

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

**“HETEROGENEIZAÇÃO DE COMPLEXOS À BASE DE RÓDIO
COM LIGAN TES CICLOPENTADIENILA: ESTUDO EM
REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA”**

Fernanda Rosi Soares Pederzoli

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa
Orientador

Prof^a Dr^a Silvana Inês Wolke
Co-orientadora

Porto Alegre, julho de 2018.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março/2012 e junho/2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Ricardo Gomes da Rosa e Co-orientação da Professora Doutora Silvana Inês Wolke. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Jones Limberger - PUCRIO

Prof. Dr. Leandro Bresolin - FURG

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – PPGQ /UFRGS

Prof. Dr. José Ribeiro Gregório – PPGQ /UFRGS

Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa
(Orientador)

Prof^a Dr^a Silvana Inês Wolke
(Co-orientadora)

Fernanda Rosi Soares Pederzoli
(Aluna)

Agradecimentos

Aos Professores Ricardo Gomes da Rosa e Silvana I. Wolke pela orientação, incentivo e paciência.

Aos Profesores membros da banca examinadora da Tese: Jones Limberger, Leandro Bresolin, João Henrique Zimnoch dos Santos e José Ribeiro Gregório por gentilmente aceitarem o convite.

Aos colegas de laboratório Henrique, Maria Francisca, Nathália, Felipe, Douglas, Karine, Bárbara, Bruno e Larissa pela amizade.

Ao Professor Jairton Dupont pelo fornecimento de D₂ e acesso a suas dependências laboratoriais.

Ao CME-UFRGS pelas análises de microscopia de transmissão eletrônica e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e espectroscopia de energia dispersiva.

Ao CNANO pelas análises de ressonância magnética nuclear no estado sólido.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo financiamento do projeto PRONEX/FAPERGS- CNPq, 16/2551/0000.

Ao CAPES pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Química da UFRGS.

À minha Família, em especial aos meus pais Claudio e Telma pela compreensão e apoio incondicional.

Às minhas amigas Kelly e Grazieli pela paciência, conselhos e amizade.

Lista de trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na tese

Artigos publicados durante o período de doutoramento

F.R.S. Pederzoli, S.I. Wolke, R. G. da Rosa, Recyclable rhodium-Cp'-heterogenized catalysts for hydrogenation of olefins, *J. Catal.* 360 (2018) 201–212. doi:10.1016/j.jcat.2018.02.007.

Trabalhos publicados em congressos

F.R.S. Pederzoli, R.G da Rosa, S.I. Wolke, Funcionalização de sílicas com 3-ciclopentadienil-proopiltrietoxissilano para heterogeneização de catalisadores [Rh-Cp]. No 17º. Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, em Gramado de 15 a 19 de setembro de 2013.

F.R.S. Pederzoli, S.I. Wolke, R.G. da Rosa, "Hidrogenação de olefinas por complexos de ródio com ligante ciclopentadienila-alcoxissilano". Na 38ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, em Águas de Lindóia, 28 de maio de 2015.

Sumário

Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xiv
Lista de abreviaturas e símbolos	xv
Resumo.....	xviii
Abstract.....	xix
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos.....	3
2. Revisão bibliográfica.....	4
2.1. Heterogeneização de precursores catalíticos em sílica	4
2.1.1. Heterogeneização por reação direta dos complexos com a superfície da sílica.....	4
2.1.2. Heterogeneização de complexos em sílicas funcionalizadas	6
2.1.3. Heterogeneização de complexos com ligantes funcionalizados em sílica.....	12
2.1.4. Heterogeneização de precursores catalíticos pelo método sol-gel	23
2.1.4.1. Heterogeneização de precursores catalíticos por condensação com TMOS/TEOS	24
2.1.4.2. Imobilização de Precursores Catalíticos por encapsulamento em Sílica Sol-gel.....	25
2.1.5. Heterogeneização de precursores catalíticos em materiais híbridos a base de sílcio.....	26
2.2. Sistemas Rh-Cp em que ocorre a mudança de hapticidade de η^5 para η^4	28
2.3. Considerações finais	31
3. Parte experimental	32
3.1. Materiais	32
3.2. Métodos de análise.....	32
3.2.1. Espectroscopia no Infravermelho	32
3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	33
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	33
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-FEG-EDS)	33
3.2.5. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio	34
3.2.6. Cromatografia em fase gasosa	34
3.2.7. Espectrometria de massas	34
3.3. Sínteses	35

3.3.1.	Sínteses dos Alcoxissilanos	35
3.3.1.1.	Síntese do 3-iodopropiltrióxissilano.....	35
3.3.1.2.	Síntese do trióxido(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano (Cp').....	36
3.3.1.3.	Síntese do trióxido(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano (Cp)....	37
3.3.2.	Síntese dos precursores catalíticos	38
3.3.2.1.	Síntese do precursor Rh-Cp'	38
3.3.2.2.	Síntese do precursor [Rh-Cp']PF ₆	39
3.3.3.	Imobilização dos precursores em sílica	39
3.3.3.1.	Imobilização do precursor Rh-Cp' em sílica Aerosil 200- Rota A (Rh-Cp' /Aerosil 200).....	39
3.3.3.2.	Imobilização do precursor Rh-Cp' em sílica sol-gel – Rota B (Rh-Cp' /Sol-gel).....	40
3.3.3.3.	Imobilização [Rh-Cp'] PF ₆ em sílica sol-gel	40
3.3.4.	Funcionalização de sílicas com ligante ciclopentadienila	41
3.3.4.1.	Funcionalização da sílica Aerosil 200 com 3-cloropropiltrióxissilano – Rota C.....	41
3.3.4.2.	Modificação da sílica Aerosil 200 funcionalizada com 3-cloropropiltrióxissilano – Rota C	42
3.3.4.3.	Funcionalização da sílica Aerosil 200 com o Cp – Rota D.....	42
3.3.4.4.	Síntese da sílica sol-gel com o 3-cloropropiltrióxissilano – Rota E.....	43
3.3.4.5.	Síntese da sílica sol-gel Cp – Rota E	43
3.3.4.6.	Síntese da sílica sol-gel Cp' – Rota F	44
3.4.	Testes catalíticos em hidrogenação de olefinas e dienos	44
3.5.	Deuteração	45
4.	Resultados e discussão	46
4.1.	Precursor Rh-Cp'	46
4.1.1.	Síntese e caracterização do ligante Cp'	46
4.1.2.	Síntese e caracterização do precursor Rh-Cp'	47
4.2.	Teste Catalítico com o Sistema Rh-Cp'	50
4.2.1.	Estudo das fases catalíticas do sistema Rh-Cp'	57
4.3.	Imobilização do precursor Rh-Cp' em sílica	60
4.3.1.	Rota A: Imobilização do precursor Rh-Cp' em sílica Aerosil 200 (Rh-Cp'/Aerosil 200).....	61
4.3.1.1.	Espectroscopia no Infravermelho.....	61

4.3.1.2.	Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido – (RMN de ¹³ C -CP-MAS).....	62
4.3.2.	Rota B: Imobilização do precursor Rh-Cp' em sílica sol-gel.....	63
4.3.2.1.	Espectroscopia no Infravermelho.....	64
4.3.2.2.	Ressonância magnética nuclear no estado sólido – (RMN de ¹³ C -CP-MAS).....	65
4.4.	Caracterização morfológica e textural dos precursores catalíticos imobilizados em sílica	66
4.4.1.	Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).....	67
4.4.2.	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	68
4.5.	Testes catalíticos com Rh-Cp' imobilizado em sílica Aerosil 200 e encapsulado em sílica <i>sol-gel</i>	68
4.5.1.	Testes catalíticos Rh-Cp'/Aerosil 200.....	68
4.5.2.	Testes catalíticos com o catalisador Rh-Cp'/Sol-gel	70
4.5.3.	Comparação entre os sistemas Rh-Cp'/Aerosil 200 e Rh-Cp'/ Sol-gel e o Rh-Cp'.....	72
4.5.4.	Comparação da atividade catalíticas dos sistemas Rh-Cp'/Aerosil 200 e Rh-Cp'/Sol-gel com a literatura	77
4.6.	Natureza dos catalisadores heterogeneizados	79
4.7.	Estudos com deutério e hidrogênio.....	82
4.8.	Precursor catalítico [Rh-Cp']PF ₆	90
4.8.1.	Espectroscopia no infravermelho	90
4.8.2.	Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P	91
4.8.3.	Imobilização do precursor [Rh-Cp']PF ₆ em sílica sol-gel.....	92
4.8.3.1.	Espectroscopia no Infravermelho.....	92
4.8.3.2.	Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido – (RMN de ¹³ C -CP-MAS).....	93
4.8.3.3.	Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido – (RMN de ³¹ P -CP-MAS).....	94
5.	Conclusão	96
6.	Sugestões para continuidade do trabalho	98
7.	Referências bibliograficas.....	99
8.	Anexos	110
8.1.	Estudos Preliminares.....	110
8.1.1.	Síntese dos precursores com o ligante ciclopentadienila.....	110
8.1.2.	Rotas de funcionalização em sílica Aerosil 200.....	111

8.1.2.1.	Funcionalização com 3-cloropropiltrióxissilano seguida por reação com Na[C ₅ H ₅] - Rota C	111
8.1.2.2.	Funcionalização com (3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano-Rota D.....	114
8.1.3.	Sílicas funcionalizadas através do método sol-gel	116
8.1.3.1.	Sílica sol-gel com 3-cloropropil seguida por reação com Na[C ₅ H ₅] - Rota E.....	116
8.1.3.2.	Imobilização do ligante 3-(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil-1-) propiltrióxissilano (Cp') via sol-gel -Rota F	122
8.1.3.3.	Considerações finais.....	124
8.2.	Espectro no infravermelho do 3-iodopropiltrióxissilano	126
8.3.	Espectro de RMN do 3-iodopropiltrióxissilano- ¹ H-RMN	127
8.4.	Espectro de RMN do 3-iodopropiltrióxissilano- ¹³ C-RMN.....	128
8.5.	Espectro no infravermelho do trióxido(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano	129
8.6.	Espectro de RMN do trióxido(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano - ¹ H-RMN	130
8.7.	Espectro de RMN do trióxido-3(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano- ¹³ C-RMN	131
8.8.	Espectro de RMN do trióxido-3(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano- ¹ H-RMN.....	132
8.9.	Espectro de RMN do trióxido-3(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano - ¹³ C-RMN	133
8.10.	Espectro de RMN do Rh-Cp' - ¹ H-RMN.....	134
8.11.	Espectro de RMN do Rh-Cp' - ¹³ C-RMN	135
8.12.	Eletrospray (ESI) do precursor Rh-Cp'	136
8.12.1.	Espectro Completo	136
8.12.2.	ESI-fragmentos 258 e 379	137
8.12.3.	ESI-fragmentos 345 e 465	138
8.12.4.	ESI- fragmentos 552 e 673	139
8.12.5.	ESI _ Fragmentos 795	140
8.13.	Foto da sílica sol-gel Cp'	141
8.14.	Espectro no infravermelho em ATR do KPF ₆	142
8.15.	Espectro de RMN de ³¹ P-MAS	143
8.16.	EDS.....	144
8.16.1.	EDS do Sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 Antes dos Testes Catalíticos.....	144
8.16.2.	EDS do Sistema Rh-Cp'/Sol-gel Antes dos Testes Catalíticos.....	145

8.16.3. EDS do Sistema Rh-Cp'/Sol-gel pós Testes Catalíticos	146
--	-----

Lista de figuras

Figura 1. Síntese e imobilização do complexo organometálico Rh-Cp': (a) Diretamente em sílica Aerosil 200; (b) Por copolimerização com TEOS via <i>sol-gel</i>	3
Figura 2. Espécies de Rh-H imobilizadas em sílica, por reação direta do $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ sobre a superfície da sílica.....	5
Figura 3. Imobilização do metalloceno $[\text{Zr}(\text{n-BuCp})_2\text{Cl}]$ em sílica.....	6
Figura 4. Funcionalização da sílica seguida por imobilização de precursor catalítico.....	6
Figura 5. Imobilização do dímero $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ em sílica funcionalizada com ligante fosfina.....	7
Figura 6. Precursor catalítico MCM-41-Si(CH ₂) ₃ PPh ₂ RhCl(PPh ₃) ₂ , aplicado em reações de hidrogenação do cicloexeno.....	8
Figura 7. Imobilização do complexo $[\text{Rh}(\text{SPymMe}_2)(\text{CO})_2]$ em sílica.....	8
Figura 8. Imobilização de precursores de Rh e Ru em sílicas funcionalizadas com ligante BINAP.....	10
Figura 9. Possíveis espécies formadas na sílica funcionalizada com trietoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano e tratada com $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$	11
Figura 10. Nano-esferas de sílica com precursor catalítico imobilizado, (Kong, L. et. al., 6, 2016).....	12
Figura 11. Imobilização dos precursores catalíticos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{COD}))](1)$ e $[\text{Ti}(\eta^5\text{-Cp}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_5)_2\text{Cl}_2](2)$ em sílica.....	13
Figura 12. $[\text{Rh}(\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OEt})_3(\text{COD})]\text{BF}_4$ imobilizado em SBA-15 utilizado na hidrogenação 5-(1-propenil)-1,3-benzodioxol.....	14
Figura 13. Complexo de Wilkinson com fosfinas funcionalizadas imobilizados em sílica.....	15
Figura 14. Complexo de Wilkinson sintetizado com diferentes fosfinas bidentadas funcionalizadas imobilizadas em sílica.....	16
Figura 15. Espécies formadas após a imobilização em sílica de (1) $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{-etil})\text{Si}(\text{OMe})_3]$ e (2) $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_2\text{-etil})\text{Si}(\text{OMe})_3]_2$	17
Figura 16. Rh-DIOP imobilizado em: (A) SBA-15, (B) SBA-15 como superfície modificada e (C) $[\text{Rh}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3)_3\text{Cl}]$ imobilizado em SBA-3.....	18

Figura 17. Imobilização dos precursor catalíticos obtidos pela reação do ligante (2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-1,4-difenilfosfinabutano-2,3-dil-bis-[3-trietoxissil]propilcarbamato com [Rh(COD) ₂]BF ₄ , em (A) em sílica SBA-15 e (B) em SBA-3.	19
Figura 18. Complexos Rh-CNR ₃ (1) e Rh-CNR ₂ (2) imobilizadas em sílicas Pd/SiO ₂ . 21	
Figura 19. O complexo Rh-P foi em imobilizado em sílicas M/SiO ₂	22
Figura 20. Imobilização de c omplexos Rh-N em sílicas M/SiO ₂	23
Figura 21. Imobilização do complexo Cp*RhTsDPEN em POOS (Tang, S., et al.,48, 2012).	27
Figura 22. Mecanismo proposto por Quintana, M. L. A. e colaboradores para produção de H ₂ pelo complexo [Rh(η^5 -Cp*)(bpy)].	29
Figura 23. Mecanismo de Redução do NAD ⁺ pelo complexo [Rh(η^5 -Cp*)(bpy) (OH ₂)] ²⁺ , (Pitman, C.L., et al., 52, 2016).	30
Figura 24. Espectro no infravermelho em ATR (4000-500 cm ⁻¹): (a) precursor catalítico Rh-Cp' e (b) ampliação do espectro no infravermelho (3500-2500 cm ⁻¹) do ligante Cp'.	48
Figura 25. Espectro de RMN de ¹³ C (¹³ C RMN-CP-MAS) do complexo Rh-Cp' 49	
Figura 26. Precursores Catalíticos Homogêneos.	51
Figura 27. Comparação entre os sistemas: (a) sistema (1), exp. 5; (b) sistema (2), exp. 5'.	52
Figura 28. Comparação entre os sistemas (a): sistema (1), exp. 7; (b) sistema (2), exp. 7'	53
Figura 29. Sistema catalítico Rh-Cp' após exp. 10: (a) após a transferência para o tubo de Schlenk; e (b) após 30 minutos em repouso.	54
Figura 30. Espectros no infravermelho em ATR (4000-500 cm ⁻¹): (a) Rh-Cp': (b) solução amarela; (c) sólido e (d) [Rh ₂ (η^5 -Cp*) ₂ (μ -Cl) ₃]PF ₆	58
Figura 31. Espectro no infravermelho em ATR, ampliação (1000-500 cm ⁻¹): (a) Rh-Cp', (b) solução, (c) sólido e (d) [Rh ₂ (η^5 -Cp*) ₂ (μ -Cl) ₃]PF ₆	60
Figura 32. Heterogeneização do precursor catalítico pela rota (A) imobilização sobre a sílica Aerosil 200 e pela rota (B) pela reação com TEOS para obtenção de uma sílica sol-gel.	61
Figura 33. Espectro no infravermelho em DRIFTS (4000-500 cm ⁻¹) do precursor catalítico Rh-Cp'/Aerosil 200.	62

Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C (^{13}C -RMN-CP-MAS) do precursor catalítico Rh-Cp ⁺ /Aerosil 200.	63
Figura 35. Espectro no infravermelho em DRIFTS (4000-500 cm^{-1}) do precursor catalítico Rh-Cp ⁺ /Sol-gel.	64
Figura 36. Representação dos anéis formados na estrutura da Sílica pelo grupo ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$).	65
Figura 37. Espectro de RMN de ^{13}C (^{13}C RMN-CP-MAS) em: (a) ligante Cp ⁺ /Sol-gel e (b) o precursor Rh-Cp ⁺ /Sol-gel.	66
Figura 38. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) e (b) sistema Rh-Cp ⁺ /Aerosil 200 e (c) e (d) sistema Rh-Cp ⁺ /Sol-gel.	67
Figura 39. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio: (a) Rh-Cp ⁺ /Aerosil 200 e (b) Rh-Cp ⁺ /Sol-gel.	68
Figura 40. Determinação da FR (min^{-1}): (a) Rh-Cp ⁺ /Aerosil 200 (exp. 12, Tabela 4) e (b) Rh-Cp ⁺ /Sol-gel (exp.13, Tabela 5).	73
Figura 41. Determinação da FR (min^{-1}): (a) Rh-Cp ⁺ /Aerosil 200 (exp.12, Tabela 4) e (b) Rh-Cp ⁺ (exp.9, Tabela 1).	74
Figura 42. Determinação da FR (min^{-1}): (a) Rh-Cp ⁺ (exp.9, Tabela 1) e (b) Rh-Cp ⁺ /Sol-gel (exp. 13, Tabela 5).	74
Figura 43. Exp. 12, sistema catalítico Rh-Cp ⁺ /Aerosil 200: (a) Perfil cinético do exp.12; (b) Determinação da velocidade inicial do exp. 12.	76
Figura 44. Exp. 13, sistema catalítico Rh-Cp ⁺ /Sol-gel: (a) Perfil cinético do exp.13; (b) Determinação da velocidade inicial do exp. 13.	76
Figura 45. Exp. 4, sistema catalítico Rh-Cp ⁺ /Sol-gel: (a) Perfil cinético do exp.4; (b) Determinação da velocidade inicial do exp. 4.	77
Figura 46. Imagens de MET dos catalisadores: (a) Rh-Cp ⁺ /Aerosil 200 antes dos testes catalíticos; (b) Rh-Cp ⁺ /Aerosil 200 pós testes catalíticos; (c) Rh-Cp ⁺ /Sol-gel antes dos testes catalíticos e (d) Rh-Cp ⁺ /Sol-gel pós testes catalíticos.	79
Figura 47. Espectros no infravermelho em DRIFTS na região de (4000-500 cm^{-1}) do catalisador Rh-Cp ⁺ /Aerosil 200: (a) antes dos testes catalíticos e (b) após os testes catalíticos.	80
Figura 48. Espectros no infravermelho na região de (4000-500 cm^{-1}) do catalisador Rh-Cp ⁺ /Sol-gel: (a) antes dos testes catalíticos e (b) após os testes catalíticos.	81

Figura 49. Espectros de RMN ¹³ C-CP-MAS: (a) ligante heterogeneizado via sol-gel; (b) Complexo Rh-Cp'/Sol-gel antes da catálise e (c) catalisador Rh-Cp'/Sol-gel depois da catálise.	82
Figura 50. Espectros no infravermelho em DRIFTS (4000-500 cm ⁻¹) do catalisador Rh-Cp/Sol-gel: (A) (a) pós testes catalíticos; (b) pós tratamento com D ₂ e (c) pós tratamento com H ₂ ; (B) ampliação da região do espectro (3000-2750 cm ⁻¹), (a) pós os testes catalíticos; (b) pós tratamento com D ₂ e (c) pós tratamento com H ₂ ; (C) ampliação da região do espectro entre 2750-1750 cm ⁻¹ , (a) pós testes catalíticos; (b) pós tratamento com D ₂ e (c) pós tratamento com H ₂	84
Figura 51. Espectros de RMN de ¹³ C (¹³ C -CP-MAS) do catalisador Rh-Cp'/Sol-gel: (a) após testes catalíticos; (b) após tratamento com D ₂ ; (c) após tratamento com H ₂	85
Figura 52. Proposta para o processo reversível de troca H/D.	86
Figura 53. Proposta de ciclo catalítico para os sistemas Rh-Cp'/Sol-gel e Rh-Cp'/Aerosil 200.	87
Figura 54. Espectro no infravermelho em ATR (4000-500 cm ⁻¹) do precursor catalítico [Rh-Cp']PF ₆	90
Figura 55. Espectro de RMN de ³¹ P do complexo [Rh-Cp']PF ₆	91
Figura 56. Análise no Infravermelho em DRIFTS (4000-500 cm ⁻¹) do precursor catalítico [Rh-Cp']PF ₆ /Sol-gel.	92
Figura 57. Espectro de RMN de ¹³ C (¹³ C-RMN-CP-MAS) do precursor catalítico [Rh-Cp']PF ₆ /Sol-gel.	93
Figura 58. Espectro de RMN ³¹ P RMN-MAS no estado sólido: (a) precursor catalítico [Rh-Cp']PF ₆ /Sol-gel e (b) KPF ₆	94
Figura 59. Hidrólise do PF ₆ ⁻	95
Figura 60. Síntese dos ligantes ciclopentadienilas funcionalizados com organossilanos.	110
Figura 61. Rotas de funcionalização do ligante ciclopentadienila na sílica Aerosil 200.	111
Figura 62. Espectro no infravermelho em pastilhas de KBr, (4000-400 cm ⁻¹) das sílicas Aerosil 200 funcionalizadas pela rota C; (a) espectro da sílica Aerosil após funcionalização com 3-cloropropiltrióxissilano, (b) espectro da sílica Aerosil 200 funcionalizada com 3-cloropropiltrióxissilano após reação com Na[C ₅ H ₅].	112
Figura 63. Espectro de RMN de ¹³ C (¹³ C -CP-MAS) da sílica Aerosil 200 funcionalizada com 3-cloropropiltrióxissilano, após reação com Na[C ₅ H ₅] (rota C).	113

Figura 64. Análise no Infravermelho em pastilha de KBr, (4000-400 cm^{-1}) da sílica Aerosil 200 funcionalizada com trietoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano sintetizada pela rota D	114
Figura 65. Espectro de RMN de ^{13}C (^{13}C -CP-MAS) da sílica Aerosil 200 funcionalizada com trietoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)Silano (rota D).	115
Figura 66. Rota heterogeneização dos ligantes ciclopentadienilas via sol-gel.	116
Figura 67. Análise no infravermelho em pastilha de KBr, (4000-400 cm^{-1}) da sílica obtida pelo método sol-gel (a) com 3-cloropropil, (b) sílica obtida através da condensação do TEOS, (c) ampliação do espectro 3-cloropropil de (4000-2600 cm^{-1}) e (d) ampliação do espectro de 3-cloropropil de (2500- 1000 cm^{-1}).	117
Figura 68. Espectro de RMN de ^{13}C (^{13}C -CP-MAS) da sílica obtida através do método sol-gel funcionalizada com 3-cloropropiltrióxissilano.	119
Figura 69. Espectro de RMN de ^{29}Si (^{29}Si -CP-MAS) da sílica obtida através do método sol-gel funcionalizada com 3-cloropropiltrióxissilano.	120
Figura 70. Análise no infravermelho em pastilha de KBr, (4000-400 cm^{-1}) da sílica obtida pelo método sol-gel (a) com cloropropil e (b) com cloropropil após reação com $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$	121
Figura 71. Espectro de RMN de ^{13}C (^{13}C -CP-MAS) da sílica obtida através do método sol-gel após reação com $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$	122
Figura 72. Análise no infravermelho em DRIFTS (4000-500 cm^{-1}) do ligante Cp' heterogeneizado pelo método sol-gel.	123
Figura 73. Análise de RMN de ^{13}C (^{13}C -CP-MAS) do ligante Cp'	124

Lista de tabelas

Tabela 1. Hidrogenação do 1-hexeno e 1,7-octadieno com os precursores catalíticos (1) Rh-Cp' e (2) $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\mu\text{-Cl})_2]$	51
Tabela 2. Testes catalíticos para hidrogenação do 1-hexeno e 1,7-octadieno com a solução amarela filtrada sob celulose do sistema utilizado na Tabela 1.	55
Tabela 3. Testes catalíticos para hidrogenação do -hexeno e 1,7-octadieno com o sólido obtido do sistema da Tabela 1.	56
Tabela 4. Testes de hidrogenação com catalisador Rh-Cp'/Aerosil 200.....	69
Tabela 5. Testes de hidrogenação com catalisador Rh-Cp'/Sol-gel.	71
Tabela 6. Comparação dos sistemas Rh-Cp'/Aerosil 200 e Rh-Cp'/Sol-gel com alguns catalisadores encontrados na literatura.	78
Tabela 7. Atribuições aos picos de RMN de ^{13}C (^{13}C -CP-MAS).....	89

Lista de abreviaturas e símbolos

Ap	ligante aminopiridinato
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (Refletância total atenuada)
BF ₄ ⁻	ânion tetrafluoroborato
BINAP	ligante (2,2)-bis(difenilfosfina)1,1'-binaftil
BPPM	(2 S,4 S)- (-)-1-terc-butoxicarbonil-4-difenilfosfina-2-(difenilfosfinametil)pirolidina
bpy	2,2'-bipiridina
Bu ₄ NBr	brometo de tetra-n-butilamônio
COD	ciclooctadieno
Cp	ligante ciclopentadienila
Cp*	ligante 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadienila
Cp'	ligante trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propilsilano
CTAC	cloreto de cetil-trimetilamônio
1-C' ₈	1-octeno
[2+3-C' ₈]	2-octeno + 3-octeno
2,6-C'' ₈	2,6-octadieno
DBI	dibutilitaconato
DEI	dietilitaconato
DIOP	2,3-o-isopropilideno-2,3-di-hidroxi-1,4-bis(difenilfosfina)butano
DMAD	dimetilacetilenodicarboxilato
DMI	dimetilitaconato
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> (Infravermelho por Refletância Difusa)
ee	ee = excesso enantiomérico: definido (R-S)/(R+S) x 100%, onde R e S são as quantidades dos enantiomêros R e S
ESI-MS	Espectrometria de Massas de Alta Resolução usando ionização por eletronspray (<i>Electrospray ionisation</i>)
FR	Frequência de Rotação (número de mols de ligações duplas convertidas/número de mols de ródio/tempo)

GC-MS	<i>Gas chromatography–mass spectrometry</i> (Cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massa)
IA	ácido itacônico
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente)
IV	Infravermelho
ν	estiramento
ω	<i>wagging</i> (sacudida)
δ	deformação no plano
γ	deformação fora do plano
ρ	<i>rocking</i> (balanço)
τ	<i>torsion</i> (torção)
MAO	metilaluminoxano
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i> (rotação no ângulo mágico)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG-EDS	Microscopia Eletrônica de Varreduras de Alta de Resolução e Espectroscopia de Energia Dispersiva
(Me) ₃ SiCl	clorotrimetilsilano
NR	Número de Rotação (número de mols de ligações duplas convertidas/número de mols de ródio)
p	pressão
PF ₆ ⁻	ânion hexafluorofosfato
Ph ₃ SiCl	clorotrifênilsilano
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
δ	deslocamento químico
RMN-CP-MAS	Ressonância Magnética Nuclear com Polarização Cruzada e Rotação no Ângulo Mágico (<i>Cross Polarization-Magic-Angle Spinning</i>)
SPymMe ₂	tiolato de 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina
T	temperatura
t	tempo

TEA	triethylamina
TMS	tetrametilsilano
TEOS	tetraetilortossilicato
TMOS	tetrametilortossilicato
TsDPEN	4-metilfenilsulfonil-1,2-difeniletilenodiamina

Resumo

Os catalisadores imobilizados foram preparados misturando-se o ligante Cp', [C₅Me₄(n-propyl)-Si(OEt)₃], com RhCl₃.xH₂O e, em seguida, por reação com sílica Aerosil 200 (sistema A) ou por copolimerização com TEOS (sistema B). Ambos os sistemas foram aplicados na hidrogenação de olefinas e mostraram-se altamente ativos e robustos, permitindo um grande número de reciclagens (NR = 1,0 × 10⁵, sistema A e 2,0 × 10⁴, sistema B). As técnicas de caracterização (IV-DRIFTS, ¹³C-CPMAS, e MET) indicaram que as espécies ativas eram de natureza molecular. Os experimentos de deuteração mostraram a presença de complexos tetra-hapto-Cp'-Rh na superfície da sílica durante os testes catalíticos.

O sistema Cp'/ Rh⁺³ em fase homogênea também se mostrou ativo na hidrogenação de olefinas, permitindo 25 recargas de substrato (NR = 1,2 × 10⁴). Entretanto, os espectros de RMN (¹H and ¹³C) em fase líquida revelaram-se complexos, em desacordo com o que seria esperado para o dímero [Rh(η⁵-Cp(Me)₄(n-propyl)-Si(OR)₃)Cl(μ-Cl)]₂. Os espectros no IV em estado sólido mostraram bandas que indicaram a formação de ligações siloxano. Essas informações, adicionadas à observação de sólidos de cor marrom, tanto na etapa de síntese quanto após as reações de catálise, indicaram que os grupos alcoxila do ligante sofreram condensações, que podem ter sido promovidas tanto por ácidos de Lewis (Rh⁺³) quanto por ácido de Arrhenius (HCl proveniente do RhCl₃.xH₂O).

Abstract

Immobilized catalysts were prepared by mixing the ligand Cp', [C₅Me₄(n-propyl)-Si(OEt)₃], with RhCl₃.xH₂O for subsequent reaction with silica Aerosil 200 (system A) or by copolymerization with TEOS (system B). Both systems were applied on olefin hydrogenation, showing high activity and robustness, allowing for many recycles (TON = 1.0 × 10⁵ for system A and 2.0 × 10⁴ for system B). The characterization techniques (IR-DRIFTS, ¹³C-CPMAS, and TEM) suggest a molecular nature for catalytic species. According to the deuteration experiment, a tetra-hapto-Cp'-Rh would be formed on the surface during the catalytic runs.

Homogeneously, the Cp'/ Rh⁺³ system proved also to be active on 1-hexene and 1,7-octadiene hydrogenation, allowing for 25 recharges of substrate (TON = 1.2 × 10⁴). However, NMR techniques (¹H and ¹³C) in liquid state (DMSO-d₆) showed complex spectra in discordance of a simple molecular structure anticipated for the dimer [Rh(η⁵-Cp(Me)₄(n-propyl)-Si(OR)₃Cl(μ-Cl))₂]. Infrared spectroscopy in solid state reveals bands that would be ascribed to siloxanes bonds formation. This information, together with the observation of brown solids either during the syntheses or after catalysis reaction, indicated that the ligand has polymerized, which may occurred by the assistance of acids (Lewis acid, Rh⁺³ and Arrhenius acid, HCl evolved from RhCl₃.xH₂O).

1. Introdução

Os complexos organometálicos são amplamente aplicados em catálise homogênea. ^[1-3] Catalisadores homogêneos possuem vantagens como a alta atividade catalítica e alta seletividade, e como desvantagem, a difícil separação dos produtos do catalisador, o que muitas vezes torna difícil a reutilização do catalisador, podendo envolver processos de separação complicados e de alto custo, tornando restrita sua aplicação na indústria. Uma das alternativas para contornar o problema tem sido a heterogeneização de catalisadores, que consiste na imobilização de complexos organometálicos em suportes sólidos. Em princípio, a heterogeneização de catalisadores alia a alta atividade catalítica e a alta seletividade dos catalisadores homogêneos com as vantagens dos catalisadores heterogêneos, como a fácil separação do catalisador dos produtos e possibilidade de reutilização do catalisador, dependendo da estabilidade da espécie formada. ^[4-9]

Os complexos organometálicos podem ser imobilizados em polímeros orgânicos como resinas a base de poliestireno, polímeros híbridos a base polietilenoglicol e dendrímeros híbridos, além de sólidos inorgânicos como sílica, alumina, e outros óxidos (MgO, TiO₂, ZrO₂, B₂O₃), zeólitas e argilas. A desvantagem dos polímeros orgânicos em relação aos suportes inorgânicos é que esses apresentam limitações com relação às condições de reação devido às características químicas como estabilidade e polaridade. ^[10,11]

Entre os óxidos inorgânicos, a sílica tem sido mais estudada como suporte, por possuir propriedades como estabilidade mecânica e química e por ser inerte na maioria dos solventes. Na superfície, possui grupos silanóis (Si-OH) que apresentam alta reatividade, possibilitando assim a funcionalização com diversos ligantes. Em geral, as metodologias usadas para a heterogeneização de catalisadores homogêneos em sílica consistem em *i*) reação direta de complexos organometálicos com grupos silanóis de superfície; ^[12,13] *ii*) funcionalização da superfície com um ligante adequado para posterior reação com o complexo precursor; ^[14,15] *iii*) utilização de complexos organometálicos com ligantes funcionalizados com grupos hidrolisáveis como alcoxissilanos para reação com os grupos silanóis da sílica; ^[16-18] *iv*) imobilização *via* processo *sol-gel*. ^[19,20]

Com relação à funcionalização de suportes, muitos estudos têm sido realizados funcionalizando-se sílicas com aminas e fosfinas. ^[15,18,21–36] Da mesma maneira, também são as aminas e fosfinas os ligantes que mais têm sido funcionalizados com grupos alcoxissilanos para posterior síntese de complexos e ancoramento sobre sílica. ^[15,18,32–34,37] Os complexos imobilizados dessa maneira têm sido testados em reações catalíticas como hidrogenação, hidroformilação, síntese de Fischer-Tropsch, entre outras. Contudo, a principal desvantagem na utilização de ligantes do tipo amina ou fosfinas é a lixiviação do complexo através de reações de substituição envolvendo o substrato e/ou o próprio solvente de reação. Os ligantes fosfinas apresentam também como desvantagem a oxidação. ^[38] A fim de minimizar a lixiviação, fosfinas e aminas quelatantes têm sido utilizadas. ^[39]

Ligantes ciclopentadienila conferem estabilidade a complexos metálicos pela capacidade de fazer ligação sinérgica sigma (doação) e *pi* (retrodoação), além de realizar ligação delta com o metal. ^[40] Desta forma, estes ligantes tornam os complexos metálicos robustos e aptos para o seu uso em catálise heterogeneizada. Na literatura encontra-se a imobilização de complexos organometálicos com ligantes ciclopentadienila para catálise em reações polimerização, hidrogenação, epoxidação e ciclotrimerização de olefinas. ^[41–45]

Complexos de ródio como $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\mu\text{-Cl})_2]$ e $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$, apresentam atividade em reações de hidrogenação de olefinas, arenos, compostos heteroaromáticos de nitrogênio e de enxofre. Nosso grupo mostrou que o complexo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$ catalisa a hidrogenação de olefinas, diolefinas e nitrilas em um sistema bifásico constituído por poli(óxido de etileno)/ CH_2Cl_2 ou MeOH /heptano, com altas taxas de conversão e tornando possível a reciclagem do catalisador. ^[46–48]

Considerando a importância da heterogeneização de catalisadores homogêneos, a robustez conferida por ligantes ciclopentadienila a complexos metálicos e a alta atividade de complexos de ródio em reações de hidrogenação, a proposta desse trabalho foi modificar ligantes do tipo Cp com grupos alcoxissilanos para a síntese de complexos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}')(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ e $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}')(\mu\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ e posterior imobilização em sílica. Foram empregadas duas estratégias de imobilização de complexos com os ligantes ciclopentadienilas funcionalizados com alcoxissilanos: (a) foram ancorados à superfície de sílica Aerosil 200 tratada a 300°C e (b) encapsulados em uma matriz de sílica obtida por copolimerização com TEOS (Figura 1).

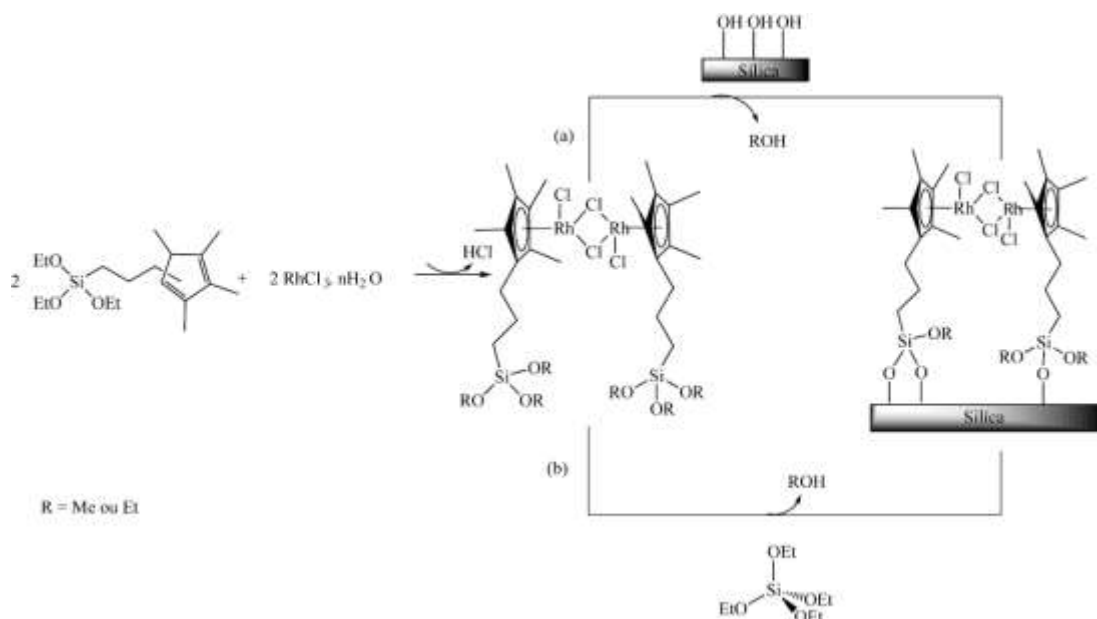


Figura 1. Síntese e imobilização do complexo organometálico Rh-Cp': (a) Diretamente em sílica Aerosil 200; (b) Por copolimerização com TEOS via *sol-gel*.

1.1. Objetivos

O objetivo geral desse trabalho foi estudar complexos de ródio coordenados à superfície de sílica por ligantes ciclopentadienila modificados e investigar as potencialidades das espécies resultantes em reações de hidrogenação de olefinas.

Objetivos específicos:

- elucidar, por técnicas espectroscópicas e por reatividade química, a esfera de coordenação dos complexos organometálicos ancorados à superfície da sílica;
- correlacionar a natureza do suporte (sílica Aerosil ou sílica *sol-gel*) com a atividade catalítica em reações de hidrogenação de olefinas.

2. Revisão bibliográfica

Nesta revisão serão apresentados alguns trabalhos que ilustram as estratégias conhecidas para a heterogeneização de organometálicos em diferentes tipos de sílica e sua aplicação em reações catalíticas. Ainda assim, como o tema é muito amplo, os exemplos serão restringidos a complexos de ródio ou a complexos com ligantes do tipo ciclopentadienila. A parte final tratará da mudança de hapticidade de ligantes ciclopentadienilas em complexos metálicos.

2.1. Heterogeneização de precursores catalíticos em sílica

A sílica é um polímero inorgânico cuja estrutura é formada por unidades tetraédricas (SiO_4) e contém em sua superfície grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$). Mediante tratamento térmico adequado, é possível controlar o número de grupos silanóis, o que permite a funcionalização da superfície da sílica e a imobilização de complexos organometálicos.^[49] A sílica tem sido o suporte mais utilizado para a heterogeneização de catalisadores por possuir vantagens como: baixo custo, estabilidade térmica e mecânica, e inércia à maioria dos solventes, que é conferida pela rigidez da matriz inorgânica.^[50]

As estratégias utilizadas para a heterogeneização de catalisadores mais conhecidas são: *i*) reação direta de complexos organometálicos com grupos silanóis de superfície;^[12,13] *ii*) funcionalização da superfície com um ligante adequado para posterior reação com o complexo precursor;^[14,15] *iii*) utilização de complexos organometálicos com ligantes funcionalizados com grupos hidrolisáveis como alcoxissilanos para reação com os grupos silanóis da sílica;^[16–18] *iv*) processo *sol-gel*.^[19,20]

A seguir será apresentado o detalhamento e alguns exemplos de cada estratégia.

2.1.1. Heterogeneização por reação direta dos complexos com a superfície da sílica

Um exemplo encontrado na literatura é a imobilização de $[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$ sobre a sílica. O complexo reage com os grupos silanóis formando $[[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{OSi}\equiv)]$ e liberando propeno (Figura 2). O tratamento desta espécie com H_2 leva a produção de espécies $[[\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{H}(\text{OSi}\equiv)]$, como mostra a Figura 2. As espécies $[\text{Rh}]\text{-H}$ foram

utilizadas na hidrogenação de olefinas sob condições de 1 atm de H₂, temperatura de 23°C em hexano, apresentando FR 34,6 min⁻¹ para a hidrogenação do 1-buteno. Ao aumentar-se o grau de substituição na olefina, foi observada uma diminuição na atividade catalítica: por exemplo, para o tetrametileno a FR foi de 4,0 min⁻¹. Por estudos espectroscópicos foi mostrado que a espécie [Rh]-H reage com 1-buteno formando espécies [Rh]-butila. Essa espécie, ao ser novamente exposta a H₂, regenera a espécie [Rh]-H. Isso sugere que ocorre a inserção de olefina na ligação Rh-H seguida pela hidrogenólise da ligação Rh-butila. Na ausência de hidrogênio, essa última espécie não gera alcano. As espécies ≡Si-O-Rh((η³-C₃H₅)H e ≡Si-O-RhH₂ foram tratadas com PMe₃ formando a espécie ≡Si-O-Rh((η³-C₃H₅)H(PMe₃)₂ que apresentou FR de 13,0 min⁻¹ para hidrogenação do 1-buteno, e a espécie ≡Si-O-RhH₂(PMe₃)₃ que não apresentou atividade catalítica. [51]

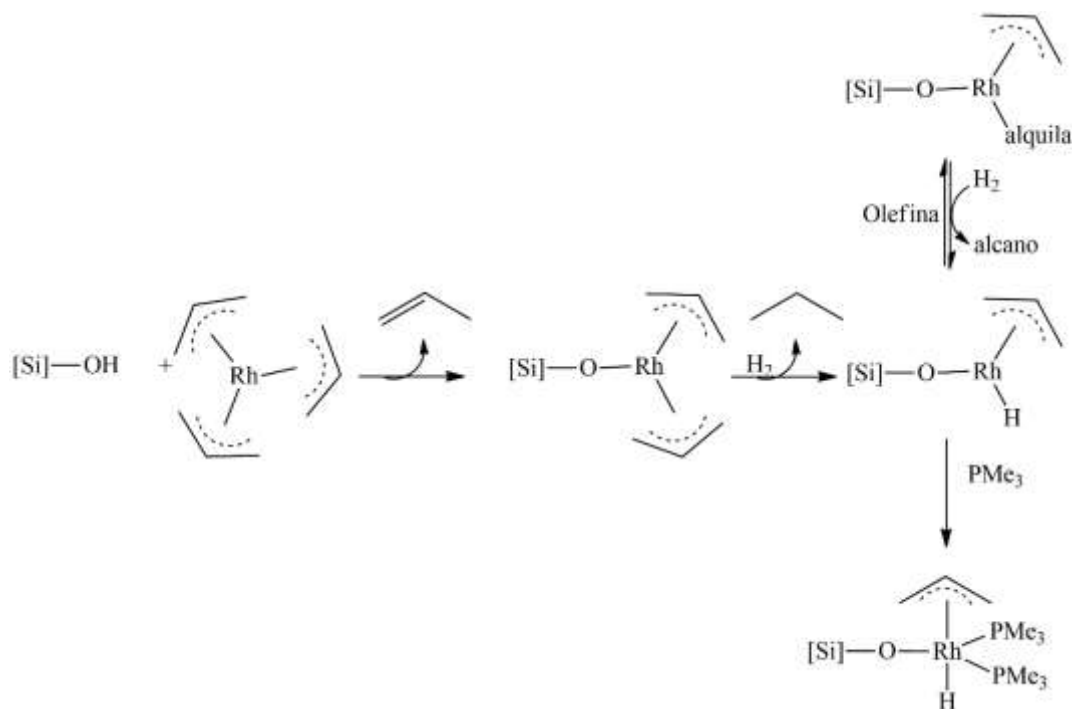


Figura 2. Espécies de Rh-H immobilizadas em sílica, por reação direta do [Rh(η³-C₃H₅)₃] sobre a superfície da sílica.

O metalloceno [Zr(n-BuCp)₂Cl] foi immobilizado em sílica Grace 948 (252 m²/g) ativada sob vácuo por 16h a 723 K e modificada por organossilanos (Ph₃SiCl; (Me)₃SiCl). A modificação com organossilanos teve como objetivo espaçar o catalisador immobilizado a fim de prevenir a desativação do catalisador em reações de polimerização de etileno. O teor de Zr immobilizado foi inversamente proporcional ao teor de organossilano utilizado. Também foi correlacionado o teor de Zr immobilizado com o tamanho do grupo substituinte no silano. Quando o substituinte foi Ph (Ph₃SiCl), o teor de Zr immobilizado foi menor do

que quando foi utilizado $(\text{Me})_3\text{SiCl}$. De acordo com os autores, os metallocenos foram imobilizados na superfície da sílica por eliminação do ligante cloreto por reação com os hidrogênios dos grupos silanóis produzindo sobre a superfície espécies mono ou bi-dentadas. (Figura 3). Os PEs obtidos com o catalisador imobilizado apresentaram maior massa molecular que os PEs obtidos com o catalisador homogêneo. O comportamento apresentado pelo catalisador heterogeneizado foi atribuído ao bloqueio dos um dos centros ativos pelo suporte dificultando a etapa de desativação, ou em outras palavras dificultando a transferência entre dois centros ativos e a β -eliminação, o que leva um aumento na cadeia. [41]

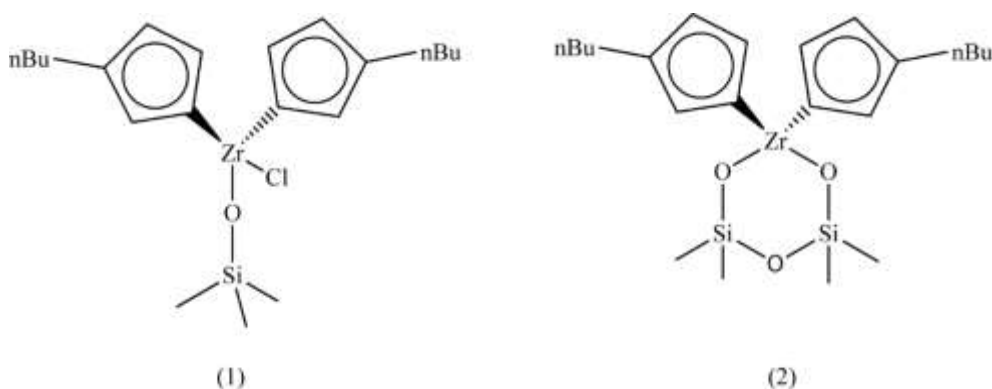


Figura 3. Imobilização do metalloceno $[\text{Zr}(\text{n-BuCp})_2\text{Cl}]$ em sílica.

2.1.2. Heterogeneização de complexos em sílicas funcionalizadas

Uma das estratégias para a imobilização de precursores catalíticos consiste na funcionalização da sílica com ligantes que possam ser coordenados ao metal, formando o precursor catalítico heterogeneizado (Figura 4).

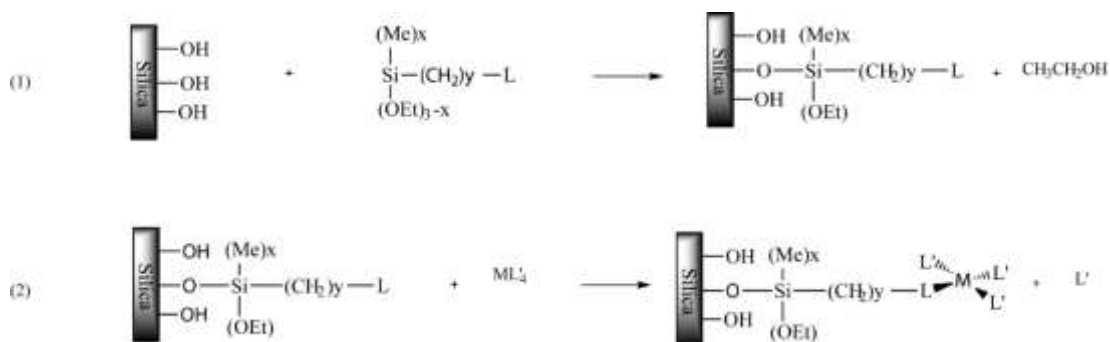


Figura 4. Funcionalização da sílica seguida por imobilização de precursor catalítico.

Neste tipo de funcionalização de sílica, os ligantes mais utilizados são as fosfinas e aminas. Por exemplo, Czaková e Čapka^[32] funcionalizaram sílicas macroporosas com fosfinas $RPPH_2$, em que $R = (CH_2)_nSi(OEt)_3$, com n variando de 1-6, a fim de avaliar o efeito da cadeia espaçadora. Após a reação dessas sílicas com o dímero de ródio $[RhCl((\eta^2-C_2H_4)_2)_2]$ foi obtida uma espécie de superfície, $[≡Si-O-Si(CH_2)_n PPh_2]_x RhCl(\eta^2-C_2H_4)_y$ de acordo com a Figura 5. Não foi possível estabelecer os reais valores de x e y para a espécie de ródio ancorada.

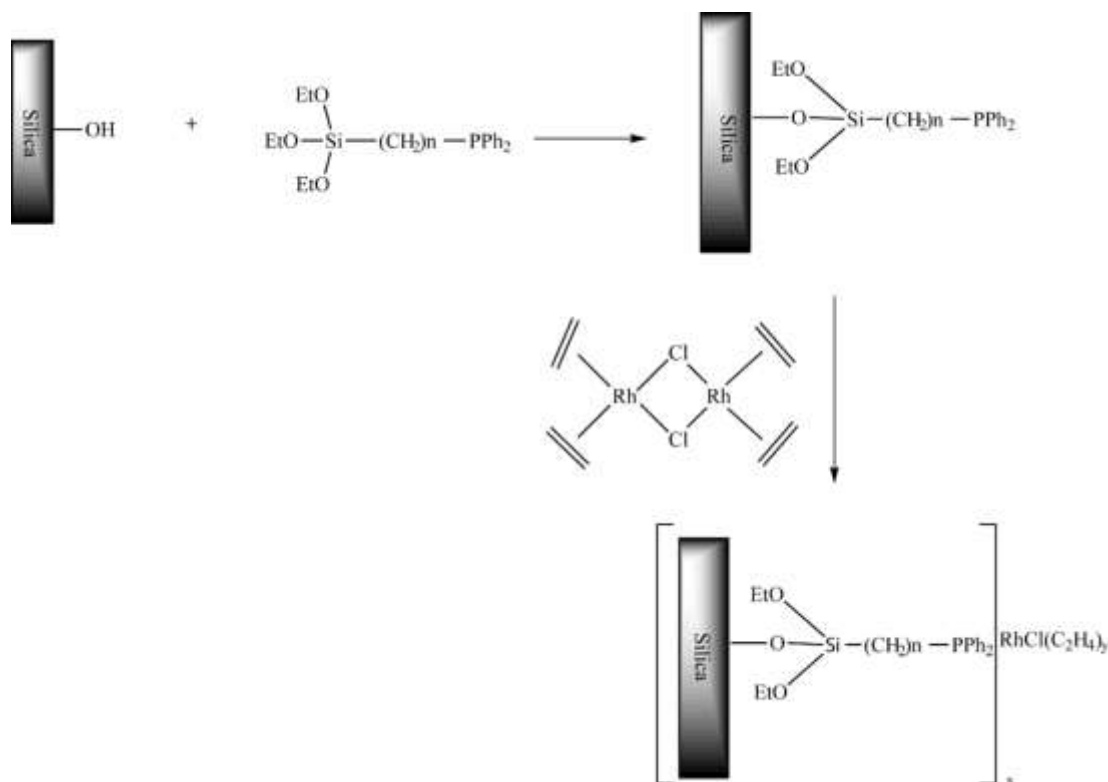


Figura 5. Imobilização do dímero $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$ em sílica funcionalizada com ligante fosfina.

A sílica mesoporosa MCM-41 foi funcionalizada com a fosfina $PPh_2(CH_2)_3Si(OEt)_3$ para posterior reação com $RhCl(PPh_3)_3$ dando origem ao precursor catalítico heterogeneizado apresentado na Figura 6. O precursor catalítico MCM-41- $Si(CH_2)_3PPh_2RhCl(PPh_3)_2$ foi utilizado em reações de hidrogenação do cicloexeno sob 150 psi de H_2 e $75^\circ C$. Após a primeira reação, apresentou uma FR de $2,0 s^{-1}$ que se manteve por 10 ciclos. O número de rotação total foi maior que 10^6 , sendo realizadas 15 reciclagens sem perda significativa da atividade catalítica.^[33] Houve 0,3% de lixiviação de Rh e o catalisador imobilizado foi cerca de 3 vezes mais ativo do que o complexo $RhCl(PPh_3)_3$.

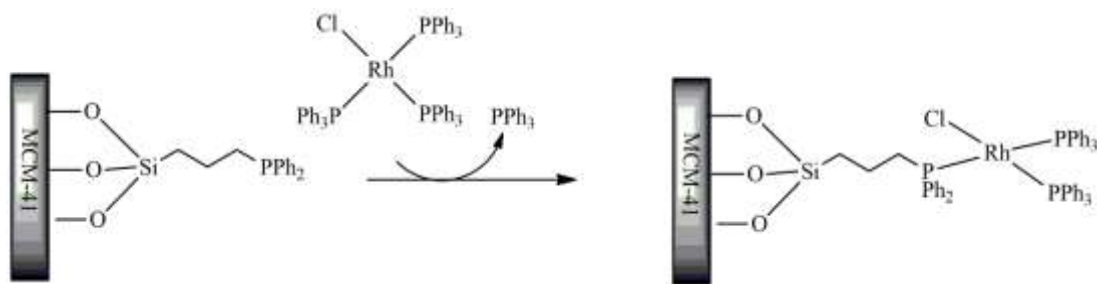


Figura 6. Precursor catalítico MCM-41-Si(CH₂)₃PPh₂RhCl(PPh₃)₂, aplicado em reações de hidrogenação do cicloexeno.

O complexo [Rh(SPymMe₂)(CO)₂] foi imobilizado em Sílica Grace (S_{BET}= 627m²/g) funcionalizada com trietoxisililetildifenilfosfina (Figura 7). O complexo imobilizado foi utilizado na hidroformilação de 1-hepteno. Os testes catalíticos foram realizados nas mesmas condições que o complexo homogêneo, mas este último só apresentou atividade após a adição de PPh₃. Com o catalisador heterogeneizado nas condições reacionais (30 bar H₂/CO=1; 343K), foi obtido 100% de conversão e quimiosseletividade de aproximadamente 95% em relação ao aldeído em 3 ciclos catalítico sem a adição de PPh₃. Em condições mais brandas, (8 bar H₂/CO=1; 343K), apresentou 77% de conversão e quimiosseletividade de 30% em relação ao aldeído. Quando foi adicionado PPh₃ ao sistema heterogeneizado foi obtido uma conversão de aproximadamente 90% e quimiosseletividade entre 92 -99% em relação ao aldeído. A análise por XPS mostrou que para o sistema heterogeneizado sem a adição de PPh₃, há a formação de uma espécie de Rh(0), enquanto no sistema heterogeneizado com adição de PPh₃, apresenta espécies Rh(0), Rh⁺, Rh_n-CO, OC-(S)Rh-P-SiO₂. Foi observado lixiviação de ródio entre 0,5-3,8%.^[34]

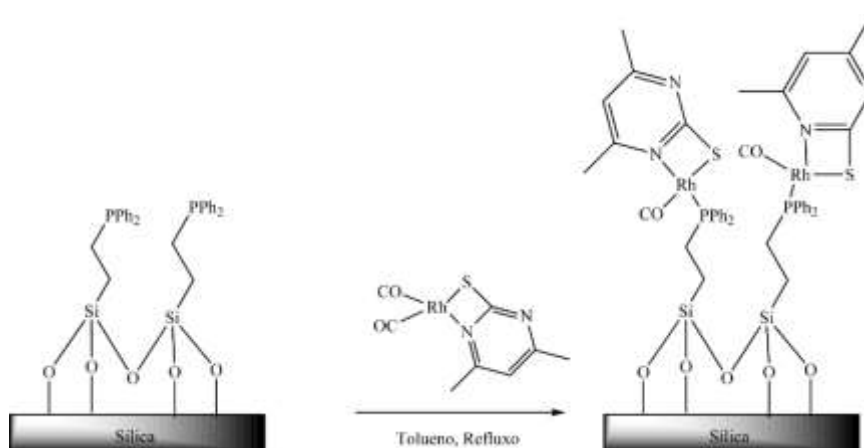


Figura 7. Imobilização do complexo [Rh(SPymMe₂)(CO)₂] em sílica.

Também há relatos na literatura sobre a imobilização de fosfinas quirais sobre sílicas. Por exemplo, o ligante BINAP foi protegido formando o ligante BINAP-dióxido e funcionalizado com alcoxissilano. Foi necessário proteger o ligante para evitar a oxidação da fosfina durante a imobilização e/ou a formação de cátion etoxi-fosfonium, que é produzido na presença de trietoxissilano. A funcionalização do ligante BINAP foi realizada com ambos os enantiômeros (R) e (S). Após imobilização da BINAP e desproteção, foram adicionados os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{benzeno})]_2$ e $[\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4]$, dando origem aos precursores imobilizados em sílica, que foram utilizados em reações de hidrogenação assimétrica de ceto-ésteres e enamidas (Figura 8). Os precursores de Ru-BINAP imobilizados apresentaram enantiosseletividade de 99% para as reações de hidrogenação de ceto-ésteres e de 80% para enamidas apresentando capacidade de 5 reciclagens sem perda significativa de atividade e seletividade. O precursor de Rh-BINAP apresentou seletividade comparada ao sistema análogo homogêneo, no entanto não foi estável apresentando decomposição do precursor catalítico. ^[52]

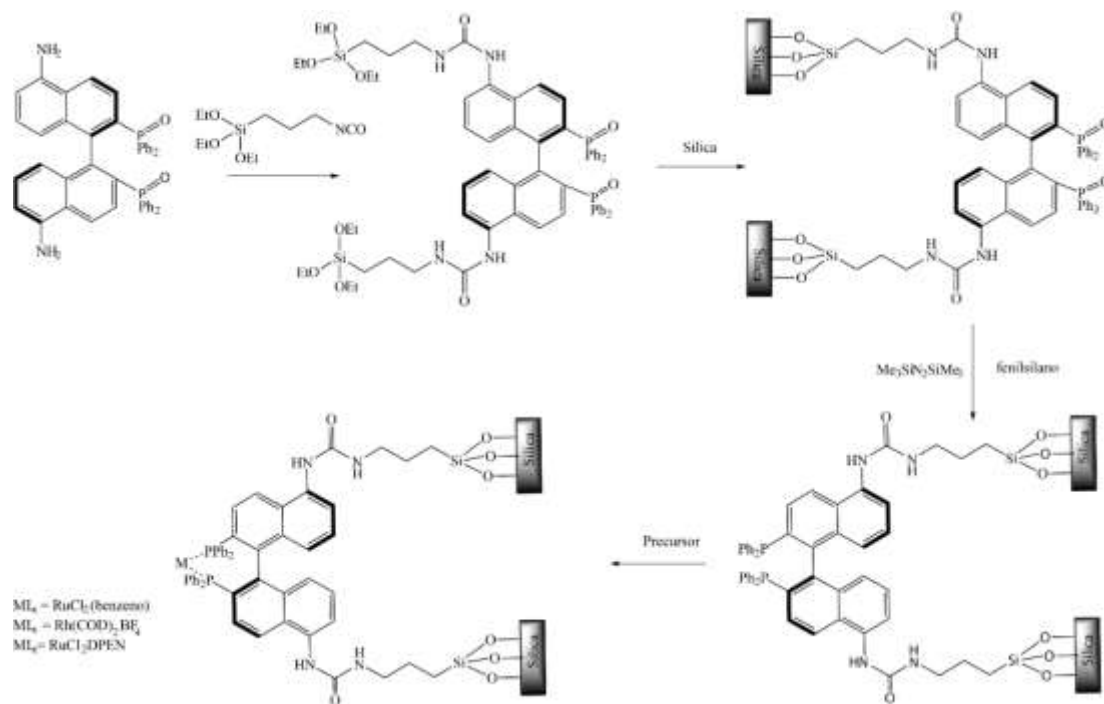


Figura 8. Imobilização de precursores de Rh e Ru em sílicas funcionalizadas com ligante BINAP.

