UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

MARCO AURÉLIO SULLER GARCIA

Nanopartículas de Ródio: componentes para a preparação de catalisadores para reações de hidroformilação de olefinas

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

15/06/2016

MARCO AURÉLIO SULLER GARCIA

Nanopartículas de Ródio: componentes para a preparação de catalisadores para reações de hidroformilação de olefinas

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientadora: Profa. Dra. Liane Marcia Rossi

São Paulo

2016

"Nanopartículas de Ródio: componentes para a preparação de catalisadores para reações de hidroformilação de olefinas"

MARCO AURÉLIO SULLER GARCIA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte os requisitos necessário à obtenção do grau de Doutor em Ciências no Programa de Química.

Aprovado(a) por:
Profa. Dra. Liane Marcia Rossi (Orientadora e Presidente)
Profa. Dra. Liliana Marzorati IQ – USP
Prof. Dr. Miguel Vidinha Gomes IQ – USP
Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro IQ – USP
Prof. Dr. José Mansur Assaf UFSCAR

SÃO PAULO 12 de agosto de 2016



AGRADECIMENTOS

Quem me conhece bem sabe que eu tenho amigos e conhecidos por todos os cantos. Para mim, é quase impossível andar por qualquer lugar que seja sem parar para conversar alguns minutos. Dito isso, é muito possível que eu não consiga agradecer a todo mundo que merece.

Antes de tudo, agradeço a Deus. Por tantas vezes me provar sua existência, me dar forças quando mais precisei e por colocar pessoas especiais na minha vida.

Agradeço aos meus pais por tudo. Por todo apoio e por alguns desamparos, afinal de contas, tudo o que vivi e tudoaquilo pelo que passei em família colaborou para a minha formação no sentido amplo da palavra. Agradeço em especial à minha mãe adorada. Uma pessoa dedicada, amorosa e simples como deve ser. Além de muito especial, a única pessoa que conheço que faz contas horríveis de cabeça e com quem aprendi matemática em toda a minha escolaridade.

Agradeço às minhas irmãs pelos momentos de descontração cheios de risadas, maledicências e gulodices. Pelo simples fato de que todo esse carinho só poderia mesmo vir delas.

Aos meus avós,em especial minha avó Nadir, que brilhava em vida e tenho certeza de que agora brilha ainda mais. Jamais vou esquecer-me de como tinha resposta para tudo.

Agradeço à professora Liane Rossi, que me aceitou para trabalhar no seu grupo e me deu a oportunidade que talvez outros profissionais não o tivessem feito, de forma sempre muito paciente. Obrigado pelos chocolates

japoneses e pelo marca-texto estilizado que escondi ter perdido para poder adquirir outro. Com a Liane não há meias palavras. Tudo é dito e esclarecido de forma clara e profissional. No fim das contas, ter feito doutorado com ela foi além de um aprendizado científico, uma experiência de vida.

Agradeço à Fernanda Parra, amigamuito fiel com quem sempre pude contar. Admiro sua capacidadede fazer tudo o que pode para proteger aqueles de quem gosta e mostrar o seu amor por eles. A você, naausência de palavraspróprias, a lembrança: "This will be an everlasting love/ Oh, yes it will now/ You brought a lot of a sunshine into my life/ You filled me with happiness I never knew/ You gave me more joy than I ever dreamed of/ And no one, no one can take the place of you.(grande Natalie Cole – R.I.P.).

Agradeço à Tatiana Veríssimo. Outra grande e fiel amiga que mesmo em terras estrangeiras mantém constante contato.

Agradeço a ótima amizade do JhonatanFiorio; ao Tiago Rosa por todas as risadas; à Fabiane Capraro, não só uma profissional dedicada, como uma ótima pessoa; ao Tiago Artur pelos primeiros passos no laboratório. Agradeço à Parrinha por sempre estar por perto com uma energia contagiante; ao Edmilson Moura, o eterno Balto, pela amizade que dura já quase 3 anos; ao Jean, ótima pessoa e logo um grande professor. À Paula Uberman, por ter conhecido nessa vida. Obrigado por todas as ajudas e conversas de vocês.

A tantas outras pessoas especiais do laboratório agradeço pela convivência, ajuda, amizade e piadas: Fernando Effenberger, Lucas Vono, Natália Costa, Thalita, Thiago Luiz, Bruna, Leonardo, Renato, Robert, Camila Ferraz e César: obrigado pelos bons momentos.

Ao Rubens, a quem admiro não só como pessoa e amigo, mas pela história de superação, um muitoobrigado por tudo.

Agradeço à Patrícia Di Vitta a amizade de muitos anos, até hoje me brindando com sua inteligência e dedicação.

Agradeço aos professores Elena Goussevskaia e Eduardo Nicolau pela grande ajuda nas reações de hidroformilação e pelos ensinamentos em catálise.

De Minas, agradeço ao Vinícius, Gabriel, Kelley, Leroy, Eduardo Filho, Alexandra, Amanda, Artur, Augusto, Ana, Maíra, Raul, Schubert, Tâmila e à querida Rafaela Cotta. Um agradecimento especial à Camila Grossi, pela amizade e pelo acolhimento. Agradeço também à Vilma (mãe mineira), à Daniela e à Marcela, que me acolheram como alguém da família quando estive em BH.

Agradeço à Rebeca, Michele e Cristiane, não só pela amizade, mas também pelas análises muito bem feitas na Central Analítica.

Com relação às pessoas do IQ, agradeço à professora Antônia Tavares pelo incentivo de que eu precisava para fazer pós-graduação. Aos colegas Jamille, Leandro, Letícia, Lucas, Inocência (Nê), Alberto e Érica. Agradeço ao professor HermiFelinto, Kai, Lucas, Ana Valéria, Zé, Latif, Ivan, Helliomar e Cássio. Agradeço ao professor Reinaldo Bazito e ao Rodrigo Heyder pelo ótimo trabalho desenvolvido em parceria conosco. Agradeço aos amigos que fiz quando era técnico: Sandro, Ana Cristina, Armando, Karina, Perpétua, Dona Nilza, Cézar, Jorge, professora Elizabeth Arêas, professor Renato Cecchini, Welber, Cinthia e Daniel. Agradeço à professora Paola Cório pelo uso do Raman, ao professor Jivaldo, Simone, Cibele, Juliana, Roxana e Rodrigo pelo

auxílio nos equipamentos de TG, ao professor Roberto Torresi, Vitor e Nedher pelo uso da glovebox, e ao professor Alcindo, Alexandra e Ed pela ajuda na síntese da difenilfosfina. Não poderia esquecer-me do George, da Ana Mangoni, Marcos, Anderson, Thenner, ML e da Evelyn. Obrigado ao professor Breno e ao Héctor, Elizabeth, Yesi, Anderson Arndt e Thiago Taz. Agradeço também ao professor Pedro Camargo.

Agradeço às meninas que trabalharam comigo no Banco do Brasil: Fabi, Elisângela, Renata e Ana. Agradeço também ao Ademir, Alfeu, Marcelo Carvalho, Irís, Paulo, Aline, Nawaz, Eloísa, Lívia, Siguara e Anees. Agradeço claro, ao Ronan, Renata Prática, Alexandre Emygdio e à Sharol, amigos de mais de 10 anos.

Agradeço à Clariana Cardim, Fátima Freires e à professora Sílvia Agostinho pela ajuda acadêmica, científica, psicológica e pela amizade.

Agradeço ao Leandro Henrique pelo auxílio nas figuras do trabalho.

Agradeço também à Silvinha, funcionária do IQ, por sua alegria que nos deixou tão cedo.

Agradeço ao pessoal de Liverpool: Michael Wingfield, Ali, Mónica, Miguel, Nadiah, Liqaa, Azam, Chlöe, Pedro, Yuri, João, Joel, Vèronique, Anitta, Lou, LucianaeAlexandra Forte.

Agradeço ao auxílio de viagem contemplado pelo INCT-Catálise na minha primeira viagem para Minas Gerais e à passagem paga pela FAPESP para a viagem à Inglaterra.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida e, mais uma vez à FAPESP pelo apoio financeiro na compra de equipamentos e reagentes para o laboratório.



RESUMO

Garcia, M.A.S. Nanopartículas de Ródio: componentes para a preparação de catalisadores para reações de hidroformilação de olefinas. 2016. 204p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A importância que a catálise representa para a sociedade pode ser vista em números: 90% dos processos da indústria química e mais de 20% de todos os produtos industriais comercializados no mundo utilizam uma ou mais etapas catalíticas. Assim, desenvolver catalisadores eficientes, ativos e seletivos é a solução para criar tecnologias mais limpas e sustentáveis. Além disso, reações químicas que geram novas ligações C-C estão entre as transformações mais relevantes na química orgânica e são a base desse trabalho. Os catalisadores de ródio apresentados aqui fazem parte de um trabalho minucioso de desenvolvimento, síntese e caracterização nanopartículas e suportes magnéticos funcionais que foram utilizados em transformações de diversas moléculas. O estudo inicial com nanopartículas de ródio suportadas, em reações de hidrogenação do cicloexeno, serviu para a compreensão de como se comportam essas nanoestruturas e da influência que diferentes ligantes orgânicos e estabilizantes podem ter em uma aplicação catalítica bastante conhecida. O sistema catalítico mostrou-se bastante ativo e reutilizável, despertando o nosso interesse ao seu aperfeiçoamento para aplicação em reações de hidroformilação. Antes da síntese de catalisadores suportados, estudos com nanopartículasnão-suportadas mostraram que um sistema modificado pela adição de fosfinas era necessário para ativação do catalisador e que o estabilizante utilizado afetava a atividade catalítica. Assim, para possibilitar o ancoramento eficiente das espécies ativas, uma modificação da superfície do suporte magnético com a metildifenilfosfina foi realizada. A fosfina funcionalizada sobre o suporte viabilizou sua interação com as espécies ativas e evitou a sua lixiviação, possibilitando o reuso do catalisador. A reação de hidroformilação do oct-1-eno atingiu 96% de conversão e 82% de seletividade para aldeídos, em 6 horas a 80°C. A carga metálica do catalisador foi de apenas 0,2%. Buscando aumentar a eficiência na etapa de imobilização do metal e uma melhor atividade catalítica que possibilitasse o uso de substratos mais complexos, o suporte magnético foi modificado com um polímero hiper-ramificado. Essa modificação possibilitou quantidade de grupos fosfinas sobre o suporte, assim como levou a um significativo aumento na carga de metal. A reação de hidroformilação de produtos naturais foi possível e, com o composto estragol, conversões de 100% foram alcançadas em 6 horas, com seletividade de 70% para aldeídos. Mesmo com evidências que sugerem a formação de espécies ativas moleculares, o suporte modificado possibilitou que o catalisador mantivesse sua atividade e seletividade por pelo menos seis reações sucessivas. Os materiais desenvolvidos apresentaram estabilidade quando manuseados ao ar, sem prejudicar sua vida útil e fácil separação.

Palavras chave:nanopartículas de ródio, suporte magnético, funcionalização, alquenos, aldeídos, hidroformilação.

ABSTRACT

Garcia, M.A.S. Rhodium Nanoparticles: components for the preparation of catalysts for hydroformylation of olefins. 2016. 204p. PhD Thesis - GraduateProgram in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The importance of catalysis to society may be seen in numbers: 90% of chemical production processes and more than 20% of all industrial products sold in the world use one or more catalytic steps. Thus, the development of efficient, active, and selective catalysts is crucial for creating cleaner and sustainable technologies. In addition, chemical reactions that generate new C-C bonds are among the most important transformations in organic chemistry and are the basis of this work. Rhodium catalysts presented herein are part of a careful investigation, which included the development, synthesis and characterization of metal nanoparticles and magnetic functional supports for use in the transformation of various molecules. The initial study of supported rhodium nanoparticles in cyclohexene hydrogenation reactions has driven our understanding of the behavior of these nanostructures, and the influence that different ligands and stabilizers may have in a well-known catalytic application. The identification of a highly active and recyclable catalytic system aroused our interest for its improvement for application in hydroformylation reactions. Prior to the synthesis of supported catalysts, studies with non-supported nanoparticles revealed that a modified system with the addition of phosphines was required for activation of the catalyst and the stabilizer used affected the catalytic activity. Thus, to enable efficient immobilization of the active species, the surface of the magnetic support was modified with methyldiphenylphosphine. The catalyst preparation removed, at least partially, the stabilizer adsorbed on the nanoparticles' surfaces. The phosphine-functionalized support anchored the active species and avoided their leaching, allowing the reuse of the catalyst. The hydroformylation reaction of oct-1-ene reached 96% of conversion and 82% of selectivity to aldehydes, in 6 hours at 80°C. The metal loading of the catalyst was only 0.2%. Seeking to increase the efficiency in metal immobilization step and a better catalytic activity that would enable the use of more complex substrates, the magnetic support was modified with a hyperbranched polymer, which allowed an increase in the amount of external phosphines, as well as a significant increase in metal loading on the support. The hydroformylation reaction of natural products was possible and, with the estragole compound, 100% of conversion was achieved in 6 hours with 70% of selectivity to aldehydes. Despite evidence that suggests the formation of active molecular species, the modified support has enabled the catalyst to retain its activity and selectivity for at least six successive reactions. The materials developed could be handled in air without damaging their catalytic activity, durability and separation properties.

Keywords: rhodium nanoparticles, magnetic support, functionalization, alkenes, aldehydes, hydroformylation.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NP(s) – Nanopartícula(s)

TON – Turnover Number

TOF – Turnover Frequency

TEOS – Tetraetilortossilicato

APTES - (3-aminopropil)trietoxissilano

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

EDS – Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X

F AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica por chama

CG – Cromatografia Gasosa

TOAB – Brometo de tetraoctilamônio

RhTOAB – NP de ródio estabilizada com brometo de tetraoctilamônio

RhODT – NP de ródio estabilizada com 1-octadecanotiol

RhPPh3- NP de ródio estabilizada com trifenilfosfina

FFSi – NP de magnetita recoberta com sílica

FFSiNH₂ – NP de magnetita recoberta com sílica com superfície modificada com grupos amina

FFSiSH – NP de magnetita recoberta com sílica com superfície modificada com grupos tiol

FFSien – NP de magnetita recoberta com sílica com superfície modificada com grupos etilenodiamina

FFSiN(CH₂PPh₂)₂– NP de magnetita recoberta com sílica com superfície modificada com grupos metildifenilfosfina

FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂— NP de magnetita recoberta com sílica com superfície modificada com poliéster que contém com grupos metildifenilfosfina.

Sumário

1. IN7	「RODUÇÃO17
1.1.	Hidroformilação: descoberta da reação e contexto histórico
1.2.	Aspectos gerais da reação de hidroformilação
1.3.	Classificação dos processos de hidroformilação e utilização industrial
1.4.	Ciclo catalítico
1.5.	Ligantes auxiliares
1.6.	Aperfeiçoamento de suportes catalíticos
1.7.	Imobilização de catalisadores homogêneos em suportes sólidos 40
1.8.	Síntese de NPs para catálise
1.9.	NPs como precursores metálicos e catalisadores45
1.10.	NPs magnéticas e o superparamagnetismo
2. OB	JETIVOS51
2.1.	Objetivo Geral51
2.2.	Objetivos Específicos
3. MA	TERIAIS E MÉTODOS53
3.1.	Materiais53
3.2.	Síntese do Suporte Magnético
3.3.	Funcionalização do Suporte Magnético 56
3.4.	Funcionalização com difenilfosfina57
3.5. pré-fo	Preparação de NPs de Rh solúveis (estabilizadas estericamente): NPs ormadas
3.6.	Imobilização das NPs de ródio pré-formadas no suporte magnético 59
3.7. [Rh((Síntese do Complexo di-µ-cloro-bis[(1,5-ciclooctadieno)ródio(I)],

	3.8. [Rh(C	Síntese do complexo di-µ-metoxil-bis[(1,5-ciclooctadieno)ródio(I)], COD)(OMe)]2	. 60
	3.9. catali	Síntese do complexo clorotris(trifenilfosfina)ródio(I), RhCl(PPh ₃) ₃ , sador de Wilkinson	. 61
	3.10.	Síntese da Difenilfosfina (HPPh ₂)	. 61
	3.11.	Quantificação de grupos amina no suporte magnético	62
	3.12.	Atividade Catalítica	63
	3.12	2.1. Hidrogenação do cicloexeno	. 63
	3.13.	Hidroformilação de oct-1-eno, estireno e produtos naturais	. 64
4	. INS	TRUMENTAÇÃO	. 66
	4.1.	Espectrometria de Absorção Atômica (AA)	. 66
	4.2. (ICP-	Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (DES)	
	4.3.	Cromatografia Gasosa (CG)	. 68
	4.4.	Análise Elementar (CHN)	. 70
	4.5.	Termogravimetria (TG)	. 70
	4.6. reator	Sistema de Acompanhamento de variação de pressão dentro de res para reações de hidrogenação	. 72
	4.7.	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	. 73
	4.8.	Microscopia eletrônica de transmissão	. 74
	4.9.	Espectroscopia Raman	. 75
	4.10.	Espectroscopia de Infravermelho	. 76
5	. RE	SULTADOS E DISCUSSÃO	. 79
	5.1.	Motivação e direcionamento do trabalho	. 79
	5.2.	Síntese de catalisadores estabilizados: NPs RhTOAB e RhODT	. 81
	5.3. hidro	Atividade catalítica das NPs RhTOAB e RhODT em reações de genação do cicloexeno	. 86
	5.4.	Suporte Magnético	. 95

		Atividade catalítica das NPs RhTOAB imobilizadas no suporte lético em reações de hidrogenação do cicloexeno	100
	5.6.	Estudo de NPs em reações de hidroformilação do oct-1-eno e estire 106	no
		Atividade catalítica do catalisador FFSiNH₂RhTOAB: reação de formilação do oct-1-eno	129
	5.8.	Funcionalização do suporte com difenilfosfina	132
		Atividade catalítica do material suportado FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ RhTOAl ação de hidroformilação	
		Uma estratégia para aumentar a concentração de metal: uso de um ero hiper-ramificado para hidroformilação	
6	. co	NCLUSÕES	167
7	. PEI	RSPECTIVAS	170
8	. RE	FERÊNCIAS	171
Α	NEXC	os	186

Tabelas

Tabela 1:Hidrogenação do cicloexeno utilizando RhODT e RhTOAB. 88
Tabela 2 : Hidrogenação do cicloexeno utilizando RhODT e RhTOAB: TOF corrigido por átomos de superfície. ^a
Tabela 3: Hidrogenação do cicloexeno utilizando NPs de ródio suportadas. a 103
Tabela 4: Hidroformilação do oct-1-eno e do estireno utilizando NPs RhTOAB com ou sem adição de ligantes fosfina externos. ^a
Tabela 5: Hidroformilação do oct-1-eno e do estireno utilizando NPs RhPPh ₃ . ^a
Tabela 6: Hidroformilação do oct-1-eno catalisada por NPs RhTOAB + PPh ₃ e NPs RhPPh ₃ na presença de CS2
Tabela 7: Hidroformilação de oct-1-eno catalisada por FFSiNH ₂ RhTOAB. ^a 130
Tabela 8: Hidroformilação catalisada por FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ RhTOAB do oct-1-eno. ^a
Tabela 9: Hidroformilação catalisada por FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ RhTOAB do estireno. ^a
Tabela 10 : Valores experimentais de frequência Raman e atribuição dos modos vibracionais do ligante HPPh ₂ e do suporte FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂
Tabela 11: Hidroformilação catalisada por FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ RhTOAB do estragol. ^a
Tabela 12: Hidroformilação dos alquenos provenientes de produtos naturais catalisada pelo catalisador FFSi-HYP-N(CH ₂ PPh ₂) ₂ Rh. ^a
Tabela 13: Hidroformilação do estragol (7) catalisada pelo catalisador FFSi-HYP-N(CH ₂ PPh ₂) ₂ Rh. ^a
Tabela 14: Hidroformilação do estragol (7) catalisada pelo catalisador FFSi-HYP-N(CH ₂ PPh ₂) ₂ Rh. ^a
Tabela 15: Valores experimentais de frequência Raman e atribuição dos modos vibracionais do ligante HPPh ₂ e do suporte FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ ,

Figuras

Figura 1: Esquema da reação de hidroformilação de uma olefina e suas possíveis reações secundárias e paralelas
Figura 2: Ordem esperada para a taxa de reação de hidroformilação para olefinas com diferentes impedimentos estéricos
Figura 3 : Mecanismo dissociativo da reação de hidroformilação. Adaptado de Armin Börner e Robert Franke, 2016
Figura 4 : Equilíbrio entre as diferentes espécies cataliticamente ativas em um sistema de hidroformilação
Figura 5: Medida do ângulo de cone (θ) em ligantes monodentados
Figura 6:Tipos de estabilização de NPs
Figura 7: Mecanismo simplificado da reação de hidrogenação em catalisadores heterogêneos
Figura 8: Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético. (a) Multidomínio; (b) Monodomínio
Figura 9: Síntese de NPs de ródio estabilizadas por TOAB. (I) Contato entre a fase inferior aquosa contendo os íons metálicos e a fase superior orgânica; (II) Após a adição de TOAB ocorre a transferência dos íons metálicos para a solução orgânica; (III) Redução dos íons metálicos na fase orgânica usando NaBH ₄ .
Figura 10: Esquema da transferência de fase de íons solúveis em água para uma solução orgânica por CTF
Figura 11: Representação esquemática da formação de NPs pelo processo Brust-Schiffrin. Adaptado de Perala and Kumar, 2013
Figura 12: Imagens de MET de (A) RhODT, (B) RhTOAB e o histograma de distribuição de tamanho obtidos pela medida de aproximadamente 300 partículas
Figura 13: Curvas de hidrogenação para NPs RhODT e RhTOAB. Condições iguais às apresentadas na Tabela 1 (entradas 1 e 2)
Figura 14: Efeito da temperatura na hidrogenação de cicloexeno por NPs RhTOAB

