidroformilação do 1-deceno, observou-se somente a formação dos aldeídos 1-undecanal e do 2-metildecanal, além dos produtos de isomerização 2-deceno e 3-deceno. Para o estireno, observou-se uma maior porcentagem de substrato hidrogenado, do que para as olefinas anteriores. Como esperado, obteve-se uma maior quantidade do *iso*-aldeído formado, com uma razão *n/iso* bastante elevada.

No entanto, para o oleato de metila, as condições reacionais aplicadas foram as mesmas otimizadas no capítulo 4.1.1, modificando-se somente o sistema catalítico empregado. Observou-se que para este substrato, utilizando o sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$, a hidrogenação foi uma reação bastante competitiva com a hidroformilação, obtendo-se ao final do experimento quantidades de produto hidrogenado igual à quantidade de produtos hidroformilados. Sabe-se que a isomerização da dupla ligação do substrato ocorre, levando à formação de inúmeros produtos hidroformilados. Por isso, para este substrato, a quantificação dos produtos da reação foi realizada por RMN- ^1H , conforme cálculos apresentados no capítulo 4.1.1.

No geral, o sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$ mostrou-se bastante eficiente na hidroformilação de diferentes olefinas. Este sistema necessita somente ser otimizado, para fornecer melhores resultados, quando a olefina de partida apresenta ligações duplas internas, como é o caso do oleato de metila.

Além disso, é importante ressaltar que as condições reacionais empregadas neste trabalho, utilizando-se o sistema catalítico bifásico $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}/\text{PEO-400}/n$ -heptano, são bastante brandas, quando comparadas com os trabalhos existentes na literatura^(44,46-50,68). Normalmente, para ligantes semelhantes ao fosfito FOTHPEG, as temperaturas de trabalho são superiores a 100°C , as pressões de gás de síntese são iguais ou maiores que 40 bar e ainda por cima requer-se um tempo reacional igual ou maior que 5 horas, para obter-se altas conversões.

4.4.2) Hidroformilação do 1-Hexeno com o sistema de fases PEO-400/*n*-heptano utilizando FOTPHPEG como ligante

As condições reacionais utilizadas na hidroformilação do 1-hexeno com o ligante FOTPHPEG, são as mesmas aplicadas nas reações realizadas com o ligante FOTHPEG. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Hidroformilação do 1-hexeno com precursores de ródio e o ligante FOTPHPEG, usando o sistema bifásico PEO-400/*n*-heptano.

Reação (a)	Reciclagens	Precursor	C (%) (b)	Isômeros (%) ^(c)	Hexano (%) ^(b)	1-Heptanal (%) ^(b)	2-MH (%) ^(b)	2-EP (%) ^(b)	Dímero (%) ^(d)	<i>n/iso</i> ^(b)	FR (h ⁻¹)
29	0	Rh(acac)(CO) ₂	96	0	16	15	13	2	50	1,0	192
30	1	II	100	12	5	51	26	4	2	1,7	200
31	2	II	68	0	11	52	27	7	3	1,5	136
32	0	RhCl ₃ .3H ₂ O	98	0	5	55	35	5	0	1,4	196
33	1	II	99	4	16	42	30	8	0	1,1	198
34	2	II	99	4	18	44	28	6	0	1,3	198
35	3	II	90	0	7	51	34	8	0	1,2	180
36	4	II	75	0	7	50	33	8	0	1,2	150
37	5	II	67	0	13	50	30	6	0	1,3	134

^(a) Catalisador (0,01923 mmol), substrato/Rh=1000, ligante/Rh=10, PEO-400 (4 g), 100°C, 5 h, 40 bar (CO/H₂=1:1); ^(b) Calculado por CG; ^(c) 2-hexeno e 3-hexeno;

^(d) Produto de dimerização do 1-hexeno, confirmado por CG/EM.

Igualmente ao fosfito FOTHPEG, o sistema formado por $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2/\text{FOTPHPEG}$, fornece uma excelente conversão. Também para este sistema, observa-se o produto de dimerização do 1-hexeno, em quantidades apreciáveis. Entretanto, para este ligante, observa-se uma maior porcentagem de hexano formado ao final da reação. O número de reciclagens foi bastante baixo, observando-se a desativação do sistema com somente duas reciclagens. Mas como comentado no item 4.4.1, esta desativação pode estar relacionada com a degradação da fase PEO.

Quando o precursor catalítico utilizado foi o $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, também para o ligante FOTPHPEG, observou-se uma melhora na seletividade da reação, sem a formação do produto de dimerização do 1-hexeno. Este resultado reforça a idéia de que o complexo $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, juntamente com os ligantes com cadeias de poli(etilenoglicol) obtidos neste trabalho, formam um bom sistema para a reação de dimerização de olefinas, visto que com o complexo $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a formação do dímero não foi observada.

Para o sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTPHPEG}$, conseguiu-se realizar um número de reciclagens maior que para o sistema $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2/\text{FOTPHPEG}$. No entanto, quando comparado com o ligante FOTHPEG, este número de reciclagens foi menor, observando-se a desativação do sistema a partir da quarta reciclagem (para o ligante FOTHPEG a desativação somente ocorreu na sétima reciclagem).

Acredita-se que também para este fosfinito, que se a temperatura da reação passar de 100°C para 80°C , melhores resultados serão obtidos, assim como o número de reciclagens possíveis para o sistema catalítico composto por este ligante.

4.4.3) Hidroformilação do 1-Hexeno com $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOFPEG}$, utilizando o sistema de fases PEO-400/*n*-heptano.

As condições reacionais aplicadas na hidroformilação do 1-hexeno, utilizando o sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOFPEG}$, são as mesmas empregadas nas reações de hidroformilação com o sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Hidroformilação do 1-hexeno com FOFPEG/RhCl₃.3H₂O, usando o sistema bifásico PEO-400/*n*-heptano.

Reação (a)	Reciclagens	C (%) (b)	Isômeros (%) ^(c)	Hexano (%) ^(b)	1-Heptanal (%) ^(b)	2-MH (%) ^(b)	2-EP (%) ^(b)	<i>n/iso</i> (b)	FR (h ⁻¹)
38	0	22	0	11	63	26	0	2,4	44
39	1	21	0	14	61	25	0	2,3	42
40	2	42	0	6	67	27	0	2,4	84
41	3	68	0	5	66	29	0	2,3	136
42	4	68	0	3	68	29	0	2,4	136
43	5	99	1	1	70	28	0	2,4	198

^(a) RhCl₃.3H₂O (0,01923 mmol), substrato/Rh=1000, ligante/Rh=10, PEO-400 (4 g), 80°C, 5 h, 40 bar (CO/H₂=1:1);

^(b) Calculado por CG; ^(c) 2-hexeno e 3-hexeno.

Para o ligante FOFPEG, observa-se que a isomerização da olefina é uma reação que não compete tanto com a hidroformilação, quando comparado com os ligantes testados anteriormente. Isto porque, pode-se observar nos resultados apresentados na Tabela 4.16, que os isômeros 2-hexeno e 3-hexeno não estavam presentes no produto final da reação, e somente dois aldeídos foram detectados durante as várias reciclagens efetuadas. A razão *n/iso* permanece inalterada e a porcentagem de produto hidrogenado obtido diminui com o aumento do número de reciclagens.

Entretanto, contrariamente aos testes realizados com FOTHPEG e FOTPHPEG, a conversão do sistema não se mostrou muito alta, embora a seletividade seja elevada. Observa-se que com o aumento do número de reciclagens do sistema catalítico, a conversão vai aumentando gradualmente, até chegar um ponto em que a conversão é igual àquelas obtidas para os demais ligantes testados. É como se para este ligante, o sistema catalítico fosse se ativando gradualmente, e a cada reciclagem a quantidade de espécies catalíticas ativas fosse superior, fornecendo uma conversão maior que a obtida na reciclagem anterior.

Embora, as conversões iniciais não sejam muito elevadas, o sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOFPEG}$ fornece resultados satisfatórios, podendo ainda ser melhorado. Talvez se realizando um maior número de reciclagens obtenham-se resultados excelentes, já que na quinta reciclagem os valores obtidos mostram um grande potencial do sistema catalítico. Entretanto, comparando os resultados obtidos na quinta reciclagem com os resultados publicados na literatura com fosfinas contendo cadeias de PEG em suas estruturas, conclui-se que as condições reacionais aplicadas neste trabalho são muito mais brandas e fornecem melhores resultados. Por exemplo, Jin e colaboradores realizaram a hidroformilação do 1-hexeno com uma fosfina semelhante a FOFPEG, utilizando as seguintes condições reacionais: substrato/ródio=1000, ligante/ródio=12, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 50 bar e 100°C ⁽⁴⁶⁾. Após 7 horas de reação os autores obtiveram 93% de conversão e um rendimento em aldeídos de 90%. Neste trabalho, utilizando o sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOFPEG}$, com as condições reacionais de substrato/ródio=1000, ligante/ródio=10, 40 bar e 80°C , obteve-se ao final de 5 horas 99% de conversão e seletividade de 99% em aldeídos.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos conclui-se que o complexo $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ é um excelente catalisador para a hidroformilação de ésteres graxos insaturados de origem vegetal. Na hidroformilação do oleato de metila, observou-se que as reações são mais reprodutíveis quando estas são realizadas com 40 bar de pressão total, pois a 20 bar de pressão observou-se que há sérios problemas difusionais e/ou cinéticos. Além disso, o uso de um excesso de PPh_3 sobre Rh (10:1) e de CO sobre H_2 (2:1) simultaneamente, aumenta a conversão e a seletividade do sistema. Para o oleato de metila encontrou-se que as melhores condições reacionais são 100°C , 4 horas, 40 bar ($\text{CO}/\text{H}_2=2:1$), ligações duplas/ródio=745 e $\text{PPh}_3/\text{Rh}=10$, obtendo-se 100% de conversão e 90% de seletividade em aldeídos.

As mesmas condições reacionais otimizadas para o oleato de metila foram empregadas na hidroformilação do óleo de soja, obtendo-se 100% de conversão e 85% de seletividade em aldeídos, comprovando que o oleato de metila foi um excelente substrato a ser empregado como padrão. Na reação de hidroformilação do óleo de soja, observou-se que individualmente o excesso de PPh_3 e de CO não produz nenhum efeito significativo quando se utiliza $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como catalisador, embora ocorra a isomerização da dupla ligação, levando a conjugação. Na presença de CO, H_2 e PPh_3 , o precursor $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ quantitativamente forma o complexo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ao invés da espécie catalítica ativa. A conjugação da dupla ligação do óleo de soja ocorre durante a reação, mas isto não afeta a taxa da reação ou a seletividade.

A hidroformilação do óleo de rícino e do ricinoleato de etila foram descritos pela primeira vez neste trabalho. Os produtos majoritários destas reações não foram os aldeídos, mas os seus acetais gerados pelo ataque nucleofílico do OH sobre o aldeído. Os di-hidrofuranos e piranos foram gerados pela desidratação dos acetais formados. Entretanto, os aldeídos podem ser seletivamente obtidos se o grupo hidroxila do ricinoleato de etila ou do óleo de mamona forem protegidos antes da reação de hidroformilação. Os aldeídos com hidroxilas silanizadas foram desprotegidos na ausência do metal e observa-se que o hidróxido livre reage rapidamente com o grupo aldeído, produzindo furanos e piranos, o que indica que o ródio não é requerido para a etapa de ciclização.

Na hidroformilação/aminação redutiva do óleo de soja, utilizando-se a dianilina, observou-se que há formação da imina como intermediário, mas que esta não se hidrogena para gerar a respectiva amina secundária. Diferentes metodologias foram testadas, mas em nenhuma delas conseguiu-se realizar a hidrogenação da imina.

Conseguiu-se neste trabalho desenvolver uma metodologia eficiente, para a obtenção de novos ligantes contendo grupos de poli(etilenoglicol) em suas estruturas. O fosfito

FOTHPEG e o fosfinito FOTPHPEG, foram sintetizados pela primeira vez neste trabalho. As sínteses deste dois ligantes é bastante simples, pois somente necessita-se reagir PCl_3 ou $\text{PhPCl}_2 + \text{Et}_3\text{N} + \text{HPEG}$ (também obtido por primeira vez neste trabalho), utilizando-se THF como solvente e refluxo. Obtém-se ao final os respectivos compostos com altos rendimentos. Para a fosfina FOFPEG, a rota sintética é um pouco mais trabalhosa. Para obter-se esta fosfina desenvolveu-se uma metodologia sintética composta de 5 etapas. Verificou-se, que esta rota sintética é a mais viável para obter-se a FOFPEG, pois não foi possível obter-se este ligante por métodos diretos e clássicos de síntese de fosfinas.

Os ligantes sintetizados foram aplicados com sucesso na reação de hidroformilação, utilizando-se o sistema bifásico composto por PEO-400/*n*-heptano. Utilizou-se o 1-hexeno, como substrato padrão para os testes catalíticos. Com esta olefina, todos os ligantes foram testados, obtendo-se excelentes conversões e seletividades em aldeídos. Além disso, para o ligante FOTHPEG, conseguiu-se realizar 10 reciclagens do sistema catalítico sem perda da atividade. O sistema catalítico formado por $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FOTHPEG}$, foi aplicado na hidroformilação bifásica de diferentes olefinas, obtendo-se novamente excelentes resultados.

6. TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos neste trabalho de doutorado, percebe-se que a partir destes outros novos trabalhos podem vir a ser realizados, como:

- 1) Realizar a hidroformilação/aminação redutiva do óleo de soja, utilizando outras diaminas e otimizar as reações de modo a obter-se o polímero desejado;
- 2) Otimizar as reações de hidroformilação bifásica com PEO/*n*-heptano para olefinas contendo ligações duplas internas, utilizando o sistema catalítico formado por $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /ligantes PEG. Posteriormente, realizar a reciclagem do sistema utilizando tais olefinas;
- 3) Testar nas reações de hidroformilação com ligantes contendo cadeias de PEG, outros poli(óxido de etileno) com diferentes massas molares como fase polar, a fim de comparar-se a estabilidade térmica da fase;
- 4) Realizar um maior número de reciclagens das reações de hidroformilação bifásica, utilizando a fosfina FOFPEG;
- 5) Sintetizar outros diferentes ligantes contendo cadeias de PEG e aplicá-las em reações de hidroformilação bifásica ;
- 6) Testar os ligantes obtidos neste trabalho em reações de dimerização de olefinas, juntamente como o complexo $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$;
- 7) Utilizar os ligantes FOTHPEG, FOTPHPEG e FOFPEG em diferentes reações como hidrogenação e de acoplamento C-C.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Frohning, C.D.; Kohlpaintner, C.W. Hydroformylation (Oxo Synthesis, Roelen Reaction); In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B., Herrmann, W.A., **1998**; 29.
- (2) Bayón, J.C., Carbonilación; In *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Oro, L.A.; Sola, E., **2000**, 65.
- (3) van Leeuwen, P.W.N.M., Introduction to hydroformylation; In *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, van Leeuwen, P.W.N.M.; Claver, C., **2000**, 1.
- (4) Moulijn, J.A.; van Leeuwen, P.W.N.M.; van Santen, R.A., Rhodium Catalyzed Hydroformylation; In *Studies in Surface Science and Catalysis- Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis.*; Moulijn, J.A., van Leeuwen, P.W.N.M., van Santen, R.A., **1993**; 201.
- (5) Cotton, F. A. Homogeneous Catalysis by Transition Metal Complexes; In *Advanced Inorganic Chemistry*; Cotton, F. A., **1998**; 1252.
- (6) Trzeciak, A.M.; Ziólkowski, J.J. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 464, 107.
- (7) Muilwijk, K.F.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1997**, 74, 223.
- (8) Clarke, M.L. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 4043.
- (9) Cuny, G.D.; Buchwald, S.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2066.
- (10) Trost, B.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 259.
- (11) Naglic, M.; Smidovnik, A.; Koloini, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, 75, 629.
- (12) Moretto, E.; Fett, R. Propriedades físicas dos lípideos; In *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais - Na indústria de alimentos*, **1998**, 44.
- (13) Marvey, B.B.; du Plessis, J.A.K.; Vosloo, H.C.M.; Mol, J.C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 201, 297.
- (14) Boelhouwer, C.; Mol, J.C. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1984**, 61, 425.
- (15) Gerbase, A.E.; Brasil, M.C.; Gregório, J.R.; Mendes, A.N.F.; von Holleben, M.L. A.; Martinelli, M. *Grasas y Aceites*, **2002**, 53, 175.
- (16) Gerbase, A.E.; Gregório, J.R.; Martinelli, M.; Brasil, M.C.; Mendes, A.N.F. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2002**, 79, 179.
- (17) Centi, G.; Perathoner, S. *Catal. Today*, **2003**, 77, 287.
- (18) Frankel, E.N. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1971**, 48, 248.
- (19) Frankel, E.N.; Thomas, F.L.; Rowedder, W.K. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **1973**, 12, 47.
- (20) Frankel, E.N.; Thomas, F.L. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1972**, 49, 10.

- (21) Friedrich, J.P. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **1978**, 17, 205.
- (22) Kandanarachchi, P.; Guo, A.; Petrovic, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 184, 65.
- (23) Behr, A.; Obst, D.; Westfechtel, A. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, **2005**, 107, 213.
- (24) Eilbracht, P.; Bärfacker, L.; Buss, C.; Hollmann, C.; Kitsos-Rzychon, B.E.; Kranemann, C.L.; Rische, T.; Roggenbuck, R.; Schmidt, A. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3329.
- (25) Castellón, S.; Fernández, E. Hydroformylation in Organic Synthesis; In *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, van Leeuwen, P.W.N.M.; Claver, C., **2000**, 145.
- (26) Soulantica, K.; Sirol, S.; Koïnis, S.; Pneumatikakis, G.; Kalck, Ph. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 498, C10.
- (27) El Ali, B.; Tijani, J.; Fettouhi, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 230, 9.
- (28) El Ali, B.; Tijani, J.; Fettouhi, M. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**, 303, 213.
- (29) Sullivan, J.T.; Sadula, J.; Hanson, B.E.; Rosso, R.J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 214, 213.
- (30) Roggenbuck, R.; Schmidt, A.; Eilbracht, P. *Org. Lett.*, **2002**, 4, 289.
- (31) Behr, A.; Fiene, M.; BuB, C.; Eilbracht, P. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, **2000**, 102, 467.
- (32) Ahmed, M.; Seayad, A.M.; Jackstell, R.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10311.
- (33) Koç, F.; Wyszogrodzka, M.; Eilbracht, P.; Haag, R. *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 2021.
- (34) Briggs, J.R.; Klosin, J.; Whiteker, G.T. *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4795.
- (35) Herwig, J.; Fischer, R. Aqueous Biphasic Hydroformylation; In *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, van Leeuwen, P.W.N.M.; Claver, C., **2000**, 189.
- (36) Pinault, N. Bruce, D.W. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 241, 1.
- (37) Pedrós, M.G.; Aghmiz, A.; Claver, C.; Bultó, A.M.M.; Sinou, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 200, 157.
- (38) Baricelli, P.J.; Lujano, E.; Modroño, M.; Marrero, A.C.; García, Y.M.; Fuentes, A.; Sánchez-Delgado, R.A. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3782.
- (39) Yang, C.; Bi, X.; Mao, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 187, 35.
- (40) Wang, L.; Chen, H.; He, Y.; Li, Y.; Li, M.; Li, X. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 242, 85.
- (41) Li, M.; Li, Y.; Chen, H.; He, Y.; Li, X. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 194, 13.
- (42) Haumann, M.; Yildiz, H.; Koch, H.; Schomäcker, R. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, 236, 173.
- (43) Dupont, J. Catálise Organometálica Bifásica Líquido-Líquido; In *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Oro, L.A.; Sola, E., **2000**, 211.
- (44) Wang, Y.; Jiang, J.; Jin, Z. *Catal. Surv. Asia*, **2004**, 8, 119.