O complexo organometálico $[CrCp^*(THF)_2Me]^+$ utilizado na polimerização de etileno foi imobilizado na sílica (EP 10, Crosfield) com área superficial de $320\text{ m}^2/\text{g}$. Para a imobilização, inicialmente a superfície da sílica foi modificada com ciclopentadienil-propiltrióxissilano e posteriormente tratada com $CrCl_3(THF)_3$ dando origem ao complexo heterogeneizado (Figura 9). Este complexo heterogeneizado, na presença de MAO, foi testado em reações de polimerização do etileno, apresentando modesta atividade de 4-11 Kg de PE / (mol de Cr x h) enquanto o catalisador homogêneo $[CrCpMe(\mu-Cl)]_2$ apresenta atividade de 28,1 Kg de PE / (mol de Cr x h).

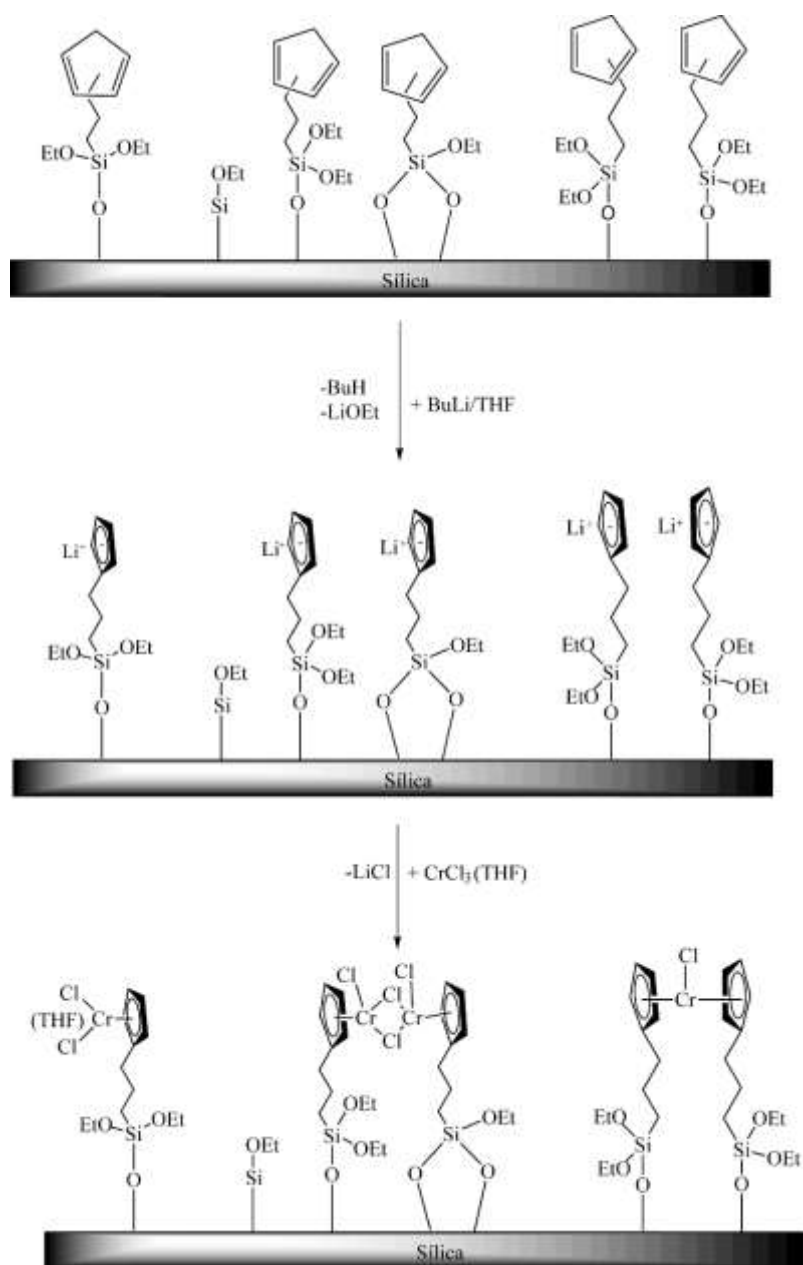


Figura 9. Possíveis espécies formadas na sílica funcionalizada com trietoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano e tratada com $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$.

Um trabalho mais recente mostra a funcionalização de nano-esferas de sílica com o ligante (*S,S*)-4-(trimetoxisililetilfenilsulfonil-1,2-difeniletlenodiamina e com o polímero termocontrolado (poli(eteno-co-acrilamida-co-acrilonitrila). Logo após, essa sílica foi reagida com $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ dando origem ao precursor catalítico apresentado na Figura 10. Este catalisador foi utilizado em reações de redução-lactonização-tandem enantiosseletivas de etil-2-acilarilcarboxilatos em água controladas por mudança de temperatura. A 40°C, as cadeias do polímero se estendem permitindo

que a reação catalítica ocorra com alta eficiência pois o centro metálico estaria mais disponível, como em um catalisador homogêneo. A reação é terminada a 15°C, quando o polímero se enovela formando uma barreira de proteção para o precursor catalítico ancorado e permitindo a reciclagem. O precursor catalítico imobilizado foi utilizado em reações de redução-lactonização-tandem de 2-acilarilcarboxilatos de etila utilizando como fonte de hidrogênio HCO₂Na a 40°C. Nessas reações foi obtido (*S*)-3-benzilbenzofuran-1-(3H)-ona com 98% de enantiosseletividade, com atividade comparável ao análogo homogêneo que apresentou 96% de (ee) e um FR de 64 h⁻¹. Foram realizadas 7 reciclagens sem perda significativa da atividade catalítica e 3,6% de lixiviação de ródio determinado por ICP-AES. [35]

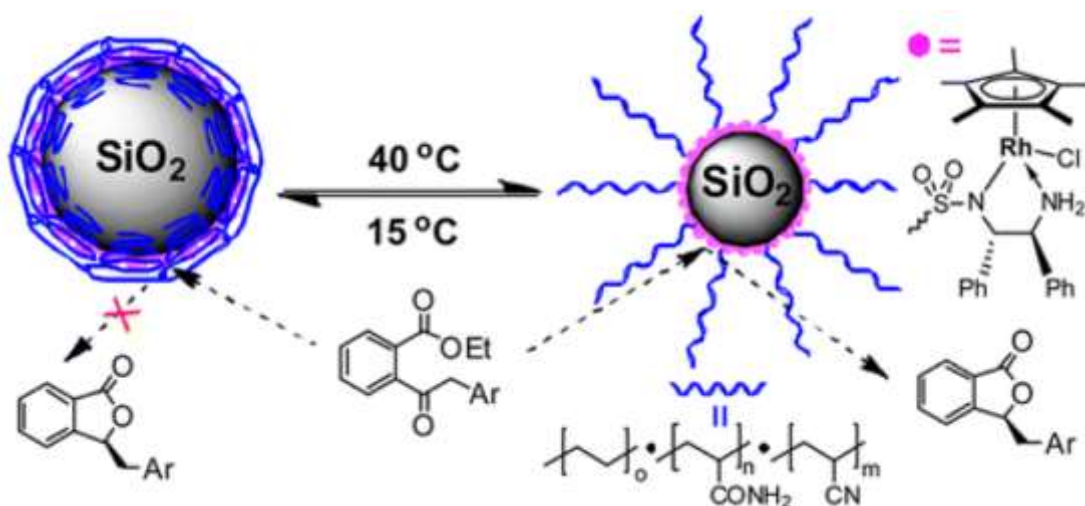


Figura 10. Nano-esferas de sílica com precursor catalítico imobilizado, (Kong, L. et. al., 6, 2016)

2.1.3. Heterogeneização de complexos com ligantes funcionalizados em sílica

Outra estratégia de imobilização por ligação covalente entre a sílica e o precursor catalítico consiste na síntese de complexos com ligantes funcionalizados com grupos capazes de reagir com a superfície da sílica.

Essa estratégia foi utilizada pelo grupo de Booth, [42] que apresentou a síntese do ligante Cp-funcionalizado, trimetoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano, obtido por reação de Na[C₅H₅] com 3-iodo-propil-trimetoxissilano, I(CH₂)₃Si(OMe)₃. Esse Cp funcionalizado foi reagido com os complexos [Rh(COD)Cl]₂, [Rh(CO)₂Cl]₂ e [TiCl(OEt)₃] para produzir, respectivamente, os complexos [Rh(η⁵-Cp(CH₂)₃Si(OMe)₃(COD))], [Rh(η⁵-Cp(CH₂)₃Si(OMe)₃(CO)₂] e [Ti(η⁵-

$\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_5)_2\text{Cl}_2]$. O alcoxissilano do grupo Cp possibilita a imobilização em sílica pela reação entre os grupos metoxi do ligante com os silanos da sílica (Figura 11). O precursor $\text{SIL-Si}(\text{CH}_2)_3\text{CpRh}(\text{COD})$ foi utilizado em reações de ciclotrimerização do dimetilacetilenodicarboxilato (DMAD). A atividade catalítica do catalisador imobilizado, $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol. min}^{-1} \cdot (\text{mol}^{-1} \text{ Rh})$, foi um pouco mais baixa do que o análogo homogêneo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp})(\text{COD})]$, $3,7 \times 10^{-3} \text{ mol. min}^{-1} \cdot (\text{mol}^{-1} \text{ Rh})$. Além disso, houve redução na atividade durante as três reciclagens. Essa diminuição na atividade não foi atribuída a lixiviação de ródio, mas ao crescimento de polímero de DMAD na superfície do catalisador, gerado pela alta temperatura da reação catalítica. Após extração do catalisador com diclorometano, a atividade foi restabelecida e o catalisador também se mostrou ativo na ciclotrimerização de 3-hexino.

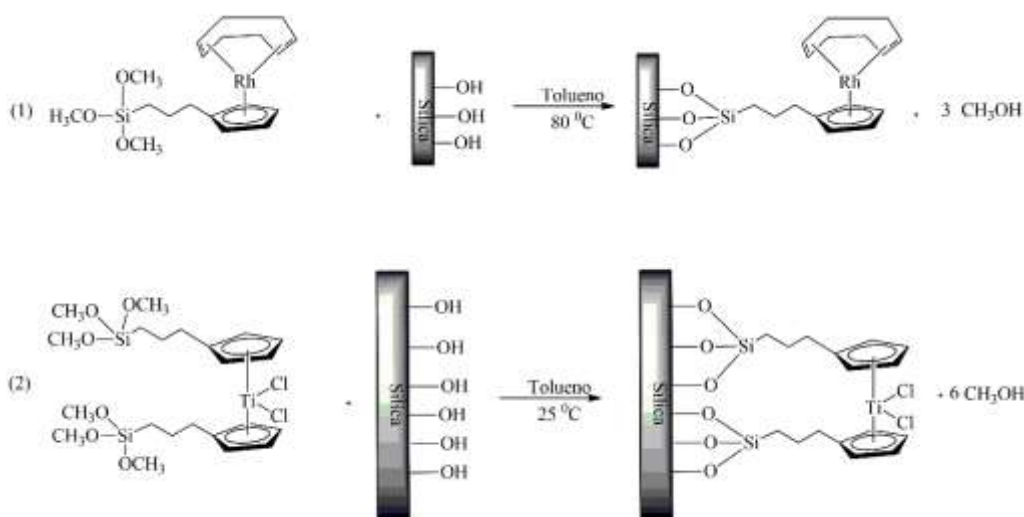


Figura 11. Imobilização dos precursores catalíticos $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{COD}))]$ (1) e $[\text{Ti}(\eta^5\text{-Cp}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_5)_2\text{Cl}_2]$ (2) em sílica.

O precursor $[\text{SIL-Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cp}]_2\text{TiCl}_2$ foi utilizado em reações de hidrogenação de olefinas, cicloalquenos, estireno e α -metilestireno e foi mais ativo que os sistemas catalíticos homogêneos análogos $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$, $(\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ e $(\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)\text{TiCl}_3$. [42]

O complexo catiônico $[\text{Rh}(\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OEt})_3(\text{COD})]\text{BF}_4$ foi imobilizado em peneira molecular mesoporosa, SBA-15, e utilizado em reações catalíticas de hidrogenação do 5-(1-propenil)-1,3-benzodioxol sob as condições de 750 psi de H_2 em THF (Figura 12). Foi utilizada uma fosfina bidentada para minimizar a lixiviação. A imobilização do complexo na sílica SBA foi realizada em três temperaturas diferentes

(25, 110 e 165 °C), sendo que a 25°C consegue-se um maior teor de Rh imobilizado. Os estudos realizados mostraram que o material com o maior teor de Rh imobilizado (2,0%) apresentou menor atividade catalítica, (FR) de 200 h⁻¹, e o material com menor quantidade Rh imobilizado (0,34%) apresentou maior atividade catalítica (FR) de 3300 h⁻¹.^[36] A maior atividade foi atribuída ao isolamento do centro metálico. No catalisador mais ativo houve uma perda de 21 a 36% de Rh após a primeira reação e nas reações subsequentes a perda foi de 5%. Com exceção do catalisador menos ativo, todos os demais foram mais ativos que o análogo homogêneo.

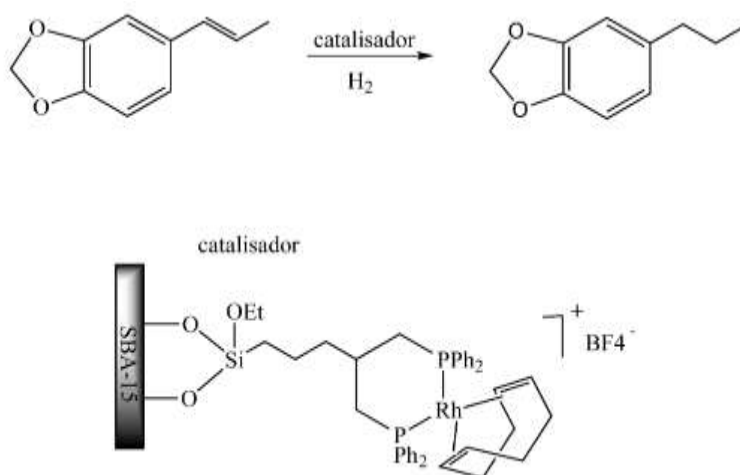


Figura 12. [Rh(PPh₂)₂(CH₂)₆Si(OEt)₃(COD)]BF₄ imobilizado em SBA-15 utilizado na hidrogenação 5-(1-propenil)-1,3-benzodioxol.

Análogos ao complexo de Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃] e ao complexo [RhClCO(PPh₃)₂] foram sintetizados com diferentes ligantes fosfinas funcionalizados (Figura 13), sendo imobilizados em sílica. Esses complexos homogêneos funcionalizados e os imobilizados foram testados em reações de hidrogenação de 1-dodeceno, cicloexenona e 4-bromo-etil-benzeno, sob as condições de 1,1 bar de H₂ e temperatura entre 25 e 70°C em tolueno. Os precursores catalíticos [Rh(PPh₂(CH₂)₃Si(OEt)₃)₃Cl] e [Rh(PPh₂(CH₂)₃Si(OEt)₃)₂COCl] foram menos ativos na hidrogenação 1-dodeceno que seus análogos homogêneos. No primeiro caso, o sistema heterogeneizado [Rh(PPh₂(CH₂)₃Si(OEt)₃)₃Cl] apresentou atividade catalítica de 5,88 h⁻¹ enquanto que o sistema homogêneo apresentou atividade catalítica de 6,67 h⁻¹. O sistema [Rh(PPh₂(CH₂)₃Si(OEt)₃)₂COCl] heterogeneizado (FR= 0,59 h⁻¹) apresentou uma queda na atividade catalítica de aproximadamente 2,5 vezes quando comparado com o sistema homogêneo (FR=1,48 h⁻¹).^[21]

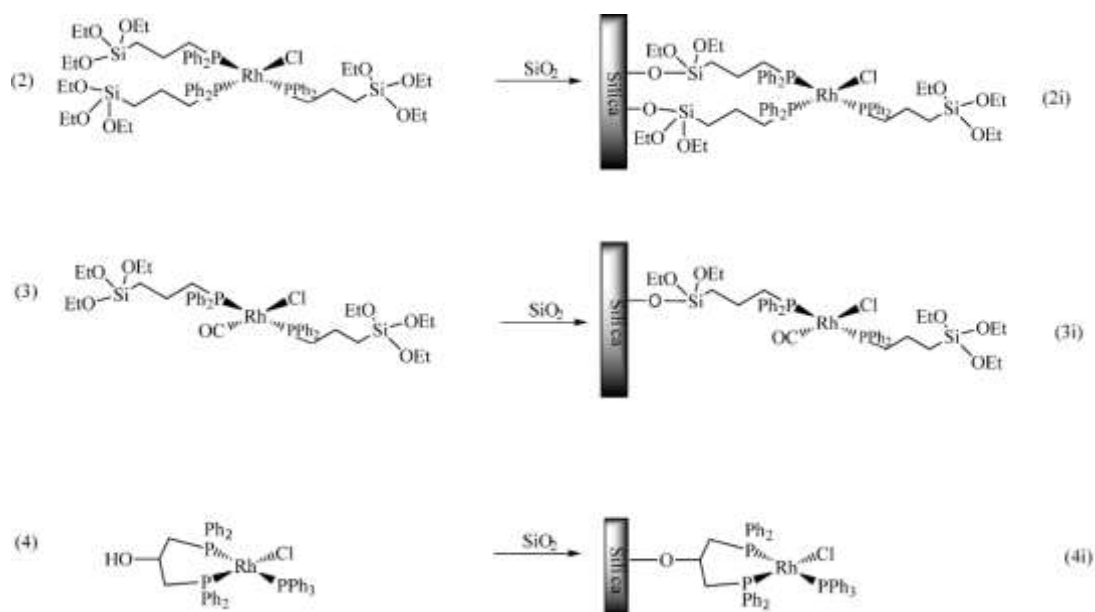


Figura 13. Complexo de Wilkinson com fosfinas funcionalizadas imobilizados em sílica.

O precursor $[\text{RhPPh}_3(\text{dppe})\text{Cl}]$ imobilizado apresentou atividade catalítica de $8,25 \text{ h}^{-1}$ para hidrogenação do 1-dodeceno. Os catalisadores imobilizados, obtidos a partir de $[\text{Rh}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)_2\text{Cl}]$, **2i** e $[\text{Rh}(\text{PPh}_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Cl}]$, **4i**, foram submetidos a testes de reciclagem para hidrogenação do 1-dodeceno. Com **2i** foram realizadas 6 reciclagens e a partir da segunda reciclagem houve diminuição na atividade, sendo que, na sexta reciclagem a atividade caiu a 50% da atividade do primeiro ciclo. Com **4i**, já na segunda reciclagem a atividade alcançou 50% da inicial. Não foi possível estabelecer como ocorria a desativação dos catalisadores pois os espectros de RMN no estado sólido foram idênticos aos dos catalisadores antes das reações.^[21]

Em outro estudo do grupo de Blümel, análogos do catalisador de Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, foram imobilizados em sílica com área específica de $750 \text{ m}^2/\text{g}$ tratada a 600°C por 24h e funcionalizada com fosfinas mono e bidentadas, (Figura 14). O catalisador heterogeneizado foi utilizado na hidrogenação 1-dodecano, da ciclohexanona e 4-bromoetilbenzeno. Foram sintetizados catalisadores com diferentes quantidades de metais na sílica e foi observado que a diluição do metal no suporte torna o catalisador mais ativo devido ao fato de não ocorrer a dimerização, que é uma rota de desativação. Esse comportamento se deve ao fato do substrato ter que se difundir nos poros do sólido. Os testes catalíticos com o catalisador heterogeneizado apresentaram 100% de

seletividade. A imobilização diminuiu a lixiviação do ligante fosfina e foram realizadas 13 reciclagens com 100% de conversão. [23]

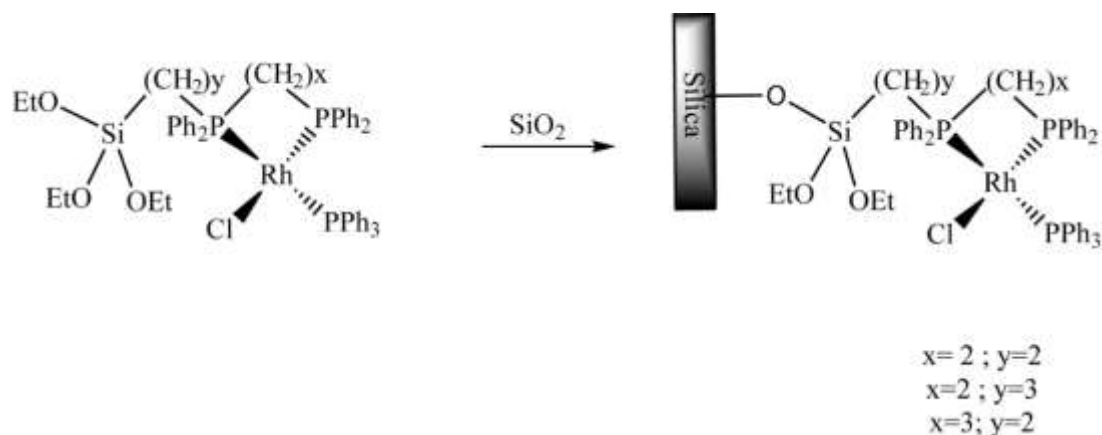


Figura 14. Complexo de Wilkinson sintetizado com diferentes fosfinas bidentadas funcionalizadas imobilizadas em sílica.

Os complexos $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{-etil})\text{Si}(\text{OMe})_3]$ e $[\text{Rh}(\text{acac})((\text{PPh}_2\text{-etil})\text{Si}(\text{OMe})_3)_2]$ foram imobilizados em sílica e esperava-se obter as espécies $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{P}-\{\text{SiO}_2\})]$, **1** e $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{P}-\{\text{SiO}_2\})_2]$, **2** (Figura 15). A análise de RMN ^{31}P -CP/MAS mostrou um deslocamento do sinal de 52,4 para 38,1ppm depois da imobilização, evidenciando mudança na esfera de coordenação do ródio e a análise por GC-MS do sobrenadante após a imobilização, revelou a presença acetilacetona livre o que concorda com a protonação do ligante (Hacac) pelos grupos silanóis da sílica. Dessa maneira, foram propostas as estruturas **1i** e **2i** para as espécies formadas na superfície.

Os precursores heterogeneizados foram testados na hidroformilação de 1-hexeno, sendo que o catalisador heterogeneizado $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}-\{\text{SiO}_2\})]$, **1i**, apresentou maior seletividade e atividade que o $[\text{Rh}(\text{P}-\{\text{SiO}_2\})_2]$, **2i**. Foi observado que, com o aumento da razão $[\text{PPh}_3]:[\text{Rh}]$ (de 5 para 19), não havia separação completa do catalisador da solução pois o aumento da densidade da solução pela adição de PPh_3 formava uma suspensão difícil de separar por filtração. Foi observada lixiviação e não foi descartada a participação de ródio solúvel na hidroformilação. [22]

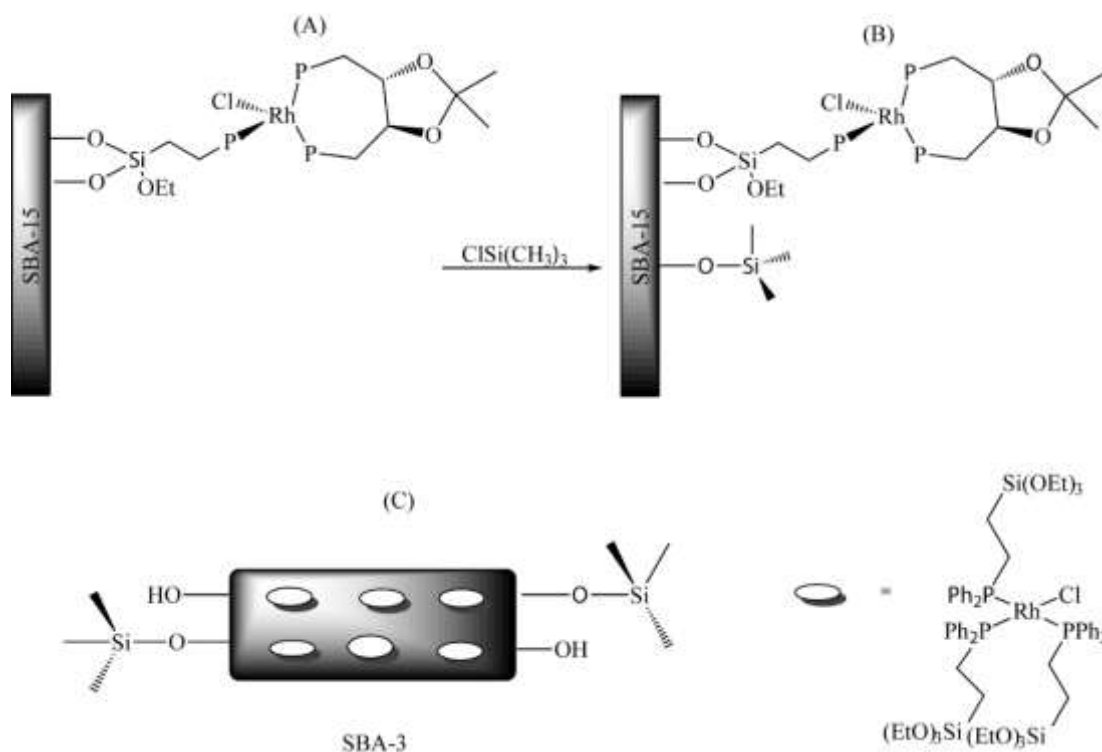


Figura 16. Rh-DIOP imobilizado em: (A) SBA-15, (B) SBA-15 como superfície modificada e (C) $[\text{Rh}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3)_3\text{Cl}]$ imobilizado em SBA-3.

O ligante (2*S*,3*S*)-1,4-difenilfosfinabutano-2,3-diol-bis-[3-trietoxissil]propilcarbamatato foi reagido com o precursor $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ formando o complexo que foi imobilizado em SBA-15 e SBA-3 modificada com $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ como mostra a Figura 17. Os precursores catalíticos homogêneo funcionalizado (**1a**) e imobilizados foram utilizados na hidrogenação assimétrica do substrato metil (*Z*)-2-*N*-acetilaminocinamato. As reações foram realizadas sob as condições 25-70°C e pressão de 1-10 bar de H_2 obtendo um enantiosseletividade com relação ao enantiômero *R* entre 19-57%, que mostra que a enantiosseletividade depende da temperatura. O catalisador imobilizado na SBA-15 apresentou atividade catalítica mensurável nas primeiras 24 horas de reação apenas sob as condições de 10 bar de H_2 e 40°C apresentando FR de 7,9 h^{-1} , a imobilização do catalisador diminui a atividade catalítica. Ao aumentar a pressão para 40 bar no sistema SBA-15, houve aumento na atividade catalítica para 42,3 h^{-1} com enantiosseletividade de 3% com relação ao enantiômero *R*. O sistema SBA-3 sob condições de 5 bar de H_2 , 25°C, apresentou-se menos ativo (FR = 0,5 h^{-1}), devido à superfície hidrofóbica que dificulta o transporte e a adsorção do substrato, mas apresentou a maior enantiosseletividade (20%) com relação ao enantiômero *R*. A SBA-15 sob as

mesmas condições, apresentou FR de 2,5 h⁻¹ com enantiosseletividade de 4%, com relação ao enantiômero *R*. [25]

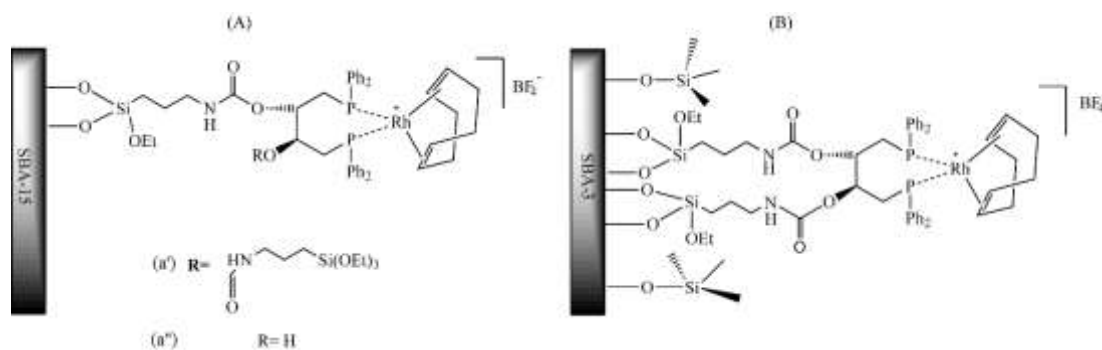


Figura 17. Imobilização dos precursor catalíticos obtidos pela reação do ligante (2*S*,3*S*)-1,4-difenilfosfinabutano-2,3-dil-bis-[3-trietoxissil]propilcarbamato com [Rh(COD)₂]BF₄, em (A) em sílica SBA-15 e (B) em SBA-3.

O complexo Rh-TsDPEN foi imobilizado em SBA-15 e SBA-15-Me utilizando três estratégias diferentes. As estratégias utilizadas foram: **(i)** a imobilização do complexo [Rh(η⁵-Cp*)(TsDPEN-CH₂CH₂Si(OCH₃)₃)Cl] em SBA-15 e SBA-15-Me; **(ii)** funcionalização da SBA-15-Me pelo ligante (S,S)-TsDPEN-CH₂CH₂Si(OCH₃) para posterior reação com [Rh(η⁵-Cp*)(μ-Cl)Cl]₂ e **(iii)** a obtenção de SBA-15-TsDPEN obtida através da co-condensação de TEOS e do ligante (S,S)-TsDPEN-CH₂CH₂Si(OCH₃) seguido pela reação com [Rh(η⁵-Cp*)(μ-Cl)Cl]₂. Os catalisadores sintetizados foram utilizados em reações de hidrogenação por transferência de H₂ em cetonas sob as condições de 40°C sendo o HCO₂Na utilizado como fonte de H₂. O catalisador que apresentou melhor performance catalítica foi sintetizado a partir da estratégia **(i)** imobilizado sob SBA-15, obtendo-se conversão de 99% e 97% de (ee) com relação ao enantiômero *S* na hidrogenação da acetofenona, enquanto o catalisador imobilizado sobre SBA-15-Me pela estratégia **(i)** obteve-se conversão 99% e 89% (ee) na hidrogenação da acetofenona. A melhor performance apresentada pelo catalisador imobilizado sobre SBA-15 é atribuído à imobilização do catalisador na superfície externa da SBA-15, enquanto que sobre a SBA-15-Me a imobilização ocorreu na entrada dos nanoporos, o que restringiu o ataque ao substrato diminuindo assim a seletividade. Com o catalisador sintetizado a partir da estratégia **(ii)**, obteve-se conversão de 98% e 92% de (ee) e com a estratégia **(iii)**, obteve-se 99% de conversão e 95% (ee), com relação ao enantiômero *S* na hidrogenação da acetofenona. A melhor performance catalítica em **(iii)**

é atribuída à distribuição mais homogênea de Rh-TsDPEN na SBA-15, do que em **(ii)**, que teve uma distribuição mais compacta do Rh-TsDPEN na entrada dos nanoporos diminuindo a enantiosseletividade. Em termos de reciclagem e lixiviação, os catalisadores sintetizados a partir de **(i)** imobilizados em SBA-15 e SBA-15-Me possibilitaram 5 e 2 reciclagens e lixiviação de 18,3% e 15,3% de Rh, respectivamente. O catalisador obtido por **(ii)** possibilitou 2 reciclagens e lixiviação de Rh 16,5%. O catalisador obtido através de **(iii)**, viabilizou 10 reciclagens e lixiviação de Rh de 3,6%. ^[18]

O grupo de Angelici desenvolveu sistemas catalíticos heterogeneizados que consistem na imobilização de complexos funcionalizados sobre sílica contendo partículas metálicas. ^[53-56] Esses sistemas foram utilizados em reações de hidrogenação de arenos. Uma hipótese para a hidrogenação de arenos propõe que o hidrogênio é adsorvido pelo metal imobilizado na sílica, ativado e transferido ao areno pelo metal do complexo imobilizado à sílica. ^[57]

Os complexos $\text{RhCl}[\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]_3$ e $\text{RhClCO}[\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]_2$ foram imobilizados em sílica contendo paládio metálico, dando origem aos catalisadores heterogeneizados Rh-CNR₂/PdSiO₂ (**1a**) e Rh-CNR₃/PdSiO₂ (**2a**) Figura 18. Os catalisadores (**1a**) e (**2a**) foram utilizados em reações de hidrogenação de tolueno sob as condições de 40°C, 1 atm de H₂, sendo que o catalisador (**1a**) apresentou FR de 4,8 min⁻¹ e o (**2a**) FR de 5,5 min⁻¹. O catalisador (**1a**) apresentou-se pelo menos 7 vezes mais ativo que os sistemas Pd/SiO₂, Rh-CNR₂/SiO₂ e Rh-CNR₂. Já o catalisador (**2a**) foi 9 vezes mais ativo que Pd/SiO₂, Rh-CNR₃/SiO₂ e que o Rh-CNR₃. O Rh-CNR₃/PdSiO₂ foi reciclado duas vezes, sendo observado uma leve diminuição na atividade catalítica (1^a. rec. FR = 4,6 min⁻¹ e 2^a. rec. FR = 4,0 min⁻¹), e número de rotação de aproximadamente 2,1 x 10⁴ ciclos. ^[56] As três soluções foram analisadas por emissão atômica e não foi detectado ródio em nenhuma das três fases líquidas analisadas, o que indica que o teor de ródio lixiviado foi menor que 0,2%. ^[54]

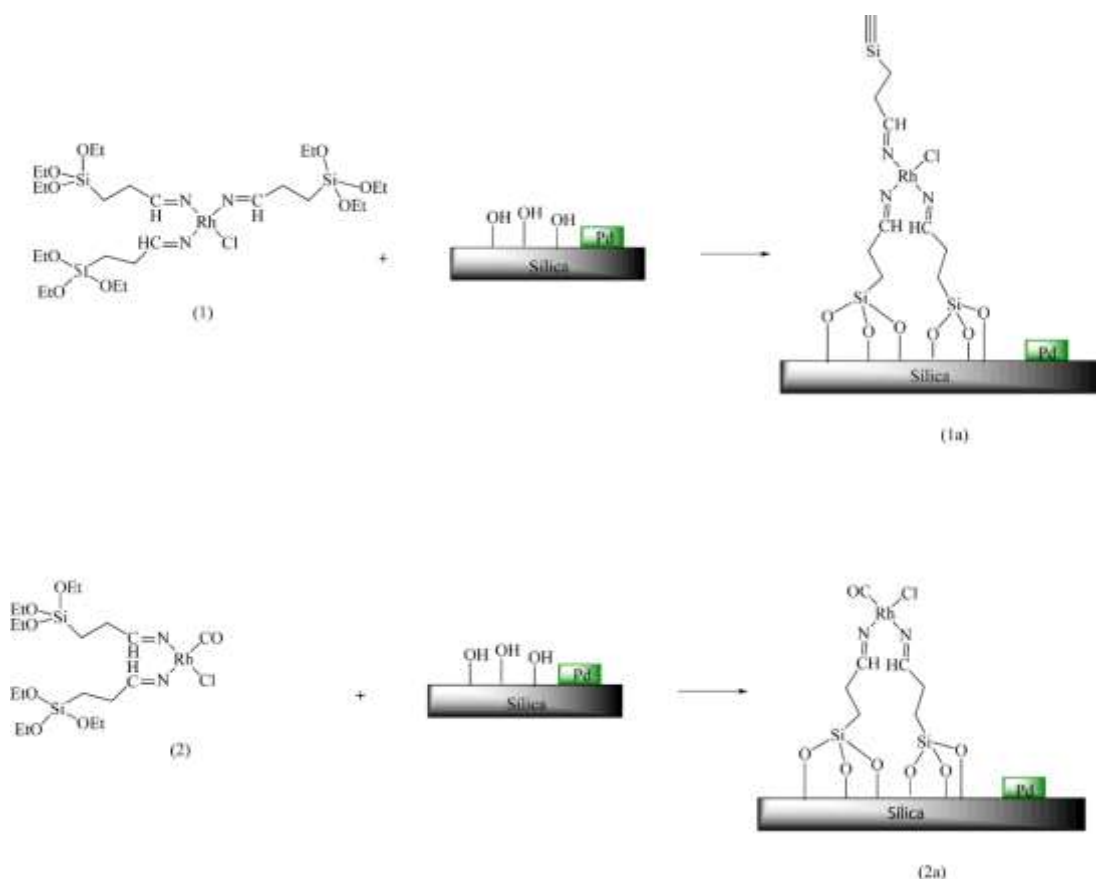


Figura 18. Complexos Rh-CNR₃ (1) e Rh-CNR₂ (2) imobilizadas em sílicas Pd/SiO₂.

Em um trabalho subsequente, mais estudos foram realizados com o catalisador **(1)** (Figura 18) pelo grupo de Angelici ^[56], sendo imobilizado também em sílicas contendo partículas metálicas Ru e Pt, o catalisador Rh-CNR₃/PtSiO₂ apresentou uma absorção de H₂ de 18,1 mmol, no entanto o sistema Rh-CNR₃/PdSiO₂ apresentou maior ativação com uma absorção de H₂ de 15,9 mmol sendo cerca de 16 vezes mais ativo que o sistema Pd/SiO₂ (absorção de 1,0 mmol de H₂). Foram realizados testes catalíticos para hidrogenação do tolueno com o catalisador **(1a)** com diferentes teores de Pd (5%, 10% e 15%), que mostraram que o catalisador **(1a)** apresenta melhor *performance* catalítica com 10% de Pd, pois as análises de MET e MEV mostram que a imobilização das partículas metálicas de Pd foram mais uniformes no catalisador com 10% de Pd. ^[54]

O complexo RhCl(CO)[PPh₂(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃]₂ foi imobilizado em sílicas com partículas metálicas (Pd, Ni ou Au), dando origem aos catalisadores Rh-P/PdSiO₂ **(1a)**, Rh-P/NiSiO₂ **(1b)** e Rh-P/AuSiO₂ **(1c)** (Figura 19), que foram utilizados em reações de hidrogenação do tolueno sob as condições de 40°C e 1 atm de H₂. O catalisador **(1a)** vezes mais ativo que o sistema homogêneo Rh-P, 10 vezes mais ativo Rh-P/SiO₂, 2,6

vezes mais ativo que o **(1c)** e 11,5 vezes mais ativo que **(1b)**. O catalisador **(1b)** apresentou período de indução e menor atividade comparado ao **1**, pois a redução do Ni foi incompleta sob as condições de reação e porque o Ni é menos eficiente na ativação do H₂ e migração para a sílica, devido ao fato da ligação Ni-H ser mais forte que a Pd-H. A análise no infravermelho dos catalisadores **1a**, **1b** e **1c** após os testes catalíticos confirma que os catalisadores são estáveis nas condições da reação de hidrogenação, pois os catalisadores foram armazenados por 2 meses expostos ao ar, e reutilizados em reações de hidrogenação do tolueno. O catalisador **1a** apresentou aumento na atividade catalítica de 2,9 min⁻¹ para 5,4 min⁻¹, esse aumento na atividade catalítica foi atribuído à oxidação da fosfina e formação da espécie Rh^I/SiO₂ e Rh^I(CO)₂/SiO₂. Os catalisadores **1b** e **1c** não apresentaram modificação na atividade catalítica após o período armazenados. [53]

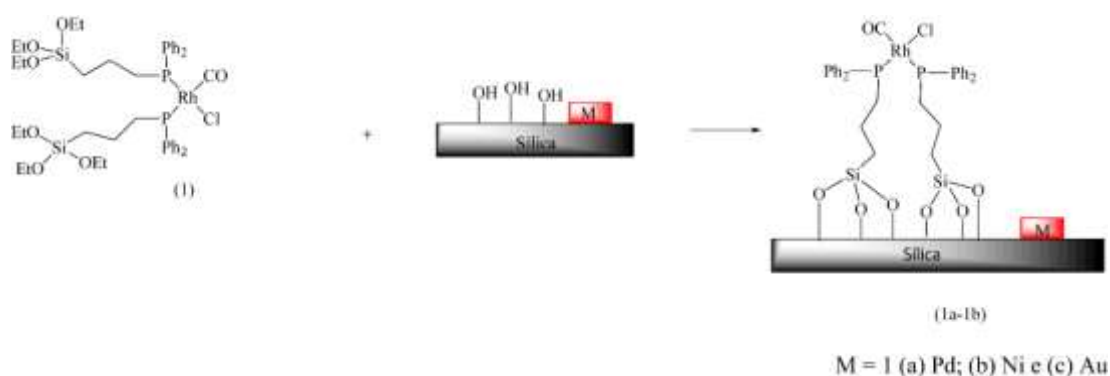


Figura 19. O complexo Rh-P foi imobilizado em sílicas M/SiO₂.

Os complexos RhCl(COD)[H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃] **(1)**, RhCl(CO)₂[Et₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃] **(2)** e RhCl(CO)₂[H₂N(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃] **(3)** foram imobilizados em sílicas Pd/SiO₂ originando os catalisadores **(1a, 2a e 3a;** Figura 20), sendo utilizados em reações de hidrogenação de tolueno sob as condições de 40°C e 1 atm de H₂. Dentre os três, o catalisador **2a** apresentou a maior atividade catalítica com FR de 7,2 min⁻¹, e por essa razão foi imobilizado em sílicas com M/SiO₂ (Ni e Au) originando os catalisadores **2b e 2c**. Esses últimos apresentaram-se menos ativos que **2a**, o que foi atribuído ao fato de que o Ni e o Au são menos eficientes do que o Pd na adsorção e ativação de H₂. Além disso, no complexo **2b** o Ni não foi totalmente reduzido devido as condições de síntese de Ni/SiO₂. Com os catalisadores **1a** e **2a** foram realizadas reciclagens, sendo observado ativação dos catalisadores na 1^a. reciclagem (**1 a** = 4,0 min⁻¹ e **2 a** = 13,0 min⁻¹). Com o catalisador **1a** foi possível realizar duas reciclagens sem

perda de atividade catalítica, já o catalisador **2a**, apresentou desativação na 2ª. reciclagem. A exposição ao ar dos catalisadores **2 (a-c)** levou a uma ativação dos sistemas e a análise no infravermelho mostrou a perda de CO pela diminuição das bandas de $\nu(\text{CO})$ em 2080-2085 cm^{-1} e 2004-2005 cm^{-1} . Esse comportamento também foi observado após a realização de testes catalíticos, no entanto, as bandas foram restauradas pelo tratamento com CO. Apesar desses resultados serem consistentes com a regeneração dos complexos **2 (a-c)**, não foi descartada a formação da espécie $\text{Rh}(\text{CO})_2/\text{MSiO}_2$ que apresentam bandas no infravermelho de $\nu(\text{CO})$ em 2095 cm^{-1} (s) e em 2027 cm^{-1} (s). [55]

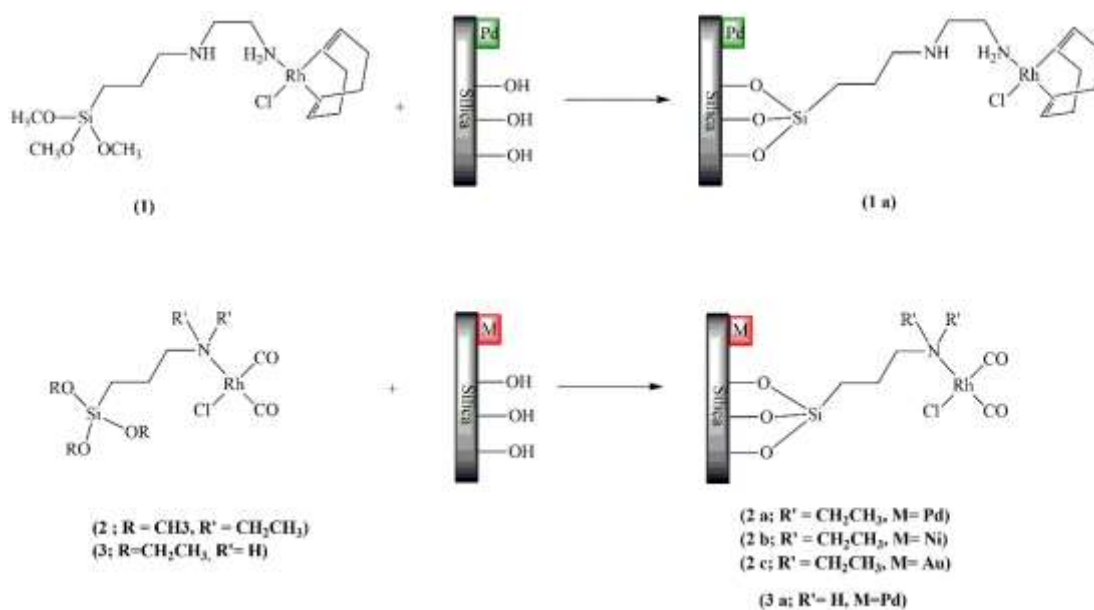


Figura 20. Imobilização de c complexos Rh-N em sílicas M/SiO₂.

2.1.4. Heterogeneização de precursores catalíticos pelo método *sol-gel*

A imobilização de precursores catalíticos pelo método *sol-gel* trata-se de um método relativamente simples, em que a rede tridimensional de sílica é formada ao redor do precursor catalítico por reações de condensação com TEOS (tetraetilortossilicato) ou TMOS (tetrametilortossilicato) e, portanto, diz-se que há encapsulamento do precursor. Neste procedimento, para que haja a formação de ligação covalente entre o precursor catalítico e a rede de sílica, é necessário que o ligante ou o precursor possuam grupos hidrolisáveis (em geral alcoxissilanos) capazes de reagir com TEOS ou TMOS. Caso não haja a funcionalização dos ligantes ou precursor, diz-se haver encapsulamento físico.

2.1.4.1. *Heterogeneização de precursores catalíticos por condensação com TMOS/TEOS*

O grupo de Čermák sintetizou sílicas com ligantes do tipo ciclopentadienila a partir da condensação de ligantes ciclopentadienilas funcionalizados com etoxissilanos e TEOS. Essas sílicas foram preparadas por duas rotas de síntese. Na rota (A), foi utilizado TEOS destilado e, após a adição do ligante funcionalizado, a mistura foi agitada até a formação do gel. Na rota B, o TEOS foi utilizado como recebido e, após a adição do, a mistura foi agitada até a formação de um precipitado. A essas sílicas foram adicionados os organometálicos TiCpCl_3 e TiCp^*Cl_3 . Os catalisadores imobilizados foram utilizados na hidrogenação de 1-octeno sob as condições de 1 atm de H_2 , 60°C em tolueno na presença de butil-lítio. A imobilização em sílica obtida pela rota A resultou em um catalisador inativo, enquanto que os catalisadores imobilizados na sílica obtida pela rota B foram ativos para hidrogenação 1-octeno. Essa diferença foi explicada pelas características morfológicas dos materiais, sendo que no catalisador sintetizado pela rota A, o Ti encontra-se mais no interior da rede da sílica e pela rota B encontra-se mais na superfície do material, como foi determinado por XPS. O catalisador imobilizado TiCpCl_3 ($\text{FR} = 14,5 \text{ min}^{-1}$) foi 6,5 vezes menos ativo que o seu análogo homogêneo TiCpCl_3 ($\text{FR} = 94,3 \text{ min}^{-1}$) e pode ser reciclado 4 vezes com perda gradativa da atividade catalítica. Já o catalisador imobilizado TiCp^*Cl_3 ($\text{FR} = 28,8 \text{ min}^{-1}$) apresentou maior atividade que seu análogo homogêneo TiCp^*Cl_3 ($\text{FR} = 21,7 \text{ min}^{-1}$). Esse catalisador foi ativo mesmo na ausência de butil-lítio e foi reutilizado com queda na atividade. Não foi especificado o número de reciclagens. [44]

Foram sintetizados os complexos funcionalizados $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{CO})_2)]$, $[\text{RhCp}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ e $[\text{RhCp}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{COD})]$ que foram imobilizados *via sol-gel* por condensação com TMOS. Os complexos imobilizados foram utilizados em reações catalíticas de hidrogenação de estireno e nitrobenzeno sob as condições de 14 atm, 80°C para o estireno e $90\text{-}100^\circ\text{C}$ para o nitrobenzeno. Os catalisadores imobilizados apresentaram atividade catalítica similar ou um pouco menor que seus análogos homogêneos. A imobilização possibilitou a reutilização dos catalisadores por inúmeras vezes. Na hidrogenação do nitrobenzeno, a 100°C e após 60 horas de reação, foi verificada a formação de ciclohexilamina com os catalisadores imobilizados. [43]

O complexo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ foi heterogeneizado através da funcionalização do ligante 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienila com alcoxissilano formando o complexo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}(\text{Me})_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_x(\text{OEt})_{3-x}(\text{COD}))]$, o qual foi polimerizado na presença de tetraetoxissilano *via* método *sol-gel*. O catalisador heterogeneizado foi empregado na hidrogenação do ácido *trans*-2-butenóico em meio aquoso. O único produto detectado por HPLC foi o ácido butírico apresentando moderada atividade FR de 1,6 ($\text{mol H}_2 / (\text{mol Rh} \cdot \text{min}^{-1})$)^[58]

2.1.4.2. *Imobilização de precursores catalíticos por encapsulamento em sílica sol-gel*

Os complexos quirais $[\text{Ru}-(S)-(-)\text{-BINAP}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}-(R)-(+)\text{-BINAP}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}-(S)-(+)\text{-DIOP}(\text{COD})\text{Cl}]$, $[\text{Rh}-(R)-(-)\text{-DIOP}(\text{COD})\text{Cl}]$, e $[\text{Rh}-(S)-(-)\text{-BPPM}(\text{COD})\text{Cl}]$ foram fisicamente aprisionados em matriz de sílica *sol-gel* e utilizados em hidrogenação enantiosseletiva do ácido itacônico. Em meio aquoso, a utilização de $[\text{Ru}-(S)-(-)\text{-BINAP}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]$ encapsulado levou à produção quantitativa de (R)-(+)-ácido 2-metilsuccínico com 52% de pureza ótica utilizando razão catalisador:substrato (1:30) a 80°C e 10 atm de H₂. Após, foram efetuadas três reciclagens com rendimentos de 98, 95 e 90% e pureza ótica de 50, 46 e 41%, respectivamente. Quando foi utilizado $[\text{Ru}-(R)-(+)\text{-BINAP}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]$ encapsulado, após 24 h a 70°C, nas mesmas condições, os rendimentos em (S)-(-)-ácido 2-metilsuccínico foram de 66, 50, 42 e 33% com pureza ótica de 54, 49, 42 e 41%, respectivamente, nas 4 primeiras corridas. Não foi detectada lixiviação dos catalisadores. Utilizando THF como solvente com ambos os catalisadores a 35°C obteve-se 100% de conversão e um aumento na enantiosseletividade de 77,5% de pureza ótica. Contudo, houve substancial lixiviação do metal.^[59]

Quando foram utilizados os complexos $[\text{Rh}-(S)-(+)-\text{DIOP}(\text{COD})\text{Cl}]$ e $[\text{Rh}-(R)-(-)\text{-DIOP}(\text{COD})\text{Cl}]$ em etanol por 16 h numa razão molar catalisador:substrato de (1:50) a 75°C e 13 atm de H₂ houve a produção do ácido (R)-(+)-2-metilsuccínico e (S)-(-)-2-metilsuccínico, respectivamente, com conversões entre 100-39% nas três primeiras corridas e pureza ótica entre 34-25%. O $[\text{Rh}-(S)-(-)\text{-BPPM}(\text{COD})\text{Cl}]$ também foi aprisionado em sílica *sol-gel* originando o ácido (S)-(-)-2-metilsuccínico em uma mistura metanol/benzeno 3:1 com 67% de pureza ótica. A atividade foi diminuindo ao decorrer das corridas, sendo que na quarta corrida foi obtido 27% de conversão depois de 29 h

com similar pureza ótica. Quando NEt_3 foi adicionado durante o aprionamento do complexo em sílica *sol-gel* (catalisador: amina; 1:75) foi obtido pureza ótica de 78% em menos de 6 h de reação, resultados similares ao obtidos com $[\text{Rh}-(S)-(-)\text{-BPPM}(\text{COD})\text{Cl}]$ não imobilizado. [59]

Para avaliar a influência da natureza das matrizes de sílica, foi estudada a hidrogenação do ácido itacônico (IA) e seus derivados (dimetilitaconato, DMI; dibutilitaconato, DBI e dietilitaconato, DEI) com Rh/BPPM ocluído em sílicas hidrofóbicas e hidrofílicas. O complexo Rh/BPPM foi gerado *in situ* a partir os dímeros de ródio $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ e $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ com BPPM em THF. A essa mistura foi adicionado TMOS e TEOS para formar a matriz hidrofílica. A matriz hidrofóbica foi formada com a utilização de octiltrimetoxissilano ou feniltrietoxissilano juntamente com TMOS. As hidrogenações foram realizadas utilizando entre 1-1,4 g de sílica *sol-gel* com 0,1-0,2% em massa de ródio, 95 mL de metanol ou H_2O ou solução aquosa micelar com surfactantes, pressão de H_2 de $1,1 \times 10^5$ Pa. Ao se comparar a atividade do catalisador heterogeneizado com o catalisador homogêneo, foi verificado que o catalisador imobilizado apresentou FR de aproximadamente 2400 h^{-1} , aproximadamente 2,5 vezes menor que o catalisador homogêneo que apresentou FR de 6100 h^{-1} , entretanto, ambos apresentaram a mesma enantioseletividade ($ee=90-97\%$). Em relação à natureza do suporte, foi verificado que maiores atividades são alcançadas quando são utilizados substratos hidrofílicos (IA, DMI) com suportes hidrofílicos. Contudo, quando foi utilizado substrato hidrofóbico (DBI), as velocidades de reação foram quase as mesmas, independentemente da natureza do suporte. As reações catalíticas foram realizadas em MeOH, água e água micelar, sendo que a maior atividade foi observada em MeOH devido à maior solubilidade de H_2 . Foram realizadas entre 3-4 reciclagens apresentando uma pequena diminuição na atividade e na enantioseletividade que foram atribuídas a lixiviação de 4% de Rh e 30% de P, acompanhada da desativação do catalisador e da formação de nanopartículas de Rh. [20]

2.1.5. Heterogeneização de precursores catalíticos em materiais híbridos a base de sílicio

Na literatura foram encontrados precursores catalíticos funcionalizados que foram imobilizados em outros suportes híbridos como poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POOS). [60] Os POOS apresentam forma cúbica quando completamente condensadas e

fórmula empírica $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ ou R_nT_n , onde T são os átomos de silício, R é o número de substituintes orgânicos e n é o número de átomos de silício presente na estrutura. Os átomos de silício encontram-se nos vértices da estrutura cúbica ligado a um substituinte orgânico e a razão Si:O é igual a 2:3. [61]

Octavinil silsesquioxano $(\text{CH}_2\text{CH})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ foi modificado com *p*-cloroestireno como mostra Figura 21, seguido pela modificação com o ligante TsDPEN para posterior reação com $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ dando origem ao precursor catalítico $\text{Cp}^*\text{RhTsDPEN}$ (3) (Figura 21). Esse precursor foi utilizado em reações de hidrogenação assimétrica por transferência de hidrogênio utilizando com fonte de hidrogênio HCO_2Na , $T = 40^\circ\text{C}$ e água. Na hidrogenação da acetofenona obteve-se 99% de conversão e 96% de enantiosseletividade com relação a (*R*)-1-fenil-1-etanol e $\text{FR} = 248 \text{ h}^{-1}$, sendo mais ativo e apresentando a mesma enantiosseletividade que o análogo homogêneo sob as mesmas condições. [60]

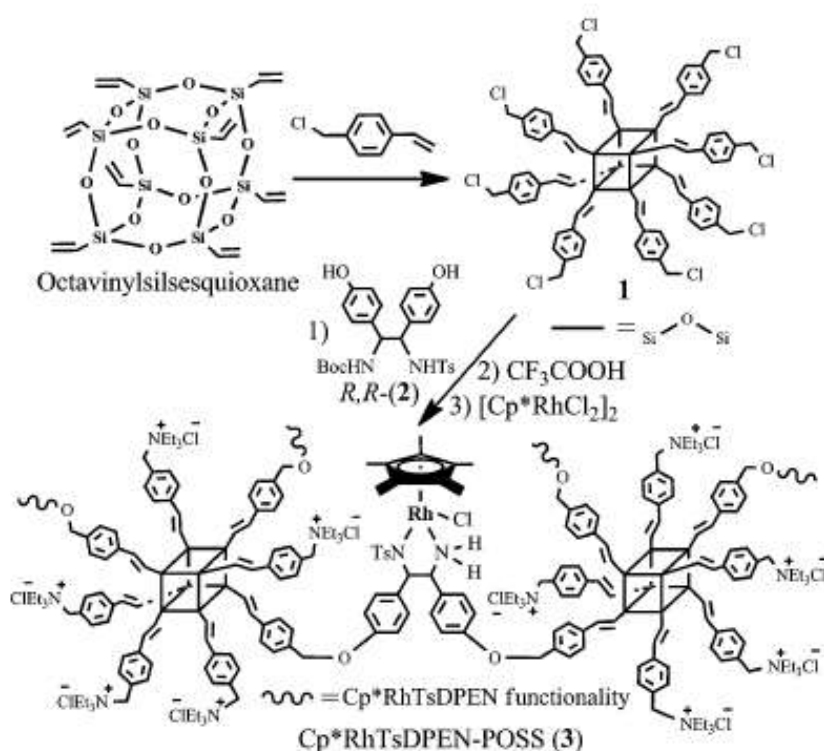


Figura 21. Imobilização do complexo $\text{Cp}^*\text{RhTsDPEN}$ em POOS (Tang, S., et al.,48, 2012).

Outros exemplos mostram a imobilização em nanopartículas de sílica esféricas com estruturas mesoporosas denominadas *Core-Shell*. [62,63] Essas estruturas são constituídas de uma camada interna, o núcleo “*core*” e de uma camada externa, “*shell*”.