Figura 15 : Gráfico de In kap em função de 1/T utilizado no cálculo da energia de ativação (Ea) do catalisador RhTOAB92
Figura 16: Representação esquemática do mecanismo de hidrólise e condensação da sílica
Figura 17: Esquema da condensação do silano na superfície da sílica. Adpatado de Howarter and Youngblood 2006
Figura 18: Separação magnética de NPs dispersas em tolueno
Figura 19: Caracterização da amostra FFSi por MET100
Figura 20: Funcionalização da sílica com diferentes organosilanos 101
Figura 21 : Imagens de MET do catalisador FFSiSHRhTOAB antes e depois das reações de hidrogenação
Figura 22: Processo de substituição dos ligantes durante a catálise 105
Figura 23: Hidroformilação do oct-1-eno (1) e do estireno (4) e seus possíveis produtos. Os números 2, 3, 5 e 6 são produtos de hidroformilação
Figura 24: Espectro de extinção UV-Vis de (a) NPs RhTOAB antes do uso; (b) RhTOAB após a reação; (c) RhPPh3 após a reação
Figura 25: Espectro de absorção UV-Vis de (a) RhCl3; (b) RhPPh ₃ após a reação
Figura 26: Imagem obtidas por MET das NPs RhPP ₃ e o correspondente histograma de distribuição de tamanhos ajustado a uma função Gaussiana. 118
Figura 27: Variação do deslocamento químico com relação ao número de ligantes PPh ₃ ligados no centro metálico. Adaptado de Oswald at al, 1981 120
Figura 28: Espectro Raman de (a) PPh3, (b) RhCl(PPh ₃) ₃ , (c) TOAB, (d) NPs RhTOAB, (e) PPh ₃ na presença de RhTOAB NPs e (f) NPs RhPPh3. Os dados foram coletados em λ excitação = 632,8 nm. 123
Figura 29: Reação de formação da HPPh ₂ a partir da PPh ₃
Figura 30: Reação de fosfinometilação
Figura 31: Etapas de preparação do suporte FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂
Figura 32 : Perda de massa do FFSiNH ₂ após funcionalização do suporte FFSi calcinado a 800°C (a) e não calcinado (b)

Figura 33: Imagem obtidas por MET do catalisador FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ RhTOAB
Figura 34: Mecanismo proposto para a formação de espécies homogêneas a partir de Rh/SiO ₂ sob condições de hidroformilação. Adaptado de Shylesh et al, 2013
Figura 35: Hidroformilação de oct-1-eno catalisada por FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ RhTOAB. Condições reacionais: oct-1-eno (2 mmol); catalisador (50 mg, 1 μ mol de Rh); tolueno (10 mL); 60 bar de CO: H ₂ = 1; 80°C.
Figura 36 : Imagem de MET do catalisador FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ RhTOAB após a primeira reação
Figura 37: Espectros Raman de (a) difenilfosfina, (b) óxido de difenilfosfina, (c) FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ , (d) catalisador FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ RhTOAB antes do uso, (e) catalisador FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ RhTOAB após a reação e (f) o material preparado através da interação de RhCl ₃ e FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ . Os dados foram coletados em $\lambda_{\text{excitação}}$ = 632,8 nm
Figura 38: Os espectros de reflectância de (a) FFSi e (b) FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ RhTOAB
Figura 39: Hidroformilação do estragol (7) e do seu isômero (8) e seus possíveis produtos
Figura 40: Síntese do PHR com grupos amina terminais
Figura 41: Modificação da superfície das NPs FFSiNH₂ com o PHR sintetizado
Figura 42: Análise de TG do suporte magnético após a funcionalização com o poliéster: suporte sem (azul) e com fosfina (verde)
Figura 43: Imagem de MET do catalisador FFSi-HYP-N(CH ₂ PPh ₂) ₂ Rh (A) antes e (B) após a reação
Figura 44: Produtos de origem natural utilizados na hidroformilação: (12) limoneno, (13) β-pineno, (14) canfeno, (15) α-pineno
Figura 45: Hidroformilação do estragol catalisada por FFSi-HYP-N(CH ₂ PPh ₂) ₂ Rh em 3 reciclos. Condições: estragol (2 mmol), catalisador (10 mg, 1 μmol de Rh), tolueno (20 mL), 40 bar (CO:H2) = 1, 80°C
Figura 46: Espectro Raman da (a) difenilfosfina, (b) do suporte FFSi-HYP-N(CH ₂ PPh ₂) ₂ , do catalisador (c) FFSi-HYP-N(CH ₂ PPh ₂) ₂ Rh antes da reação e

do (d) catalisador FFSi-HYP-N(CH ₂ PPh ₂) ₂ Rh depois da reação. Resultados	
obtidos utilizando λ _{exc.} = 632.8 nm.	164

1. INTRODUÇÃO

1.1. Hidroformilação: descoberta da reação e contexto histórico

A reação de hidroformilação, também conhecida como processo Oxo, foi descoberta em 1938 por Otto Roelen (1897-1993), que, na época, era diretor científico da indústria química Ruhrchemie AG, em Oberhausen, Alemanha. O grau de desenvolvimento que a reação atingiu lançou bases para a aplicação da catálise homogênea por metais de transição em escala industrial. Até 1950, a aplicação de complexos organometálicos estava limitadaao uso em proporções estequiométricas de compostos do grupo principal da tabela periódica (Parshall, 1987). Atualmente, o processo é considerado líder na produção de aldeídos a partir de matéria-prima de origem petroquímica e está entre as reações catalíticas homogêneas mais importantes do setor(Franke, Selent e Börner, 2012). Somente em 2012, mais de 12 milhões de toneladas de compostos derivados da reação foram produzidos (Frey, 2014).

Embora a hidroformilação tenha sido descoberta por acaso, alguns fatos históricos atrelados à vida científica do seu descobridorexplicam como o momento em que a reação foi desvendada mostrou-se notavelmente propício. Roelen nasceu em 22 de março de 1897 em Mülhein(Cornils, Herrmann e Kohlpaintner, 1993), Alemanha, período de grande tensão política mundial que culminou na primeira grande guerra. Em 1915, durante o conflito, pouco tempo depois de iniciar seus estudos em química na Universidade Técnica de Munique, Roelen alistou-se e exerceu atividade como artilheiro em batalhas

ocorridas em Flandres, Bélgica, até ser ferido em 1917. Considerado, assim,inapto para a função ativa em campo de batalha, exerceu o trabalho de técnico químico no estaleiro da força naval alemã até o fim da guerra. Por volta de outubro de 1918, Roelen retomou seus estudos e, em março de 1922, se graduou em química(Cornils, Herrmann e Rasch, 1994).

Em seguida, ao ser aceito como aluno de doutorado no Instituto Kaiser Wilhelm (Kaiser-Wilhelm-Institut - KWI), Roelen foi supervisionado por Franz Fischer e Hans Tropsch, idealizadores da reação de Fischer-Tropsch (FT), situação que o colocou indiscutivelmente no caminho que o levaria à descoberta da reação de hidroformilação, 16 anos mais tarde. O projeto de doutorado de Roelen seguiu uma linha, iniciada um ano antes, que visava à produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de reagentes gasosos (Cornils, Herrmann e Rasch, 1994). O início dessa pesquisa foi impulsionado pelo interesse em usar os gases gerados em altos-fornos para produção de coque em Rhine-Westphalia, região até hoje bastante industrializada da Alemanha. Esse empenho, mais que científico, foi econômico, pois o KWI recebia investimento de um conglomerado industrial que tinha grande interesse nessa pesquisa (Rasch, 1989). De certa maneira, Roelen compartilhava da ideia de aplicação industrial dos estudos realizados nos institutos de pesquisa, pois uma marca característica na sua produção científica foi o grande número de patentes em detrimento de publicações de artigos científicos. Após concluir o doutorado, e já membro do corpo científico do KWI, Roelen participou ativamente da descoberta da reação de FT, na síntese de catalisadores eficazes e em inovações industriais que viabilizaram a reação em larga escala,

embora não tenha recebido o devido mérito naquele momento (Fischer e Tropsch, 1926; Cornils, Herrmann e Rasch, 1994; Rasch, 2013).

Em 1934, o terceiro Reich de Hitler e o crescente conflito militar com os países vizinhos fizeram com que as indústrias químicas alemãs fossem bastante afetadas. A produção e a venda de fertilizantes pela RuhrchemieAG deixaram de ser lucrativas devido ao colapso das negociações internacionais, assim como pelas restrições impostas por cartéis que controlavam as transações dos conglomerados industriais alemães. Uma maneira de escapar da crise foi aumentar o espectro de produtos e os esforços foram direcionados para a utilização dos mesmos gases já estudados pelo KWI há 13 anos, para produção de combustíveis, especialmente gasolina, commodity muito importante para a guerra. Assim, uma licença foi concedida em outubro de 1934 à empresa para usar o processo FT e Otto Roelen foi contratado como diretor de processo para supervisionar a implementação da planta (Cornils, Herrmann e Kohlpaintner, 1993).

Em 1938, sob a supervisão de Roelen, sete plantas que utilizavam o processo FT já se encontravam em operação. Nesse período e um pouco antes, dois principais problemas precisavam ainda ser resolvidos: conseguir um catalisador mais barato e o reciclo do "gasol", uma mistura de hidrocarbonetos C_2 - C_4 , que incluía olefinas, em especial etileno, para produção de hidrocarbonetos maiores. O etileno era completamente inútil para a síntese de gasolina e testes foram realizados para avaliar se o uso de olefinas leves era economicamente viável e se amônia era aplicável para auxiliar no crescimento das cadeias de hidrocarbonetos (Büssemeier, Frohning e Cornils, 1974).

No fim de 1937, durante esses testes, ao conectar uma linha de etileno com uma de amônia ao reator de FT sob pressão de CO:H₂ (gás de síntese), como uma tentativa de redirecionar o etileno gerado para o processo em questão, um resíduo branco com odor de aldeído e amônia ficou acumulado na tubulação (Cornils, Herrmann e Rasch, 1994). Utilizando um catalisador composto por cobalto, tório e óxido de magnésio, a 170°C, Roelen observou a formação de um produto de condensação de amônia e propanal, a propan-1imina. A partir desses experimentos, ele atribuiu a formação do aldeído a um processo diferente da reação de FT e não somente a uma reação paralela, devido à necessidade de adicionar etileno ao processo (Frey, 2014). A partir daí, novos experimentos foram realizados para confirmação de suas observações e para otimizar a reação, sendo esses concluídos em junho de 1938. O potencial para a nova reação foi considerado tão grande que o depósito da primeira patente foi realizado em setembro do mesmo ano, embora essa só tenha sido aceita em 1952, devido aos problemas ocasionados pela Segunda Guerra Mundial (Roelen, 1938/1952).

Roelen percebeu que vários tipos de sais de cobalto eram igualmente ativos para a reação, sugerindo assim que a espécie ativa era o hidreto de tetracarbonilcobalto(I),HCo(CO)₄, composto isolado quatro anos antes por Walter Hieber(Frey, 2014). A reação foi chamada inicialmente de síntese oxo, derivada de oxo-compostos, porque se supunha que cetonas também poderiam ser formadas como produtos, porém essa é uma possibilidade somente para o etileno. Mesmo depois de estudos mostrarem a formação exclusiva de aldeídos, a designação síntese oxo ou processo oxojá tinha se

tornado comum e é usada até hoje. O termo hidroformilação foi introduzido anos mais tarde por Adkins (Adkins e Krsek, 1949).

1.2. Aspectos gerais da reação de hidroformilação

Na reação de hidroformilação, altas pressões de monóxido de carbono e hidrogênio, na presença de um catalisador, reagem com olefinas para formar aldeídos contendo um átomo de carbono adicional em relação ao composto de origem. A reação consiste na adição de um grupo formil (CHO) e um átomo de hidrogênio a uma ligação dupla carbono-carbono (Franke, Selent e Börner, 2012). A menos que o substrato utilizado seja o etileno, os aldeídos formados podem ser lineares (n-aldeídos), que são formados pela adição do grupo formil a um carbono terminal da dupla ligação, ou ramificados (iso-aldeídos), que são obtidos pela adição do grupo formil a um carbono secundário ou terciário. Como uma reação de adição pura, em que toda a matéria bruta é incorporada aos produtos, a reação de hidroformilação possui todos os requisitos para ser um processo com economia atômica total (Trost, 1991). Entretanto, reações secundárias e paralelas podem ocorrer concomitantemente, resultando em álcoois, isômeros e compostos hidrogenados (Figura 1), prejudicando a seletividade para aldeídos da reação. Além disso, a regiosseletividade, isto é, a razão de produtos lineares e ramificados obtidos, possui grande relevância acadêmica e industrial e pode ser manipulada selecionando o substrato ou o sistema catalítico utilizado (Leeuwen e Claver, 2002).

Os catalisadores utilizados industrialmente são produzidos com ródio ou cobalto. Outros metais também podem ser utilizados na reação, porém

apresentam menor reatividade e estão limitados a estudos acadêmicos. A série geral aceita para a reatividade dos metais nessa reação é: Rh >>Co> Ir > Ru > Os ~Tc>Pt> Pd > Mn > Fe >Ni>> Re (Börner e Franke, 2016b).

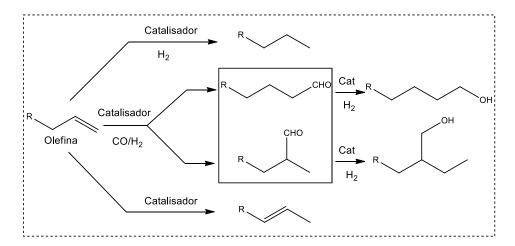


Figura 1: Esquema da reação de hidroformilação de uma olefina e suas possíveis reações secundárias e paralelas.

A reatividade é influenciada pelo impedimento estérico das olefinas de maneira similar para os catalisadores de ródio e cobalto. Em geral, olefinas terminais reagem mais rápido que olefinas internas, sendo que a taxa de reação segue a tendência vista na Figura 2 (Botteghi, Ganzerla, Lenarda e Moretti, 1987). A reação de olefinas ramificadas requer condições mais severas ou um catalisador mais ativo. Entretanto, existe a possibilidade de quelação do substrato com o centro metálico caso a olefina possua grupos ativadores em sua estrutura, como os grupos hidroxila ou éster, o que possibilita uma atividade consideravelmente maior que a vista em compostos não possuidores de tais grupos (Krauss, Wang e Leighton, 2001).

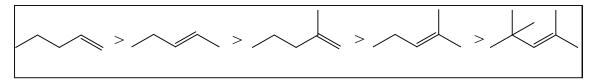


Figura 2: Ordem esperada para a taxa de reação de hidroformilação para olefinas com diferentes impedimentos estéricos.

Os aldeídos são importantes intermediários para síntese de outros produtos oxigenados de grande interesse industrial que são utilizados na produção de fármacos, aditivos para alimentos, polímeros, detergentes, cosméticos e perfumes (Gusevskaya, Jiménez-Pinto e Börner, 2014). Líder mundial no ramo de hidroformilação, a Oxea, empresa criada em 2007 a partir da fusão de algumas companhias do setor, possui um portfólio de mais de 70 produtos oriundos da reação, entre intermediários e derivados. Com capacidade para produzir mais de 1,3 milhão de toneladas de compostos oxigenados anualmente e uma receita de aproximadamente 1,5 bilhão de euros, a empresa utiliza como um dos seus principais processos a reação de hidroformilação, com grandes expectativas de crescimento(Frey, 2014).

A mais importante aplicação industrial do processo de hidroformilação é a síntese de butiraldeído e butanóis a partir de propileno, utilizando o complexo [Rh(acac)(CO)PPh₃] com excesso de trifenilfosfina (PPh₃). O principal uso do *n*-butiraldeído (produto linear) é na produção de 2-etil-hexan-1-ol (2-EH), a partir de uma condensação aldólica seguida de uma hidrogenação, e *n*-butanol, a partir da hidrogenação direta do *n*-butiraldeído. O *iso*-butiraldeído formado também é utilizado, porém, nesse caso, o único produto comercial produzido é o *iso*-butanol. A obtenção do *n*-butiraldeído é sempre preferida, pois os produtos obtidos possuem maior valor agregado (Tudor e Ashley, 2007), sendo que sua produção prevista pra 2020 é de mais de 12 miltoneladas. O 2-EH é usado na produção de acrilatos, nitratos, ácidos e como solvente em tintas, tendo sua principal aplicação na produção do PVC flexível.

Além da hidroformilação do propileno, que conta com 70% do uso da reação em aplicações industriais, muitos outros exemplos mostram sua importância. Alguns deles são a síntese de intermediários para a produção de herbicidas a partir de aril vinil éteres(Botteghi, Delogu, Marchetti, Paganelli e Sechi, 1999) ou a produção de vitamina Acom basena hidroformilação do 1,2diacetoxi-3-buteno (Franke, Selent e Börner, 2012). Para ilustrar a aplicação da reação de hidroformilação no campo de fragrâncias, pode-se citar a produção de Florhydal[®], utilizado em perfumes e cosméticos, através da hidroformilação do m-diisopropenil-benzeno, seguida de hidrogenação catalisada por paládio (Paganelli, Ciappa, Marchetti, Scrivanti e Matteoli, 2006). A produção do Spirambrene®, com odor amadeirado, é feita a partir do 2-careno e é realizada por várias rotas sintéticas em que uma das etapas é a hidroformilação da dupla endocíclica do monoterpeno(G. T. Whiteker, 2012). A Celanese, outra grande empresa do setor, utiliza desde a década de 80 o limoneno como reagente para a produção de um aldeído com odor cítrico que é usado em loções e sabonetes (Hagen e Bruns, 1980). Assim, é inegável a importância econômica que a reação de hidroformilação tem, apresentando, ainda, grande potencial de crescimento.

1.3.Classificação dos processos de hidroformilação e utilização industrial

Baseado na tecnologia empregada, o uso industrial da reação é classificado em três gerações que representam a evolução do desenvolvimento de processos e de catalisadores (Leeuwen e Claver, 2002). A primeira geração

representa o uso de catalisadores de cobalto; a segunda, de catalisadores de ródio e a terceira, de catalisadores de ródio em sistemas bifásicos. Alguns autores separam o uso de catalisadores de cobalto em duas gerações, apresentando assim o desenvolvimento do processo em quatro gerações (Brehm e Neubert, 2012). Embora a classificação utilizada nesse texto opte pelo conceito de três gerações, a conceituação não interferirá em absoluto na compreensão das tecnologias. Importante salientar, também, que o uso de determinado substrato, basicamente, dita qual geração de catalisador será utilizada na produção de aldeídos, o que significa que os catalisadores das três gerações ainda são utilizados. Atualmente, os processos industriais baseados em catalisadores de cobalto são usados em olefinas acima de seis carbonos para a produção de álcoois (Achonduh, Yang e Alper, 2015), enquanto os catalisadores de ródio são aplicados, em geral, para hidroformilação de propeno(Bernas, Mäki-Arvela, Lehtonen, Salmi e Murzin, 2008).

A primeira geração utiliza catalisadores de cobalto não modificados (sem ligantes) oumodificados com ligantes fosfinas. Os catalisadores não modificados fazem parte do processo chamado Kuhlmann (ou processo Exxon) que é realizado a 300 bar de pressão de CO:H₂e a 140°C para a hidroformilação de olefinas com cadeia entre seis e doze carbonos. A alta pressão utilizada é necessária para prevenir a decomposição do catalisador. Este é misturado ao substrato, sem solvente, e os produtos são recuperados por extração líquido/líquido. Ao final da reação, o catalisador HCo(CO)₄ é transformado em NaCo(CO)₄ através de um tratamento com Na₂CO₃ e se torna solúvel em água. A solução básica é tratada com ácido sulfúrico na presença de gás de síntese e o complexo HCo(CO)₄ é regenerado. Produtos lineares são

obtidoscom seletividades entre 60 e 70% e a formação de alcanos não ultrapassa 3% (Cornils, Herrmann, Wong e Zanthoff, 2012). A BASF utiliza um processo semelhante ao Exxonna sua linha de produção. Catalisadores de cobalto modificados com fosfinas, geralmente alguilfosfinas, são utilizados para a hidroformilação de olefinas com cadeias carbônicas entre sete e catorze carbonos (processo Shell). Embora a reação seja mais lenta que a do processo Exxon, exigindo temperaturas acima de 170°C, o complexo HCoL(CO)₃ (L = fosfina) é mais estável e exige menor pressão de operação, entre 25 e 100 bar de CO:H₂. A seletividade do catalisador que está entre 75-90% de produtos lineares, sugerindo interação estérica devido aos ligantes mais volumosos, ainda é motivo de estudos. A presença de fosfinas favorece a reação de hidrogenação; entretanto, isso é uma vantagem nesse processo, visto que os produtos de hidroformilação são convertidos para álcoois. Por questões econômicas, a produção de alcanosdeve ser evitada; porém,ocorre em torno de 15%. Assim mesmo, o processo é bastante utilizado devido à alta linearidade dos produtos, o que justifica o seu uso. Além disso, o catalisador, mesmo durante a destilação para separação dos produtos, mantém-se intacto e por isso é considerado bastante robusto (Leeuwen, 2004).

A segunda geração de catalisadores utiliza ródio como centro metálico e arilfosfinas como ligantes, sendo a trifenilfosfina a mais comum. Também conhecido como processo oxo de baixa pressão (LPO – lowpressureoxo), o procedimento comercial desenvolvido pela Union Carbide (atual Dow Chemicals) opera a 120°C e cerca de 30 bar de pressão de gás de síntese. A seletividade para produtos lineares fica entre 60 e 96% dependendo da concentração do ligante. Embora seja um processo caro, pois o catalisador é

baseado em ródio, e a pureza dos substratos precise ser controlada, uma vez que o catalisador é bastante sensível, a hidroformilação do propeno é realizada industrialmente usando esse processo. Os produtos são separados por destilação e o catalisador precisa ser reciclado de tempos em tempos, pois a decomposição dos ligantes é comum (Leeuwen e Claver, 2002).

A terceira geração de catalisadores vem sendo aplicada desde 1986 e consiste em um processo bifásico; o reagente e os produtos ficam em fase orgânica enquanto o catalisador permanece em fase aguosa, o que facilita a separação dos produtos e do catalisador por simples separação de fases. A reação é possível devido ao uso de ligantes anfifílicos, como a trifenilfosfinatrisulfonatada (TPPTS), que modulam a solubilidade do catalisador nas duas fases, e ao controle da temperatura do meio reacional, que regula transição entre elas (Baricelli, Rodriguez, Melean, Alonso, Borusiak, Rosales, Gonzalez, De Oliveira, Gusevskaya e Dos Santos, 2015). O uso de cosolventes, como álcoois e detergentes, também auxiliam a transferência de fase dos substratos, aumentando a reatividade do sistema (Kohlpaintner, Fischer e Cornils, 2001). O processo conhecido como Ruhrchemie/Rhône-Poulenc foi desenvolvido pela RuhrchemieAG (atualCelanese) e é usado para hidroformilação de propeno e but-1-eno, mas também pode ser utilizado para olefinas maiores. Todo but-1-eno isomerizado não é reciclado no processo, mas sim enviado para um reator que contém um catalisador de cobalto não modificado, pois substratos com duplas internas necessitam de condições muito drásticas para serem convertidos em aldeídos com taxa apreciável, o que pode danificar os catalisadores de ródio. A eficiência para compostos lineares pode chegar a 92% (Leeuwen, 2004). A geração subsequente de catalisadores

para a hidroformilação se concentrará na reação de olefinas maiores, utilizando novas fosfinas, difosfinas ou fosfitos que poderão converter substratos internos em produtos lineares (Börner e Franke, 2016a). Análogos aos catalisadores homogêneos suportados em sólidos (Likholobov e Moroz, 2008), os catalisadores heterogêneos, não recebem grande atenção na reação de hidroformilação devido à falta de constatações científicas que comprovem que a reação aconteceria na superfície de um catalisador metálico, com base nos estudos realizados e no ciclo catalítico aceito. Estudos com nanopartículas (NPs) têm se mostrado promissores, porém existem evidências que mostram que as NPs são fonte de espécies ativas sob as condições de hidroformilação e não os catalisadores reais propriamente ditos (Bruss, Gelesky, Machado e Dupont, 2006).