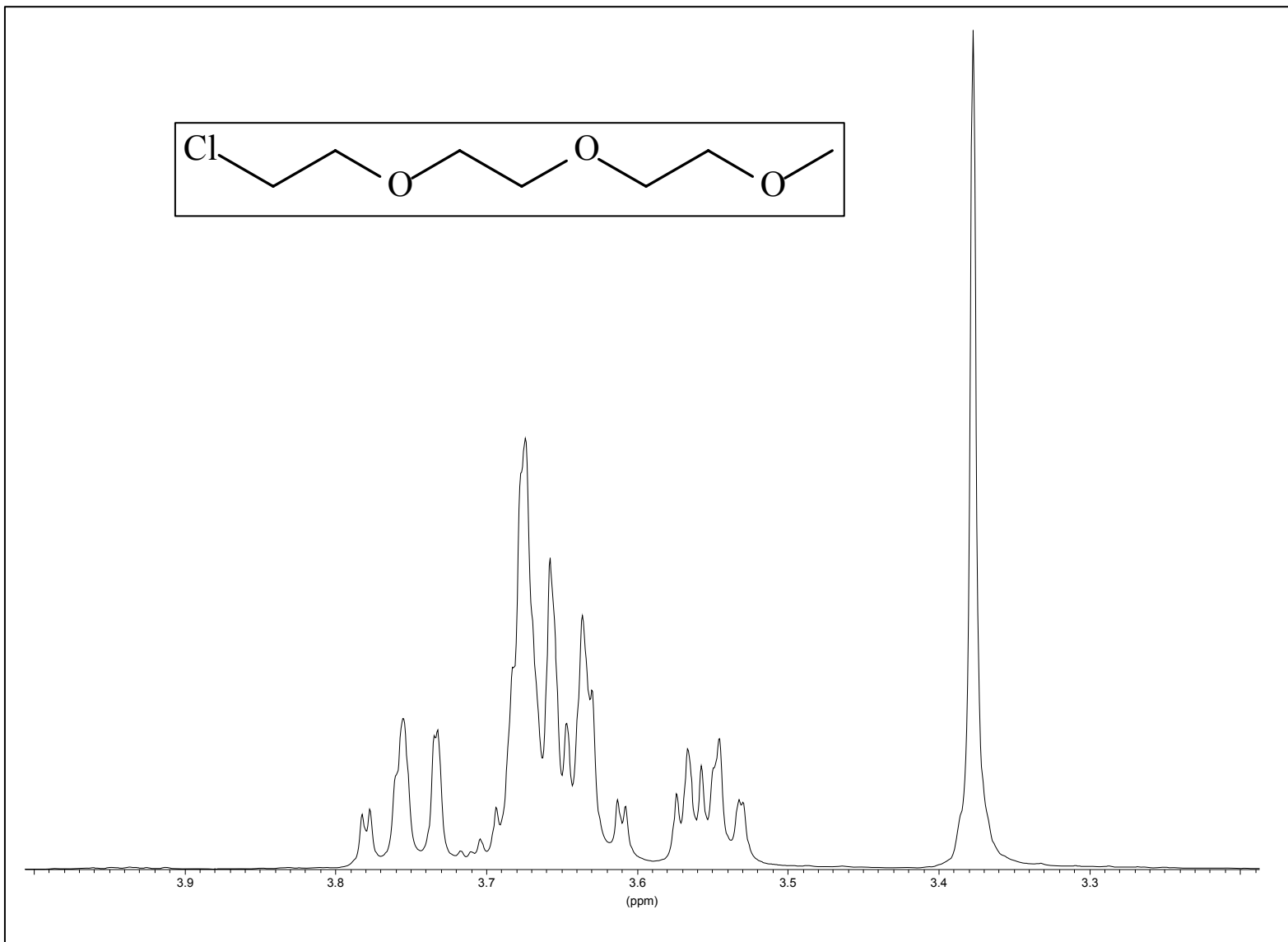
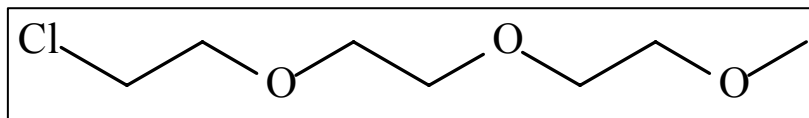
- (45) Bergbreiter, D.E.; Zhang, L.; Mariagnanam, V.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9295.
- (46) Jin, Z.; Zheng, X.; Fell, B. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 116, 55.
- (47) Zheng, X.; Jiang, J.; Liu, X.; Jin, Z. *Catal. Today*, **1998**, 44, 175.
- (48) Jiang, J.; Wang, Y.; Liu, C.; Han, F.; Jin, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 147, 131.
- (49) Chen, R.; Jiang, J.; Wang, Y.; Jin, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 149, 113.
- (50) Liu, C.; Jiang, J.; Wang, Y.; Cheng, F.; Jin, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 198, 23.
- (51) Liu, X.; Kong, F.; Zheng, X.; Jin, Z. *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 129.
- (52) Breuzard, J.A.J.; Tommasino, L.; Bonnet, M.C.; Lemaire, M. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 616, 37.
- (53) Karakhanov, E.A.; Kardasheva, Y.S.; Runova, E.A.; Semernina, V.A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 142, 339.
- (54) Borrmann, T.; Roesky, H.W.; Ritter, U. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 153, 31.
- (55) Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M. Novel Developments in Hydroformylation; In *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, van Leeuwen, P.W.N.M.; Claver, C., **2000**, 253.
- (56) Horváth, I.T.; Rábai, J. *Science*, **1994**, 260, 72.
- (57) Horváth, I.T.; Kiss, G.; Cook, R.A.; Bond, J.E.; Stevens, P.A.; Rábai, J.; Mozeleski, E.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3133.
- (58) Adams, D.J.; Cole-Hamilton, D.J.; Hope, E.G.; Pogorzelec, P.J.; Stuart, A.M. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1413.
- (59) Haji, S.; Erkey, C. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 3941.
- (60) Goetheer, E.L.V.; Verkerk, A.W.; van den Broeke, L.J.P.; Wolf, E.; Deelman, B.; van Koten, G.; Keurentjes, J.T.F. *J. Catal.*, **2003**, 219, 126.
- (61) Koch, D.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13398.
- (62) Fujita, S.; Fujisawa, S.; Bhanage, B.M.; Ikushima, Y.; Arai, M. *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2881.
- (63) Pedrós, M.G.; Bultó, A.M.M.; Bayardon, J.; Sinou, D. *Catal. Lett.*, **2006**, 107, 205.
- (64) Wilkes, J.S. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 214, 11.
- (65) Parshall, G.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 8716.
- (66) Chauvin, Y.; Mussmann, L.; Olivier, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2698.
- (67) Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667.
- (68) Mehnert, C.P.; Cook, R.A.; Dispenziere, N.C.; Mozeleski, E.J. *Polyhedron*, **2004**, 23, 2679.
- (69) Kong, F.; Jiang, J.; Jin, Z. *Catal. Lett.*, **2004**, 96, 63.

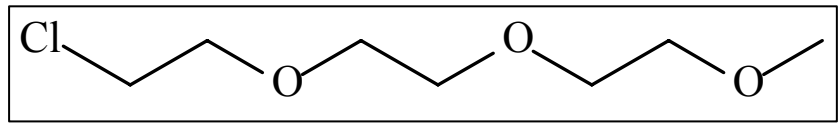
- (70) da Rosa, R.G.; Martinelli, L.; da Silva, L.H.M.; Loh, W. *Chem. Commun.*, **2000**, 33.
- (71) Feng, C.; Wang, Y.; Jiang, J.; Yang, Y.; Yu, F.; Jin, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 248, 159.
- (72) Tavares, A. Hidrogenação Catalítica de olefinas e dienos a partir de complexos catiônicos de ródio no sistema de fases formado por n-heptano/PEO 3350 + metanol, *Dissertação de Mestrado*, **2006**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- (73) Behr, A.; Miao, Q. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 222, 127.
- (74) Dallmann, K.; Buffon, R.; Loh, W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 178, 43.
- (75) Nobre, S.M.; Wolke, S.I.; da Rosa, R.G.; Monteiro, A.L. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 6527.
- (76) Corma, A.; García, H.; Leyva, A. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 9848.
- (77) Wang, Y.; Jiang, J.; Zhang, R.; Liu, X.; Jin, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 157, 111.
- (78) Wang, Y.; Jiang, J.; Wu, X.; Cheng, F.; Jin, Z. *Catal. Lett.*, **2002**, 79, 55.
- (79) Wang, Y.; Jiang, J.; Cheng, F.; Jin, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 188, 79.
- (80) Webb, P.B.; Sellin, M.F.; Kunene, T.E.; Williamson, S.; Slawin, A.M.Z.; Cole-Hamilton, D.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15577.
- (81) Tijani, J.; El Ali, B. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**, 303, 173.
- (82) Huang, L.; Kawi, S. *Catal. Lett.*, **2003**, 90, 165.
- (83) Sandee, A.J.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8468.
- (84) Marchetti, M.; Paganelli, S.; Viel, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 222, 143.
- (85) Bringer, R.P.J.; Bermon, J.P.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; Carter, D.N.; Licence, P.; Poliakov, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 224, 145.
- (86) Zhang, Y.; Zhang, H.; Lin, G.; Chen, P.; Yuan, Y.; Tsai, K.R. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**, 187, 213.
- (87) Mukhopadhyay, K.; Chaudari, R.V. *J. Catal.*, **2003**, 213, 73.
- (88) Mukhopadhyay, K.; Mandale, A.B.; Chaudari, R.V. *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1766.
- (89) Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, 75, 1091.
- (90) Trãn, N.B.; Vialle, J.; Pham, Q.T. *Polymer*, **1997**, 38, 2467.
- (91) Osborn, J. A.; Wilkinson, G. Low-Valent Complexes of Rh, Ir, Ni, Pd and Pt.; In *Inorganic Synthesis*, **1990**, 77.
- (92) Üstün, G. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1996**, 73, 203.
- (93) Greene, T.W.; Wuts, P.G.M. Protection for the hydroxyl group, including 1,2- and 1,3-diols, In *Protective Groups in Organic Synthesis*, **1999**, 122.

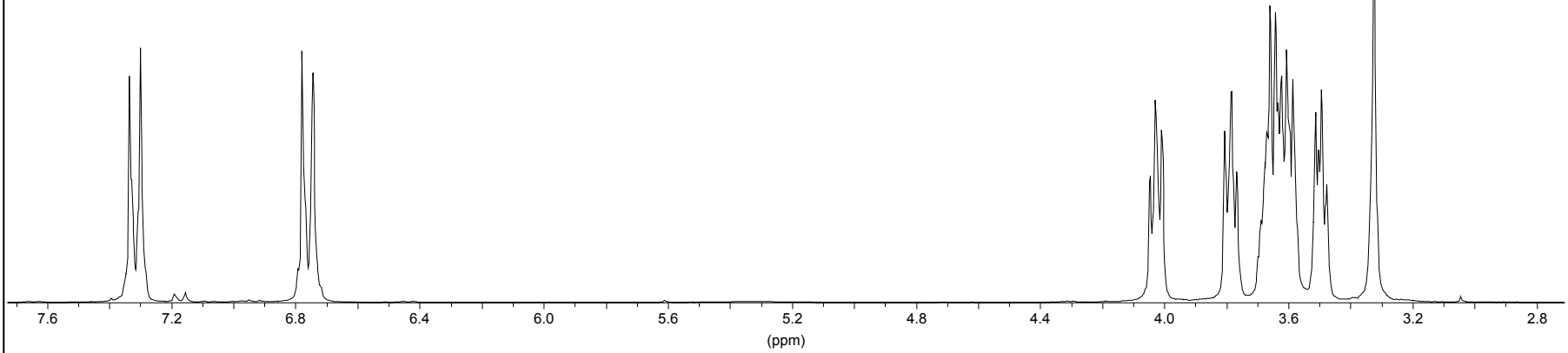
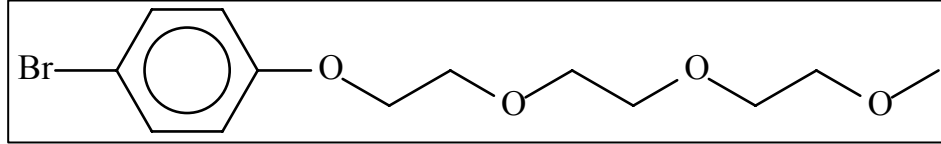
- (94) Gottlieb, H.E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7512.
- (95) Valls, E., Suades, J., Mathieu, R. *Organometallics*, **1999**, 18, 5475.
- (96) Wipf, P.; Jung, J. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 6319.
- (97) Senear, A.E.; Valient, W.; Wirth, J. *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 2001.
- (98) Friedrichsen, B.P.; Powell, D.R.; Whitlock, H.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8931.
- (99) Bellas, M.; Cahill, R.; Hayes, L. *Pat. GR1557237*, **1979**.
- (100) Takata, T.; Tajima, R.; Ando, W. *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 4764.
- (101) Jongsma, T.; Challa, G.; van Leeuwen, P.W.N.M. *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 1.
- (102) Bayon, J.C.; Bertran, A. *Comunicação pessoal*.
- (103) Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, P.S. Cromatografia Gasosa; In *Introdução a métodos cromatográficos*, **1995**, 170.
- (104) Deshpande, R.M.; Divekar, S.S.; Gholap, R.V.; Chaudhari, R.V. *J. Mol. Catal.*, **1991**, 67, 333.
- (105) Bhanage, B.M.; Divekar, S.S.; Deshpande, R.M.; Chaudhari, R.V. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 224, 145.
- (106) Brasil, M.C. Estudo Comparativo de Sistemas de Epoxidação do Óleo de Soja, *Dissertação de Mestrado*, **2000**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- (107) Larock, R.C.; Dong, X.; Chung, S.; Reddy, C.K.; Ehlers, L.E. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2001**, 78, 447.
- (108) van Leeuwen, P.W.N.M.; Roobeek, C.F. *J. Mol. Catal.*, **1985**, 31, 345.
- (109) Steele, D.F.; Stephenson, T.A. *J. Chem. Soc. Dalton*, **1972**, 2161.
- (110) Osborn, J.A.; Wilkinson, G.; Young, J.F. *Chem. Commun.*, **1965**, 17 e Osborn, J.A.; Wilkinson, G.; Young, J.F.; Jardine, F.H. *Chem. Ind.*, **1965**, 560.
- (111) Metzger, J.O.; Bornscheuer, U. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2006**, 71, 13.
- (112) Polo, A.; Claver, C.; Castellón, S.; Ruiz, A.; Bayón, J.C.; Real, J.; Mealli, C.; Masi, D.. *Organometallics*, **1992**, 11, 3525.
- (113) Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z. *J. Polym. Environm.*, **2002**, 10, 49.
- (114) Fats and Oils - Why the Fuss? 2002, www.scienceinAfrica.co.za/2002/october/fats.htm.
- (115) Functionalized Vegetable Oils for Utilization as Polymer Building Blocks., **2001**, www.oit.doe.gov/agriculture/factsheets/vegetable_oils.pdf.
- (116) Kandanarachchi, P.; Guo, A.; Demydov, D.; Petrovic, Z. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2002**, 79, 1221.
- (117) Silverstein, R.M.; Webster, F.X. Infrared Spectrometry, In *Spectrometric identification of organic compounds*, **1998**, 71.

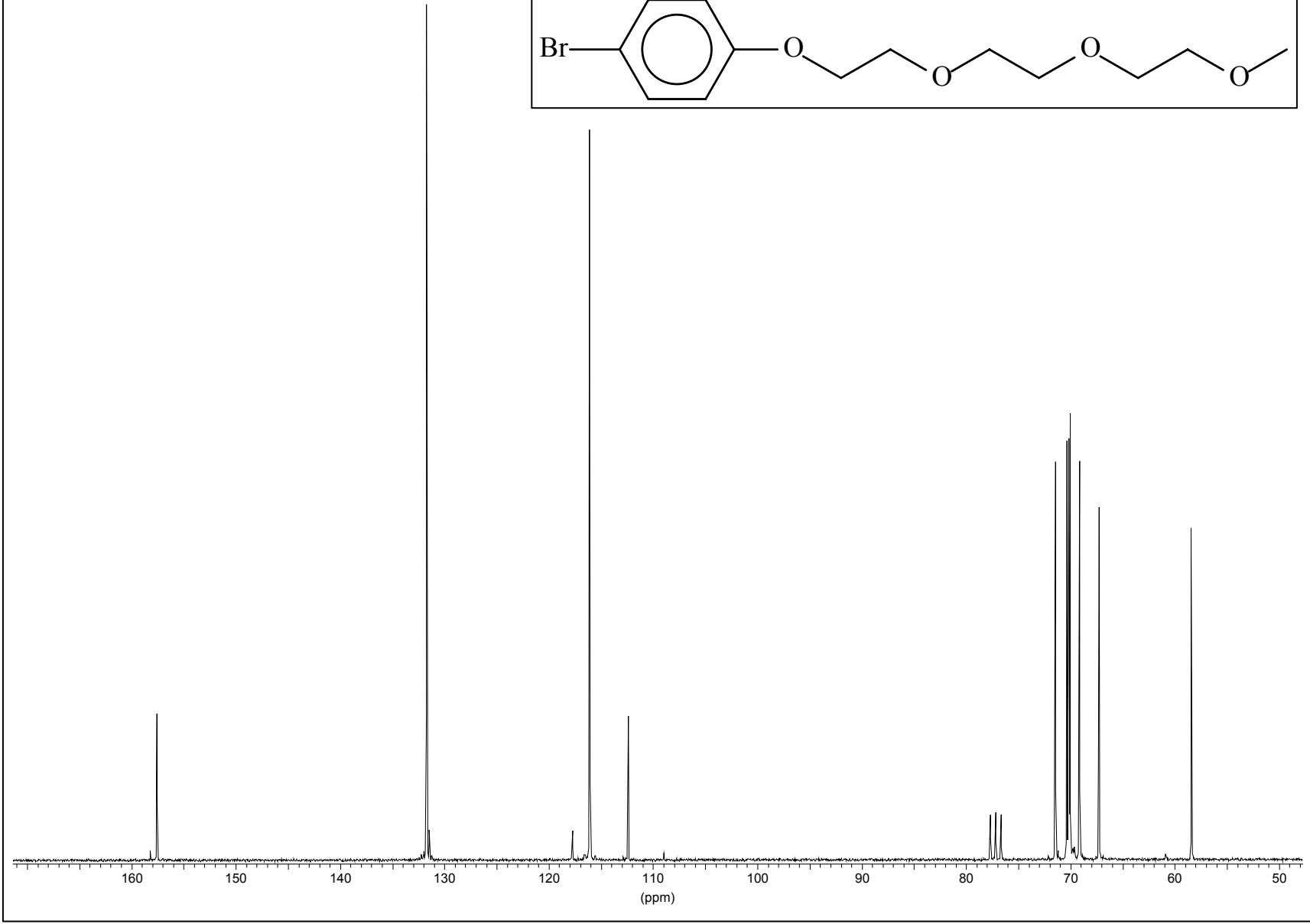
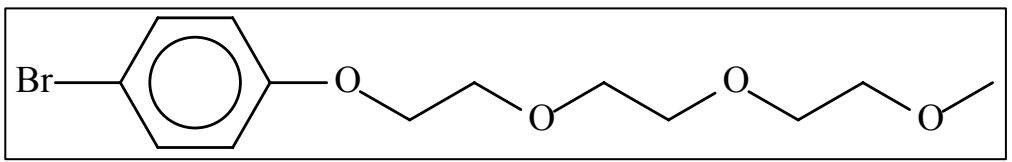
- (118) Burns, T.P.; Rieke, R.D. *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3674.
- (119) Dauben, W.G.; Gerdes, J.M.; Bunce, R.A. *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 4293.
- (120) Verkade, J.G., Quin, L.D. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis: Organic Compounds and Metal Complexes*, **1987**.
- (121) Hong, S.H.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3508.
- (122) Sinou, D.; Maillard, D.; Pozzi, G. *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 269.
- (123) Friedrichsen, B.P.; Powell, D.R.; Whitlock, H.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8931.
- (124) Lee, C.; Lin, Y.; Liu, Y.; Wang, Y. *Organometallics*, **2005**, 24, 136.
- (125) Fontaine, M.; Demonceau, A.; Messere, R.; Noels, A.F.; Peris, E.; Lahuerta, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1995**, 96, 107.
- (126) Brookhart, M.; Hauptman, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4437.
- (127) Pielichowski, K.; Flejtuch, K. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2005**, 73, 131.
- (128) Malik, P.; Castro, M.; Carrot, C. *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, 91, 634.