A estratégia consiste em funcionalizar o *core* e utilizar o *shell* para prevenir a lixiviação.^[64]

O ligante 4-metilfenilsufonil-1,2-difeniletlenodiamina (TsDPEN) foi funcionalizado com grupos metoxissilano, TsDPEN-Si(OMe)₃ para produzir o *core* de uma sílica. Por co-condensação do ligante TsDPEN-Si(OMe)₃ com TEOS na presença de CTAC e TEA, foi obtido o *core* funcionalizado. O *shell* foi produzido pela adição de mais TEOS e CTAC. Finalmente foi adicionado o complexo [Rh(η^5 -Cp*)(μ -Cl)Cl]₂ para a gerar o catalisador imobilizado [RhCp*TsDPEN]. Após extração em Soxhlet, o catalisador imobilizado foi testado em reações de hidrogenação de cetonas aromáticas sem a adição de Bu₄NBr em meio aquoso, 40°C, 1 μ mol de Rh. Foram realizados testes catalíticos com diferentes cetonas que apresentaram, de forma geral, conversões próximas a 99% e enantiosseletividade igual ou superior a 87%. Na hidrogenação da acetofenona obteve-se mais que 99% de conversão e (ee) de 97% em relação (S)-1-fenil-1-etanol. Esse valor foi comparável ao resultado obtido com [RhCp*TsDPEN] com Bu₄NBr, que foi utilizado como catalisador de transferência de fase. O resultado foi atribuído à presença do CTAC que atuou como agente de transferência de fase e a alta dispersão do [RhCp*TsDPEN] no material. O sistema permitiu alta reciclabilidade, sendo realizadas 11 reciclagens sem a diminuição da conversão e da enantiosseletividade. Esse resultado seria uma evidência de que o complexo [RhCp*TsDPEN] estaria dentro do *core* de sílica, o que diminuiria a lixiviação do ródio, devido à proteção do *shell* de sílica e CTAC. Para comprovar que a camada externa “*shell*” de sílica e o CTAC diminuem a lixiviação de ródio, foi sintetizado um material similar sem a camada externa. Nos testes catalíticos com esse material, foi observado que a partir da 3^a reciclagem houve perda de atividade catalítica devido à lixiviação de 17% de Rh. Para o catalisador [RhCp*TsDPEN] imobilizado na sílica *core shell* a perda de Rh foi 3,4% após a 12^a reciclagem. Esse resultado comprova que a camada *shell* previne a lixiviação de ródio.^[64]

2.2. Sistemas Rh-Cp em que ocorre a mudança de hapticidade de η^5 para η^4

Complexos organometálicos de ródio contendo ligantes do tipo ciclopentadienila são amplamente estudados em reações catalíticas.^[65] Dentre esses estudos, também são encontrados trabalhos referentes à mudança de hapticidade do ligante ciclopentadienila de η^5 para η^4 em complexos de ródio. Em um estudo de voltametria cíclica, foi

demonstrado que o complexo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]\text{PF}_6$ é reduzido em um processo envolvendo 2 elétrons, levando à formação de $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Rh}(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-Cp}^*\text{-Cp})\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp})]$ com 20 elétrons. Quando essa redução foi realizada pela suspensão de $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)_2]\text{PF}_6$ em THF com adição de um excesso de 1% Na-Hg, a 25°C, foi obtido 14% de produto com concomitante decomposição.^[66]

O complexo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{bpy}]$ foi utilizado na produção de H_2 e estudos mostraram que a espécie $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{bpy}]$ em meio ácido, forma a espécie $[\text{RhH}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{bpy}]^+$, que transfere o próton para o anel Cp^* , formando a espécie $[\text{Rh}(\eta^4\text{-CpH}^*)\text{bpy}]^+$ com redução de Rh(III) a Rh(I). A determinação dessas espécies levaram à proposição de duas hipóteses para os mecanismos (**A** e **B**) de produção de H_2 . Na hipótese (**A**), a espécie $[\text{Rh}(\eta^4\text{-CpH}^*)\text{bpy}]^+$ transfere o próton para Rh se transformando na espécie $[\text{RhH}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{bpy}]^+$, que seguida pela protonação, elimina H_2 com formação da espécie $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{bpy}(\text{L})]^{2+}$. Na hipótese (**B**), a espécie $[\text{Rh}(\eta^4\text{-CpH}^*)\text{bpy}]^+$ em meio ácido é protonada, formando a espécie $[\text{Rh}(\eta^4\text{-CpH}^*)\text{bpyH}]^{2+}$, seguida pela eliminação de H_2 formando $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{bpy}(\text{L})]^{2+}$ como mostra a Figura 22.^[67]

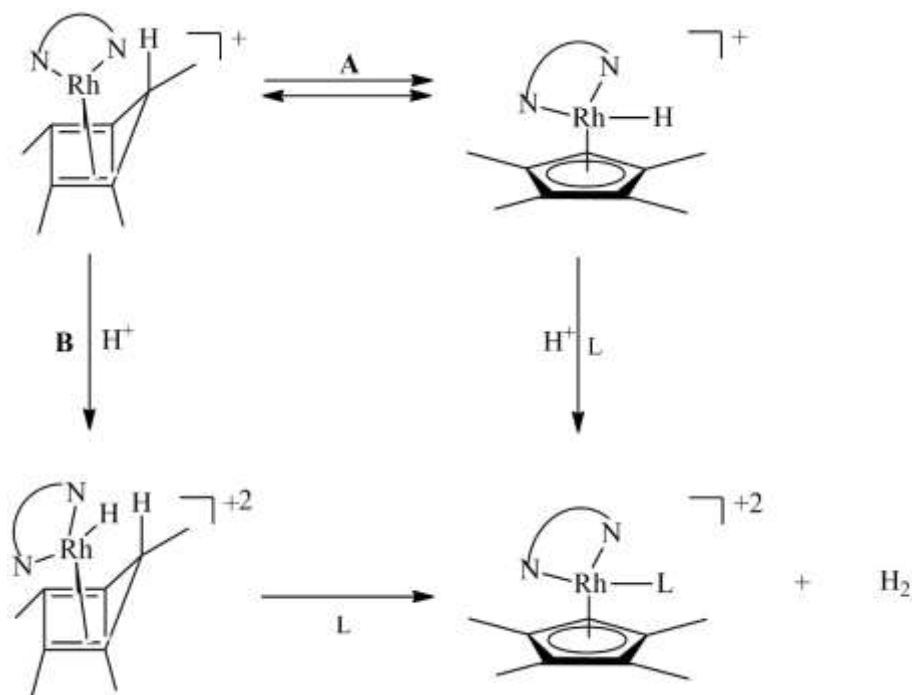


Figura 22. Mecanismo proposto por Quintana, M. L. A. e colaboradores para produção de H_2 pelo complexo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{bpy})]$.

A formação de espécie η^4 -Cp em complexos Rh-Cp foi observada na redução do NAD^+ . O mecanismo (Figura 23) proposto por Pitman e colaboradores^[68], consideram que o formiato desloca o ligante H_2O da espécie $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{bpy}(\text{OH}_2)]^{2+}$, onde bpy é bipyridina, **(1)** produzindo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{bpy}(\text{HCO}_2)]^+$ **(2)**, que por perda de CO_2 gera a espécie $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{bpy})\text{H}]^+$ **(3)**. A espécie **(3)** também pode ser obtida através redução de **(1)** $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{bpy})]$ em **(5)** que é oxidada em meio ácido produzindo a espécie **(3)**. Essa espécie **(3)**, $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{bpy})\text{H}]^+$, pode manter equilíbrio tautomérico com a espécie $[\text{Rh}(\eta^4\text{-Cp}^*\text{H})\text{bpy}]^+$. A espécie $[\text{Rh}(\eta^4\text{-Cp}^*\text{H})\text{bpy}]^+$ é oxidada a $[\text{Rh}(\eta^4\text{-Cp}^*\text{H})(\text{bpy})(\text{NAD})]^{2+}$ pela adição NAD^+ . A transferência do próton do anel Cp para o anel aromático do NAD^+ produz a espécie $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*\text{H})(\text{bpy})(\text{NADH})]^{2+}$. Então o NADH é eliminado sendo substituído por uma molécula de H_2O , regenerando a espécie $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$.^[68] O complexo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ap}]$, em que Ap = (ligante aminopiridinato) quando tratado em excesso de H_2 em diclorometano a 25°C forma uma espécie η^4 -Cp. ^[69]

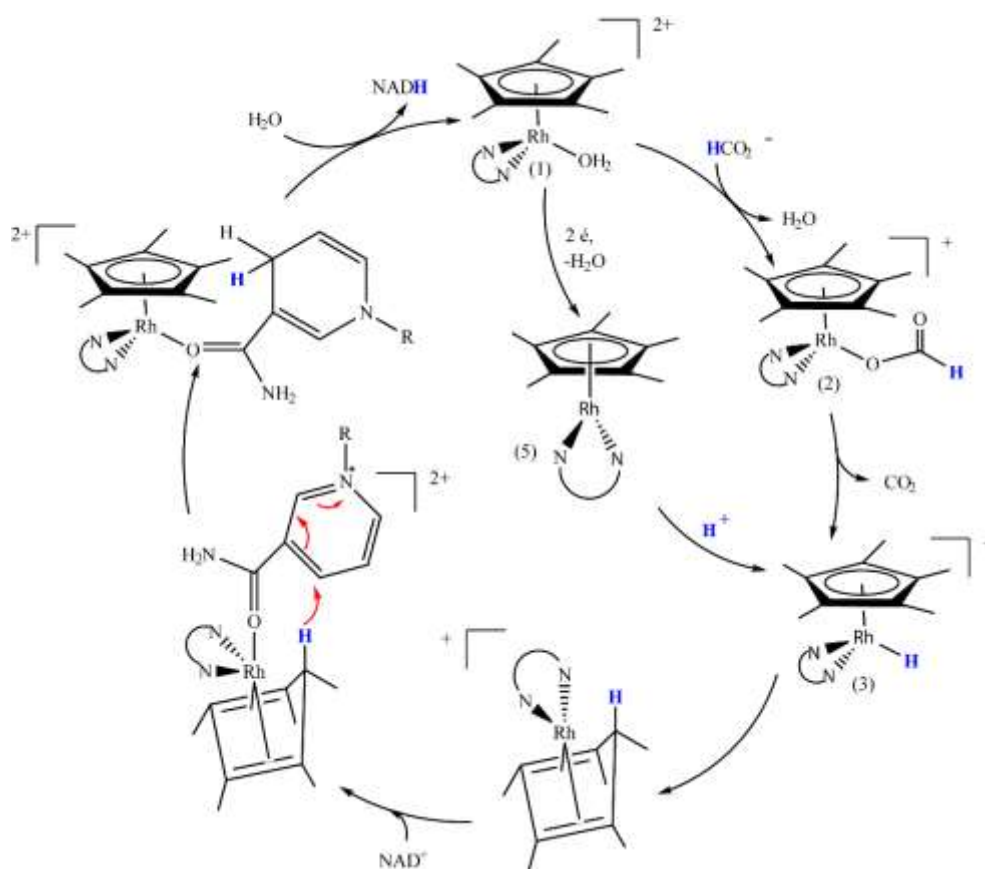


Figura 23. Mecanismo de Redução do NAD^+ pelo complexo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$, (Pitman, C.L., et al., 52, 2016).

2.3. Considerações finais

Nesta revisão bibliográfica procurou-se cobrir a literatura no que diz respeito à imobilização de complexos de ródio, contendo ou não ligantes do tipo ciclopentadienila, em sílicas. Também foi mostrado que ligantes ciclopentadienilas podem não atuar simplesmente como ligantes espectadores, ou seja, podem formar intermediários com diferentes hapticidades em reações catalíticas.

No entanto, nessa revisão fica claro a escassez de exemplos da utilização de complexos Cp-Rh (III) em reações de hidrogenação de olefinas que justifica o tema desta tese.

3. Parte experimental

3.1. Materiais

O 1-hexeno e o 1,7-octadieno (Aldrich, 98%) foram passados por uma coluna de alumina neutra ativada e estocados sobre peneira molecular 3A sob atmosfera de argônio. Os solventes éter etílico, THF, tolueno e éter de petróleo (30-60°C) foram destilados sobre benzofenona/Na. O metanol, clorofórmio e acetonitrila foram destilados sobre CaH₂. A acetona foi colocada em peneira molecular 3A ativada, destilada e estocada sobre peneira molecular 3A ativada. Também foram utilizados etanol 95% e HCl concentrado sem nenhum tratamento prévio.

Os reagentes 3-cloropropiltrióxissilano (Merck, 95%), tetraetóxissilano (TEOS, Aldrich, 98%), NaI (Merck, 99%), 1,2,3,4-tetrametil-1,3-ciclopentadieno (Aldrich, 85%) e RhCl₃.xH₂O (Aldrich, 46,3% de Rh) foram utilizados como recebidos. O metóxido de sódio foi sintetizado conforme a literatura. [70]

O dicitopentadieno foi craqueado a 170°C para obtenção do ciclopentadieno. O KH (Aldrich, 30% disperso em óleo mineral), foi lavado diversas vezes com hexano para remoção do óleo mineral e estocado sob atmosfera de argônio.

O H₂ (White Martins, 99,998%) foi usado como recebido. O Argônio (White Martins, 99,998%) foi passado através de dois “traps” um contendo peneira molecular 3A ativada e o outro contendo o catalisador BASF R3-11 para remover traços de água e oxigênio.

3.2. Métodos de análise

3.2.1. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Varian 640-FT-IR, utilizando pastilhas de KBr ou célula de KBr na região de 4000-400 cm⁻¹. As análises por ATR e DRIFTS foram realizadas em um equipamento BRUKER modelo ALPHA-P na região de 4000-500 cm⁻¹. Todas as análises foram realizadas utilizando os seguintes parâmetros: 32 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução.

3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As análises de RMN de ^1H e ^{13}C no estado líquido foram realizadas em um espectrômetro Varian 400 MHz. As amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado e os deslocamentos químicos foram referenciados com TMS (δ 0,0 ppm). Para a análise de ^{31}P -RMN (121 MHz) a amostra foi solubilizada em CD_3OD , referenciada com H_3PO_4 e realizada em um espectrômetro Agilent, 500 MHz, model DD2.

As análises de RMN no estado sólido foram realizadas em um equipamento Agilent 500 MHz, model DD2, em rotores de zircônia de 4 mm. Os espectros de ^{13}C foram obtidos usando a técnica CP-MAS, polarização cruzada com rotação no ângulo mágico a 125,69 MHz. A frequência de rotação no ângulo mágico foi de 10 kHz. Os espectros foram obtidos com número de scans entre 512-24000, largura de pulso de 2,6 μs , tempo de espera entre cada pulso de 10 s, tempo de contato de 7 ms, tempo de aquisição 16 ms. Foi utilizado adamantano como referência externa. Para os espectros de ^{29}Si também foi utilizada a técnica de CP-MAS, a 99,3 MHz, com rotação no ângulo mágico de 5kHz. Os espectros foram obtidos com 12.000 scans, largura de pulso de 3,2 μs , tempo de espera entre cada pulso de 5 s, tempo de contato de 7 ms, tempo de aquisição 16 ms.

Os espectros de ^{31}P foram obtidos utilizando a técnica, MAS de 10 kHz, a 202,4 MHz, largura de pulso entre 10-20 s, tempo de contato 3,5 μs e número de scans entre 512-6000.

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET foram obtidas pela suspensão das amostras em *grids* de cobre, em um equipamento JEOL JEM 2010 com aceleração de 200 kV. As amostras não foram metalizadas para a análise de MET.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-FEG-EDS)

A análise de MEV-EDS foi realizada em um equipamento Zeiss Auriga com microscopia eletrônica de varredura com coluna de elétrons do tipo FEG, Field Emission Gun. As amostras foram metalizadas com Au para as análises de EDS.

3.2.5. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram determinadas em temperatura de nitrogênio líquido em um equipamento Micrometrics ASAP 2020 Analyzer. Antes das análises as amostras foram degaseificadas a 100°C por 18 h.

3.2.6. Cromatografia em fase gasosa

Os produtos das reações de hidrogenação foram quantificados por cromatografia gasosa, em um cromatógrafo Shimadzu GC-17 A equipado com um detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar DB-5 (30 m x 0,25 µm) ou DB-5 (30 m x 0,32 µm), usando He como gás de arraste.

3.2.7. Espectrometria de massas

A identificação dos produtos da hidrogenação foi feita por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas em um equipamento Shimadzu CGMAS CG QS-QP 2010, com coluna capilar HP-5 MS (30 m x 0,25 mm), operando com gás de arraste hélio em modo de impacto eletrônico, a 70 eV.

O complexo Rh-Cp' foi analisado por espectrometria de massas de alta resolução usando ionização por eletrospray (ESI, electrospray ionisation) em um equipamento BRUKER Impact II using 500 V de tensão, 4500 V voltagem no capilar, pressão no nebulizador 0,3 bar, gás de secagem 4 L min⁻¹, temperatura do gás de secagem 200 °C, faixa de massa (50-1200 m/z) e calibrado com formiato de sódio.

3.3. Sínteses

3.3.1. Sínteses dos Alcoxissilanos

3.3.1.1. Síntese do 3-iodopropiltrióxissilano



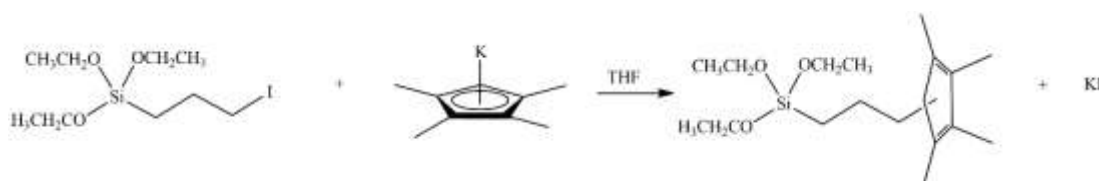
A síntese foi realizada adaptando-se a metodologia descrita na literatura. [42] Dissolveram-se 18,0888 g (120,7 mmol) de NaI em 150 mL de acetona. Em seguida adicionaram-se 29,7241 g (122,4 mmol) de 3-cloropropiltrióxissilano. A reação foi levada a refluxo e agitação, sob atmosfera inerte durante 48 h. Ao final do período, a acetona foi evaporada restando uma mistura contendo um sólido branco e um líquido de coloração amarelada. Após a adição de 5 mL de éter etílico, a mistura foi filtrada em um filtro *Schlenk* com vidro sinterizado e Celite®. O filtrado foi evaporado até a secura e obteve-se um líquido de coloração amarela. De acordo com a análise de ^1H -RMN, obteve-se aproximadamente 87% de 3-iodopropiltrióxissilano.

IV (célula de KBr; CH_3Cl) (Anexo 8.2): $\nu(\text{CH})$ 2972 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} , 2886 cm^{-1} , 2766 cm^{-1} e 2733 cm^{-1} , $\nu(\text{Si-C})$ 1264 cm^{-1} , $\omega(\text{CH}_2\text{-I})$ 1208 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ 1165 cm^{-1} , $\nu_s(\text{Si-O-C})$ 1103 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{Si-O-C})$ 960 cm^{-1} , $\delta(\text{Si-C})$ 787 cm^{-1} .

^1H -RMN (CD_3Cl , 400 MHz, δ ppm) (Anexo 8.3): (m, 2H, 0,63, $J_{\text{CH}}=7$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}$), (t, 9H, 1,13, $J_{\text{CH}}=7$ Hz, $\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$), (m, 1,83, $J_{\text{CH}}=7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), (t, 3,13, $J_{\text{CH}}=7$ Hz, $\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-I}$) e (m, 3,72, $J_{\text{CH}}=7$ Hz $\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$)

^{13}C -RMN (CD_3Cl , 100 MHz, δ ppm) (Anexo 8.4): (7,79, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}$), (27,32, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), (11,98, $\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-I}$), (58,13, $\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$) e (18,00, $\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$).

3.3.1.2. Síntese do trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano (Cp')



A síntese foi realizada adaptando-se a metodologia descrita em literatura. ^[71] Foi pesado 0,1900 g (4,77 mmol) de KH em um *Schlenk*, ao qual adicionaram-se 4,5 mL de THF seco. Com o *Schlenk* imerso em um banho de água e gelo, foi adicionado 0,6413 g (5,25 mmol) de 1,2,3,4-tetrametilciclopentadieno, $\text{Cp}(\text{Me})_4$, gota a gota, sendo adicionado mais 1 mL de THF. Ao final da adição de $\text{Cp}(\text{Me})_4$, a reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 2 h até não se observar a liberação de gás (H_2). A solução apresentou uma coloração salmão clara. Essa solução foi resfriada a (-20°C) e procedeu-se a adição, gota a gota, de 1,5511g (4,93 mmol) de 3-iodopropiltrióxissilano (87%) em 1 mL de THF. Ao final da adição, a reação foi mantida sob agitação, a temperatura ambiente durante a noite.

Obteve-se uma mistura com um sólido branco em suspensão, que foi filtrada em Celite®. O filtrado foi seco a vácuo e obteve-se um líquido de coloração marrom claro. Obteve-se um rendimento de 86% em trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano de acordo com ^1H -RMN.

IV (célula de KBr; CH_3Cl) (Anexo 8.5): $\nu(\text{CH})$ 3076 cm^{-1} , 2970 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2884 cm^{-1} , 2762 cm^{-1} e 2735 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1442 cm^{-1} , $\nu(\text{Si}-\text{C})$ 1257 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ 1166 cm^{-1} , $\nu_s(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$ 1103 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} , $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$ 956 cm^{-1} , $\delta(\text{Si}-\text{C})$ 794 cm^{-1} .

^1H -RMN (CD_3Cl_3 , 400MHz, δ ppm) (Anexo 8.6): (0,49, m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}$), (0,62-0,73, m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), (0,86-0,98, m, 3H, CH_3 , alílico, ($\text{Cp}(\text{Me})_4$), (1,18, m, 9H, $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$), (1,38-1,48, m, $\text{CH}_2\text{-Cp}(\text{Me})_4$), (1,53-1,74, m, 9H, vinil, CH_3 , $\text{Cp}(\text{Me})_4$), (2,22, 1H, alílico, 45,45%), (3,80, m, $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$) e (5,71 e 5,75, m. vinílico, 54,55%).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz, δ ppm) (Anexo 8.7): (10,10 e 10,51, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), (11,58, 12,29, 13,89, 14,08, 21,22 e 22,22, (CH_3) $_4\text{Cp}$) (18,07 e 16,71, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$), (28,93, 29,55, 38,60 e 39,90, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cp}(\text{Me})_4$), (49,22 e 51,32, $-\text{CH}$) e (18,13,

Si-OCH₂CH₃), (54,42 e 56,80, C-), (58,05, Si-OCH₂CH₃), (128,1 e 135,8 =CH-) e (131,45, 132,53, 133,9, 135,2, 137,97, 140,54, 144,10 e 148,72, C=).

3.3.1.3. Síntese do trietoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano (Cp)



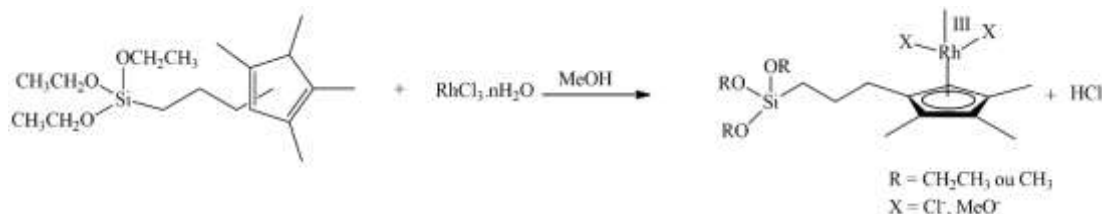
Em 50 mL de THF, foram dissolvidos 1,6619 g de (30,8 mmol) de metóxido de sódio (CH₃ONa) sob atmosfera inerte. Em seguida, foram adicionados 2,3886 g (36,14 mmol; 3,04 mL) de ciclopentadieno craqueado e manteve-se sob agitação e temperatura ambiente até não se observar mais a liberação de calor e a solução adquirir coloração violeta. Essa solução foi filtrada. Após, foram adicionados 7,2240 g (30 mmol) de 3-cloropropiltriatoxissilano mantendo-se sob agitação e atmosfera inerte durante 72 horas. O solvente foi removido sob vácuo e o resíduo extraído com 10 mL de éter de petróleo por 5 vezes. O extrato foi filtrado em Celite® em um filtro *Schlenk* com vidro sinterizado a fim de remover o NaCl. Obteve-se uma solução de coloração marrom escura que foi seca sob vácuo até peso constante, resultando em um óleo marrom escuro, com rendimento de aproximadamente 42 % (3,40 g; 12,72 mmol).

¹H-RMN (CD₃Cl, 400MHz, δ ppm) (Anexo 8.8) (0,74, m, 2H, CH₂CH₂CH₂-Si), (1,18, m, Si-OCH₂CH₃), (1,45, m, 2H, CH₂CH₂CH₂-Si)), (1,63, m, 2H, CH₂CH₂CH₂-Cp), (1,89, m, 2H, CH₂-Cl) (contaminante), (2,39, 1H, m, alílico, Cp) (2,91-2,87, 2H, m, Cp), (3,52, 2H, CH₂-Cl) (contaminante), (3,81, m, Si-OCH₂CH₃), (5,45 e 5,74, m, 1H, vinílico, Cp).

¹³C-RMN (CD₃Cl, 100 MHz, δ ppm) (Anexo 8.9): (10,3 e 10,5, CH₂CH₂CH₂-Si), (18,4, Si-OCH₂CH₃), (22,12, Si-CH₂CH₂CH₂), (33,3 e 34,2 CH₂-Cp), (41,3 e 43,3, CH₂-do anel Cp), (58,4, Si-OCH₂CH₃), e (126,5, 126,7, 130,5, 132,5, 134,8, 147,0, 149,7, C=).

3.3.2. Síntese dos precursores catalíticos

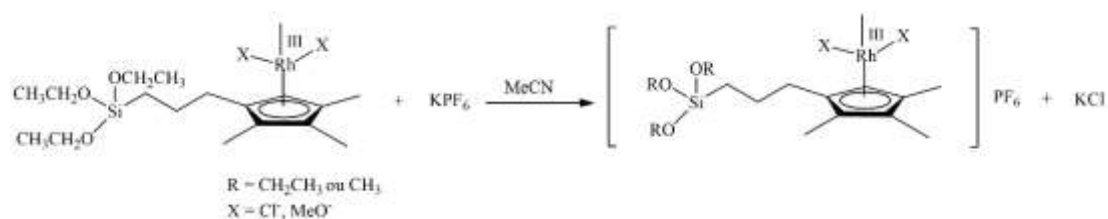
3.3.2.1. Síntese do precursor Rh-Cp'



Utilizou-se a metodologia descrita por Peter Maitlis para a síntese do complexo Rh-Cp'.^[65] Em um *Schlenk*, foi preparada uma solução de 1,1630 g (3,561 mmol) de trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano em MeOH. A essa solução, foram adicionados 0,3150 g (1,196 mmol) de RhCl₃.xH₂O dissolvidos em 3 mL de MeOH sob atmosfera inerte. Essa mistura foi refluxada sob agitação por 5 h. Ao final do tempo reacional, a solução apresentava uma coloração marrom-alaranjada com sólido de coloração marrom-avermelhado. O sobrenadante foi removido e reservado. O sólido foi lavado com 5 alíquotas de 1 mL de éter etílico e extraído com alíquotas de 4 mL de clorofórmio e seco sob vácuo. O sobrenadante foi evaporado até a secura resultando em um sólido que foi lavado 5 vezes com éter etílico e extraído com alíquotas de clorofórmio. Após a evaporação do clorofórmio, obteve-se um sólido de coloração marrom-avermelhado. A análise por IV indica que ambos os sólidos obtidos são o complexo de ródio funcionalizado com o grupo alcoxissilano. Foi obtida uma massa de (1,1297 g, 1,13 mmol) que corresponde a um rendimento de 94,5%.

ESI (m/z (intensidade relativa %), simulação): 258.9742 m/z (22%) C₉H₁₃RhCl; 345.1067 m/z (100%) C₁₃H₂₆O₂RhSi; 379.0674 (20.6%) C₁₃H₂₅ClO₂RhSi; 465.1999 m/z (19.2%) [C₁₈H₃₈O₅RhSi]⁺; 552.9180 m/z (4.9%) [C₁₅H₂₆Cl₄O₃RhSi₂]⁺; 673.0113 m/z (8.3%) C₁₉H₄₁Cl₃O₇RhSi₃; 795.1024 m/z (2.4%) C₂₅H₄₆Cl₃O₅Rh₂Si₂. (Anexo 8.12)

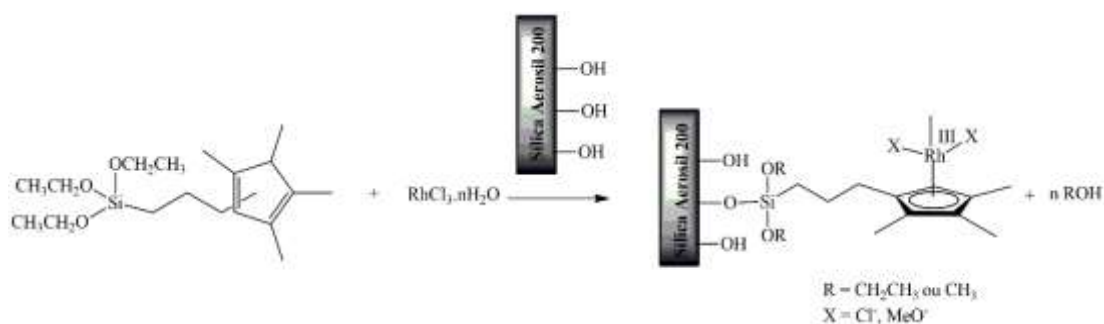
3.3.2.2. Síntese do precursor $[Rh-Cp']PF_6$



A síntese do complexo $[Rh-Cp']PF_6$ foi realizada de acordo com a metodologia descrita na literatura para o complexo análogo $[Rh_2(\eta^5-Cp^*)_2(\mu-Cl)_3]PF_6$ [72], substituindo o NH_4PF_6 por KPF_6 [73]. Foram pesados 0,3043 g do precursor Rh-Cp' em um *Schlenk* sob atmosfera de argônio e adicionados 4,5 mL de acetonitrila. A mistura foi agitada por aproximadamente 1h. Em seguida, foi adicionado à solução 0,2410 g de KPF_6 (1,31 mmol). A solução foi mantida sob agitação por 3 horas à temperatura ambiente. Ao final das 3 horas de reação, a solução foi filtrada em Celite® e o volume reduzido até a metade e adicionaram-se 4 mL de éter etílico. A solução foi estocada em um *Schlenk* no freezer até a precipitação de um sólido de coloração laranja, que foi isolado e lavado 3 vezes com 1 mL de éter etílico e seco sob vácuo. Foi obtida uma massa de 0,1784 g.

3.3.3. Imobilização dos precursores em sílica

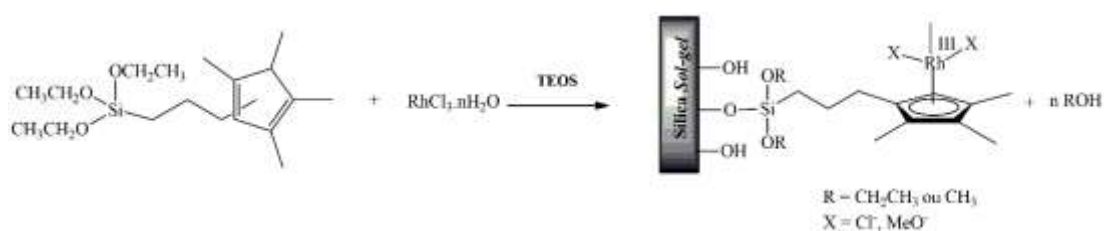
3.3.3.1. Imobilização do precursor Rh-Cp' em sílica Aerosil 200- Rota A (Rh-Cp' /Aerosil 200)



Para a imobilização Rh-Cp' em sílica Aerosil 200, foi adicionado a 5 mL de metanol sob atmosfera de argônio, 0,086 g (0,26 mmol) de trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano e 0,024 g (0,09 mmol) de $RhCl_3 \cdot xH_2O$ sob agitação. A solução foi refluxada por 5 horas. Ao final das 5 horas, a solução apresentava coloração marrom-alaranjada e um precipitado de coloração marrom-

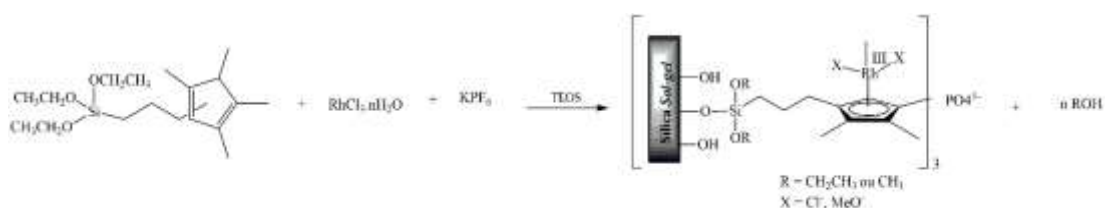
avermelhado. A esta mistura, foi adicionado 1,36 g de sílica Aerosil 200 (previamente tratada a 300°C por 18 h, 10⁻³ mbar). A suspensão foi mantida sob agitação por 7 dias a temperatura ambiente. Após filtração, o sólido foi lavado diversas vezes com MeOH para a remoção de Rh que não tivesse reagido com a superfície da sílica. Após secagem sob vácuo, o sólido apresentou coloração marron-alaranjada e conteúdo de 0,67% em Rh, determinado através espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.

3.3.3.2. Imobilização do precursor Rh-Cp' em sílica sol-gel – Rota B (Rh-Cp' /Sol-gel)



Para imobilização Rh-Cp' em sílica *sol-gel*, foram dissolvidos sob atmosfera inerte, 0,055 g (0,17 mmol) de trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano e 0,015 g de RhCl₃.xH₂O (2 mmol) em 5 mL de MeOH, sendo mantido sob agitação e refluxo por 5 horas. Após 5 horas, a solução apresentou coloração marrom-alaranjada e um sólido de coloração marrom avermelhado. A essa suspensão, foram adicionados 4,17 g (20 mmol) de TEOS, sendo mantida a agitação por 24 h sob atmosfera de argônio, a temperatura ambiente. Após as 24 horas, foram adicionados 500 µL de HCl (12 mol/L), sendo mantido por mais 24 horas sob agitação e atmosfera inerte. A solução então foi transferida para um Béquer onde permaneceu até a formação do gel. O sólido foi triturado e lavado diversas vezes com MeOH para remoção de Rh que não reagiu e seco sob vácuo. O teor de Rh imobilizado foi de 0,44%, determinado por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.

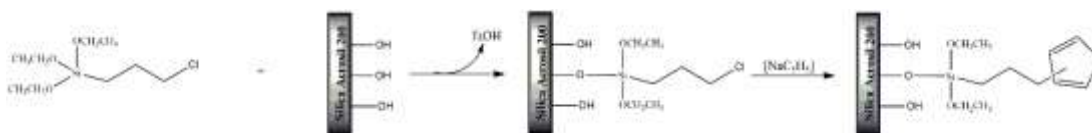
3.3.3.3. Imobilização [Rh-Cp'] PF₆ em sílica sol-gel



Em um *Schlenk* sob atmosfera de argônio foram adicionados 4 mL de MeOH 0,30 g (0,92 mmol) de ligante trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano e 0,085 g (0,32 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mantidos sob refluxo e agitação por 5 horas. Ao final, a solução apresentou coloração marrom alaranjado e observou-se a formação de um precipitado de coloração marrom avermelhado. Em seguida, foi adicionado 0,030 g (0,16 mmol) de KPF_6 , e a solução foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 2 horas. Após, foram adicionados 5,1669 g (24,8 mmol de TEOS) mantendo-se sob agitação por mais 12 horas. Adicionaram-se 500 μL de HCl (12 mol/L), sendo mantida sob agitação por mais 24 horas. Depois, a mistura foi transferida para um Béquer, onde permaneceu até a formação do gel, que foi triturado e lavado várias vezes com MeOH, para remoção do Rh que não reagiu e foi seco sob vácuo. O sólido apresentou coloração laranja claro.

3.3.4. Funcionalização de sílicas com ligante ciclopentadienila

3.3.4.1. Funcionalização da sílica Aerosil 200 com 3-cloropropiltriatoxissilano – Rota C

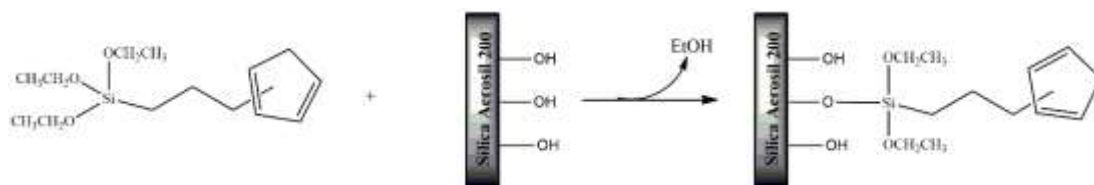


A 0,5107 g (0,832 mmol de OH) de sílica Aerosil 200 (previamente tratada a 200°C por 18 h, 10⁻³ mbar), foram adicionados 10 mL de tolueno e 2 gotas de HCl concentrado.^[49] Após a adição de 0,20 mL (0,832 mmol) de 3-cloropropiltriatoxissilano, a reação foi mantida em refluxo e agitação por 24 horas. Em seguida, o tolueno foi removido por filtração e o sólido de coloração branca foi lavado 3 vezes com éter de petróleo e seco sob vácuo. Foi obtida uma massa de 0,5497 g de sílica Aerosil 200 funcionalizada com 3-cloropropiltriatoxissilano.

3.3.4.2. Modificação da sílica Aerosil 200 funcionalizada com 3-cloropropiltriétoxissilano – Rota C

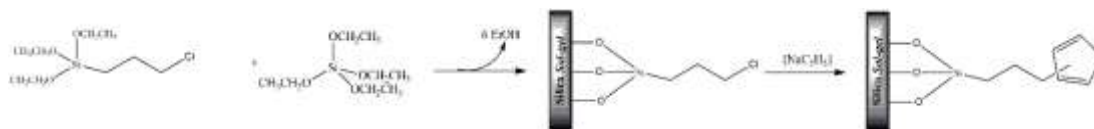
O sal de *Thiele* Na[C₅H₅] foi sintetizado adicionando-se 0,1511 g (0,19 mL, 2,28 mmol) de ciclopentadieno craqueado, gota a gota, a 0,0455 g (1,98 mmol) de areia de sódio em 3,5 mL de THF. A mistura foi mantida sob agitação até não se observar mais a liberação de H₂ e a mudança de coloração de incolor para violeta. Após, a solução foi transferida *via* cânula filtrante para um *Schlenk* contendo 0,2489 g da sílica Aerosil 200 funcionalizada com 3-cloropropiltriétoxissilano em 10 mL de THF. A reação foi mantida sob refluxo e agitação em atmosfera inerte por 24 horas. O solvente foi evaporado e o sólido, que apresentava coloração marrom clara, foi lavado 5 vezes com 3 mL de THF, seco a vácuo e levado a peso constante. Ao final do processo foi obtido uma massa de sólido igual a 0,1119 g.

3.3.4.3. Funcionalização da sílica Aerosil 200 com o Cp – Rota D



A uma mistura composta por 1,0041 g (1,636 mmol de OH) ^[49] de sílica Aerosil 200, (previamente tratada a 200°C por 18 h, 10⁻³ mbar), 20 mL de tolueno e 3 gotas de ácido clorídrico 10% (pH entre 4 e 5) foram adicionados 1,19 g (1,87 mmol) de triétoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano (pH entre 6 e 7). A mistura reacional foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 6 dias. Ao final dos 6 dias, o solvente foi removido e o sólido de coloração marrom clara foi lavado 4 vezes com 5 mL de éter de petróleo e seco sob vácuo até peso constante.

3.3.4.4. Síntese da sílica sol-gel com o 3-cloropropiltriétoxissilano – Rota E



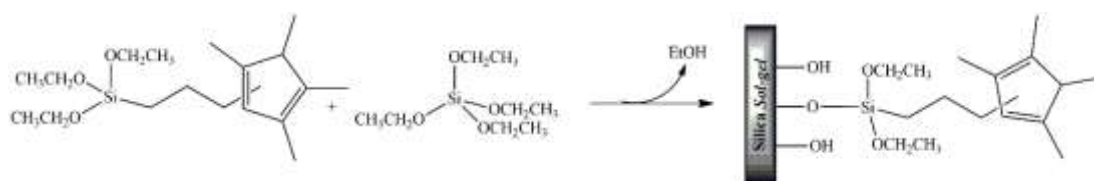
Em um Béquer de 200 mL foram colocados 832,4 mmol (15,00 mL) de água destilada aos quais foram adicionados 298,89 mmol (17 mL) de álcool etílico 95%, sob agitação. [58] Em seguida foram adicionados 29,14 mmol (6,5 mL) de TEOS e 28 mmol (6,8 mL) de 3-cloropropiltriétoxissilano. Adicionaram-se 3 gotas de HCl concentrado e a solução apresentou pH entre 5 e 6. A solução foi mantida sob agitação até a formação de um gel que foi deixado em repouso até a formação de um material vítreo que foi macerado e seco sob vácuo em uma temperatura de 50°C por 5 horas. Foram obtidos 5,0669 g de sólido após o tratamento.

3.3.4.5. Síntese da sílica sol-gel Cp – Rota E

Foi preparado 0,6850 g de areia de sódio (29,78 mmol) em 5 mL de THF. Sobre esta mistura e sob agitação, foram gotejados 2,69 mL (2,1135 g; 31,91 mmol) de ciclopentadieno, recém-craqueado. A reação foi mantida sob agitação até não se observar mais a liberação H₂ e certificar a mudança de coloração de incolor para violeta.

Após, a suspensão foi filtrada e adicionada a uma suspensão de 4,2789 g de sílica *sol-gel* funcionalizada com 3-cloropropiltriétoxissilano em 10 mL de THF seco. A reação foi mantida sob refluxo e agitação durante 24 horas, apresentando modificação de coloração de violeta para marrom. Ao término do período de refluxo, o solvente foi evaporado sob vácuo e o sólido lavado 5 vezes com alíquotas de 5 mL de THF, sendo mantido sob vácuo até peso constante. O sólido obtido apresenta coloração marrom clara.

3.3.4.6. Síntese da sílica sol-gel Cp' – Rota F



O ligante trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano (1,2118 g 86%, 0,0032 mmol) foi adicionado a 10 mL de MeOH em um *Schlenk* sob atmosfera de argônio. Em seguida, foram adicionados 7,0638 g (7,57 mL, 0,034 mmol) de TEOS sob agitação e 500 μ L de HCl, sendo observada modificação na coloração da solução de um amarelo-dourado para violeta. O *Schlenk* foi mantido sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente, sendo a solução transferida para um Béquer onde foi mantida até a formação do gel, que foi triturado e lavado diversas vezes com MeOH. Obtêve-se 3,4 g de sólido que manteve a coloração violeta após a formação do sólido como pode ser observado no Anexo 8.13 (a). O sólido foi colocado em um *Schlenk* sob atmosfera de argônio e estocado no freezer, e só apresentou modificação de coloração após aproximadamente 3 meses, de violeta para marrom. Esta modificação de coloração também foi observada quando se colocou o material recém preparado em contato com H₂O (Anexo 8.13 (b)).

3.4. Testes catalíticos em hidrogenação de olefinas e dienos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de aço inoxidável de 100 mL revestido internamente com um copo de vidro. No teste catalítico realizado com o sistema Rh-Cp', foi utilizado 37 mg de precursor catalítico ([Rh]= 7,42 x10⁻² mmol). O reator foi purgado com ciclos de vácuo/argônio. Com uma seringa, foram adicionados 15 mL de MeOH e 20 mmol de 1-hexeno ou 10 mmol de 1,7-octadieno. O reator foi purgado com H₂ e pressurizado com 40 bar de pressão. Foram realizadas recargas sendo adicionado 0,0296 g de KPF₆ (0,161 mmol) dissolvidos em 2 mL de MeOH, ao 2º teste catalítico. As reações foram realizadas em uma temperatura de 25°C e período de tempo reacional de 2–24 horas. O consumo de gás em função do tempo foi monitorado por um transdutor de pressão acoplado ao reator (FieldChart 1.99.2 Novus). Os produtos foram analisados e quantificados por cromatografia gasosa.

Nos testes catalíticos realizados com os sistemas Rh-Cp⁺/Aerosil 200 e Rh-Cp⁺/*Sol-gel* utilizou-se o mesmo reator utilizado nos testes catalíticos do sistema Rh-Cp⁺, sendo utilizadas quantidades de catalisador para o sistema Rh-Cp⁺/Aerosil 200 de 46 mg ([Rh]=2,99 μmol) e de 408 mg ([Rh]= 17,44 μmol) para Rh-Cp⁺/*Sol-gel*. O reator foi purgado com ciclos de vácuo/argônio. Com uma seringa, foram adicionados 15 mL de MeOH ou n-heptano e 20 mmol de 1-hexeno ou 10 mmol de 1,7-octadieno. O reator foi purgado com H₂ e pressurizado com 40 bar de pressão. Foram realizadas reciclagens, sendo a separação das fases realizada através de um filtro de seringa descartável (CHROMAFILXtra CA-45/25) conectado a uma seringa. A reação foi reiniciada pela adição de outros 20 mmol de substrato em 15 mL de solvente (MeOH ou n-heptano), que foi passado em contrafluxo no filtro utilizado para a separação das fases para empurrar o catalisador retido ao filtro novamente ao reator. As reações foram realizadas em uma temperatura de 25°C e período de tempo reacional de 0,17-24 horas. O consumo de gás em função do tempo foi monitorado por um transdutor de pressão acoplado ao reator (FieldChart 1.99.2 Novus). Os produtos foram analisados e quantificados por cromatografia gasosa.

No sistema Rh-Cp⁺/*Sol-gel* no 5º teste catalítico foram adicionados 0,0029 g de KPF₆ (0,01581 mmol), e no 9º teste catalítico o catalisador foi pré-ativado com 50 bar de H₂ por 4 h. No 10º teste catalítico o catalisador foi pré-ativado com 40 bar de H₂ por 1 h.

O teor de ródio, ao final das reciclagens para o sistema Rh-Cp⁺/Aerosil 200, foi de 307,7 μg (2,98 μmol) e para o sistema Rh-Cp⁺/*Sol-gel* foi de 1,632 μg (15,86 μmol), o que corresponde a uma lixiviação de 0,16% para o sistema Rh-Cp⁺/Aerosil 200 e 9,09% para o sistema Rh-Cp⁺/*Sol-gel* (espectrometria de absorção atômica em forno de grafite).

3.5. Deuteração

Após os testes catalíticos, 150 mg do catalisador Rh-Cp⁺/*Sol-gel* foram transferidos para o Milireactor (Man on the Moon®) e mantidos sob pressão de D₂ durante 24 horas a temperatura ambiente. Foram realizadas análises no infravermelho em DRIFTS e RMN de ¹³C-CP-MAS e, em seguida, o sólido retornou ao reator e foi mantido sob pressão de H₂ por três semanas. Novamente, os espectros no infravermelho em DRIFTS e RMN de ¹³C-CP-MAS foram registrados.

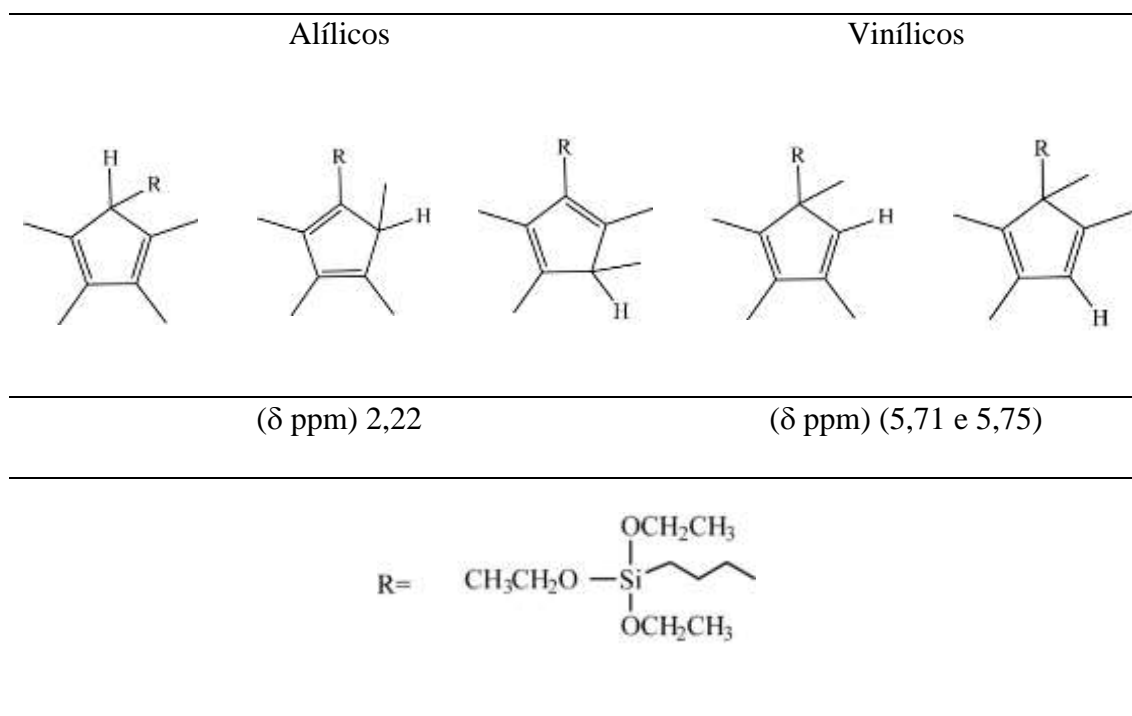
4. Resultados e discussão

Inicialmente os estudos referentes à funcionalização e imobilização de ligantes ciclopentadienilas em sílica foram realizados utilizando o ligante ciclopentadieno, com a finalidade de otimizar as condições reacionais. Todos os resultados obtidos são apresentados no Anexo 8.1. Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos com a utilização do ligante 1,2,3,4-tetrametilciclopentadieno $\text{Cp}(\text{Me})_4$. Os resultados preliminares (Anexo 8.1) mostraram que a utilização do 3-cloropropiltriétoxissilano não conduziu a um bom rendimento (42%). No entanto, a substituição do cloro por iodo que é um melhor grupo de saída juntamente com a utilização do KH para a formação do metaloceno, $[\text{KC}_5\text{Me}_4]$ que possui ligação mais polarizada que o $[\text{NaC}_5\text{Me}_4]$, aumentando a nucleofilicidade do ligante ciclopentadienila e tornando-o mais reativo, permitiram a melhor conversão na reação de funcionalização do ligante 1,2,3,4-tetrametilciclopentadieno.

4.1. Precursor Rh-Cp'

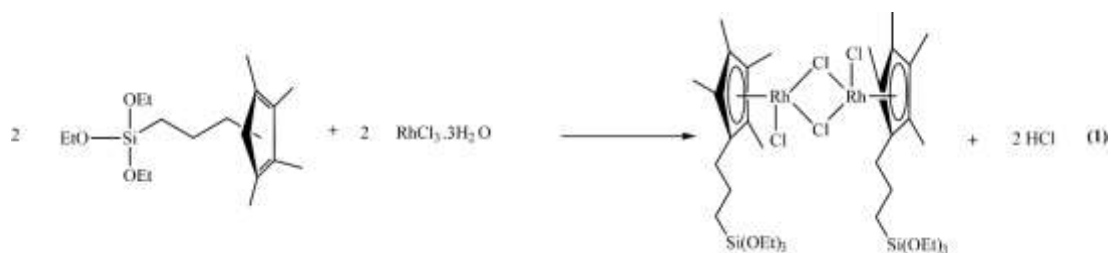
4.1.1. Síntese e caracterização do ligante Cp'

De acordo com a otimização das sínteses realizadas com o ligante ciclopentadieno, a síntese do ligante Cp', ($\text{C}_5\text{Me}_4((\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OEt})_3)$) foi realizada a partir de reação de 3-iodopropiltriétoxissilano com $\text{K}[\text{C}_5\text{Me}_4]$. O produto foi obtido com 86% de rendimento e trata-se de uma mistura de 5 isômeros, sendo 3 isômeros alílicos, (45,45%) e 2 isômeros vinílicos, (54,55%). Esse resultado está de acordo com a literatura.^[71] O espectro de ^1H é apresentado no Anexo 8.6.



4.1.2. Síntese e caracterização do precursor Rh-Cp'

Para a síntese do precursor catalítico Rh-Cp', Cp' = C₅Me₄((CH₂)₃-Si(OEt)₃) foi utilizada a metodologia descrita por Peter Maitlis para a preparação do análogo [Rh₂(η⁵-Cp*)(μ-Cl)Cl]₂, e esperava-se obter o complexo de acordo com a equação (1). [65]



O espectro no infravermelho do complexo Rh-Cp' é apresentado na Figura 24 (a). Ao comparar-se os espectros do precursor catalítico Figura 24 (a) com a do ligante Cp' (C₅Me₄(CH₂)₃-Si(OEt)₃) Figura 24 (b) percebe-se que a banda em 3076 cm⁻¹ atribuída ao ν(CH) do ligante Cp', não é observada no espectro do complexo, o que indica que houve a desprotonação e coordenação do ligante Cp' ao centro de Rh. Também é observada a banda em 1444 cm⁻¹ correspondente ao ν(C=C) do anel Cp'. [74] As bandas em 2958 cm⁻¹,

2926 cm^{-1} e 2877 cm^{-1} são atribuídas ao $\nu(\text{CH})$ e a banda em 1377 cm^{-1} é atribuída ao $\delta(\text{CH})$ dos grupos metila, propila e etoxilas. [75,76]

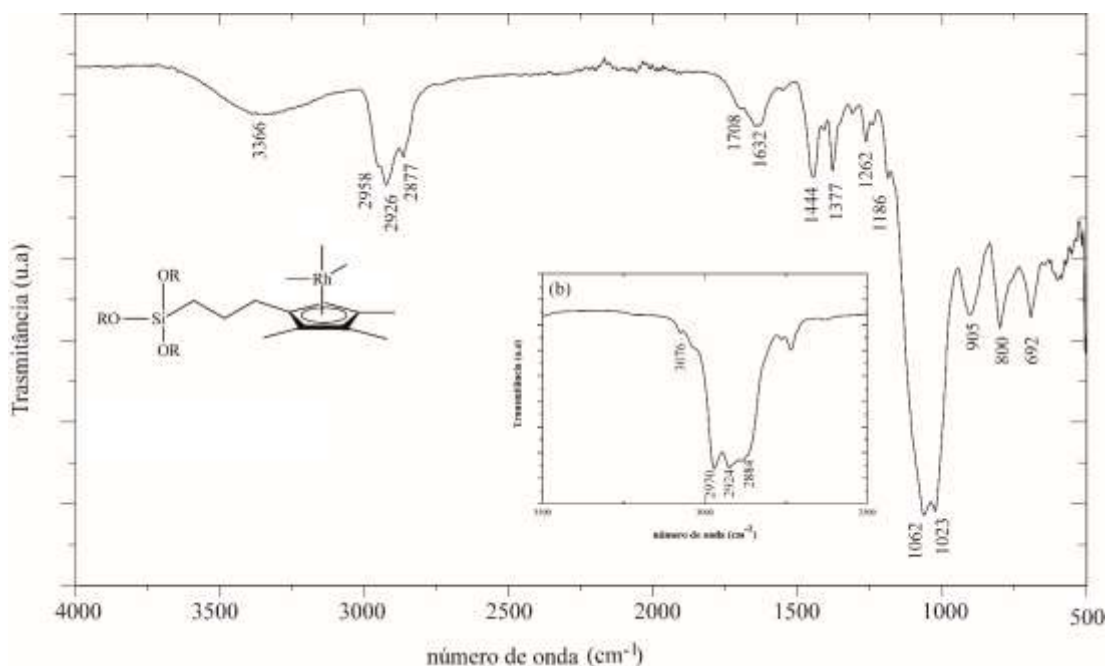


Figura 24. Espectro no infravermelho em ATR (4000-500 cm^{-1}): (a) precursor catalítico Rh-Cp' e (b) ampliação do espectro no infravermelho (3500-2500 cm^{-1}) do ligante Cp'.

As bandas em 1062 cm^{-1} e 1023 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento Si-O de grupos Si-OR. A presença dessas bandas no espectro do complexo Rh-Cp' pode indicar que houve substituição nucleofílica dos grupos etoxilas por grupos metoxilas, já que as bandas de estiramento Si-O-CH₃ ocorrem próximas a 1100 cm^{-1} e entre 850-800 cm^{-1} , enquanto o estiramento Si-O-CH₂CH₃ ocorre entre 1175-1165 cm^{-1} e 1100-1075 cm^{-1} e 965-940 cm^{-1} . [76] A banda em 800 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Si-(OCH₃), que comprova que houve a substituição de parte dos grupos etoxilas por grupos metoxilas. Isso aconteceu pelo uso do metanol como solvente na reação de síntese do complexo Rh-Cp'. Ainda são observadas as bandas em 1186 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{CO})$ da ligação Si-O-R, em 1262 cm^{-1} relativa ao $\nu(\text{Si-C})$, a banda em 905 cm^{-1} que pode ser atribuída aos grupos Si-(OCH₂CH₃) que não foram substituídos, e em 692 cm^{-1} atribuído ao modo *rocking* (CH₂) da ligação Si-CH₂. [76,77]

Conforme já indicado por infravermelho, o espectro de ¹³C no estado sólido, Figura 25, confirma que o ligante Cp' foi coordenado ao Rh pela presença do sinal em 100,1 ppm atribuído aos carbonos vinílicos do ligante Cp'. [18,35,58,60,62,78-83] Também são

observados os sinais em 10,4 ppm atribuído às metilas do ligante Cp' (Cp'-CH₃) e ao Si-CH₂CH₂CH₂-Cp' e os sinais em 22,3 ppm (Si-CH₂CH₂CH₂-Cp') e ao 26,4 ppm (Si-CH₂CH₂CH₂-Cp').^[37,44]

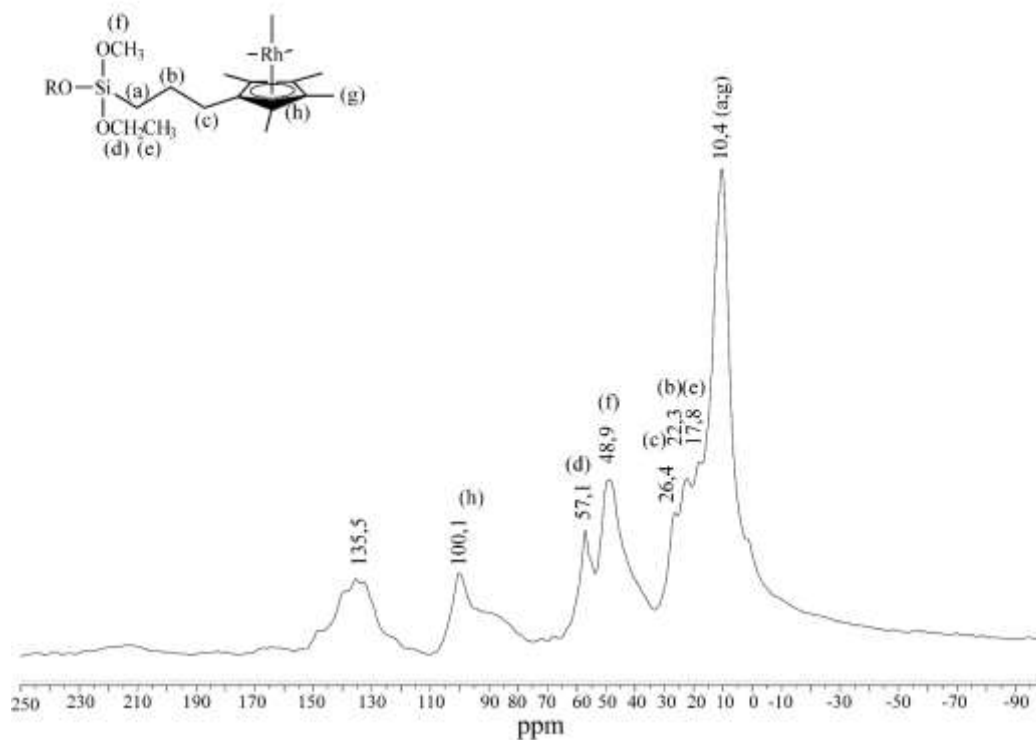


Figura 25. Espectro de RMN de ¹³C (¹³C RMN-CP-MAS) do complexo Rh-Cp'.

São observados também os picos em 57,1 ppm e 17,8 ppm atribuídos aos carbonos Si-O-CH₂CH₃ e Si-O-CH₂-CH₃ respectivamente e o pico em 48,9 ppm atribuído ao Si-OCH₃^[37,43,44], o que confirma que houve substituição nucleofílica pelo uso do metanol como solvente na reação de síntese do complexo Rh-Cp'. Também é observado um pico em 135,5 ppm atribuído ao (=C, =CH) do ligante Cp' livre.^[71]

A caracterização do complexo Rh-Cp' foi realizada através de RMN de ¹³C RMN-CP-MAS porque não foi possível obter um espectro de ¹H-RMN em solução com resolução que permitisse determinar a estrutura do complexo. Embora o complexo tenha apresentado baixa solubilidade em diversos solventes como metanol, tetrahydrofurano, clorofórmio, diclorometano, acetona e DMSO, tentou-se obter o espectro de ¹³C-RMN em solução. Para tanto, o espectro foi acumulado durante mais de dois dias (40.960 scans) mas apresentou sinais de baixa intensidade, que impossibilitaram a atribuição dos mesmos. No Anexo 8.10 e 8.11 são apresentados os espectros de RMN de ¹H e ¹³C do complexo Rh-Cp' obtido em DMSO.

A análise por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI) (Anexo 8.12) foi realizada no complexo Rh-Cp' com a expectativa de que essa análise auxiliasse na determinação da estrutura molecular do complexo. A massa molecular esperada para o complexo de estrutura $[\text{RhCp}'\text{Cl}_2]_2$ poderia variar entre 998,6996 g/mol a 914,5402 g/mol devido à substituição dos grupos etoxila por metoxila, no entanto foram observados fragmentos de massa menores. Na literatura há relatos de que a análise de ESI não é adequada para a determinação da massa molecular de alcoxissilanos, pois durante a análise pode ocorrer hidrólise dos grupos etoxila/ metoxila e até polimerização de alcoxissilanos.^[84,85] Também deve ser considerado que o próprio meio reacional pode ter causado não apenas a substituição nucleofílica, mas também a polimerização dos grupos alcoxissilanos durante a síntese do complexo. Assim, os fragmentos observados no espectro de ESI permitem apenas determinar, através da distribuição isotópica, que há a presença de pelo menos três cloros na estrutura do complexo Rh-Cp', como pode ser observado no fragmento 795,1024 m/z a qual é atribuído a fórmula $[\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{Cl}_3\text{O}_5\text{Rh}_2\text{Si}_2]$ (Anexo 8.12.5).

4.2. Teste Catalítico com o Sistema Rh-Cp'

Inicialmente foi estudada a utilização do precursor Rh-Cp' em reações de hidrogenação com a finalidade de avaliar o efeito da funcionalização do ligante $\text{Cp}(\text{Me})_4$ com o fragmento n-propiltrióxissilano na atividade catalítica. Para fins de comparação, foram realizados testes com o análogo homogêneo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, (Figura 26). Os substratos escolhidos foram o 1-hexeno e 1,7-octadieno, sendo que os testes com RhCp' foram realizados através de recarga de substrato. Os resultados são apresentados na Tabela 1, que também apresenta os resultados com o análogo homogêneo (2).