1.4. Ciclo catalítico

Os mecanismos propostos para a reação de hidroformilação catalisada por ródio (Abatjoglou, Billig e Bryant, 1984) ou por cobalto (Hebrard e Kalck, 2009) são bastante similares. Em geral, tais propostas são feitas utilizando catalisadores modificados com PPh₃, entretanto, ciclos catalíticos sem fosfinas para catalisadores não modificados são também encontrados na literatura (Leeuwen e Claver, 2002). Dois mecanismos são aceitos para a reação de hidroformilação: o associativo e o dissociativo. A diferença entre eles, basicamente, é a coordenação da olefina. No mecanismo associativo, a olefina encontra-se coordenada a um intermediário com 18 elétrons, enquanto no dissociativo encontra-se coordenada a um intermediário com 16 elétrons

(Hartley, 1991). Embora exemplos com as duas propostas sejam comuns, o mecanismo dissociativo é o mais aceito (Figura 3).O mecanismo surgiu de estudos liderados por Wilkinson e Heck(Evans, Osborn e Wilkinson, 1968; Heck, 1969). Nessa proposta, o complexo HRh(CO)₂(L)₂ (1) sofre dissociação de um ligante e forma um complexo insaturado de geometria quadrado planar (2), com 16 elétrons. Na etapa seguinte, ocorre a coordenação da olefina ao centro metálico, preferencialmente em posição equatorial, levando à formação do complexo π-olefínico (3), com 18 elétrons. Através de uma inserção migratória do hidreto à olefina, ocorre a formação de uma complexo alquil-ródio (4) quadrado planar, com 16 elétrons. Nessa etapa pode acontecer uma inserção anti-Markovnikov e gerar o aldeído linear ao final do ciclo, ou uma inserção Markovnikov, gerando o aldeído ramificado. No complexo 4, duas situações podem ocorrer afetando a regiosseletividade do produto formado: ou β-eliminação, ocasionando a isomerização do substrato, ou uma inserção migratória do CO no grupo alquila, formando o intermediário de geometria trigonal bipiramidal, com o grupo acil ocupando a posição axial (5). Por esse motivo, baixas pressões de CO podem promover mais isomerizações (Van Leeuwen, 2004) e ligantes fosfina previnem a reação de β-eliminação, quando estão presentes em excesso. Em seguida, o complexo sofre inserção migratória de um dos ligantes CO na ligação alquil-ródio formando o intermediário planar 6, com 16 elétrons. Esse complexo sofre adição oxidativa do hidrogênio formando o complexo octaédrico 7, libera em seguida o aldeído linear, via eliminação redutiva do grupo acil e do hidreto, resultando na regeneração da espécie insaturada 2.

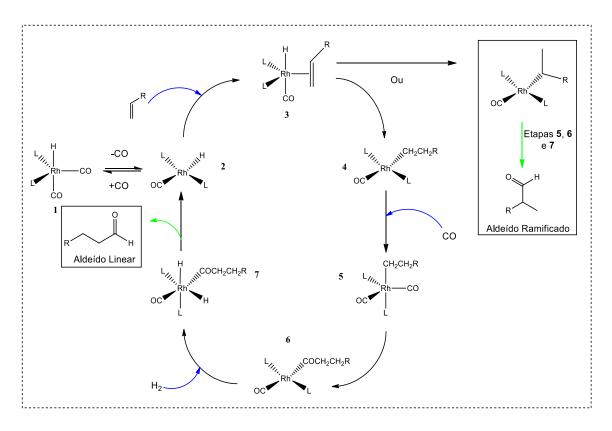


Figura 3:Mecanismo dissociativo da reação de hidroformilação. Adaptado de ArminBörner e Robert Franke, 2016.

1.5. Ligantes auxiliares

As espécies cataliticamente ativas que são formadas no meio reacional podem ser compostas por três tipos de ligantes. Dois deles provenientes do gás de síntese e um deles a partir da adição de ligantes auxiliares, se assim desejado. A formação dessas espécies está relacionada ao equilíbrio entre os complexos presentes no meio reacional. Embora esse equilíbrio seja condicionado à pressão e à temperatura do sistema, a natureza e a concentração dos ligantes são fatores de grande importância (Leeuwen e Claver, 2002), pois espécies catalíticas diferentes possuem atividades e seletividades distintas. Nos sistemas mais comunspara hidroformilação, que usamPPh₃ como ligante auxiliar, quando a espécie com um só ligante

predomina, (HRh(CO)₂L), a ocorrência de aldeídos ramificados é maior, ao passo que quando há o predomínio da espécie (HRh(CO)(L)₂), com dois ligantes, há um aumento da formação de aldeídos lineares (Cornils, Herrmann, Wong e Zanthoff, 2012). Assim, embora o equilíbrio de espécies seja importante para a reação (**Figura 4**), a natureza dos ligantes tem um papel tão ou mais importante na obtenção dos produtos finais.

$$\begin{bmatrix} H \\ L_{M_{M_{1}}} \\ Rh \\ CO \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -L \\ -L \\ OC \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_{M_{1}} \\ -L \\ -CO \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H \\ -L \\ -CO \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -L \\ -L \\ -CO \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -L \\ -L \\ -CO \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -L \\ -L \\ -L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -L \\ -L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -L \\ -L \\ -L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -L \\ -L \\ -L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -L$$

Figura 4:Equilíbrio entre as diferentes espécies cataliticamente ativas em um sistema de hidroformilação.

As propriedades estéricas e eletrônicas dos ligantes podem influenciar de maneira decisiva a taxa de reação e a seletividade da hidroformilação. Os parâmetros para caracterizar tais influências foram propostos por Tolman(Tolman, 1977) e até hoje são utilizados para explicar efeitos proporcionados por ligantes fosfinas. Esses parâmetros funcionam como um guia para possíveis explicações e seleção de ligantes para um dado sistema catalítico, porém não são aplicados a todos os casos e, em geral, as variações dos efeitos podem ser mais em função de um do que de outro parâmetro, o que dificulta sua interpretação (Leeuwen e Claver, 2002).

Os efeitos eletrônicos estão relacionados com o parâmetro χ que relaciona as propriedades aceptoras e doadoras de elétrons dos ligantes ao metal. Quanto maior o valor de χ , menor é a basicidade do ligante e, consequentemente, esse possuiu uma elevada tendência π -aceptora (forte

retrodoação). Baixos valores de χ indicam maior basicidade e forte tendência σ -doadora (Kalescky, Kraka e Cremer, 2014). Os efeitos estéricos estão relacionados com o ângulo de cone dos ligantes, θ . Para ligantes monodentados, o ângulo de cone é definido como a medida da abertura de um ângulo ao redor dos átomos do ligante a partir de uma distância de 2,28 Å do centro do átomo de fósforo (**Figura 5**). Quanto maior o ângulo de cone, maior o volume ocupado pelo ligante no centro metálico (Tolman, 1977).

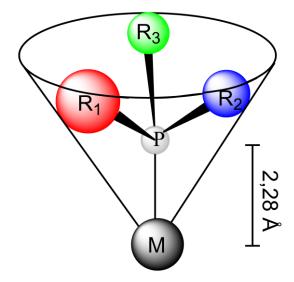


Figura 5:Medida do ângulo de cone (θ) em ligantes monodentados.

A racionalização sobre os efeitos dos ligantes não é simples e demanda correlações de estrutura e reatividade, não somente do catalisador, mas também do substrato, pois esse igualmente pode influenciar a atividade e a seletividade de um determinado sistema. Além disso, como a reação envolve uma grande variedade de complexos nos vários estágios do ciclo catalítico, um estudo sistemático é difícil de ser realizado. Entretanto, uma tendência geral é que quando ligantes volumosos são utilizados, a inserção anti-Markovnikov é favorecida, pois o grupo alquil linear ocupa menos espaço ao redor do centro

metálico (Bhaduri e Mukesh, 2000), direcionando a seletividade para o aldeído linear. Além desse bloqueio espacial proporcionado pelos ligantes, sua concentração também tem papel importante na reação. Uma alta concentração não somente age sobre a seletividade, mas também afeta a taxa de reação, pois quanto maior o número de ligantes coordenados ao metal, menor é a taxa de reação do sistema, visto que esses dificultam a adição do alqueno, atrelados ao fato que o CO não é muito lábil. Assim, a utilização de ligantes com substituintes elétron-sacadores facilita a dissociação do CO e aumenta a taxa de reação (Gonsalvi, Guerriero, Monflier, Hapiot e Peruzzini, 2013).

Portanto, embora a adição de ligantes seja vantajosa, a influência do substrato, do ligante, do catalisador, da pressão e da temperatura deve ser avaliada, demandando um extenso trabalho empírico antes de se decidir por um determinado ligante auxiliar.

1.6. Aperfeiçoamento de suportes catalíticos

O desenvolvimento de estratégias para imobilizar espécies ativas sobre um determinado suporte visa proporcionaro reuso do catalisador. A imobilização de catalisadores homogêneos em suportes sólidos possibilita não somente a fácil separação e reutilização do material, como também apresenta a possibilidade de uma potencial melhora da atividade e da seletividade devido a efeitos de confinamento (Derouane, 1998). Os suportes devem ser estáveis química, mecânica e termicamente e possuírem alta área superficial específica e/ou apropriado tamanho de poro para possibilitar fácil difusão dos reagentes. O uso de suportes porosos ajuda a superar as limitações de transporte de

massa ocorridas em reações em fase líquida, principalmente em materiais meso ou macroporosos(Parlett, Wilson e Lee, 2013). Alguns suportes utilizados na preparação de análogos imobilizados para a reação de hidroformilação são: SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZnO, carbono ativado e zeólitas(Zhang, Han, Huang e Jiang, 2001; Marchetti, Paganelli e Viel, 2004; Román-MartíNez, DíAz-Auñón, Salinas-MartíNez De Lecea e Alper, 2004; Oresmaa, Moreno, Jakonen, Suvanto e Haukka, 2009). Entretanto, o suporte mais utilizado é a sílica e, em geral, os estudos envolvem complexos de ródio quando a reação de hidroformilação é estudada (De Freitas, De Oliveira, De Camargo Faria, Dos Santos e Gusevskaya, 2014; Baricelli, Rodriguez, Melean, Alonso, Borusiak, Rosales, Gonzalez, De Oliveira, Gusevskaya e Dos Santos, 2015; Oliveira, Carvalho, Duarte, Gusevskaya, Dos Santos, Karroumi, Gouygou e Urrutigoïty, 2015; Vieira, De Freitas, De Oliveira, De Camargo Faria, Dos Santos e Gusevskaya, 2015). As propriedades de um dado material utilizado como suporte podem ser melhoradas com a funcionalização apropriada de sua superfície, permitindo não somente uma melhor interação do suporte com as espécies metálicas precursoras durante a síntese do catalisador, mas também evitando o lixiviamento do metal durante a reação (Corma e Garcia, 2006). Os grupos silanóis existentes na superfície da sílica são facilmente funcionalizados com organosilanos, que podem ser utilizados como ponto de partida para a construção de ligantes mais elaborados ou como ponto de ancoramento de complexos metálicos ou NPs.A reação de funcionalização depende da área superficial dos materiais, que irá limitar a quantidade de grupos funcionais obtidos. Assim, uma maneira de multiplicar os grupos terminais é utilizar polímeros hiper-ramificados (PHRs) ligados covalentemente à superfície da

sílica (Bourque, Maltais, Xiao, Tardif, Alper, Arya e Manzer, 1999). Por si só, os PHRs possibilitam uma maior impregnação metálica (carga metálica) quando são utilizados, porém, a possibilidade de diferentes modificações periféricas na estrutura dos PHRs oferece a oportunidade de incremento de sítios ativos, assim como aumento da carga metálica, que seria menor caso a molécula não possuísse funcionalizações (Helms e Fréchet, 2006). Uma alteração pertinente para a hidroformilação, sem dúvidas, é a reação de fosfinometilação, que possibilita а funcionalização de grupos amina terminais com dimetilfosfina(Reetz, Lohmer e Schwickardi, 1997). Esse processo pode ser realizado não somente na sílica funcionalizada com esses grupos, mas também em PHRs com aminas localizadas perifericamente. Assim, a fosfina agora presente no suporte pode agir não somente como ponto de interação com o metal, como também na seletividade e atividade do catalisador.

1.7.lmobilização de catalisadores homogêneos em suportes sólidos

Após a funcionalização do suporte, o metal pode ser impregnado na forma de complexos. Os catalisadores para a hidroformilação, quando sintetizados dessa maneira, são manuseados e armazenados sob atmosfera inerte durante todo o processo de síntese e utilização (Bourque, Maltais, Xiao, Tardif, Alper, Arya e Manzer, 1999; Tuchbreiter e Mecking, 2007; Smeets, 2013). Em geral, os catalisadores imobilizados necessitam da adição de ligantes externos para apresentarem atividade apreciável, quando o suporte não está funcionalizado previamente com ligantes fosfina. Zhu *et al.* realizaram estudos com um catalisador preparado por impregnação em sílica gel

comercial utilizando cloreto de ródio(III) como precursor metálico para reação de hidroformilação de metil-3-pentenoato. Sem adição de trifenilfosfina, a conversão foi de somente 0,7% em 8 horas, a 100°C e 20 bar de pressão (CO:H₂ = 1). Sob as mesmas condições reacionais, mas com adição de 10 equivalentes de trifenilfosfina, o sistema atingiu 85,6% de conversão com 93% de seletividade para aldeídos (Li, Ding, Jiao, Li, Ya e Zhu, 2008). O mesmo realizou experimentos semelhantes, porém utilizando peneiras moleculares e trifenilfosfito, e atingiu atividades maiores, provavelmente devido aos poros maiores do suporte e ao maior ângulo de cone do ligante, de acordo com os autores (Li Xian-Ming, Ding Yun-Jie, Jiao Gui-Ping, Li Jing-Wei, Yan Li e He-Jun, 2009). Além disso, os fosfitos são mais π-aceptores do que as fosfinas, o que aumenta a taxa de reação. Entretanto, ambos os casos apresentaram lixiviamento e baixa relação entre aldeídos lineares e ramificados, o que de fato é um desafio utilizando catalisadores imobilizados (Göpel, Schierbaum, Vayenas, Yentekakis, Gerischer, Vielstich, Savage, Moyes, Bond e Suslick, 2008). Uma tentativa de evitar a perda de metal foi feita por Shuklaet al através de uma síntese em uma única etapa em que o complexo RhCl(TPPTS)₃ foi encapsulado em sílica mesoporosa formada in situ. Na reação, uma conversão de 100% foi atingida, com 94% de seletividade para aldeídos ramificados, após 12 horas de reação, 100°C e 40 bar de pressão de gás de síntese (CO:H₂ = 1). Testes de reciclo, nesse caso, foram realizados apresentando perdas em seletividade e atividade devido ao lixiviamento de metal e desativação por produtos indesejados (Sudheesh, Chaturvedi e Shukla, 2011).Como já dito, uma estratégia utilizada para fortalecer a interação metal-suporte envolve a funcionalização da superfície do

suporte com ligantes orgânicos (ligantes auxiliares covalentemente ligados à matriz do suporte sólido). Baeet al descreveram a síntese de catalisadores de ródio imobilizados em sílica mesoporosa com diferentes tamanhos de poros e (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) funcionalizadas com propilmetildimetoxissilano; o precursor metálico utilizado foi o Rh₄(CO)₁₂. Utilizando oct-1-eno como substrato e uma pressão de 20 bar de gás de síntese (CO:H₂ = 1), a140°C, foi possível verificar que o tamanho do poro não teve nenhum efeito significante na atividade e o sistema apresentou régio e quimiosseletividades parecidas com o uso do Rh₄(CO)₁₂ sozinho, o que apresenta indícios de que a reação foi homogênea e o suporte não teve efeito na reação. Porém, os autores não colocaram dados de lixiviamento, impossibilitando mais conclusões(Bae, Song, Jeon, Ko, Park e Yim, 2009). Outro grupo estudou a funcionalização de MCM-41 com difenilfosfina e obtive resultados bastante interessantes; seletividades acima de 98% para aldeídos em 2,5 horas de reação e conversões acima de 83% utilizando um material composto por 1,5% de metal proveniente do complexo RhCl(CO)(PPh₃)₂. O mais interessante é que o lixiviamento foi insignificante em seis ciclos, mostrando que a funcionalização do suporte com fosfinas é uma ótima estratégia para imobilização (Zhou e He, 2009), não necessitando de adição de ligantes externos.

1.8. Síntese de NPs para catálise

A síntese de NPs pode ser realizada por processos físicos ou químicos. Nos processos físicos, a massa metálica (bulk) é dividida em partículas menores. Nos métodos químicos, as NPs são sintetizadas através do crescimento de núcleos, a partir de íons ou átomos. Entretanto, a instabilidade apresentada por NPs em solução é uma tendência termodinâmica que visa à diminuição das altas energias e área superficial pela adsorção de moléculas ou através de coagulação e/ou agregação. Qualquer fenômeno que ocasione a diminuição da área exposta ao meio reacional pode ser bastante prejudicial para a atividade catalítica das NPs, portanto deve-seevitá-loatravés da estabilização cinética dessas (Aiken Iii e Finke, 1999). Para isso, métodos de estabilização devem ser utilizados, dentre eles pode-se citar a estabilização estérica, eletrostática e eletroestérica.

Na estabilização estérica, duas formas de interação entre as NPs e os estabilizantes são possíveis: por ancoramento, quando a molécula possuiu um ou mais pontos de interação que contémelétrons disponíveis para interagir covalentemente com as NPs (Figuras 6a e 6b), ou por adsorção, via interações fracas por vários pontos da cadeia carbônica (Figura 6c). Na estabilização eletrostática, as NPs estão cercadas por uma dupla camada de cargas elétricas. A formação dessa camada resulta da adsorção de espécies carregadas na superfície das NPs, dissociação de espécies carregadas préexistentes e/ou acúmulo ou perda de elétrons na superfície da NP. Um número igual de contra-íons rodeiam o sistema para produzir uma camada dupla de carga neutra, como representado na Figura 6d. A estabilização eletroestérica surge como uma combinação das duas estabilizações anteriores. Compostos com um grupo polar e uma cadeia lipofílica são bastante usados, já quesão capazes de criar uma dupla camada elétrica e ainda possuem cadeias carbônicas que agem como repulsoras estéricas. Os ânions brometo do

brometo de tetraoctilamônio ($[N_{8,8,8,8}^+][Br^-]$), por exemplo conforme **Figura 6e**, adsorvem fortemente na superfície de metais enquanto o cátion tetraoctilamônio interage eletrostaticamente com eles e gera a geometria necessária para a repulsão estérica (Kraynov e MüLler, 2011).

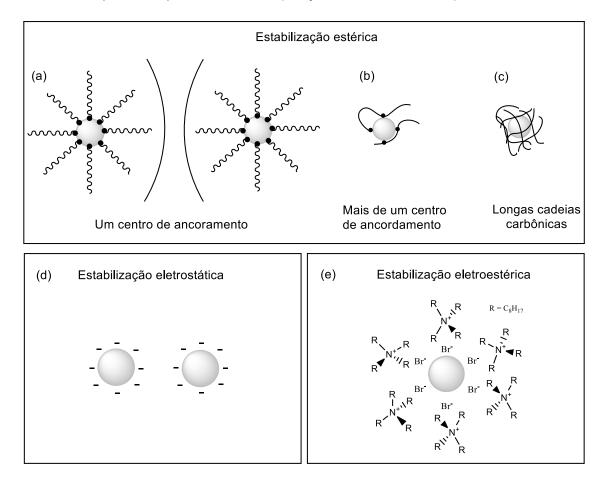


Figura 6:Tipos de estabilização de NPs.

A estabilização não somente funciona como um parâmetro de proteção contrao crescimento ilimitado das NPs, como também proporciona certo controle morfológico (Camargo, Rodrigues, Da Silva e Wang, 2015), entretanto ela própria pode ocasionar perda de atividade catalítica. Assim, como o tipo de estabilização escolhido tem influência nesses parâmetros, sua escolha deve ser feita baseada em sua aplicação.

1.9.NPs como precursores metálicos e catalisadores

Os catalisadores de ródio também são extensivamente utilizados em reações de hidrogenação. Isso se deve ao baixo calor de adsorção de olefinas na superfície do metal, que em uma reação de hidrogenação tem fundamental importância, pois quanto maior o calor de adsorção, menor é a atividade dele para a reação(Schmal, 2011). A explicação para esse fato é simples: uma maior força de interação das moléculas com a superfície dificulta a posterior dessorção dessas para a liberação dos produtos, causando assim bloqueio dos sítios ativos e sua incapacidade de realizar novas reações. O ródio, bem como outros metais nobres como o paládio e a platina, possui energia de adsorção baixa, sendo, assim, bastante ativo para reações de hidrogenação. Em contrapartida, metais não nobres, como o ferro, o níquel e o cobre, apresentam altas energias de adsorção e menores atividades para a reação (Trimm, 1980). Em um ambiente contendo uma mistura de CO e H₂, a hidrogenação e a hidroformilação são reações competitivas, portanto o controle das condições reacionais e a existência de ligantes auxiliares são de extrema importância.

O mecanismo básico para a hidrogenação heterogênea (**Figura 7**) envolve a quimissorção dissociativa do H₂ e a quimissorção da olefina na superfície do metal (1), seguida pela transferência de hidretos para o substrato (2) formando o produto hidrogenado de interesse (3). A isomerização é possível devido ao processo de quimissorção ser reversível (Costa, 2012).

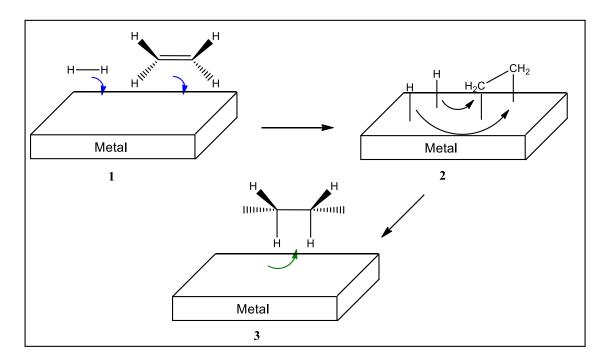


Figura 7: Mecanismo simplificado da reação de hidrogenação em catalisadores heterogêneos.