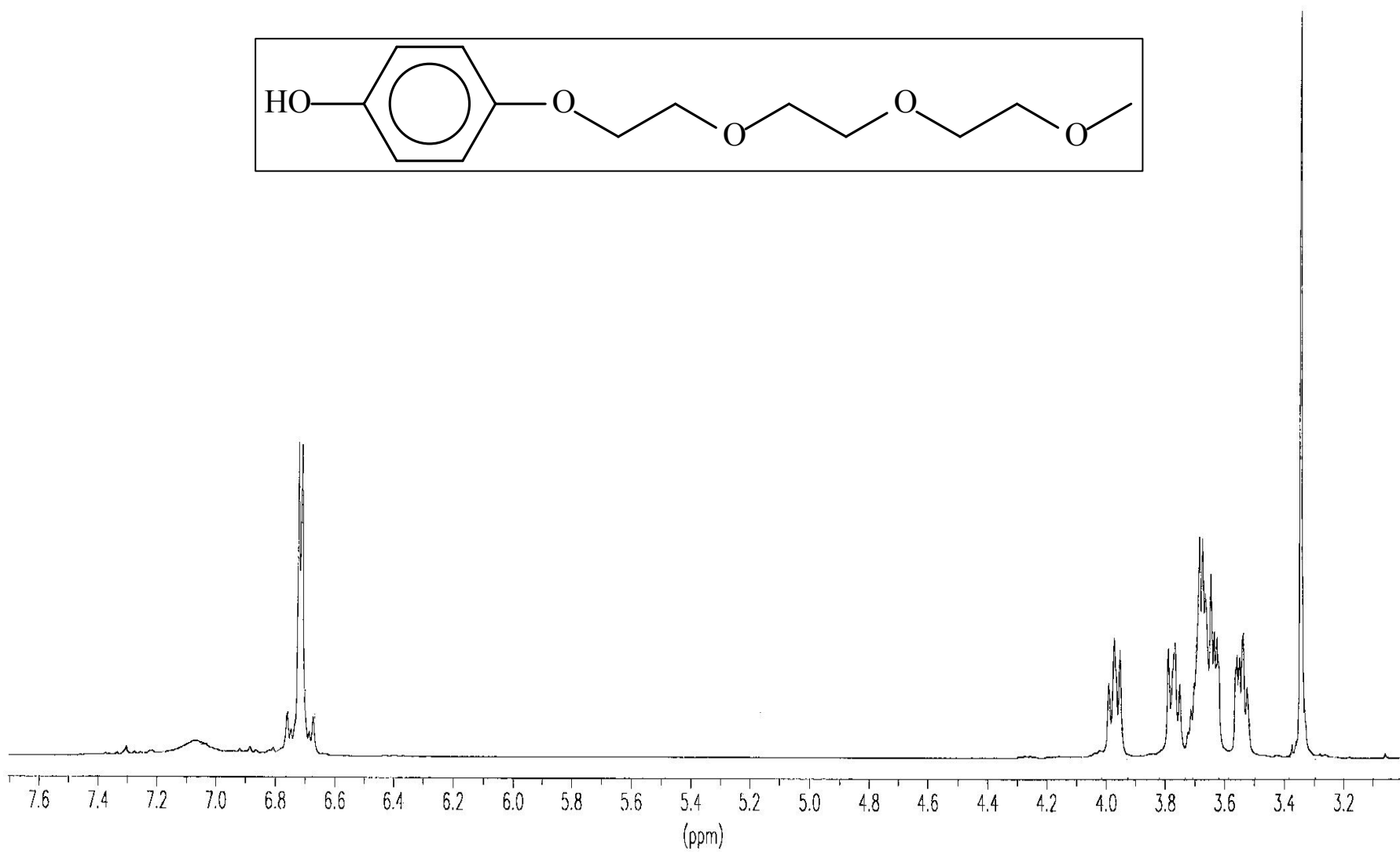
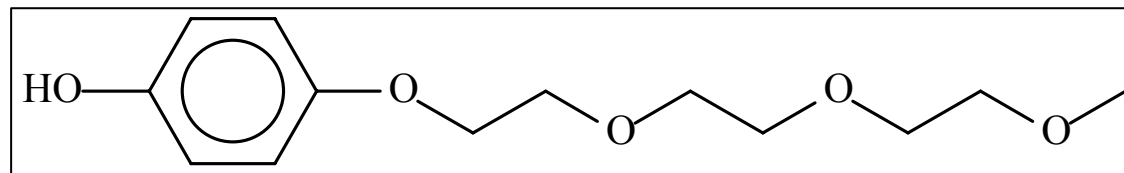
8. ANEXOS

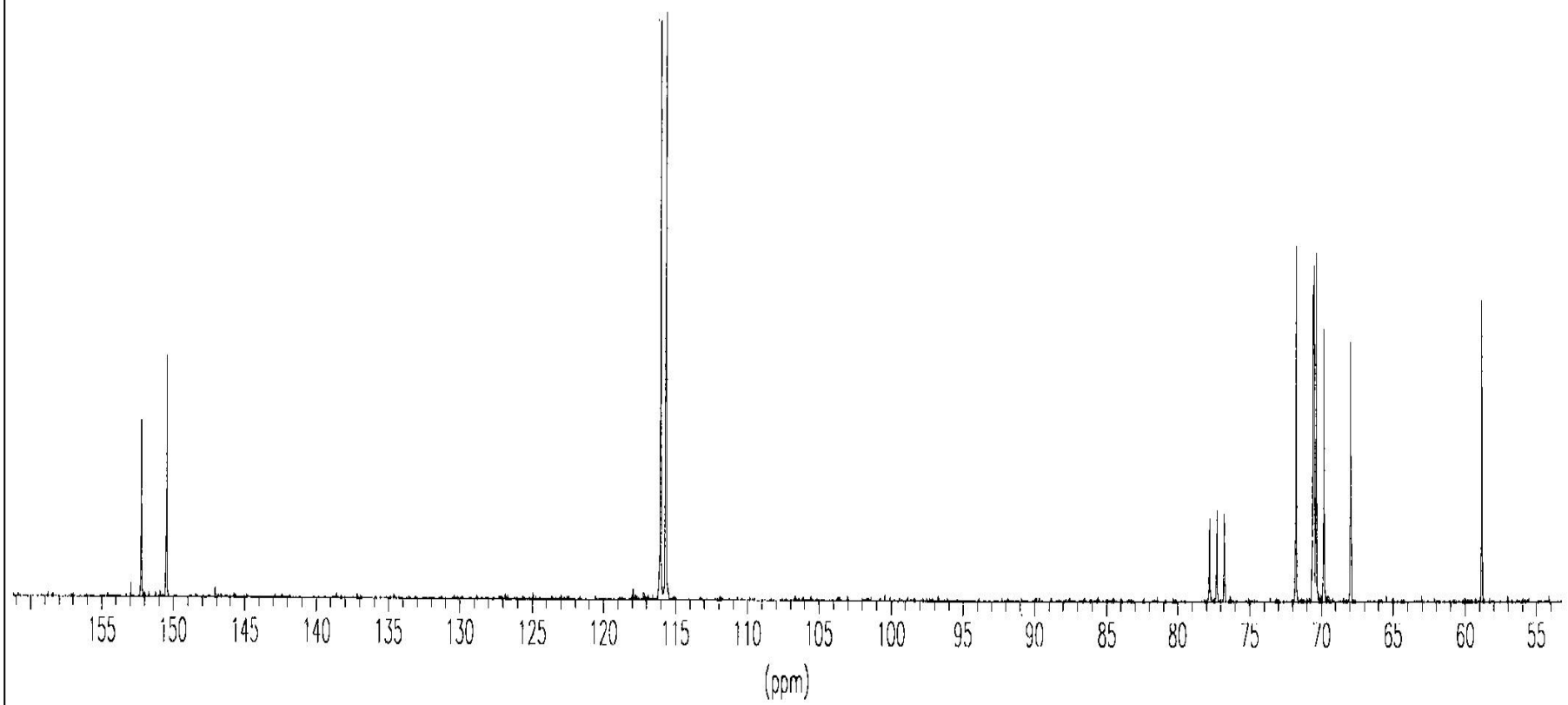
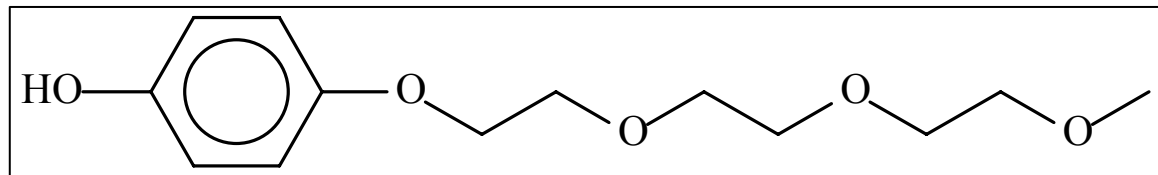


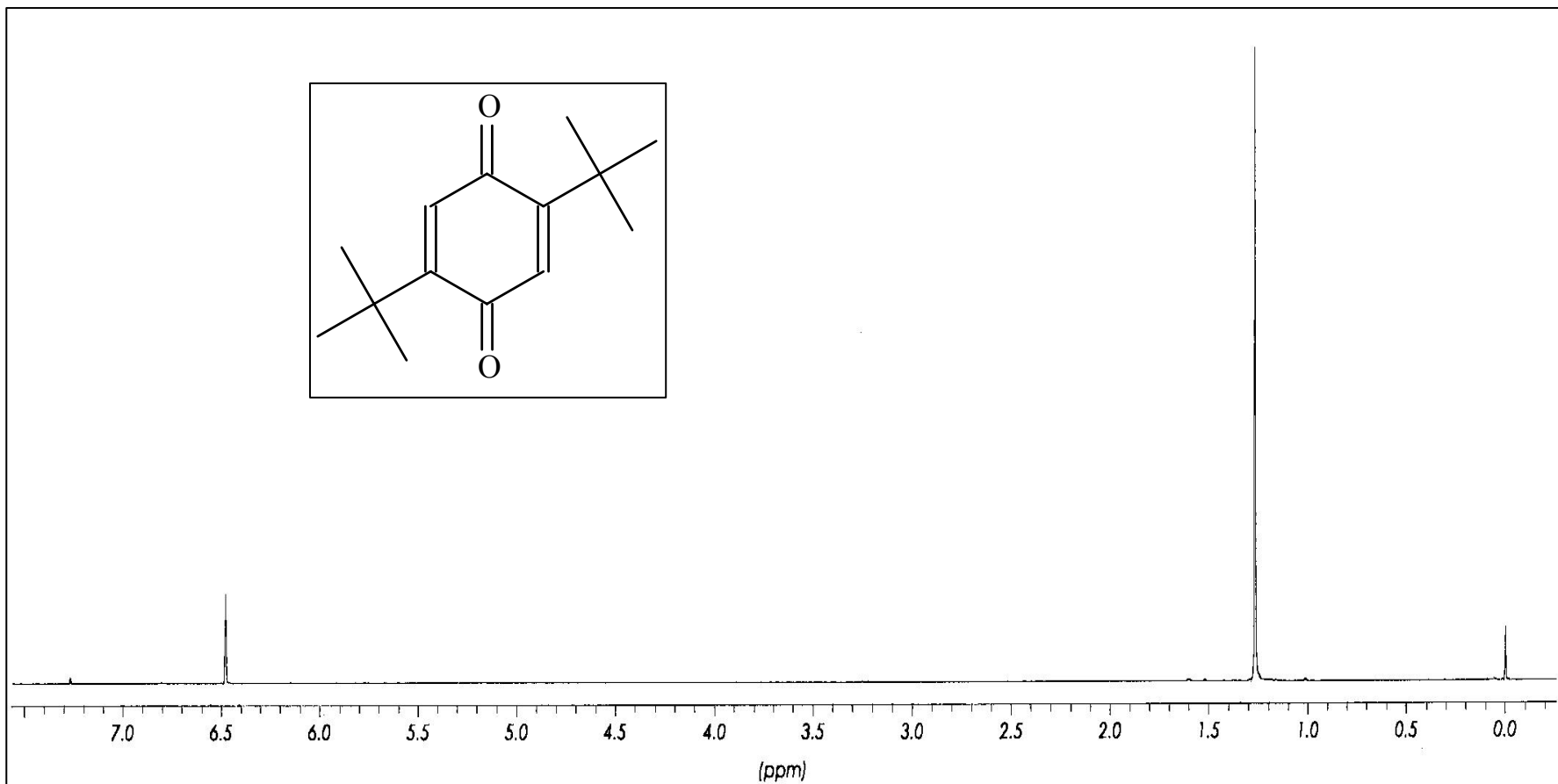
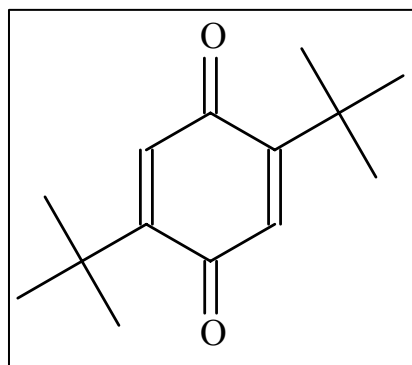


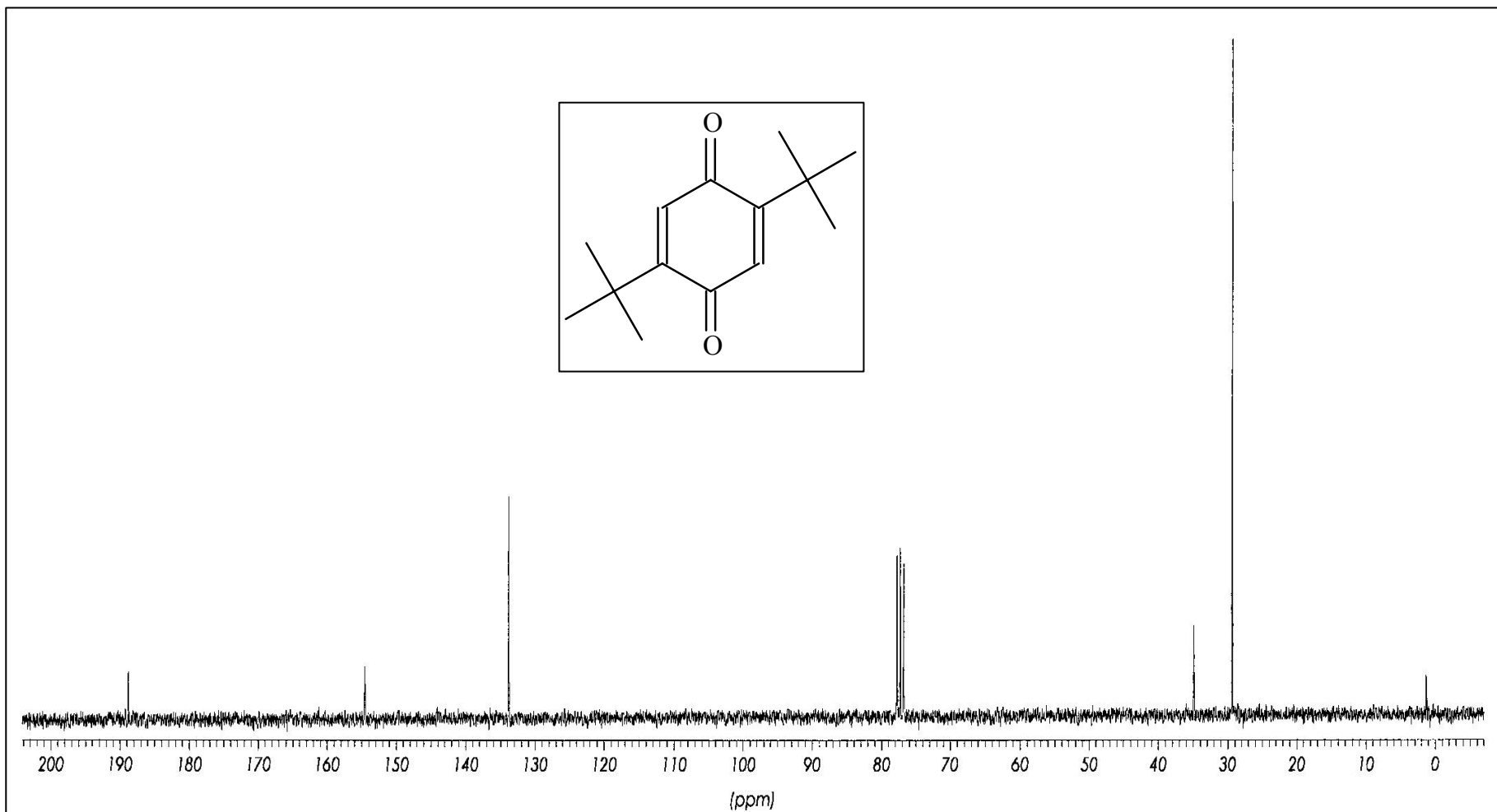
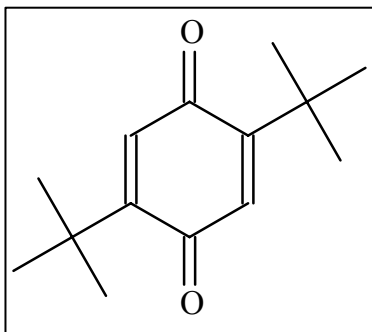


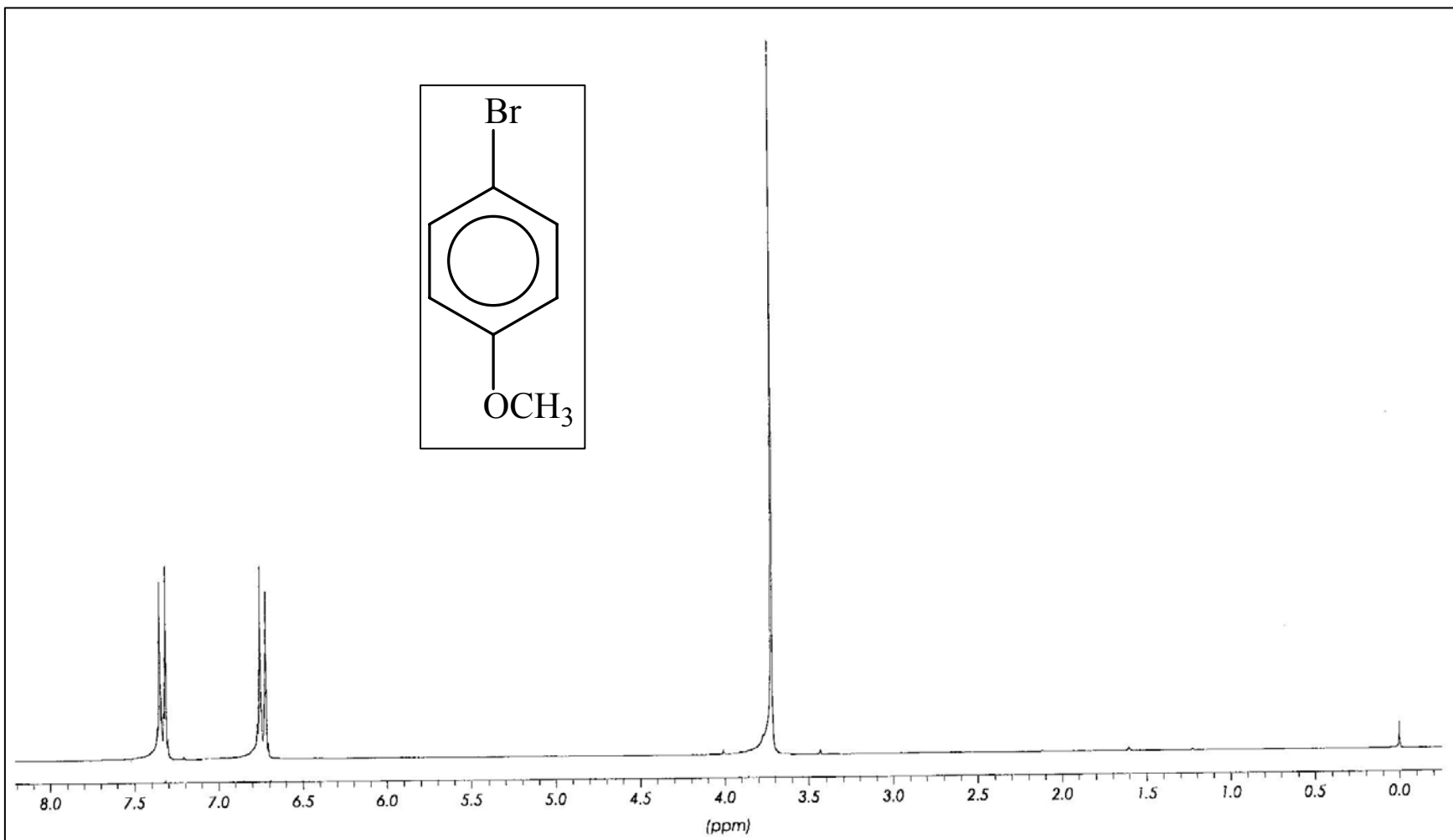
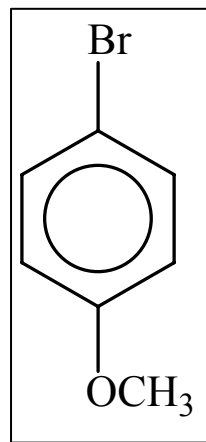