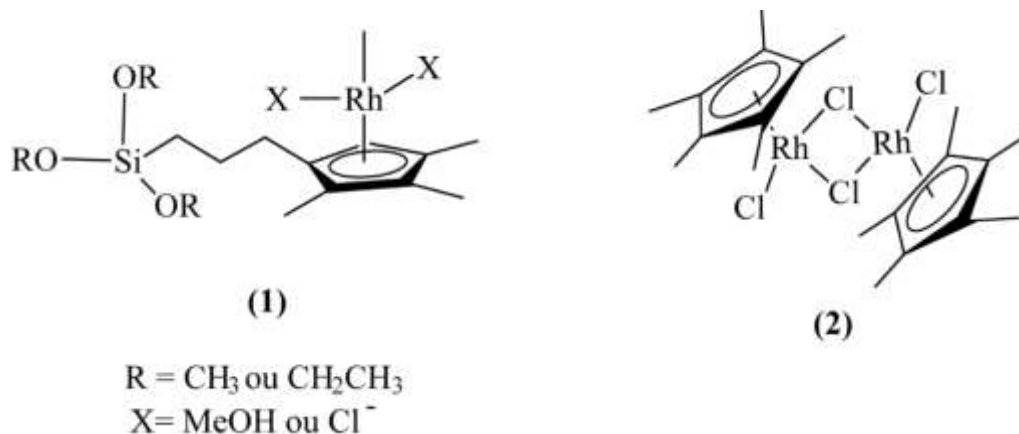


Figura 26. Precursores Catalíticos Homogêneos.

Tabela 1. Hidrogenação do 1-hexeno e 1,7-octadieno com os precursores catalíticos (1) Rh-Cp' e (2) [Rh(η⁵-Cp*)(μ-Cl)]₂.

Exp.*	Subs.	Cat.	Conv.(%)	Seletividade (%)		NR	v ₀ (mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹)
				Hidrog.	Isom. ^e		
1 ^a		1	100	90	10	269	0,43
1 ^a		2	100	100	0	273	2,36
2 ^{a,b}		1	100	100	0	278	0,18
3 ^c	1- hexeno	1	100	93	7	285	2,30
4 ^c		1	100	95	5	291	2,01
5 ^c		1	100	93	7	298	1,18
5 ^{c,d}		2	100	95	5	288	5,29
6 ^c		1	100	96	4	303	1,40
7 ^c		1	100	96	4	306	1,99
7 ^{c,d}		2	100	96	4	298	4,41
8 ^c	1,7- octadieno	1	100	95	5	311	1,83
9 ^c		1	100	96	4	300	2,55
10 ^c		1	100	98	2	319	1,86

Condições reacionais: Condições reacionais: [Rh]= 7,42x10⁻² mmol; 20 mmol de duplas, T= 25°C; ^a tempo de reação 24 h; ^b adição de KPF₆ 0,0291g (0,01581mmol); ^c tempo de reação 2 h; ^d após a adição de 0,0291 g (0,01581 mmol) de KPF₆; ^e hidrogenação parcial/isomerização; * Exp.1 é a 1^a reação, Exp. 2-10 são recargas da mesma fase catalítica.

Como pode ser observado na Tabela 1, exp. 1, o sistema Rh-Cp' apresenta moderada atividade catalítica, de acordo com as velocidades iniciais. Para obter-se 100% de conversão foi demandado um tempo reacional de 24 h. Já o complexo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, (2), exp. 1', é mais ativo nas mesmas condições, conforme mostram os dados de velocidades iniciais. Foi adicionado KPF_6 ao sistema (1) com objetivo de formar a espécie catiônica *in situ*, que apresenta maior atividade catalítica devido a formação de sítios insaturados, os quais são ocupados por moléculas de solvente que são facilmente deslocadas pela olefina tornando o ródio um melhor ácido de Lewis.^[86] Após a adição de KPF_6 , exp. 2, o sistema apresentou atividade mais baixa do que no exp. 1. No entanto, a partir do exp. 3, observou-se um aumento na velocidade inicial de mais de 5 vezes quando comparado ao exp.1. Esse resultado foi atribuído à formação da espécie catiônica, mais ativa e, de acordo com os perfis cinéticos, seriam necessárias 2 horas para atingir-se 100% de conversão. Assim, o tempo reacional dos experimentos (3-10) foi reduzido para 2 horas. Para fins de comparação, na Tabela 1, no experimento 5', são mostrados os resultados do sistema (2), que é o análogo $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ após adição do KPF_6 e ativação do sistema. Os dados das reações 2' a 4' não foram apresentados na Tabela 1 para fins de clareza.

Pode-se observar que o sistema (2) é mais ativo que o sistema (1) para a hidrogenação do 1-hexeno e, de acordo com os perfis cinéticos dos testes 5 e 5', verificou-se que o sistema (2) é aproximadamente 4,5 vezes mais ativo que o sistema (1), Rh-Cp' (Figura 27).

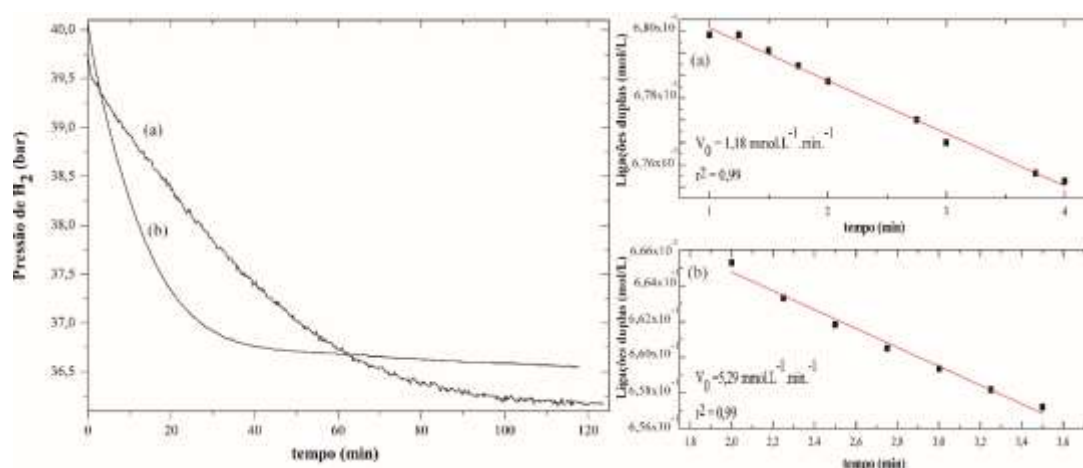


Figura 27. Comparação entre os sistemas: (a) sistema (1), exp. 5; (b) sistema (2), exp. 5'.

Nos testes de hidrogenação do 1,7-octadieno, o sistema Rh-Cp' foi cerca de 2 vezes menos ativo do que o sistema (2), como pode ser observado na Tabela 1 e na Figura 28 que mostra os perfis cinéticos para a comparação entre o exp.7 do sistema (1) com exp.7' do sistema (2).

Nos testes de hidrogenação do 1-hexeno foram observados, além de n-hexano, os produtos da isomerização (*cis* e *trans*-2-hexeno). O sistema Rh-Cp' apresenta seletividade maior ou igual a 90% com relação ao n-hexano. Na hidrogenação do 1,7- octadieno, com o sistema Rh-Cp' a seletividade foi igual ou superior a 95% para hidrogenação total do 1,7-octadieno (Tabela 1), sendo observado 5% de hidrogenação parcial/isomerização, sendo o 1-octeno o produto majoritário, mas também foram observados os isômeros da hidrogenação parcial (2-octeno e 3-octeno).

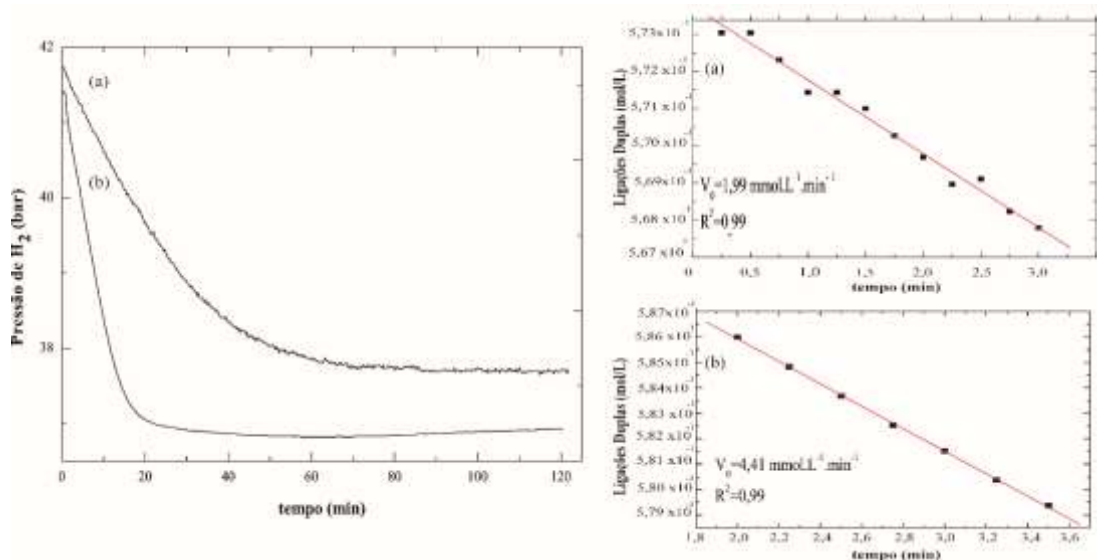


Figura 28. Comparação entre os sistemas (a): sistema (1), exp. 7; (b) sistema (2), exp. 7'

Os resultados revelaram que o precursor homogêneo (2) é nitidamente mais ativo que o sistema (1) Rh-Cp', (Tabela 1). A menor atividade catalítica do sistema Rh-Cp' pode ser atribuída a duas causas: (a) a um maior impedimento estérico causado pela funcionalização do ligante Cp(Me)₄ pelo alcoxissilano que poderia dificultar a coordenação do substrato ao centro ativo e (b) por uma possível diminuição da concentração do complexo Rh-Cp' em solução, pela polimerização do grupos alcoxissilanos que conduziriam a precipitação de complexos de ródio com polissiloxanos, menos ativos.

Para verificar essa suposição, depois do exp. 10 a solução catalítica foi transferida sob atmosfera inerte para um tubo de *Schlenk*, apresentando-se com uma suspensão de coloração marrom escuro. Após aproximadamente 30 minutos em repouso, a solução tornou-se límpida, de coloração amarelo claro, com um precipitado de coloração marrom, como pode ser observado na Figura 29. A solução foi separada do sólido e filtrada em celulose para a remoção de partículas e de possíveis *nanoclusters* de ródio formados durante as reações de hidrogenação.^[46] O sólido insolúvel foi lavado com diclorometano. O processo de filtração da solução e de lavagem do sólido foram realizados sob atmosfera inerte. A quantidade de ródio na solução filtrada foi de $1,70 \times 10^{-2}$ mmol e foi determinada através de técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. O teor de ródio da fase sólida foi $5,72 \times 10^{-2}$ mmol e foi obtida através de diferença.



Figura 29. Sistema catalítico Rh-Cp' após exp. 10: (a) após a transferência para o tubo de *Schlenk*; e (b) após 30 minutos em repouso.

A solução amarela e o precipitado marrom foram utilizados em reações de hidrogenação do 1-hexeno e 1,7-octadieno e os resultados são apresentados na Tabela 2 e 3.

Tabela 2. Testes catalíticos para hidrogenação do 1-hexeno e 1,7-octadieno com a solução amarela filtrada sob celulose do sistema utilizado na Tabela 1.

Exp.*	Subs.	Conv. (%)	Seletividade (%)				v_0 (mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹)
			Hidrog.	Isom. ^a			
1	1-hexeno	71	61	39			0,34
2		65	71	29			0,46
3		100	90	10			0,43
4		100	85	15			0,21
			n-Oct.	1-C'8	[2+3C'8]	2,6-C''8	
5	1,7-	90	56	18,5	21,5	4	0,28
6	octadieno	69	52	21,7	22,3	4	0,20

Condições reacionais: [Rh]= 1,70 x10⁻² mmol, 20 mmol de duplas, T = 25°C, t= 2 h, ^a hidrogenação parcial/isomerização; * Exp.1 é a 1^a reação, Exp. 2-6 são recargas da mesma fase catalítica.

Os testes catalíticos apresentados na Tabela 2 mostram que a espécie molecular pode ser a responsável pela atividade catalítica. De acordo com as velocidades iniciais, o sistema apresentou ativação a partir do exp. 2, possivelmente pela formação de espécies Rh-H pelo hidrogênio. No exp. 4, embora o sistema apresente alta taxa de conversão, é observada uma queda na velocidade inicial - o que poderia estar correlacionado com a presença de espécies catalíticas ativas ao mesmo tempo em que ocorrem processos de desativação.

Quando 1,7-octadieno foi utilizado, exp. 5 da Tabela 2, o sistema apresentou uma alta taxa de conversão, mas a seletividade para hidrogenação do 1,7-octadieno a n-octano diminuiu e foi observado um aumento na hidrogenação parcial com produção de octenos, seguido pela isomerização da segunda ligação dupla como é apresentado na Tabela 2. O processo de desativação fica mais evidente no exp. 6, em que se observa uma queda na conversão, no entanto a distribuição dos produtos não apresenta modificação significativa.

Comparando os resultados da Tabela 2 com os da Tabela 1, observa-se que a solução filtrada apresenta menor atividade catalítica, possivelmente por uma menor quantidade de ródio contida no sistema. Se esta suposição for verdadeira, então o sólido marrom deverá apresentar maior atividade catalítica, pois contém o maior teor de ródio.

Tabela 3. Testes catalíticos para hidrogenação do 1-hexeno e 1,7-octadieno com o sólido obtido do sistema da Tabela 1.

Exp.*	Subs.	Conv (%)	Seletividade (%)			v_0 (mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹ .)
			Hidrog.	Isom. ^a		
1	1-hexeno	100	100	0		4,76
2		100	100	0		3,20
3		100	100	0		2,04
4		100	100	0		2,40
5		100	100	0		1,40
6		100	100	0		0,88
			n-Oct.	1-C'8	[2+3-C'8]	
7	1-Octadieno	100	75	15,7	9,3	0,73
8		69	77	14,5	8,5	0,33
9		62	76	15,1	8,9	0,15

Condições reacionais: [Rh]= $5,72 \times 10^{-2}$ mmol, 20 mmol de duplas, T = 25°C, t= 2 h; ^a hidrogenação parcial/isomerização; * Exp.1 é a 1^a reação, Exp. 2-9 são recargas da mesma fase catalítica.

Os testes catalíticos com o sólido marrom, Tabela 3, confirmam a suposição prévia de que o maior teor de complexos de ródio está no precipitado pois esse sólido apresentou maior atividade catalítica. Ainda assim, a diminuição da atividade catalítica ao longo das reações, mostra a desativação do catalisador.

Sumarizando, o sistema Rh-Cp' apresenta-se ativo para hidrogenação do 1-hexeno e do 1,7-octadieno, pois possibilitou 25 reações de hidrogenação totalizando um

número de rotação de aproximadamente $1,2 \times 10^4$, indicando que o Rh-Cp' é um bom candidato para a síntese de catalisadores heterogeneizados, seja pela imobilização em sílica comercial Aerosil 200 ou pelo encapsulamento em sílica *sol-gel* que são os objetivos desta tese.

4.2.1. Estudo das fases catalíticas do sistema Rh-Cp'

A Figura 30 mostra os espectros no infravermelho do precursor catalítico Rh-Cp', (a), da solução amarela, (b), do sólido marrom, (c), e do complexo $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-Cp}^*_2)(\mu\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$, (d). Na comparação dos espectros a-c não se observa grandes diferenças, o que nos leva a acreditar se tratar de uma catálise molecular. A única modificação observada é o surgimento de duas bandas próxima a 840 cm^{-1} e a 555 cm^{-1} nos espectros (b) da solução e (c) do sólido. Para melhor visualização dessas bandas, na Figura 31 são apresentados espectros na região de 1000 a 500 cm^{-1} .

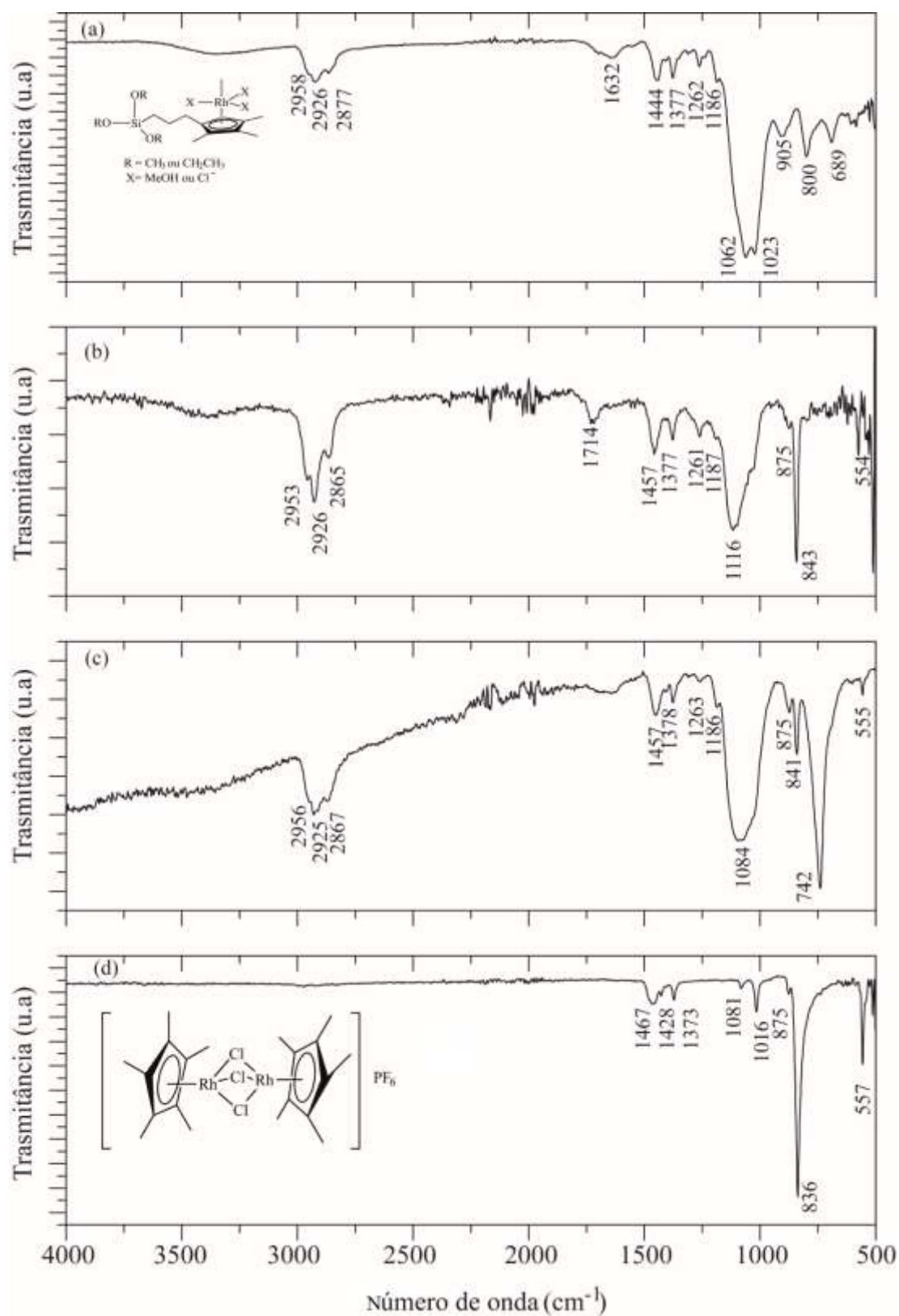


Figura 30. Espectros no infravermelho em ATR (4000-500 cm⁻¹): (a) Rh-Cp*'; (b) solução amarela; (c) sólido e (d) [Rh₂(η⁵-Cp*)₂(μ-Cl)₃]PF₆.

Essas bandas podem ser atribuídas ao estiramento P-F do PF₆ em complexos catiônicos por analogia com o complexo [Rh₂(η⁵-Cp*)₂(μ-Cl)₃]PF₆, espectro (d) da Figura 31, que apresenta bandas de estiramento P-F próximas a 836 cm⁻¹ e 555 cm⁻¹. Excluiu-se a possibilidade de atribuição dessas bandas ao KPF₆ pelo fato de que, para o KPF₆, o estiramento P-F ocorre em 794 cm⁻¹ e 551 cm⁻¹ (Anexo 8.14). Dessa maneira, pode-se postular a formação de um complexo catiônico de ródio, que seria responsável pela atividade catalítica. No espectro (a) da Figura 30 também são observadas duas bandas em 905 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹ que podem ser atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico Si-O-C dos grupos Si-O-CH₂-CH₃ e Si-O-CH₃.^[76] No espectro (c) da Figura 30 do sólido é observado um alargamento na banda próxima a 1084 cm⁻¹ e uma nova banda em 742 cm⁻¹. Essas bandas são atribuídas ao estiramento Si-O-Si (modo vibracional *bending*), e sugerem a formação de ligações Si-O-Si.^[77,87,88] Portanto, o sólido marrom pode ser um polímero ou um oligômero de siloxanos. A polimerização poderia ocorrer pela ativação do H₂ pelo ródio seguida pela eliminação redutiva de HCl que atuaria como catalisador dessa reação.

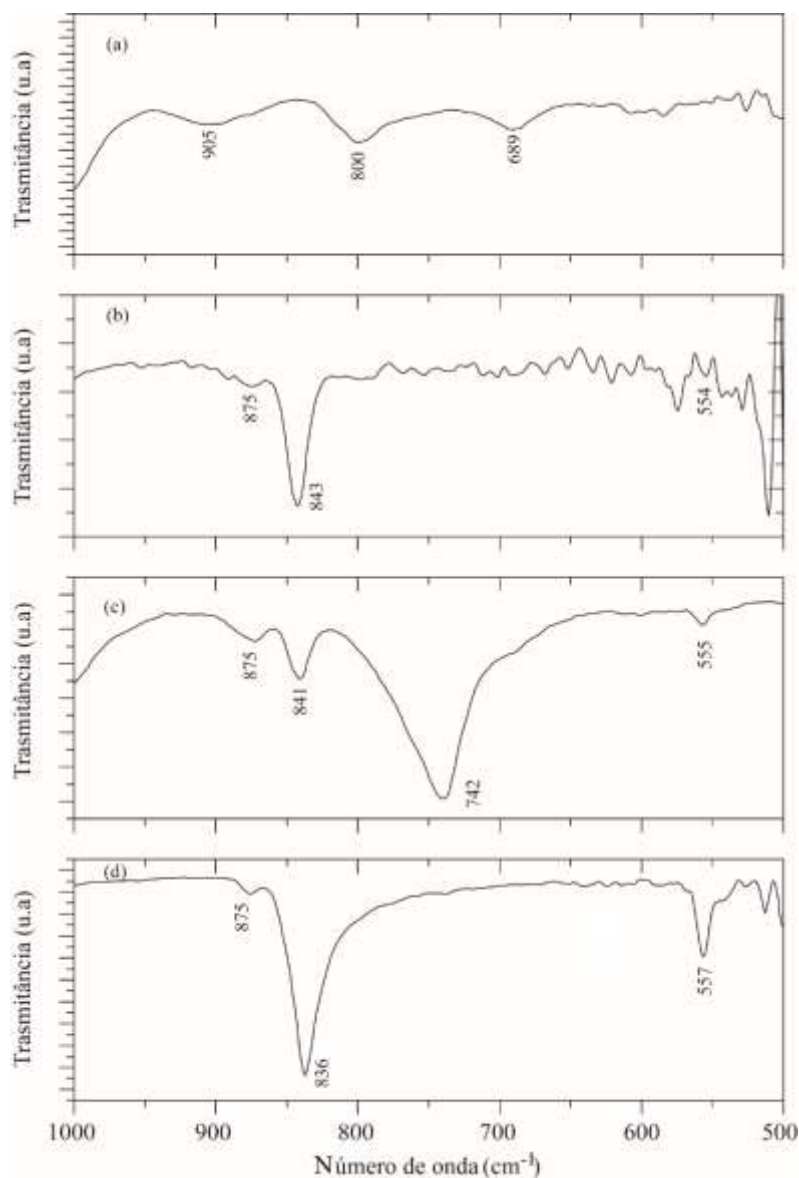


Figura 31. Espectro no infravermelho em ATR, ampliação (1000-500 cm^{-1}): (a) Rh-Cp', (b) solução, (c) sólido e (d) $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-Cp}^*)_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$.

4.3. Imobilização do precursor Rh-Cp' em sílica

Como o precursor Rh-Cp' foi ativo para hidrogenação de olefinas resolveu-se imobilizar Rh-Cp' em sílica comercial Aerosil 200 (Rota A) em sílica ou pelo método *sol-gel* (Rota B).

A imobilização dos precursores catalíticos foi realizada através da formação da ligação química covalente entre o precursor catalítico e sílica seguindo duas rotas conforme a Figura 32. Na rota **A**, o precursor catalítico foi imobilizado sobre sílica

Aerosil 200. Na rota **B**, reagiu-se o precursor catalítico com TEOS para a obtenção de uma sílica *sol-gel* (Figura 32).

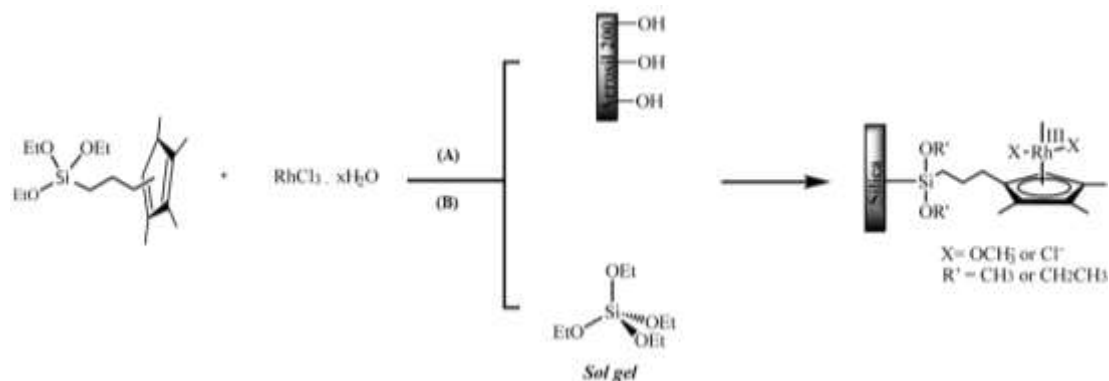


Figura 32. Heterogeneização do precursor catalítico pela rota **(A)** imobilização sobre a sílica Aerosil 200 e pela rota **(B)** pela reação com TEOS para obtenção de uma sílica *sol-gel*.

4.3.1. Rota A: Imobilização do precursor Rh-Cp' em sílica Aerosil 200 (Rh-Cp'/Aerosil 200)

O precursor catalítico Rh-Cp' foi imobilizado em sílica Aerosil 200, previamente tratada a 300 °C por 18 horas e caracterizado através da espectroscopia no infravermelho através da técnica de DRIFTS (4000-500 cm⁻¹) e ¹³C-RMN (¹³C-RMN-CP-MAS).

4.3.1.1. Espectroscopia no Infravermelho

A análise no infravermelho do Rh-Cp'/Aerosil 200 (Figura 33), evidencia a imobilização do precursor catalítico Rh-Cp' pois não é observada as bandas de $\nu(\text{Si-OH})$ do silanol que ocorrem próxima a 3750 cm⁻¹ (silanol isolado) e 950 cm⁻¹ o que indica que provavelmente todos os grupos silanóis reagiram com os grupos etoxilas/metoxilas do precursor catalítico Rh-Cp' [88-90], e pela presença da banda em 1462 cm⁻¹ atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ do ligante Cp'. São também observadas bandas em 2963 cm⁻¹, 2929 cm⁻¹ e 2855 cm⁻¹ atribuída ao $\nu(\text{CH})$ e a $\delta(\text{CH})$ em 1380 cm⁻¹ referentes ao grupos metilas do ligante Cp' e aos grupos metilênicos da cadeia n-propil. [46,73,75,76] As bandas referentes à sílica aparecem em 1109 cm⁻¹ e em 807 cm⁻¹ e são atribuídas, respectivamente, a $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ [76] e $\delta(\text{Si-O-Si})$. [87,88]

As bandas em 3431 cm^{-1} [91] e 1627 cm^{-1} [88] são atribuídas ao $\nu(\text{OH})$ e $\delta(\text{OH})$ da água adsorvidas sobre a superfície da sílica ou grupos silanóis associados por ligações de hidrogênio.

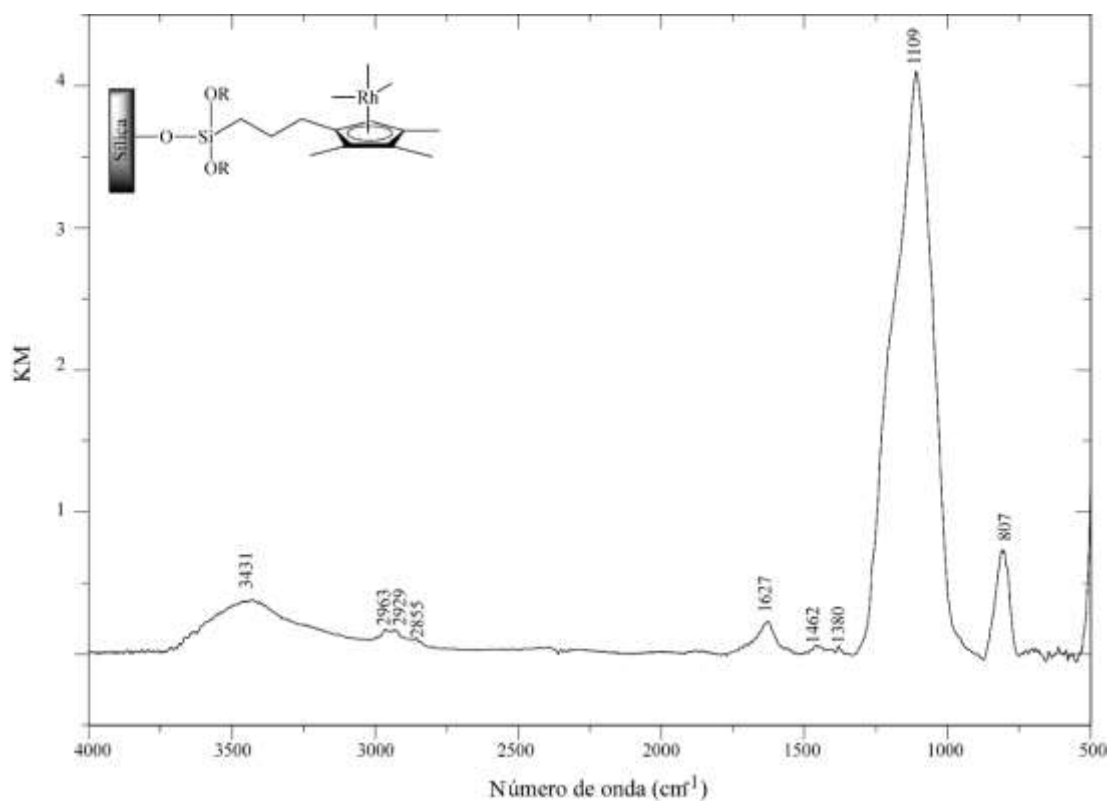


Figura 33. Espectro no infravermelho em DRIFTS ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) do precursor catalítico Rh-Cp*/Aerosil 200.

4.3.1.2. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido – (RMN de ^{13}C -CP-MAS)

O espectro de RMN de ^{13}C do precursor Rh-Cp*/Aerosil 200 (Figura 34) mostra que ocorreu a imobilização do precursor Rh-Cp* pela presença do sinal em 104,10 ppm atribuído aos carbonos vinílicos Cp* coordenados ao ródio. [18,35,58,60,62,78–83] Os picos em 16,31 ppm, 17,76 ppm e 32,35 ppm são atribuídos as metilas do Cp* (Cp-CH₃) e a cadeia n-propil do alcoxissilano, de acordo com a atribuição mostrada na Figura 34. [37,44]

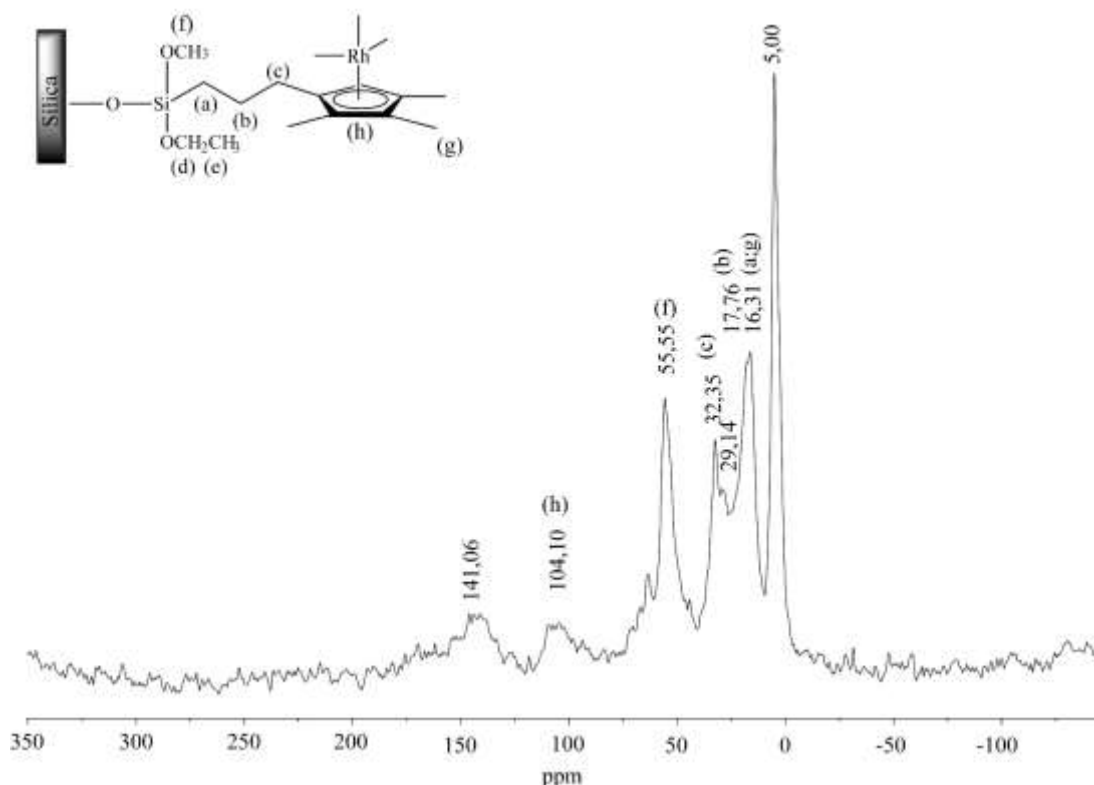


Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C (^{13}C -RMN-CP-MAS) do precursor catalítico Rh-Cp*/Aerosil 200.

Também é observado o pico em 55,55 ppm ^[43,44], atribuído ao grupo O-CH₃. A presença de grupos metoxilas no espectro de RMN de ^{13}C do Rh-Cp*/Aerosil 200 indica que a condensação dos grupos etoxilas/metoxilas não foi total.

O pico em 141,06 ppm atribuído aos carbonos vinílicos do ligante Cp' livre e o pico em 29,14 ppm atribuído ao Si-CH₂-CH₂-CH₂-Cp'^[71], que sugere a presença de ligante livre e indica a presença dos isômeros vînicos do ligante Cp'-propil-Si(OEt)₃ livre que não reagiram com o RhCl₃.xH₂O para a formação do Rh-Cp'.

4.3.2. Rota B: Imobilização do precursor Rh-Cp' em sílica sol-gel

O complexo Rh-Cp' foi copolimerizado com TEOS a fim de formar o complexo em uma matriz de sílica porosa. O precursor catalítico Rh-Cp'/Sol-gel foi caracterizado através da análise no infravermelho em DRIFTS (4000-500 cm⁻¹) e por RMN de ^{13}C RMN-CP-MAS.

4.3.2.1. Espectroscopia no Infravermelho

A imobilização do precursor Rh-Cp' via *sol-gel* (Rh-Cp'/*Sol-gel*) é evidenciado na análise no infravermelho (Figura 35) pela banda em 1460 cm^{-1} atribuído ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel Cp' e as bandas de $\nu(\text{CH})$ em 2956 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} e ao $\delta(\text{CH})$ em 1384 cm^{-1} dos grupos metilas (CH_3) do ligante Cp' e dos grupos metilênicos (CH_2) do grupo n-propil. [73,75,76]

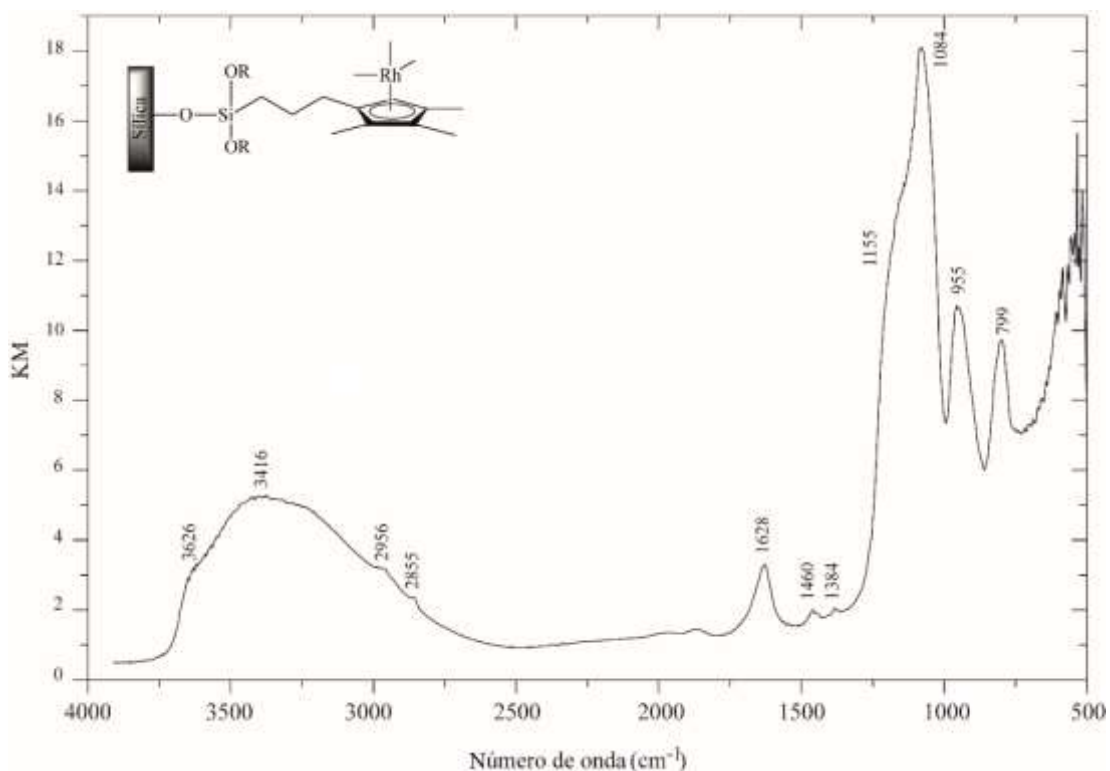


Figura 35. Espectro no infravermelho em DRIFTS ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) do precursor catalítico Rh-Cp'/*Sol-gel*.

As bandas características da sílica aparecem em 3626 cm^{-1} e 955 cm^{-1} e são atribuídas ao $\nu(\text{Si-OH})$. [87-89,92] São observadas as bandas da água fisiossorvida em 3416 cm^{-1} e em 1628 cm^{-1} atribuídas ao estiramento e deformação angular do grupo (OH). [88,91] As bandas em 1155 cm^{-1} e 1084 cm^{-1} são atribuídas ao $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ e a banda em 799 cm^{-1} ao $\delta(\text{Si-O-Si})$ características dos grupos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) da rede da sílica. [76,77,87]

Na literatura encontram-se estudos relacionados à espectroscopia no infravermelho para determinação do número de unidades (SiO_4), que formam os anéis siloxanos da rede da sílica.^[87] De acordo com a literatura, a banda de intensidade muito forte do ν_{as} (Si-O-Si) entre $1090\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ caracteriza anéis siloxanos formados por quatro unidades (SiO_4), e as que ocorrem entre $1080\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ caracterizam anéis siloxanos formados mais de quatro unidades (SiO_4). No entanto, na literatura em um trabalho mais recente foi determinado através da deconvolução das bandas correspondentes a ligação siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) entre $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, que a rede siloxano da sílica é formada por um porcentagem (SiO_6) entre 50% a 60%, que pode ser reflexo do encapsulamento de moléculas orgânicas no interior da rede da sílica. A banda ν_{as} (Si-O-Si) do precursor $\text{Rh-Cp}^*/\text{Sol-gel}$ ocorre em 1084 cm^{-1} pode indicar que os anéis siloxanos da sílica são formados por quatro ou seis unidades (SiO_4)^[77], como mostra a Figura 36, no entanto seria necessário realizar a deconclusão das bandas correspondentes a ligação siloxano.^[87]

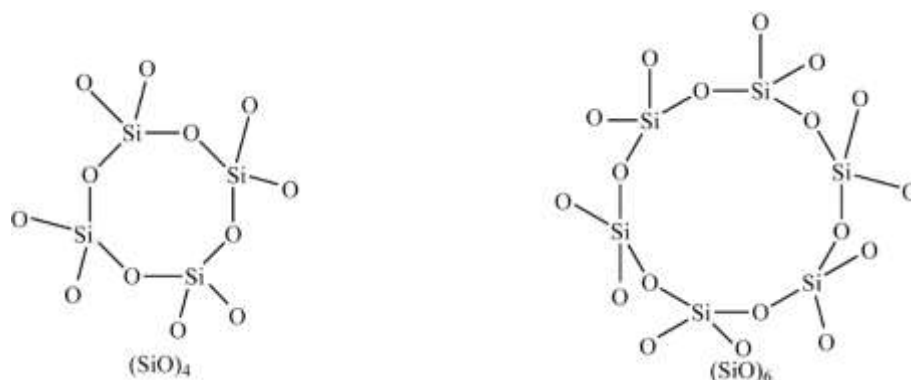


Figura 36. Representação dos anéis formados na estrutura da sílica pelo grupo ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$).

4.3.2.2. Ressonância magnética nuclear no estado sólido – (RMN de ^{13}C -CP-MAS)

A Figura 37 mostra os espectros de RMN de ^{13}C do ligante $\text{Cp}^*/\text{Sol-gel}$ (a) e do precursor catalítico $\text{Rh-Cp}^*/\text{Sol-gel}$, (b). Ao comparar os espectros do ligante com o do precursor catalítico, verificou-se que o sinal em $17,9\text{ ppm}$, atribuído ao carbono da metila do grupo etoxila ($\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$) desaparece no espectro do complexo $\text{Rh-Cp}^*/\text{Sol-gel}$. Essa observação mostra que ocorreu a imobilização do precursor catalítico por condensação das etoxilas do ligante com o TEOS. Ainda assim, conforme já havia sido indicado pelo infravermelho, parte dos grupos etoxilas reagiram formando as redes

siloxano e a outra parte, sofreu substituição nucleofílica pela presença do MeOH como solvente no processo *sol-gel* evidenciado pelos sinais em 55,1 ppm e 53,8 ppm atribuído ao Si-O-CH₃. [37,44,58,93]

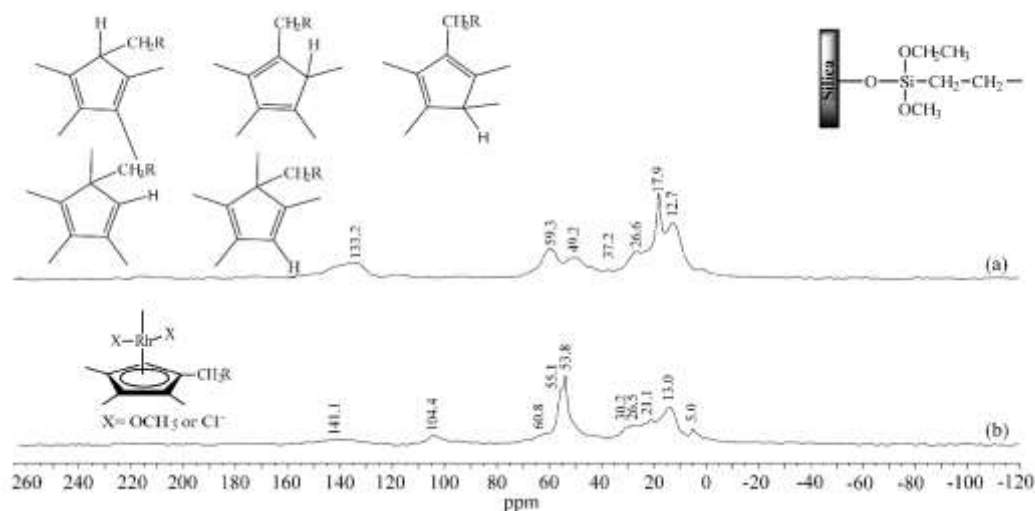


Figura 37. Espectro de RMN de ¹³C (¹³C RMN-CP-MAS) em: (a) ligante Cp'/*Sol-gel* e (b) o precursor Rh-Cp'/*Sol-gel*.

Outra evidência é o desaparecimento do pico em 133,2 ppm atribuído ao (C=) do ligante Cp' livre [71] e ao aparecimento de um novo pico em 104,4 ppm atribuído aos carbonos vinílicos do ligante Cp' coordenado ao ródio. [18,35,58,60,62,78–83] O sinal em 13 ppm é atribuído ao Si-CH₂-CH₂-CH₂-Cp' e as metilas do ligante Cp'(Cp-CH₃) e os picos em 21,0 ppm e 30,2 ppm são atribuídos ao Si-CH₂-CH₂-CH₂-Cp' e Si-CH₂-CH₂-CH₂-Cp' [37,44]

4.4. Caracterização morfológica e textural dos precursores catalíticos imobilizados em sílica

As análises por Infravermelho e RMN indicaram que o complexo Rh-Cp' liga-se covalentemente à sílica, tanto na Aerosil como na obtida *via sol-gel*. Então, foi realizada a análise morfológica por Microscopia Eletrônica por Varredura e análise textural por Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio para os precursores catalíticos Rh-Cp'/Aerosil 200 e Rh-Cp'/*Sol-gel*. Esses estudos são importantes por que, em princípio, é possível correlacionar a atividade catalítica com parâmetros como área superficial e porosidade.

4.4.1. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Foi realizada análise de MEV nos precursores catalíticos Rh-Cp⁺/Aerosil 200 e Rh-Cp⁺/Sol-gel (Figura 38). As imagens de MEV do precursor Rh-Cp⁺/Aerosil 200 apresentadas na Figura 38 (a) e (b) mostram que o sólido mantém as características da sílica Aerosil. Na Figura 38 (a), de menor magnificação, são observados os aglomerados e na Figura 38 (b), de maior magnificação, são observados os agregados de partículas primárias. Por definição, agregados são constituídos de partículas primárias que se fundem e aglomerados são conjuntos de agregados mantidos unidos por forças intermoleculares fracas, como interações de Van de Waals ou ligações de hidrogênio. [94] O precursor catalítico Rh-Cp⁺/Sol-gel apresenta uma estrutura mais compacta como pode ser observada na Figura 38 (c) e (d).

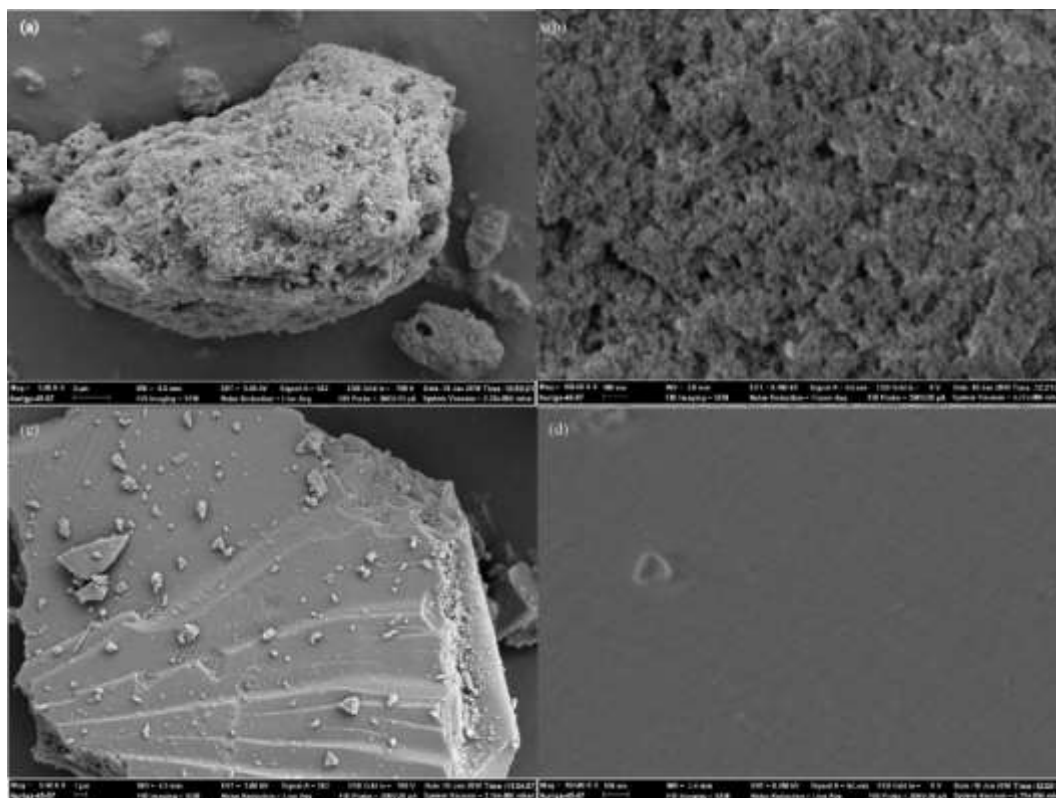


Figura 38. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) e (b) sistema Rh-Cp⁺/Aerosil 200 e (c) e (d) sistema Rh-Cp⁺/Sol-gel.

4.4.2. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

A Figura 39 apresenta as isotermas para (a) Rh-Cp'/Aerosil 200 e (b) Rh-Cp'/Sol-gel. A isoterma do precursor catalítico Rh-Cp'/Aerosil 200 é do tipo II que caracteriza sólidos não porosos, apresentando área específica (método BET) de $157 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O precursor catalítico Rh-Cp'/Sol-gel apresentou isoterma do tipo IV que caracteriza sólidos mesoporosos, apresentando histerese do tipo II que caracteriza forma e distribuição de poros não bem definida.^[95] A área específica do precursor catalítico Rh-Cp' /Sol-gel determinada foi de $264,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tamanho médio de poro 2,9 nm e volume de poro $0,20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

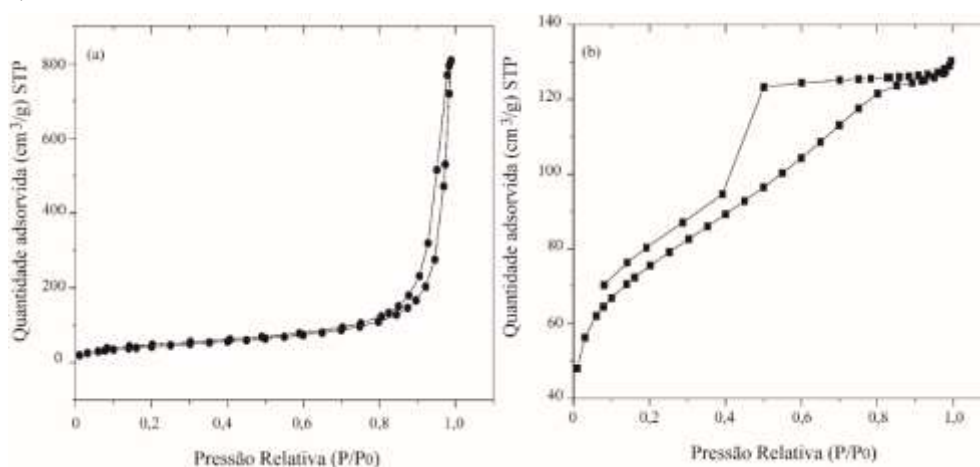


Figura 39. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio: (a) Rh-Cp'/Aerosil 200 e (b) Rh-Cp'/Sol-gel.

4.5. Testes catalíticos com Rh-Cp' imobilizado em sílica Aerosil 200 e encapsulado em sílica sol-gel

O complexo Rh-Cp' apresentou boa atividade catalítica para a hidrogenação de olefinas, mostrando-se ser um bom candidato para a síntese de catalisadores heterogeneizados. Dessa maneira o complexo foi imobilizado em sílica comercial Aerosil 200 ou pelo encapsulamento em sílica sol-gel e testado na hidrogenação do 1-hexeno e do 1,7- octadieno.

4.5.1. Testes catalíticos Rh-Cp'/Aerosil 200

O catalisador imobilizado em sílica Aerosil (Rh-Cp'/Aerosil 200), foi estudado em reações catalíticas de hidrogenação de olefinas, como 1-hexeno, 1,7-octadieno e benzeno (Tabela 4).

Tabela 4. Testes de hidrogenação com catalisador Rh-Cp'/Aerosil 200.

Exp.*	Subs.	Solv.	t ^a (min)	Conv. (%)	Sel. (%)		v ₀ (mol.L ⁻¹ . min ⁻¹)
					Hidro. (%)	Isom. (%)	
1	1-hexeno	MeOH	660	100	100	0	0,049
2	1-hexeno	MeOH	660	100	99,0	1	0,047
3	1-hexeno	MeOH	660	100	100	0	0,047
4	1-hexeno	MeOH	65	100	100	0	0,100
5	1-hexeno	MeOH	5	100	100	0	0,676
6	1-hexeno	MeOH	5	100	100	0	0,668
7	1-hexeno	n-hept	8	100	100	0	0,388
8	1-hexeno	n-hept	10	98,5	99,0	1	0,362
9	1-hexeno	n-hept	10	93,0	98,0	2	0,253
10	1-hexeno	n-hept	10	90,0	97,0	3	0,208
11	1-hexeno	MeOH	5	100	99,0	1	0,859
12	1,7- octadieno	MeOH	10	92,0	100	0	0,716
13	1,7- octadieno	MeOH	10	100	100	0	0,548
14	benzeno	MeOH	24h	2	100	0	
15	benzeno	n-hept	24h	1	100	0	

Foram utilizados 46 mg de sílica Aerosil contendo [Rh]=2,99 μmol; T = 25°C; p H₂ = 40 bar; 20 mmol de duplas de substrato, ^a tempo necessário para alcançar 100% de conversão de acordo com o perfil de consumo de H₂; * Exp. 1 é a primeira reação, Exp. 2-15 reciclagens da mesma fase catalítica.

De acordo com a Tabela 4, nas três primeiras reações catalíticas (exp.1 a 3), atingiu-se conversão igual a 100% e seletividade em relação a hidrogenação igual ou superior a 99%. As velocidades iniciais determinadas nos exp.1 a 3 revelam que o sistema não se ativou ao longo as duas primeiras reciclagens. No entanto, na 3ª reciclagem (exp.4) observou-se uma ativação no sistema maior que 2 vezes em relação aos experimentos anteriores (exp.1 a 3), Tabela 4. No exp. 5 o aumento na atividade catalítica é de aproximadamente 14 vezes quando comparada com exp. 1 (Tabela 4) e essa atividade mantém-se no exp.6.

Na literatura é relatado que análogos homogêneos apresentam maior atividade catalítica em solventes polares com menor poder de coordenação. ^[96] Com a finalidade de avaliar se a sílica poderia atuar como um solvente polar com fraco poder de coordenação, foi empregado um solvente apolar o n-heptano nos exp.7 a exp.10 da Tabela 4. No entanto, foi constatado que ao utilizar o n-heptano houve uma queda na conversão ao longo dos exp. 7 a 10 (Tabela 4), e conseqüentemente uma queda na atividade catalítica de aproximadamente 3 vezes em relação as velocidades iniciais quando são comparados os exp.6 com os exp. 7 a 10 da Tabela 4, mesmo sabendo que a solubilidade de H₂ em n-heptano é superior a em MeOH. ^[97]

A queda na atividade no sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 poderia ser atribuída a decomposição do catalisador nos exp. 7 a 10 (Tabela 4), no entanto quando no exp. 11 foi novamente utilizado metanol como solvente, o catalisador foi reativado. A queda na atividade catalítica no sistema Rh-Cp' /Aerosil 200 foi atribuída ao fato da sílica ser hidrofílica e torna-se mais dispersa em MeOH, mas em n-heptano ter comportamento de coagular formando flocos (observação após a abertura do reator), possivelmente causando uma barreira difusional para o H₂ e ou substrato.

4.5.2. Testes catalíticos com o catalisador Rh-Cp'/Sol-gel

O catalisador heterogeneizado via *sol-gel* Rh-Cp'/*Sol-gel* foi aplicado em reações catalíticas de hidrogenação do 1-hexeno, 1,7-octadieno e benzeno Tabela 5.

Tabela 5. Testes de hidrogenação com catalisador Rh-Cp⁺/Sol-gel.

Exp.*	Subs.	Solv.	t ^a (h)	Conv. (%)	Sel. (%)		v ₀ (mol.L ⁻¹ .min. ⁻¹)
					Hidro. (%)	Isom. (%)	
1	1-hexeno	MeOH	19	95,0	86,0	14,0	0,007
2	1-hexeno	MeOH	20	99,0	88,5	11,5	0,004
3	1-hexeno	MeOH	21	99,0	93,0	7,0	0,004
4	1-hexeno	MeOH	19	99,0	94,5	5,5	0,005
5 ^b	1-hexeno	MeOH	19	99,0	100	0	0,004
6	1-hexeno	MeOH	21	96,0	93,5	6,5	0,004
7	1-hexeno	n-hept	21	99,0	100	0	0,005
8	1-hexeno	n-hept	18	99,0	100	0	0,004
9 ^c	1-hexeno	n-hept	10	96,0	98,5	1,5	0,016
10 ^d	1-hexeno	n-hept	11	97,0	100	0	0,020
11	1,7-octadieno	n-hept	16	93,0	80	20	0,013
12	1,7-octadieno	n-hept	5	80	98,5	1,5	0,019
13	1,7-octadieno	n-hept	5	100	97	3,0	0,040
14	benzeno	MeOH	24	7,5	100	0	
15 ^e	benzeno	MeOH	24	7,0	100	0	
16	benzeno	n-hept	24	34,0	100	0	
17	1,7-octadieno	n-hept	5	100	95	5	0,014

Foram utilizadas 408 mg de sílica sol-gel que correspondem a [Rh] = 17,44 μmol, T = 25°C, p H₂ 40 bar; 20 mmol de duplas de substrato; ^a tempo necessário para alcançar 100% de conversão de acordo com o perfil de consumo de H₂; ^b adição de KPF₆ (0,01581mmol); ^c pré-ativado com 50 bar de H₂ por 4h; ^d pré-ativado com 40 bar de H₂ por 1 h, ^e 50 bar de H₂; * Exp. 1 é a primeira reação, Exp. 2-17 reciclagens da mesma fase catalítica.

O catalisador Rh-Cp'/*Sol-gel* não apresentou ativação do sistema nas três primeiras reciclagens, sendo adicionado KPF₆ na quarta reciclagem (exp.5, Tabela 5) baseado nos resultados obtidos com o sistema homogêneo Rh-Cp' (Tabela 1) e na literatura que mostra que espécies catiônicas são mais ativas.^[86] Contudo, não foi observada ativação do sistema, o que pode ser explicado pelo fato de não ter ocorrido a reação entre o KPF₆ e o Rh-Cp'/*Sol-gel* como pode ser observado pela análise de RMN de ³¹P do catalisador após os testes catalíticos (Anexo 8.15). Este resultado indica que o precursor catalítico pode estar dentro da estrutura da sílica e não na superfície da mesma.

No exp. 7 da Tabela 5, o MeOH foi substituído por n-heptano e ao comparar o exp.7 com o exp.6 que foi realizado em MeOH, não foi observada alteração significativa na atividade catalítica diferentemente do observado do sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 em que nas reações catalíticas utilizando n-heptano observou-se uma diminuição na atividade catalítica devido à coagulação da sílica Aerosil, que pode ter resultado em uma barreira difusional para H₂ e o substrato. Esse comportamento do sistema Rh-Cp'/*Sol-gel* pode estar mascarando problemas difusionais maiores causados pela estrutura do *sol-gel*.

Nos Exp. 9 e 10 (Tabela 5) foram realizados pré-tratamentos do catalisador antes da adição do substrato. O pré-tratamento consiste na pressurização do sistema com hidrogênio na ausência de substrato em um intervalo de tempo (4 ou 1 hora) para posterior adição do substrato ao sistema pressurizado. Após os pré-tratamentos realizados nos exp. 9 e 10 a taxa de conversão aumentou entre 4 a 5 vezes, o que mostra que a ativação do H₂ é uma etapa determinante e sua difusão até os centros de ródio é um obstáculo relevante.

4.5.3. Comparação entre os sistemas Rh-Cp'/Aerosil 200 e Rh-Cp'/*Sol-gel* e o Rh-Cp'

O sistema Rh-Cp'/*Sol-gel*, mesmo após ativação do sistema e conter quase 6 vezes mais ródio que o sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 é várias vezes menos ativo (FR = 89 min⁻¹) do que o sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 (FR = 2,3 x 10⁵ min⁻¹), como é demonstrado na Figura 40. O número de rotação foi plotado ao invés da conversão para levar em consideração a quantidade de ródio em cada sistema.