Estudos utilizando NPs de ródio como precursores catalíticos para reações de hidroformilação existem, embora em menor quantidade que os com complexos e sais metálicos. Nesses trabalhos, nenhuma prova experimental foi apresentada mostrando que a reação acontece na superfície das NPs. As explicações propostas consideram que as NPs sejam reservatórios para espécies moleculares de ródio formadas por lixiviamento através de um processo conhecido como quimissorção corrosiva (Shylesh, Hanna, Mlinar, Kŏng, Reimer e Bell, 2013). Assim, o desenvolvimento de estratégias para a imobilização de NPs em suportes inorgânicos, orgânicos ou híbridosé de grande interesse, enfatizando aqui a possibilidade de essa imobilização ser feita em materiais magnéticos (Rossi, Costa, Silva e Wojcieszak, 2014) e/ou poliméricos(Cardozo, Manoury, Julcour, Blanco, Delmas, Gayet e Poli, 2013). Entre alguns exemplos recentes, o uso de sistemas bimetálicos de ródio e

cobalto (Kim, Park, Jung, Chung e Park, 2009), NPs de ródio estabilizadas com ligantes quirais(Axet, Castillón, Claver, Philippot, Lecante e Chaudret, 2008) eNPs estabilizadas com dendrímeros (Tuchbreiter e Mecking, 2007) podem ser citados. Sistemas feitos em reações sem solvente (Bruss, Gelesky, Machado e Dupont, 2006), em líquido iônico(Li, Wang, Xu, Li, Niu, Jiang e Jin, 2013) e em CO₂ supercrítico (Lyubimov, Rastorguev, Lubentsova, Korlyukov e Davankov, 2013) também já foram publicados.

Alguns exemplos de aplicação de NPs para a reação hidroformilação são apresentados: Behret al aplicaram NPs de ródio para hidroformilação de dec-1-eno, cicloexeno e dodec-1-eno, obtendo, a 120°C e 50 bar de pressão (CO:H₂ = 1), 100% de conversão e 87% de seletividade para aldeídos em um sistema bifásico orgânico/líquido iônico, reciclável e recuperável, com 0,3% de lixiviamento (Behr, Brunsch e Lux, 2012). Shiet al. descreveram a síntese de NPs de ródio suportadas em nanotubos de TiO2 para a hidroformilação de acetato de vinila em que a quimiosseletividade para aldeídos foi maior que 70% e a conversão alcançou 100%, entretanto, o lixiviamento de metal atingiu 10% (Shi, Hu, Zhu, Wang, Zhang e Huang, 2014). Hidroformilaçõesassimétricas do estireno e de acetato de vinila foram obtidas com um catalisador de NPs de ródio suportadas em sílica funcionalizada com fosfinas quirais. O sistema apresentou alta atividade e regiosesetivadade, assim como enatioseletividade, no entanto, o autor não explicou o aumento da atividade conforme os reciclos foram sendo realizados e nem trouxe dados de lixiviamento (Han, Li, Zhang, Liu, Li e Li, 2006).

Por tudo o que foi exposto no que concerne à funcionalização do suporte, com grupos terminais mais simples ou com PHRs, é importante

observar efeitos interessantes tanto na taxa de reação quanto na seletividade e manutenção do lixiviamento. Assim, uma estratégia é aliar a funcionalização do suporte com os polímeros modificados com fosfinas, juntando, dessa maneira, suas vantagens e analisando tal efeito em catalisadores sintetizados com NPs.

1.10. NPs magnéticas e o superparamagnetismo

Em qualquer processo catalítico, a separação entre os catalisadores e o meio reacional é uma etapa bastante importante e tende a direcionar o processo que será escolhido para tal finalidade, baseado no tempo e na energia gastos. A separação magnética, em geral, é mais eficiente que processos convencionalmente utilizados, como a centrifugação e a filtração (Hubbuch, Matthiesen, Hobley e Thomas, 2001; Moeser, Roach, Green, Alan Hatton e Laibinis, 2004), entretanto, sua utilização é limitada pela complexidade do aparato necessário e pela tecnologia de produção do material magnético (Rossi, Costa, Silva e Wojcieszak, 2014). Para uso acadêmico, em geral, a aproximação de um imã de neodímio-ferro-boro (Nd₂Fe₁₄B) ao reator é suficiente, entretanto, para uso industrial sistemas mais elaborados precisam ser utilizados, como eletroímãs (Yavuz, Prakash, Mayo e Colvin, 2009).

Existem dois fatores que contribuem para a origem do momento magnético de um átomo: um é o movimento orbital em volta do núcleo, o chamado movimento de dipolo extrínseco, e outro é o movimento de spin do elétron, o movimento de dipolo intrínseco. Se um material é inserido em um campo magnético, os momentos magnéticos dele contribuem para sua resposta magnética, podendo alcançar a magnetização de saturação quando

todos os dipolos magnéticos estão alinhados com o campo externo (Lu, Salabas e Schüth, 2007). Materiais que possuem magnetização espontânea, como é o caso dos materiais ferromagnéticos, tendem a se dividir em regiões de magnetização uniforme denominadas domínios (multidomínio), separados por paredes ou contornos de domínios, conforme Figura 8a. O uso de NPs magnéticas, além de facilitar a separação, como já enfatizado, apresenta uma vantagem adicional: o superparamagnetismo(Rossi, Costa, Silva e Wojcieszak, 2014). Isso significa que a magnetização apenas acontece na presença de um campo magnético externo; quando esse é retirado, o material não permanece magnetizado. O estado superparamagnético surge com a diminuição do tamanho das partículas de materiais magnéticos, como por exemplo, a magnetita. Nesse caso, o custo energético para formação de paredes entre domínios é desfavorável, propiciando a formação de um domínio único (Figura 8b) que é uniformemente magnetizado na presença de um campo externo, apresentando baixa coercividade(Rossi, Garcia e Vono, 2012).

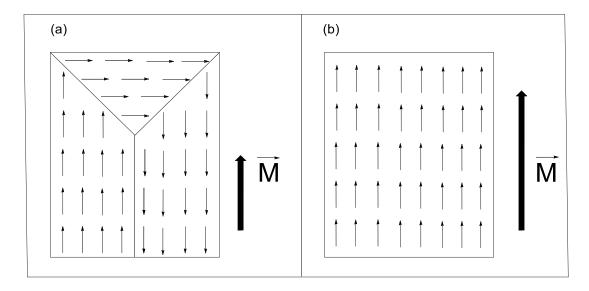


Figura 8: Representação esquemática de domínios em um material ferromagnético. (a) Multidomínio; (b) Monodomínio.

O fenômeno de formação de monodomínios acontece quando o material apresenta um diâmetro menor que o diâmetro crítico (D_c). Cada material possui um diâmetro específico para que o efeito seja possível. Para a magnetita, por exemplo, esse diâmetro é de 128 nm, para o ferro é 15 nm e para o níquel é 55 nm (Lu, Salabas e Schüth, 2007). A utilização de nanomateriais magnéticos como suporte facilita a separação de catalisadores, pois o material pode ser magnetizado (recolhido com o auxílio de um ímã na parede do reator) enquanto o produto líquido é retirado. Após essa separação, o sólido é facilmente desmagnetizado para ser reutilizado em um próximo ciclo, com grande dispersão (Jacinto, 2010). Estudos comprovam que as propriedades magnéticas de NPs de magnetita não são influenciadas quando essas são recobertas por sílica, fornecendo um material bastante utilizado como suporte para estudos catalíticos(Jacinto, Kiyohara, Masunaga, Jardim e Rossi, 2008; Jacinto, Santos, Jardim, Landers e Rossi, 2009). Não existem na literatura estudos sistemáticos que indiquem se a aplicação de um campo externo, ou até mesmo as propriedades magnéticas do material, podem influenciar na catálise, quando o material magnético é o catalisador ou quando esse está sendo utilizado como suporte para outro metal cataliticamente ativo.Entrentanto,Saet al, em estudos com NPs de cobalto recobertas com carbono, utilizadas como suporte para catalisadores de platina, perceberam que o núcleo magnético do suporte pode mudar a geometria de adsorção de CO, sugerindo mudança na estrutura eletrônica do catalisador(Sa, Szlachetko, Sikora, Kavcic, Safonova e Nachtegaal, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Reações químicas que geram novas ligações C-C pela incorporação de matérias-primas abundantes e de baixo custo, como olefinas, e sua funcionalização, estão entre as transformações mais relevantes dentro da química orgânica. Nesse contexto, o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos cada vez mais eficientes é bastante desafiador. O objetivo geral desse trabalho foi estudar a atividade e a seletividade de NPs de ródio para reações de hidroformilação, sob o efeito de ligantes fosfinas, bem como estudar a seletividade desses sistemas catalíticos e conhecer seu desempenho em reações de hidrogenação de olefinas. A síntese de catalisadores eficientes e facilmente recuperáveis proporciona a reutilização do material em reações realizadas em fase líquida.

2.2. Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Sintetizar um suporte magnético do tipo "core-shell" composto de um núcleo formado por magnetita recoberto com sílica;
- Sintetizar NPs de ródio estabilizadas com brometo de tetraoctilamônio (TOAB) através da transferência dos íons metálicos da solução aquosa para tolueno e posterior redução com boroidreto de sódio;

- Imobilizar NPs pré-formadas no suporte magnético com objetivo de obter catalisadores magneticamente recuperáveis e reutilizáveis;
- Avaliar a atividade das NPs de ródio livres e suportadas na reação de hidrogenação do cicloexeno;
- Avaliar a atividade das NPs de ródio na reação de hidroformilação de oct-1-eno e de estireno, bem como o efeito da adição de ligantes fosfinas;
- Modificar o suporte com grupos fosfinas por meio da funcionalizaçãodo suporte magnético com grupos propilamina terminais ou com polímeros hiper-ramificados que possuem tais grupos e posterior modificação com difenilfosfina;
- Imobilizar NPs pré-formadas no suporte magnético modificado com fosfinas com objetivo de obter catalisadores magneticamente recuperáveis e reutilizáveispara aplicações em reações de hidroformilação de oct-1-eno, estireno e produtos naturais;
- Avaliar a estabilidade e aplicação dos catalisadores através de estudos de reciclagem observando atividades e seletividades durante as sucessivas reações;
- Avaliar a quantidade de metal impregnada no suporte e determinar se houve lixiviação após cada reação utilizando técnicasde espectrometria;
 - Estudar as espécies ativas por RMN e espectroscopia Raman;
- Otimizar os sistemas catalíticos através da variação de condições reacionais como temperatura e pressão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

A seguir estão relacionados os reagentes utilizados, organizados conforme o fornecedor. Todos os reagentes foram adquiridos em alto grau de pureza e utilizados sem purificação, exceto em alguns casos, que estão especificados.

Sigma Aldrich: (3-aminopropil)trietoxissilano 99%,[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano 97%, (3-mercaptopropil)trimetoxissilano 95%,Igepal®CO-520, cicloexeno >99%,tolueno (eliminação de oxigênio e água usando benzofenona e sódio metálico),tetraidrofurano P. A., cicloexano >99%, éter etílico 99%, cloreto de ferro(III) hexaidratado>99%, cloreto de ródio(III) hidratado, trifenilfosfina ≥95%,óxido de trifenilfosfina 98%, brometo de tetraoctilamônio 98%, 1-octadecanotiol 98%, oct-1-ene 98%, estireno ≥99%, estragol ≥99%, limoneno 97%, β-pineno ≥99%, α-pineno ≥99%, canfeno 95%, lítio metálico, ácido clorídrico 38%, ácido nítrico 70%, paraformadeído 95%, hidróxido de sódio ≥97%, pentano 98%.

Alfa Aesar: Ácido oléico 90%, sulfato de ferro(II) hidratado 99%, tetraetilortossilicato.

Cromoline: cloreto de sódio P. A.

J. T. Baker: metanol P. A. e hidróxido de amônio 29%.

Synth: sulfato de magnésio seco P.A., etanol P.A., isopropanol P.A., acetona P.A., carbonado de sódio P.A.

<u>Sintetizados</u>: Difenilfosfina,

 $[Rh(COD)(CI)]_2, [Rh(COD)(OMe)]_2, RhCI(PPh_3)_3.$

Compostos sintetizados por outros grupos e utilizados nesse trabalho:

NPs RhPPh₃ (Laboratório de Química de Coordenação – CNRS, Toulouse,

França) e polímero hiper-ramificado, poliéster (Grupo de Química Verde e

Ambiental – IQ USP, São Paulo, Brasil).

3.2. Síntese do Suporte Magnético

NPs de magnetita (Fe₃O₄) recobertas com sílica foram utilizadas como suporte em parte dos resultados desse trabalho. Esse material é designado como FFSi, sendo que FF representa ferrofluido, o que simboliza um líquido coloidal composto de um material ferromagnético disperso em um solvente orgânico; Si representa sílica. Quando esse material estiver funcionalizado, o nome virá seguido de uma abreviação escolhida para o ligante, como por exemplo –NH₂, para grupos propilamina terminais.

Os núcleos magnéticos compostos de magnetita foram sintetizados usando um método de co-precipitação de sais de Fe(II) e Fe(III)(Philipse, Van Bruggen e Pathmamanoharan, 1994). Em uma síntese padrão, 10mL de uma solução aquosa de FeCl₃ (1 mol L⁻¹) foram adicionados a 2,5 mL de uma solução aquosa ácida (HCl, 2 mol L⁻¹) de FeCl₂ (1 mol L⁻¹),antes de serem adicionados a 250mL de uma solução aquosa de NH₄OH (0,7 mol L⁻¹) sob intensa agitação mecânica (10000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, IKA Works) e atmosfera de N₂. A mistura dos reagentes fez com que a solução ficasse preta imediatamente devido à formação do óxido de ferro. O sistema foi

mantido sob agitação mecânica por 30 minutos e, logo após esse procedimento, as NPs foram separadas magneticamente utilizando um ímã de neodímio-ferro-boro. Repetidas lavagens com 250 mL de água destilada foram realizadas até a completa remoção do NH₄OH, sempre separando magneticamente as NPs após cada lavagem. As NPs sintetizadas, sob agitação (10000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, IKA Works) e borbulhamento com N₂,foram adicionados gota-a-gota 5 mL de uma solução de ácido oléico (1,4 mol L⁻¹) em acetona. As partículas (NPs magnetita-oléico) foram precipitadas utilizando 250 mL de acetona e separadas magneticamente. Após o procedimento, o material obtido foi lavado 3 vezes com acetona e separado magneticamente a cada lavagem. As partículas, então, foram dispersas em 40 mL de cicloexano e centrifugadas a 2000 rpm para remover NPs não estabilizadas. Após a centrifugação, a concentração da solução foi calculada de uma maneira bastante simples: 500 µL da solução de magnetita foram misturados com 500 µL de acetona em um eppendorf de massa conhecida e centrifugados por 5 minutos a 11000 rpm. O sobrenadante foi dispensado e o sólido seco em vácuo para, posteriormente, ser pesado novamente a fim de dar a concentraçãoobtida. Em geral, a concentração fica em torno de 25 mg mL⁻¹.

Para o recobrimento das NPs de magnetitacom sílica, um método de microemulsão reversa foi utilizado(Jacinto, Kiyohara, Masunaga, Jardim e Rossi, 2008). No procedimento, 178,4 g de Igepal[®] CO-520 foram dissolvidos em 2,8 L de cicloexano em um balão de fundo redondo utilizando agitação mecânica de 200 rpm (agitador mecânico IKA RW 20 digital) por 15 minutos. Em seguida, 800 mg de NPs magnetita-oléico (32 mL de uma solução 25

mgmL⁻¹) e 38 mL de hidróxido de amônio (solução 29%) foram adicionados à mistura e uma agitação vigorosa (200 rpm) foi mantida até a solução se tornar translúcida. Então, a agitação foi diminuída para 20 rpm e 30,8 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) foram adicionados; a mistura foi deixada nessa mesma agitação por 16 horas. Após esse tempo, as NPs, já revestidas com sílica, foram precipitadas adicionando 300 mL de metanol à mistura. Um solução bifásica foi obtida, sendo que a parte superior, composta primordialmente por cicloexano foi retirada e a parte inferior, contendo as NPs, foi colocada em tubos de centrífuga de 50 mL e centrifugada por 1 hora a 7000 rpm. Após essa etapa, as NPs foram lavadas três vezes com etanol até o volume completo dos tubos e sonicadas em cada lavagem. Todas as lavagens foram seguidas de centrifugação nas mesmas condições citadas anteriormente. O sólido obtido foi então seco em estufa a 100°C por 20 horas, macerado e armazenado. O método de recuperação dos compententes usados na síntese está descrito no anexo A1.

3.3. Funcionalização do Suporte Magnético

Os organosilanos utilizados nessa etapade funcionalização foram: [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano,(3-aminopropil)trietoxissilano e (3-mercaptopropil)trimetoxissilano,que deram origem aos materiais FFSien FFSiNH₂ eFFSiSH, respectivamente. Para tal procedimento, 1,5 mL de um dos organosilanos foi adicionado a 800 mg de NPs de FFSi dispersas em 150 mL de tolueno seco (solução do silano: 1% v/v). A mistura foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente e separada, então, magneticamente. O sólido foi lavado

três vezes com tolueno e uma vez com acetona e seco em estufa a 100°C por 22 horas.

O material funcionalizado com (3-aminopropil)trietoxissilano contendo grupos propilamina terminais (FFSiNH₂) foi reagido com um poliéster hiperramificado de pseudo-segunda ordem (fornecido pelo grupo do Prof. Reinaldo Bazito, IQ-USP) que, posteriormente, foi funcionalizado com difenilfosfina. Esse material funcionalizado com um polímero hiper-ramificado foi denominado FFSi-HYP-NH₂.

3.4. Funcionalização com difenilfosfina

O suporte funcionalizado com (3-aminopropil)trietoxissilano, contendo os grupos propilamina, e o suporte funcionalizado com o polímero hiperramificado, forammisturados à difenil fosfina para propiciar uma reação de fosfinometilação, gerando grupos bis(metildifenilfosfina) terminais. Em uma síntese típica, paraformaldeído (0,2 g, 7,1 mmol) e difenilfosfina (1,4 mL, 7,8 mol) em 30 mL de metanol, foram aquecidos a 70°C por 10 minutos. A reação foi resfriada à temperatura ambiente e misturadacom o suporte magnético funcionalizado com a propilamina, sendo que a quantidade do suporte poderia variar dependendo da eficiência da funcionalização (3com aminopropil)trietoxissilano. Via de regra, a quantidade de grupos propilamina era calculada em uma massa de suporte que continha, em concentração, a metade da concentração de difenilfosfina, ou seja, 3,8 mmol. Após 30 minutos de agitação mecânica a 65°C, 30 mL de tolueno foram adicionados e a reação foi deixada reagir por 12 horas à temperatura ambiente(Reetz, Lohmer e

Schwickardi, 1997). As amostras assim preparadas receberam a designação de FFSiN(CH₂PPh₂)₂, para o suporte simples, e FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂, para o suporte funcionalizado previamente com o polímero.

3.5. Preparação de NPs de Rh solúveis (estabilizadas estericamente): NPs pré-formadas

NPs RhODT:essas NPs de ródio foram sintetizadas utilizando um método descrito por Brust (Brust, Walker, Bethell, Schiffrin e Whyman, 1994) para a preparação de NPs de ouro, com modificações. Para essa síntese, cloreto de ródio(III) hidratado (RhCl₃.3H₂O, 30 mg, 0,14 mmol) e brometo de tetraoctilamônio (130 mg, 0,25 mmol) foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada e 30 mL de tolueno, respectivamente, à temperatura ambiente. O pH da água foi ajustado para 6 utilizando NaOH 0,1 mol L⁻¹. A solução do catalisador de transferência de fase, TOAB, foi adicionada gota-a-gota à solução de RhCl₃ e a mistura foi agitada por 30 minutos. Quando o metal foi transferido para a fase orgância, 1-octadecanotiol (ODT, 123 mg, 0,4 mmol) foi adicionado à fase superior orgânica. Uma solução de boroidreto de sódio (NaBH₄, 5 mL, 1,4 mmol), preparada logo antes do uso, foi adicionada gota-agota à mistura sob agitação. A solução orgânica adquiriu uma coloração preta imediatamente, mas o sistema foi agitado por 30 minutos. Após esse tempo, a mistura foi deixada em repouso e a fase orgânica foi separada. O volume dessa mistura foi reduzido para 10 mL utilizando-se um evaporador rotativo (Rotavapor R-215, Buchi). Então, 400 mL de etanol foram adicionados à solução e a mistura foi mantida por 4 horas em um refrigerador a-16°C. O sólido, então, foi separado por filtração à pressão reduzida e redissolvido em

10 mL de tolueno. As NPs foram secas utilizando uma bomba de vácuo (RV8, Edwards) e redissolvidas em 1 mL de cicloexeno.

NPs RhTOAB: O procedimento realizado é semelhante ao anterior, sem, entretanto, a adição de 1-octadecanotiol. Após a redução com boroidreto de sódio e a separação da fase orgânica, essa foi lavada duas vezes com 30 mL de água. O solvente foi evaporado em um evaporador rotativo (Rotavapor R-215, Buchi) e o sólido obtido foi secoa vácuo. Para as reações de hidrogenação do cicloexeno, as NPs foram redispersas no reagente. Quando essas foram usadas para hidrofomilação na forma de NPs não-suportadas, a solução de tolueno contendo as NPs foi lavada duas vezes com 30 mL de água e, em seguida, seca com Na₂SO₄ e utilizada diretamente na reação.

3.6. Imobilização das NPs de ródio pré-formadas no suporte magnético

As NPs RhTOAB dispersas em tolueno (30 mL, 0,14 mmol) foram adicionadas a 500 mg de suporte. A mistura foi deixada sob agitação por 4 horas e então o sólido foi separado magneticamente. O catalisador obtido foi lavado duas vezes com 30 mL de tolueno e outras duas com 30 mL de etanol. Após esse procedimento, o sólido foi seco a 100°C por 12 horas.

3.7. Síntese do Complexo di-μ-cloro-bis[(1,5-ciclooctadieno)ródio(I)], [Rh(COD)(CI)]₂

Esse complexo foi sintetizado conforme descrito na literatura (Giordano, Crabtree, Heintz, Forster e Morris, 2007). Sob atmosfera inerte de N₂, a um balão de três bocas acoplado a um condensador de refluxo, 395 mg de RhCl₃.xH₂O (1,5 mmol), 5 mL de uma mistura etanol-água desoxigenada (5:1) e 0,6 mL de 1,5-ciclooctadieno (COD, 1,5 mmol) foram adicionados e mantidos sob refluxo por 18 horas a 80°C. O complexo obtido foi separado utilizando um funil de vidro sinterizado, lavado três vezes com 10 mL de pentano, para eliminação de COD não reagido, e lavado com três porções de 10 mL de uma mistura metanol-água (1:5). Os cristais alaranjados obtidos foram secos a vácuo e armazenados. Rendimento: 82%.