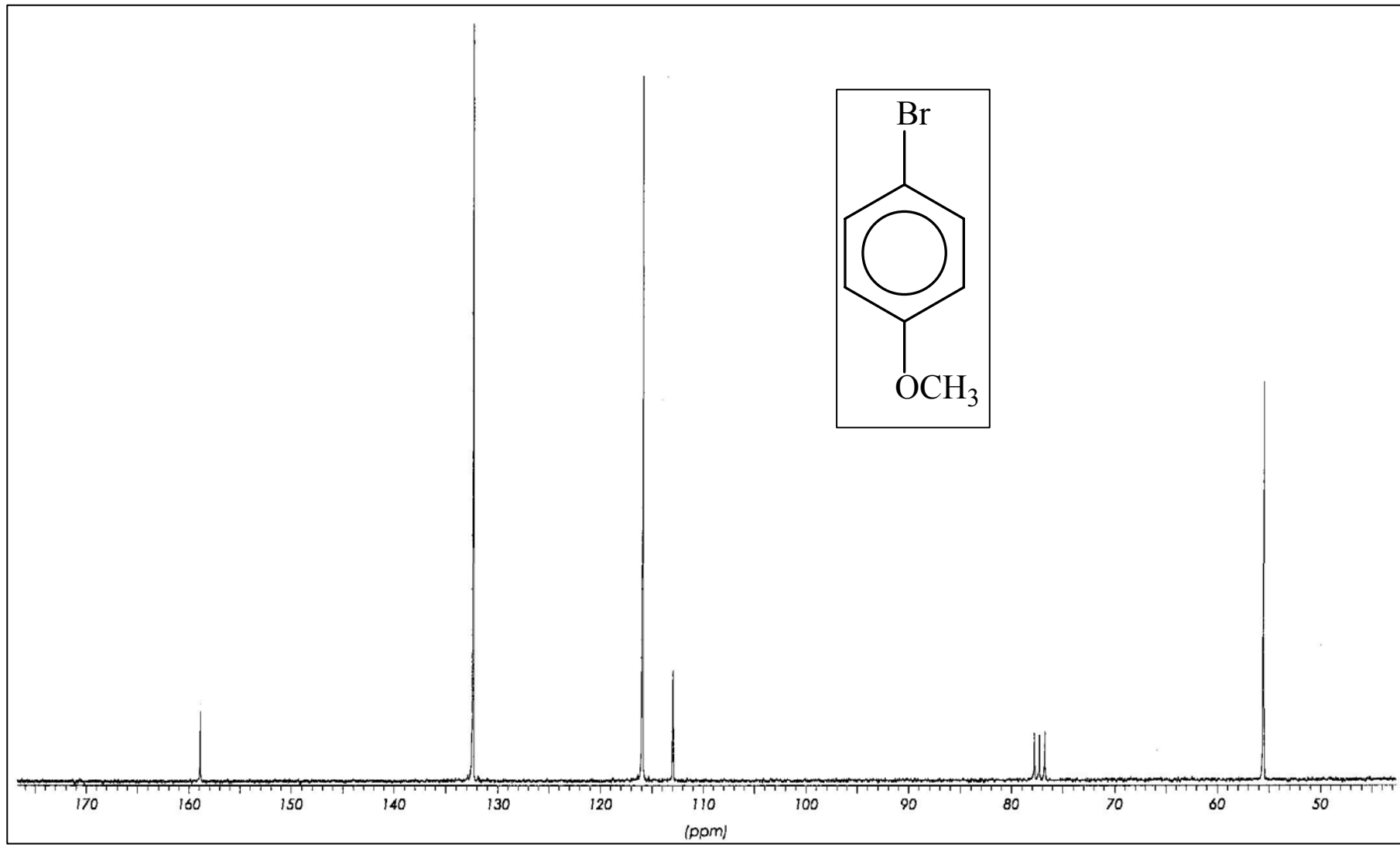
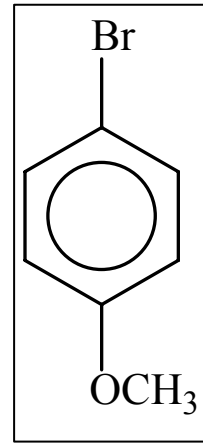


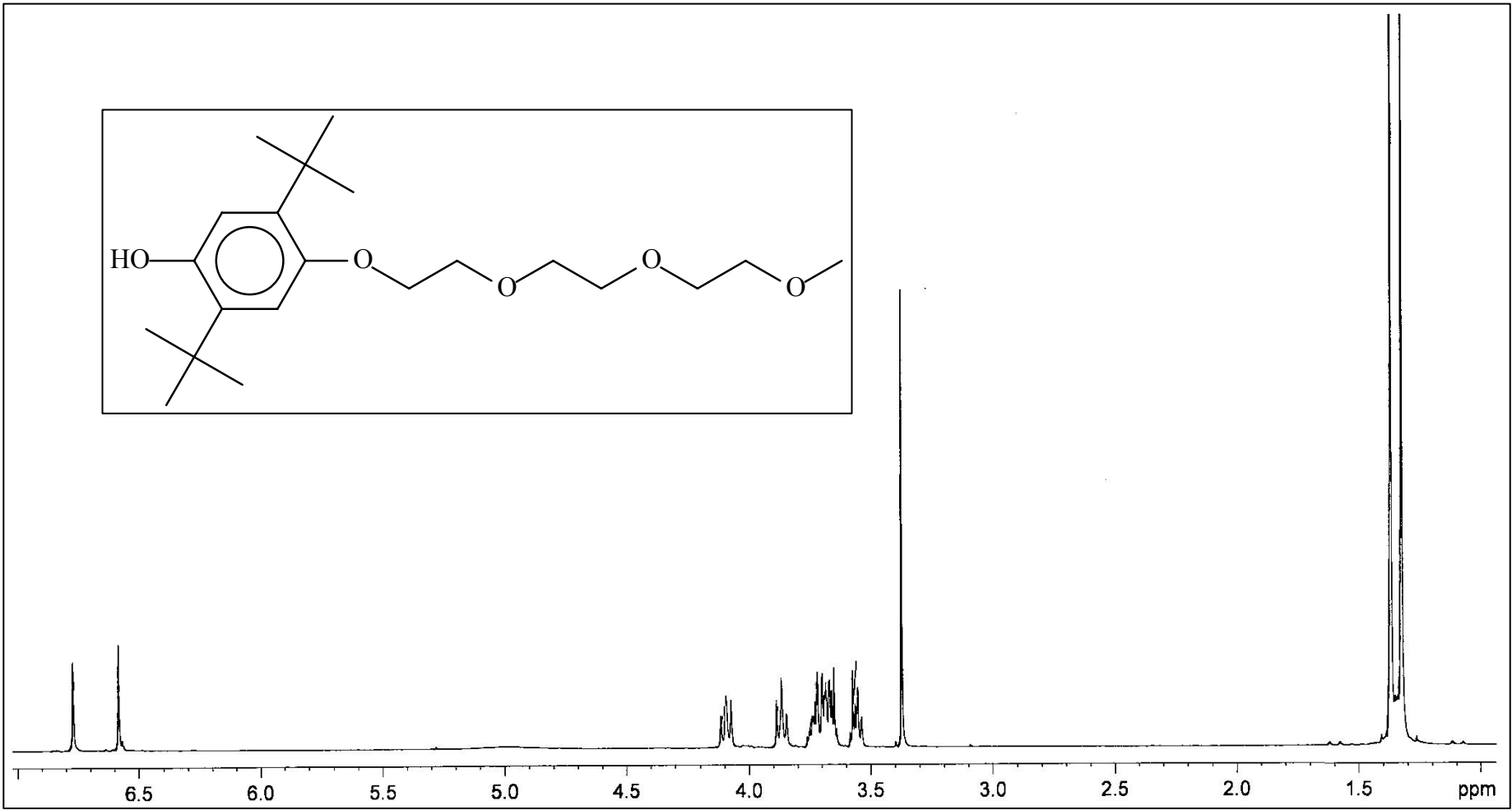
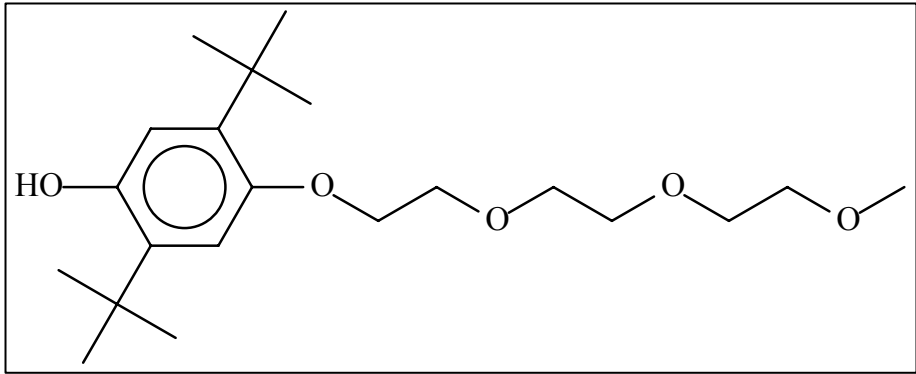


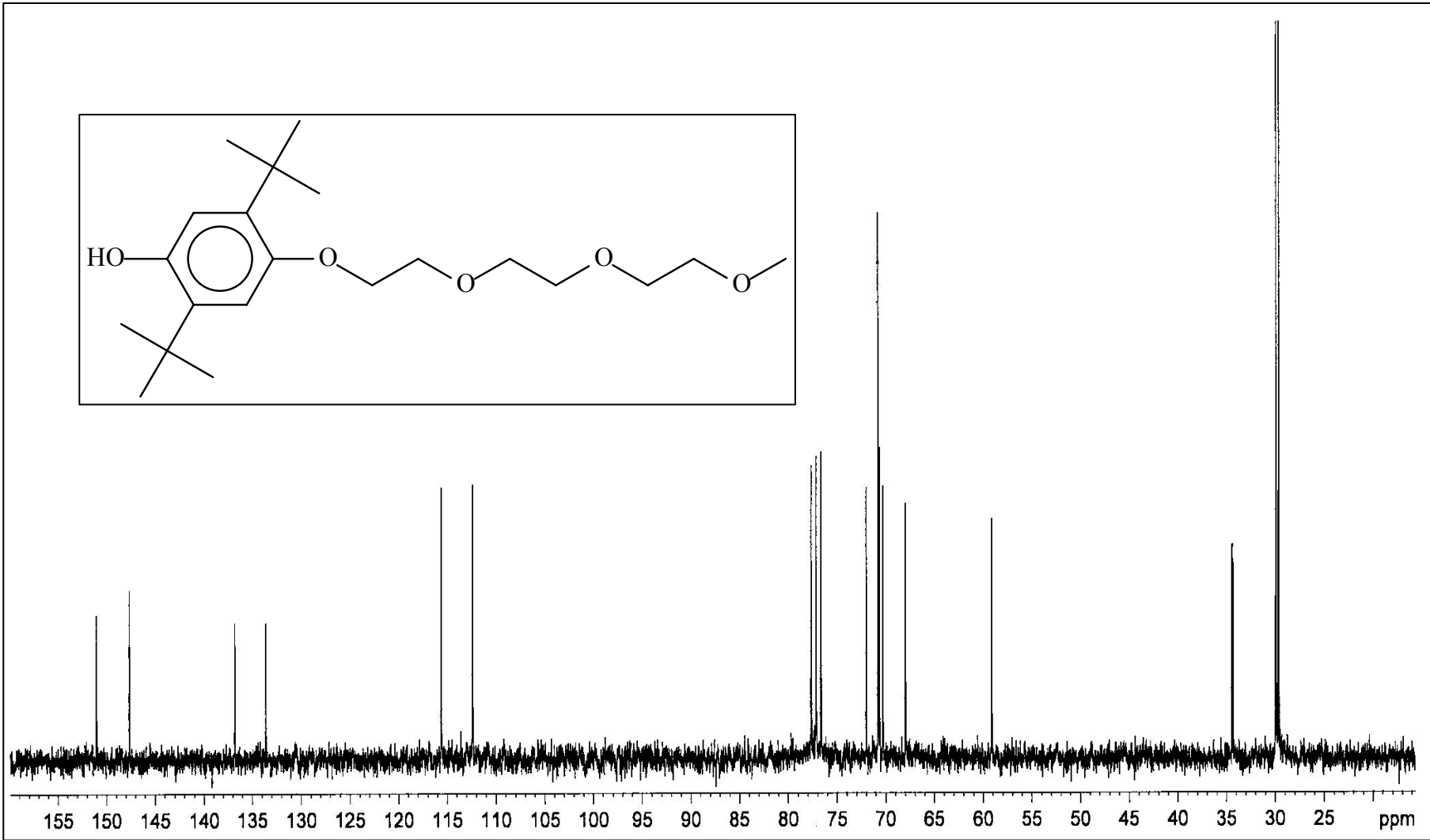
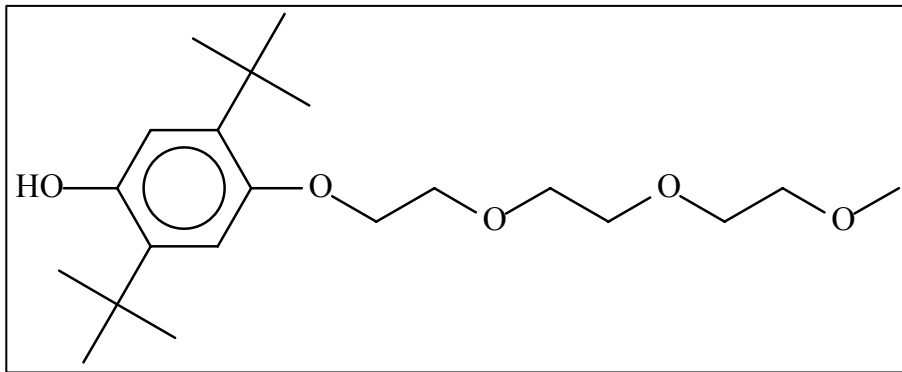


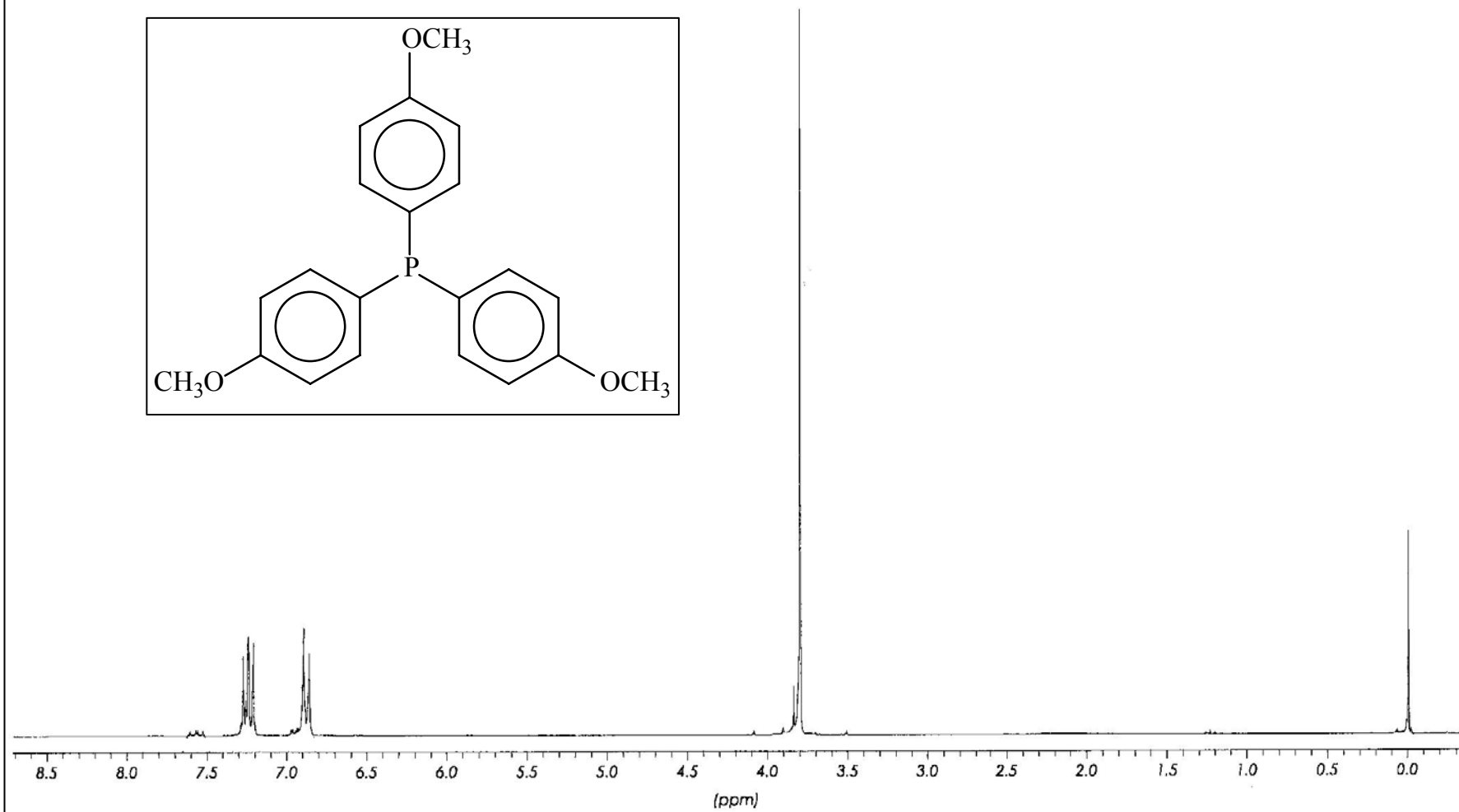
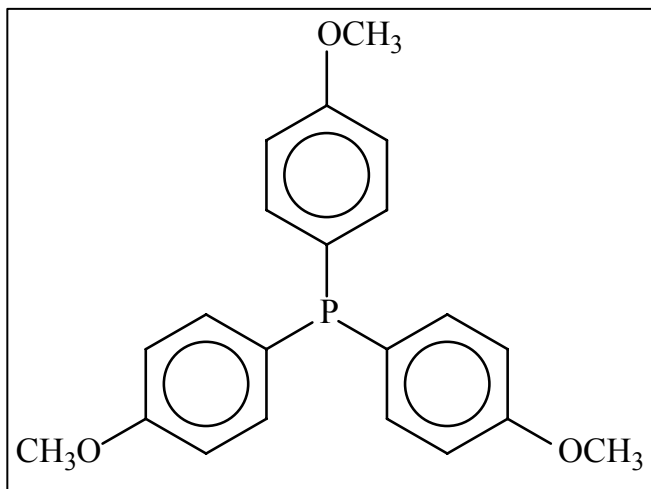