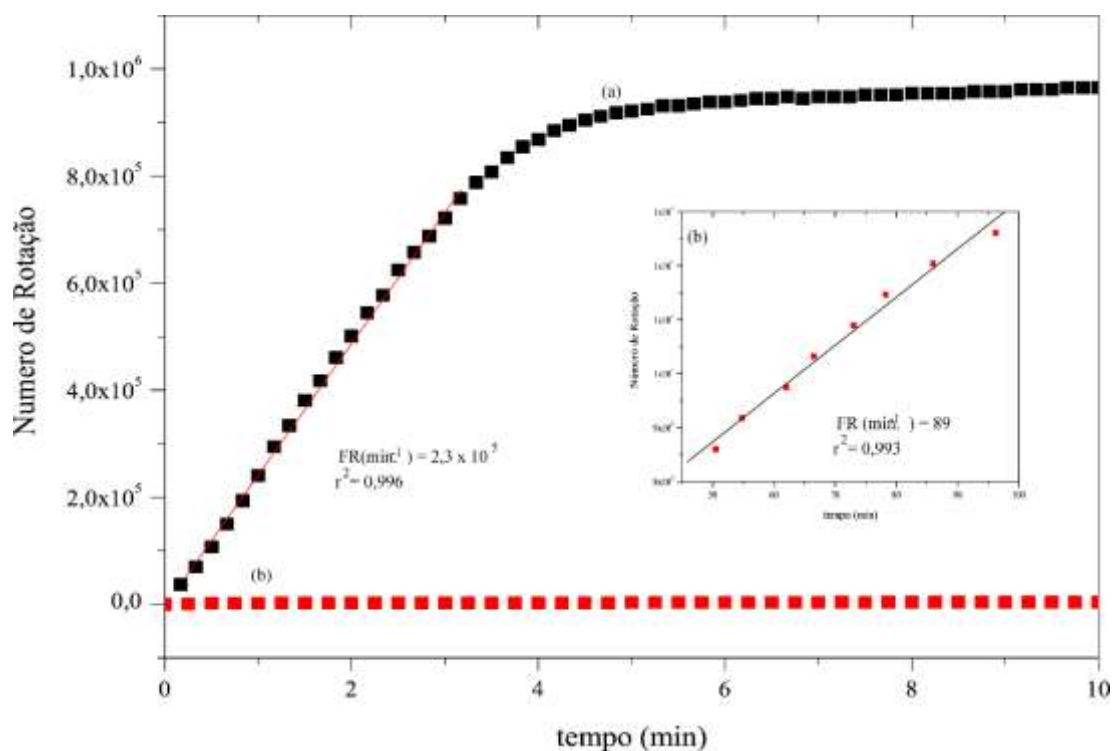


Figura 40. Determinação da FR (min^{-1}): (a) Rh-Cp'/Aerosil 200 (exp. 12, Tabela 4) e (b) Rh-Cp'/Sol-gel (exp.13, Tabela 5).

A Figura 40 mostra que há uma maior disponibilidade de centros ativos de ródio no sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 do que nos sistemas Rh-Cp'/Sol-gel, o que indica que os centros ativos no sistema Rh-Cp'/Sol-gel podem estar localizados no interior da matriz de sílica o que impede ao acesso de H_2 ou substrato, ao contrário do sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 em que o ródio encontra-se na superfície da sílica.

Ao comparar o sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 com o sistema catalítico Rh-Cp' (exp.9; Tabela 1) (Figura 41) observa-se que o sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 ($FR = 2,3 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$) também é mais ativo que o sistema Rh-Cp' ($FR = 4,1 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$) apesar do sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 apresentar menor quantidade de ródio. A menor atividade catalítica do sistema Rh-Cp' pode estar relacionada ao processo de polimerização apresentado pelo sistema Rh-Cp'. Por sua vez, o sistema Rh-Cp' é muito mais ativo que o sistema Rh-Cp'/Sol-gel indicando que o ródio no sistema Rh-Cp'/Sol-gel encontra-se confinado no interior da estrutura da sílica (Figura 42).

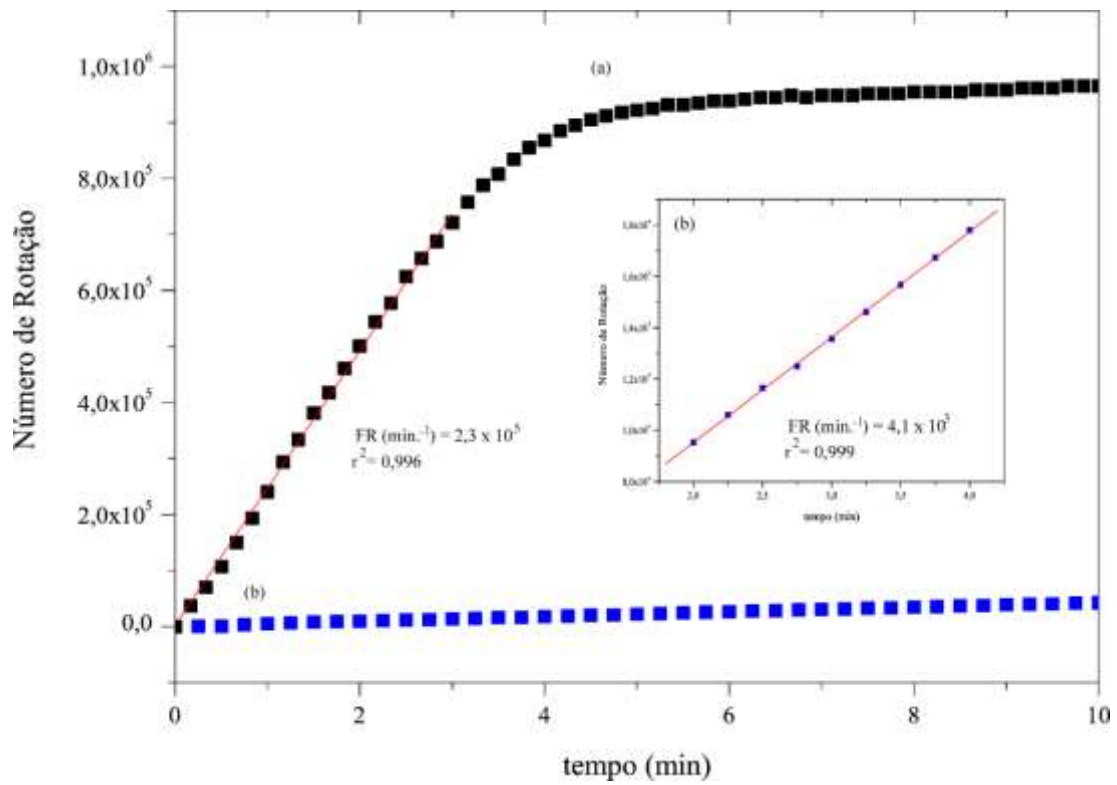


Figura 41. Determinação da FR (min^{-1}): (a) Rh-Cp'/Aerosil 200 (exp.12, Tabela 4) e (b) Rh-Cp' (exp.9, Tabela 1).

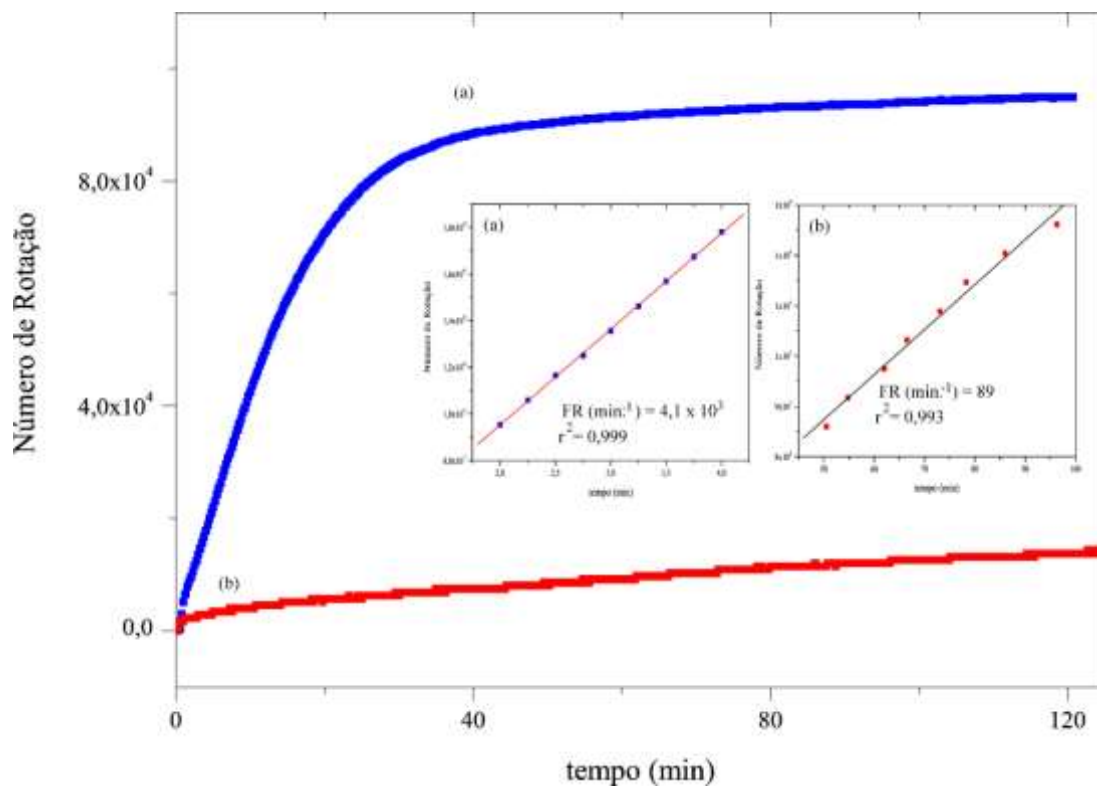


Figura 42. Determinação da FR (min^{-1}): (a) Rh-Cp' (exp.9, Tabela 1) e (b) Rh-Cp'/Sol-gel (exp. 13, Tabela 5).

O teor de ródio foi determinado antes e depois dos testes catalíticos e mostra lixiviação de 0,16% para o sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 e de 9,09% para o sistema Rh-Cp'/Sol-gel. Este resultado pode ser explicado pelo fato que o sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 foi exposto ao solvente por 83 h enquanto o sistema Rh-Cp'/Sol-gel foi exposto por 287 horas (calculado das Tabela 4 e 5). Consistente com essa hipótese, a análise de MEV/EDS do sistema Rh-Cp'/Sol-gel antes da catálise mostra que há ródio sobre a superfície (Anexo 8.16.2), mas, depois dos testes catalíticos, não foi detectado ródio sobre a superfície (Anexo 8.16.3). Esse resultado indica que o ródio da superfície foi removido ao longo das reciclagens, sendo que a maior parte do ródio (0,40%) permaneceu encapsulado no interior da sílica.

As Figuras 43 e 44 apresentam os perfis de consumo de H₂ e de velocidades iniciais dos sistemas dos sistemas Rh-Cp'/Aerosil 200 e Rh-Cp'/Sol-gel. Em ambos os casos, foram escolhidos experimentos em que os sistemas apresentassem a melhor atividade catalítica. O sistema Rh-Cp'/Aerosil 200, (Figura 43), apresenta uma velocidade constante até cerca de 80% de consumo de H₂, indicando não haver problemas de difusão. Para o sistema Rh-Cp'/Sol-gel, a velocidade de consumo de H₂ cai após poucos minutos a partir do início da reação. Uma explicação para esse comportamento seria que, no início, as espécies de ródio localizadas no interior dos poros podem hidrogenar livremente o substrato, mas com o passar do tempo o sistema atinge um estágio estacionário devido à obstrução dos poros da sílica *sol-gel* imposto pela geometria dos poros. A Figura 45 mostra os gráficos de perfil de consumo de H₂ e de velocidades iniciais antes do processo de pré-ativação pelo H₂ para o sistema Rh-Cp'/Sol-gel. O perfil de consumo de H₂ mostra que o sistema Rh-Cp'/Sol-gel, apresenta período de indução, caracterizado pela presença do platô. Por esse motivo as velocidades iniciais foram determinadas depois do platô em t>200 min.

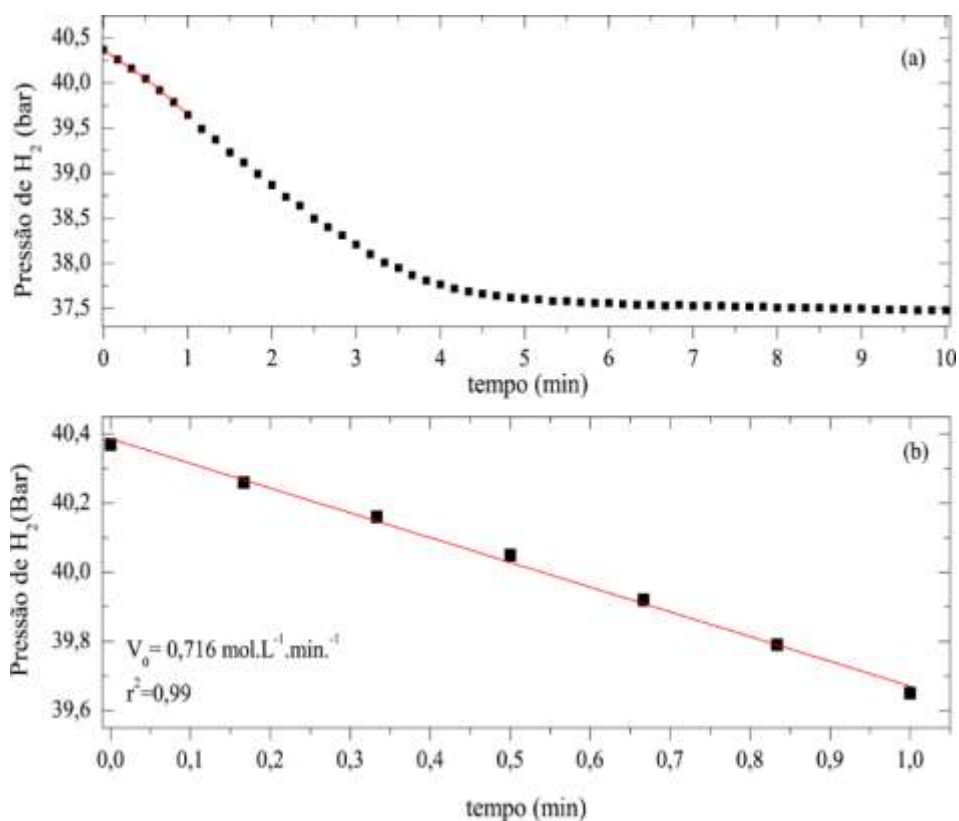


Figura 43. Exp. 12, sistema catalítico Rh-Cp³/Aerosil 200: (a) Perfil cinético do exp.12; (b) Determinação da velocidade inicial do exp. 12.

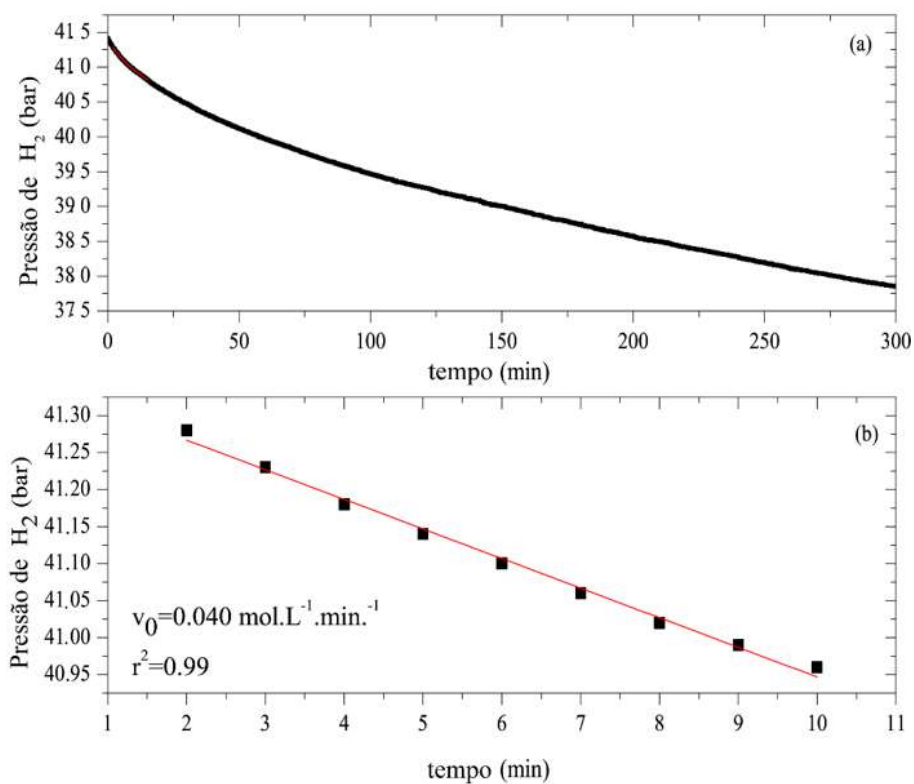


Figura 44. Exp. 13, sistema catalítico Rh-Cp³/Sol-gel: (a) Perfil cinético do exp.13; (b) Determinação da velocidade inicial do exp. 13.

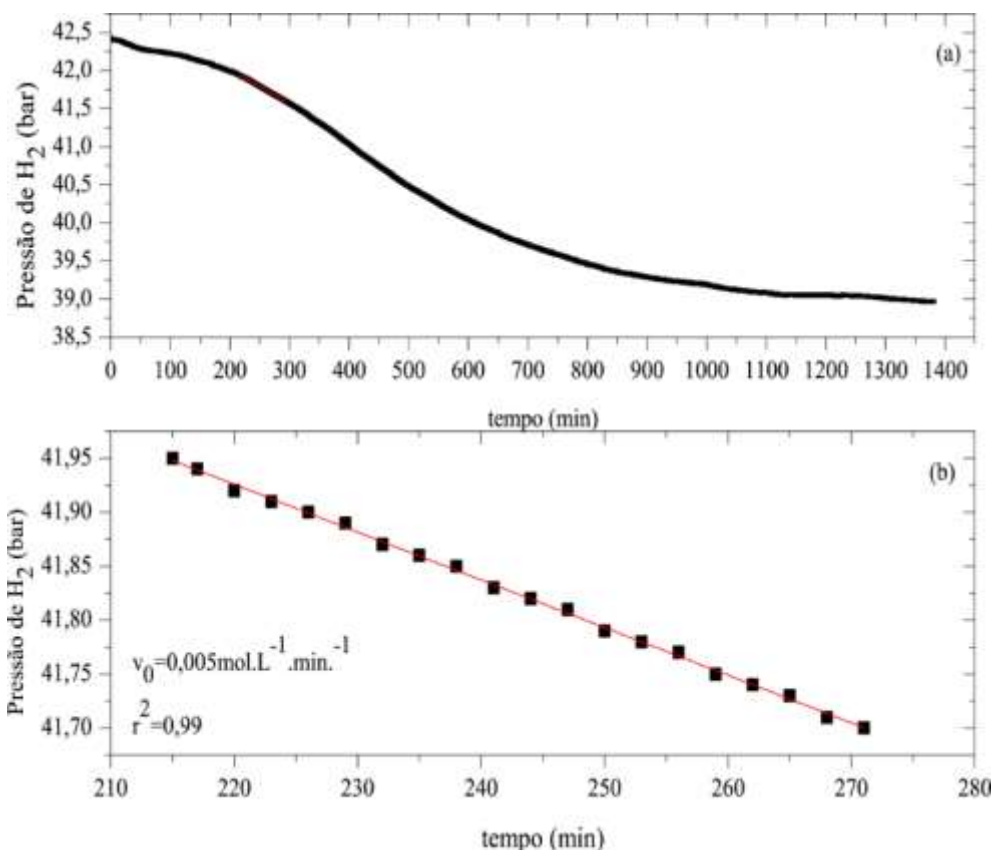


Figura 45. Exp. 4, sistema catalítico Rh-Cp'/Sol-gel: (a) Perfil cinético do exp.4; (b) Determinação da velocidade inicial do exp. 4.

Os sistemas Rh-Cp', Rh-Cp'/Aerosil 200 e Rh-Cp'/Sol-gel se mostraram ativos para hidrogenação de olefinas (Rh-Cp', $FR = 4,1 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$; Rh-Cp'/Aerosil 200, $FR = 2,3 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$; Rh-Cp'/Sol-gel, $FR = 89 \text{ min}^{-1}$), sendo possível de realizar várias reciclagens sem perda de atividade catalítica, resultando em um número de rotação $1,2 \times 10^4$ para o sistema Rh-Cp', de $1,0 \times 10^5$ para o sistema Rh-Cp' /Aerosil 200 e $2,0 \times 10^4$ para Rh-Cp' /Sol-gel.

4.5.4. Comparação da atividade catalíticas dos sistemas Rh-Cp'/Aerosil 200 e Rh-Cp'/Sol-gel com a literatura

Em comparação com catalisadores de ródio já descritos na literatura (Tabela 6), verifica-se que o sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 apresentou melhor atividade que todos aqueles citados e o sistema Rh-Cp'/Sol-gel foi o quarto sistema mais ativo.

Tabela 6 . Comparação dos sistemas Rh-Cp'/Aerosil 200 e Rh-Cp'/Sol-gel com alguns catalisadores encontrados na literatura.

Catalisador	Substrato	F.R.(min) ⁻¹	N.R	Rec.	N.R (total)	Ref.
1 Rh-Cp/ Aerosil 200	1,7-Octadieno	2,3x10 ⁵	6,7 x 10 ³	14	1,0 x 10 ⁵	Este trabalho
2 [Rh(nbd)(PPh ₃) ₂][PF ₆]/bmin[PF ₆]/Silica gel	1-Hexeno	821	5,93 x 10 ³	7	>5,0x10 ⁴	[98]
3 MCM41-L ¹ PPh ₂ RhClPPh ₃	Cicloexeno	120	1,0 x 10 ⁵	15	>10 ⁶	[33]
4 Rh-Cp/Sol-gel	1,7-Octadieno	89	1,1 x 10 ³	16	2,0 x 10 ⁴	Este trabalho
5 [(η ⁵ -Cp*) ₂ Rh ₂ (μ ₂ -Cl) ₃]PF ₆ /n-heptano/PEO 3350 + MeOH	1,9-Decadieno	79,2	380	25	9,0 x 10 ³	[46]
6 [Rh(nbd)(PPh ₃) ₂][PF ₆]/bminPF ₆ /MWCNTs	1-Hexeno	48,3	2,88 x 10 ³			[99]
7 RhCl[PC ₆ H ₄ -p-SiMe ₂ -(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃] ₃	1-Octeno	10,3	364	8	3,12 x 10 ³	[100]
8 [Rh(nbd)PPh ₃] ₂ ⁺ /bmin[BF ₄]/HBF ₄ /INCONEL	1,3-Ciclo-hexadieno	4,75				[101]
9 DVB-CpRhCl ₂	1-hexeno	4,22	>781	0	>781	[102]
10 [Rh(nbd)(PPh ₃) ₂] ⁺ /bmin[PF ₆]/H ₃ PO ₄ /INCONEL	1,3-Ciclo-hexadieno	2,33				[101]
11 SiO ₂ -L ² (PPh ₂) ₂ RhClPPh ₃	1-Dodeceno	0,64	100	12	>1,0 x 10 ³	[23]
12 SiO ₂ -L ¹ (PPh ₂) ₃ RhCl	1-Dodeceno	0,10	100	7	590	
13 SiO ₂ -L ³ (PPh ₂) ₂ RhClPPh ₃	1-Dodeceno	0,13	99	3	216	[21]
14 SiO ₂ -L ¹ PPh ₂ RhPPh ₂ L ¹ 'CICO	1-Dodeceno	0,01	100			

4.6. Natureza dos catalisadores heterogeneizados

A partir da forma dos perfis cinéticos, de estudos de hidrogenação de benzeno e de Microscopia Eletrônica de Transmissão, MET, foi possível inferir sobre a natureza das espécies catalíticas, se moleculares ou nanopartículas metálicas.

Com relação ao sistema Rh-Cp⁺/Aerosil 200, observa-se que o perfil cinético apresenta forma não sigmoideal (Figura 43) e que, na hidrogenação de benzeno não apresentou atividade significativa. De acordo com a literatura, essas duas observações, reforçam a hipótese de que a espécie ancorada seja molecular, já que o benzeno só poderia ser hidrogenado por nanopartículas metálicas. [103–105]

Buscando maiores esclarecimentos sobre a natureza do catalisador foram realizadas análises de MET nos catalisadores Rh-Cp⁺/Aerosil 200 e Rh-Cp⁺/Sol-gel antes e depois dos testes catalíticos. Caso as nanopartículas tivessem sido formadas, as imagens após os testes catalíticos revelariam sua presença. A comparação das imagens, (Figura 46), indica que não houve a formação de nanopartículas metálicas.

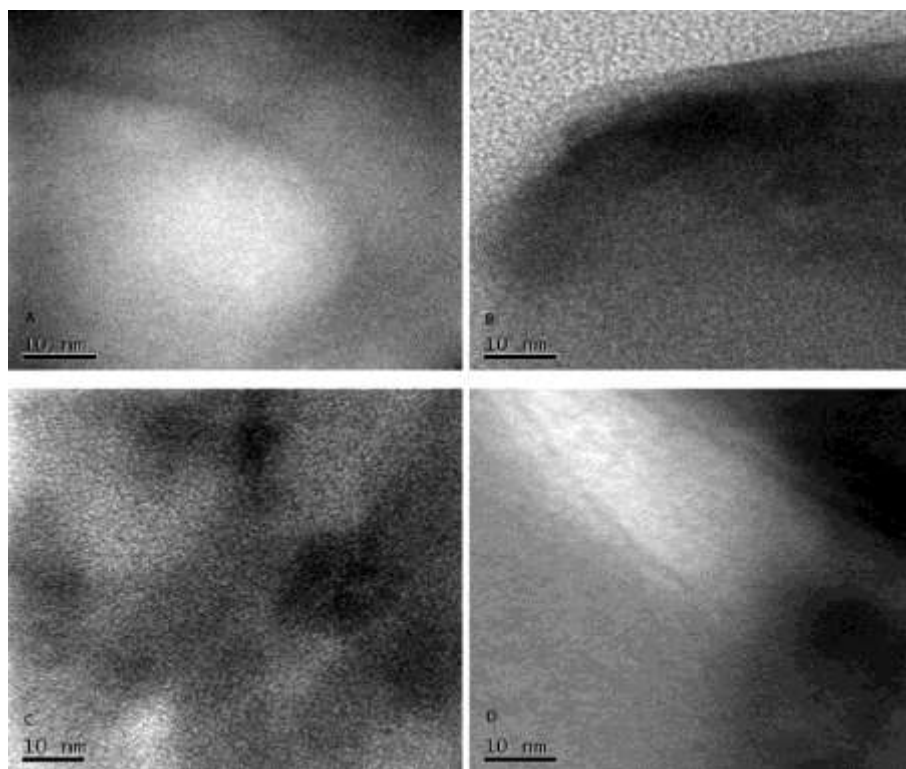


Figura 46. Imagens de MET dos catalisadores: (a) Rh-Cp⁺/Aerosil 200 antes dos testes catalíticos; (b) Rh-Cp⁺/Aerosil 200 pós testes catalíticos; (c) Rh-Cp⁺/Sol-gel antes dos testes catalíticos e (d) Rh-Cp⁺/Sol-gel pós testes catalíticos.

Para corroborar essa observação, foram realizadas análises de infravermelho dos catalisadores Rh-Cp'/Aerosil 200 e Rh-Cp'/Sol-gel após os testes catalíticos. Para maior clareza, os espectros de Rh-Cp'/Aerosil antes e depois dos testes catalíticos são mostrados juntos na Figura 47. Após os testes, o espectro apresenta pequenas alterações, mas as bandas $\nu(\text{CH})$ entre 2963 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} [75] e o $\nu(\text{C}=\text{C})$ em 1459 cm^{-1} permanecem no espectro [46,73,74]. Como essas bandas referem-se ao fragmento Cp' esse resultado é indicativo de que a espécie apresenta características de catalisador molecular. Não foram realizados estudos utilizando a técnica de RMN ^{13}C -CP-MAS que poderia auxiliar com maiores informações com relação a espécie ancorada após os testes catalíticos com relação ao sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 devido à pouca quantidade de catalisador, 46 mg, utilizada nos testes catalíticos e dificuldade de recuperação do catalisador.

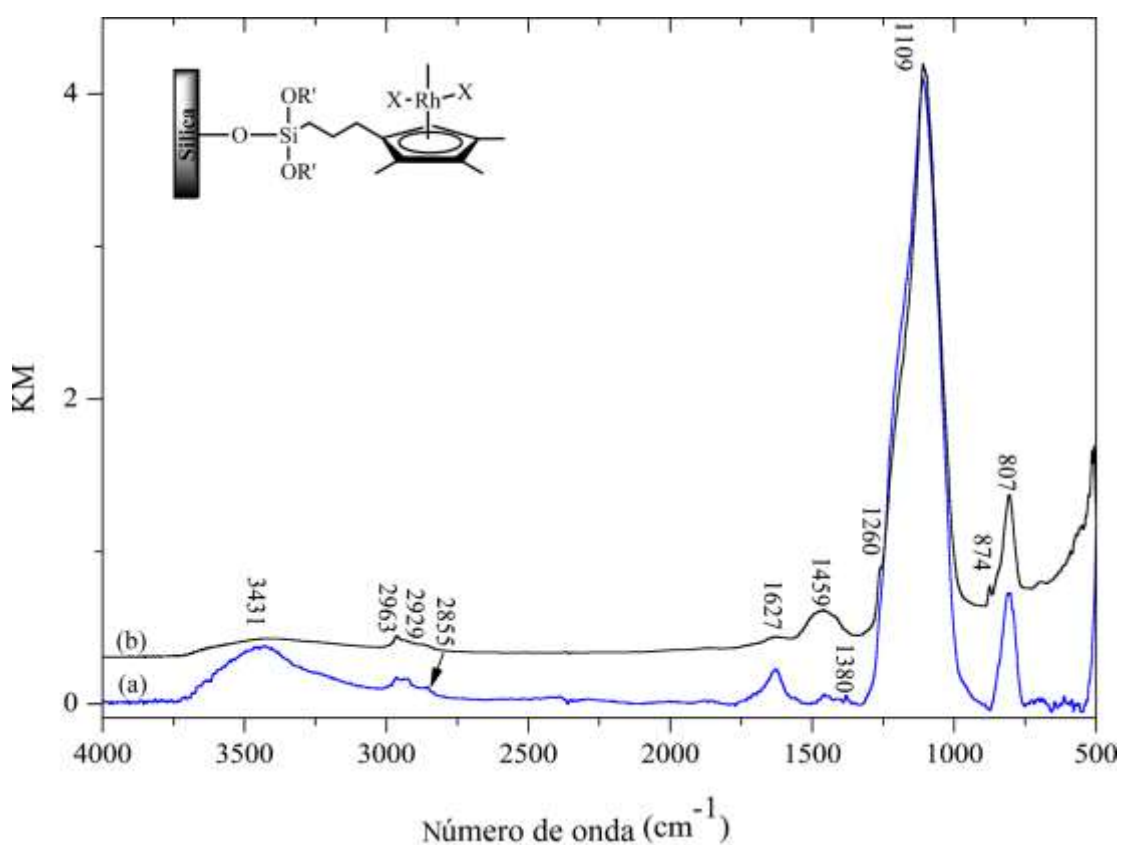


Figura 47. Espectros no infravermelho em DRIFTS na região de ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) do catalisador Rh-Cp'/Aerosil 200: (a) antes dos testes catalíticos e (b) após os testes catalíticos.

A análise por infravermelho do catalisador Rh-Cp'/Sol-gel depois dos testes catalíticos Figura 48 (a), quando comparado com o espectro no infravermelho do catalisador Rh-Cp'/Sol-gel antes dos testes catalíticos Figura 48 (b), indica que não houve modificação no fragmento Cp(Me)₄-propil pela presença das bandas de $\nu(\text{CH})$ entre 2956 cm^{-1} a 2858 cm^{-1} , a $\delta(\text{CH})$ em

1382 cm^{-1} [75] e do $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1460 cm^{-1} do Cp' coordenado ao ródio [46,73,74], indicando que a espécie ancorada mantém as características de um catalisador molecular.

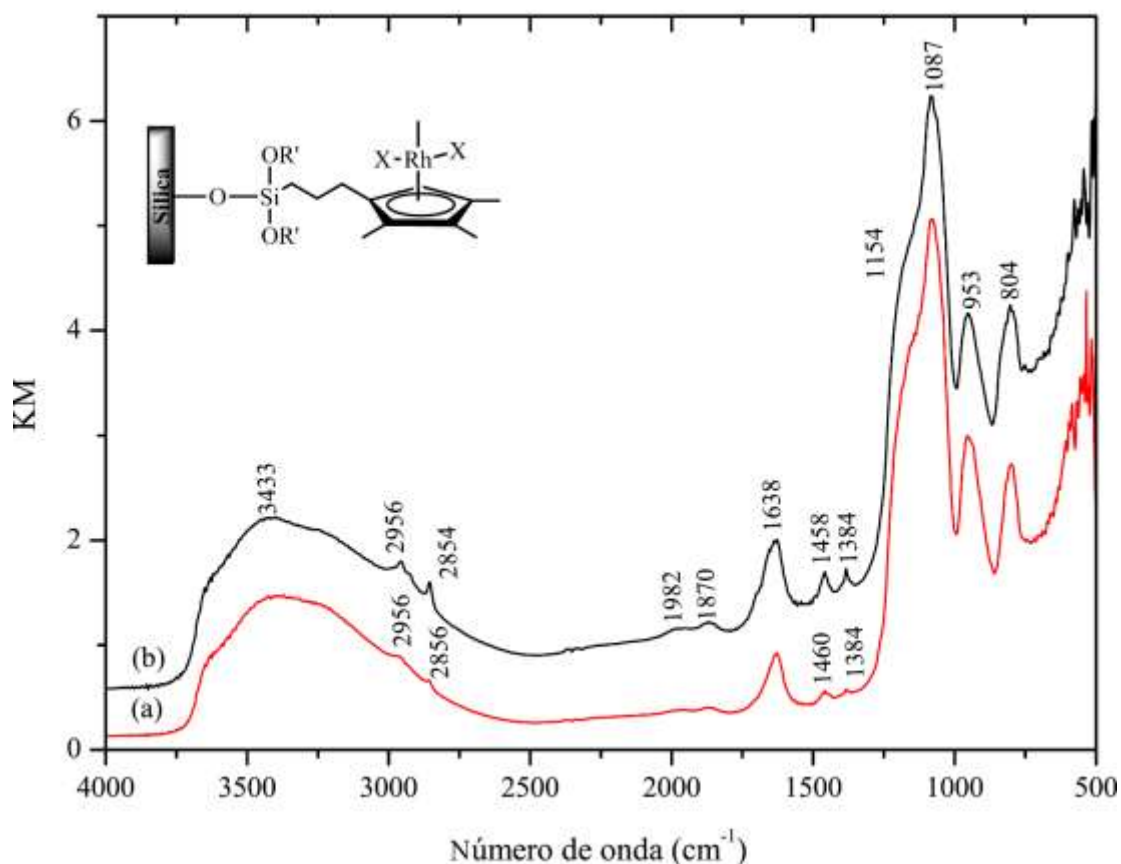


Figura 48. Espectros no infravermelho na região de ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) do catalisador Rh-Cp'/Sol-gel: (a) antes dos testes catalíticos e (b) após os testes catalíticos.

Para esse sistema foi possível obter os espectros de RMN de ^{13}C -CP-MAS pois nos testes catalíticos foi empregada uma quantidade maior de catalisador. Por essa razão os próximos resultados se referem apenas ao sistema Rh-Cp'/Sol-gel. Na Figura 49 são apresentados os espectros de RMN de ^{13}C -CP-MAS dos sistemas Rh-Cp'/Sol-gel antes (b) e depois (c) dos testes catalíticos. Na Figura 49 (a) foi incluído o espectro do Cp' copolimerizado com TEOS para auxiliar na interpretação. A atribuição completa dos sinais encontra-se na Tabela 7.

No espectro (b), o sinal em 17,9 ppm revela que o grupo $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ observado no ligante livre (a) desaparece, indicando que todos os grupos etoxilas reagiram. O sinal em 133 ppm no espectro (a) atribuído aos carbonos vinílicos no ligante livre, quase desaparece na presença de ródio, e um novo sinal próximo a 104 ppm aparece em seu lugar (b). Esse sinal está relacionado com os carbonos vinílicos do anel Cp' coordenado ao ródio. Após os testes catalíticos (c), surgiram sinais em 29,7 ppm e 72,5 ppm. Esses sinais devem estar relacionados

com a mudança de hapticidade do ligante de η^5 para η^4 através da transferência de hidrogênio do ródio para um carbono do ligante Cp'. [66–69,83,106–108] A mudança de hapticidade do ligante Cp', pode gerar três isômeros, como é representado na Figura 49 (c), em que o primeiro sinal deve corresponder ao Cp-CH₂ ligado ao carbono alílico [71] e o segundo carbono ao carbono alílico do anel Cp'. Um sinal em 36,1 ppm pode corresponder a Cp-CH₂ ligado ao carbono vinílico do Cp'. [71]

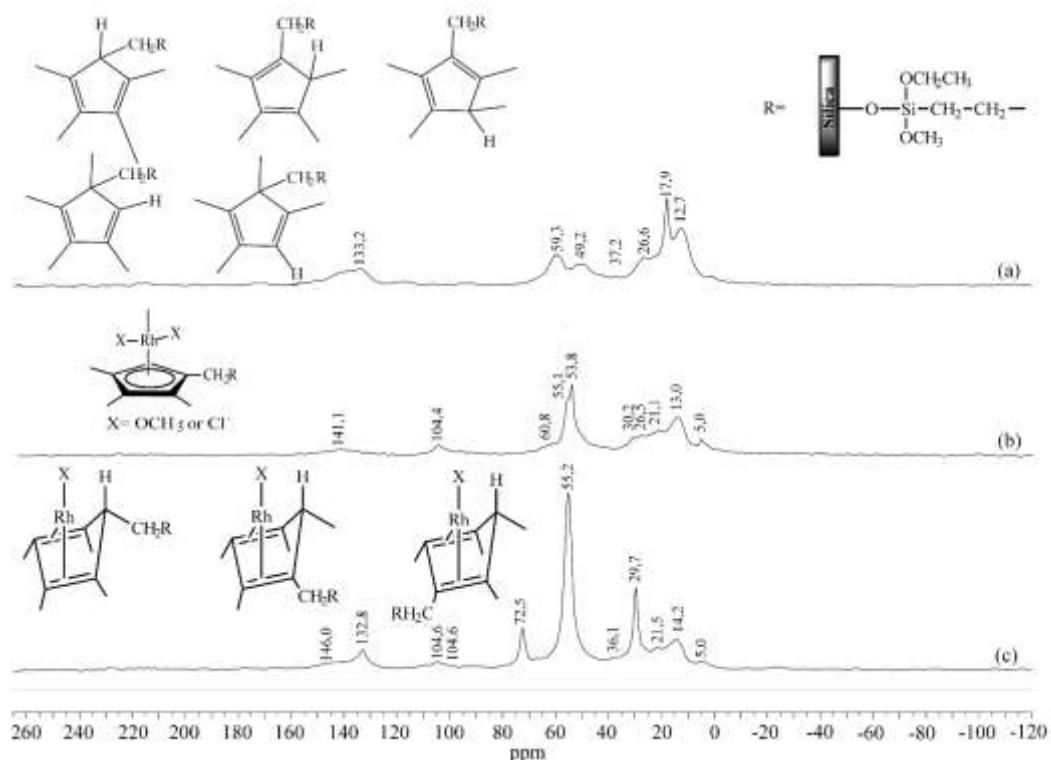


Figura 49. Espectros de RMN¹³C-CP-MAS: (a) ligante heterogeneizado via *sol-gel*; (b) Complexo Rh-Cp'/*Sol-gel* antes da catálise e (c) catalisador Rh-Cp'/*Sol-gel* depois da catálise.

Considerando a diferença na intensidade desses sinais (29,7 ppm e 36,1 ppm), o isômero ligado ao carbono alílico é claramente a forma majoritária.

4.7. Estudos com deutério e hidrogênio

O experimento de deuteração foi realizado para sustentar nossa hipótese de que o átomo de hidrogênio é transferido pelo ródio para o anel Cp' durante a catálise, alterando a hapticidade de 5 para 4. A Figura 50 (a) apresenta o espectro no infravermelho para o sistema Rh-Cp'/*Sol-gel* após a catálise (também apresentado na Figura 48 (b)), onde as bandas de $\nu(\text{CH})$ em 2854 cm^{-1} e em 1460 cm^{-1} estão claramente presentes. Ao tratar esse material sob atmosfera de

deutério (b), uma nova banda em 2158 cm^{-1} apareceu, e o $\nu(\text{CH})$ em 2854 cm^{-1} quase desapareceu. A razão entre as bandas é de 1,32, juntamente com nenhuma mudança perceptível na banda de $\nu(\text{C}=\text{C})$, que nos permite atribuir este comportamento a troca H/D no carbono alílico do anel $\eta^4\text{-Cp}'\text{-Rh}$.^[106] O processo de troca mostrou-se reversível pois tratando o material com H_2 (espectro (c)) a banda em 2854 cm^{-1} foi totalmente regenerada, e a banda em 2158 cm^{-1} desapareceu.

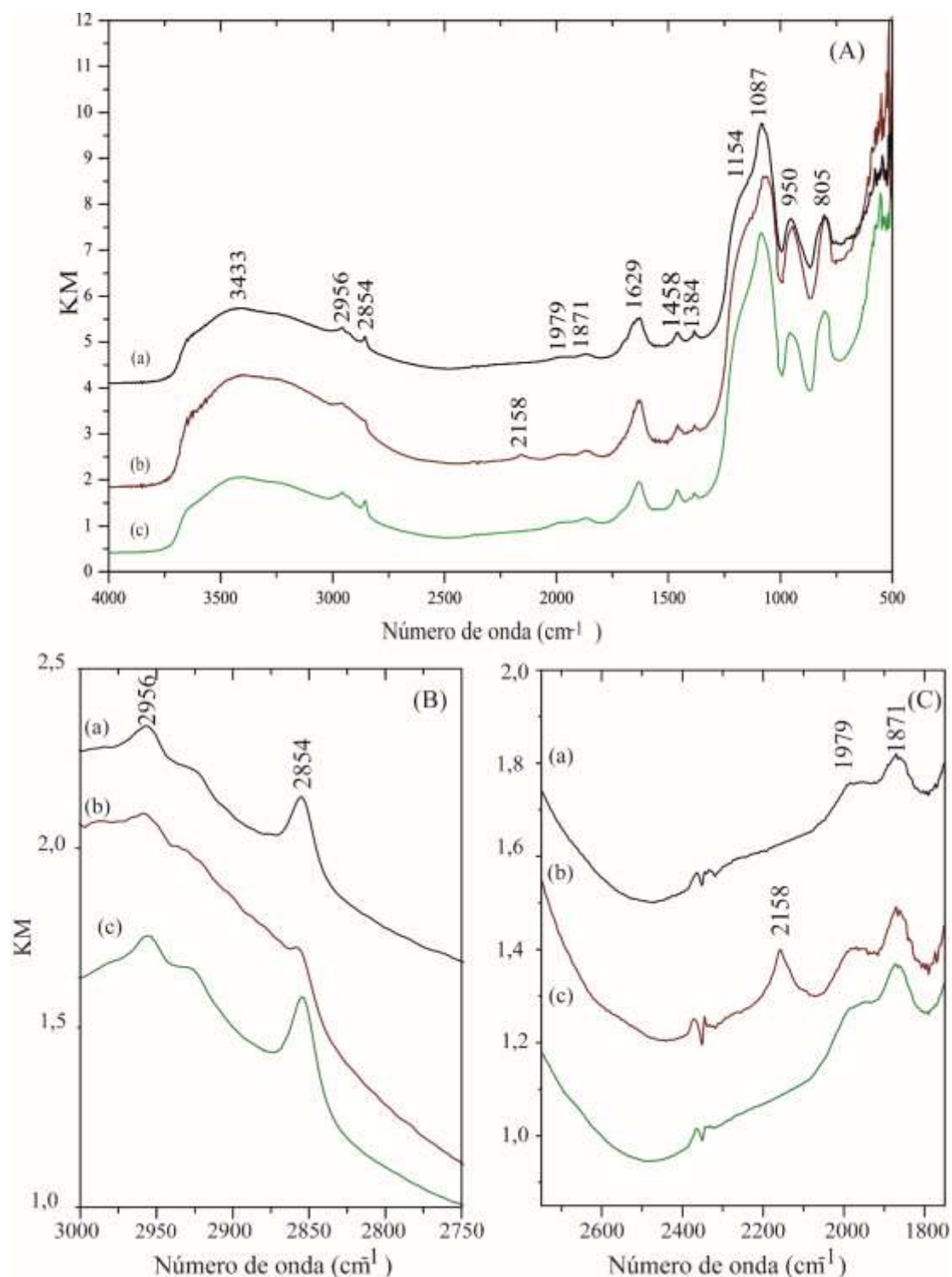


Figura 50. Espectros no infravermelho em DRIFTS ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) do catalisador Rh-Cp/Sol-gel: (A) (a) pós testes catalíticos; (b) pós tratamento com D_2 e (c) pós tratamento com H_2 ; (B) ampliação da região do espectro ($3000\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$), (a) pós os testes catalíticos; (b) pós tratamento com D_2 e (c) pós tratamento com H_2 ; (C) ampliação da região do espectro entre $2750\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$, (a) pós testes catalíticos; (b) pós tratamento com D_2 e (c) pós tratamento com H_2 .

Usando a espectroscopia de RMN, foi observado o que aconteceu com o pico referente ao carbono alílico do anel Cp' (próximo a 70 ppm) sob pressão de D₂. A Figura 51 mostra os espectros de RMN de ¹³C-CP-MAS para o catalisador pós catálise (a) e após o tratamento com D₂ com 40 bar e a 25°C durante 24 h (b). O espectro do material deuterado (b) tratado com 40 bar de H₂ a 25°C durante três semanas também foi incluído (c).

Após o tratamento com D₂, o sinal próximo a 70 ppm quase desaparece (b). A diminuição da intensidade do sinal do carbono terciário alílico na deuteração deve estar relacionado à perda de transferência de polarização do hidrogênio. Como esperado, considerando nossa atribuição anterior, o sinal em 29 ppm relacionado ao Rh-Cp' -CH₂ permanece intacto. Ao manter o sólido sob pressão de H₂ por um longo tempo (c) um aumento no sinal próximo a 70 ppm é perceptível indicando a reversibilidade do processo de deuteração, como indicado pelos estudos de infravermelho acima. O sinal em 29 ppm permaneceu inalterado, mas o sinal em 55 ppm diminuiu fortemente. Esse sinal pode estar relacionado ao Rh-OCH₃, que seria perdido na forma de metanol por hidrogenólise.^[109] O longo período de tratamento com H₂ também foi útil para apoiar nossas observações anteriores, que apontam para um catalisador robusto e principalmente molecular.

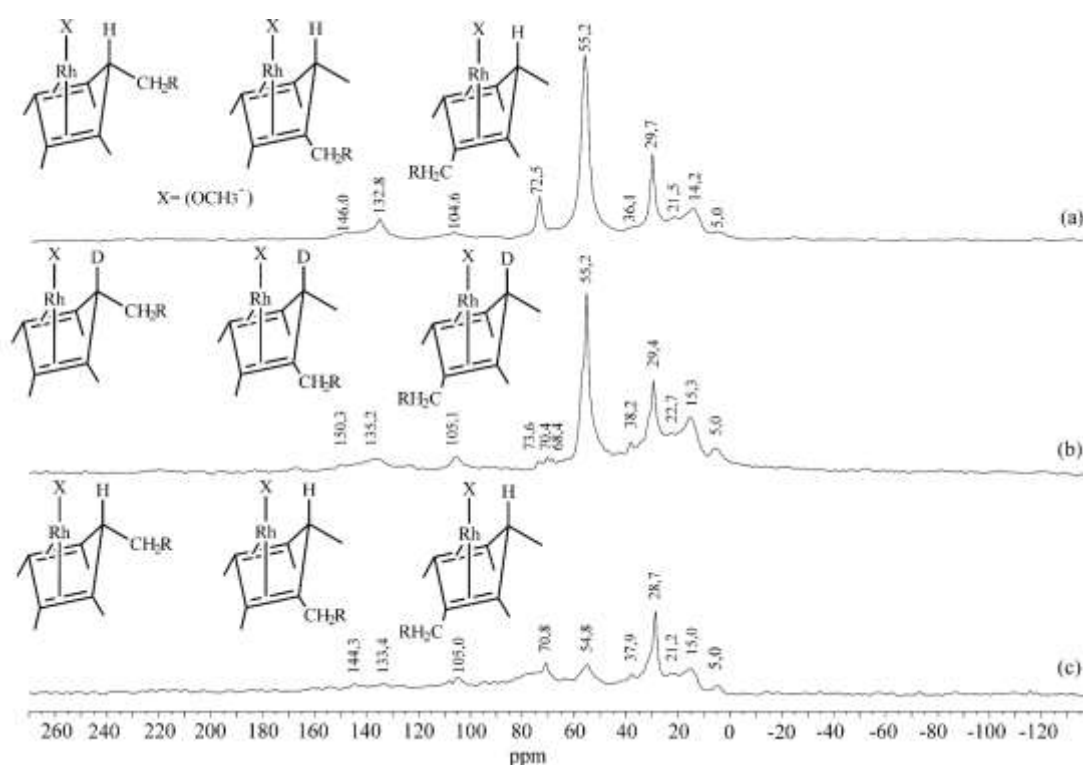


Figura 51. Espectros de RMN de ¹³C (¹³C -CP-MAS) do catalisador Rh-Cp'/Sol-gel: (a) após testes catalíticos; (b) após tratamento com D₂; (c) após tratamento com H₂.

Na Figura 52 são apresentadas etapas preliminares que explicam o intercâmbio H/D observado por infravermelho e RMN. O complexo **(1)** muda sua hapticidade de 4 para 5, gerando **(i)** por adição oxidativa. O complexo **(i)** reage com D₂ ativado pela assistência de metanol ou a sílica (ativação heterolítica) gerando o complexo aniônico **(ii)**. O complexo **(ii)** pode reorganizar formando **(iii)**, HD e ROH. Finalmente, o complexo **(2)** é formado a partir de **(iii)** por uma etapa de eliminação redutiva. Da mesma forma, quando **(2)** é tratado com H₂ gera **(1)** seguindo pelas etapas **(i)**, **(ii)** e **(iii)**. Tais equilíbrios seriam responsáveis pela presença do sinal em 105 ppm (sinal dos carbonos do anel Cp') após tratamento com H₂ ou D₂.

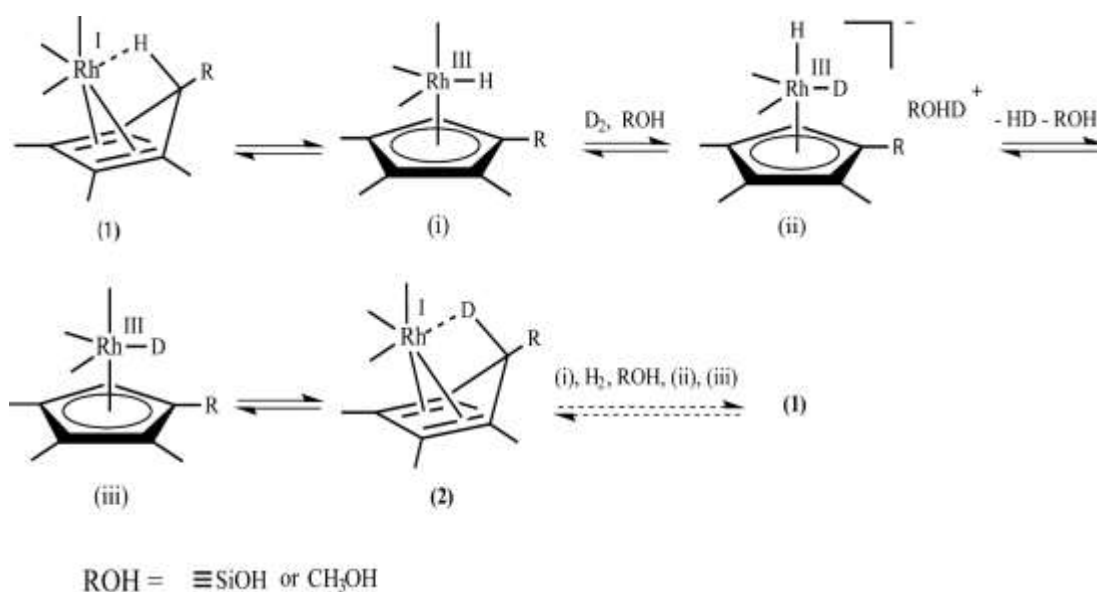


Figura 52. Proposta para o processo reversível de troca H/D.

Na Figura 53 é apresentado nossa proposta para um ciclo catalítico molecular que pode operar sob as condições dadas por este trabalho. No início, uma espécie Cp'-Rh (III) reagiria com H₂, liberando HX e formando um complexo Rh-H **(i)** que coordenaria 1-hexeno (substrato) em **(A)**. O complexo **(i)** estaria em equilíbrio com o complexo **(1)** (como proposto na Figura 52). Uma etapa de inserção/migração resulta em **(B)** que coordenaria mais uma molécula de H₂, formando **(C)**. Através de uma interação metatética, **(i)** seria regenerado com a liberação de n-hexano.

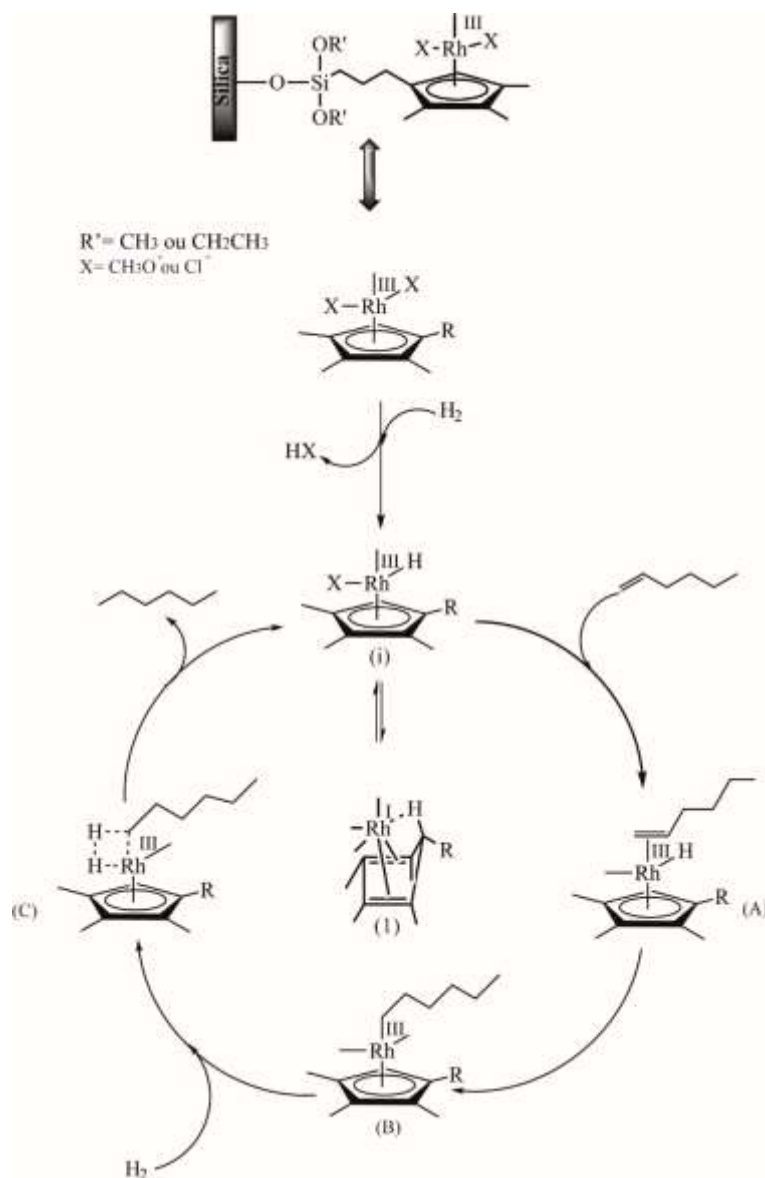
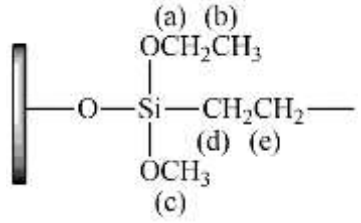
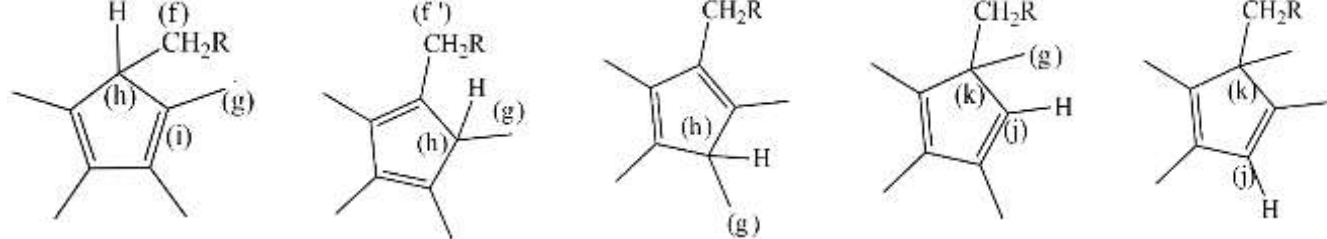
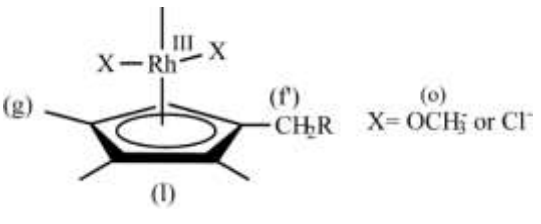
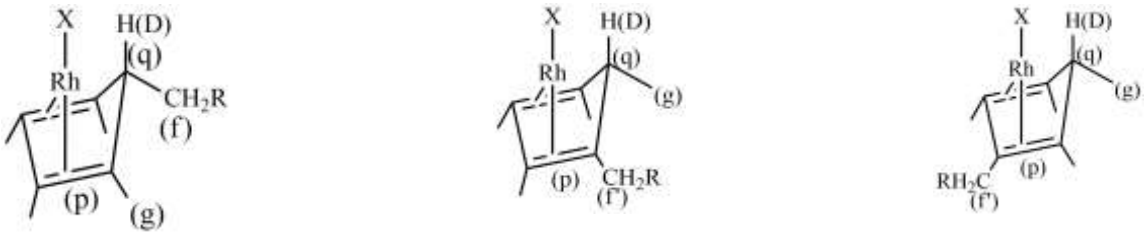


Figura 53. Proposta de ciclo catalítico para os sistemas Rh-Cp'/*Sol-gel* e Rh-Cp'/Aerosil 200.

Sistemas catalíticos formados por Rh-(Cp')-Si-OR₃ suportados em sílica Aerosil 200 ou pelo método *sol-gel* mostraram-se ativos e robustos para a hidrogenação de dupla ligação, permitindo muitas reciclagens (N.R = 1,0 x 10⁵ (Rh-Cp' /Aerosil 200 e 2,0 x 10⁴ (Rh-Cp' /*Sol-gel*)). O sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 apresentou FR tão alto quanto 2,3 x 10⁵ min⁻¹, muito mais alto que o sistema Rh-Cp'/*Sol-gel* (FR= 89 min⁻¹). Este comportamento foi atribuído à melhor disponibilidade dos sítios catalíticos no sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 do que no sistema Rh-Cp' /*Sol-gel*. Em ambos os casos, a natureza do catalisador parece ser molecular, como indicado pelos estudos de MET, IV e RMN. Uma observação mais detalhada usando os experimentos

de RMN ^{13}C -CP-MAS e infravermelho do sistema Rh-Cp'/*Sol-gel* sugere a formação de espécies de η^4 -Cp-Rh na superfície da sílica após experimentos catalíticos, que seriam formados por uma transferência de prótons intramolecular reversível do ródio para o ligante Cp'.

Tabela 7. Atribuições aos picos de RMN de ^{13}C (^{13}C -CP-MAS). (R representa a matriz de sílica na linha 1)

Estrutura Molecular	δ (ppm)	Ref.
	(a) 59,3 (b) 17,9 (c) 49,2 (d) 12,7 (e) 17,9	[37,42– 44,58,71,93]
	(f ; f') 26,6 ; 37,2 (g) 12,7- 17,9 (h) 49,2 (i) 133,2 (j) 133,2 (k) 59,3	[71]
	(f') 30,2 (g) 13,0 (l) 104,4 (o) 55,8	[18,35,37,42,44,58 ,60,62,71,78– 83,109–111]
	(f,f') 29,7; 36,1 (g) 14,2;29,7 (p) 72,5 (q) 72,5	[66,106]

4.8. Precursor catalítico [Rh-Cp']PF₆

Embora as técnicas utilizadas não tenham permitido elucidar a estrutura do complexo Rh-Cp', o sistema catalítico Rh-Cp' ativou-se após a adição KPF₆ e os estudos das fases catalíticas por espectroscopia no infravermelho sugeriram a formação de espécies catiônicas. Motivados pelos resultados obtidos nos testes catalíticos (Tabela 1), resolveu-se adicionar KPF₆ ao complexo para gerar espécies catiônicas de Rh, [Rh-Cp']PF₆, para depois imobilizá-las em sílica.