3.8. Síntese do complexo di-μ-metoxil-bis[(1,5-ciclooctadieno)ródio(I)], [Rh(COD)(OMe)]₂

Esse complexo também foi sintetizado conforme descrito na literatura(Uson, Oro, Cabeza, Bryndza e Stepro, 2007). Sob atmosfera inerte de N₂, 0,5 g de [Rh(COD)(Cl)]₂ e 15 mL de diclorometano seco e desaerado foram adicionados a um balão de fundo redondo, resultando em uma solução alaranjada. Em seguida, 10 mL de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de KOH em metanol foram adicionadas ao sistema, alterando a cor da solução para amarelo claro. Após 30 minutos de agitação, o solvente foi seco utilizando-se um evaporador rotativo, o produto foi separado com um funil de vidro sinterizado e lavado com três porções de 10 mL de água e com uma porção de 15 mL de metanol. O complexo obtido foi seco a vácuo. Rendimento: 70%.

3.9. Síntese do complexo clorotris(trifenilfosfina)ródio(I), RhCI(PPh₃)₃, catalisador de Wilkinson

Em um balão de fundo redondo de 10 mL equipado com um condensador, 5 mL de etanol foram colocados, sob agitação, e aquecidos até 70°C. Momentamentante, o condensador foi retirado e 150 mg de trifenilfosfina foram adicionados e agitados até a adição de 25 mg deRhCl₃.xH₂O. A solução foi refluxada por cerca de 30 minutos, até a formação de cristais avermelhados. Ainda quente, o sólido foi filtrado a vácuo, lavado várias vezes com éter etílico e seco em seguida, antes de ser estocado em vidro âmbar (Osborn, Jardine, Young e Wilkinson, 1966). Rendimento: 87%.

3.10. Síntese da Difenilfosfina (HPPh₂)

Toda a síntese foi realizada em ambiente inerte, usando nitrogênio e técnicas de Schlenk. Os procedimentos foram realizados com algumas modificações da literatura(Bianco, Doronzo, Chan e Bennett, 2007). Tetraidrofurano (THF) e éter etílico foram secos utilizando peneiras moleculares A3 por dois dias e deixados sob refluxoem ambiente de nitrogênio logo antes de sua utilização. Um balão de fundo redondo de 500 mL de 3 bocas contendo uma barra magnética foi conectado a uma entrada de nitrogênio, a um condensador de refluxo e a um funil de adição. Ao balão foram adicionados 20 g (0,08 mol) de trifenilfosfina dissolvidos em 200 mL de THF seco e 1,1 g (0,16 mol) de pequenas lascas de lítio metálico. A mistura foi agitada em temperatura ambiente até todo o lítio ser dissolvido, o que levou por volta de 7 horas, originando uma solução violeta escuro. O balão foi resfriado

em uma cuba de gelo e a ele foram adicionados 100 mL de água desoxigenada com o objetivo de hidrolisar o complexo formado entre o lítio e a fosfina. A solução então ficou com uma coloração amarela bem clara. Após isso, 80 mL de éter etílicoseco foram adicionados, com intensa agitação, para extrair a fosfina com o solvente orgânico. A fase inferior, aquosa, foi transferida para um béquer utilizando uma cânula e a fase orgânica foi lavada duas vezes com 40 mL de HCl diluído (1:15). Após essa etapa, a fase orgânica foi lavada com água até o pH estar aproximadamente neutro. A adição de uma solução saturada de NaCl foi necessária, a fim de quebrar a emulsão formada entre a fase orgânica e a água usada nas lavagens. A solução de éter foi seca com Na₂CO₃sob agitação por 12 horas. O secante foi retirado e o restante foi lavado com mais 60 mL de éter etílico. O éter foi assim retirado por destilação fracionada e o resíduo foi destilado usando pressão reduzida. Esse composto é pirofórico e deve ser manipulado com cuidado.Rendimento: 82%. O anexo A3 traz o ¹H RMN do composto obtido (δ 5,27, dubleto, J_{PH}= 219,83 Hz).

3.11. Quantificação de grupos amina no suporte magnético

Cerca de 20 mg de amostra foram colocadas em um cadinho de platina elevadasa uma balança acoplada a um termopar. Essa amostra foi aquecida com uma rampa de 10°C por minuto, de aproximadamente 25°C até 900°C. Para esse método ser realizado com precisão, a amostra precisa estar calcinada antes da funcionalização com o (3-aminopropil)trietoxissilano. Considerando a perda de massa entre 200°C e 900°C, é possível inferir a concentração de material orgânico e, consequentemente, de grupos –NH₂. A

técnica CHN foi utilizada para obter as porcentagens de nitrogênio e hidrogênio, dados esses que puderam ser comparados com os resultados do TG.

3.12. Atividade Catalítica

Os estudos apresentados nessa tese foram feitos utilizando cicloexeno para hidrogenação e oct-1-eno, estireno, estragol, limoneno, β -pineno, α -pineno e canfeno para hidroformilação, com diferentes catalisadores. Assim, para cada caso, as condições reacionais utilizadas foram as seguintes:

3.12.1. Hidrogenação do cicloexeno

A maioria das reações de hidrogenação do cicloexeno foi realizada nas mesmas condições (sem solvente): 6 bar de pressão de H₂, 75°C, 1,2 g de cicloexeno (14,6 mmol) e agitação de aproximadamente 800 rpm. Em algumas reações, a temperatura foi variada e será explicitada nos estudos. O sistema utilizado foi um reator de vidro do tipo Fisher-Porter conectado a um reservatório de hidrogênio. A razão de mol de substrato por mol de catalisador, em geral, foi de 35600. Entretanto, durante o trabalho outras razões foram utilizadas e, quando for o caso, essas serão especificadas. As reações foram monitoradas pelo consumo de gás hidrogênio, a fim de determinar o tempo necessário para a reação se completar e a frequência de rotação (turnoverfrequency, TOF). Após o término da reação, ou seja, quando cessou o consumo de hidrogênio, o reator foi resfriado, o catalisador separado com o

auxílio de um ímã e os produtos líquidos analisados por cromatografia gasosa (CG) nas condições que estarão expostas na próxima seção. A conversão foi calculada considerando a quantidade de substrato no tempo zero e a quantidade no tempo final, baseada nos tempos de retenção do substrato e do produto. O fator de resposta foi igual para ambos os compostos, o que facilitou qualquer avaliação. Assim, a conversão foi a razão entre a quantidade em mol inicial de substrato e a quantidade final, multiplicada por 100. O TOF foi determinado no tempo correspondente a 20% da conversão da olefina (onde a conversão ainda varia linearmente com o tempo). Esse valor foi calculado pela equação linear do gráfico obtido quando ainda existia 80% da olefina não convertida. A última técnica é conhecida como método das velocidades iniciais e evita a interferência de intermediários de reação nas medidas sendo, assim, a escolhida para os cálculos com cicloexeno (Umpierre, De Jesús e Dupont, 2011). No caso dessa hidrogenação, não há sentido em falar de seletividade, já que somente um produto pode ser obtido.

3.13. Hidroformilação de oct-1-eno, estireno e produtos naturais

O sistema utilizado foi um reator de 100 mL de aço inoxidávelcontendo um copo interno de vidro que foi submetido a pressões entre 40 e 60 bar de CO:H₂ e temperaturasselecionadas. Em uma reação típica, 20 mL de tolueno foram utilizados como solvente e dodecano (0,32 mL, 1,5 mmol) foi o composto escolhido para ser padrão interno. A quantidade de substrato, em geral, foi de 2 mmol, porém em reações com NPs não suportadas foram empregados 7,6 mmol de substrato. A razão de mol de substrato por mol de catalisador variou

entre 500 e 2000. A agitação foi de aproximadamente 800 rpm. As condições reacionais, como a temperatura e o tempo de reação serão explicitadas nas tabelas. A análise dos produtos foi feita por CG, nas condições que estarão expostas na próxima seção. A seletividade foi avaliada conforme os cromatogramas obtidos, baseados na confecção de uma curva de calibração. Para cada composto, um fator de resposta foi calculado e esse foi usado para a correção das áreas dos sinais obtidos. Assim, após a correção, a área obtida de um determinado produto é divida pela área de todos os produtos e multiplicada por 100.

4. INSTRUMENTAÇÃO

4.1. Espectrometria de Absorção Atômica (AA)

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica instrumental de análise química que consiste na determinação quantitativa e qualitativa de metais e semi-metais. A técnica baseia-se na absorção de radiação eletromagnética por átomos livres no estado gasoso, considerando que átomos de um determinado composto absorvem luz em um comprimento de onda específico. A quantidade de luz absorvida é proporcional à concentração dos átomos que estão no percurso óptico. A técnica consiste na atomização do elemento contido na amostra, sendo que essa pode ser realizada por chama (FAAS) ou por forno de grafite (GFAAS). Na técnica de atomização por chama, a amostra é aspirada até o nebulizador e então introduzida na câmara de nebulização juntamente com os gases combustível e oxidante que carregam a amostra diretamente ao queimador, ondeé atomizada. Quando a atomização é feita em forno de grafite, essa é dita eletrotérmica, sendo responsável por uma nuvem eletrônica mais concentrada, permitindo uma análise com maior sensibilidade. A amostra é colocada em um tubo de grafite em um sistema de elevada corrente elétrica, capaz de aquecer a amostra em atmosfera inerte. A técnica de atomização por chama permite avaliar concentrações em ppm (mg L⁻¹), enquanto a atomização por forno permite analisar concentrações em ppb (µg L⁻¹). O sinal analítico do equipamento possui grande estabilidade, proporcionando elevada reprodutibilidade.

As análises feitas em AA foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo AA6300. A técnica foi utilizada para determinar quantitativamente ródio nas amostras e permitiu avaliar a lixiviação dos metais nos produtos das reações estudadas. Os parâmetros de análise foram: comprimento de onda = 343,5 nm; corrente da lâmpada = 12 mA, altura do queimador = 7 mm; fluxo do ar = 15 L min⁻¹; fluxo de combustível = 2,1 L min⁻¹; tempo de leitura = 5 s; fluxo de aspiração = 4 mL min⁻¹.

4.2. Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

É uma técnica análoga ao AA, entretanto, como a amostra é introduzida em um plasma de alta temperatura, o espectro possível de radiações de comprimentos de onda entre 125 e 950 nm permite a detecção de um número muito maior de elementos, além de ter alta sensibilidade. Essa técnica foi utilizada para analisar fósforo e ródio nos sobrenadantes das reações, que poderiam ter metal em concentrações muito baixas. A técnica permite quantificações qualitativas e quantitativas e também conta com a atomização da amostra e excitação. Os parâmetros de análise foram: comprimento de onda = 343,5 nm (Rh), 178,2 nm (P); vazão do gás do plasma: 12 L min⁻¹; vazão do gás auxiliar: 1 L min⁻¹; vazão do gás de nebulização: 0,85 L min⁻¹; vazão de introdução da amostra: 0,85 L min⁻¹; velocidade da bomba: 30 rpm. O equipamento utilizado foi o SpectroCiros CCD da Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da Universidade de São Paulo.

A digestão das amostras, tanto para a técnica de ICP-OES e AA foi realizada da seguinte maneira: 30 mg de uma determinada amostra foram colocados em um béquer e 5 mL de água régia foram adicionados. Um vidro de relógio foi colocado sobre o béquer e, através de um aquecimento de 120°C, o sistema foi deixado sob refluxo por três horas. Após esse período, a amostra foi deixada sobre uma superfície fria até chegar à temperatura ambiente e diluída com água até 10 mL. Quando o material a ser analisado era um catalisador suportado, o sólido restante foi retido por centrifugação e o sobrenadante foi analisado no equipamento. Quando se tratava somente de NPs não suportadas, essa etapa de centrifugação não era necessária.

4.3. Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação de compostos bastante útil quando o objetivo é analisar amostras que podem ser volatilizadas e possuem estabilidade térmica na faixa de temperatura escolhida para as análises. A amostra, após ser vaporizada, é carregada por um fluxo de gás (fase móvel) através de uma coluna capilar contendo uma fase estacionária (FE) que pode ser composta por diferentes materiais permitindo uma grande variação de polaridade. Dependendo da interação que cada componente tem com a FE, que varia de composto para composto, os diferentes componentes são separados. Quando a técnica está bem ajustada à amostra em análise, o cromatograma apresenta uma separação bastante precisa, mostrando o tempo de retenção e a área de cada pico. Como a pirólise de cada substância é

diferente uma da outra, em geral uma curva de calibração é construída para que a técnica permita não somente uma análise qualitativa da amostra, mas também quantitativa. No caso da hidrogenação do cicloexeno, o único produto formado é o cicloexano, que apresenta fator de resposta igual a 1 com relação ao cicloexeno, ou seja, não há necessidade de curva de calibração. Em casos como esse, somente a relação entre as áreas dos picos já é suficiente para analisar a conversão. Nas reações de hidroformilação, os fatores de resposta não são iguais para todos os compostos, o que necessariamente faz com que uma curva de calibração seja necessária. Os produtos foram caracterizados em um equipamento da marca Shimadzu, modelo GC-2010. A coluna capilar utilizada para analisar os produtos de hidrogenação do cicloexeno e de hidroformilação do α-pineno, β-pineno e canfeno foi uma carbowax de 30 metros. Para analisar estragol, oct-1-eno e estireno uma coluna RTX-5 de 30 metros foi utilizada.

As conversões e seletividades calculadas para as reações que necessitaram curva de calibração foram baseadas nas áreas dos picos do CG, utilizando um padrão (dodecano). A comprovação dos produtos foi feita usando os compostos padrões isolados obtidos comercialmente e analisados no CG ou no CG-MS, que é uma variação do equipamento em questão, diferindo somente pela existência de um espectrômetro de massas acoplado.

As condições utilizadas para a análise do produto de hidrogenação foram: temperatura do injetor = 150°C; pressão = 132kPa; fluxo total = 65,1 mL/min; fluxo da coluna = 1,94 mL/min; velocidade linear = 40 cm/s; Split = 30; coluna = RTx-wax; programa = 5 minutos em 40°C, rampa de 30°C/min até

atingir 150°C e permanência por mais 5 minutos; detector: FID, temperatura do detector: 150°C.

As condições utilizadas para a análise dos produto de hidroformilação foram: temperatura do injetor = 290°C, pressão = 80 kPa; fluxo total = 65,1 mL/min; fluxo da coluna = 2,96 mL/min; velocidade linear = 45,1 cm/s; Split = 20; coluna = RTx5; programa = 6 minutos em 40°C, rampa de 10°C/min até atingir 120°C e rampa de 30°C/min até atingir 220°C; detector: FID, temperatura do detector: 295°C.

4.4. Análise Elementar (CHN)

A análise elementar ou microanálise consiste na quantificação percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio de uma amostra. Essa análise é feita estudando-se os gases CO₂, H₂O e NO_x (óxidos de nitrogênio) resultantes da pirólise a que a amostra é submetida. Esses produtos são medidos avaliando-se a mudança da condutividade térmica dos gases liberados. A análise foi realizada no equipamento Elemental Analyzer 2400 CHN, da Perkin Elmer, da Central Analítica do IQ da Universidade de São Paulo.

4.5. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica em que a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura, podendo também o ser em função do tempo, enquanto a amostra

é submetida a uma variação controlada de temperatura. A técnica é muito versátil, pois possibilita o conhecimento das alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer faixas de temperatura em que a amostra adquire uma composição química definida. Permite também estabelecer até que temperatura a amostra pode ser submetida sem perder suas propriedades ou ser decomposta.

A técnica também pode ser usada para acompanhar o andamento de reações de oxidação e combustão, por exemplo. Os experimentos de avaliação da variação da massa são realizados em uma termobalança que permite diferentes temperaturas, podendochegar até 1200°C, e diferentes atmosferas gasosas, de nitrogênio ou oxigênio. As curvas geradas fornecem informações sobre a estabilidade térmica da amostra, sua composição química e a estabilidade de compostos intermediários e do produto final. A amostra libera os produtos voláteis da combustão e mantém no cadinho da termobalança os restos inorgânicos não voláteis. Processos de desidratação, vaporização, dessorção, oxidação e redução podem ser analisados com essa técnica. O equipamento gera também curvas correspondentes à primeira derivada da variação da massa em relação ao tempo (ou temperatura) chamada termogravimetria derivada (DTG). Essa curva auxilia a identificar corretamente, junto com a curva TG, onde começam e onde terminam as variações de massa.

Essa técnica foi utilizada em conjunto com a técnica CHN para determinar a concentração de grupos amina do suporte magnético e avaliação do suporte pós-funcionalização com o polímero e com a difenilfosfina. Para isso, os seguintes equipamentos foram utilizados: o STA 409 PC Luxx

(Netzsch), em cadinho de Al_2O_3 , sob atmosfera dinâmica de ar e N_2 (50 mL min⁻¹), com razão de aquecimento de 10° C min⁻¹ até 900° C; e o TGA-51 (Shimadzu), sob atmosfera dinâmica de ar ou N_2 (50 mL min⁻¹), com razão de aquecimento de 10° C min⁻¹ até 900° C, empregando-se cadinho de Pt contendo 15-20 mg de amostra.

4.6. Sistema de Acompanhamento de variação de pressão dentro de reatores para reações de hidrogenação

O sistema de monitoramento de reações de hidrogenação por queda de pressão é bastante útil no acompanhando de uma determinada reação. O catalisador e o substrato são colocados em um reator de vidro do tipo Fisher-Porter e esse é acoplado por um regulador de pressão a um reservatório de hidrogênio. A pressão da linha é ajustada para 2 bar e o sistema é preenchido e esvaziado três vezes, para purga. Após esse procedimento, a pressão é ajustada para até 6 bar, garantindo a segurança do usuário, e o sistema é aquecido sob agitação em um banho de silicone (700 rpm, IKA C-MAG-HS7). O reservatório de gás está acoplado a um transdutor de pressão que fornece curvas de pressão em função do tempo. Isso é feito da seguinte maneira: como a pressão dentro do reator é sempre constante e esse é alimentado pelo reator de aço onde o hidrogênio está comprimido, conforme a reação acontece, o transdutor produz um sinal de saída elétrica proporcional à queda de pressão no reservatório. Os dados são adquiridos pelo equipamento Novus Field transmitidos para um computador contendo o NovusFieldChart 1.55. Quando um olefina é hidrogenada, a queda de pressão

é proporcional à quantidade em mol de duplas ligações existentes. Se o volume e a temperatura do reator forem mantidos constantes, a variação de pressão será a mesma para a mesma quantidade de substrato. Em geral, para 1,2 g de cicloexeno, a variação de pressão é de 2 bar. Quando esse valor não for obtido, a reação pode não ter sido completa e uma análise de CG é necessária para confirmar o resultado.

4.7. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica que permite o estudo de moléculas orgânicas e compostos organometálicos através de um fenômeno físico em que núcleos em um campo magnético absorvem e reemitem radiação eletromagnética. Os núcleos passíveis de análise são isótopos de elementos que contém um número ímpar de prótons ou de nêutrons, sendo que esses possuem momento magnético e momento angular intrínsecos. Em geral, os átomos mais estudados são o ¹³C e o ¹H, entretanto muitos outros átomos como o ³¹P, ²⁹Si, ³⁵Cl e o ¹⁵N podem ser avaliados, além de outros. A energia absorvida está em uma frequência especifica que depende da força do campo magnético aplicado pelo equipamento e do átomo em análise.

As análises são feitas de maneira que seja possível verificar o deslocamento químico que cada molécula ocasionará dependendo do ambiente químico em que está. Por exemplo, se um ¹H RMN for estudado, um hidrogênio específico irá desdobrar o sinal obtido no RMN dependendo da quantidade de hidrogênios ligados a carbonos adjacentes, bastante próximos, pois ligações distantes não causam efeitos nos hidrogênios de estudo.

A técnica foi utilizada para avaliar a síntese da difenilfosfina e o deslocamento químico do ³¹P RMN de fosfinas dissolvidas em solventes após algumas reações de hidroformilação. A análise da difenilfosfina foi feita em um equipamento Bruker DRX 500 e as fosfinas em solução foram analisadas utilizando um equipamento Bruker DRX 300.

4.8. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) consiste na aquisição de imagens em um microscópio equipado com uma fonte de emissão que emite um feixe de elétrons que irá interagir com a amostra a ser analisada. As amostras devem ser ultrafinas, <100 nm, para que a análise seja bem feita e que o feixe eletrônico possa atravessá-las e entrar em contato com uma lente objetiva que é responsável pela formação da imagem. No microscópio são utilizadas lentes eletromagnéticas que permitem a mudança da magnificação da imagem. A imagem magnificada pode ser focalizada em uma tela fluorescente, em um filme fotográfico ou detectada por uma câmera que transmite a imagem para um computador.

O grid onde a amostra para MET será aplicada é constituído de uma grade de cobre revestida com um filme fino de carbono. A preparação das amostras é feita da seguinte maneira: uma pequena quantidade da amostra é colocada em um eppendorf contendo 1 mL de isopropanol e sonicada por uma hora. Após esse procedimento, uma pequena gota, de aproximadamente 6 μL, é aplicada em um grid e esse é deixado secar ao ar livre, protegido com um

vidro de relógio. O tamanho médio das partículas é determinado utilizando o programa Image-Pro Plus 6.0, em que o diâmetro de cada partícula esférica é medido. Para cada medição, entre 100 e 400 partículas são contadas. Em posse dos dados, no programa Origin Pro 8.0, é feita uma contagem de frequência para obtenção da quantidade de partícula em intervalos de 0,5 nm na faixa de diâmetro obtidos. Os histogramas são ajustados para uma função Gaussiana ou Lognormal. Assim, o diâmetro médio das partículas é obtido.

Os microscópios utilizados foram:

- Microscópio Philips CM 200, operando a 200 kV (Instituto de Física da Universidade de São Paulo).
- Microscópio JEOL JEM 2100F operando a 200 kV- High Resolution images in Transmission Electron Microscopy mode (HRTEM) (IQ-USP).

4.9. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste em uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia. Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e,

ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação possui frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente (E = hv ou E = h.c. λ^{-1}). A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas. Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O Raman Ressonante ocorre quando a frequência de radiação excitante se situa dentro de uma banda de absorção eletrônica do composto e é caracterizado por um apreciável aumento da intensidade de algumas bandas do Raman e o aparecimento de progressões de harmônicas e mesmo de combinações de outros modos vibracionais com essas progressões. Esse aumento de intensidade permite obter espectros Raman de soluções diluídas, da ordem de 10⁻⁵ molL⁻¹.

4.10. Espectroscopia de Infravermelho

Essa espectroscopia utiliza a região infravermelhodoespectro eletromagnético para obter informações. Como as demaistécnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A espectroscopia no infravermelho

se baseia no fato de que asligações químicasdassubstânciaspossuem frequênciasde vibração específicas, as quais correspondem aníveis de energiada molécula (chamados nesse caso deníveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma dasuperfície de energia potencialda molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente doacoplamento vibrônico.