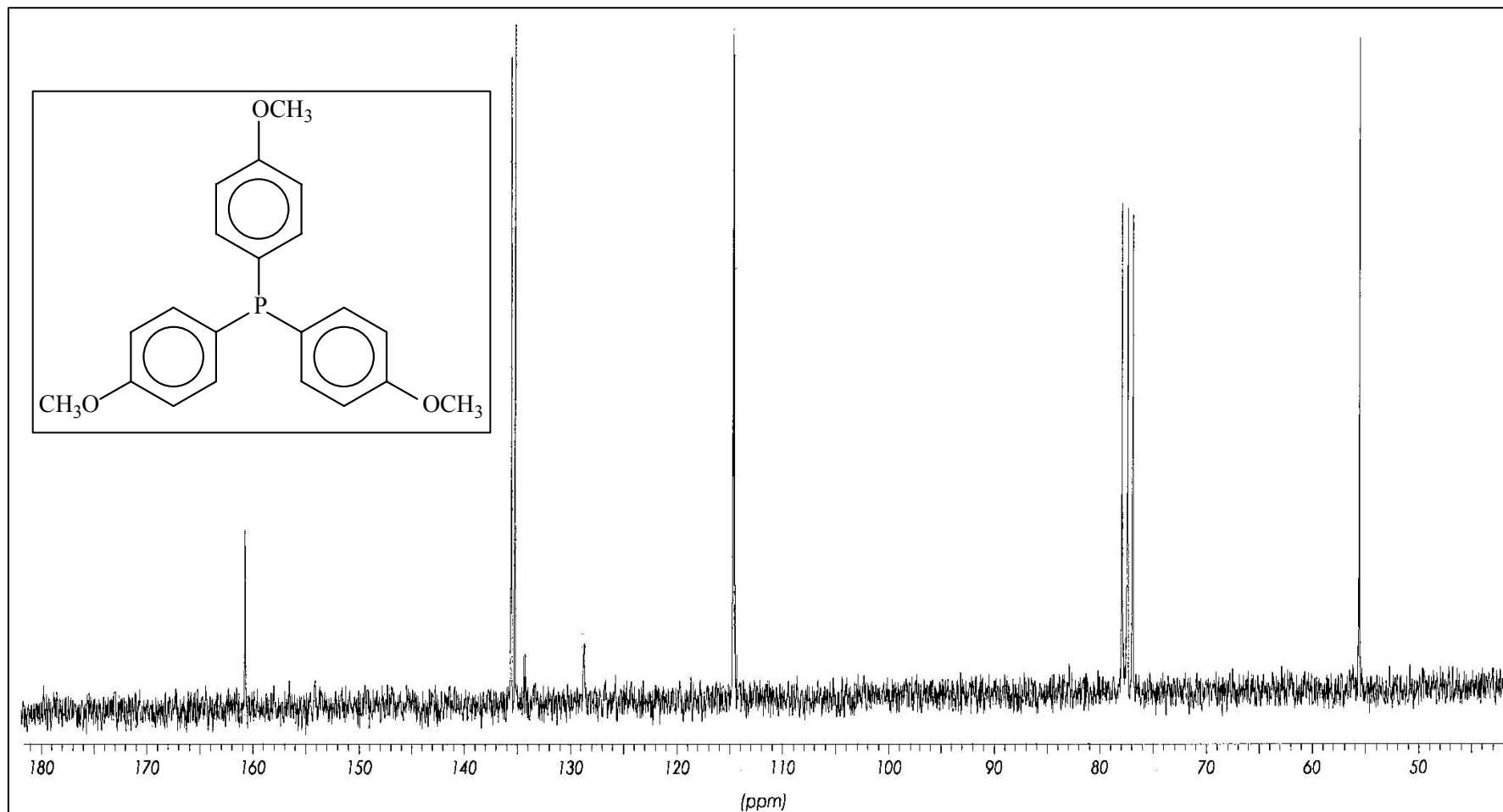


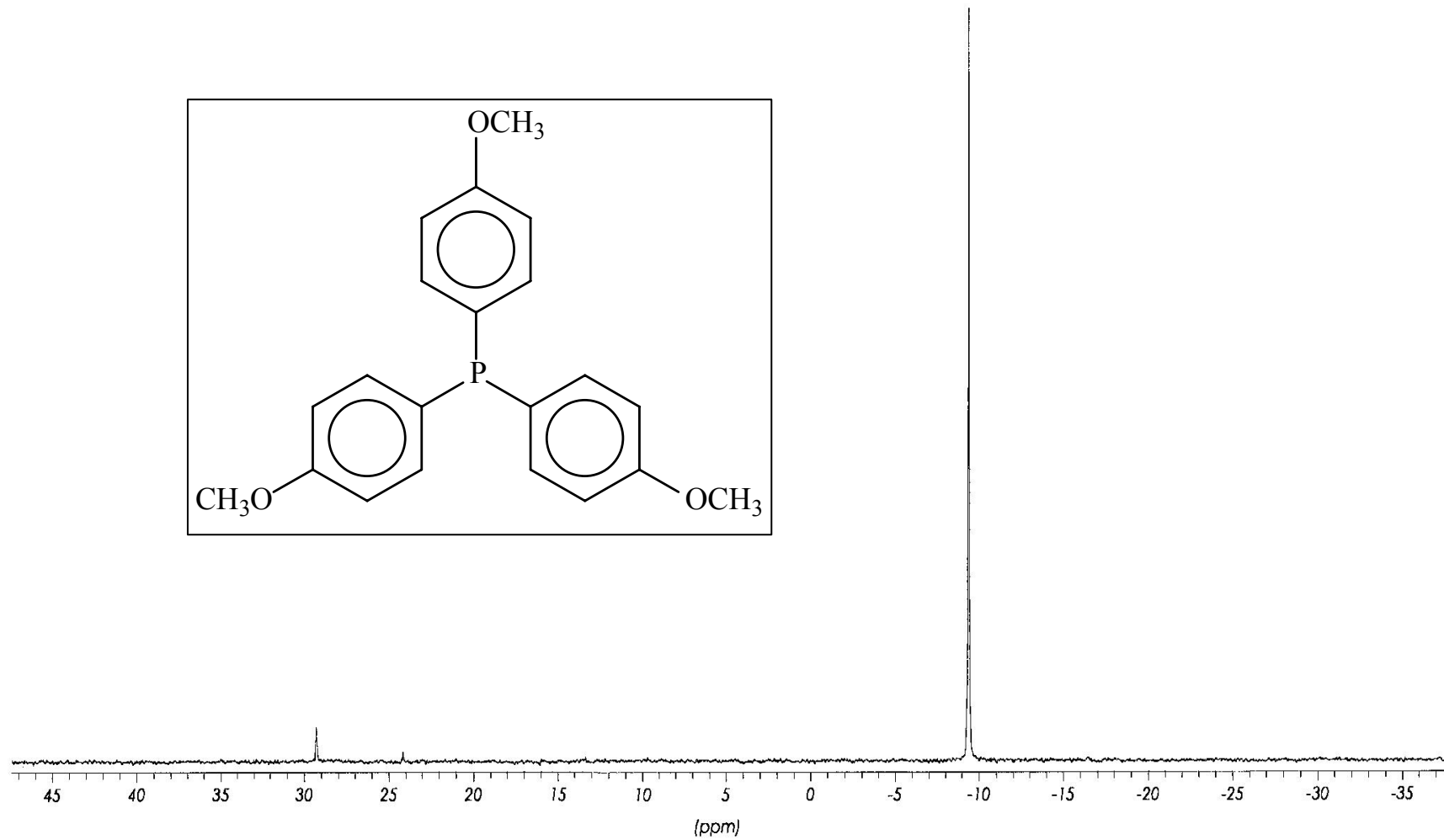
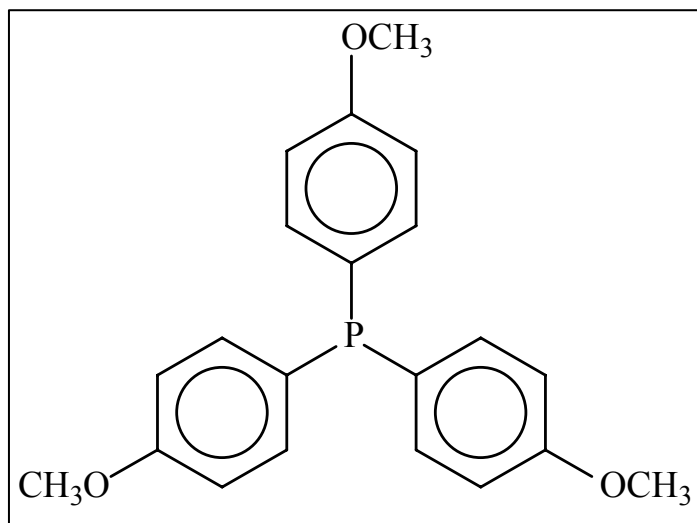


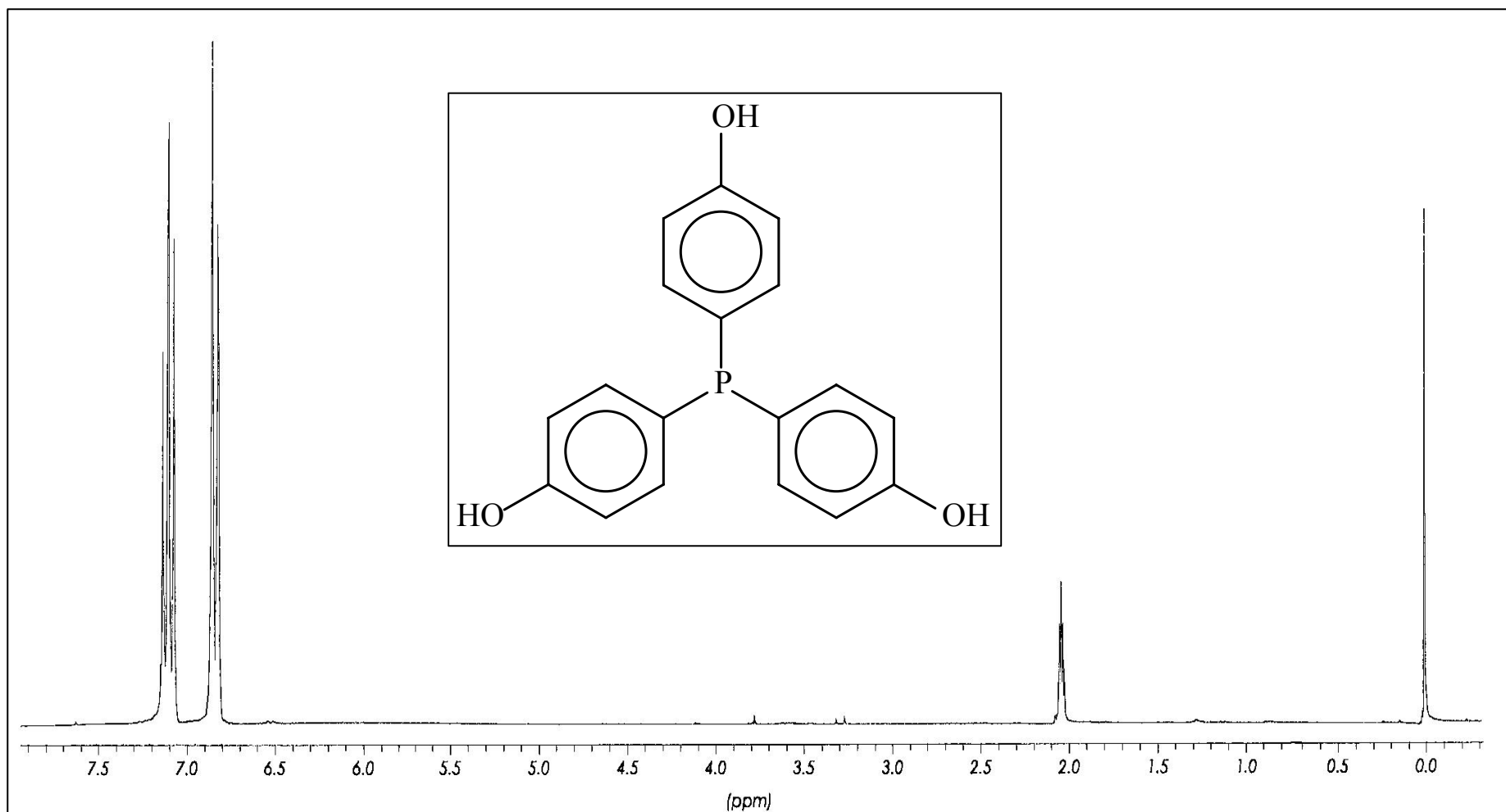


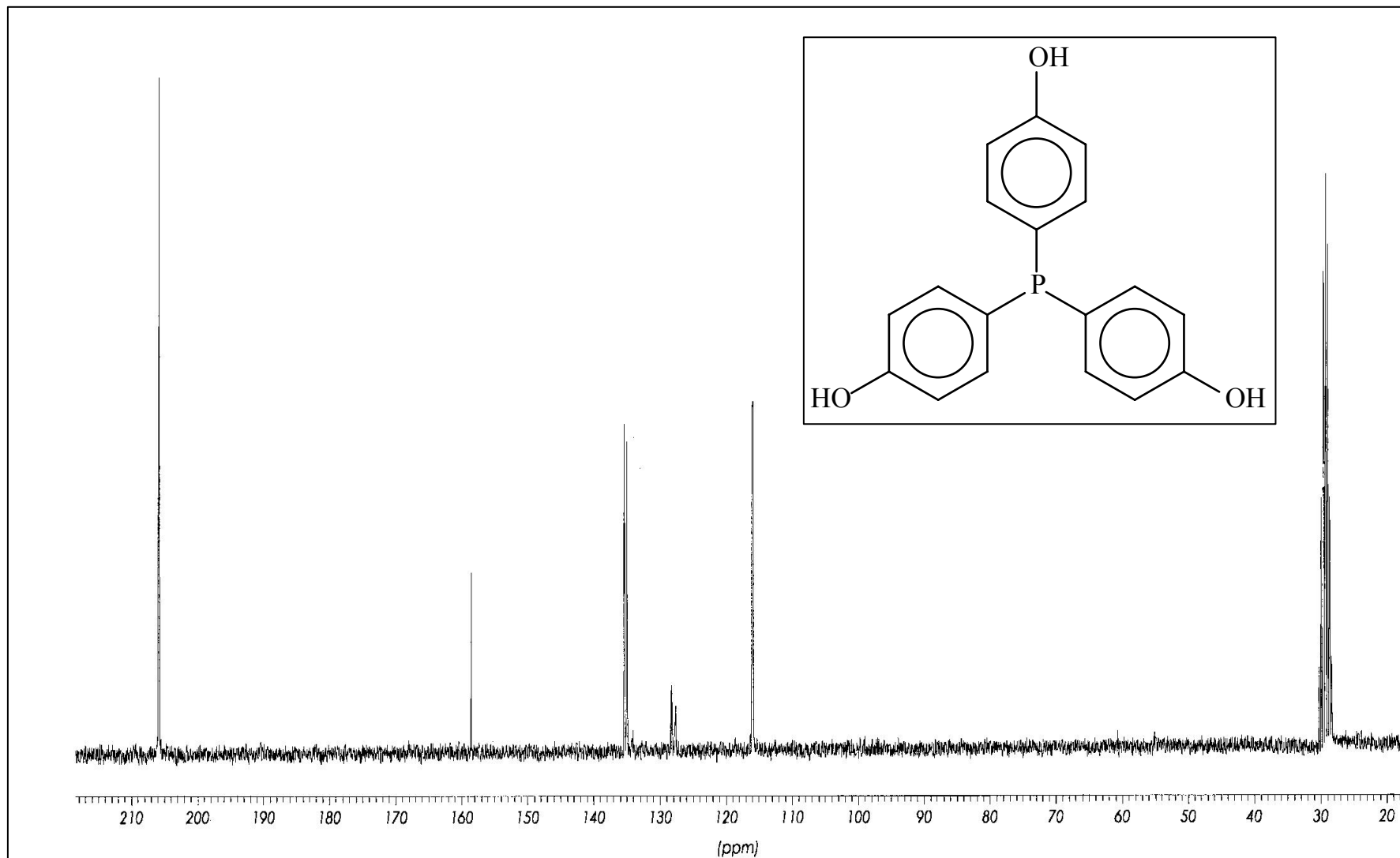


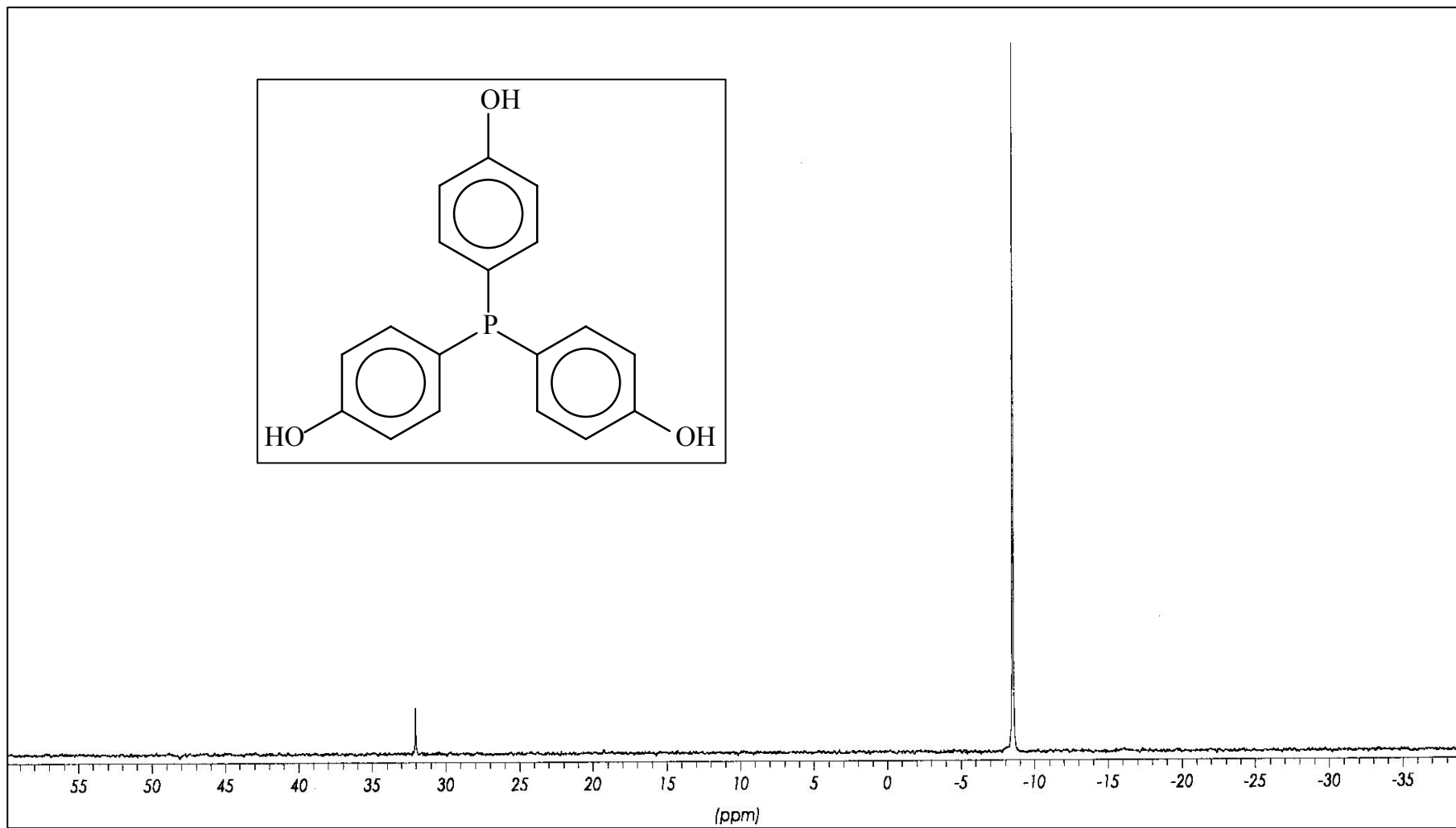
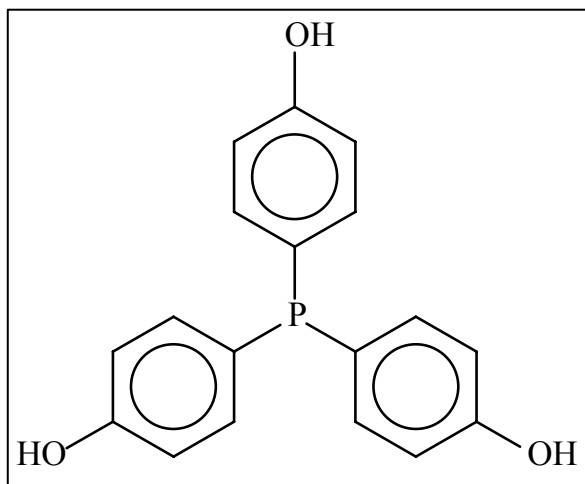