4.8.1. Espectroscopia no infravermelho

No espectro no infravermelho do precursor [Rh-Cp']PF₆ (Figura 54) as bandas em 2959 cm⁻¹, 2926 cm⁻¹ e 2866 cm⁻¹ são atribuídas ao ν(CH) e a banda em 1380 cm⁻¹ ao δ(CH).^[75,76] A banda de ν(C=C) do anel Cp' ocorre em 1455 cm⁻¹.^[46,73,74] As bandas fortes em 833 cm⁻¹ e em 559 cm⁻¹, atribuídas ao ν(P-F) do ânion PF₆, indicam que houve a formação de uma espécie catiônica de ródio, pois bandas de ν(P-F) em sais como KPF₆ ocorrem 794 cm⁻¹ e 551 cm⁻¹ (anexo 8.11), e para o complexo [Rh₂Cp'₂(μ-Cl)₃]PF₆, em 875 cm⁻¹, 836 cm⁻¹ e 557 cm⁻¹.^[46,73]

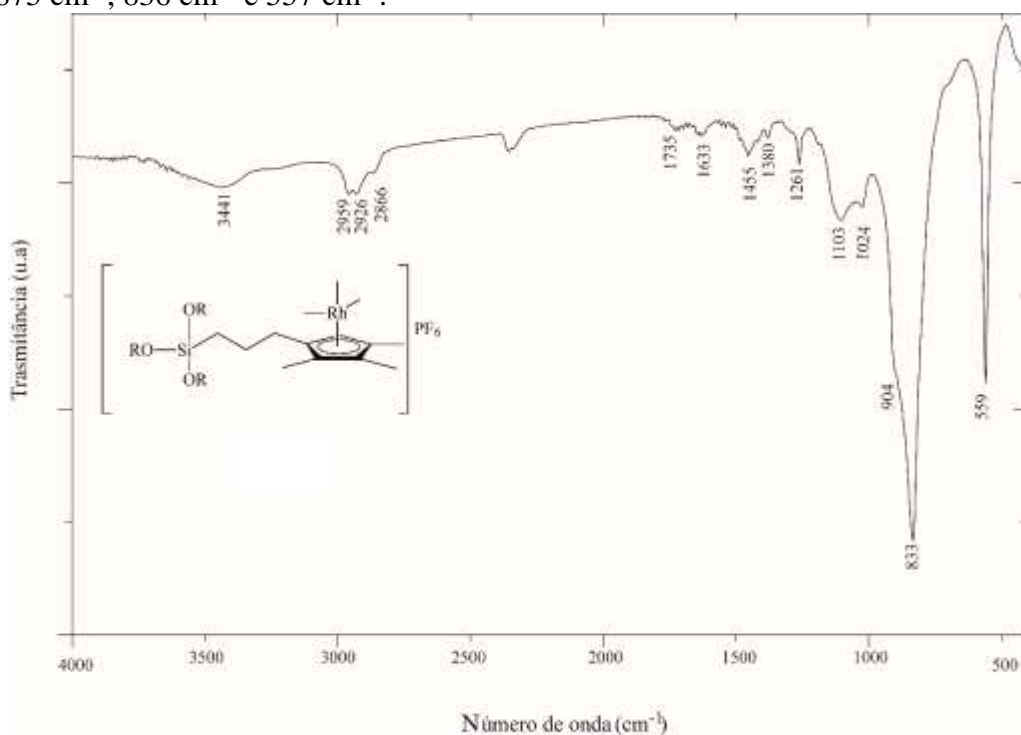


Figura 54. Espectro no infravermelho em ATR (4000-500 cm⁻¹) do precursor catalítico [Rh-Cp']PF₆.

As bandas em 1103 cm^{-1} e 1024 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento Si-O, essas bandas no precursor catalítico $[\text{Rh-Cp}']\text{PF}_6$ podem indicar que houve substituição dos grupos etoxilas por metoxilas ^[76]. As bandas de estiramento Si-O-CH₃ podem estar sobrepostas com as bandas 1103 cm^{-1} atribuída ao estiramento Si-O e a banda 833 cm^{-1} pode ser a sobreposição das bandas de $\nu(\text{Si-O-CH}_3)$ e $\nu(\text{P-F})$ e a banda 559 cm^{-1} atribuído ao $\nu(\text{P-F})$. Ainda é observada a banda em 1261 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{Si-C})$.^[77]

4.8.2. Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P

Assim como no complexo Rh-Cp' não foi possível a caracterização através de RMN de ¹H e ¹³C de líquidos, entanto foi possível a caracterização do complexo através da análise de RMN de ³¹P de líquido (Figura 55). O heptupletto em $-144,6\text{ ppm}$ com $J_{\text{PF}_6} = 707\text{ Hz}$, atribuído ao contra-íon PF₆ reforça a obtenção de uma espécie catiônica por analogia ao espectro do complexo $[\text{RhCp}^*(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$.^[73]

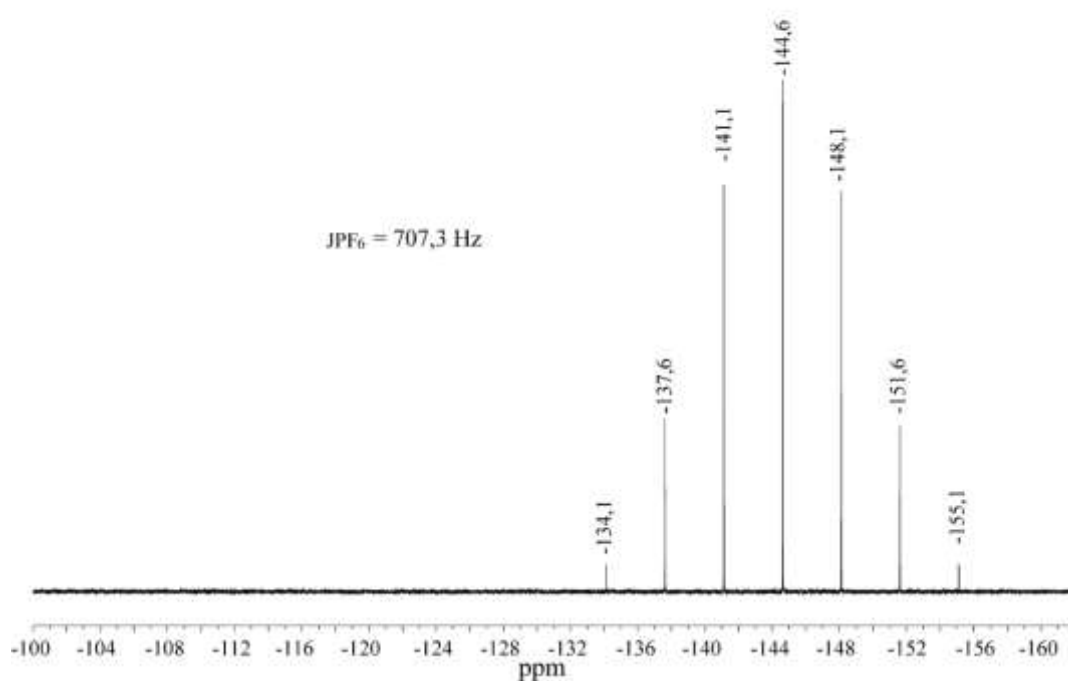


Figura 55. Espectro de RMN de ³¹P do complexo $[\text{Rh-Cp}']\text{PF}_6$.

4.8.3. Imobilização do precursor $[Rh-Cp']PF_6$ em sílica *sol-gel*

A espécie $[Rh-Cp']PF_6$ foi imobilizada em sílica via processo *sol-gel* por copolimerização com TEOS. A seguir, são apresentados os resultados de caracterização desse processo.

4.8.3.1. Espectroscopia no Infravermelho

Na Figura 56 apresenta-se o espectro no infravermelho do $[Rh-Cp']PF_6/Sol-gel$. A observação da banda em 1461 cm^{-1} , atribuída ao $\nu(C=C)$ ^[46,73,74] do ligante Cp' , indica que houve a imobilização da espécie $Rh-Cp'$ na sílica-*sol-gel*.

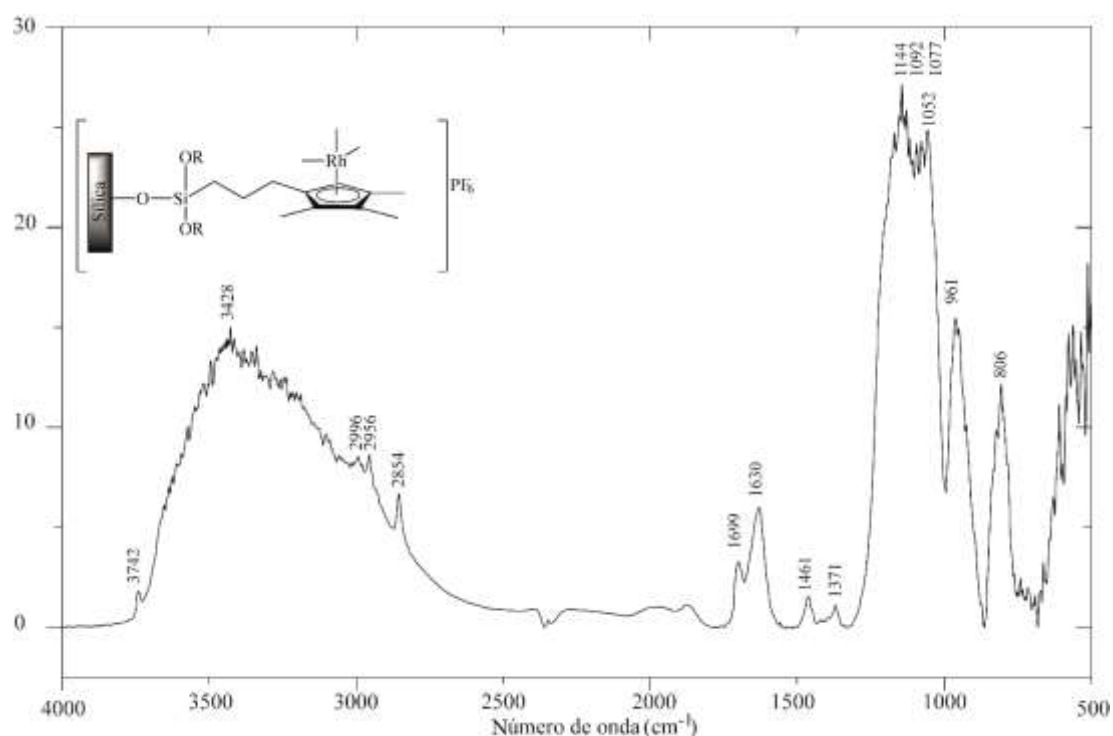


Figura 56. Análise no Infravermelho em DRIFTS ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) do precursor catalítico $[Rh-Cp']PF_6/Sol-gel$.

As bandas em 2996 cm^{-1} , 2956 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} são atribuídas ao $\nu(CH)$ e a banda em 1371 cm^{-1} ao $\delta(CH)$ ^[75,76]. As bandas características da sílica também são observadas como $\nu(Si-OH)$ do silanol isolado em 3742 cm^{-1} ^[91], e a $\nu(Si-OH)$ 961 cm^{-1} . ^[88-90] As bandas 3428 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} são atribuídos ao $\nu(OH)$ e $\delta(OH)$ da água fisiosorvida. ^[88,91]

As bandas entre 1144 cm^{-1} a 1052 cm^{-1} podem não ser apenas atribuídas ao $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ da sílica, pois a forma apresentada pelas bandas é diferente das observadas no espectro de Rh-Cp'/Aerosil 200 (Figura 33) e o Rh-Cp'/Sol-gel (Figura 35). Também não foram observadas as bandas de $\nu(\text{P-F})$ características do contra-íon KPF_6 .^[46,73] Essas observações sugerem que ânion PF_6^- poderia ter sofrido hidrólise devido às condições reacionais do processo *sol-gel* formando o íon PO_4^{3-} que absorve fortemente na região de $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.^[76]

4.8.3.2. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido – (RMN de ^{13}C -CP-MAS)

O espectro de RMN de ^{13}C (^{13}C RMN-CP-MAS) do $[\text{Rh-Cp}']\text{PF}_6/\text{Sol-gel}$ (Figura 57) mostra a imobilização do precursor catalítico pela presença do sinal em $102,9$ ppm atribuído aos carbonos vinílicos do ligante Cp' coordenados ao ródio. Os picos em $10,9$ ppm, $17,6$ ppm e $24,5$ ppm são atribuídos a carbonos da cadeia n-propil do alcoxissilano^[37,44], o pico em $10,9$ ppm também é atribuído as metilas do ligante Cp'.

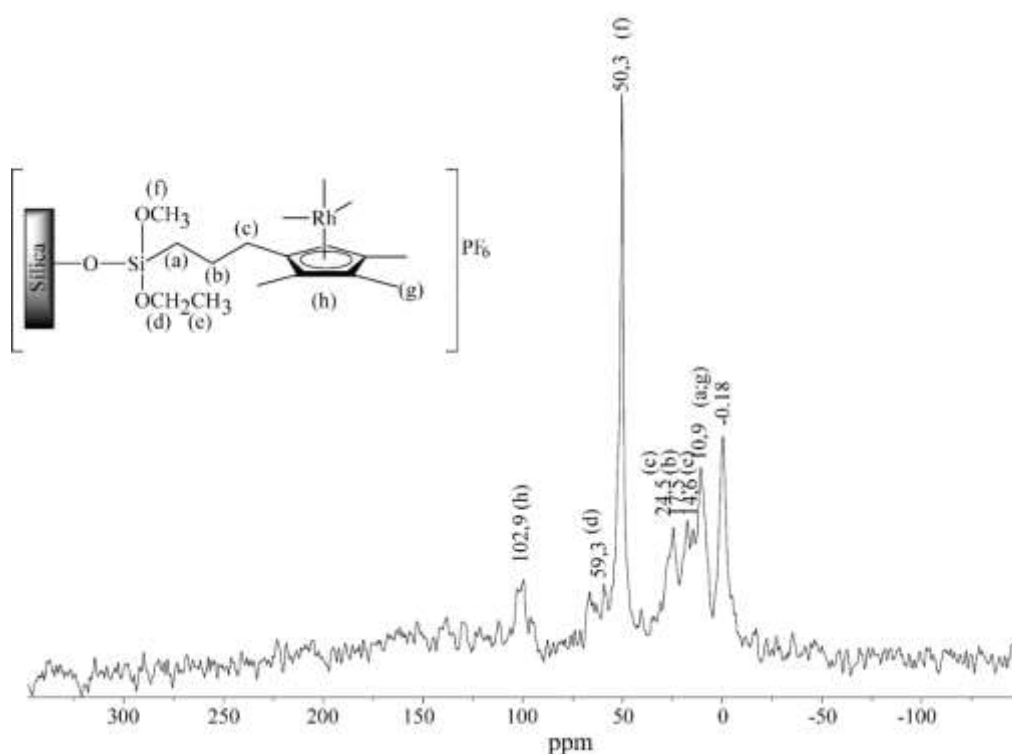


Figura 57. Espectro de RMN de ^{13}C (^{13}C -RMN-CP-MAS) do precursor catalítico $[\text{Rh-Cp}']\text{PF}_6/\text{Sol-gel}$.

Ainda são observados os picos em 50,3 ppm atribuído ao Si-O \underline{C} H₃ gerado pela substituição dos grupos etoxilas que não reagiram para formar a rede da sílica. Ainda são observados sinais referentes aos grupos etoxilas em 59,3 ppm Si-O \underline{C} H₂CH₃ e 14,6 ppm Si-OCH₂ \underline{C} H₃ que não reagiram. [37,44,58,93]

4.8.3.3. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido – (RMN de ³¹P -CP-MAS)

O espectro de RMN de ³¹P no estado sólido do precursor [Rh-Cp']PF₆/Sol-gel (Figura 58 (a)) apresenta um pico em 3,6 ppm que não pode ser atribuída ao ânion PF₆⁻, pois este deveria apresentar um sinal em 146,1 ppm conforme é mostrado no espectro do KPF₆, Figura 58 (b). O pico em 3,6 ppm pode ser atribuído ao ânion PO₄³⁻, reafirmando as observações feitas na análise no infravermelho do [Rh-Cp']PF₆/Sol-gel (Figura 58), que mostra que o ânion PF₆⁻ se decompõe ao longo da formação do sol-gel. A decomposição do ânion PF₆⁻ ocorre pela presença de H⁺, usado como catalisador para o processo sol-gel, que reage com o PF₆⁻ formando HF e PF₅ (1), seguido pela hidrólise do PF₅ (2-5), Figura 59. [112]

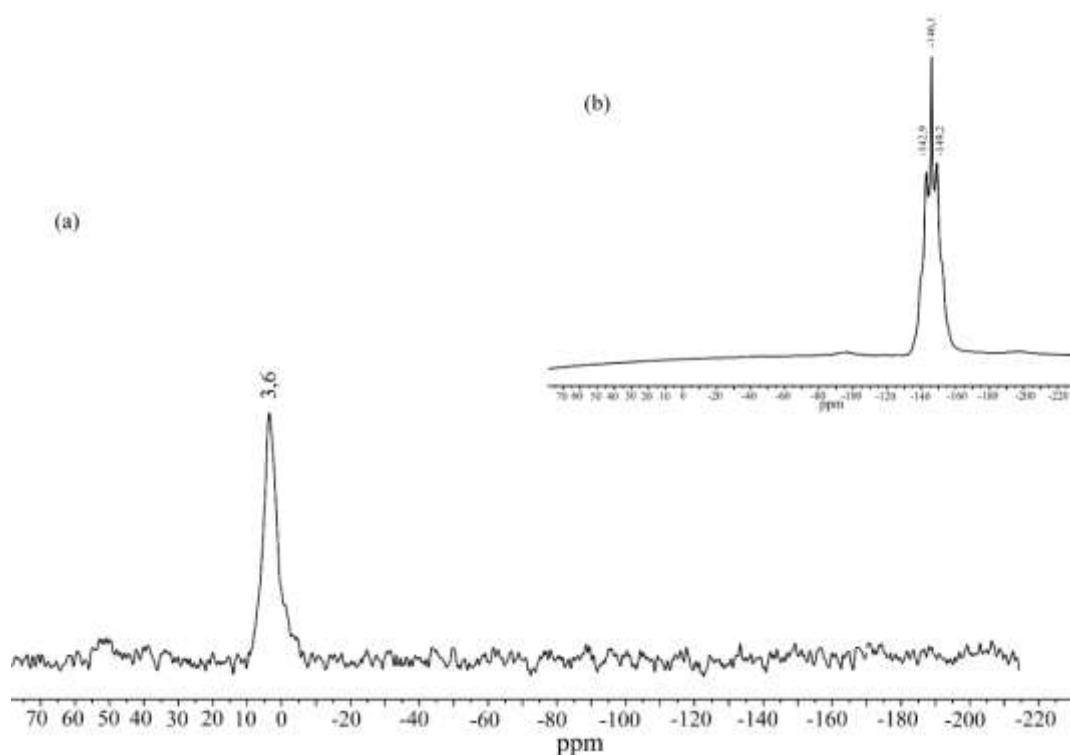


Figura 58. Espectro de RMN ³¹P RMN-MAS no estado sólido: (a) precursor catalítico [Rh-Cp']PF₆/Sol-gel e (b) KPF₆.

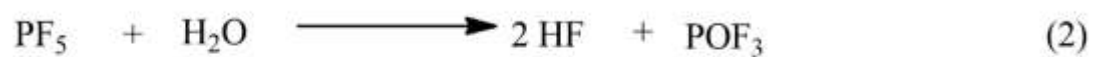


Figura 59. Hidrólise do PF_6^- .

Como o aniôn PF_6^- sofreu hidrólise, não foram realizados testes catalíticos com o material obtido pela imobilização do precursor PF_6^- .

5. Conclusão

O ligante trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano (Cp'), foi sintetizado a partir da reação entre o 3-iodopropiltrióxissilano e $K[C_5Me_4]$, obtendo-se um rendimento de cerca de 86%. O produto foi obtido como uma mistura de isômeros: 3 isômeros alílicos (45,45%) e 2 isômeros vinílicos (54,55%), determinado através do espectro de 1H -RMN.

O complexo Rh-Cp' foi preparado baseando-se na metodologia descrita por Peter Maitlis para o análogo $[Rh(\eta^5-Cp^*)_2(\mu-Cl)Cl]_2$. No entanto, a estrutura dimérica do complexo Rh-Cp' não pôde ser comprovada, pois no espectro de ESI não foi observado o íon molecular e sim diversos fragmentos que podem tanto terem sido gerados durante a etapa de síntese quanto no processo de ionização no espectrômetro. O RMN em fase líquida, de 1H ou de ^{13}C , não apresentou resolução que permitisse a elucidação da estrutura do complexo. A dificuldade na determinação da estrutura do complexo Rh-Cp' foi atribuída ao meio reacional, que pode ter causado a polimerização da porção alcoxissilano do complexo devido à presença de ácidos (ácido de Lewis, Rh^{+3} e ácido de Arrhenius, HCl proveniente do $RhCl_3 \cdot nH_2O$). No entanto, os espectros no infravermelho e de RMN de ^{13}C no estado sólido, possibilitaram determinar a formação do complexo Rh-Cp'. Pela espectroscopia no infravermelho, constatou-se a ausência da banda em 3076 cm^{-1} , atribuída do ligante Cp' livre, indicando a desprotonação do ligante e formação do Rh-Cp'. Já, através de RMN de ^{13}C no estado sólido, o sinal em 100,1 ppm confirmou a coordenação do ródio ao ligante Cp', formando o complexo Rh-Cp'.

O complexo Rh-Cp' foi ativo em reações de hidrogenação de 1-hexeno e 1,7-octadieno, possibilitando mais de 25 reações de hidrogenação e totalizando um NR de $1,2 \times 10^4$ ciclos. Ao longo das reações catalíticas, observou-se a formação de um sólido de coloração marrom. Esse sólido foi isolado da solução catalítica, sendo realizados testes catalíticos com ambas fases que se apresentaram ativas para hidrogenação de 1-hexeno e 1,7-octadieno. As fases do sistema Rh-Cp' foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho e não se observaram grandes diferenças nos espectros do sólido e da solução, quando comparados ao espectro no infravermelho do complexo de partida. No entanto, as modificações observadas nos espectros no infravermelho revelaram a formação de espécies catiônicas, tanto no sólido como na solução, pela adição de KPF_6 ao sistema. No sólido, houve evidências da formação de siloxanos. Portanto o sólido pode

ser um polímero ou um oligômero, formado ao longo das recargas pela presença de ácido no meio reacional.

O complexo Rh-Cp' foi suportado em sílica Aerosil 200 e em sílica *sol-gel*. Os sistemas apresentaram-se ativos e robustos para hidrogenação de 1-hexeno e 1,7-octadieno, permitindo muitas reciclagens e totalizando um NR de $1,0 \times 10^5$, para o sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 e de $2,0 \times 10^4$, para o sistema Rh-Cp'/*Sol-gel*. O sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 apresentou-se mais ativo ($FR = 2,3 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$) que o sistema Rh-Cp'/*Sol-gel* ($FR = 89 \text{ min}^{-1}$). A maior atividade catalítica apresentada pelo sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 foi atribuída à melhor disponibilidade dos sítios ativos do que no sistema Rh-Cp'/*Sol-gel*. Em ambos os casos, a natureza do catalisador parece ser molecular, como indicado pelos estudos de MET, IV e RMN. Uma observação mais detalhada, usando os experimentos de RMN ^{13}C -CP-MAS e infravermelho do sistema Rh-Cp'/*Sol-gel*, sugere a formação de espécies de η^4 -Cp-Rh na superfície da sílica após experimentos catalíticos, que seriam formados por uma transferência de prótons intramolecular reversível do ródio para o ligante Cp'.

6. Sugestões para continuidade do trabalho

Considerando o objetivo geral do trabalho foi estudar complexos de ródio suportados em sílica com ligantes ciclopentadienila e estudo das espécies resultantes em reações de hidrogenação de olefinas, é adequado sugerir estudos que poderiam levar a um maior conhecimento sobre as espécies Rh-Cp' suportadas em sílica.

1. A imobilização de complexos de ródio coordenados a ligantes ciclopentadienila suportados em sílica Aerosil 200 obtidos através das rotas C e D e da rota F, pelo método *sol-gel*. A continuidade dos estudos com o ligante Cp' suportado em sílica pelas rotas C, D e F apresentadas nesse trabalho justificam-se pelo conhecimento adquirido ao longo deste trabalho referente à funcionalização de ligantes ciclopentadienila que levaram à síntese do ligante Cp' com sucesso. Os precursores catalíticos obtidos através das rotas C, D e F após reação com $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, podem ser estudados em reações catalíticas de hidrogenação de olefinas, fim de determinar qual rota fornece o catalisador heterogeneizado Rh-Cp' mais eficiente.

2. Nesse trabalho tentou-se imobilizar a espécie $[\text{Rh-Cp}']\text{PF}_6$ em sílica *sol-gel*, porém observou-se a hidrólise do ânion PF_6^- a PO_4^{3-} devido ao meio ácido utilizado para formação da rede da sílica. A fim de evitar a hidrólise do anion PF_6^- , sugere-se a utilização de meio básico no processo *sol-gel*.

7. Referências bibliográficas

- [1] M. Bochmann, *Organometallics and Catalysis: an Introduction*, Oxford University Press., Oxford, 2014, p. 342.
- [2] D. Astruc, *Catalysis, Organometallic Chemistry and*, Springer, New York, 2007, p. 609.
- [3] B. Cornils, W.A. Hermann, M. Beller, R. Paciullo, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes*, Wiley-VHC, Weinheim, Germany, 2000, p. 1872.
- [4] Y. Iwasawa, *Tailored Metal Catalysts*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1985, p. 333.
- [5] N. Madhavan, C.W. Jones, M. Weck, Rational Approach to Polymer-Supported Catalysts : Synergy between Catalytic Reaction Mechanism and Polymer Design, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 1153.
- [6] E.L. Margelefsky, K. Zeidan, M.E. Davis, Cooperative catalysis by silica-supported organic functional groups, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1118.
- [7] A.F. Trindade, P.M.P. Gois, C.A.M. Afonso, Recyclable Stereoselective Catalysts, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 418.
- [8] Z. Wang, G. Chen, K. Ding, Self-Supported Catalysts, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 322.
- [9] D.T. Genna, A.G. Wong-foy, A.J. Matzger, M.S. Sanford, Heterogenization of Homogeneous Catalysts in Metal – Organic Frameworks via Cation Exchange, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10586.
- [10] Y.. Banmwarth, W.; Bergbreiter, D.E.; Desai, D.E.; B., Hagg R.; Horm, J.; Jas, G.; Koppe, C.O.; Kirschann, A., L.J.; Michalek, F.; Roller, S.; Schöning, K.V.; Tzschucke, C.C.; Hazumi, *Topics in Current Chemistry*, Springer-V, Berlin, 2004, p. 1.
- [11] E. Fraile, J.M.; García, Mayoral, J.A.; Pires, Heterogenized Homogeneous Catalysts for fine Chemical Production Catalysis of Metal Complexes, in: *Heterog. Homog. Catal. Fine Chem. Production Catal. Met. Complexes*, 2010, p. 65.
- [12] C. Copéret, A. Comas-Vives, M.P. Conley, D.P. Estes, A. Fedorov, V. Mougél, H. Nagaé, F. Núñez-Zarur, P.A. Zhizhko, Surface Organometallic and Coordination Chemistry toward Single-Site Heterogeneous Catalysts: Strategies, Methods, Structures, and Activities, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 323.

- [13] J.D.A. Pelletier, J.M. Basset, Catalysis by Design: Well-Defined Single-Site Heterogeneous Catalysts, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49, 664.
- [14] J. Blümel, Linkers and catalysts immobilized on oxide supports: New insights by solid-state NMR spectroscopy, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2410.
- [15] A.R. McDonald, C. Müller, D. Vogt, G.P.M. van Klink, G. van Koten, BINAP-Ru and -Rh catalysts covalently immobilised on silica and their repeated application in asymmetric hydrogenation, *Green Chem.*, **2008**, 10, 424.
- [16] B. Marciniak, K. Szubert, M.J. Potrzebowski, I. Kownacki, H. Maciejewski, Catalysis of hydrosilylation by well-defined surface rhodium siloxide phosphine complexes, *ChemCatChem.*, **2009**, 1,304.
- [17] K.J. Stanger, J.W. Wiench, M. Pruski, R.J. Angelici, ³¹P NMR and IR characterization of enantioselective olefin and arene hydrogenation catalysts containing a rhodium-chiral phosphine complex tethered on silica, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2003**, 195,63.
- [18] J. Long, G. Liu, T. Cheng, H. Yao, Q. Qian, J. Zhuang, F. Gao, H. Li, Immobilization of rhodium-based transfer hydrogenation catalysts on mesoporous silica materials, *J. Catal.*, **2013**, 298, 41.
- [19] J.D. Ribeiro De Campos, R. Buffon, Olefin hydroformylation by sol-gel entrapped rhodium catalysts bearing hydrolysable ligands, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 16, 17.
- [20] I. Volovych, M. Schwarze, T. Hamerla, J. Blum, R. Schomäcker, Enantioselective hydrogenation of itaconic acid and its derivatives with sol-gel immobilized Rh/BPPM catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2013**, 366, 359.
- [21] C. Merckle, S. Haubrich, J. Blümel, Immobilized rhodium hydrogenation catalysts, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 627, 44.
- [22] C.M. Standfest-Hauser, T. Lummerstorfer, R. Schmid, H. Hoffmann, K. Kirchner, M. Puchberger, A.M. Trzeciak, E. Mieczyska, W. Tylus, J.J. Ziolkowski, Rhodium phosphine complexes immobilized on silica as active catalysts for 1-hexene hydroformylation and arene hydrogenation, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2004**, 210, 179.
- [23] C. Merckle, J. Blümel, Improved rhodium hydrogenation catalysts immobilized on silica, *Top. Catal.*, **2005**, 34, 5.
- [24] R. Sayah, E. Framery, V. Dufaud, Asymmetric hydrogenation using Wilkinson-type rhodium complexes immobilized onto mesoporous silica, *Green Chem.*, **2009**, 11, 1694.

- [25] R. Sayah, M. Le Floch, E. Framery, V. Dufaud, Immobilization of chiral cationic diphosphine rhodium complexes in nanopores of mesoporous silica and application in asymmetric hydrogenation, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2010**, 315, 51.
- [26] K. Dallmann, R. Buffon, Hydrogenation and isomerization of 1-hexene with silica matrices via the sol – gel method, *Mol. Catal. A Chem.*, **2002**, 185, 187.
- [27] D. Wu, E. Lindner, H.A. Mayer, Z. Jiang, V. Krishnan, H. Bertagnolli, P. Chemie, V. Uni, Sol - Gel Processed Diamine (diphosphine) ruthenium (II) Complexes for the Catalytic Hydrogenation of α,β -Unsaturated Ketones^{1,2}, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 3951.
- [28] P.N. Liu, P.M. Gu, F. Wang, Y.Q. Tu, Efficient Heterogeneous Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Using Highly Recyclable and Accessible Silica-Immobilized Ru-TsDPEN Catalysts, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 169.
- [29] J. Horniakova, H. Nakamura, R. Kawase, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, Pyridine-derived ruthenium and platinum complexes immobilized on ordered mesoporous silica as catalysts for Heck vinylation, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2005**, 233, 49.
- [30] D. Cauzzi, M. Lanfranchi, G. Marzolini, G. Predieri, A. Tiripicchio, M. Costa, R. Zanoni, Anchoring rhodium(I) on benzoylthiourea-functionalized silica xerogels. Production of recyclable hydroformylation catalysts and the crystal structure of the model compound [Rh(cod)(Hbztu)Cl], *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 488,115.
- [31] A.J. Sandee, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, A Silica-Supported, Switchable, and Recyclable Hydroformylation–Hydrogenation Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8468.
- [32] M. Czaková, M. Čapka, Hydrogenation activity of homogeneous and heterogenized rhodium(I) complexes containing (ω -triethoxy-silylalkyl)-Diphenylphosphines, *J. Mol. Catal.*, **1981**, 11, 313.
- [33] S. Shyu, S. Cheng, D. Tzou, Immobilization of Rh(PPh₃)₃Cl on phosphinated MCM-41 for catalytic hydrogenation of olefins, *Chem. Commun.*, **1999**, 2337.
- [34] S. Rojas, P. Terreros, J.L.G. Fierro, Supported rhodium thiolate complexes as catalyst precursors for the hydroformylation of 1-heptene in organic media, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2002**, 184, 19.
- [35] L. Kong, J. Zhao, T. Cheng, J. Lin, G. Liu, A Polymer-Coated Rhodium/Diamine-Functionalized Silica for Controllable Reaction Switching in Enantioselective Tandem Reduction – Lactonization of Ethyl 2 - Acylarylcarboxylates, *ACS Catal.*,

- 2006**, 6, 2244.
- [36] C.M. Crudden, D. Allen, M.D. Mikoluk, J. Sun, Rhodium bis-phosphine catalysts on mesoporous silica supports: new highly efficient catalysts for the hydrogenation of alkenes, *Chem. Commun.*, **2001**, 1154.
- [37] A.M. Uusitalo, T.T. Pakkanen, E.I. Iiskola, Immobilization of $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ on a cyclopentadienyl surface of silica, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2000**, 156, 181.
- [38] C. Merckle, J. Blümel, Improved Rhodium Hydrogenation Catalysts Immobilized on Oxidic Supports, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 584.
- [39] J.P. Collman, J.A. Belmont, J.I. Brauman, A silica-supported rhodium hydroformylation catalyst: evidence for dinuclear elimination, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7288.
- [40] J. Dupont, Química Organometálica dos Elementos do bloco d, Editora Bookman, Porto Alegre, 2005, p.300.
- [41] J.H.Z. Dos Santos, P.P. Greco, F.C. Stedile, J. Dupont, Organosilicon-modified silicas as support for zirconocene catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2000**, 154, 103.
- [42] E.S.S. A, B.L. Booth, G.C. Ofunne, C. Stacey, P.J.T. Tait, Silica-supported cyclopentadienyl-rhodium(I), -cobalt(I), and -titanium(IV) complexes, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 315, 143.
- [43] H. Schumann, M. Hasan, F. Gelman, D. Avnir, J. Blum, Synthesis, immobilization and catalytic activity of some silylated cyclopentadienyl rhodium(I) complexes, *Inorganica Chim. Acta.*, **1998**, 280, 21.
- [44] J. Čermák, M. Kvičalová, V. Blechta, M. Čapka, Z. Bastl, Hydrogenation catalytic activity of substituted cyclopentadienyl titanium complexes anchored on polysiloxanes prepared by a sol-gel procedure, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 509, 77.
- [45] Y. Pérez, R. Ballesteros, M. Fajardo, I. Sierra, I. del Hierro, Heterogenization of $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{HMe}_4)\text{Cl}_3]$ on to MCM-41 and organomodified MCM-41 to form epoxidation catalyst, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 1708.
- [46] A. Tavares, S.I. Wolke, R.G. da Rosa, Hydrogenation of dienes by a recyclable poly(ethylene oxide)-rhodium phosphineless catalytic system, *J. Catal.*, **2008**, 254, 374.
- [47] A. Tavares, R.G. Rosa, Tavares, A., Rosa, R. G., Anais do 13^o. Congresso Brasileiro de Catálise e 3^o Congresso de Catálise do Mercosul, Trabalhos Técnicos, pag. 548 a 551, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2005, in: 2005: pp. 548–551.

- [48] A. Tavares, S.I. Wolke, R.G.. Rosa, Encontro de Química da Região Sul, QI 025, Florianópolis, Brasil, 2005.
- [49] L.T. Zhuravlev, Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas, *Langmuir.*, **1987**, 3, 316.
- [50] N. Eduardo José, M. Younés, L.R. Sidney José, Influência da Catálise Ácida e Básica na Preparação da Sílica Funcionalizada Pelo Método Sol-Gel, *Quim. Nova.*, **2002**, 25, 27.
- [51] W. Michael D., J. Schwartz, Catalytically Active Metal Oxide-Supported Rhodium Hydride Complexes, *J. Mol. Catal.*, **1981**, 11, 397.
- [52] A.R. McDonald, C. Müller, D. Vogt, G.P.M. van Klink, G. van Koten, BINAP-Ru and -Rh catalysts covalently immobilised on silica and their repeated application in asymmetric hydrogenation, *Green Chem.*, **2008**, 10, 424.
- [53] H. Gao, R.J. Angelici, Rhodium-phosphine complex catalysts tethered on silica-supported heterogeneous metal catalysts: Arene hydrogenation under atmospheric pressure, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1999**, 149, 63.
- [54] H. Gao, R.J. Angelici, Combined Homogeneous and Heterogeneous Catalysts. Rhodium and Platinum Isocyanide Complexes Tethered on Silica-Supported Metal Heterogeneous Catalysts: Arene and Cyclohexanone Hydrogenation †, *Organometallics.*, **1999**, 18, 989.
- [55] H. Gao, J. Angelici, Rhodium amine complexes tethered on silica-supported metal catalysts. Highly active catalysts for the hydrogenation of arenes, *New J. Chem.*, **1999**, 23, 633.
- [56] H. Gao, R.J. Angelici, Combination Catalysts Consisting of a Homogeneous Catalyst Tethered to a Silica-Supported Palladium Heterogeneous Catalyst: Arene Hydrogenation, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6937.
- [57] W.C. Conner, J.L. Falconer, Spillover in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 759.
- [58] J. Čermák, M. Kvčalová, V. Blechta, Pentamethylcyclopentadienylrhodium(I) complexes incorporated into porous polysiloxanes prepared by a sol-gel process: Catalysts for hydrogenation of crotonic acid in water, *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, 14, 164.
- [59] F. Gelman, D. Avnir, H. Schumann, J. Blum, Sol-gel entrapped chiral rhodium and ruthenium complexes as recyclable catalysts for the hydrogenation of itaconic acid, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1999**, 146, 123.

- [60] S. Tang, R. Jin, H. Zhang, H. Yao, J. Zhuang, G. Liu, H. Li, Recoverable organorhodium-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane: a bifunctional heterogeneous catalyst for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones in aqueous medium, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6286.
- [61] C. Luvison, Preparação e caracterização de novos materiais híbridos a partir de (3-aminopropil) trimetoxissilano preparação e caracterização de novos materiais híbridos a partir de (3-aminopropil) trimetoxissilano, Universidade de Caxias do Sul, 2016.
- [62] H. Zhang, R. Jin, H. Yao, S. Tang, J. Zhuang, G. Liu, Core – shell structured mesoporous silica : a new immobilized strategy for rhodium catalyzed asymmetric transfer hydrogenation, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7874.
- [63] Q. Li, T. Zhou, H. Yang, Encapsulation of Hoveyda–Grubbs 2nd Catalyst within Yolk–Shell Structured Silica for Olefin Metathesis, *ACS Catal.*, 2015, 5, 2225.
- [64] V. Cauda, A. Schlossbauer, J. Kecht, A. Zürner, T. Bein, Multiple Core–Shell Functionalized Colloidal Mesoporous Silica Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11361.
- [65] J.W. Kang, K. Moseley, P.M. Maitlis, Pentamethylcyclopentadienylrhodium and -iridium Halides. I. Synthesis and Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5970.
- [66] O. V. Gusev, L.I. Denisovich, M.G. Peterleitner, A.Z. Rubezhov, N.A. Ustynyuk, P.M. Maitlis, Electrochemical generation of 19- and 20-electron rhodocenium complexes and their properties, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 452, 219.
- [67] L.M.A. Quintana, S.I. Johnson, S.L. Corona, W. Villatoro, W.A. Goddard, M.K. Takase, D.G. VanderVelde, J.R. Winkler, H.B. Gray, J.D. Blakemore, Proton–hydride tautomerism in hydrogen evolution catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2016**, 113, 6409.
- [68] C.L. Pitman, O.N.L. Finster, A.J.M. Miller, Cyclopentadiene-mediated hydride transfer from rhodium complexes, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 9105.
- [69] A. Zamorano, N. Rendón, J.E. V. Valpuesta, E. Álvarez, E. Carmona, Synthesis and Reactivity toward H₂ of (η^5 -C₅Me₅)Rh(III) Complexes with Bulky Aminopyridinate Ligands, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 6573.
- [70] W.L.F. Armarego, D.. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, 4th ed., 1998, p. 529.
- [71] P. Jutzi, T. Heidemann, B. Neumann, H.G. Stammeler, Funktionalisierte siliciumverbindungen ω -tetramethyl- und ω -pentamethylcyclopentadienylalkyl-

- liganden: Molekulare bausteine zur darstellung von metall-haltigen polymeren, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 472, 27.
- [72] C. White, S.J. Thompson, P.M. Maitlis, Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium and -iridium Complexes. Part XII.¹ Tris(solvent) Complexes and Complexes of η^6 -benzene, -Naphthalene, -Phenanthrene, -Indole, and -Fluorene and η^5 -Indenyl and -Indonyl, *J.C.S. Dalt.*, **1977**, 1654.
- [73] A. Tavares, Hidrogenação Catalítica de Olefinas e Dienos a partir de Complexos Catiônicos de Ródio no Sistema de Fases Formado por N-Heptano/PEO 3350 + Metanol, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- [74] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Third Edit, John Wiley & Sons, Toronto, 1978.
- [75] D.L. Pavia, M. Lampman, Gary, G.S. Kriz, Vyvyan, James R., Introdução à Espectroscopia, 4a., Cengage Learning, 2010.
- [76] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction To Infrared and Raman Spectroscopy, Academic P, Academic Press, 1964.
- [77] L.J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Third Edition, Chapman and Hall, 1975.
- [78] J. Čermák, A. Krupková, K. Auerová, M. Zamrzla, T.H.N. Thi, P. Vojtíšek, I. Císařová, Tetramethyl(perfluoroalkyl)cyclopentadienyl rhodium(I) complexes with ethylene or diene ligands. Crystal structure of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{C}_6\text{F}_{13})\text{Rh}(\text{CO})_2]$, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 375.
- [79] J. Čermák, K. Auerová, H. Thi, T. Nguyen, V. Blechta, P. Vojtíšek, J. Kvíčala, Synthesis of rhodium complexes with novel perfluoroalkyl substituted cyclopentadienyl ligands, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **2001**, 66, 382.
- [80] M. Enders, G. Kohl, H. Pritzkow, Rhodium-carbonyl complexes with a quinolyl functionalized Cp-ligand: Synthesis and photochemical activation, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3024.
- [81] J. Čermák, J. Žádný, A. Krupková, K. Lopatová, A. Vlachová, T.H. Nguyen Thi, J. Šauliová, J. Sýkora, I. Císařová, Tetramethyl(perfluoroalkyl)cyclopentadienyl rhodium(III) complexes containing phosphorus and nitrogen monodentate donors. Crystal structure of, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1557.
- [82] G. Kohl, H. Pritzkow, M. Enders, Rhodium(III) and Iridium(III) Complexes with Quinolyl-Functionalized Cp Ligands: Synthesis and Catalytic Hydrogenation

- Activity, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4230.
- [83] T. Reiner, D. Jantke, A. Raba, A.N. Marziale, J. Eppinger, Side chain functionalized η^5 -tetramethyl cyclopentadienyl complexes of Rh and Ir with a pendant primary amine group, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1934.
- [84] T. Løver, W. Henderson, G.A. Bowmaker, J.M. Seakins, R.P. Cooney, Electrospray mass spectrometry of highly moisture-sensitive metal alkoxides, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1553.
- [85] A.W. Nørgaard, C. Janfelt, M. Benassi, P. Wolkoff, F.R. Lauritsen, Nebulization ionization and desorption ionization analysis of reactive organofunctionalized silanes in nanofilm products, *J. Mass Spectrom.*, **2011**, 46, 402.
- [86] C. Robert H., *The organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Second Edi, John Wiley & Sons, Inc., New Haven, Connecticut, 1994, p. 487.
- [87] L.B. Capeletti, E. Moncada, J. Poisson, I.S. Butler, Determination of the Network Structure of Sensor Materials Prepared by Three Different Sol-Gel Routes Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), *Appl. Spectrosc.*, **2013**, 67, 441.
- [88] L.B. Capeletti, I.M. Baibich, I.S. Butler, J.H.Z. Dos Santos, Infrared and Raman spectroscopic characterization of some organic substituted hybrid silicas, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2014**, 133, 619.
- [89] A. Fidalgo, L.M. Ilharco, The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR, *J. Non. Cryst. Solids.*, **2001**, 283, 144.
- [90] A. Fidalgo, R. Ciriminna, L.M. Ilharco, M. Pagliaro, Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6686.
- [91] R. Wang, S.L. Wunder, Effects of silanol density, distribution, and hydration state of fumed silica on the formation of self-assembled monolayers of n-octadecyltrichlorosilane, *Langmuir.*, **2000**, 16, 5008.
- [92] C. De La Cruz, N. Sheppard, In Situ IR Spectroscopic Study of the Adsorption and Dehydrogenation of Ethene on a Platinum-on-Silica Catalyst Between 100 and 294 K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, 93, 3576.
- [93] J. Zhao, A. Sakthivel, A.M. Santos, F.E. Kühn, Siloxane functionalized cyclopentadienyl-molybdenum complexes: Synthesis, characterization and catalytic application, *Inorganica Chim. Acta.*, **2005**, 358, 4201.

- [94] <http://www.aerosil.com/product/aerosil/en> (accessed April 13, 2018).
- [95] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.S. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, INTERNATIONAL UNION OF PURE COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS- Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603.
- [96] D.S. Gill, C. White, P.M. Maitlis, Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium and -iridium complexes. Part 16. Homogeneous hydrogenation catalysts, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, **1978**, 617.
- [97] P.K. Frolich, E.J. Tauch, J.J. Hogan, A.A. Peer, Solubilities of Gases in Liquids at High Pressure, *Ind. Eng. Chem.*, **1931**, 23, 548.
- [98] C.P. Mehnert, E.J. Mozeleski, R. a Cook, Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions., *Chem. Commun.*, **2002**, 3010.
- [99] L. Rodríguez-Pérez, E. Teuma, A. Falqui, M. Gómez, P. Serp, Supported ionic liquid phase catalysis on functionalized carbon nanotubes, *Chem. Commun.*, **2008**, 4201.
- [100] B. Richter, A.L. Spek, G. Van Koten, B.J. Deelman, Fluorous versions of Wilkinson's catalyst. Activity in fluorous hydrogenation of 1-alkenes and recycling by fluorous biphasic separation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3945.
- [101] M. Ruta, I. Yuranov, P.J. Dyson, G. Laurenczy, L. Kiwi-Minsker, Structured fiber supports for ionic liquid-phase catalysis used in gas-phase continuous hydrogenation, *J. Catal.*, **2007**, 247, 269.
- [102] C.H. Brubaker, A polymer-supported dichloro(cyclopentadienyl)rhodium(III) catalyst, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 216, 129.
- [103] Y. Lin, R.G. Finke, A More General Approach to Distinguishing "Homogeneous" from "Heterogeneous" Catalysis: Discovery of Polyoxoanion- and Bu_4N^+ -Stabilized, Isolable and Redissolvable, High-Reactivity $\text{Ir}^{\sim 190-450}$ Nanocluster Catalysts¹, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4891.
- [104] C.M. Hagen, J.A. Widegren, P.M. Maitlis, R.G. Finke, Is It Homogeneous or Heterogeneous Catalysis? Compelling Evidence for Both Types of Catalysts Derived from $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$ as a Function of Temperature and Hydrogen Pressure, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4423.
- [105] E. Bayram, J.C. Linehan, J.L. Fulton, J.A.S. Roberts, N.K. Szymczak, T.D. Smurthwaite, S. Ozkar, M. Balasubramanian, R.G. Finke, Is It Homogeneous or

- Heterogeneous Catalysis Derived from $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$? In Operando XAFS , Kinetic , and Crucial Kinetic Poisoning Evidence for Subnanometer Rh_4 Cluster-Based Benzene Hydrogenation Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 18889.
- [106] B.T. Donovan, R.P. Hughes, A.S. Kowalski, H.A. Trujillo, A.L. Rheingold, Stereoselective Rhodium-Promoted Ring Closure of an η^4 -1,3-Pentadienediyl Ligand to an η^4 -1,3-Cyclopentadiene, with Subsequent Regiospecific endo-H Migration: Molecular Structure of $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)((1\text{-}\eta\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1,2,exo-5}^t\text{Bu}_3))]$, *Organometallics.*, **1993**, 12, 1038.
- [107] W.D. Jones, V.L. Kuykendall, A.D. Selmecky, Ring Migration Reactions of $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)\text{H}_2$. Evidence for η^3 Slippage and Metal-to-Ring Hydride Migration, *Organometallics.*, **1991**, 10, 1577.
- [108] S.I. Johnson, H.B. Gray, J.D. Blakemore, W.A. Goddard, Role of Ligand Protonation in Dihydrogen Evolution from a Pentamethylcyclopentadienyl Rhodium Catalyst, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 11375.
- [109] S.A. Burgess, D. Devarajan, T. Bolan, D.H. Ess, T.B. Gunnoe, M. Sabat, W.H. Myers, 1,2-Addition of Dihydrogen across Rhodium(III) – OMe Bonds, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 5328.
- [110] P. Jutzi, M. Kristen, B. Neumann, H. Stammler, Rhodium and Iridium Complexes with the 1-(2-Dimethylamino)ethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl Ligand, *Organometallics.*, **1994**, 1, 3854.
- [111] L.C. Brown, E. Ressegue, J.S. Merola, Rapid Access to Derivatized, Dimeric, Ring-Substituted Dichloro(cyclopentadienyl)rhodium(III) and Iridium(III) Complexes, *Organometallics.*, **2016**, 35, 4014.
- [112] A. V. Plakhotnyk, L. Ernst, R. Schmutzler, Hydrolysis in the system LiPF_6 -Propylene carbonate - Dimethyl carbonate - H_2O , *J. Fluor. Chem.*, **2005**, 126, 27.
- [113] J.L. Foschiera, T.M. Pizzolato, E. V. Benvenuti, FTIR Thermal Analysis on Organofunctionalized Silica Gel, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, 12, 159.
- [114] D. Coutinho, S. Madhugiri, K.J. Balkus Jr., Synthesis and Characterization of Organosilane Functionalized DAM-1 Mesoporous Silica, *J. Porous Mater.*, **2004**, 11, 239.
- [115] A. Alparone, Ab initio and DFT anharmonic spectroscopic investigation of 1,3-cyclopentadiene, *Chem. Phys.*, **2006**, 327, 127.
- [116] B.A. Morrow, A.J. McFarlan, Surface vibrational modes of silanol groups on

- silica, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 1395.
- [117] S. De Monredon-Senani, C. Bonhomme, F. Ribot, F. Babonneau, Covalent grafting of organoalkoxysilanes on silica surfaces in water-rich medium as evidenced by ^{29}Si NMR, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, 50, 152.

8. Anexos

8.1. Estudos Preliminares

8.1.1. Síntese dos precursores com o ligante ciclopentadienila

Com a finalidade de otimizar as condições experimentais, inicialmente foi utilizado o ciclopentadieno, reagente de menor custo. Após a otimização, passou-se a empregar o ciclopentadieno tetrametilado.

De acordo com a Figura 60, para a síntese do ciclopentadieno funcionalizado com o alcoxissilano poderia-se utilizar diretamente o 3-cloro-propiltrióxissilano e para a desprotonação do anel ciclopentadieno, os reagentes sódio metálico ou hidreto de potássio. No entanto, quando foi utilizado o 3-cloro-propiltrióxissilano juntamente com sódio metálico, observou-se que a reação foi incompleta. De acordo com o RMN de ^1H (Anexo 8.8), o produto apresenta somente 42% de pureza em relação ao trietoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano. Durante a tentativa de purificação do produto através de destilação a vácuo observou-se a decomposição do mesmo.

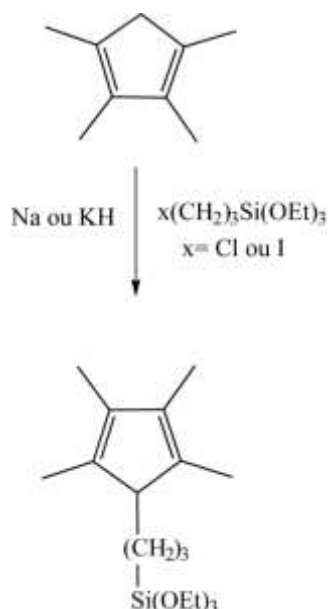


Figura 60. Síntese dos ligantes ciclopentadienilas funcionalizados com organossilanos.

8.1.2. Rotas de funcionalização em sílica Aerosil 200

Além da estratégia de heterogeneização descrita na Rota **A** para o complexo Rh-Cp' discutida no Capítulo 4 foram estudadas as rotas **C** e **D** para heterogeneização na Sílica Aerosil 200 (Figura 61).

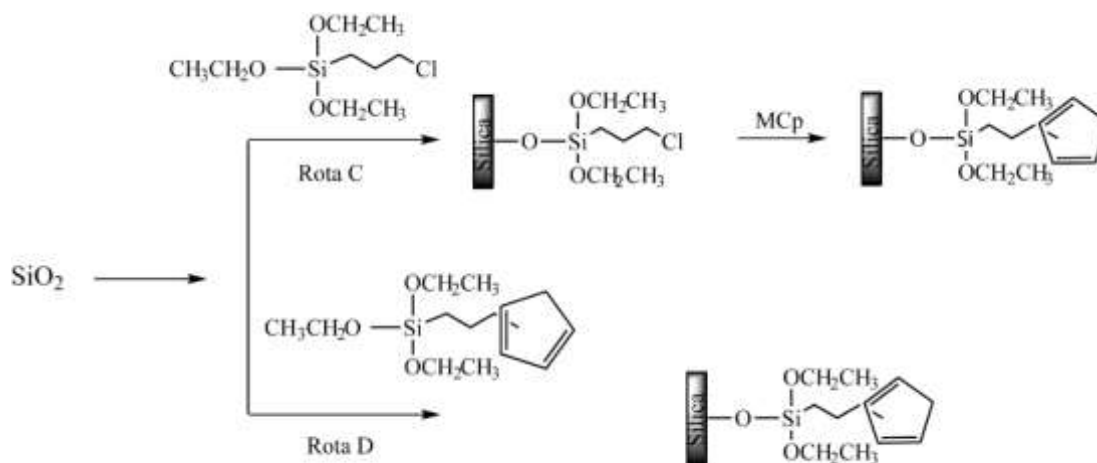


Figura 61. Rotas de funcionalização do ligante ciclopentadienila na sílica Aerosil 200.

As rotas **C** e **D** consistem na funcionalização da sílica com o ligante ciclopentadieno.

8.1.2.1. Funcionalização com 3-cloropropiltri-etoxissilano seguida por reação com $Na[C_5H_5]$ - Rota C

Pela rota **C**, inicialmente reagiu-se 3-cloropropiltri-etoxissilano com a sílica Aerosil 200 e obteve-se o espectro no infravermelho mostrado na Figura 62 (a). Esse espectro apresenta uma banda larga em 3406 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{O-H})$ e em 1631 cm^{-1} atribuídas a $\delta(\text{O-H})$ da água adsorvida na superfície da sílica. [88,91] Além dessas bandas, são observadas bandas em 2905 cm^{-1} e em 2801 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, aos $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ dos grupos metilênicos [75,76] e overtões $\delta(\text{H-C-Cl})$ em 1442 e 1413 cm^{-1} da cadeia cloropropila. [113] O ombro em 663 cm^{-1} é atribuído ao modo vibracional $\rho(\text{CH}_2\text{-Si})$. [77] Embora sejam observadas bandas em 2963 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} atribuídas ao grupo metila (CH_3) das etoxilas do 3-cloropropiltri-etoxissilano, não foram observadas bandas referentes ao grupo OH de silanol isolado ou silanol geminal que ocorrem entre $3800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ [87-91] e nem a banda referente a $\nu(\text{Si-OH})$ em 950 cm^{-1} [88-90], o que sugere

que houve reação completa dos silanóis da sílica Aerosil 200 mas a condensação dos grupos etoxilas foi parcial. [75] Além dessas bandas foram observados os modos vibracionais da rede da sílica do grupo siloxano $\nu(\text{Si-O-Si})$ em 1150 cm^{-1} e 1095 cm^{-1} , e os $\delta(\text{Si-O-Si})$ em 802 cm^{-1} e a $\tau(\text{O-Si-O})$ em 471 cm^{-1} . [87,88,114]

Essa sílica Aerosil 200 funcionalizada com o cloropropil foi reagida com $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ Figura 62 (b). No espectro no infravermelho foi observado o aparecimento de uma banda em 2928 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{CH})$ do anel ciclopentadieno, dois ombros em 954 cm^{-1} ao $\nu(\text{C-CH}_2)$ e em 846 cm^{-1} referentes ao somatório $\rho(\text{CH}_2)$ e $\gamma(\text{CH})$, e um ombro em 553 cm^{-1} atribuído ao τ do anel do anel ciclopentadieno. [115] A presença da banda de $\nu(\text{CCl})$ em 702 cm^{-1} [75], indica que a reação não foi completa ou seja, nem todos os cloros foram substituídos pelo anel ciclopentadieno.

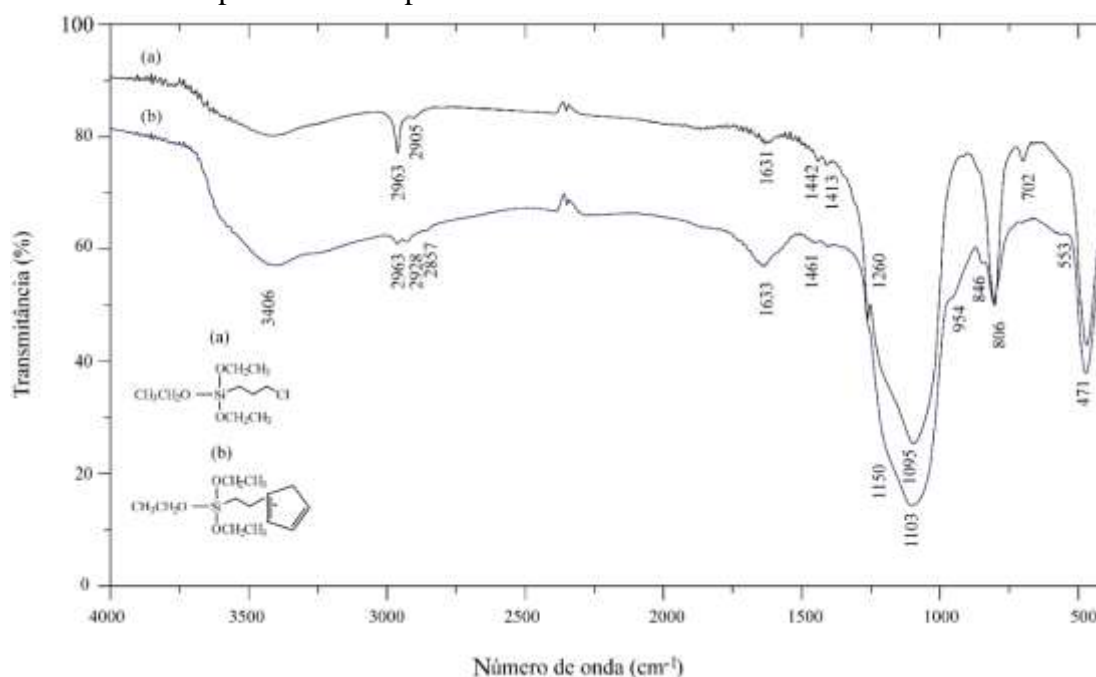


Figura 62. Espectro no infravermelho em pastilhas de KBr, ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) das sílicas Aerosil 200 funcionalizadas pela rota C; (a) espectro da sílica Aerosil após funcionalização com 3-cloropropiltriethoxissilano, (b) espectro da sílica Aerosil 200 funcionalizada com 3-cloropropiltriethoxissilano após reação com $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$.