Se a molécula receber radiação eletromagnética com exatamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida, desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolardurante essa vibração. Em particular, naaproximação de Born-Oppenheimereaproximações harmônicas, isto é, quando ohamiltoniano molecular correspondente ao estado padrão eletrônico e pode ser aproximado a um oscilador harmônico quântico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio, as frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelosmodos normaiscorrespondentes à superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão. Não obstante, as frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação relacionadas ao comprimento da ligação e àsmassas dos átomosem cada ponta dela. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, tesoura, torção (twist), balanço (wag), rotação e estiramento assimétrico.

A fim de se fazer medidas em uma amostra, um feixe de radiação infravermelha passa pela amostra e a quantidade de energia transmitida é registrada. Repetindo essa operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente 4000-400 cm⁻¹), umgráficopode ser

construído, com "número de onda" em cm⁻¹ no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Motivação e direcionamento do trabalho

A utilização da catálise homogênea com metais de transição na indústria é estimada entre 10 e 15% do total dos processos catalíticos (Hagen, 2006a). Assim, é fato que a catálise heterogênea domina as aplicações industriais pelas diversas vantagens que esse tipo de processo pode oferecer, como facilidade de separação e regeneração do catalisador, estabilidade térmica e maior facilidade de reutilização. Entretanto, catalisadores heterogêneos, normalmente, necessitam de condições mais drásticas para serem eficientes e apresentam problemas de transporte de massa. Por outro lado, a catálise homogênea é conhecida pela maior atividade e seletividade, mas a separação do meio reacional é um ponto a ser considerado antes que novos processos que venham a utilizar esses catalisadores sejam aplicados industrialmente (Cole-Hamilton, 2003). Tentativas de associar os dois tipos de catálise vêm sendo feitas desde o começo de 1980 (Philippot e Serp, 2013), entretanto, foi com o desenvolvimento da nanociência que a possibilidade de atingir esse objetivo ficou mais concreta. O desenvolvimento de materiais bem definidos que apresentem novas propriedades emergiu com o desenvolvimento de nanocatalisadores.

A separação magnética é uma ferramenta que ganhou notoriedade frente a alguns processos convencionais, por ser rápida, econômica e ambientalmente segura, além de apresentar a vantagem de poder ser aplicada nas condições de temperatura e pressão que são usadas durante uma

determinada reação, mantendo o catalisador dentro do reator, se assim desejado. Essa técnica elimina o uso de filtros e solventes, minimizando a geração de resíduos. Quando esse tipo de separação é utilizado, uma etapa importante que deve serdesenvolvida é a correta ancoragem do catalisador no material magnético. O método de síntese deve proporcionar a imobilização das espécies cataliticamente ativas na superfície do suporte magnético, evitando lixiviação dessas. O grupo de pesquisa liderado pela professora Liane Rossi vem desenvolvendo há mais de dez anos catalisadores magneticamente recuperáveis para reações de oxidação (Oliveira, Kiyohara e Rossi, 2010; Silva, Landers e Rossi, 2013; Goncalves, Wojcieszak, Uberman, Teixeira e Rossi, 2014; Silva e Rossi, 2014; Silva, Teixeira-Neto, López e Rossi, 2014; Costa, Corio e Rossi, 2015; De Moura, Garcia, Goncalves, Kiyohara, Jardim e Rossi, 2015; Gonçalves, Wojcieszak, Wender, Sato B. Dias, Vono, Eberhardt, Teixeira e Rossi, 2015) e hidrogenação (Jacinto, Kiyohara, Masunaga, Jardim e Rossi, 2008; Jacinto, Landers e Rossi, 2009; Pélisson, Vono, Hubert, Denicourt-Nowicki, Rossi e Roucoux, 2012; Guerrero, Costa, Vono, Rossi, Gusevskaya e Philippot, 2013; Rossi, L. M., Vono, L. L. R., Garcia, M. a. S., Faria, T. L. T. e Lopez-Sanchez, J. A., 2013; Costa, Guerrero, Collière, Teixeira-Neto, Landers, Philippot e Rossi, 2014), entretanto catalisadores para reações de hidroformilação ainda não haviam sido desenvolvidos. Além disso, NPs de ródio estabilizadas em solvente orgânico usando um sal de amônio quaternário não foram sintetizadas antes pelo grupo e, até onde sabemos, não existem catalíticos usando esse material na literatura. portanto comportamento não apresentava precedentes. Assim, conhecendo a complexidade das reações de hidroformilação e seguindo o objetivo de obter um catalisador suportado para tal, estudos iniciais que envolvem essas NPs foram realizados com uma reação modelo de hidrogenação antes de propriamente serem aplicados em hidroformilação. Ainda, sistemas compostos com NPs imobilizadas e não imobilizadas podem apresentar propriedades bastante distintas, permitindo queelas fossem estudadas em ambos os casos.

5.2. Síntese de catalisadores estabilizados: NPs RhTOAB e RhODT

O TOAB é um catalisador de transferência de fase (CTF) que promove a migração de ânions de uma fase aquosa para uma fase orgânica imiscível àquela. Os compostos apropriados para essa aplicação precisam ser cátions lipofílicos, como sais quaternários de amônio e sais altamente fosfônio(Hagen, 2006b). O método de Brust-Shiffrin(Brust, Walker, Bethell, Schiffrin e Whyman, 1994) foi proposto para a síntese de NPs estáveis de ouro, mas já foi aplicado com sucesso na produção de NPs de ósmio, cobalto, paládio, platina, irídio, rutênio e ródio(Yang e Liu, 2015). Nesse processo bifásico, o precursor metálico é transferido para a fase orgânica usando o TOAB, antes de ser reduzido com NaBH₄ na presença de um organotiol, proporcionando a síntese de NPs estáveis de alguns poucos nanômetros.A Figura 9apresenta as três etapas da transferência de fase realizada com o TOAB. Primeiro, o cloreto de ródio(III) hidratado foi dissolvido em água e teve seu pH corrigido para 6 (I). Lentamente, uma solução orgânica de TOAB em tolueno foi adicionada e mantida sob agitação por cerca de 20 minutos, o que ocasiona a transferência do metal para a solução orgânica(II). Por último, o metal foi reduzido com boroidreto de sódio(III). O metal pode, assim, ser transferido para a fase orgância e reduzido, dando origem às NPs. A fase orgânicafoi separada da fase aquosa, seca com MgSO₄, e utilizada nos testes catalíticos.

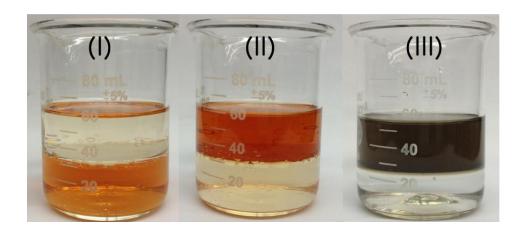


Figura 9: Síntese de NPs de ródio estabilizadas por TOAB. (I) Contato entre a fase inferior aquosa contendo os íons metálicos e a fase superior orgânica; (II) Após a adição de TOAB ocorre a transferência dos íons metálicos para a solução orgânica; (III) Redução dos íons metálicos na fase orgânica usando NaBH₄.

A adição de ODT na fase (II) produz NPs de ródio estabilizadas na fase orgânica, as assim designadas NPs RhODT. Na síntese realizada na ausência de ODT, observamos que o TOAB atua como estabilizante, promovendo também a formação de NPs estabilizadas em fase orgânica, sendo essas designadas como NPs RhTOAB.

O cloreto de ródio hidratado, quando em contato com a água, é dissolvido com grande facilidade. Experimentos de ¹⁰³Rh NMR(Carr, Glaser e Sandström, 1987)mostraram ser possível o equilíbrio de dez diferentes complexos do tipo [RhCl_n(OH₂)_{3-n}]³⁻ⁿ (n=3-6) em solução aquosa, que são dependentes da temperatura e da acidez do meio, sendo que a formação de alguns desses complexos é espontânea quando ânions cloreto, cátions ródio e

água estão em contato (Shlenskaya, Efremenko, Oleinikova e Alimarin, 1969). Alguns desses complexos apresentam valência positiva, outros,negativa. Conforme o estudo, a 35°C, complexos como [RhCl₅(OH₂)]²⁻, trans-[RhCl₄(OH₂)₂]⁻ e cis-[RhCl₄(OH₂)₂]⁻ foram encontrados em maiores concentrações, assim como trans-[RhCl₂(OH₂)₄]⁺. Assim,os complexos com valência negativa podem ser transferidos para a fase orgânica através da interação com o transferidor de fase, que possui carga formal positiva. Espécies de carga positiva, que não interagem com o CTF, impedem que todo o metal seja transferido para a fase orgânica (**Figura 9II**).

O mecanismo de transferência de fase mais conhecido foi introduzido por Starks em 1971 e é ainda bastante aceito (Starks, 1971), embora outros autores tenham apresentado propostas de modificações(Landini, Maia e Montanari, 1977; Brändström, 1978). Esse método é utilizado para provocar ou acelerar a reação entre substâncias que estão dissolvidas em fases diferentes, pela atuação do transferidor. Esse agente interage com a espécie química da fase aquosa, que é extraída para a fase orgânica e reage com o substrato ali dissolvido (Lucchese e Marzorati, 2000). Adaptando esse mecanismo para explicar a transferência de espécies metálicas, é possível deduzir que o TOAB dissolvido na fase orgânica interage com os ânions metálicos formando um complexo que permanece nessa. O TOAB hidratado (Starks, Liotta e Halpern, 1994) troca o ânion brometo com o ânion de interesse e forma um par iônico, como mostrado na Figura 10.

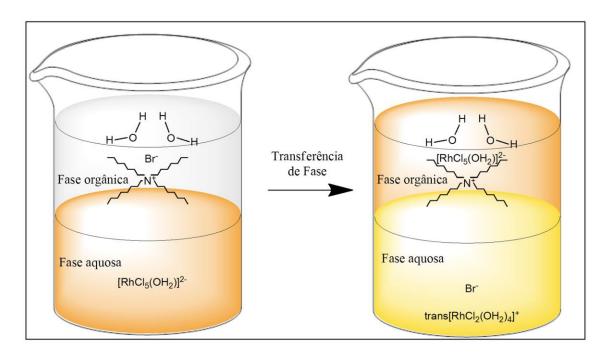


Figura 10:Esquema da transferência de fase de íons solúveis em água para uma solução orgânica por CTF.

Estudos utilizando tensão superficial, espalhamento de luz e viscosidade estabeleceram que o mecanismo de transferência de fase forma o complexo TOAB-ânion metálico, pois o TOAB não forma estruturas micelares que poderiam encapsular água em micelas reversas, onde os sais metálicos estariam dissolvidos, como se acreditava ser um possível mecanismo para esse processo (Perala e Kumar, 2013b).

Um experimento realizado por Corbierre e Lennox, em que complexos de ouro e tióissolubilizados em tolueno foram deixados em contato com uma solução aquosa de NaBH₄, mostrou que depois de 12 horas não houve redução do metal. A adição de TOAB possibilitou a rápida formação das NPs, deixando a solução aquosa transparente, o que indica nucleação e crescimento das NPs na fase orgânica e não na interface dos solventes (Corbierre e Lennox, 2005). Assim, o mesmo mecanismo de transferência de fase faz com

que o agente redutor seja trazido para a fase orgânica na forma de BH₄⁻ para iniciar a formação das NPs (Perala e Kumar, 2013b).

O mecanismo de formação de NPs por esse processo ainda é bastante estudado. Entretanto, dados teóricos e experimentais sugerem um mecanismo distinto do proposto pela teoria de LaMer (em que a nucleação ocorre em uma etapa e o crescimento em outra, sem nucleação adicional)(Park, Joo, Kwon, Jang e Hyeon, 2007). No mecanismo de formação das NPs utilizando o TOAB, existiriam processos contínuos de nucleação, crescimento e estabilização, não sendo assim processos sequenciais, conforme visto na **Figura 11**(Perala e Kumar, 2013a).

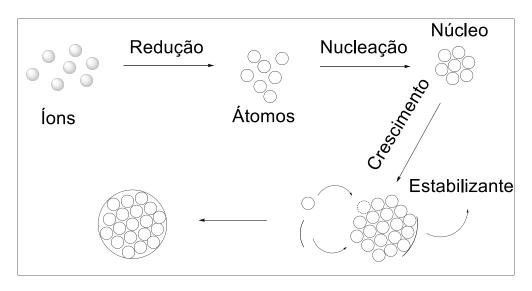


Figura 11: Representação esquemática da formação de NPs pelo processo Brust-Schiffrin. Adaptado de PeralaandKumar, 2013.

A análise morfológica dos catalisadores de ródio não suportados realizada por MET permitiu a construção de histogramas de distribuição de tamanho que se ajustaram a uma função Gaussiana (**Figura 12**). Esses mostraram a presença de NPs RhODT de4,0 \pm 1,0 nm e de NPs RhTOAB de2,3 \pm 0,4 nm.

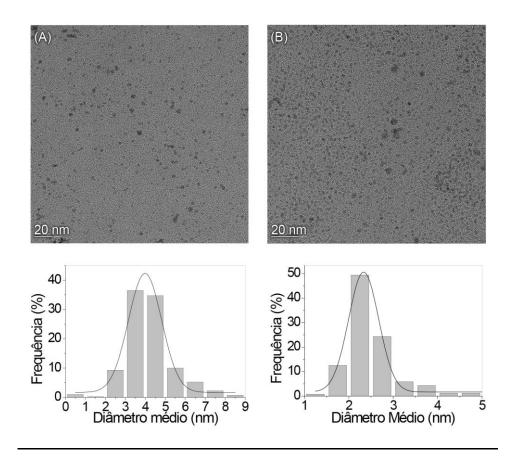


Figura 12:Imagens de MET de (A) RhODT, (B) RhTOAB e o histograma de distribuição de tamanho obtidos pela medida de aproximadamente 300 partículas.

5.3. Atividade catalítica das NPs RhTOAB e RhODT em reações de hidrogenação do cicloexeno

Depois de submetidos às condições reacionais, os catalisadores podem apresentar um tempo de ativação e esse é um parâmetro importante que deve ser utilizado para avaliar um determinado sistema; portanto, será considerado sempre que necessário para as discussões apresentadas. Esse períodopode variar considerando o tamanho da partícula, a extensão da oxidação da superfície e os estabilizantes utilizados, que podem estar adsorvidos na superfície do metal. Catalisadores sintetizados por redução *in situ* de Rh³⁺ possuem maior tempo de ativação do que catalisadores que foram

previamente reduzidos com NaBH₄(Rossi, L., Vono, L. R., Garcia, M. S., Faria, T. T. e Lopez-Sanchez, J., 2013).

O TOAB, assim como os organotióis, pode estabilizar NPs (Perala e Kumar, 2013a), entretanto, a estabilidade coloidal apresentada pelo sistema é fraca (Olmos-Asar e Mariscal, 2013). Uma vantagem apresentada pelas NPs RhTOAB para os estudos catalíticos está na facilidade com que essas são redispersas depois de secas a vácuo. Esse fato facilitou muito os estudos e permitiu realizar reações diretamente estabilizadas no substrato, sem o tolueno (solvente utilizado na síntese e onde as NPs estavam estabilizadas). As NPs foram estudadas em reações de hidrogenação do cicloexeno e os resultados estão apresentados na **Tabela 1**. No entando, os estudos catalíticos com NPs não suportadas foram possíveis apenas em uma reação, pois as NPs precipitaram, não permtindo seu reuso. O processo de precipitação ocorreu em todas as reações realizadas em temperaturas entre 25°C e 150°C.

Tabela 1:Hidrogenação do cicloexeno utilizando RhODT e RhTOAB.ª

Entrada	Catalisador	TON ^b	Tempo de Ativação (h) ^c	Tempo (h) ^d	TOF (h ⁻¹) ^e
1	RhODT	35600	4,80	>24	248
2	RhTOAB	35600	0,14	0,65	127300
3	RhTOAB	71200	0,16	0,78	384170
4	RhTOAB	142400	0,21	1,26	431970
5	RhTOAB	284800	0,10	1,22	684240
6	RhTOAB	569600	0,30	1,00	185900

^a Condições reacionais: cicloexeno (14,6 mmol), catalisador (0,052 a 0,4 μmol de ródio), 75°C, 6 bar de H₂, sem solvente.

Na Tabela 1, os resultados apresentados são referentes ao número total de mol de ródio, obtidos por um processo de digestão e analisados por F AAS. Dados referentes ao número de mol de ródio na superfície serão discutidos posteriormente. Embora na Tabela 1estejam apresentados diferentes TONs para as NPs RhTOAB, experimentos semelhantes não foram realizados para as NPs RhODT, pois essas exibiram uma atividade catalítica muito baixa, expressa pelo TOF inicial de 248 h⁻¹, e um tempo de ativação muito maior do que no caso das NPs RhTOAB, mesmo em situações em que TONs muito grandes foram aplicados, ou seja, com concentrações bem baixas de ródio. De fato, resultados como os vistos na Tabela 1, entrada 1, são

^b TON expresso em mol de substrato transformado por mol de catalisador.

^c Tempo decorrente até o início da reação .

de Tempo necessário para cada ciclo de reação terminar estimado por curvas de consumo de H₂ (> 99% de conversão determinado por CG). *TOF inicial expresso como mol de substrato transformado por mol de catalisador por hora.

esperados, visto que os grupos tiol são ligantes coordenantes bastante fortes, o que impede a atividade catalítica por envenenamento de superfícies metálicas (Deng, Nevell, Ewen e Honeybourne, 1993).

Observando as entradas 2-6 é perceptível que NPs sem tiol possuem uma atividade catalítica bastante diferente, visto que no processo de síntese das NPs RhTOAB, embora bastante similar ao de RhODT, não há adição doalcanotiol. Além disso, pelos histogramas de distribuição de tamanhos, as NPs sintetizadas somente com o TOAB apresentaram um tamanho menor, o que pode ter influenciado positivamente na sua atividade catalítica. Na entrada 2, da **Tabela 1**, para o mesmo TON utilizado para as NPs RhODT (TON 35600), as NPs RhTOAB apresentaram um TOF de 127300 h⁻¹, que é cerca de 513 vezes maior do que a atividade das partículas com o organotiol. A **Figura 13**mostra um gráfico de conversão versus tempo para as duas NPs. Claramente, as NPs RhTOAB mostram uma atividade muito maior que asNPs RhODT.

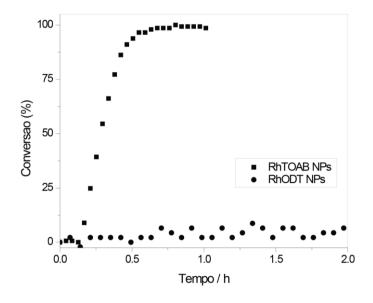


Figura 13: Curvas de hidrogenação para NPs RhODT e RhTOAB. Condições iguais às apresentadas na **Tabela 1** (entradas 1 e 2).

Aparentemente, o tipo de interação do metal com o estabilizante interfere muito na atividade catalítica. As NPs RhODT possuem uma interação do tipo covalente, enquanto que nas NPs RhTOAB a interação é eletroestérica, o que facilita o acesso do substrato à superfície do metal. Nesse tipo de estabilização, as NPs são circundadas por uma dupla camada elétrica proveniente da carga formal positiva do TOAB e das cargas negativas dos íons brometo, íons esses presentes na síntese das NPs. A superfície das NPs pode ser vista como uma região de transição entre uma estrutura cristalina organizada e uma região desprovida de qualquer ordem, ocasionando assim um desbalanceamento de cargas elétricas e a consequente formação de partículas carregadas eletricamente (Cerrutti, 2005). A superfície do ródio possui, então, cargas positivas que atraem os ânions citados e esses interagem com as cargas formais do estabilizante, originando a dupla camada elétrica referida. Assim, se o potencial elétrico resultante da dupla camada for forte o suficiente, a repulsão eletrostática não permitirá agregação; entretanto, se a carga da superfície for diminuída por algum motivo, esse potencial pode não ser suficiente e as forças de Van der Waals predominarão e haverá agregação(Rösch e Pacchioni, 2007). Devido a essa aparente labilidade apresentada pelo estabilizante, as propriedades catalíticas do metal puderam ser melhoradas frente às NPs RhODT. Esse mesmo motivo também influenciou na estabilidade das NPs no fim de cada reação. Interpretando os dados obtidos, o fato de ser fácil trocar o TOAB pelo substrato faz com que as partículas percam sua estabilização, agregando no fim de cada reação.

A pressão para as reações foi sempre de 6 bar e não foi alterada. Esse

parâmetro já havia sido extensivamente estudado por membros anteriores do grupo, que mostraram não haver influência da pressão acima desse valor, para reações de hidrogenação de cicloexeno (Jacinto, 2010; Silva, 2012). Entretanto, a temperatura da reação foi variada entre 25°C e 150°C, o que causou uma influência direta sobre a TOF, porém não houve influência na estabilidade das NPs RhTOAB, que precipitaram ao fim de todas as reações. A atividade catalítica aumenta com o aumento da temperatura, como pode ser visto na **Figura 14**. Porém, um processo de desativação pode ser verificado acima de 125°C.

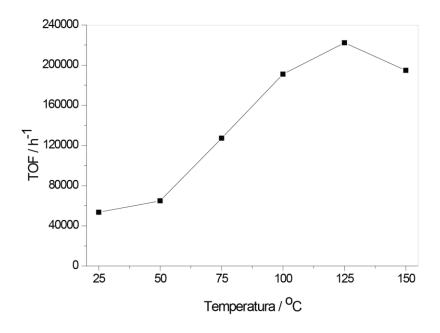


Figura 14: Efeito da temperatura na hidrogenação de cicloexeno por NPs RhTOAB.

Aproveitando os dados obtidos anteriormente, que permitiram os cálculos dos TOFs, a energia de ativação do sistema foi calculada pela equação de Arrhenius, conforme **Equação 1**.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T}$$
 Equação 1

Nessa equação, *k* é a constante da velocidade, A é o parâmetro préexponencial de Arrhenius, R a constante universal dos gases (R = 8,314 J K⁻¹
mol⁻¹), T a temperatura em Kelvin e Ea é a energia de ativação, parâmetro que
se quer calcular. Nessa equação, ln*k* é o y, ln A é o coeficiente linear, -Ea/R é o
coeficiente angular e 1/T é o x em uma equação da reta do tipo y = a + bx. Para
realizar tal cálculo, o gráfico da constante de velocidade aparente (k_{ap}),
calculada com o auxílio das curvas de consumo de hidrogênio ao longo do
tempo, em função do inverso da temperatura foi obtido (**Figura 15**) em uma
faixa de temperatura dentre 25 e 100°C. Calculado o coeficiente angular da
reta e utilizando o a constante universal dos gases, foi possível calcular uma
Ea = 21,12 kJ mol⁻¹. Esse valor está de acordo com os obtidos na literatura
para reações de hidrogenação do cicloexeno (Mccrea e Somorjai, 2000; Olivas,
Jerdev e Koel, 2004; Rioux, Hsu, Grass, Song e Somorjai, 2008).