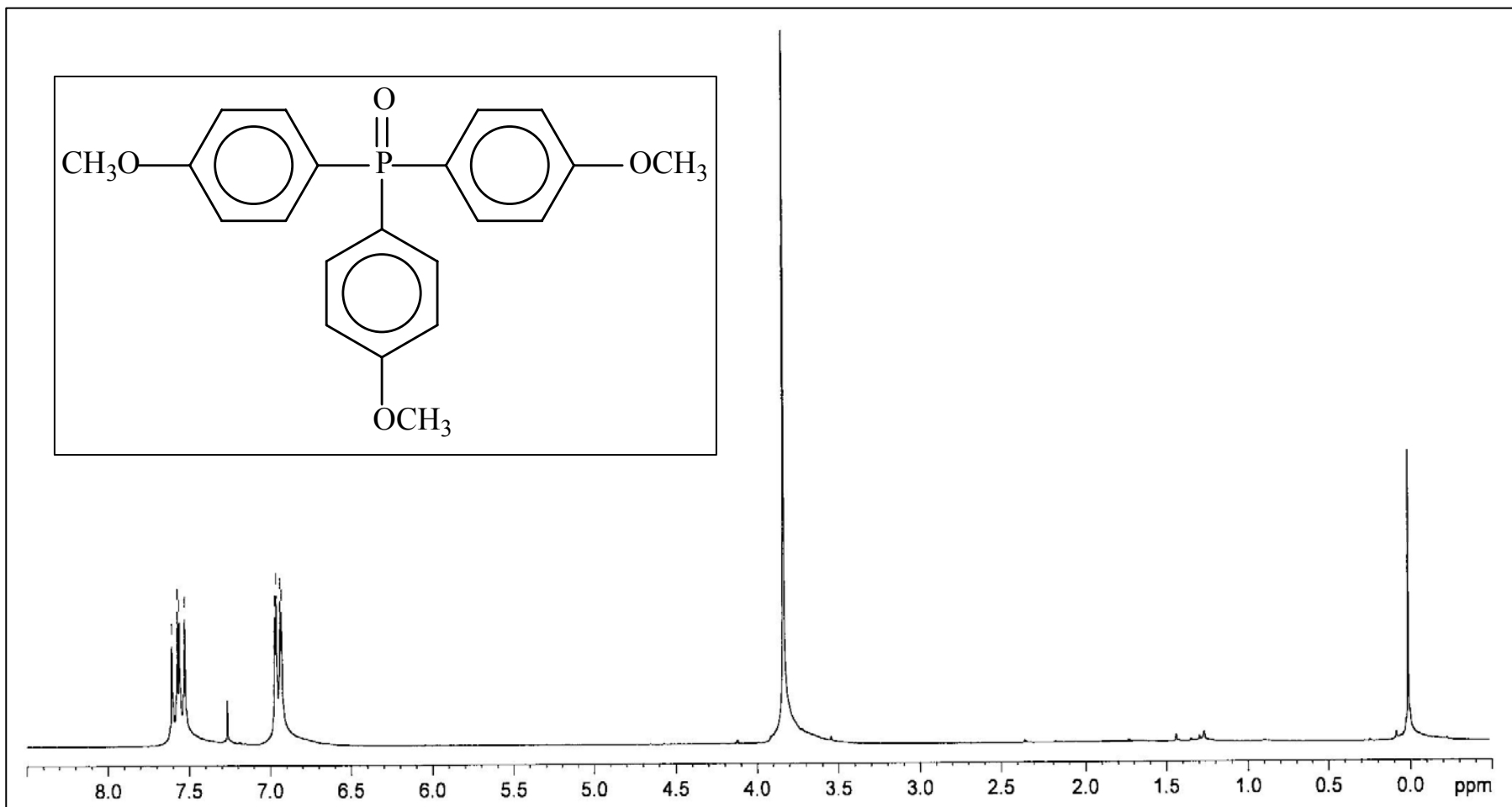
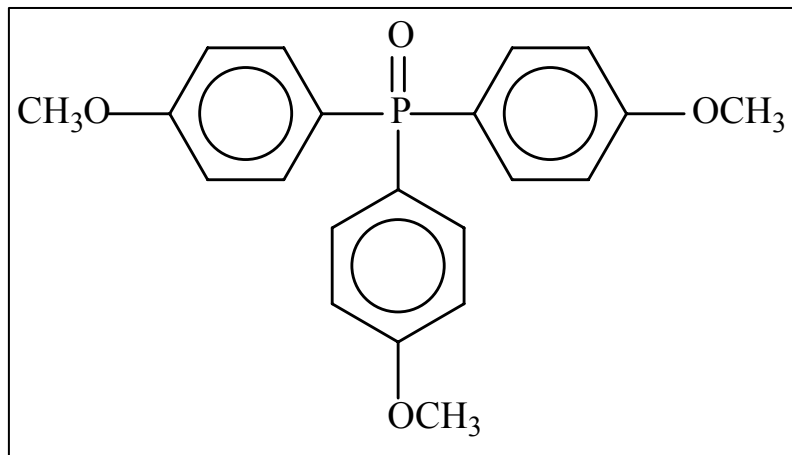


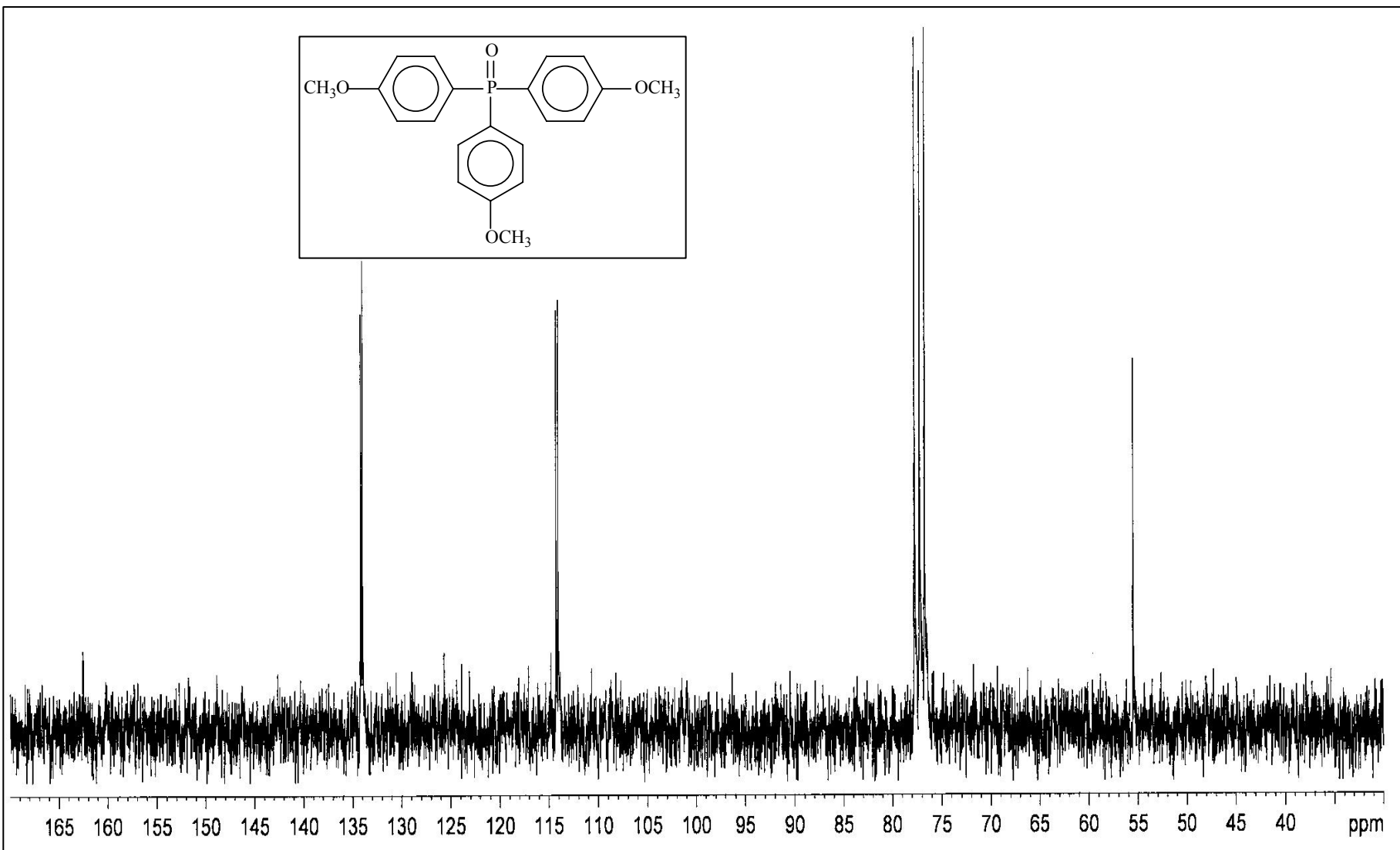
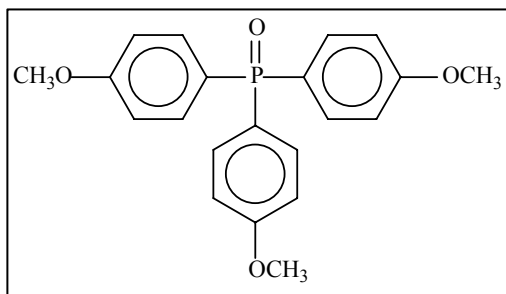


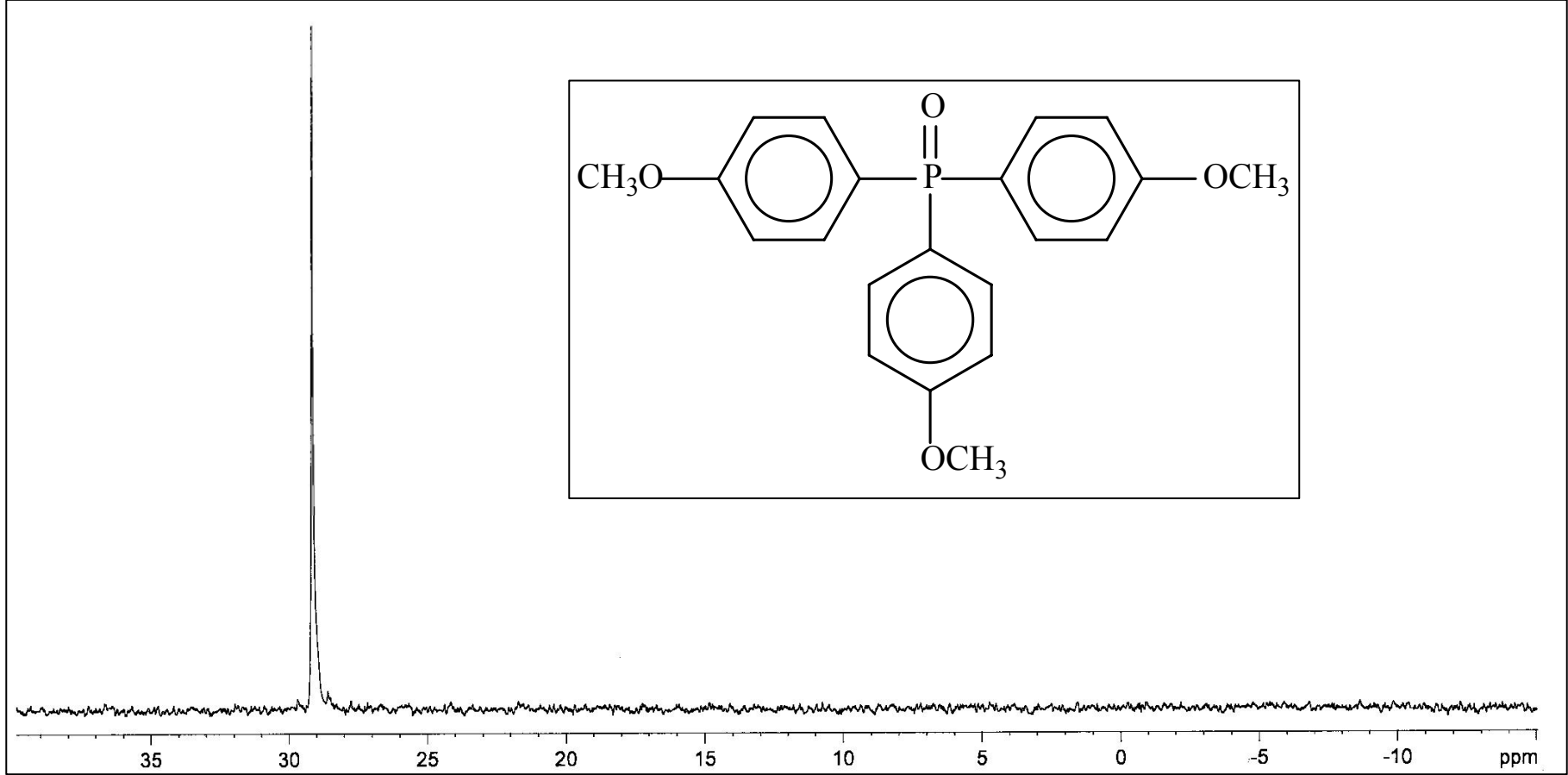


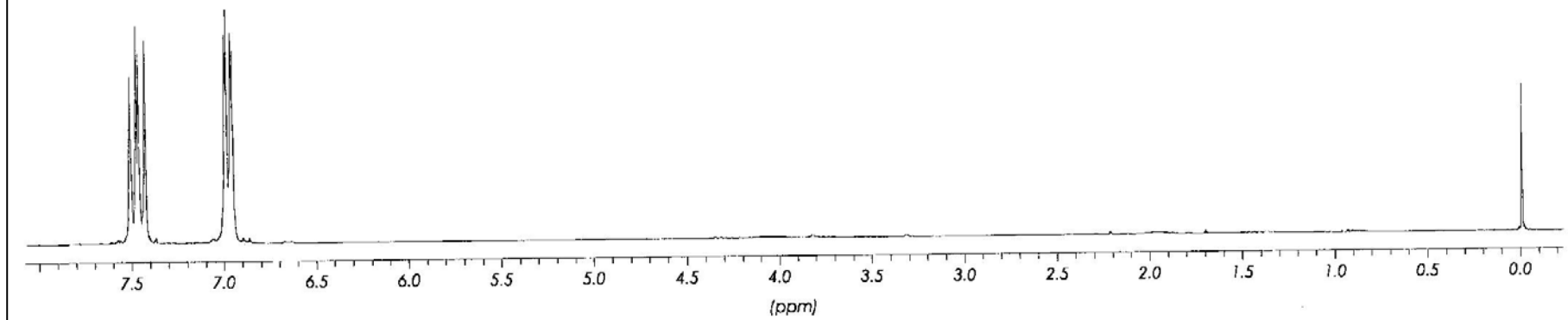
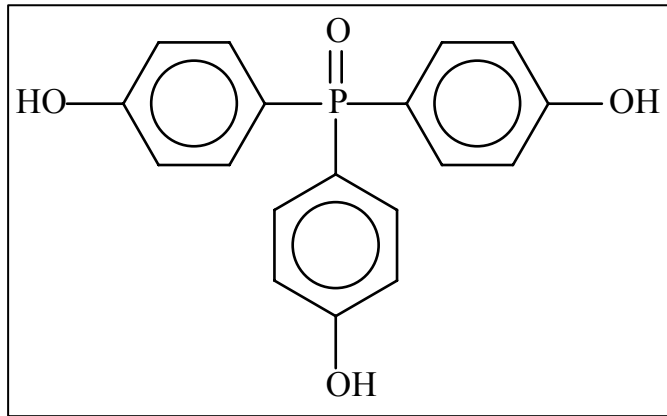