A sílica Aerosil 200 previamente funcionalizada com 3-cloropropiltriethoxissilano e posteriormente tratada com $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$ foi analisada por RMN de ^{13}C ($^{13}\text{C-CP-MAS}$) (Figura 63). O espectro apresenta picos referentes aos carbonos dos grupos CH_2 da propila (5,6 ppm ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 22,4 ppm ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) e 31,4 ppm ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) que indicam a reação do alcoxissilano com a superfície da sílica Aerosil 200. [37] A evidência da substituição do cloro pelo ciclopentadieno é a ausência de pico próximo a

45 ppm atribuído ao carbono do CH₂ ligado ao cloro (-CH₂-CH₂-CH₂-Cl). Os picos característicos dos carbonos do anel ciclopentadieno, próximo a 40 ppm atribuído ao carbono alifático do anel ciclopentadieno que pode estar sobreposto pelo pico em 31,4 ppm e dos carbonos quartenários entre 125 a 150 ppm não são observados claramente por que os espectros foram adquiridos com 512 scans, quantidade insuficiente para observar esses sinais. Observa-se um pico em 63,7 ppm atribuído ao solvente THF utilizado na reação. O THF possui outro pico em aproximadamente 26 ppm que é sobreposto pelo pico do carbono (Si-CH₂-CH₂-CH₂) do grupo cloro propila. [37]

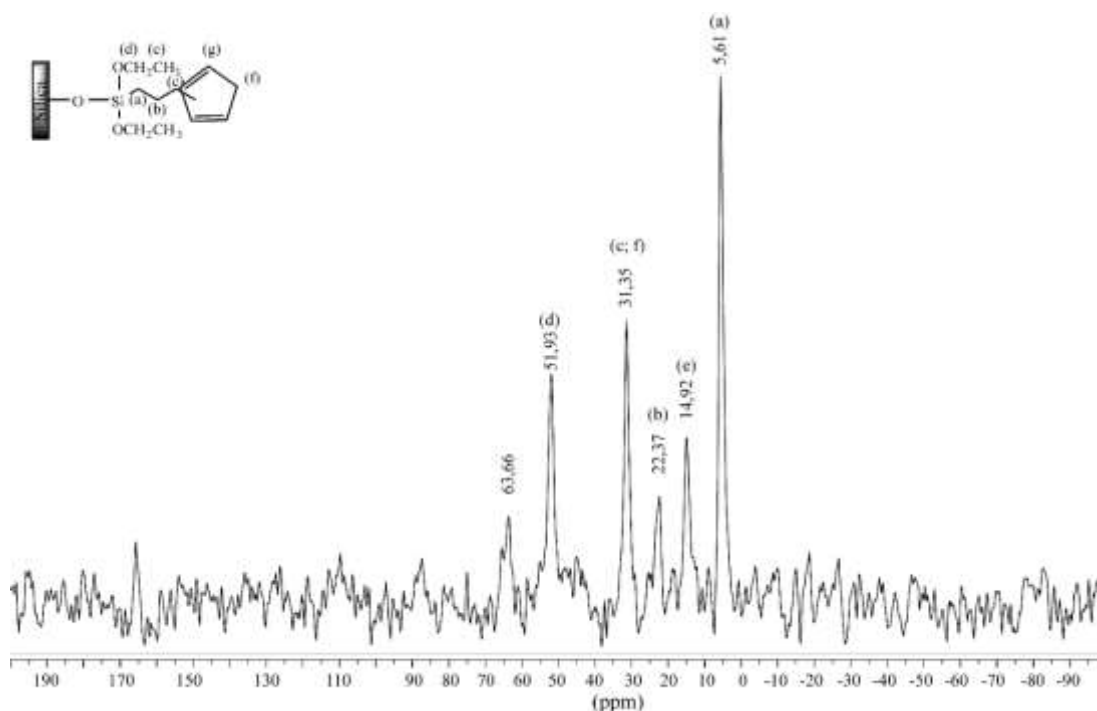


Figura 63. Espectro de RMN de ¹³C (¹³C -CP-MAS) da sílica Aerosil 200 funcionalizada com 3-cloropropiltriétoxissilano, após reação com Na[C₅H₅] (rota C).

Também são observados os δ (ppm) de 14,9 (Si-O-CH₂-CH₃) e 51,9 (Si-O-CH₂-CH₃) referentes aos grupos etoxilas do alcóxissilano confirmando assim que condensação dos mesmo na superfície da sílica Aerosil 200 foi parcial o que concorda com os resultados obtidos no infravermelho. [37]

Esses resultados em conjunto mostram que a funcionalização pela rota C é um processo eficiente.

8.1.2.2. Funcionalização com (3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano-Rota D

Outra rota testada foi a **D**, em que reagiu-se o trietoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano com a sílica Aerosil 200 previamente tratada a 200°C.^[49] Ressalta-se que a pureza deste precursor era de 42%, sendo os demais 58% cloropropiltriétoxissilano.

O espectro no infravermelho (Figura 64), apresenta uma banda larga em 3637 cm⁻¹ atribuída ao ν(OH) característico de grupos silanóis internos ou perturbados.^[91,116] Ainda são observadas bandas em 2959 cm⁻¹, 2933 cm⁻¹ e 2858 cm⁻¹ relativas ao ν(CH) da cadeia propila.^[75,76] A banda em 2933 cm⁻¹ foi atribuída ao ν(CH) do ciclopentadieno. São encontrados ainda, um ombro referente ao somatório ν(C=C) e δ(CH) em 1598 cm⁻¹ do anel ciclopentadieno.^[115]

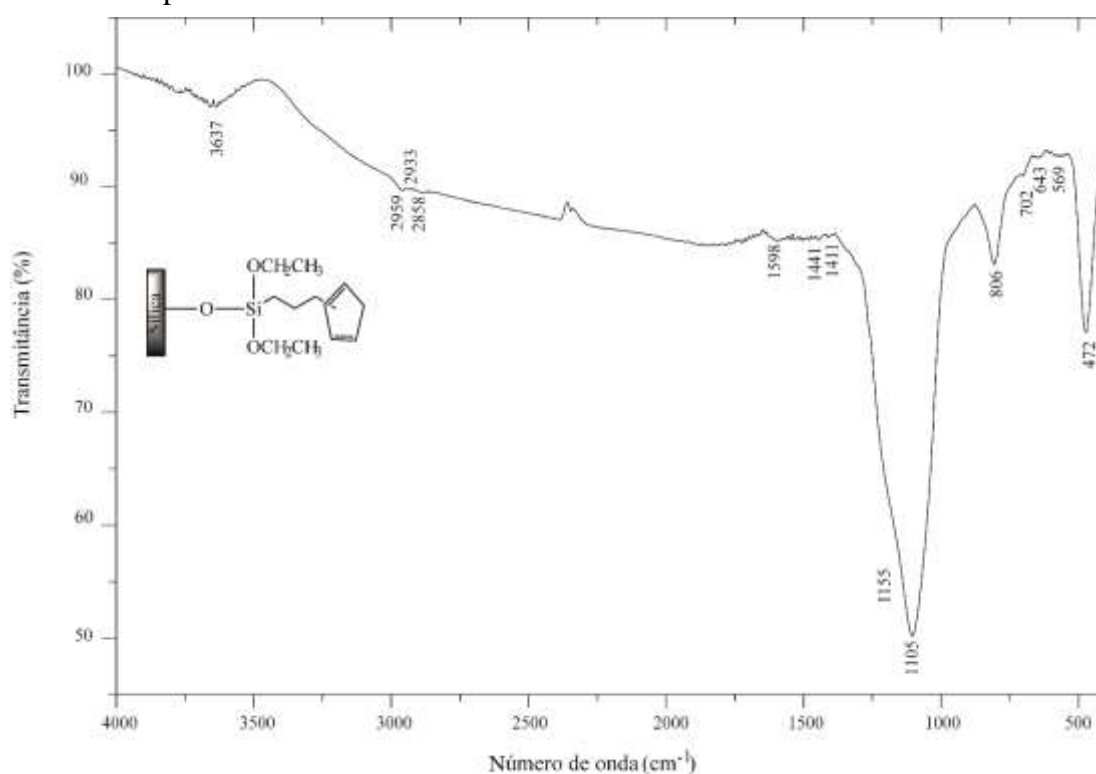


Figura 64. Análise no Infravermelho em pastilha de KBr, (4000-400 cm⁻¹) da sílica Aerosil 200 funcionalizada com trietoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano sintetizada pela rota **D**.

Como era de se esperar, ainda é observado o estiramento da ligação (C-Cl) em 702 cm⁻¹ relativos ao 3-cloropropiltriétoxissilano.^[75] Também são observadas as bandas características da sílica referentes ao ν_{as}(Si-O-Si) em 1155 cm⁻¹ e 1105 cm⁻¹^[76] e as bandas de δ(Si-O-Si) em 806 cm⁻¹ e em τ(O-Si-O) em 472 cm⁻¹.^[87,88,114]

O espectro de RMN de ^{13}C , (Figura 65) apresenta sinais em 8,9 ppm ($\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 24,9 ppm ($\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-$) e 32,6 ppm ($\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$) [37,44], o que confirma a imobilização do 3-ciclopentadienil-propiltriétoxissilano. O pico em 35,1 ppm, é atribuído ao carbono alifático do ligante Cp e não é possível distinguir os picos referentes aos carbonos vinílicos do anel ciclopentadieno entre 125 e 147 ppm.^[37]

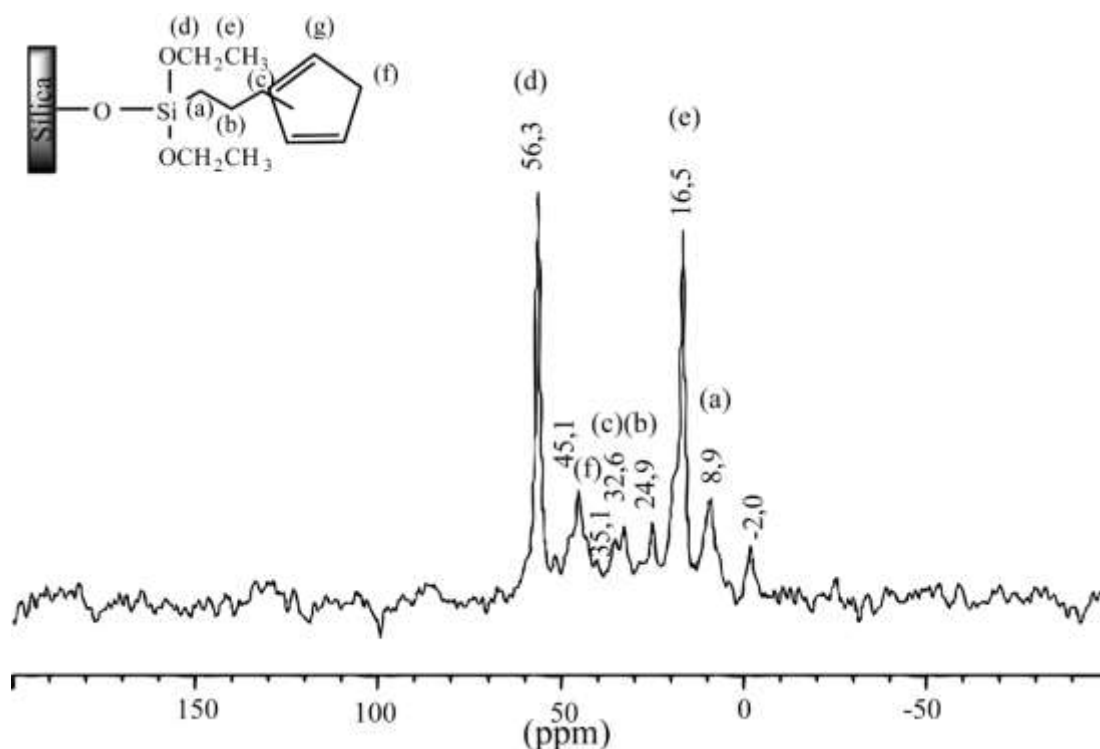


Figura 65.Espectro de RMN de ^{13}C (^{13}C -CP-MAS) da sílica Aerosil 200 funcionalizada com trietoxi(3-(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)Silano (rota **D**).

Além destes sinais, são observados picos em 45,1 ppm relativo a ($\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cl}$), do cloropropilssilano e os picos referentes as etoxilas em 56,3 ppm ($\text{Si}-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$) e em 16,5 ppm ($\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), confirmando a condensação parcial das etoxilas do alcoxisilano sobre a superfície da sílica Aerosil 200. [37,44]

Ao se comparar as rotas de síntese **C** e **D**, pode-se concluir que a melhor forma para obter a sílica funcionalizada com o ligante ciclopentadieno é a rota **C**, por produzir somente um produto. O problema associado com a rota **D** não foi a reação de imobilização dos precursores sobre a sílica, mas sim uma etapa anterior, em que não foi possível separar o cloropropiltriétoxissilano do ciclopentadienilpropiltriétoxissilano.

8.1.3. Sílicas funcionalizadas através do método *sol-gel*

Outra estratégia adotada neste trabalho foi a funcionalização de sílicas através do método *sol-gel*. Para tanto, utilizou-se tetraetilortossilicato (TEOS) e os precursores alcoxisilanos, de acordo com a Figura 66.

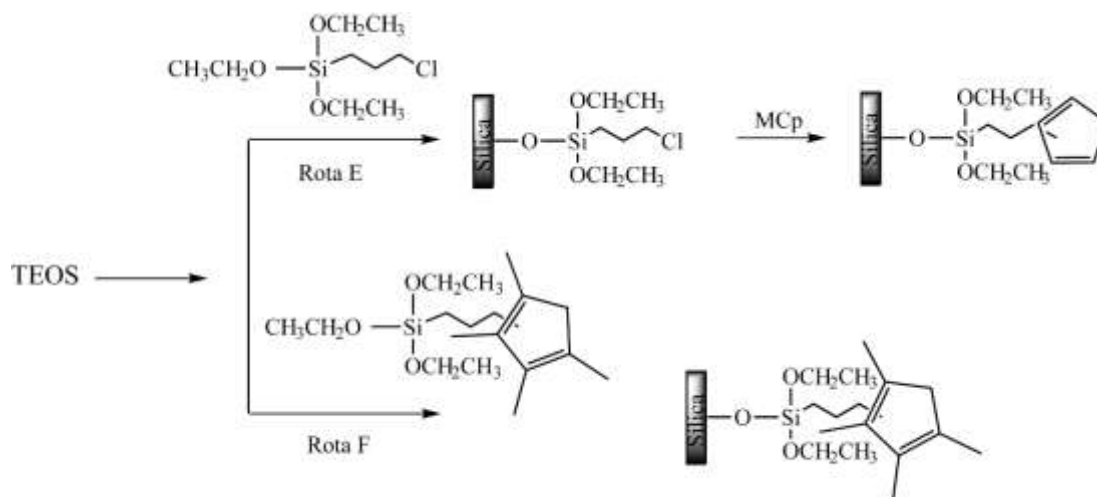


Figura 66. Rota heterogeneização dos ligantes ciclopentadienilas via *sol-gel*.

8.1.3.1. Sílica *sol-gel* com 3-cloropropil seguida por reação com Na[C₅H₅] -Rota E

Na Figura 67 (a) é apresentado o espectro no infravermelho de uma sílica funcionalizada com cloropropiltriethoxissilano obtida pelo método *sol-gel* contendo o grupo cloropropil em sua rede polimérica, e na Figura 67 (b) o espectro no infravermelho de uma sílica pura obtida pelo método *sol-gel* através da polimerização de TEOS.

No espectro da sílica pura (Figura 67 (b)) estão presentes bandas atribuídas ao $\nu(\text{OH})$ 3440 cm^{-1} e o $\delta(\text{OH})$ em 1644 cm^{-1} ^[87], relativas à água fisissorvida. Em 3643 cm^{-1} é observada uma banda atribuída a hidroxila de grupamentos silanóis que são perturbados por interações interpartículas, ou a OH de um grupo silanol interno que não está acessível para reação.^[91]

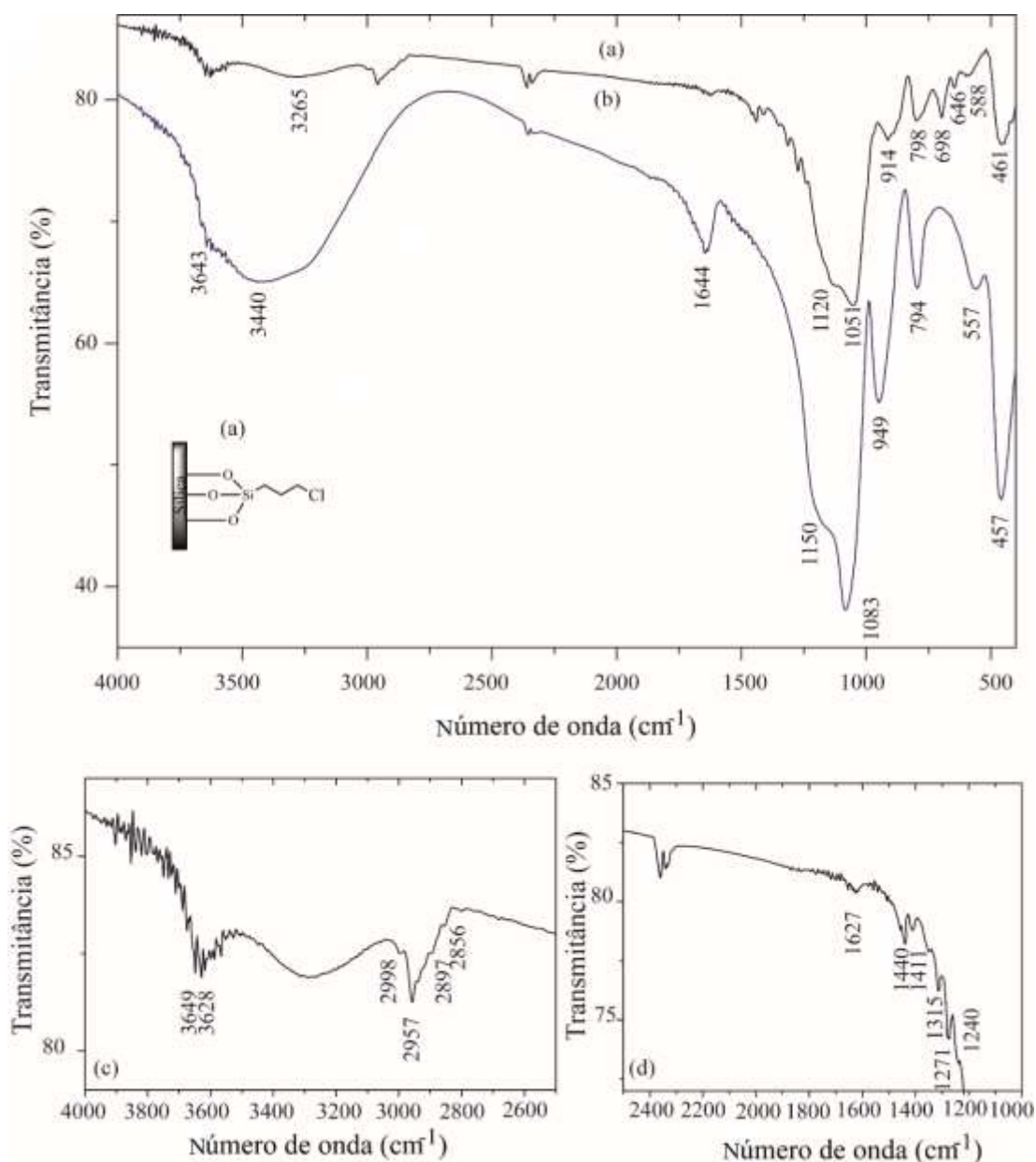


Figura 67. Análise no infravermelho em pastilha de KBr, (4000-400 cm^{-1}) da sílica obtida pelo método *sol-gel* (a) com 3-cloropropil, (b) sílica obtida através da condensação do TEOS, (c) ampliação do espectro 3-cloropropil de (4000-2600 cm^{-1}) e (d) ampliação do espectro de 3-cloropropil de (2500- 1000 cm^{-1}).

O espectro da sílica funcionalizada (Figura 67 (c e d)) apresenta as bandas referentes ao grupo cloropropila da sílica. As bandas em 2998, 2957, 2897 e 2856 cm^{-1} que são atribuídas a $\nu(\text{C-H})$ da cadeia n-propil. Também são observados *overtones* em 1440 cm^{-1} (1411) $\delta(\text{H-C-Cl})$ e 1315 cm^{-1} (1272) $\omega(\text{CH}_2\text{-Cl})$.^[75] O ombro em 1240 cm^{-1} pode ser atribuído a $\nu(\text{C-Si})$, uma vez que esta banda ocorre na região de 1258-1250 cm^{-1} , mas sofre uma diminuição no número de onda com o aumento do número de carbonos

na cadeia orgânica.^[77] A banda em 698 cm⁻¹ é atribuída ao $\nu(\text{C-Cl})$ do grupo 3-cloropropil da sílica.^[75]

Em relação às bandas que caracterizam os modos vibracionais dos grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), observa-se que no espectro da sílica uma banda em 1051 cm⁻¹ e um ombro em 1120 cm⁻¹ são pertencentes ao modo vibracional $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$. Ao se comparar as bandas referentes ao $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, da sílica *sol-gel* (Figura 67 (b)) com a sílica funcionalizada (Figura 67 (a)) que ocorrem em 1083 cm⁻¹ e 1051 cm⁻¹ respectivamente, observa-se um deslocamento para um comprimento de onda menor os modos vibracionais referentes a banda de $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ no espectro da sílica funcionalizada, o que confirma a inserção da molécula 3-cloropropiltrietoxissilano a rede da sílica.^[77]

Na literatura encontram-se estudos relacionados à espectroscopia no infravermelho para a determinação do número das unidades (SiO_4) que formam os anéis siloxanos da rede da sílica. De acordo com esses dados, os $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ que ocorrem entre 1090-1080 cm⁻¹ caracterizam anéis siloxanos formados por quatro unidades (SiO_4), e os que ocorrem entre 1080-1050 cm⁻¹ são atribuídos a formação de anéis siloxanos com mais de quatro unidades (SiO_4).^[77] Dessa maneira, essa sílica a banda ocorre em 1083 cm⁻¹, o que caracteriza anéis siloxanos com quatro unidades (SiO_4). Na sílica funcionalizada, essa banda, referente ao $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, ocorre em 1051 cm⁻¹ o que sugere que os anéis siloxanos das redes internas possuem mais que quatro unidades (SiO_4), para a determinação do tamanho dos anéis siloxanos da sílica é necessário deconvoluir as bandas entre 1300-1000 cm⁻¹ corresponde a ligação siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$).^[87]

Também é observada uma banda atribuída ao $\nu(\text{Si-OH})$ que ocorre em 949 cm⁻¹ para a sílica pura e em 914 cm⁻¹ para a sílica funcionalizada. De acordo com a literatura, o pico dessa banda para número de onda menor pode ser atribuído a presença de água adsorvida ou a inserção de moléculas orgânicas a superfície.^[50] No caso das nossas sílicas o pico é atribuído a inserção do grupo cloropropila, pois como pode ser observado pelos espectros da Figura 67 (a), as bandas referentes a água adsorvida (região de 3300 cm⁻¹) são muito menos intensas no espectro da sílica *sol-gel* híbrida. Em 796 cm⁻¹ é observado uma banda referente a $\delta(\text{Si-O-Si})$ e 445 cm⁻¹ referente a $\tau(\text{O-Si-O})$.^[87]

O espectro de RMN de ¹³C (Figura 68) da sílica funcionalizada apresenta picos referentes ao ($\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$) em 10,6 ppm, e ao ($\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$) em 26,7 ppm e em 48,0 ppm referente a ($\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cl}$), o que confirma a inserção do 3-

cloropropiltrióxissilano a rede da sílica, o que concorda com os resultados no Infravermelho. A ausência dos picos próximos a 16 ppm (Si-O-CH₂-CH₃) e 58 ppm (Si-O-CH₂-CH₃) característicos dos grupos etoxilas confirmam a total condensação dos grupos etoxilas.^[37]

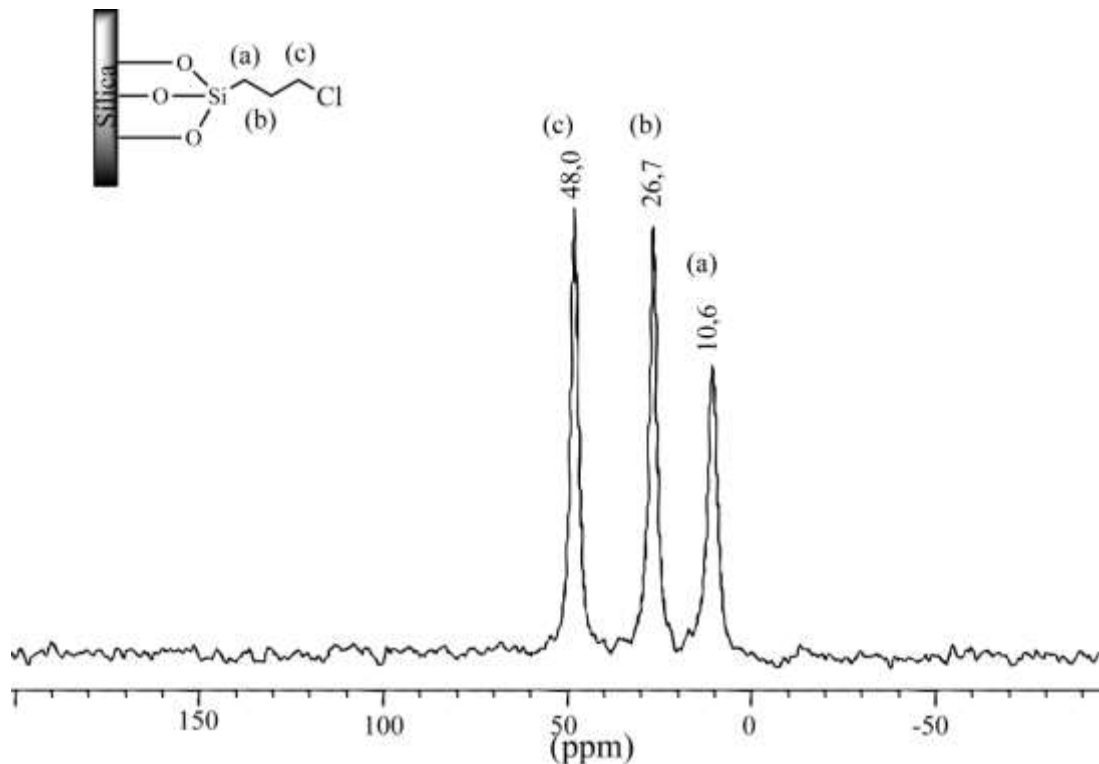


Figura 68. Espectro de RMN de ¹³C (¹³C-CP-MAS) da sílica obtida através do método *sol-gel* funcionalizada com 3-cloropropiltrióxissilano.

O espectro de RMN de ²⁹Si (²⁹Si-CPMAS) (Figura 69) da sílica *sol-gel* funcionalizada com cloropropil apresenta sinais em -111 ppm e -103 ppm referentes ao átomo de silício característicos de Q4 e Q3. Também é observado um pico em -68 ppm característico T3. A existência de apenas silício nas formas Q3, Q4 e T3 confirmam que houve total condensação dos grupos etoxilas. Essa afirmativa é reforçada pela existência do sinal em -16 ppm característico do grupo clopropil do organossilano que está ligado a átomos de silícios do tipo Q4.^[50,117]

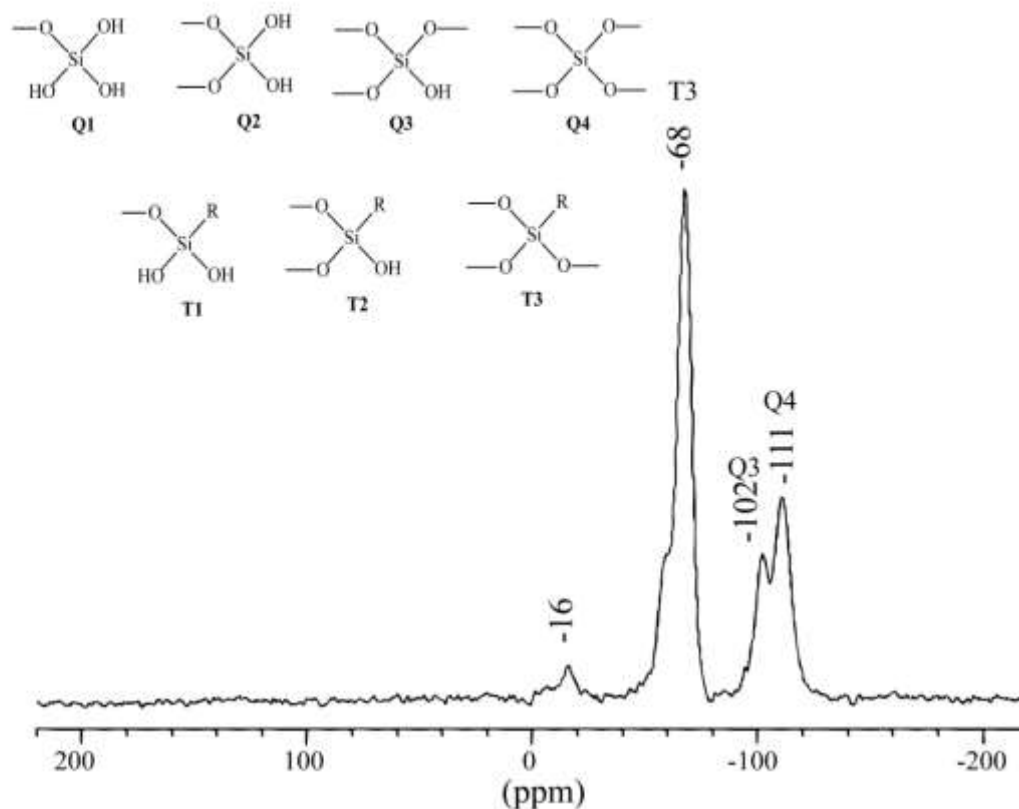


Figura 69. Espectro de RMN de ^{29}Si (^{29}Si -CP-MAS) da sílica obtida através do método *sol-gel* funcionalizada com 3-cloropropiltriethoxissilano.

Posteriormente, a sílica funcionalizada foi tratada com $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$. No espectro no Infravermelho (Figura 70 (b)) não são observadas modificações significativas que comprovem a substituição do cloro pelo ciclopentadieno, pois não é observado o $\nu(\text{C}=\text{C})$ característico do anel ciclopentadieno na região de $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$.^[75,115] Também não se observam modificações nas bandas de $\nu(\text{C}\text{-Cl})$ em 698 cm^{-1} .

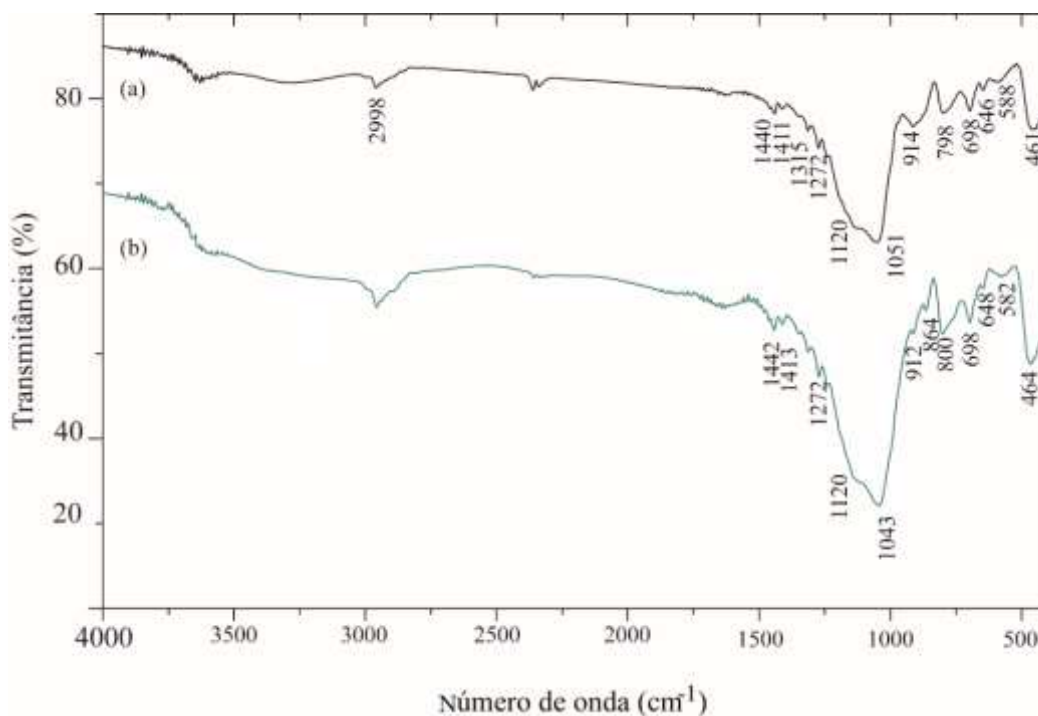


Figura 70. Análise no infravermelho em pastilha de KBr, (4000-400 cm^{-1}) da sílica obtida pelo método *sol-gel* (a) com cloropropil e (b) com cloropropil após reação com $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$.

Esse resultado foi comprovado pelo espectro de RMN de ^{13}C (Figura 71), onde somente são observados picos relativos aos carbonos da cadeia cloropropila. Além destes sinais, observa-se um pico em 66,18 ppm atribuído ao solvente THF utilizado na reação. O THF possui outro sinal em aproximadamente 26 ppm que é sobreposto pelo pico do carbono ($\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$) do grupo cloro propila.^[37]

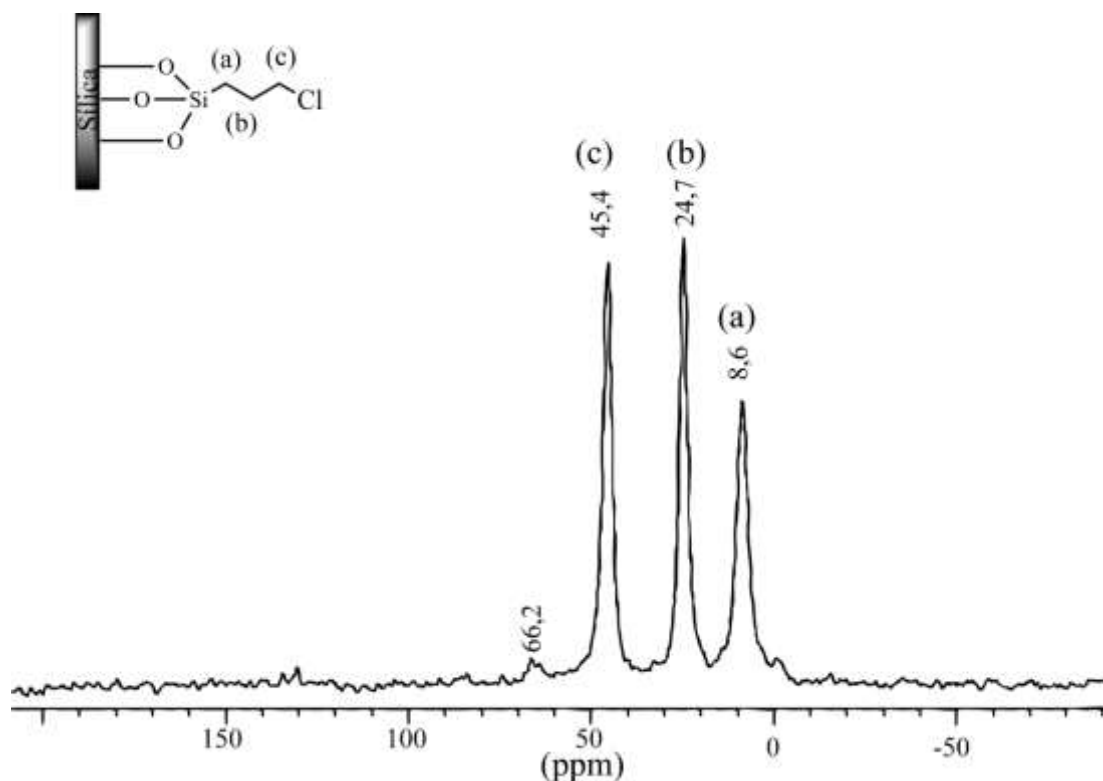


Figura 71. Espectro de RMN de ^{13}C (^{13}C -CP-MAS) da sílica obtida através do método *sol-gel* após reação com $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$.

A reação entre 3-cloropropiltriethoxissilano e $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$, possivelmente não ocorreu pela presença de água na rede da sílica que pode ter causado a decomposição do $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$, e outra hipótese pode ser que a rede polimérica da sílica *sol-gel* formou-se com os grupos clopropilas orientados para o interior da rede da sílica tornando os grupos inacessíveis a reação com $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$.

8.1.3.2. Imobilização do ligante 3-(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil-1-propiltriethoxissilano (Cp') via *sol-gel* -Rota F

A Figura 72 traz o espectro no infravermelho do ligante (Cp') heterogeneizado através do método *sol-gel*. As bandas em 2954 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} atribuídas ao $\nu(\text{CH})$ e 1443 cm^{-1} ao $\nu(\text{C}=\text{C})$ e 1380 cm^{-1} $\delta(\text{CH})$ e a banda 1257 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{Si})$, indicam a imobilização do ligante Cp' .^[76,77]

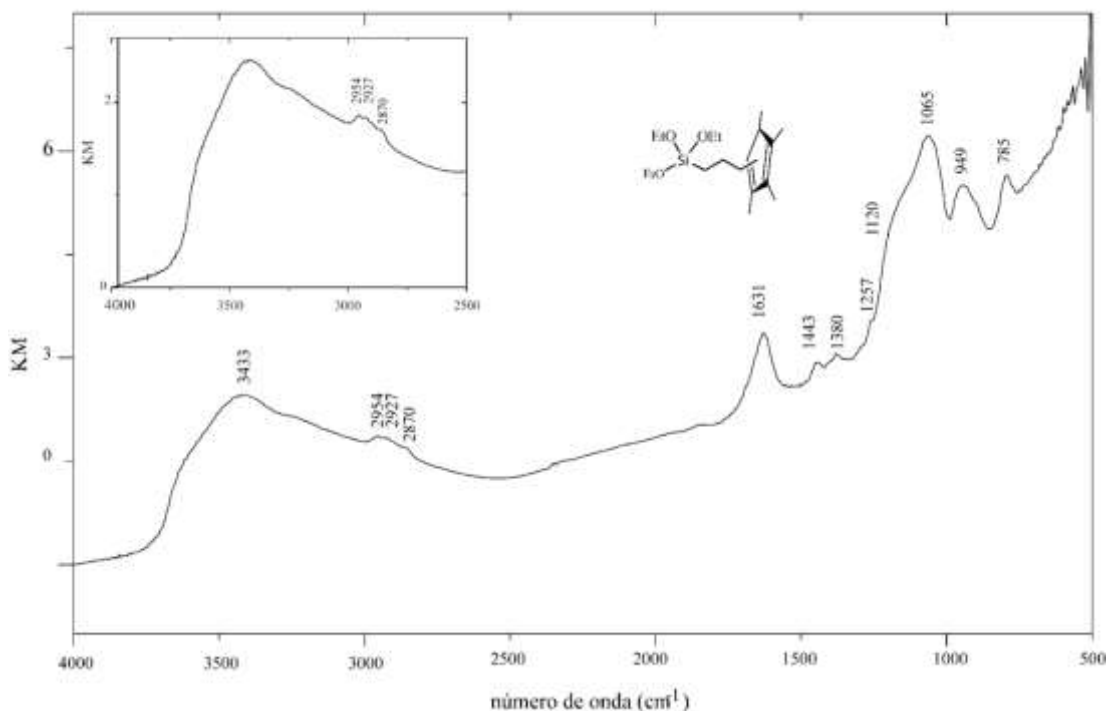


Figura 72. Análise no infravermelho em DRIFTS ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) do ligante Cp' heterogeneizado pelo método *sol-gel*.

As bandas características da rede da sílica também são observadas $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ em 1020 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} , $\nu(\text{Si-OH})$ em 949 cm^{-1} e $\delta(\text{Si-O-Si})$ 785 cm^{-1} [76,77,87-89]. A banda de $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ determina a quantidade de unidade $(\text{SiO})_4$ que formam os anéis siloxanos da rede interna e a banda em 1065 cm^{-1} indica que os anéis siloxanos são formados por mais de quatro unidades $(\text{SiO})_4$. Ainda são observadas as bandas em 3433 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$ e 1631 cm^{-1} $\delta(\text{OH})$ referentes a água fisiosorvida.^[88,91]

A Figura 73 traz a análise de RMN de ^{13}C do ligante Cp', e a análise confirma a incorporação do ligante a rede da sílica, é observado o pico em $133,2\text{ ppm}$ atribuídos ao $(\text{CH}=\text{C}=\text{C}=\text{C})$ do ligante $\text{Cp}(\text{Me})_4$. Também são observados os sinais em $12,7\text{ ppm}$ atribuídos ao $(\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cp}')$ e as metilas do $\text{Cp}'(\text{CH}_3)$, e os picos em $17,9\text{ ppm}$ atribuído ao $(\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{Cp}')$ e ao $\text{Si-O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ do grupo etoxila que não reagiram $26,6\text{ ppm}$ atribuído $(\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cp}')$ referente ao isômeros alílicos e o sinal $37,2\text{ ppm}$ $(\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Cp}')$ referentes ao isômeros vinílicos.^[71]

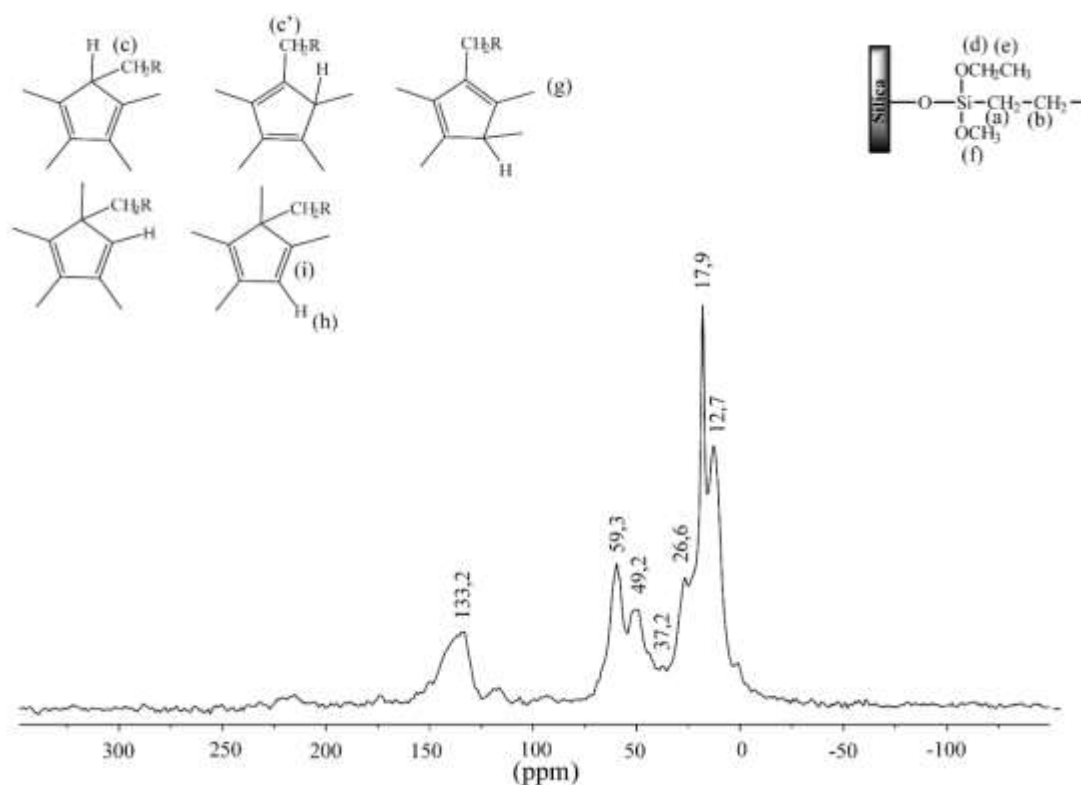


Figura 73. Análise de RMN de ^{13}C (^{13}C -CP-MAS) do ligante Cp'

Também são observados os picos em 59,3 ppm atribuído ao (Si-O-CH₂-CH₃) e o em 49,2 ppm atribuído ao (Si-O-CH₃) decorrente da substituição dos grupos etoxilas que não reagiram na formação da rede da sílica por metoxilas proveniente do MeOH utilizado como solvente.^[44,71]

Este material se apresenta como um bom candidato para reação com RhCl₃ · nH₂O para formação de Rh-Cp' / *Sol-gel* e aplicação em hidrogenação de olefinas.

8.1.3.3. Considerações finais

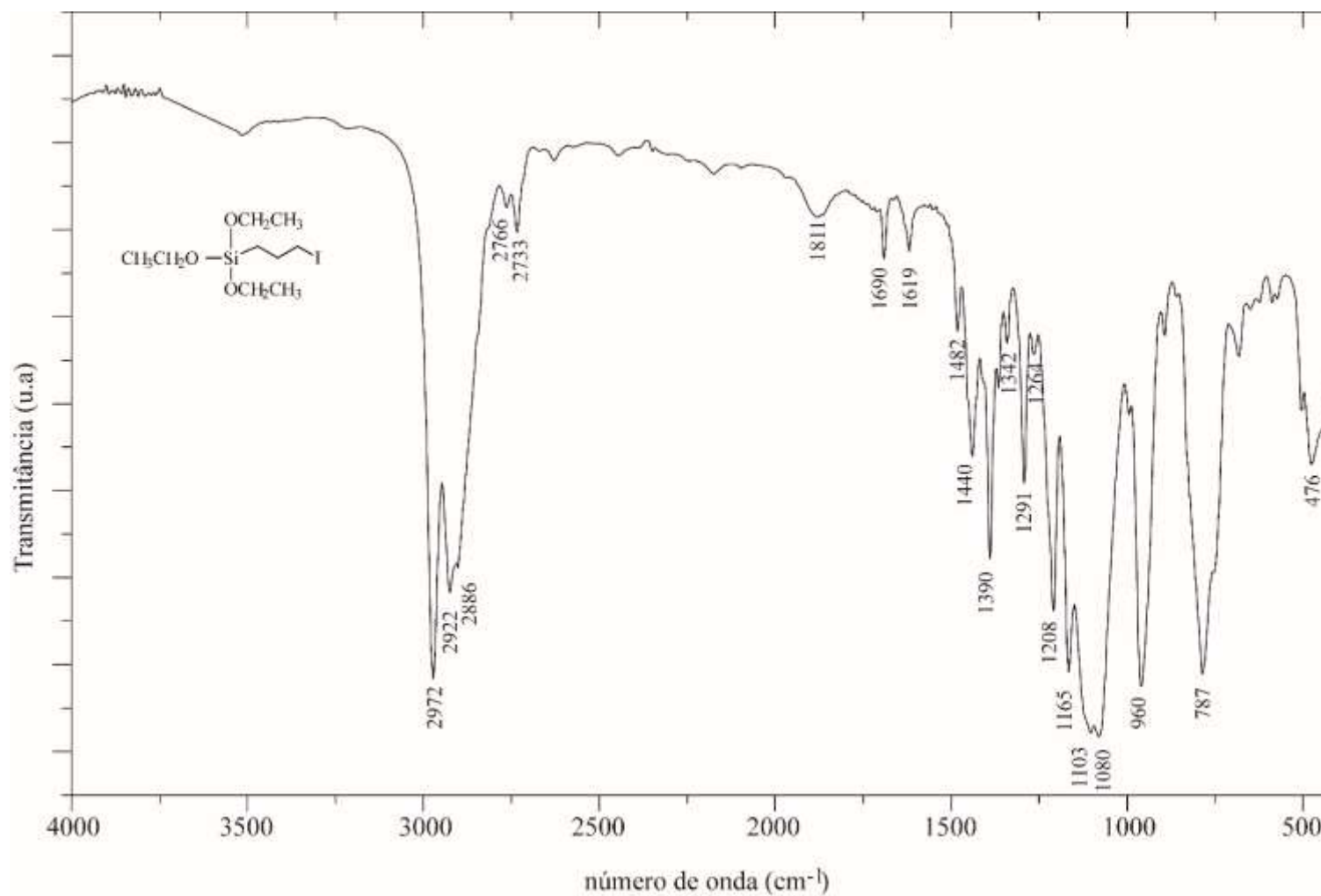
Os estudos realizados para a determinação do método a ser empregado na funcionalização dos ligantes ciclopentadienilas pelo alcossixilanos, nos levaram a determinar como melhor estratégia utilizar 3-iodopropiltrietoxissilano pois o iodo é um melhor grupo de saída do que o cloro, e para a formação do metaloceno a utilização do KH (hidreto de potássio), pois o K[(C₅Me₄)] possui ligação mais polarizada que Na[(C₅Me₄)], aumentando a nucleofilicidade do ânion ciclopentadienila o tornando mais reativo, obtendo-se melhor conversão na reação de funcionalização do ligante 1,2,3,4-tetrametilciclopentadieno.

Para a heterogenização do ligante Cp foram estudadas 2 estratégias de funcionalização da sílica Aerosil 200, denominadas rotas **C** e **D** que através dos espectros no infravermelho e RMN de ^{13}C no estado sólido. As rotas (**C** e **D**), indicam imobilização do organossilano sobre a superfície da sílica Aerosil 200, ocorrendo a condensação parcial das etoxilas.

Na rota **E** primeiramente foi sintetizada uma sílica contendo em sua rede o grupo 3-cloropropil seguida de reação com o *sal de Thiele*. Os espectros no infravermelho e de RMN de ^{13}C no estado sólido de ^{13}C confirmam a inserção do grupo 3-cloropropil à rede da sílica, mas não houve a troca do cloro pelo ligante ciclopentadieno, o que pode ser atribuído a decomposição do *sal de Thiele* pela presença de água na rede da sílica, ou pela formação da rede polimérica da sílica ter se formado com os grupos cloropropilas orientados para o interior da rede tornando-os assim inacessíveis para reação com $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$.

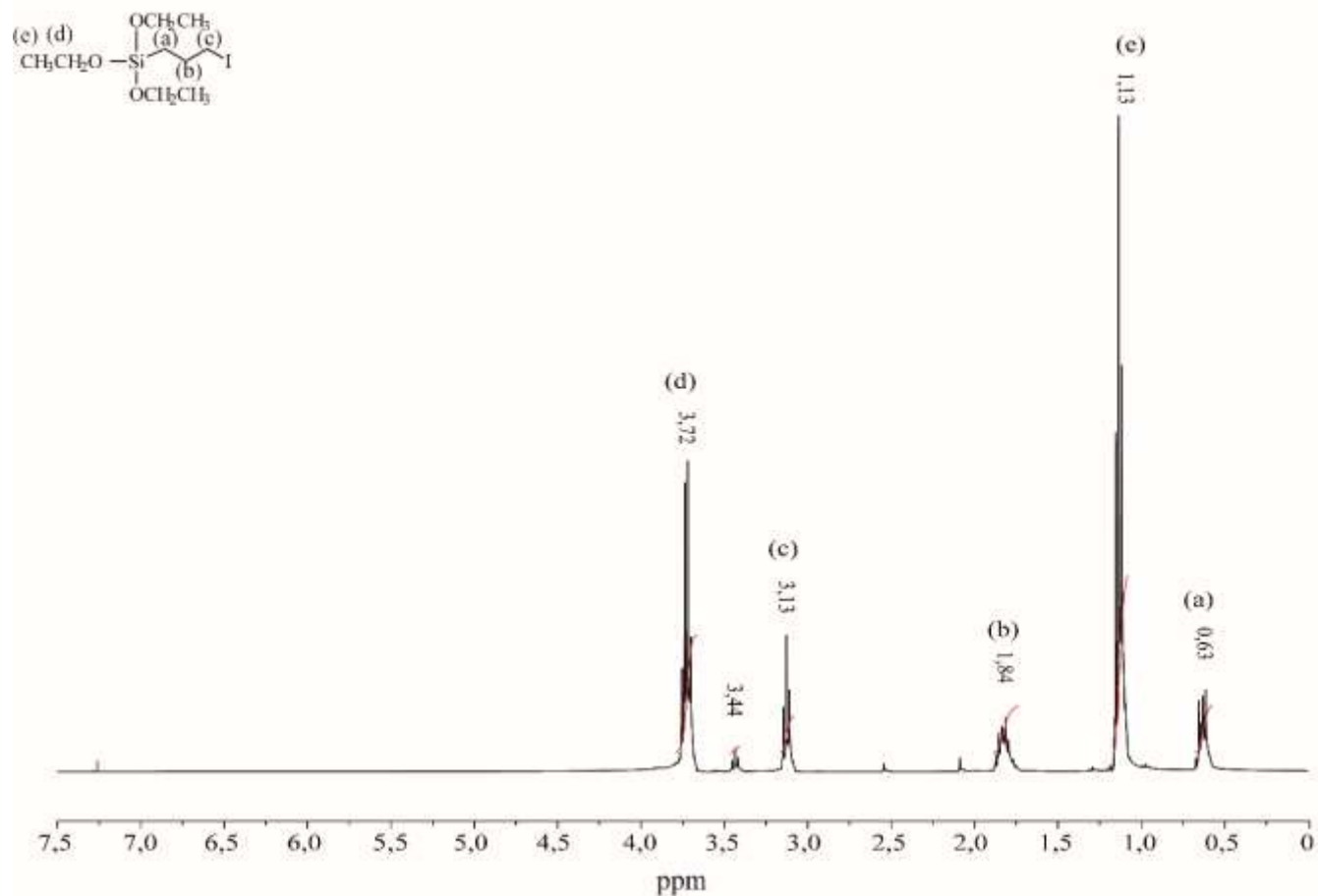
Na rota **F** o ligante Cp' funcionalizado foi imobilizado através do método *sol-gel* através de co-condensação com TEOS, mostrando-se como uma rota eficiente para imobilização do ligante Cp'. O ligante Cp' imobilizado via *sol-gel* apresenta-se como um bom candidato para reações com $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e aplicação em reações de hidrogenação catalítica.

8.2. Espectro no infravermelho do 3-iodopropiltriétoxissilano



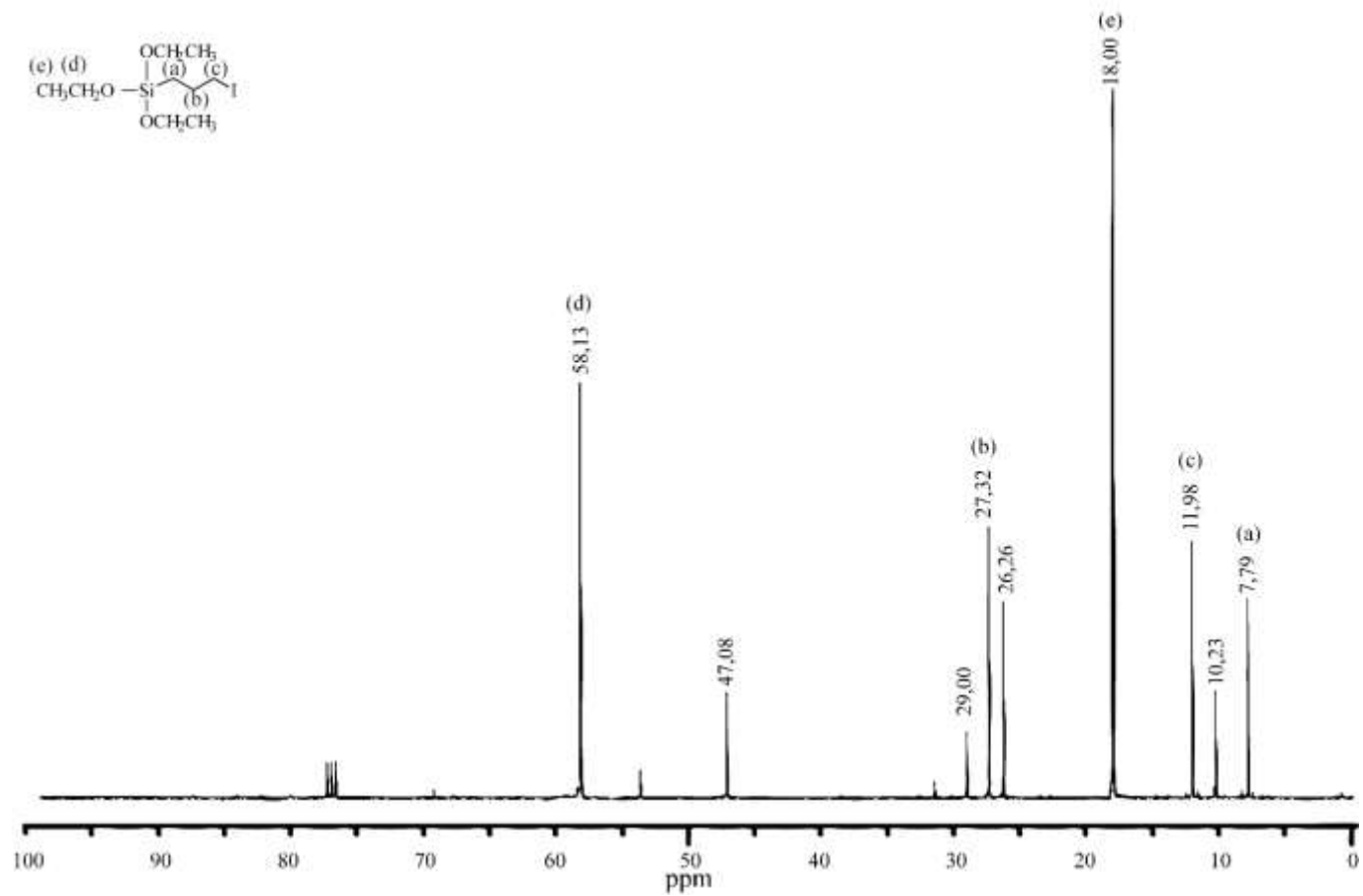
Anexo 8.2. Espectro no infravermelho em célula de KBr (4000-400 cm⁻¹) do 3-iodopropiltriétoxissilano.

8.3. Espectro de RMN do 3-iodopropiltriétoxissilano- ¹H-RMN



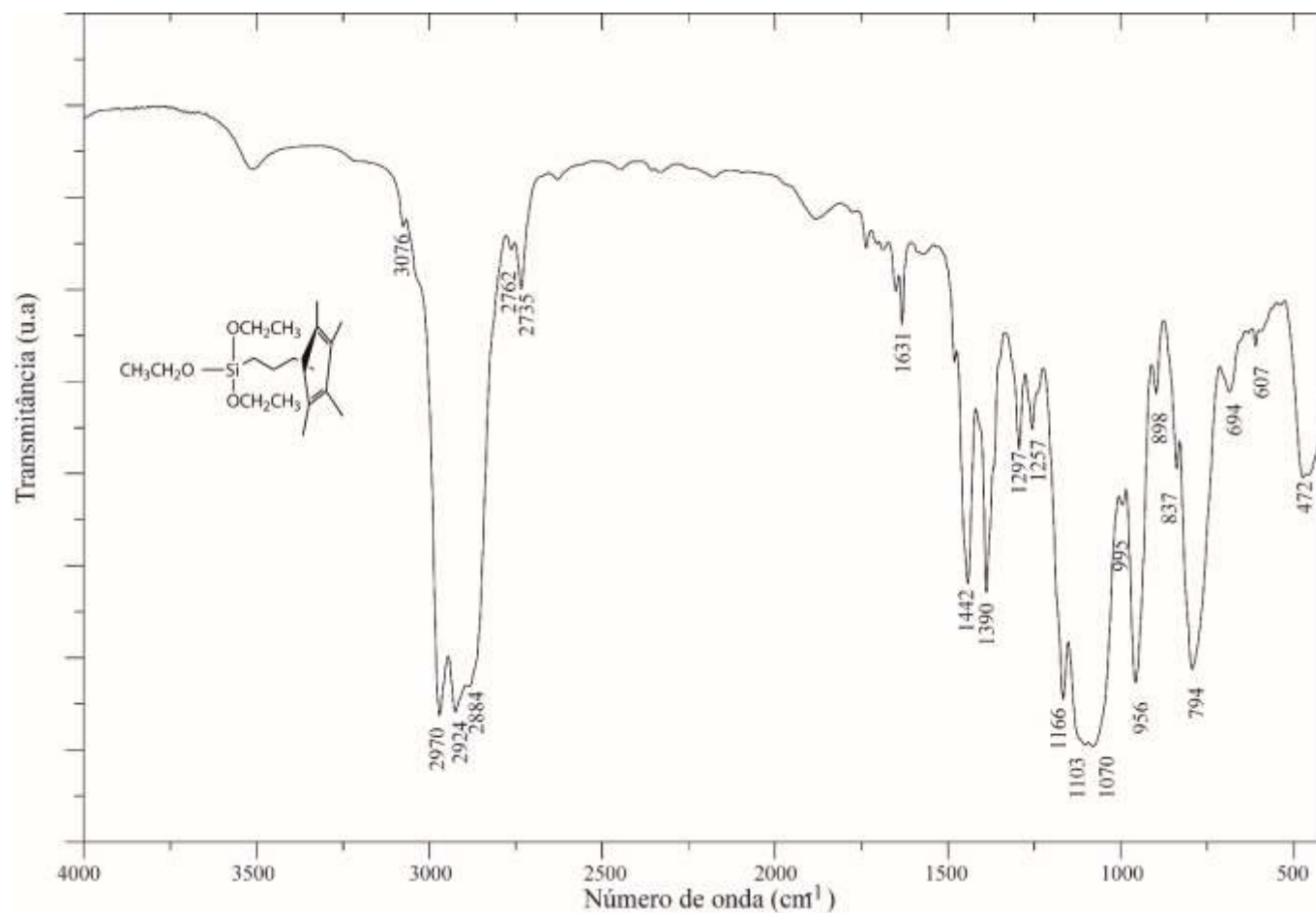
Anexo 8.3. Espectro de RMN de ¹H do 3-iodopropiltriétoxissilano.