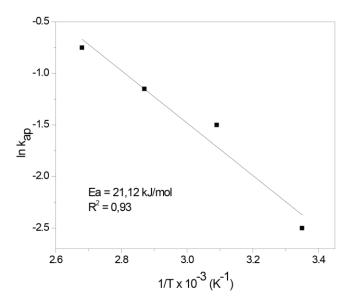


Figura 15: Gráfico de Inkap em função de 1/T utilizado no cálculo da energia de ativação (Ea) do catalisador RhTOAB.

Estudos da reação de hidrogenação em diferentes razões substrato/metal também foram realizados. As NPs RhTOAB foram submetidas a crescentes razões molares,entre 35600 a 569600, mostrando que o catalisador apresenta máxima atividade na razão de 284800, com TOF de 684240 h⁻¹. O substrato foi totalmente convertido em todas as reações, porém sofre uma redução da atividade na razão de 569600, onde a reação é limitada por transferência de massa.

Os dados de TOF apresentados na Tabela 1 foram calculados considerando o número total de mols de ródio. Por se tratar de catalisadores sólidos, a quantidade em mol que deve ser considerada no cálculo de TOF é a que representa somente os átomos que estão na superfície das nanopartículas, possivelmente a porção ativa da NP na catálise. Em catálise heterogênea, são determinados sítios ativos da superfície do catalisador por métodos de quimissorção e o TOF é expresso em mol sítio-1 h-1. No caso de NPs metálicas, ainda não há um consenso sobre o melhor método para determinar os sítios ativos da superfície, devido à influência de vários fatores no processo de quimissorção, como, por exemplo, ligantes, estabilizantes, existência de cantos, arestas e planos, entre outros. Uma alternativa que tem sido adotada é estimar o número de átomos na superfície. Os cálculos atendendo tal proposta foram feitos baseados nos estudos de Mackayet al(Mackay, 1962). Considerando o tamanho das NPs e sua distribuição de tamanhos, esferas rígidas num arranjo icosaédricosão utilizadas para tal correção (cálculo disponível no anexo A2). Os dados corrigidos utilizando o número de átomos de superfície das NPs RhTOAB e RhODTsão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Hidrogenação do cicloexeno utilizando RhODT e RhTOAB: TOF corrigido por átomos de superfície.^a

Entrada	Catalisador	TON ^b	TOF (h ⁻¹) ^c
7	RhODT	35600	795
8	RhTOAB	35600	242940
9	RhTOAB	71200	733150
10	RhTOAB	142400	824370
11	RhTOAB	284800	1305800
12	RhTOAB	569600	354770

^a Condições reacionais: cicloexeno (14,6 mmol), catalisador (0,052 a 0,4 μmol de ródio), 75°C, 6 bar de H₂, sem solvente. Resultados derivados da tabela 1.

Comparando as **Tabelas 1** e **2** é nítido que a tendência dos TOFs corrigidos é a mesma, ou seja, as conclusões apresentadas até aqui estão corretas, embora os valores dos TOFs tenham aumentado. E, mesmo considerando essa correção, o TOF das NPs RhODT ainda é cerca de 300 vezes menor do que as NPs RhTOAB para a mesma relação de mol de substrato convertido por mol de metal. A **Tabela 2** nada mais é que uma complementação da **Tabela 1**. É perceptível, portanto, que a atividade catalítica é menos influenciada pelo tamanho da NPs do que por interações entre o metal e os ligantes, nesse caso.

^b TON expresso em mol de substrato transformado por mol de catalisador.

^cTOF inicial expresso com mol de substrato transformado por mol de átomos de Rh de superfície por hora.

Assim, as NPs RhTOABforam empregadas na preparação de catalisadores suportados, tentando contornar os problemas de precipitação e preparar um catalisador que alie a alta atividade das NPs RhTOAB com a possibilidade de reuso em sucessivas reações.

5.4. Suporte Magnético

O material magnético utilizado como suporte foi a magnetita (Fe₃O₄), um óxido misto que apresenta uma estrutura do tipo espinélio invertido em que os íons Fe(II) e metade dos íons Fe(III) ocupam sítios octaédricos e a outra metade dos íons Fe(III) ocupam sítios tetraédricos. Essa disposição dos átomos no material confere uma alta susceptibilidade magnética, sendo a magnetita conhecida como o material que apresenta maior campo magnético de origem natural (Harrison, Dunin-Borkowski e Putnis, 2002). Embora existam vários protocolos de síntese para esse material na literatura, o procedimento adotado para esse trabalho foi o de co-precipitação, por sua facilidade e rapidez, formando NPs com diâmetro médio de 10 nm (Rossi, Vono, Silva, Kiyohara, Duarte e Matos, 2007). Os precursores metálicos são o cloreto de ferro(II) e o cloreto de ferro(III) que são misturados na proporção molar 1:2 antes de serem adicionados em um meio básico desaerado recém preparado com NH₄OH 0,7 mol L⁻¹. Ao serem adicionados, precipitam instantaneamente. permitindo sua separação com um ímã de Nd₂Fe₁₄B e, após secagem, dão origem a um sólido preto, que é a própria magnetita (Equação 2). O método exige cuidado quanto à oxidação do Fe(II), que é preparado em meio ácido para evitar sua oxidação antes do tempo.

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} + 8OH^{-}_{(aq)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_2O$$
 Equação 2

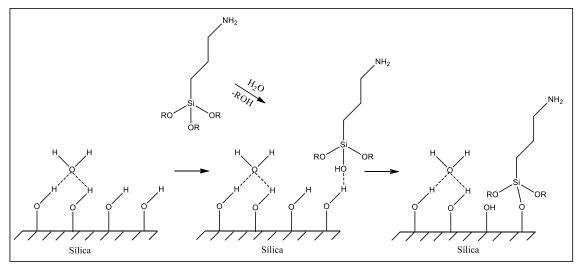
As NPs não formam uma suspensão estável em meio aquoso ou orgânico; entretanto, o emprego de ligantes estabilizantes permite dispersá-las no meio escolhido. Na próxima etapa da síntese, ácido oleico foi adicionado sob agitação às NPs de magnetita suspensas em água, sendo essas passíveis de extração da fase aquosa pela adição de um solvente como hexano ou tolueno, devido à alta afinidade que apresentam com relação ao ligante adsorvido na superfície do metal (Rossi, Vono, Silva, Kiyohara, Duarte e Matos, 2007). Embora as NPs assim sintetizadas possam ser aplicadas em sistemas catalíticos como suporte ou, após essa etapa, possam ser funcionalizadas com organosilanos(Silva e Rossi, 2014), optamos por recobrir as NPs com sílica. O recobrimento do material magnético visa proteger as NPs de magnetita e propiciar uma superfície recoberta com sílica que pode ser facilmente funcionalizada (Rossi, Costa, Silva e Wojcieszak, 2014). Para o recobrimento das NPsmagnéticas, um método de microemulsão reversa foi utilizado (Jacinto, Kiyohara, Masunaga, Jardim e Rossi, 2008). Uma microemulsão consiste de um sistema coloidal termodinamicamente estável composto por uma fase dispersa líquida contida em uma fase contínua também líquida. Os líquidos são imiscíveis e estabilizados por um filme interfacial formado por um tensoativo(Oliveira, Scarpa, Correa, Cera е Formariz, 2004). microemulsão é dita reversa quando água é dispersa em um solvente apolar com o auxílio de um tensoativo, e não o contrário, que caracterizaria uma microemulsão regular. O IGEPAL® CO-520 foi o tensoativo utilizado. O

processo de formação da sílica é chamado de polimerização sol-gel pois seu precursor passa por uma transição sol-gel, tornando-se um sólido rígido. As reações envolvidas na síntese da sílica incluem a hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS), precursor de sílica, e a condensação das espécies hidrolizadas na presença de um catalisador básico, NH₄OH, que resultam na formação de uma rede de ligações Si-O-Si ao redor das NPs de magnetita (**Figura 16**).

Figura 16: Representação esquemática do mecanismo de hidrólise e condensação da sílica.

Estudos realizados mostram que a funcionalização da superfície da sílica pode apresentar uma vantagem na imobilização do metal, pois pode servir como ponto de coordenação, facilitando a impregnação e evitando a lixiviação do metal (Jacinto, Kiyohara, Masunaga, Jardim e Rossi, 2008; Jacinto, Silva, Kiyohara, Landers e Rossi, 2012). Como o intuito é utilizar as NPs magnéticas como suporte para o catalisador, a funcionalização do material

é uma estratégia interessante e deve ser explorada. A possibilidade de funcionalizar a superfície da sílica com diferentes grupos funcionais pode ser feita utilizando diversos organosilanos. A funcionalização com esses compostos segue o mesmo mecanismo de hidrólise e condensação das moléculas do silano na superfície da sílica. Esse processo permite que os grupos funcionais fiquem expostos para o meio reacional pois esses estão localizados na extremidade oposta ao ponto de ligação do organosilano com o suporte (Figura 17). Nessa etapa, o solvente deve ser seco e inerte, pois a ocorrência de hidrólise competitiva entre duas moléculas de organosilanos é

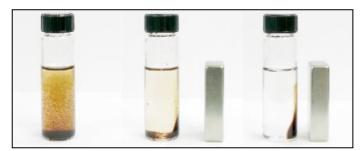


muito comum, ocorrendo a formação de aglomerados (Howarter e Youngblood, 2006).

Figura 17: Esquema da condensação do silano na superfície da sílica. Adpatado de HowarterandYoungblood 2006.

O suporte em questão é bastante familiar ao laboratório em que esse trabalho foi desenvolvido, portanto sua síntese está bem consolidada. A importância desse suporte está nas suas ótimas propriedades magnéticas que

permitem sua separação do meio reacional por simples aplicação de um campo magnético (Figura18). As NPs de FFSi são superparamagnéticas e essa propriedade é mantida mesmo com a camada de sílica. Outra propriedade notável dessas NPs é que essas não permanecem magnetizadas quando o campo magnético é removido (coercividade desprezível na temperatura em que o experimento é realizado), permitindo ciclos de separação magnética e redispersão. Todas essas propriedades permitem uma rápida separação de catalisadores suportados nesse sólido, se houver necessidade, e facilita qualquer etapa de lavagem e reuso dependendo do interesse e da finalidade das reações. A separação magnética permite também manter a massa de catalisador dentro do reator e a fácil retirada dos produtos líquidos. O catalisador pode ser reutilizado pelo simples reabastecimento do reator com mais reagentes. Nas reações de hidroformilação, um reator de aço de parede grossa é utilizado (para aguentar altas pressões), o que não permite a separação do catalisador dentro do reator. Um copo de vidro foi utilizado e após a reação esse foi retirado para então aproximar um ímã de sua parede para a separação do material. Os catalisadores em estudo para hidroformilação poderão, em futuras aplicações, ser separados magneticamente empregados outros tipos de reatores com o auxílio de eletroímãs.



igura 18: Separação magnética de NPs dispersas em tolueno.

A **Figura 19**mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão das NPs de magnetita recobertas com sílica. Na imagem vê-se um recobrimento completo com sílica (menor contraste) dos núcleos magnéticos (maior contraste), com uma boa dispersão e sem formação de aglomerados. Pela medida de diâmetro de 300 esferas foi possível obter um tamanho médio de 40 ± 2,6 nm para as NPs do suporte. A possibilidade de múltiplos núcleos é recorrente, como pode ser visto pela microscopia.

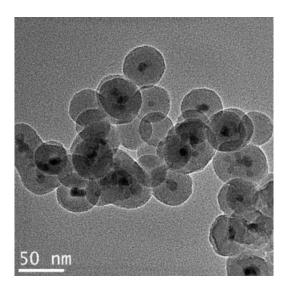


Figura 19: Caracterização da amostra FFSi por MET.

5.5. Atividade catalítica das NPs RhTOAB imobilizadas no suporte magnético em reações de hidrogenação do cicloexeno

A síntese de um catalisador heterogêneo, além das inúmeras vantagens que pode oferecer, ainda é uma estratégia econômica e ecológica, pois facilita a separação do catalisador do meio reacional sem a utilização de solventes ou processos de separação que utilizem grandes quantidades de energia, como destilações e filtrações. Porém, o procedimento adotado deve

proporcionar NPs propriamente imobilizadas no suporte escolhido, evitando assim perda de metal, que venha a comprometer o produto obtido e o reuso do catalisador. Promover a funcionalização do suporte magnético com diferentes grupos orgânicos terminais não só facilita a impregnação das NPs(Oliveira, Zanchet, Kiyohara e Rossi, 2011) e auxilia no controle do tamanho dessas (Rossi, Nangoi e Costa, 2009), como pode aumentar a quantidade de metal impregnado (Jacinto, Silva, Kiyohara, Landers e Rossi, 2012) e influenciar a atividade catalítica do material. Três suportes foram sintetizados para compor os estudos de hidrogenação do cicloexeno, diferindo somente no grupo terminal exposto. Osorganosilanos escolhidos foram: (3aminopropil)trietoxissilano,[3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilanoe (3mercaptopropil)trimetoxissilano (Figura 20).

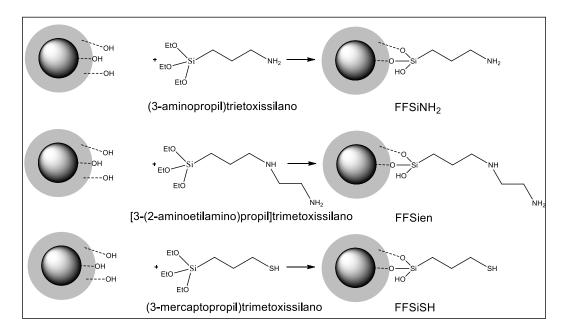


Figura 20: Funcionalização da sílica com diferentes organosilanos.

As NPs RhTOAB utilizadas para a síntese do catalisador heterogêneo foram utilizadas assim que preparadas, ainda estabilizadas em tolueno, não

tendo sido assim necessário o uso de mais solvente para o procedimento de imobilização. Em todas as sínteses realizadas, a impregnação de ródio não foi superior a 0,5% em massa com relação ao suporte (medido por FAAS). Aparentemente, essa é a capacidade do suporte em imobilizar as NPs metálicas, mesmoquando soluções mais concentradas são utilizadas. Embora seja limitada, ainda assim a impregnação foi maior do que quando o processo foi realizado no suporte não funcionalizado, que propiciou uma impregnação de 0,2% de metal.

Os catalisadores sintetizados a partir de NPs RhTOABforam denominados da seguinte maneira: FFSiSHRhTOAB para o catalisador funcionalizado com tiol, FFSiNH₂RhTOAB para o catalisador funcionalizado com amina e FFSienRhTOAB para o catalisador sintetizado com etilenodiamina. Já o catalisador sintetizado a partir das NPs RhODT é designado como FFSiNH₂RhODT. Análises em MET mostraram que as NPs de ródio no suporte mantiveram seu tamanho após a impregnação (2,3 ± 0,4 nm). Entretanto, essas não ficaram homogeneamente dispersas na superfície de sílica, como mostrado na **Figura 21**.

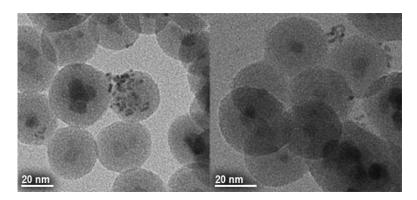


Figura 21: Imagens de MET do catalisador FFSiSHRhTOAB antes e depois das reações de hidrogenação.

Os catalisadores suportados foram testados em reações sucessivas de hidrogenação do cicloexeno empregando uma razão substrato/metal de 35600, temperatura de 75°C e 6 bar de gás H₂. Os resultados estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Hidrogenação do cicloexeno utilizando NPs de ródio suportadas.^a

Entrada	Catalisador	Ciclo	Tempo de	Tempo	TOF (h ⁻¹) ^d
			ativação (h) ^b	(h) ^c	
13	FFSiNH ₂ RhODT	1º	-	-	inativo
14	FFSiSHRhTOAB	1º	0,11	0,49	138500
15	FFSiSHRhTOAB	2º	0,061	1,23	110780
16	FFSiSHRhTOAB	3º	0,072	0,98	77420
17	FFSiNH ₂ RhTOAB	1º	1,1	2,4	128240
18	FFSiNH ₂ RhTOAB	2º	0,090	0,39	195500
19	FFSiNH ₂ RhTOAB	3º	0,050	0,40	248190
20	FFSienRhTOAB	1º	0,27	10,68	3836

^a Condições reacionais: cicloexeno (14,6 mmol), catalisador (0,4μmol de ródio), 75°C, 6 bar de H₂, sem solvente.

O suporte catalítico funcionalizado com grupos amina,em que as NPs RhODT foram imobilizadas, não apresentou atividade catalítica em mais de 24 horas de reação (Tabela 3, entrada 13), resultado confirmado por CG. A interação do grupo tiol com as NPs de ródio é muito forte e não pôde ser

b Tempo decorrente até o início da reação.

^c Tempo necessário para cada ciclo de reação terminar estimado por curvas de consumo de H₂ (> 99% de conversão determinado por CG). de TOF inicial expresso com mol de substrato transformado por mol de catalisador por hora.

substituída pelos grupos amina do suporte, nem mesmo permitiu a adsorção do substrato. Assim, parece evidente que o que determina a capacidade catalítica de catalisadores sintetizados é a labilidade do ligante coordenado ao metal. Uma tentativa de realizar um refluxodo catalisador em tolueno por duashoras não foi suficiente para a retirada dos grupos tiol da superfície das NPs e o catalisador manteve-se inativo. Além disso, a lavagem realizada dessa maneira causou lixiviação do metal que estava suportado no suporte magnético (apenas 0,2% de metal permaneceram no suporte após o experimento de lavagem). Entretanto, quando o catalisador foi sintetizado com NPs RhTOAB em um suporte funcionalizado com tiol (**Tabela 3**, entrada 14) e em outro suporte funcionalizado com amina (**Tabela 3**, entrada 17), foi possível obter catalisadores eficientes e com atividades catalíticas similares às NPs RhTOABnão suportadas (TOF 127300 h-1, **Tabela 1**, entrada 2).

O estudo de um suporte funcionalizado com tiol teve como objetivo avaliar o efeito que esse ligante poderia exercer sobre a atividade catalítica em caso de troca entre o ligante TOAB e o -SH, visto que quando um tiol está ligado às NPs, como é o caso das NPs RhODT, essas ficam totalmente inativas. De acordo com a entrada14, **Tabela 3**, que trata da primeira utilização do catalisador FFSiShRhTOAB, é possível perceber que o catalisador foi ativo, com um TOF ligeiramente maior que quando as NPs foram usadas na sua forma coloidal, não suportadas. Nessa primeira reação não houve intervenção do grupo tiol presente no suporte e o catalisador apresentou a vantagem de ser reutilizado em sucessivas reações. No entanto, houve uma diminuição da atividade catalítica com o reuso, conforme as entradas 14-16, **Tabela 3**.0 catalisador não apresentou lixiviação de metal (análises realizados em FAAS) e

pelas microscopias (**Figura 21**) não houve indícios de sinterização de NPs. Portanto, a atividade cai, possivelmente, devido às interações do metal com os grupos funcionais presentes na superfície do suporte, que tendem a aumentar com os reusos (**Figura 22**).

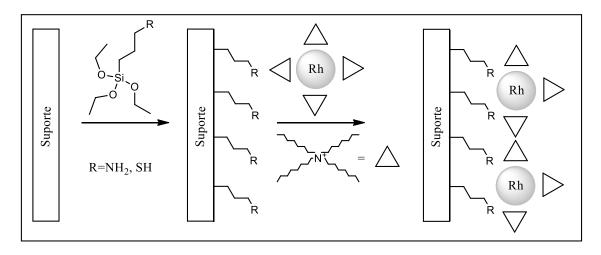


Figura 22: Processo de substituição dos ligantes durante a catálise.

Quando o suporte foi funcionalizado com grupos amina, a mesma atividade catalítica foi obtida com as NPs em solução e suportadas (TOF inicial de 128240 h⁻¹, entrada 17, **Tabela 3**; e 127300 h⁻¹, entrada 2, **Tabela 1**), com a vantagem do catalisador poder ser reutilizado, o que não era possível com as NPs solúveis. Além disso, o catalisador tornou-se mais ativo no segundo e no terceiro reusos (entradas 17-18, **Tabela 3**). Assim, a interação do metal com os grupos amina parece ativar o catalisador, possivelmente auxiliando na eliminação do estabilizante TOAB. Esse catalisador é um ótimo exemplo que mostra ser possível manter a atividade catalítica e reutilizar o catalisador quando esse está suportado, podendo ser ativado (ou desativado) pela escolha de grupos funcionais colocados sobre o suporte. O catalisador sintetizado utilizando um suporte funcionalizado com etilenodiamina apresentou uma

atividade catalítica muito inferior aos outros dois, evidenciando que este ligante substitui o TOAB e envenena a superfície do catalisador (**Tabela 3**, entrada 20).

5.6. Estudo de NPs em reações de hidroformilação do oct-1eno e estireno

Os estudos prévios utilizando NPs RhTOAB não suportadas apresentaram resultados interessantes em reações de hidrogenação do cicloexeno. Na literatura, complexos são muito mais explorados do que NPsem hidroformilação, portanto conhecer o comportamento das NPs RhTOAB nessa reação é bastante importante. Utilizando substratos modelo, o oct-1-eno e o estireno, essas NPs foram estudadas na produção de aldeídos a partir de alquenos. Na **Figura 23**, os substratos, assim como seus possíveis produtos, são representados por números para facilitar sua identificação. A **Tabela 4** apresenta os resultados obtidos com as NPs RhTOAB modificadas e não modificadas, isto é, com e sem adição de ligantes fosfina externos. Produtos determinados como "outros" e "álcoois" foram atribuídos a aldeídos e a álcoois não identificados, formados a partir do substrato de partida, em que sua natureza química foi evidenciada a partir do tempo de retenção de picos característicos em cromatogramas e pelos espectros de massas.

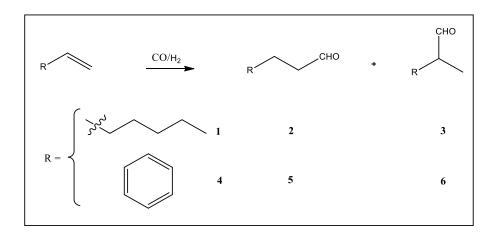


Figura 23: Hidroformilação do oct-1-eno (1) e do estireno (4) e seus possíveis produtos. Os números 2, 3, 5 e 6 são produtos de hidroformilação.