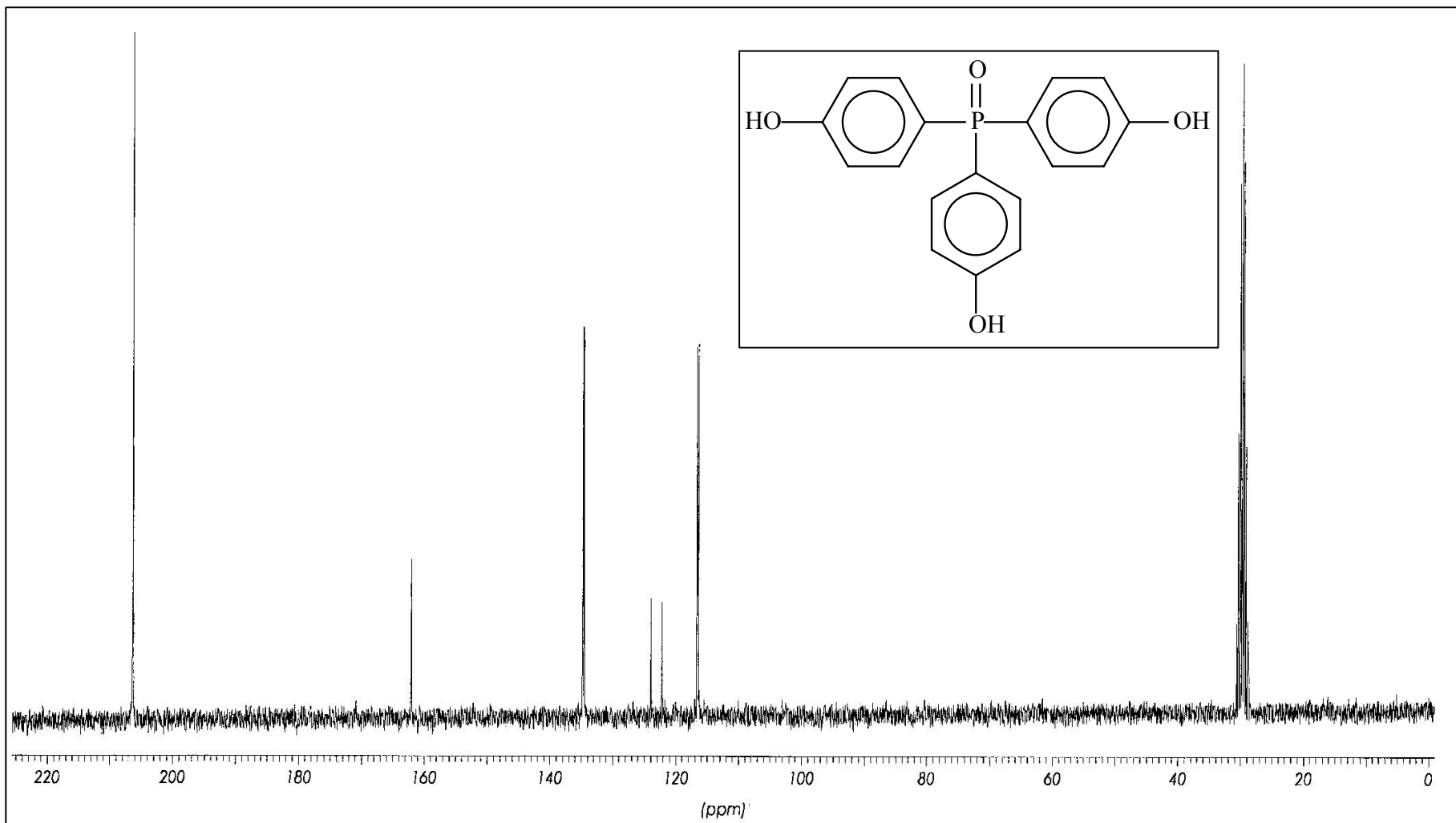


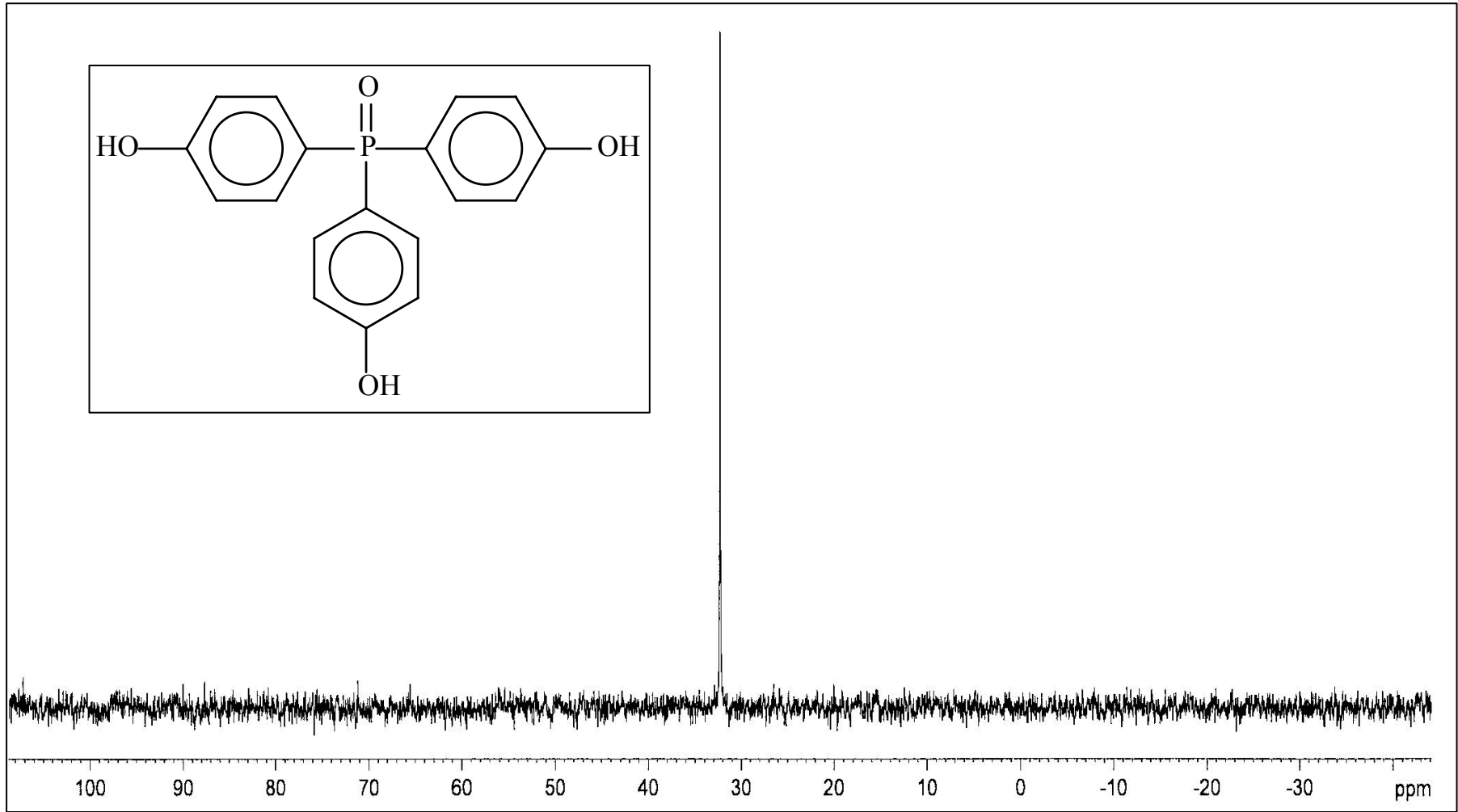
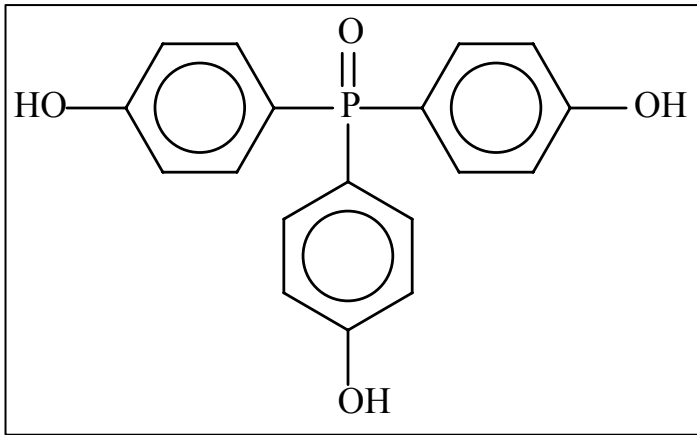


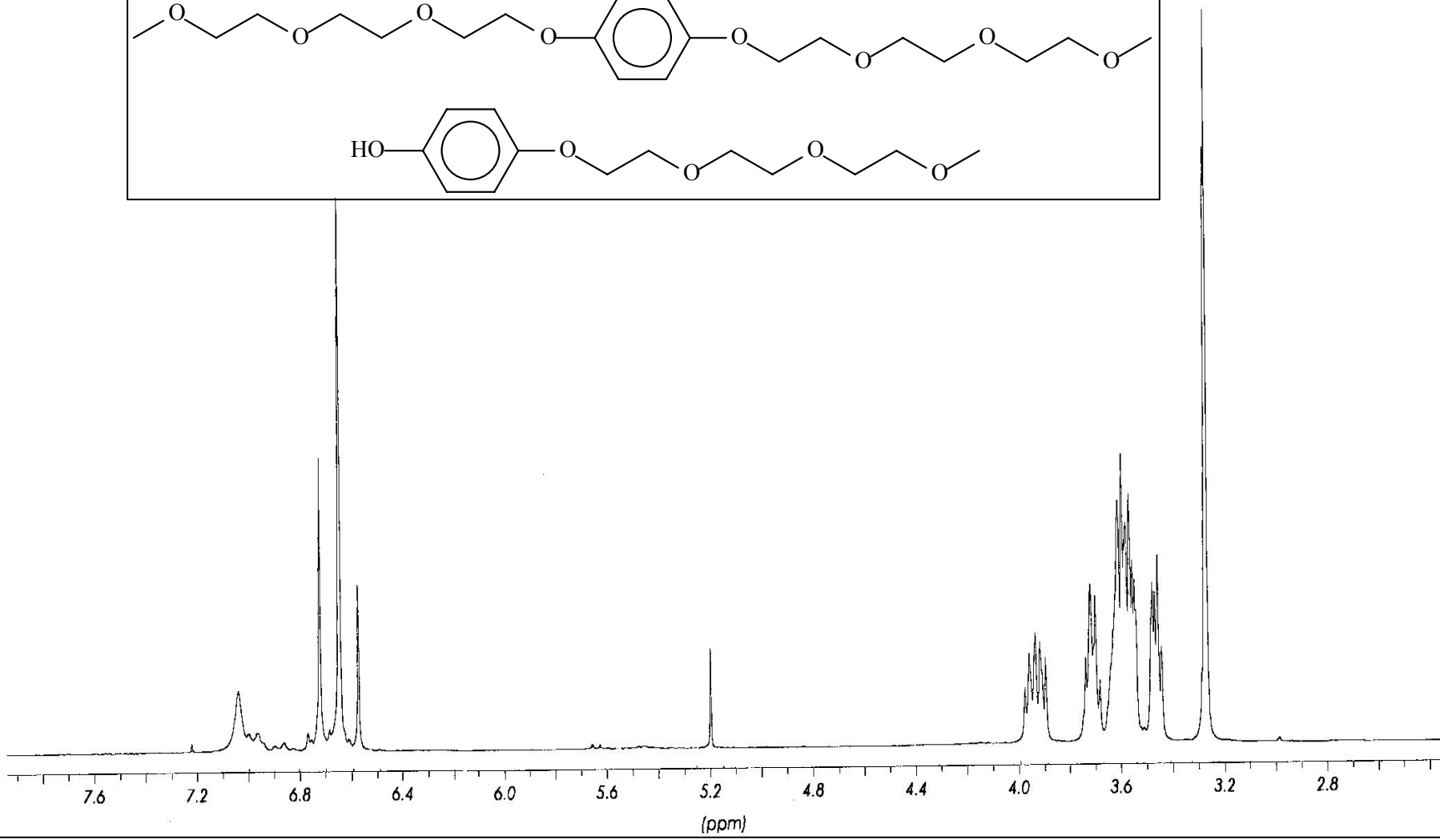
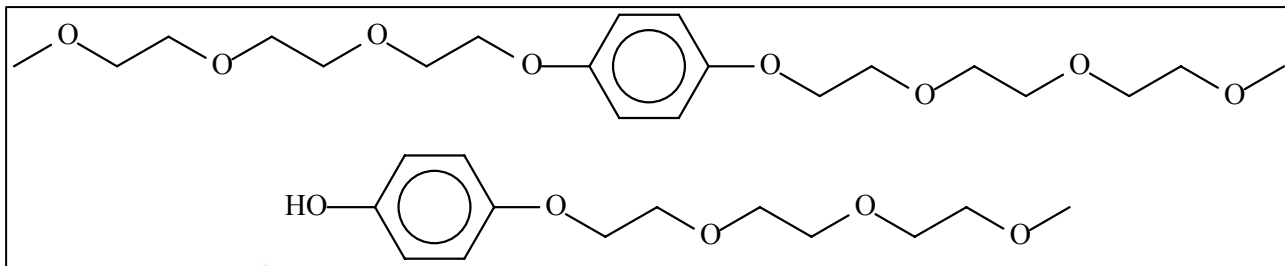


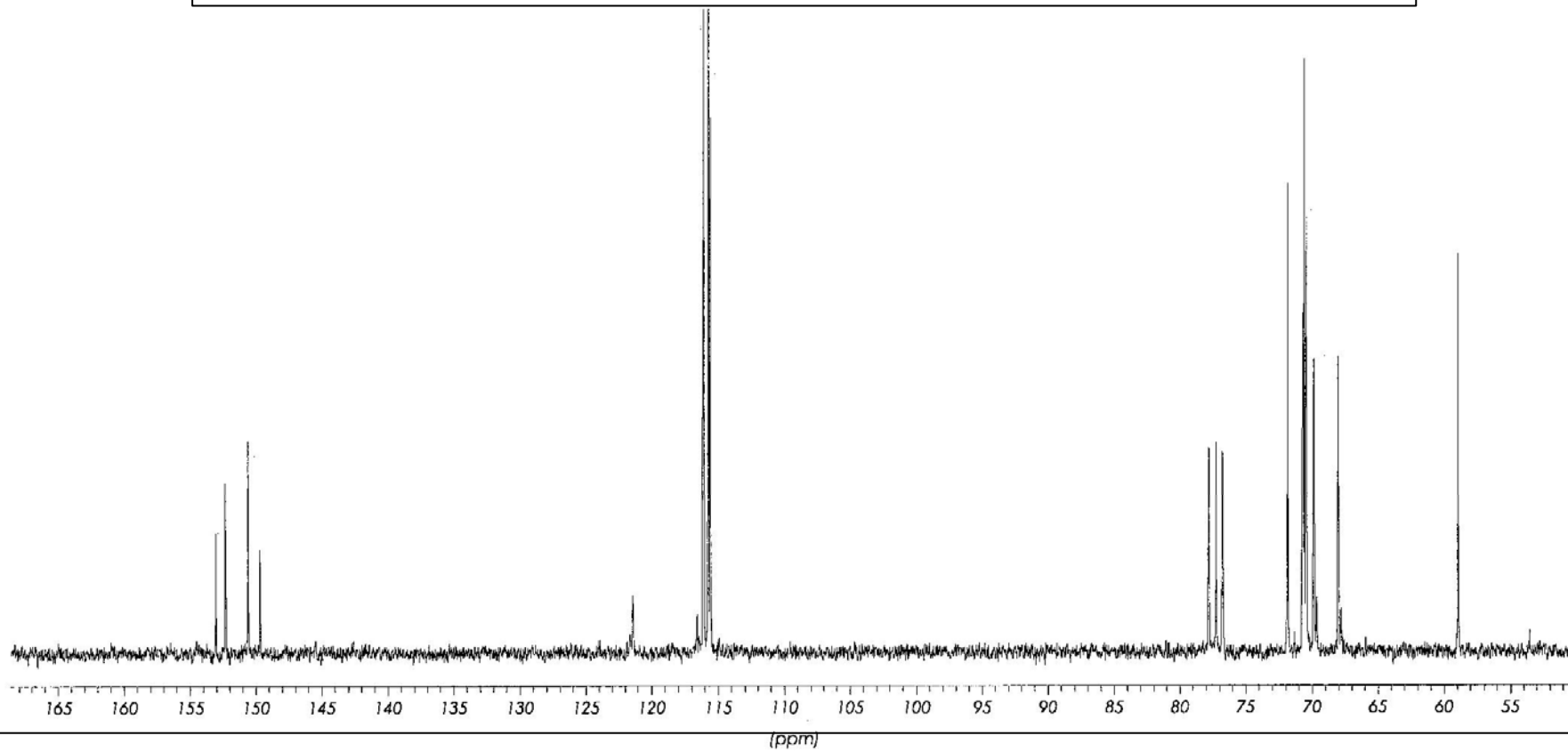
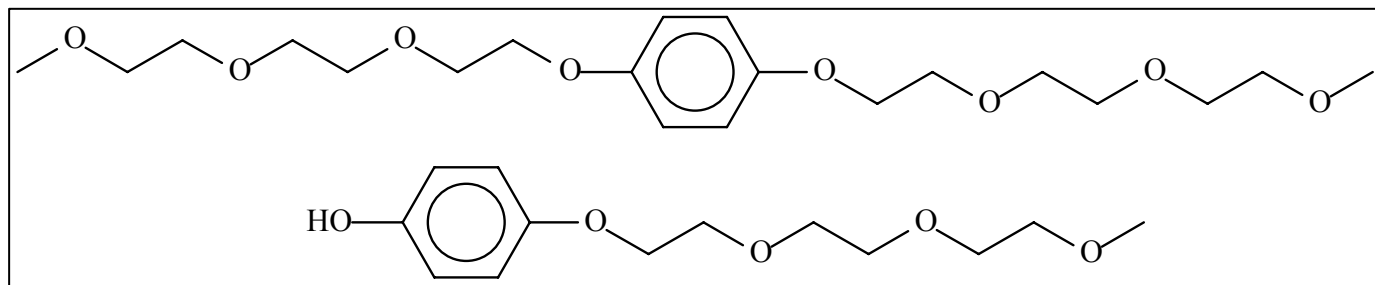