8.4. Espectro de RMN do 3-iodopropiltriétoxissilano-¹³C-RMN



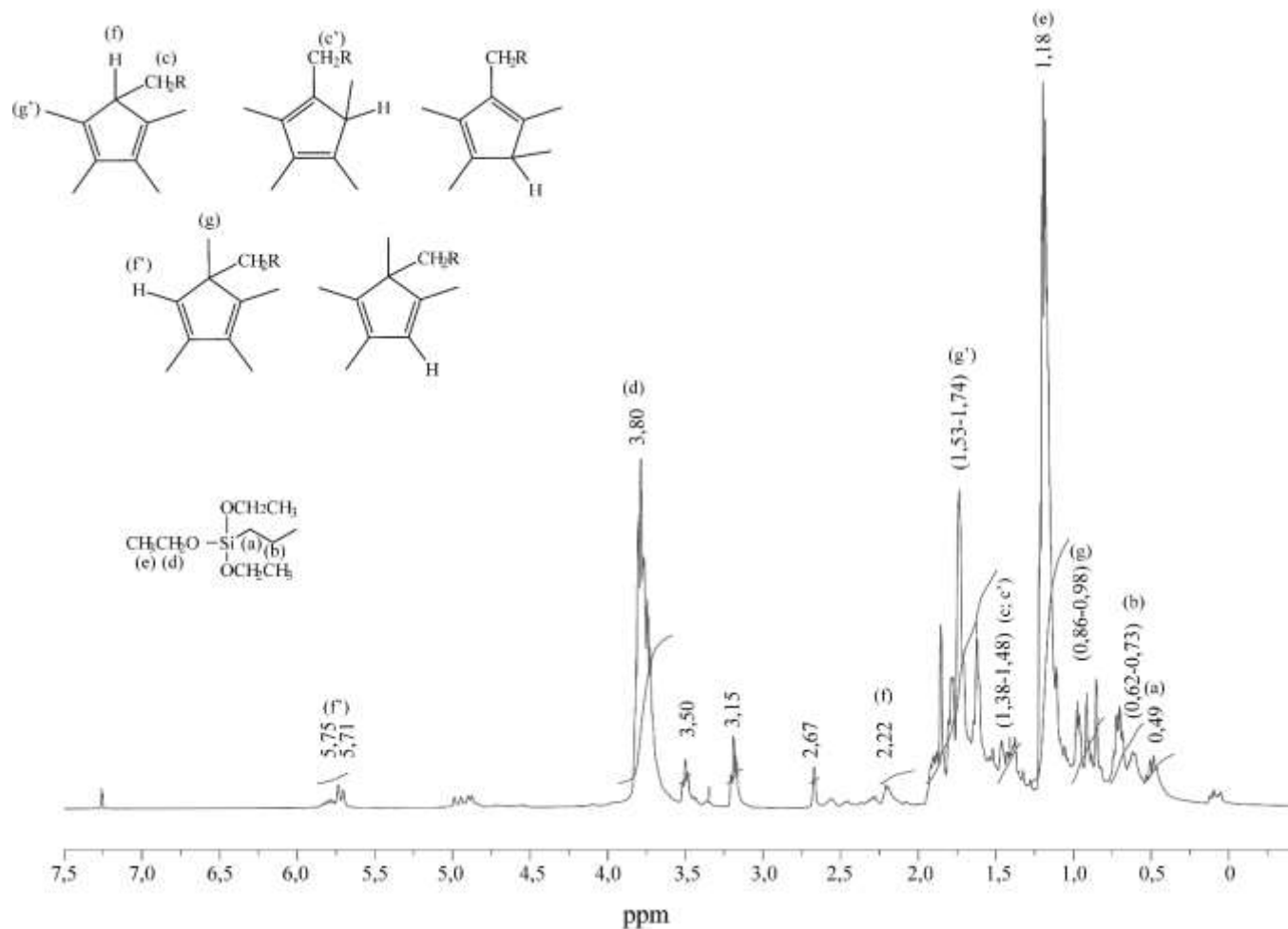
Anexo 8.4. Espectro de RMN de ¹³C do 3-iodopropiltriétoxissilano.

8.5. Espectro no infravermelho do trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano



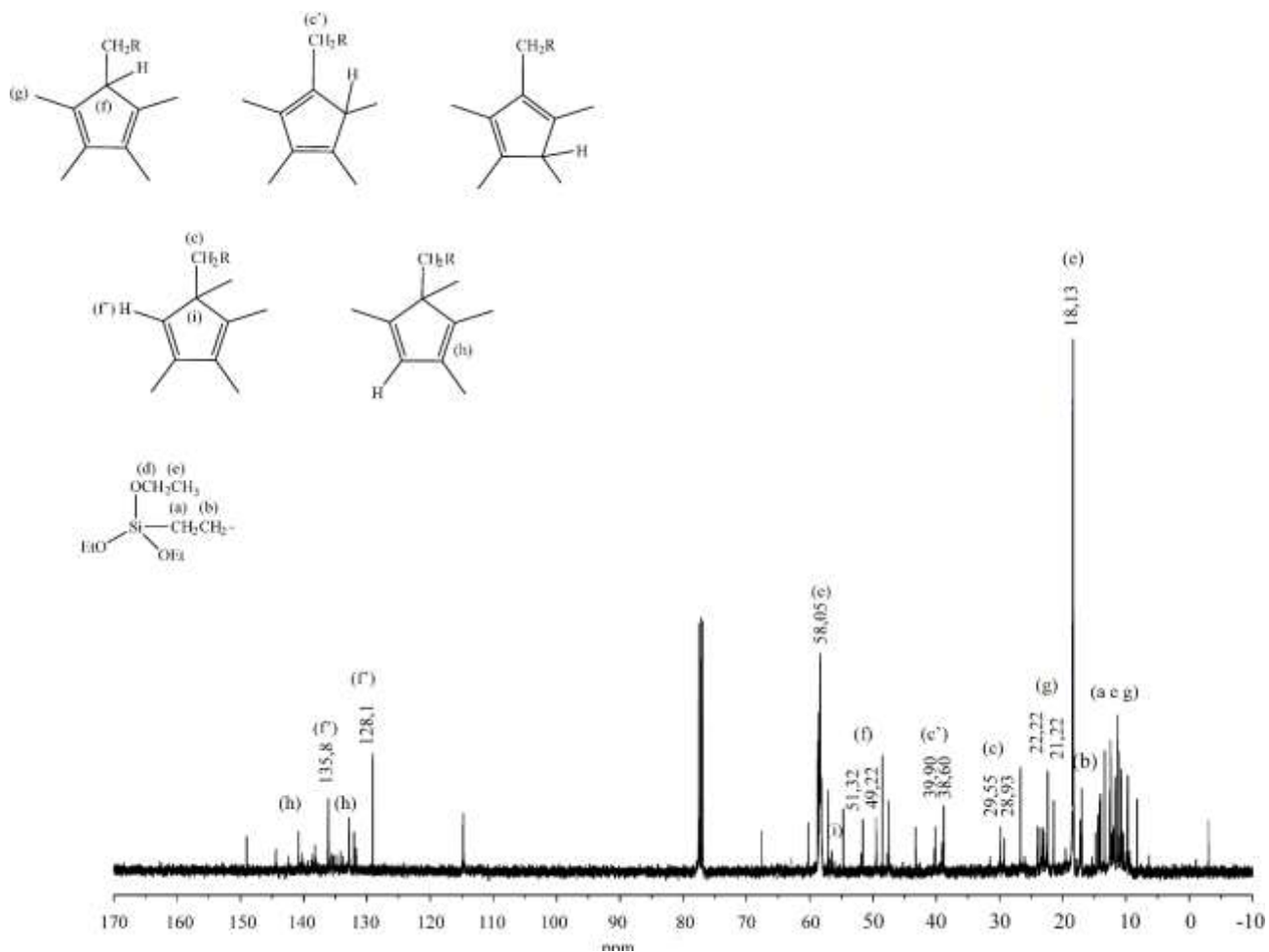
Anexo 8.5. Espectro no infravermelho em célula de KBr (4000-400 cm⁻¹) do trietoxi-3(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano.

8.6. Espectro de RMN do trietoxi(3-(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano - ^1H -RMN



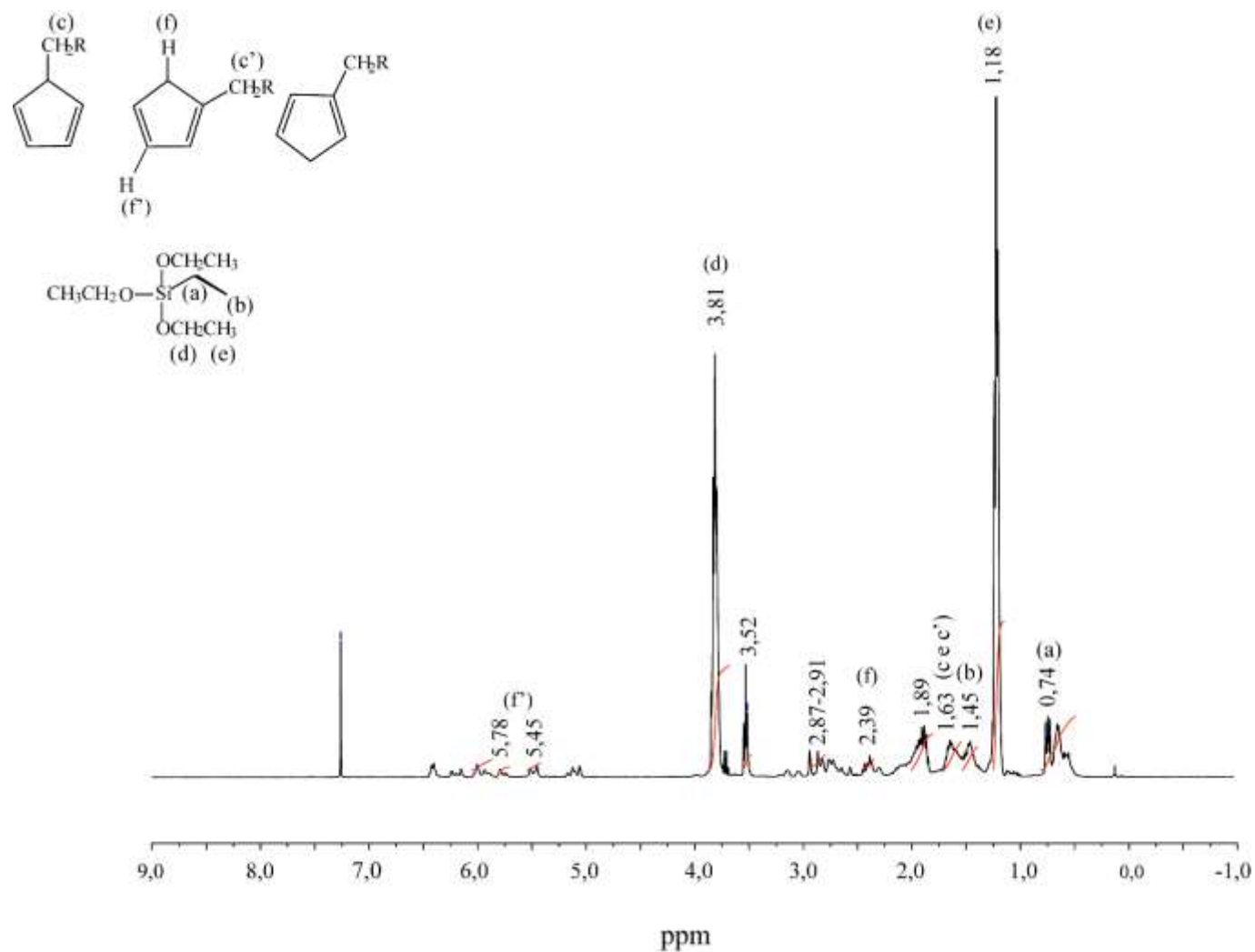
Anexo 8.6. Espectro de RMN de ^1H do trietoxi-3(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano.

8.7. Espectro de RMN do trietoxi-3(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano- ¹³C-RMN



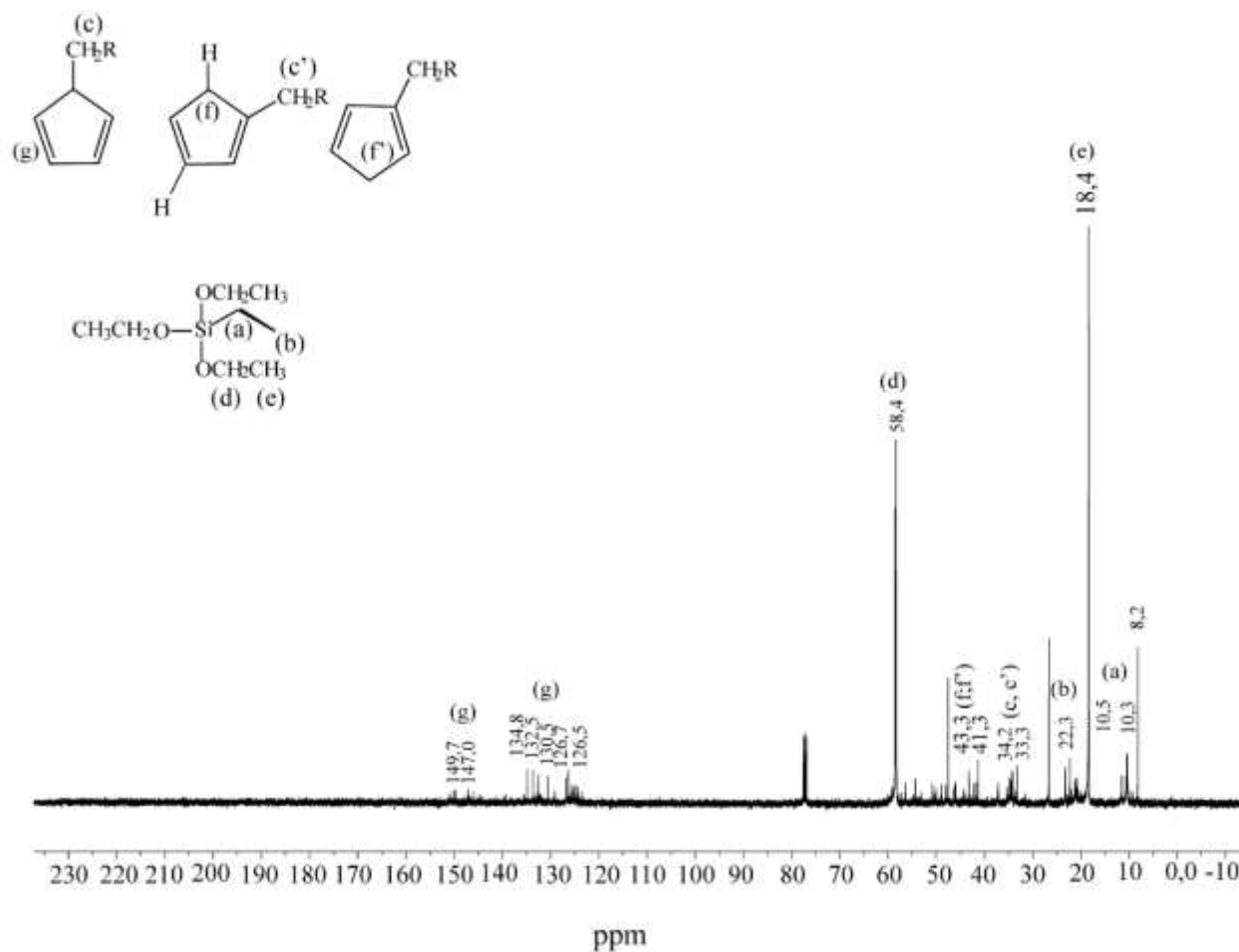
Anexo 8.7. Espectro de RMN de ¹H do trietoxi-3(2,3,4,5-tetrametilciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano.

8.8. Espectro de RMN do trietoxi-3(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano.-¹H-RMN



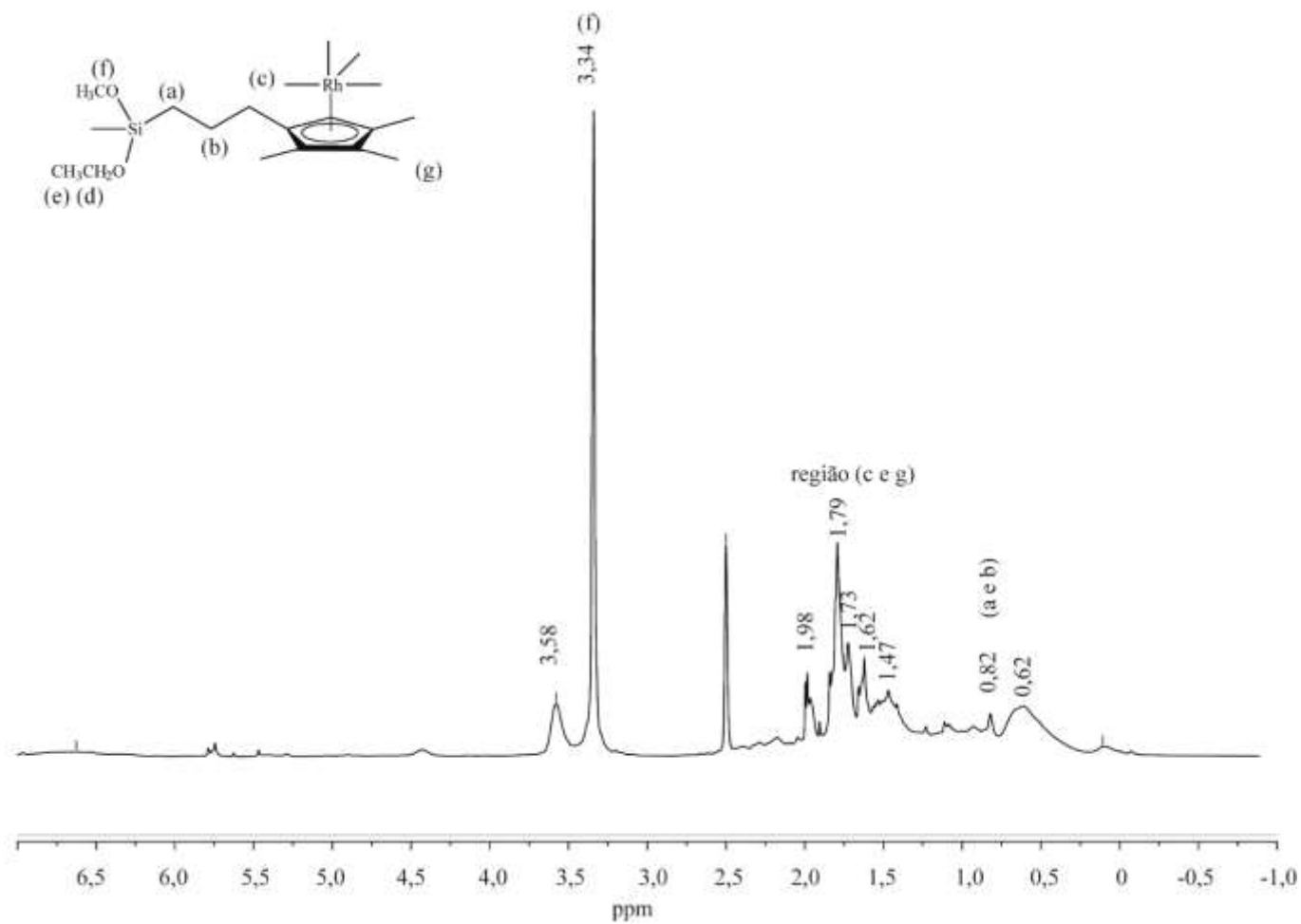
Anexo 8.8. Espectro de RMN de ¹H do trietoxi-3(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano.

8.9. Espectro de RMN do trietoxi-3(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano – ^{13}C -RMN



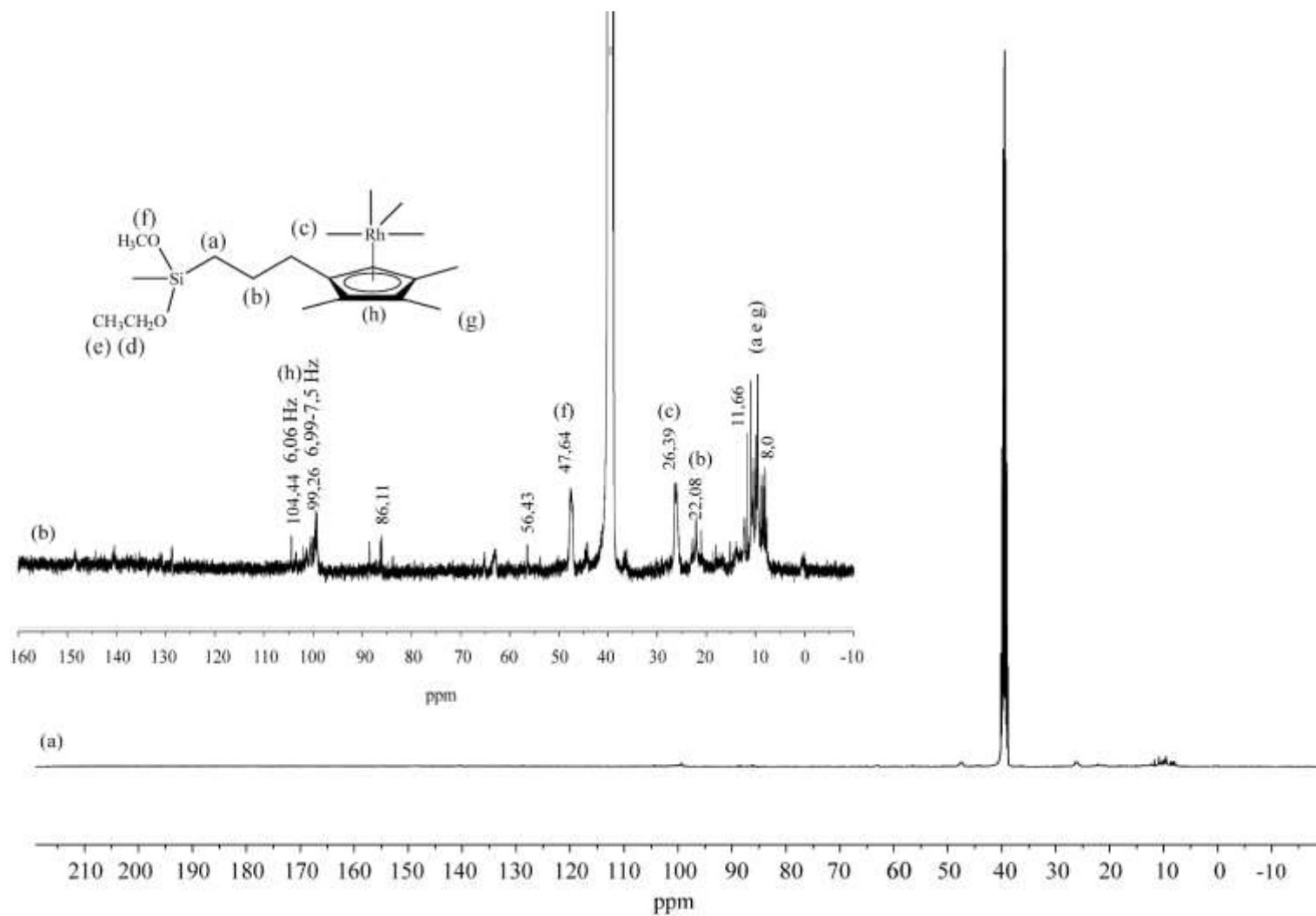
Anexo 8.9. Espectro de RMN de ^{13}C do trietoxi-3(ciclopenta-2,4-dien-1-il)propil)silano.

8.10. Espectro de RMN do Rh-Cp' -¹H-RMN



Anexo 8.10. Espectro de RMN de ¹H do Rh-Cp' em DMSO deuterado.

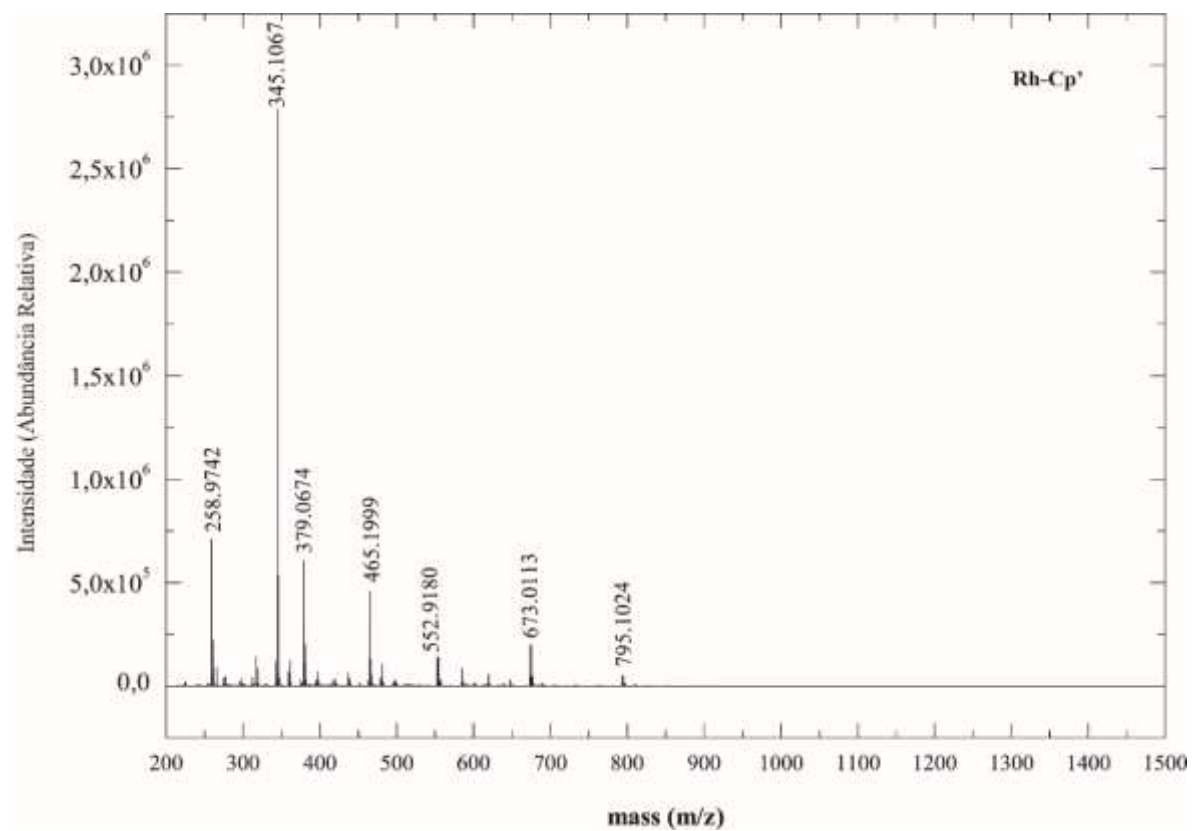
8.11. Espectro de RMN do Rh-Cp' -¹³C-RMN



Anexo 8.11. (a) Espectro de RMN de ¹³C do complexo Rh-Cp' em DMSO deuterado, e em (b) a ampliação do espectro.

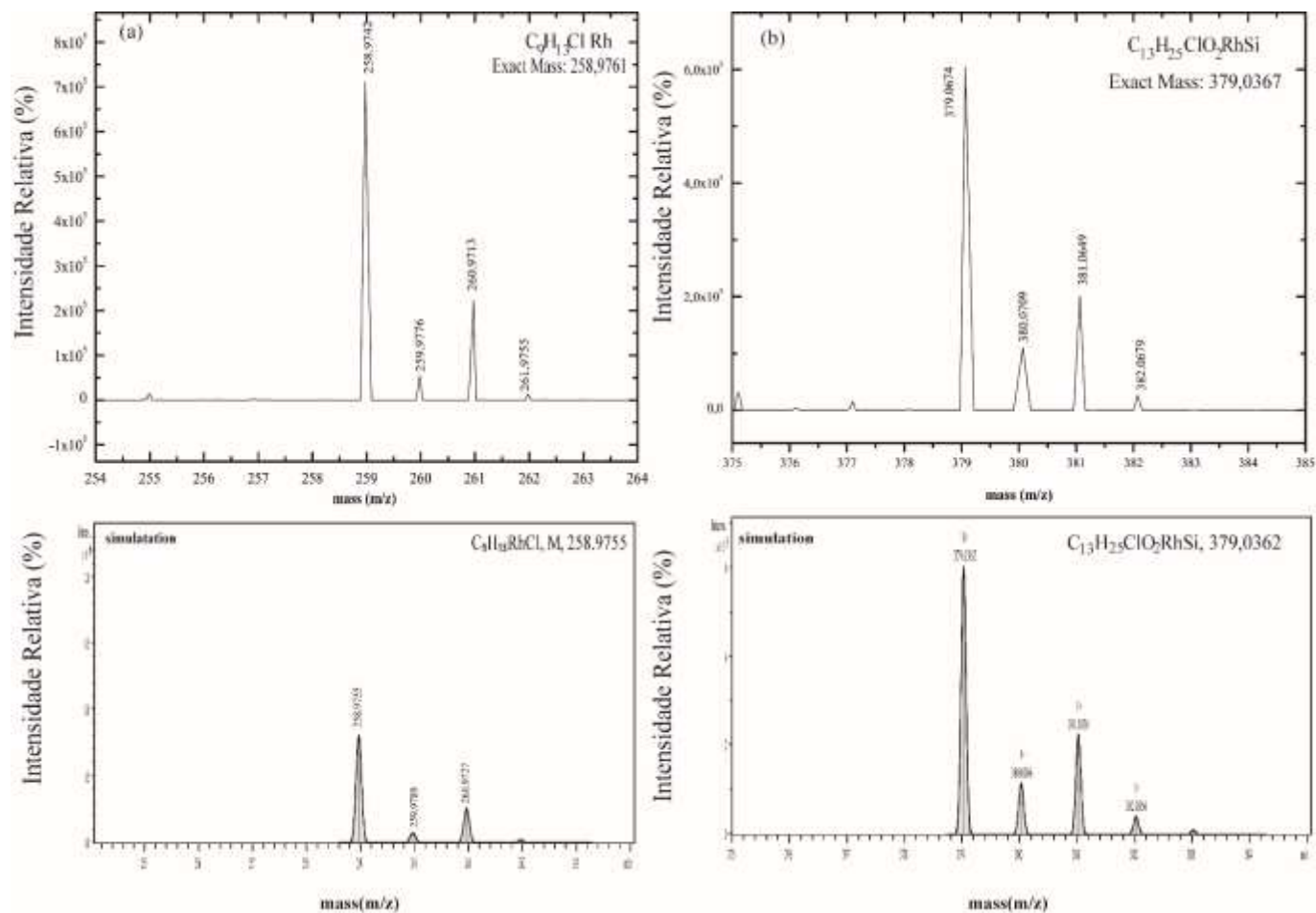
8.12. Eletrospray (ESI) do precursor Rh-Cp'

8.12.1. Espectro Completo



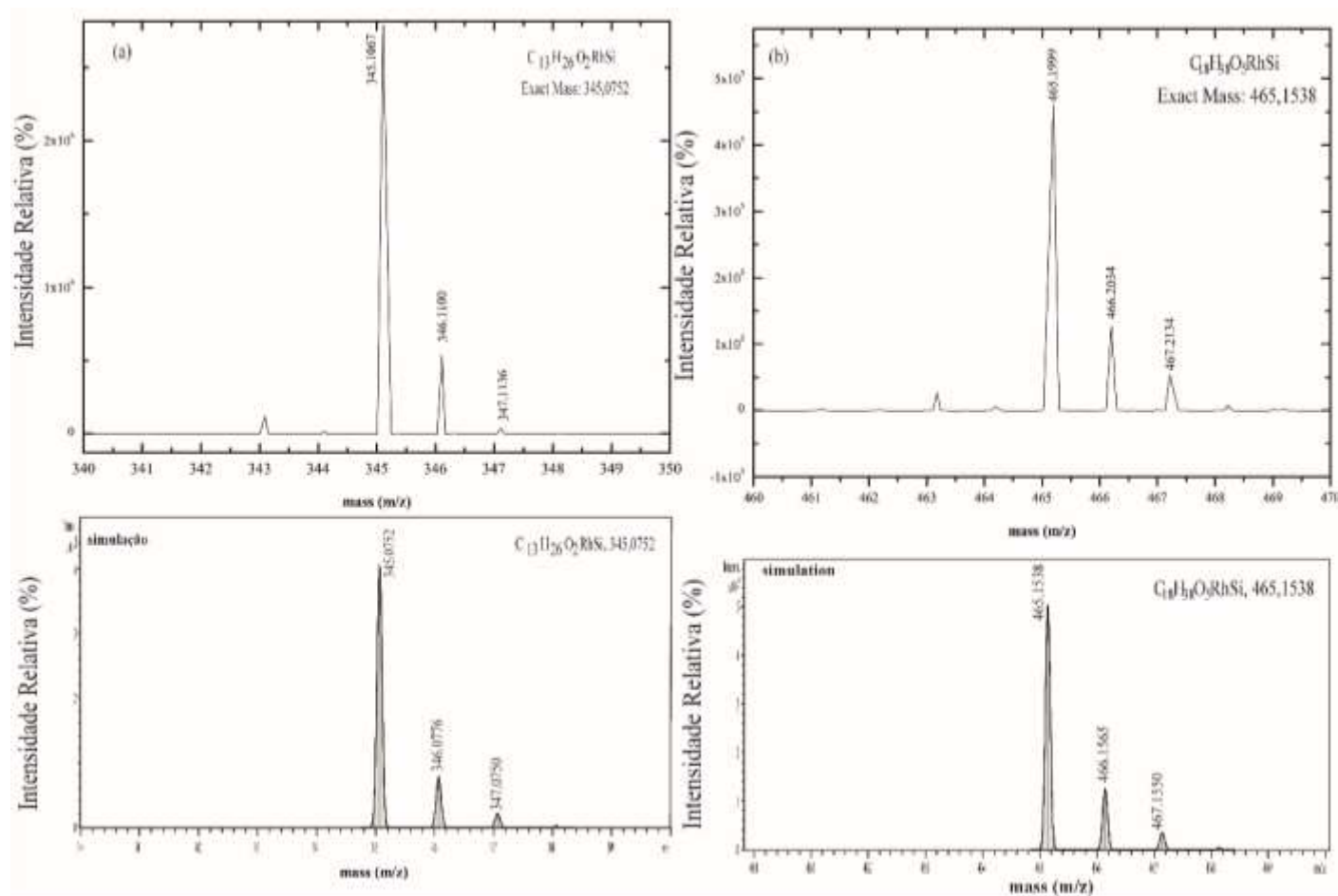
Anexo 8.12.1. Espectro de ESI do precursor catalítico Rh-Cp'.

8.12.2. ESI-fragmentos 258 e 379



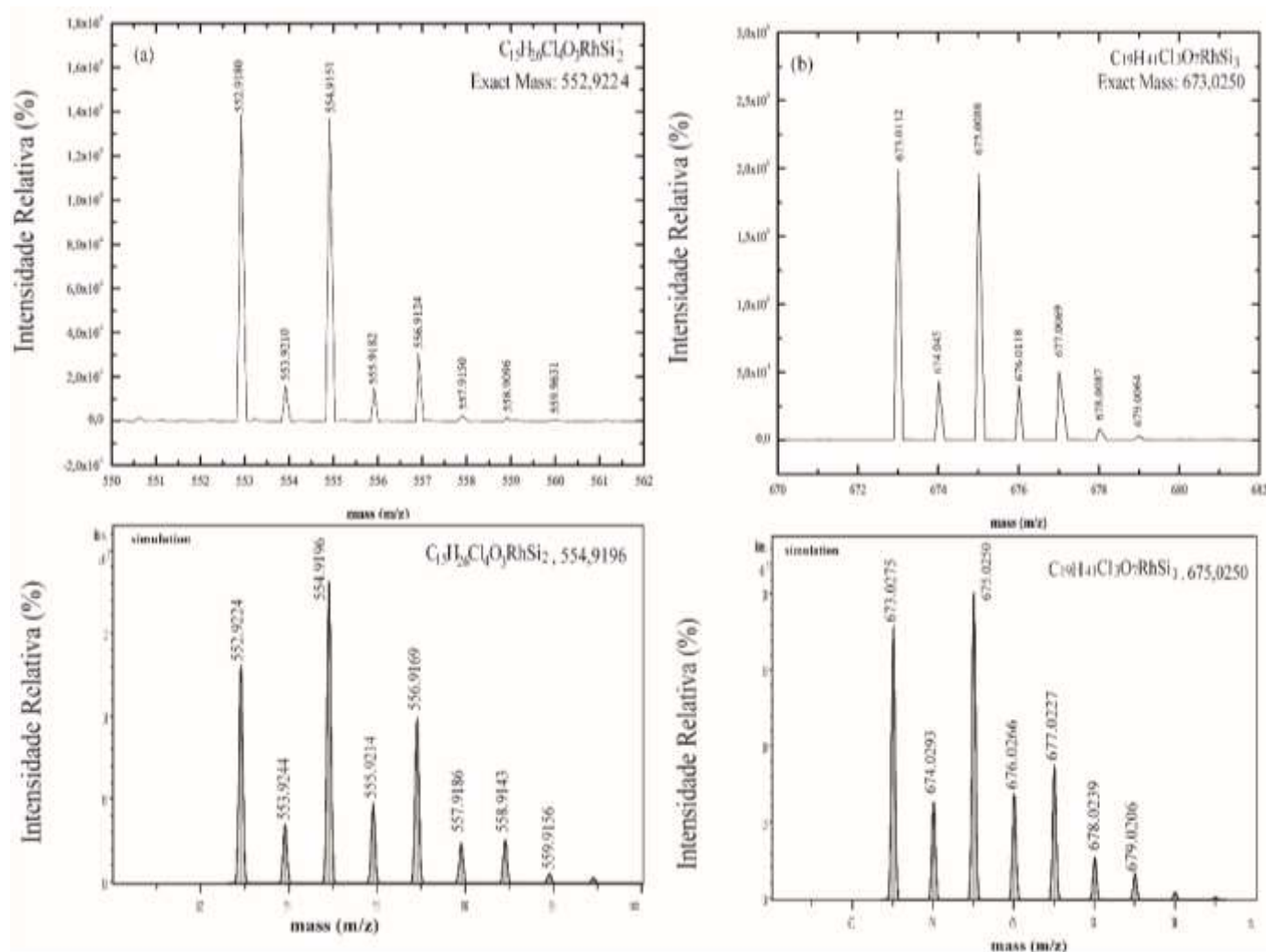
Anexo 8.12.2. Fragmentos do espectro de ESI do precursor Rh-Cp': (a) fragmento 258,9761 (m/z) e (b) fragmento 379,0367 (m/z).

8.12.3. ESI-fragmentos 345 e 465



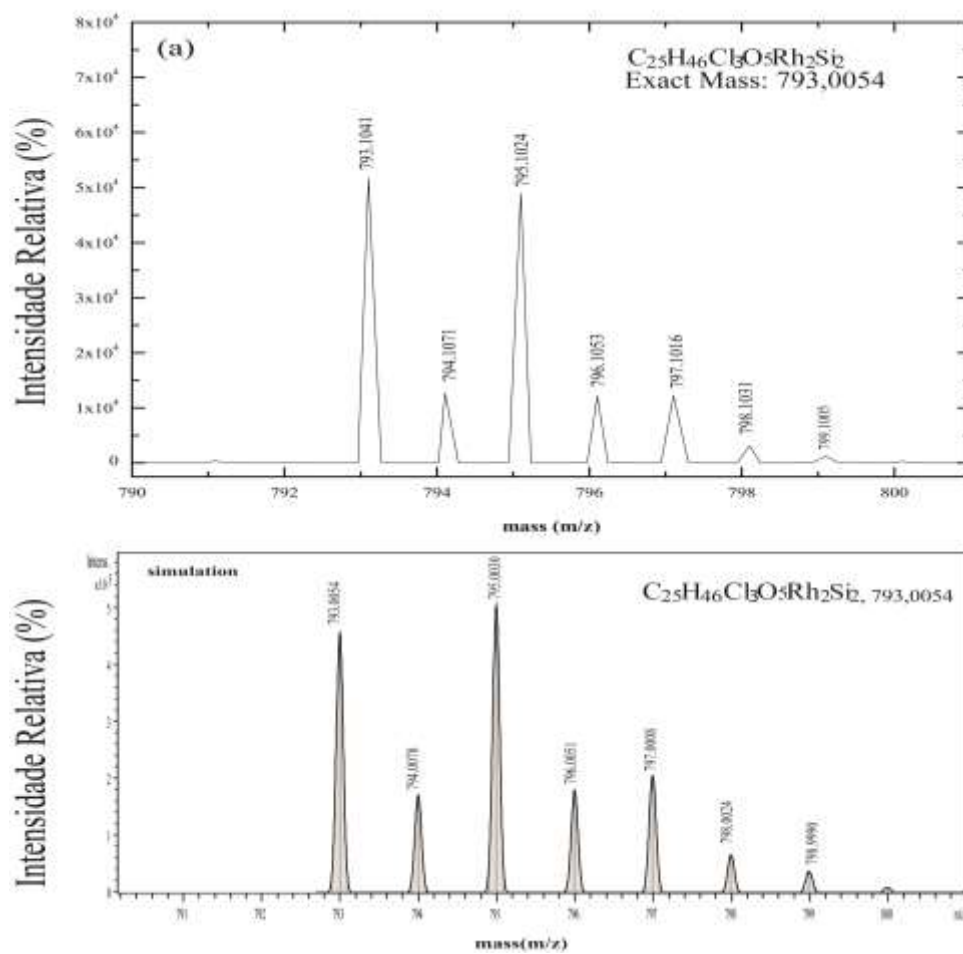
Anexo 8.12.3. Fragmentos do espectro de ESI do precursor Rh-Cp': (a) fragmento 345,1067 (m/z) e (b) fragmento 465,1999 (m/z).

8.12.4. ESI- fragmentos 552 e 673



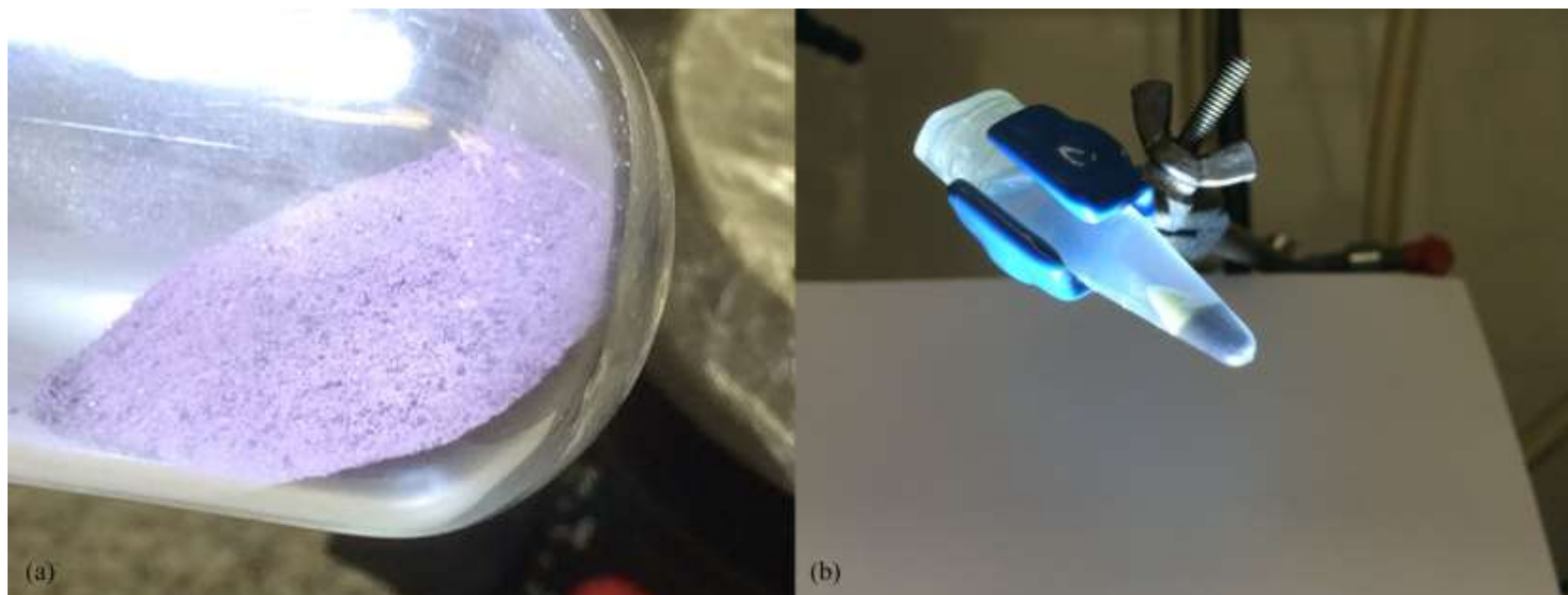
Anexo 8.12.4. Fragmentos do espectro de ESI do precursor Rh-Cp': (a) fragmento 552,9180 (m/z) e (b) fragmento 673,0112 (m/z).

8.12.5. ESI _ Fragmentos 795



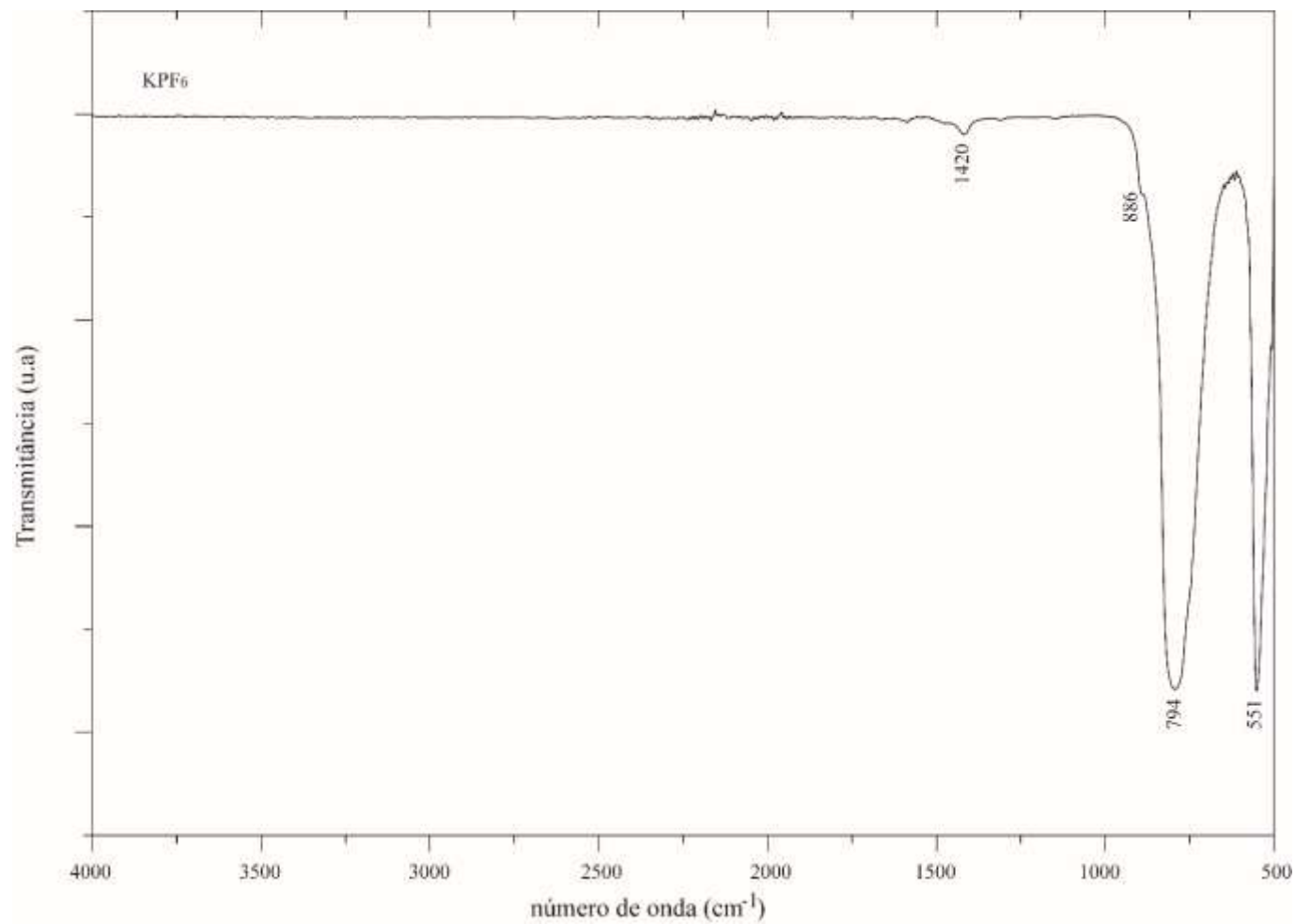
Anexo 8.12.5. Fragmentos do espectro de ESI do precursor Rh-Cp': (a) fragmento 795,1024 (m/z).

8.13. Foto da sílica sol-gel Cp'



Anexo 8.13. Foto da sílica *sol-gel* Cp': (a) após a ser triturado e (b) após a adição de H₂O a sílica *sol-gel* Cp'.

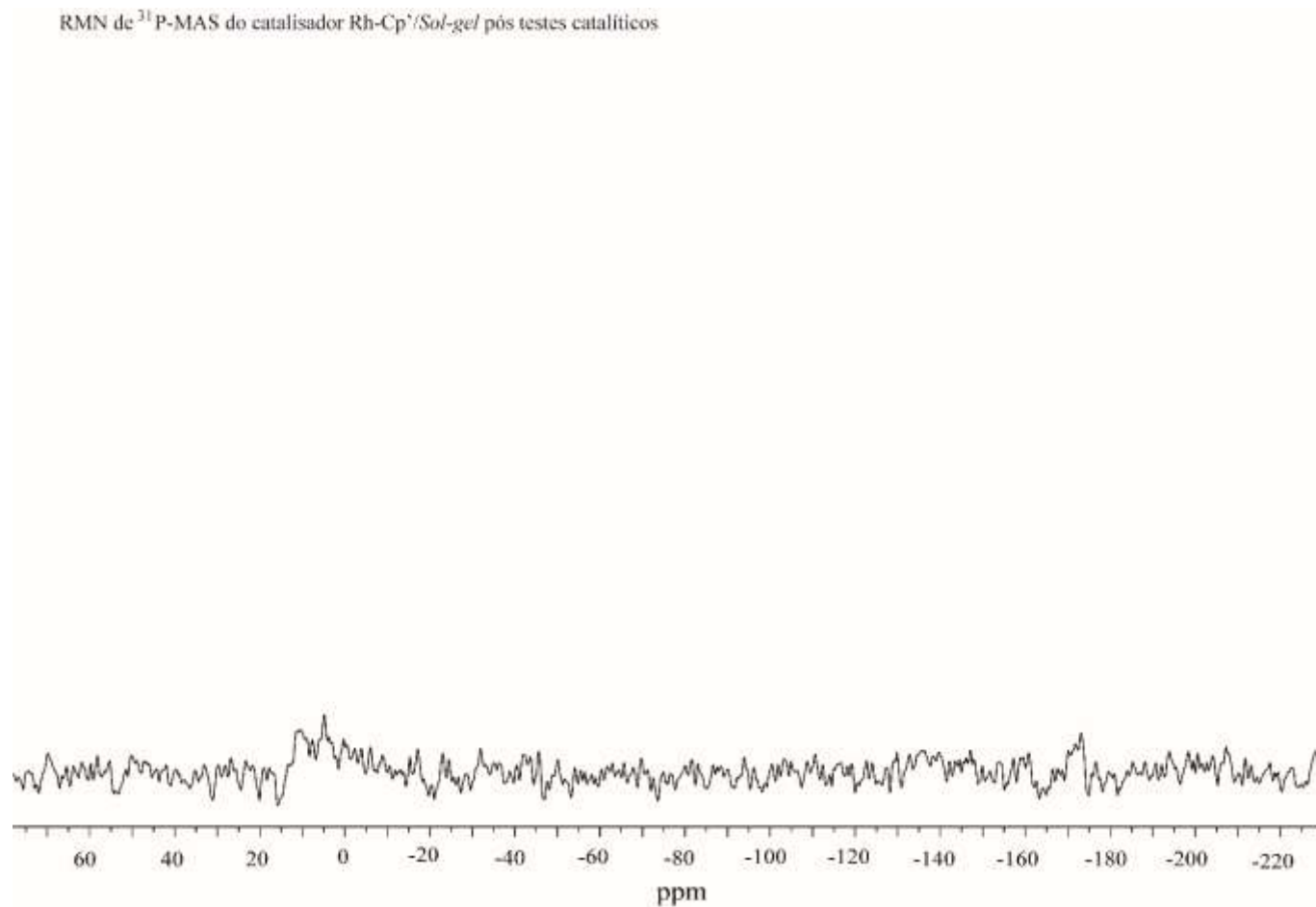
8.14. Espectro no infravermelho em ATR do KPF₆



Anexo 8.14. Espectro no infravermelho em ATR do KPF₆.

8.15. Espectro de RMN de ^{31}P -MAS

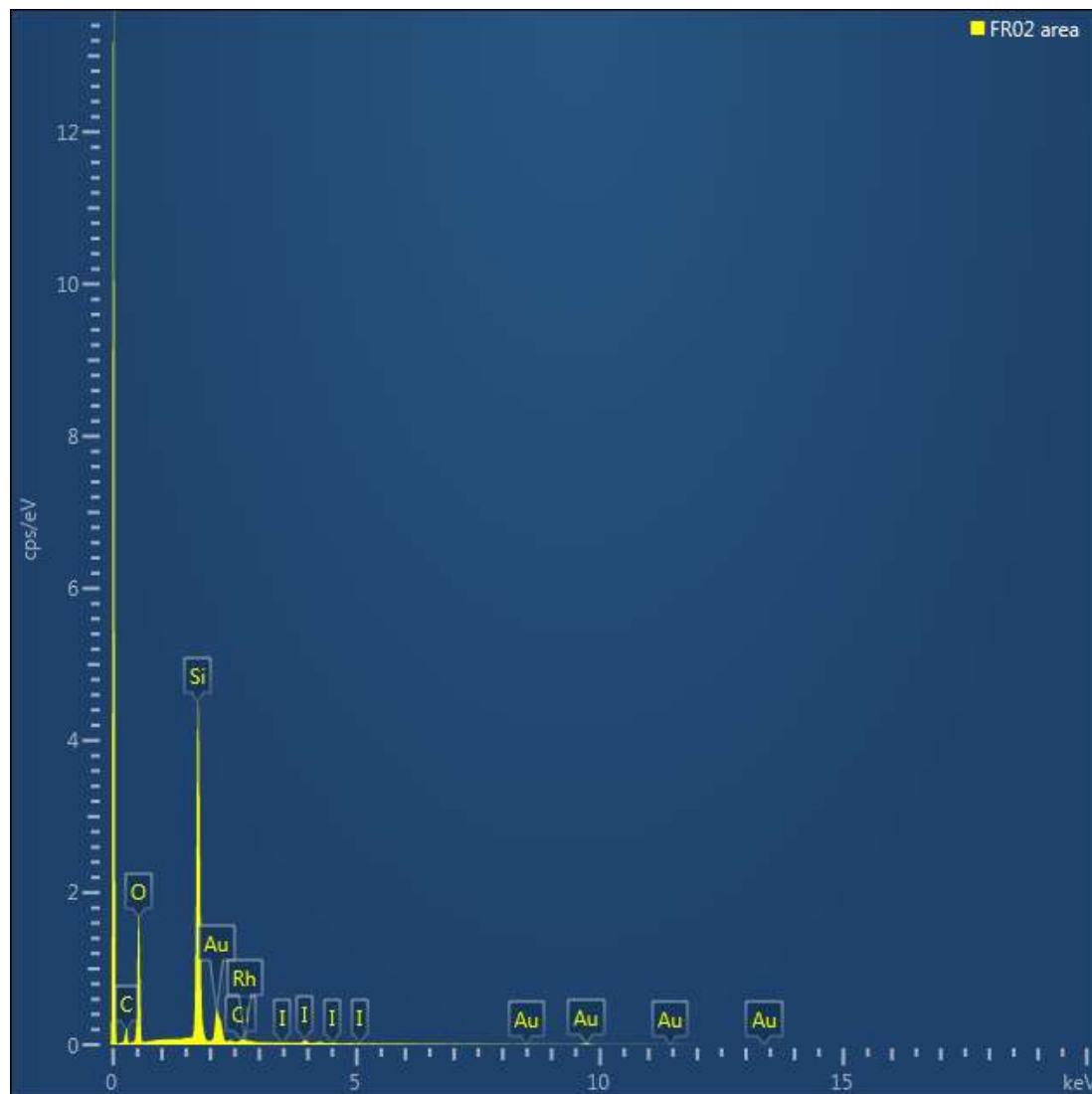
RMN de ^{31}P -MAS do catalisador Rh-Cp^{*}/Sol-gel pós testes catalíticos



Anexo 8.15. Espectro de RMN de ^{31}P -MAS do catalisador Rh-Cp^{*}/Sol-gel pós testes catalítico.

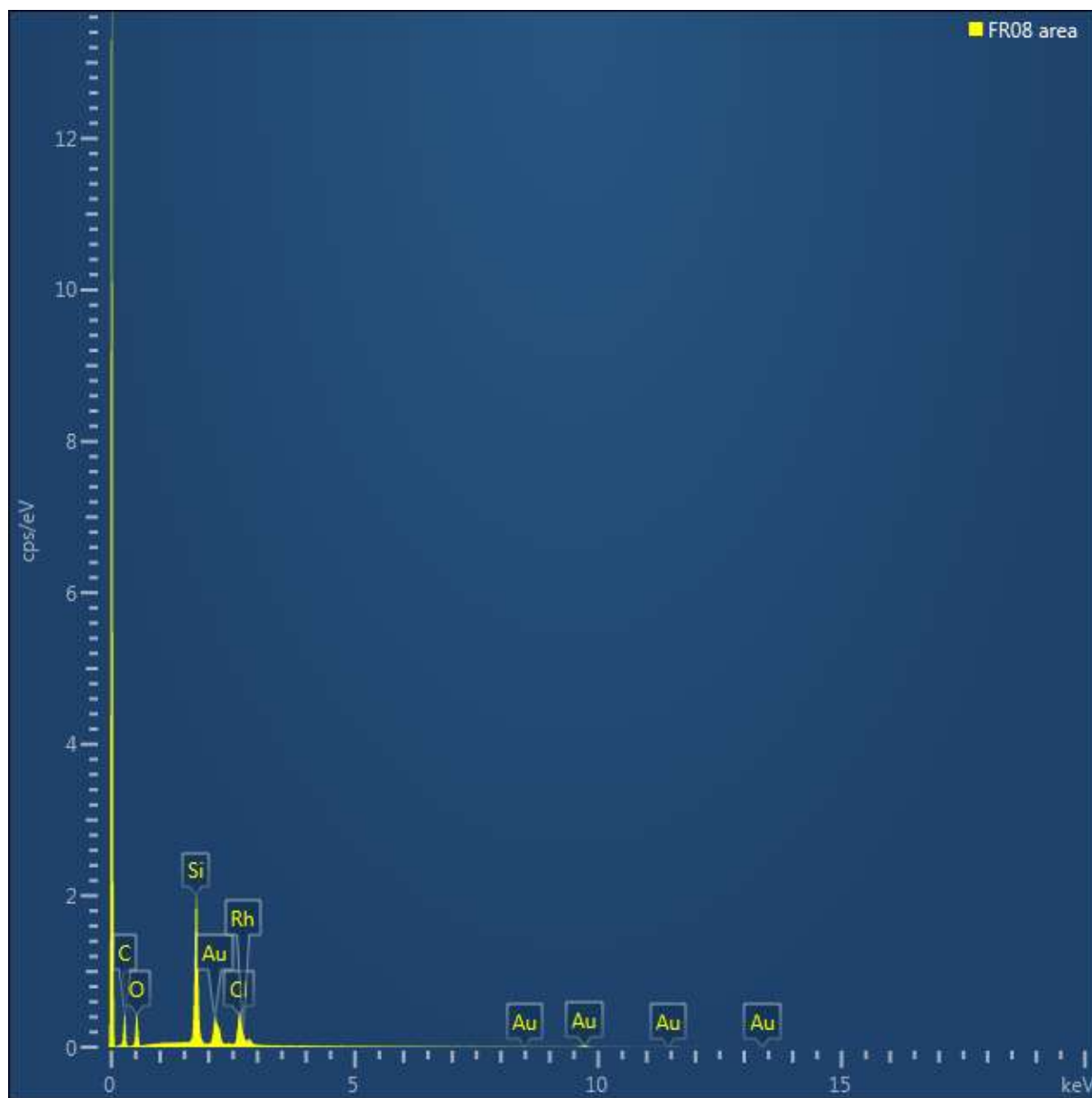
8.16. EDS

8.16.1. EDS do Sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 Antes dos Testes Catalíticos



Anexo 8.16.1. Análise de EDS do sistema Rh-Cp'/Aerosil 200 antes dos testes catalíticos.

8.16.2. EDS do Sistema Rh-Cp'/Sol-gel Antes dos Testes Catalíticos



Anexo 8.16.2. Análise de EDS do sistema Rh-Cp'/Sol-gel antes dos testes catalíticos.

8.16.3. EDS do Sistema Rh-Cp'/Sol-gel pós Testes Catalíticos



Anexo 8.16.3. Análise de EDS do sistema Rh-Cp'/Sol-gel pós testes catalíticos.