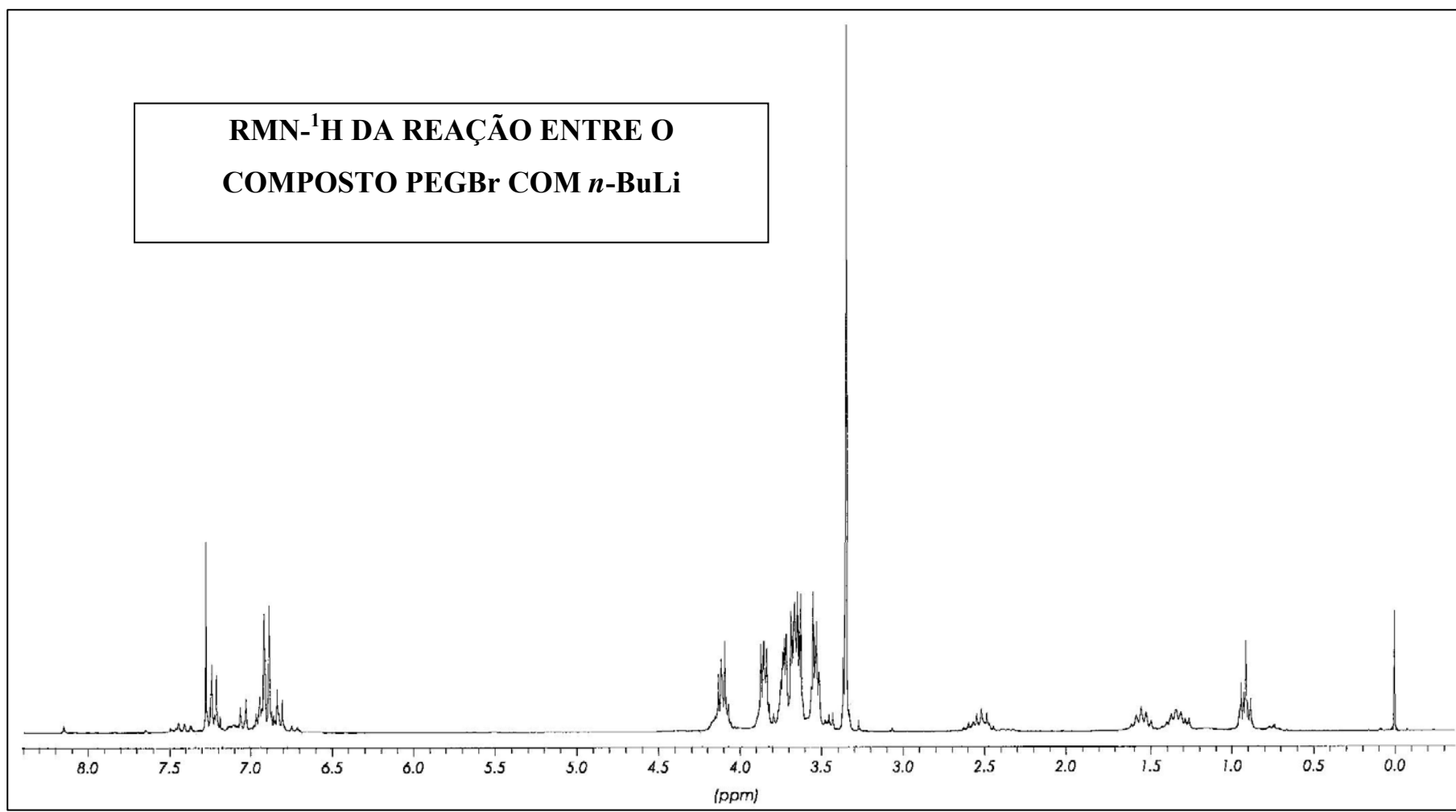




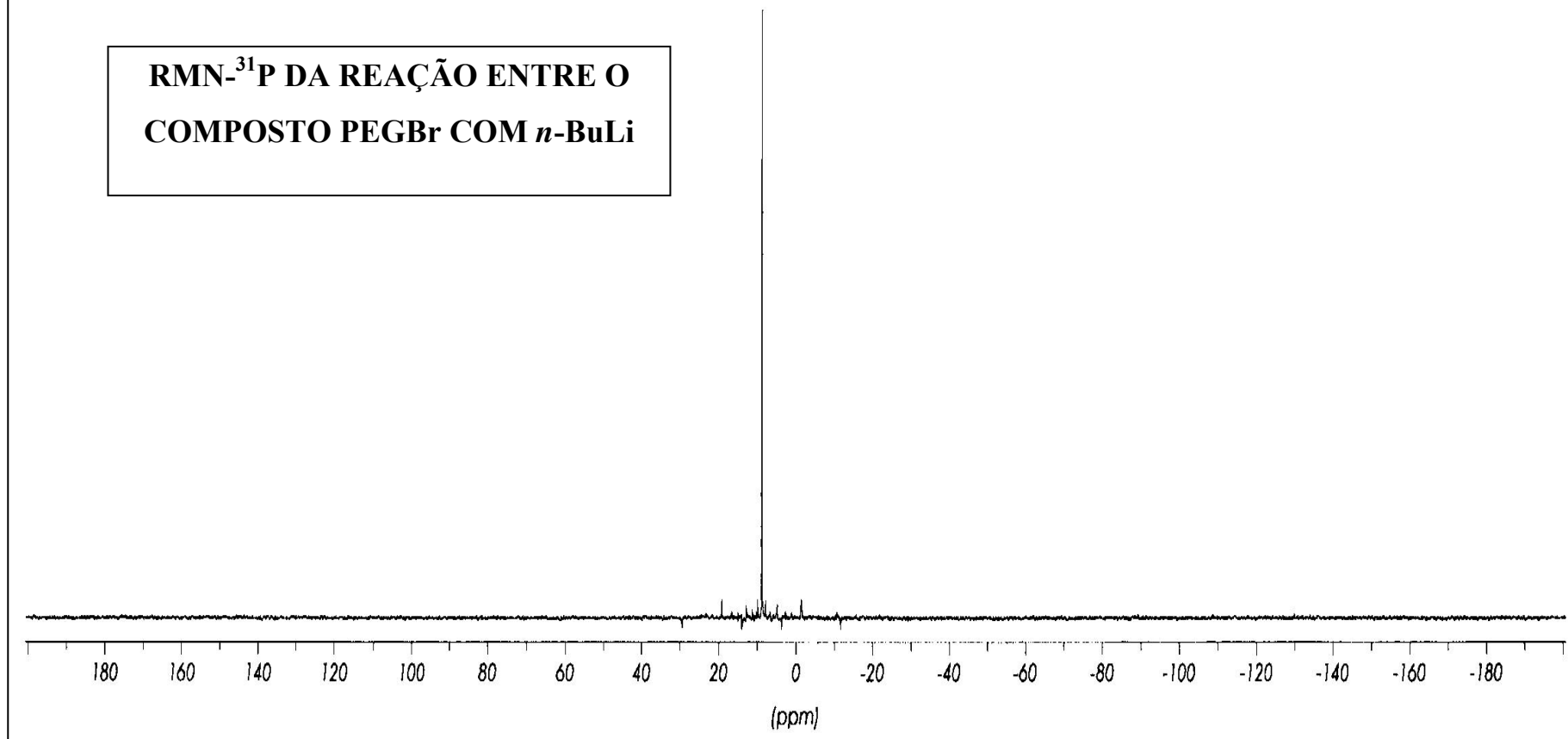




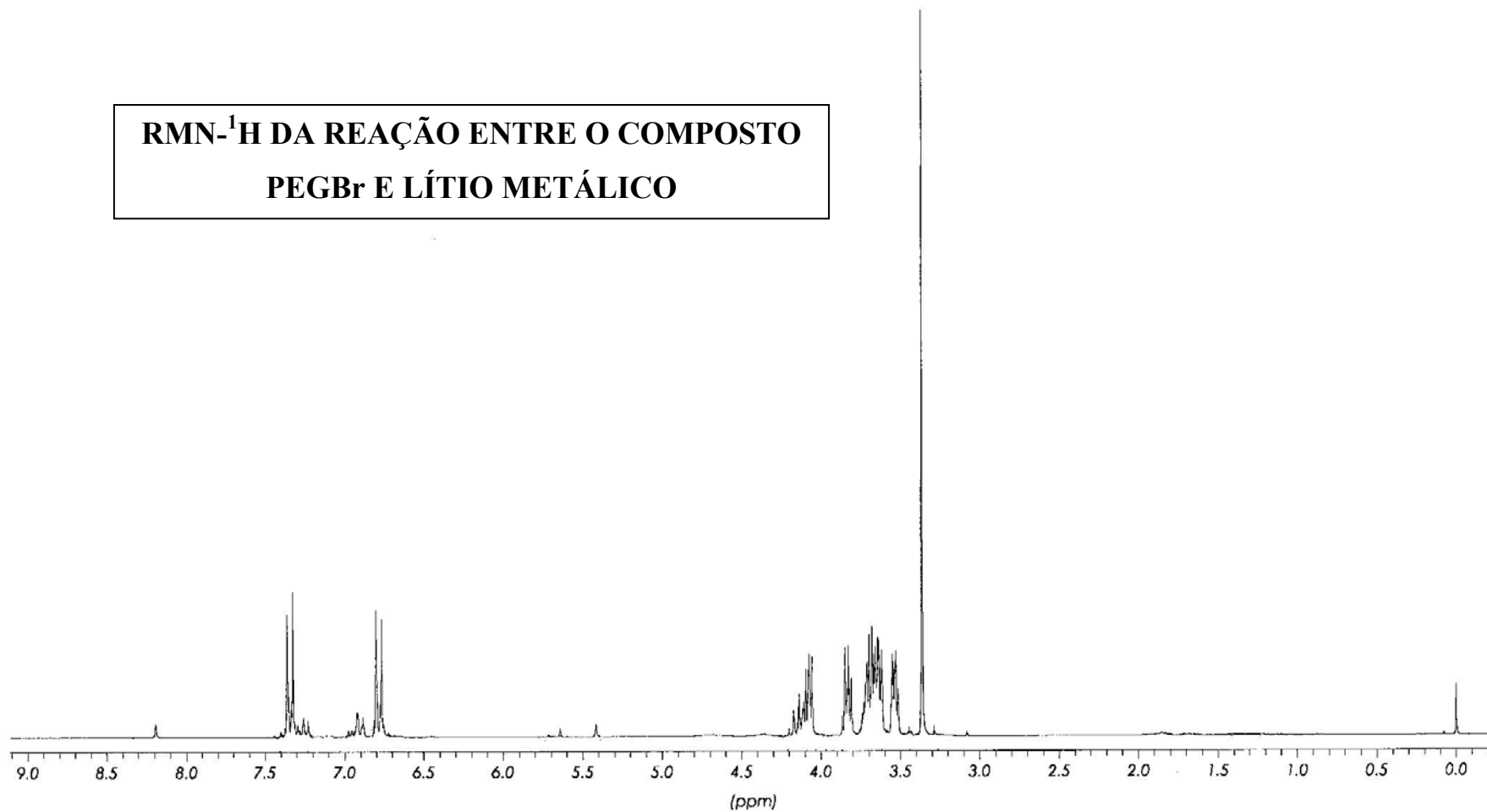
**RMN-¹H DA REAÇÃO ENTRE O
COMPOSTO PEGBr COM *n*-BuLi**



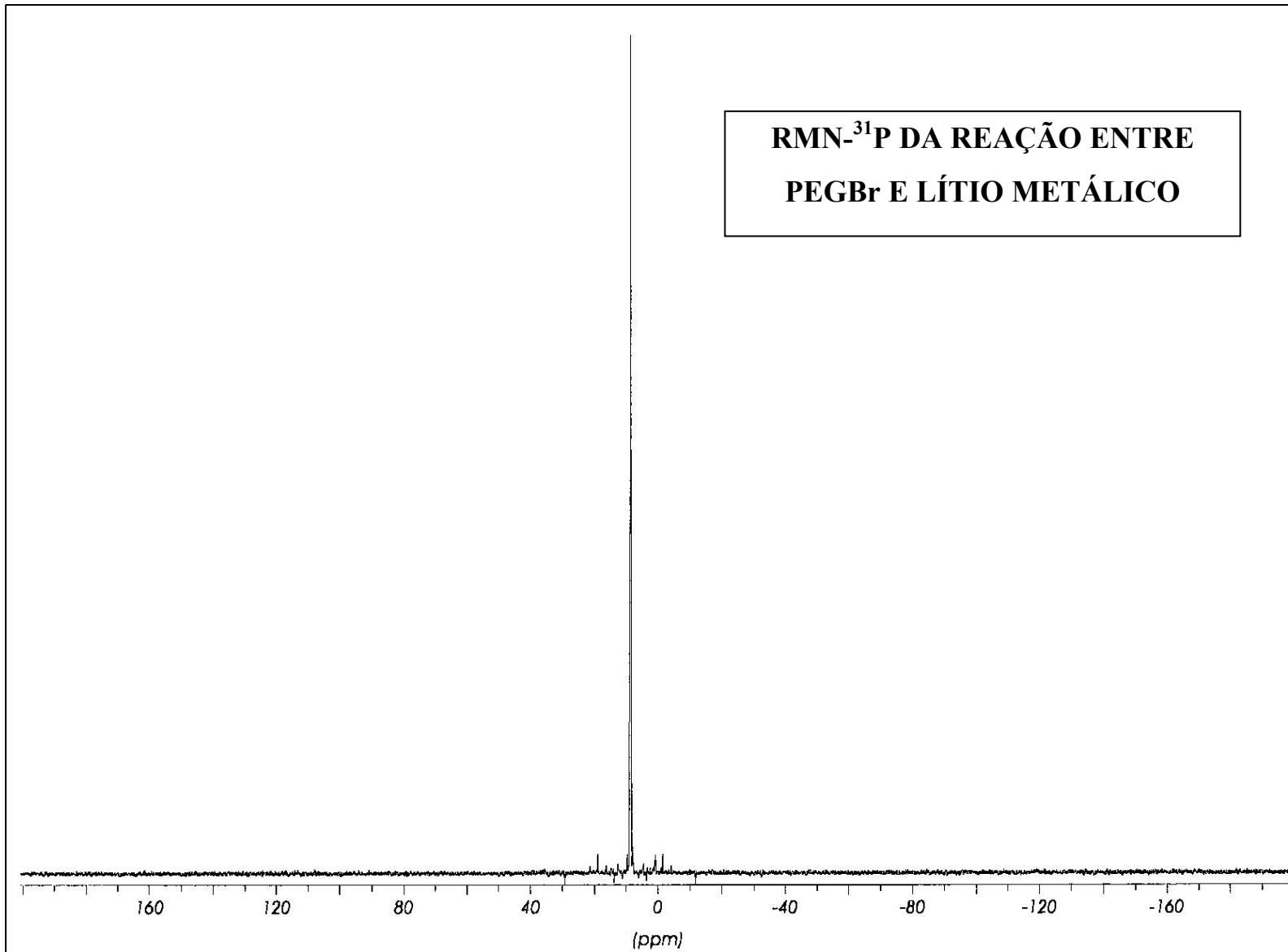
**RMN-³¹P DA REAÇÃO ENTRE O
COMPOSTO PEGBr COM *n*-BuLi**



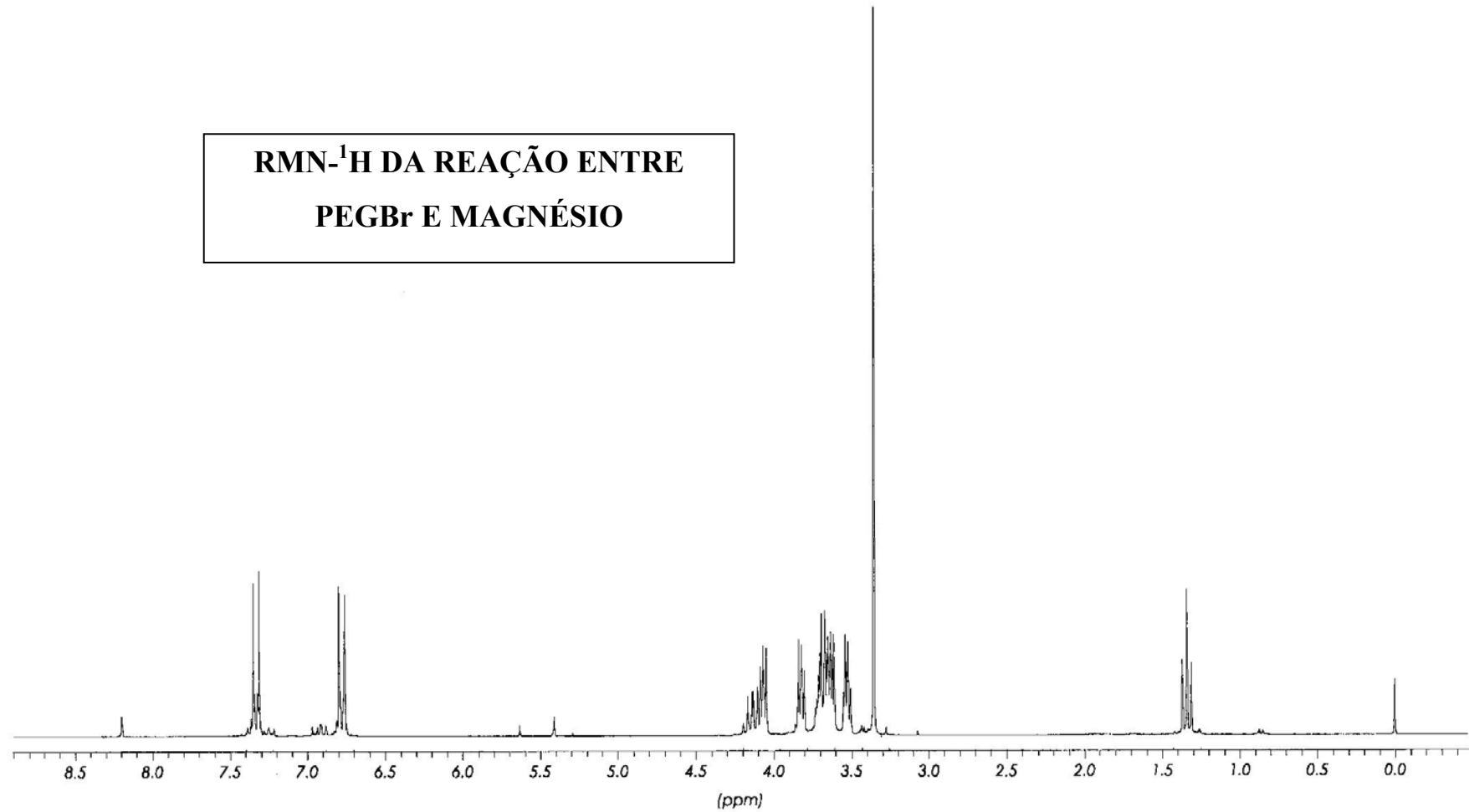
**RMN-¹H DA REAÇÃO ENTRE O COMPOSTO
PEGBr E LÍTIO METÁLICO**



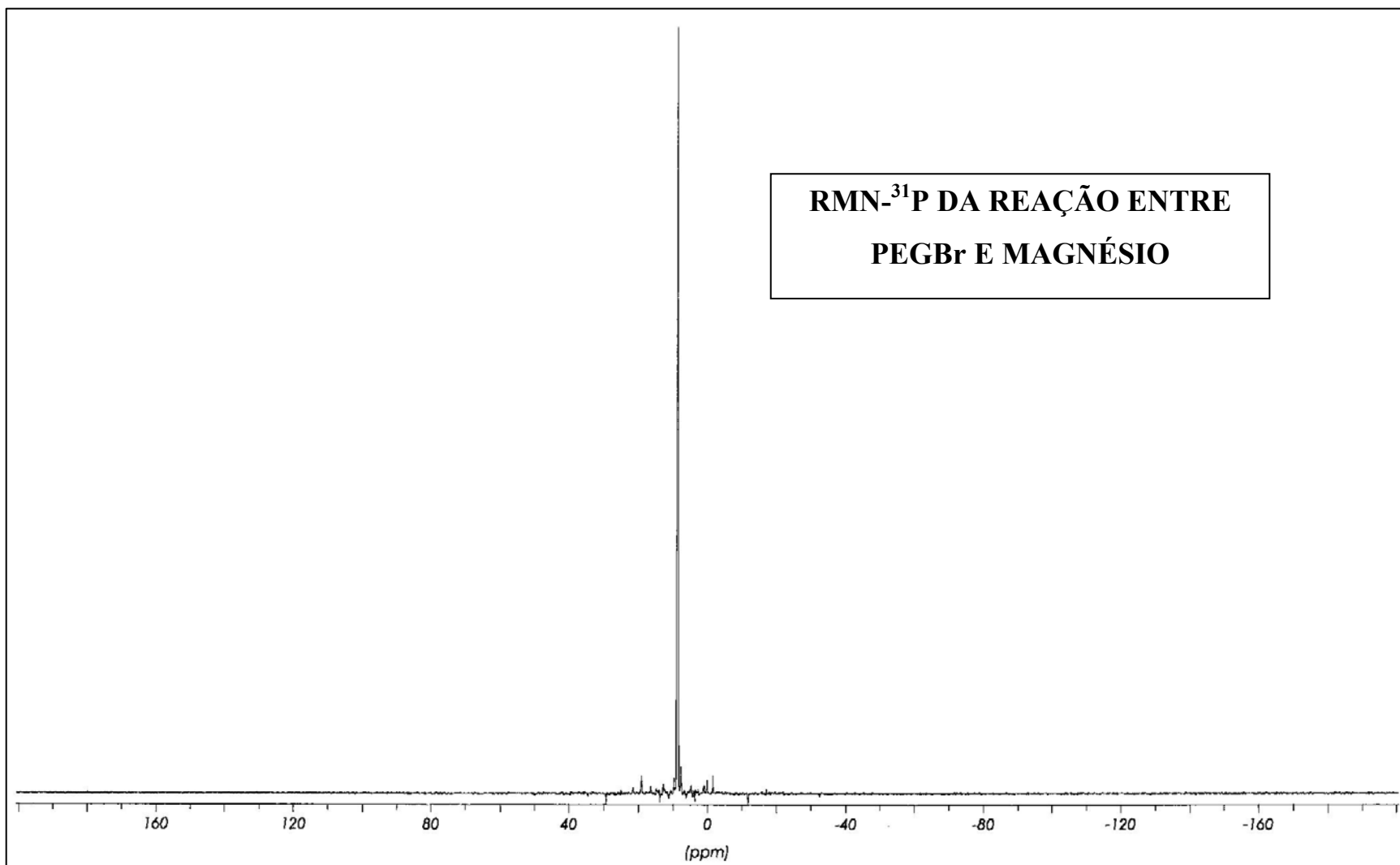
**RMN-³¹P DA REAÇÃO ENTRE
PEGBr E LÍTIO METÁLICO**



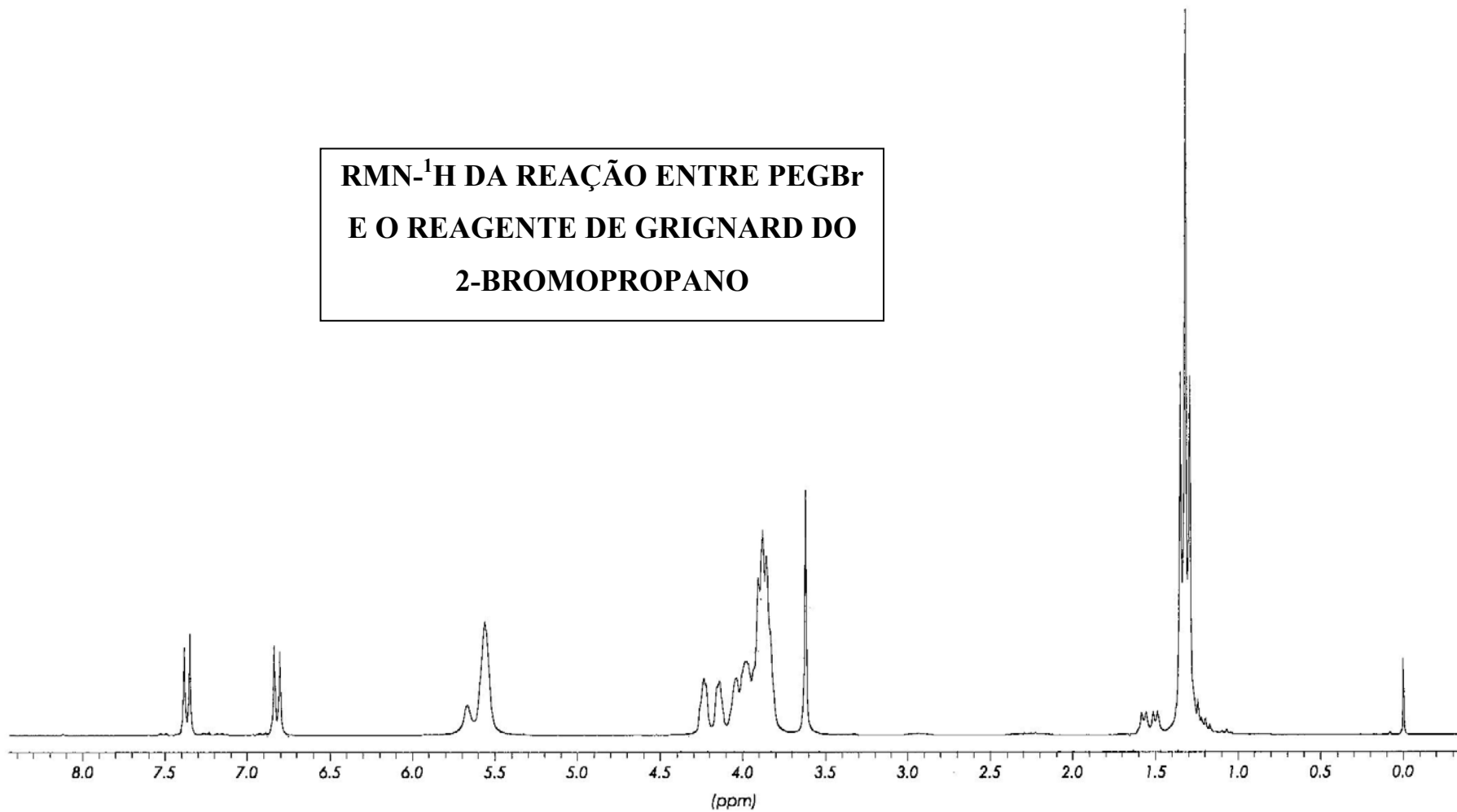
**RMN-¹H DA REAÇÃO ENTRE
PEGBr E MAGNÉSIO**



**RMN-³¹P DA REAÇÃO ENTRE
PEGBr E MAGNÉSIO**



**RMN-¹H DA REAÇÃO ENTRE PEGBr
E O REAGENTE DE GRIGNARD DO
2-BROMOPROPANO**



**RMN-³¹P DA REAÇÃO ENTRE PEGBr
E O REAGENTE DE GRIGNARD DO
2-BROMOPROPANO**