Tabela 4:Hidroformilação do oct-1-eno e do estireno utilizando NPs RhTOAB com ou sem adição de ligantes fosfina externos.^a

-	Entrada	Substrato/	Т	Tempo	Conversão	Seletividade (%)		
		Ligante						
			(°C)	(h)	(%)	Aldeídos	Outros	Álcoois/
						(I/r) ^e		Hidrogenados
-	21	1	80	24	5	30/70	-	-
	22	1	120	5	0	-	-	-
				24	100	35/36	26	3/0
	23	4	120	22	100	33/67	-	-
	24 ^b	1 /PPh ₃	120	24	100	37/33	27	3/0
	25 ^c	1 /PPh ₃	120	10	39	50/27	21	2/0
	26 ^d	1 /PPh ₃	120	10	80	51/26	19	4/0
	27 ^d	1 /PPh ₃	80	10	32	70/30	-	-
	28 ^d	1/(CH ₃) ₂ PPh	120	10	52	50/25	20	5/0
	29 ^d	1/HPPh ₂	120	10	76	49/27	20	5/0
	30^{d}	1/CIPPh ₂	120	24	-	-	-	-
	31 ^d	4 /PPh ₃	120	10	82	51/48	-	-

 a Condições reacionais: 20 mL de tolueno, oct-1-eno ou estireno (7,6 mmol),0,5 mg de catalisador (5,1 μmol de Rh), 50 bar de H_{2} :CO–1:1, [substrato]/[Rh]=1500. [Ligante]/[metal]=1. [Ligante]/[metal]=20. Relação de aldeídos lineares (I)

e ramificados (r).

A NPs RhTOAB, sem adição de ligantes auxiliares, converteram muito pouco oct-1-eno a80°C, como pode ser visto na Tabela 4, entrada 21. Sendo a isomerização um processo competitivo em condições de hidroformilação, sua supressão pode ser alcançada pelo uso de temperaturas de reaçãomais baixas (Leeuwen, 2004), por esse motivo essa temperatura foi escolhidainicialmente. Porém, a conversão foi somente de 5% em 24 horas, embora os produtos obtidos tenham sido provenientes somente da hidroformilação do alqueno terminal, sendo 30% do produto linear (2 – nonanal) e 70% do ramificado (3 – 2-metil-octanal). A 120°C (**Tabela 4**, entrada 22), a reação foi mais efetiva e atingiu conversão total em 24 horas. A essa temperatura, entretanto, houve uma extensa isomerização do substrato, como foi evidenciado pela produção de 26% de outros aldeídos. A seletividade para o produto linear (2) foi de 35%, enquanto que para o produto ramificado (3) foi de 36%. Além disso, houve a formação de 3% de álcoois pela redução de parte dos aldeídos produzidos, portanto esses devem ser somados à regiosseletidade para aldeídos da reação, que atingiu então 100%. Embora 3% dos aldeídos tenham sido hidrogenados, o produto de hidrogenação do substrato, octano, não foi observado durante todo o período de reação. Esse resultado foi surpreendente visto o ambiente redutor ao qual a reação esteve imposta e a consequente possibilidade de redução da dupla, conforme visto nas reações de hidrogenação do cicloexeno. Entretanto, esse resultado foi comprovado através de adição de padrão aos produtos da reação, além de ser confirmado pela sua inexistência no espectro de massas. Esses resultados apresentam também uma informação importante: a reação requer um tempo de indução longo, visto

que em 5 horas não houve reação. Quando estireno foi utilizado como substrato (**Tabela 4**, entrada 23), a 120°C, em 22 horas de reação, a completa conversão foi obtida com 100% de regiosseletividade para os aldeídos. Não houve hidrogenação do substrato nem dos produtos e a seletividade de 33% para o produto linear (**5**– 3-fenilpropanal) e a de 67% para o ramificado (**6**- 2-fenilpropanal) estão de acordo com as encontradas na literatura para esse substrato (Leeuwen e Claver, 2002).

Ainda que as NPs RhTOAB sejam ativas para a reação de hidroformilação, tempos de reação bastante longos foram necessários para os substratos modelo utilizados. Assim, a adição de ligantes externos foi estudada com duas finalidades: melhorar a atividade catalítica e aprimorar a seletividade para os aldeídos lineares. Essa estratégia é bastante conhecida na literatura para reações de hidroformilação realizadas com complexos metálicos de ródio (Da Silva, Vieira, Dos Santos e Gusevskaya, 2009; Vieira, Dos Santos e Gusevskaya, 2013) e se mostrou vantajosa nos estudos realizados.

Baseados nos estudos de Tolman(Tolman, 1977), que tratam do efeito que as monofosfinas podem causar na atividade e na seletividade de um determinado centro metálico, os ligantes auxiliares escolhidos foram os seguintes: $(CH_3)_2PPh$ ($\theta=122^\circ$, $\chi=10,60$), $HPPh_2$ ($\theta=128^\circ$, $\chi=16,90$), $CIPPh_2$ ($\theta=138^\circ$, $\chi=23,40$) e PPh_3 ($\theta=145^\circ$, $\chi=13,25$). Os parâmetros entre parênteses referem-se ao ângulo de cone (θ) e aos parâmetros eletrônicos (χ) das fosfinas. Considerando tais parâmetros, as monofosfinas escolhidas mostram variações gradativas com relação aos seus ângulos de cone e basicidades. Embora esses parâmetros não sejam totalmente objetivos, podem

ajudar a racionalizar ou justificar diferenças na atividade dos sistemas que utilizam essas fosfinas e essa foi a proposta para essa etapa do trabalho.

Os resultados com as NPs RhTOAB estão apresentados também na **Tabela 4**. Quando a relação ligante/ródio (P/Rh) foi igual a 1, utilizando PPh₃, em 24 horas, a 120°C e 50 bar de CO:H₂, a reação atingiu 100% de conversão (**Tabela 4**, entrada 24). Entretanto, a seletividade obtida é similar àquela alcançada para o sistema sem adição de ligantes, o que indica que a adição de PPh₃, nessa proporção, não foi suficiente para alterar o sistema catalítico. Esse resultado foi um dado preliminar, para avaliar o sistema em questão, pois estudos mostram que efeitos substanciais em atividade e seletividade são vistos com proporções P/Rh acima de 10 (Vieira, De Freitas, Dos Santos e Gusevskaya, 2012).

Assim, quando a relação P/Rh = 10 foi utilizada, ainda empregando a PPh₃ (**Tabela 4**, entrada 25), uma conversão de 39% foi obtidaem 10 horas, com um aumento de seletividade para o aldeído linear (**2**), alcançando 50%, embora a isomerização não tenha sido suprimida, pois 27% de outros aldeídos foram obtidos na reação. Com uma relação de P/Rh = 20 (**Tabela 4**, entrada 26), a adição de PPh₃ proporcionou um aumento significativo da atividade, alcançando 80% de conversão em 10 horas, nas mesmas condições reacionais anteriores. A isomerização apresentou uma queda, quando comparada com a reação anterior, atingindo 21%. Entretanto, as seletividades para os aldeídos linear (**2**) e ramificado (**3**) foram semelhantes, sendo 51% e 26%, respectivamente. Utilizando um relação P/Rh = 20, PPh₃e 80°C (**Tabela 4**, entrada 27), a seletividade aumentou bastante (70% para os produto linear (**2**) e 30% pra os produto ramificado (**3**)), mas a conversão apresentou uma grande

queda e, em 10 horas, atingiu somente 32%. A isomerização, entretanto, não aconteceu, tampouco hidrogenação do reagente ou produtos. Assim, embora a seletividade seja melhorada, a atividade é comprometida e, nem sempre, esse balanço é fácil de ser alcançado.

A troca dos ligantes não apresentou mudanças significativas de seletividade; entretanto, proporcionou mudanças significativas na atividade do sistema. Quando a atividade é considerada, os resultados obtidos estão de acordo com os efeitos da basicidade dos ligantes na taxa de reação da hidroformilação: as fosfinasmais básicas são menos ativas. Devido à sua forte habilidade coordenante, as fosfinas mais básicas aumentam a retrodoação do ródio para o monóxido de carbono, resultando em grupos carbonil mais fortemente ligados e uma diminuição na formação ou nas concentrações de equilíbrio das espécies ativas (Leeuwen e Claver, 2002). A hidroformilação do oct-1-eno com (CH₃)₂PPh, o mais básico entre os ligantes estudados, ocorreu a uma taxa menor do que com todos os outros ligantes, a 120°C (Tabela 4, entrada 28), com 52% de conversão em 10 horas. ComHPPh2(Tabela 4, entrada 29), a reação atingiu 76% de conversão; a menor basicidade dessa fosfina, quando comparada com a PPh3, não melhorou a atividade provavelmente devido seu menor ângulo de cone e, consequentemente, maior contribuição de espécies bicoordenadas que são menos ativas que espécies monocoordenadas(Vieira, Dos Santos e Gusevskaya, 2013). Com o menos básico de todos os ligantes (CIPPh2) e, consequentemente, o mais fraco doador de elétrons, a reação nem mesmo aconteceu. O motivo disso foi que a fosfina agiu como um envenenador para o catalisador, provavelmente devido à adição oxidativa do P-Cl ao ródio (**Tabela 4**, entrada 30). A hidroformilação do estireno utilizando NPs RhTOAB e PPh₃ (**Tabela 4**, entrada 31) ocorreu com maior seletividade para o produto linear quando comparada com o catalisador não modificado (**Tabela 4**, entrada 23), porém as reações foram feitas em tempos distintos, portanto não é possível comparar suas taxas de reação. Entretanto, nesse caso, houve 1% de formação do produto hidrogenado, o etilbenzeno, e a seletividade para o produto linear atingiu 51% (**5**).

A compilação dos resultados apresentados indica que a adição de ligantes auxiliares foi essencial para a reação de hidroformilação acontecer a uma taxa maior. Considerando a quantidade de fosfina necessária para aumentar a atividade das NPs RhTOAB e a afinidade que esse ligante tem com o metal, uma certa competição entre o estabilizante e a fosfina adicionada deve existir na superfície metálica ou a formação das espécies ativas deve ser comprometida nessa situação, visto que é pouco provável que o excesso de TOAB tenha interferência na interação do substrato com as NPs, pois esse não apresentou empecilho para a chegada do substrato ao centro metálico nas reações de hidrogenação. Para melhor elaborar a avaliação desses efeitos, NPs sintetizadas sem o estabilizante precisavam ser utilizadas. O Laboratoire de Chimie de Coordination CNRS, em Toulouse, na França, nos cedeu amostras das assim chamadas NPs RhPPh3. Essas NPs foram sintetizadas utilizando como precursor metálico o complexo [Rh(n³-C₃H₅)₃] e utilizaram como estabilizante durante sua síntese a própria trifenilfosfina, sendo que a síntese contou com uma relação P/Rh = 1. Essas NPs apresentam somente fosfinas coordenadas em sua superfície e, de fato, apresentaram atividades bem maiores para a hidroformilação do oct-1-eno e do estireno (**Tabela 5**), do que as NPs RhTOAB.

Tabela 5: Hidroformilação do oct-1-eno e do estireno utilizando NPs RhPPh₃.ª

Entrada	Substrato	Temperatura	Conversão		Seletividade (%)		(%)
		(°C)	(%)	Alde	eídos	Álcoois	
				2/3	Outros		Isômeros/
							Hidrogenados
32	1	80	72	25/45	-	4	25/1
33	1	120	100	34/41	18	4	2/1
34	4	120	100	38/61	-	-	0/1

^aCondições reacionais: 20 mL de tolueno, oct-1-eno ou estireno (7,6 mmol),0,5 mg de catalisador (5,1 μ mol de Rh), 50 bar de H2:CO – 1:1, 3 horas,[substrato]/[Rh] = 1500.

A seletividade também é diferente daquela vista para as NPs RhTOAB. Para a hidroformilação do oct-1-eno a 80°C (**Tabela 5**, entrada 32), somente 25% do produto linear (**2**) foi obtido e 45% do produto ramificado (**3**). Houve a formação de 25% de isômeros que não geraram produtos de hidroformilação e 1% de produtos hidrogenados. Aumentando a temperatura pra 120°C (**Tabela 5**, entrada 33), a seletividade para o produto linear (**2**) foi de 34% e para o produto ramificado foi de 41% (**3**). Com o aumento da temperatura, a hidroformilação de alquenos isomerizados acontece com maior facilidade, pois 18% desses foram formados e somente 2% de isômeros não reagidos permaneceram na solução, além de 1% de hidrogenação. Quando o estireno foi usado como substrato, também a 120°C (**Tabela 5**, entrada 34), 38% do aldeído linear foi formado (**5**), 61% da produção de aldeídos foi do produto ramificado (**6**) e 1% de etilbenzeno. Esses resultados foram bastante similares aos obtidos com as NPs RhTOAB (**Tabela 4**, entrada 31), entretanto, com uma

atividade muito maior (100% de conversão em 3 horas, enquanto com as NPs RhTOAB foram 82% de conversão em 10 horas). Os resultados obtidos indicam que as NPs RhPP₃formam um sistema catalítico muito seletivo para aldeídos, assim como essas NPs apresentam uma atividade bem maior quando comparadas às NPs RhTOAB. A formação de mais aldeídos ramificados devese à menor quantidade de ligantes disponíveis no meio reacional.

De acordo com a literatura (Van't Blik, Van Zon, Huizinga, Vis, Koningsberger e Prins, 1985), a ligação Rh-Rh (44,5 kJ) é mais fraca que a ligação Rh-CO (185,0 kJ), sugerindo que o mecanismo de formação de espécies ativas de ródio em um ambiente de hidroformilação ocorre por um processo de corrosão de NPs de Rh(0) baseado nessa diferença de energias de ligação. Entretanto, não existem estudos que elucidem o quão rápido esse processo ocorre, se depende do tamanho das NPs e da sua estrutura e se outros ligantes presentes no meio reacional interferem em tal processo. Assim, baseados em estudos de UV-Vis, ³¹P RMN *ex situ* e Raman, será elaborada uma proposta sobre a diferença entre os catalisadores antes e após a reação.

As NPs RhTOAB, no início da reação, estão estabilizadas em tolueno, assim como sintetizadas. Em contrapartida, as NPs RhPPh₃ não são solúveis nesse solvente e são simplesmente colocadas no reator na forma de um pó preto. Contudo, ao fim da reação, ambos os sistemas apresentaram uma coloração amarronzada. Na tentativa de esclarecer o que acontece, análises de UV-Vis foram feitas para os dois catalisadores; como as NPs RhPPh₃ não são solúveis no início, seu espectro foi feito somente no fim da reação (**Figura 27**).

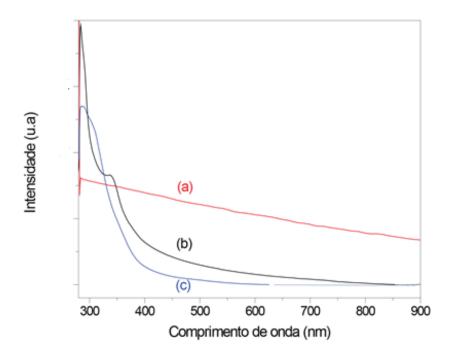


Figura 24: Espectro de extinção UV-Vis de (a) NPs RhTOAB antes do uso; (b) RhTOAB após a reação; (c) RhPPh3 após a reação.

Na Figura 24a, o crescimento constante de sinal apresentado pelas NPs RhTOAB é devido a um processo de espalhamento de luz; esse perfil é esperado para NPs de Rh(0)(Durap, Zahmakıran e Özkar, 2009), pois a solução, assim que preparada, apresenta uma coloração bastante escura, conforme Figura 9III. Após seu uso, o sinal obtido muda bastante e os perfis dos dois sistemas são distintos (Figura 24be 24c). Conforme verificado na literatura (Zhang, Grass, Habas, Tao, Zhang, Yang e Somorjai, 2007), o crescente incremento de sinal observado na Figura 24b, a partir de 850 nm, é atribuído às NPs ainda existentes no sistema após seu uso. Comparando com o perfil da solução proveniente das NPs RhPPh3, também após a reação, é possível sugerir que as NPs não estão mais disponíveis nesse caso. A banda centrada em 339 nm na Figura 24bé atribuída ao plasmon do ródio, sugerindo a presença de NPs de Rh após a reação do sistema RhTOAB/PPh3(Zettsu,

McIellan, Wiley, Yin, Li e Xia, 2006). Como essa banda não é vista na **Figura 24c**para o sistema RhPPh₃, corrobora a inexistência de NPs após a reação. O sinal intenso centrado em 284 nm (**Figura 24b**) é devido a um aumento de absorção principalmente por contribuição do ródio metálico (Lin, Shimizu e Satsuma, 2012).

O sinal da Figura 25mostra uma comparação entre o espectro UV-Vis do RhCl₃ e o espectro UV-Vis das NPs RhPPh₃ após a reação. Na Figura 25a, o espectro do RhCl₃ na presença de TOAB e dissolvido em tolueno é apresentado. É possível ver uma absorção entre 500 e 550 nm, atribuída a uma transição d-d no íon Rh³⁺ no complexo [RhCl₃(H₂O)₃], inferindo então ser o perfil de absorção desse íon no caso em questão (Wolsey, Reynolds e Kleinberg, 1963)e uma intensa absorção abaixo de 400 nm, com máxima absorção em 283 nm (Zakzeski, Burton, Behn, Head-Gordon e Bell, 2009), que corresponde a espécies Rh(H₂O)₆³⁺(Shukla e Lederer, 1959). A Figura 25bapresenta o espectro proveniente da solução das NPs RhPPh3, após a reação, evidenciando mais semelhança com o RhCl₃ do que com o perfil das NPs RhTOAB após a reação. Em destaque, é possível encontrar uma absorção semelhante entre 500 e 550 nm referente aos cátions Rh(III), quando uma solução mais concentrada do catalisador após o uso foi analisada. Essa observação é plausível já que o mecanismo proposto sugere continuamente a alteração do estado de oxidação do ródio entre Rh3+ e Rh1+, o que, sem dúvidas, não descarta sua existência nas NPs RhTOAB, porém o sinal pode estar encoberto pelo sinal de absorção observado pela existência de NPs no meio. Embora pareçam plausíveis pelo conhecimento adquirido sobre a atividade do sistema, essas verificações, idealmente, deveriam ser confirmadas por análises de XPS ou ¹⁰³Rh RMN, que não puderam ser realizadas.

Com relação ao tamanho das estruturas sintetizadas, as NPs RhTOAB apresentam tamanhos de 2.3 ± 0.40 nm, enquanto as NPs RhPP₃apresentam 1.3 ± 0.20 nm, conforme **Figura 26**. Esse pode ser um motivo de diferença de atividade entre os dois sistemas, entretanto, nas reações de hidrogenação estudadas, os resultados mostraram que os ligantes exercem uma maior influência na atividade catalítica do que o tamanho das partículas, o que pode ser o caso em questão, como será sugerido a seguir com as demais análises.

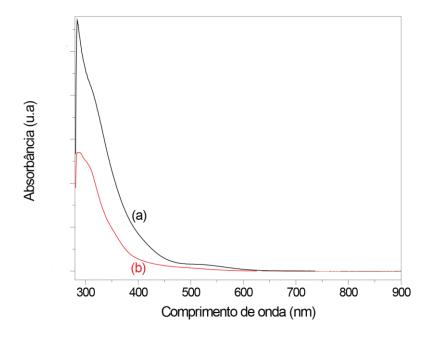
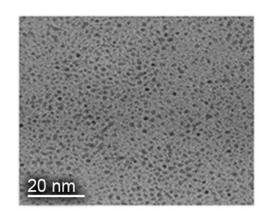


Figura 25: Espectro de absorção UV-Vis de (a) RhCl₃; (b) RhPPh₃ após a reação.



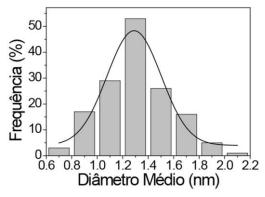


Figura 26: Imagem obtidas por MET das NPs RhPP₃ e o correspondente histograma de distribuição de tamanhos ajustado a uma função Gaussiana.

Uma maneira de entender a diferença entre os dois catalisadores seria realizar estudos de ³¹P RMN *in situ*, utilizando um tubo de safira que tolera pressões tão altas quanto 100 bar e que permitiria acompanhar a coordenação do fósforo ao metal durante todo o processo e avaliar as espécies ativas durante a reação. Entretanto, não tivemos sucesso ao tentar aplicar essa técnica. Sabe-se que algumas espécies ativas existentes no meio reacional só são formadas nas condições de pressão e temperatura da reação, e são muito transientes, não sendo assim possível isolá-las (Axet, Castillón, Claver,

Philippot, Lecante e Chaudret, 2008). Alguns complexos mantêm sua integridade após a reação, permitindo sua detecção por ³¹P RMN *ex situ*.

Bastante característico, o espectro de ³¹P RMN do ligantePPh₃ livre apresenta apenas um sinal em -5,04ppm, referente à PPh3 e um em 29,74, referente a óxido de trifenilfosfina (O=PPh3), um contaminante comum nas amostras de trifenilfosfina (anexo A4). Para comparação, o espectro de ³¹P RMNdo óxido de trifenilfosfina é apresentado no anexo A5. Os anexos A6 e A7 mostram os espectros de ³¹P RMN de uma mesma amostra de NPs RhTOAB com PPh3, no momento em que foi misturado e 24 horas depois, respectivamente. Nesses dois espectros é possível verificar que nada mudou, ou seja, a fosfina, em temperatura ambiente e fora das condições reacionais da hidroformilação não teve nenhum deslocamento químico alterado por uma suposta interação com o metal ou com o TOAB. O anexo A8 mostra o espectro de ³¹P RMN das NPs RhTOAB comprovando que essas não possuem, por si só, nenhum sinal de fósforo, ou seja, que não têm nenhum contaminante com fósforo que poderia causar qualquer influência na análise. O anexo A9 apresenta uma amostra de RhTOABcom PPh3 depois da reação, ou seja, com interação com o solvente (tolueno), com o padrão interno (dodecano), o substrato (oct-1-eno) e com o gás de síntese (CO:H2). Nesse caso, o sinal referente à PPh₃, desapareceu, sugerindo sua completa interação com o metal, e surgiu um sinal em 25,95 ppm, demonstrando que houve realmente interação da trifenilfosfina com o metal. O deslocamento químico de espécies Rh(PPh₃)_x (x = 1 a 3) varia em função do valor de x (Figura 27), devido a parâmetros eletrônicos, assim como pode variar conforme a basicidade e o ângulo de cone com relação a diferentes fosfinas (Pregosin e Kunz, 1979; Oswald, Merola,

Mozeleski, Kastrup e Reisch, 1981; Elsevier, Kowall e Kragten, 1995; Crabtree, 2005).

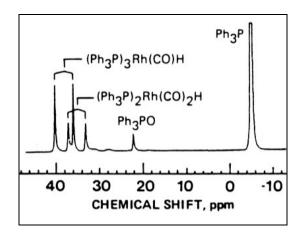


Figura 27: Variação do deslocamento químico com relação ao número de ligantes PPh₃ ligados no centro metálico, em tolueno. Adaptado de Oswald atal, 1981.

Para as NPs RhPPh₃, as mesmas análises de ³¹P RMN foram realizadas, porém com diferenças bem marcantes. Embora essas NPs não sejam solúveis em tolueno, essas foram suspensas no solvente antes da análise e como sua precipitação não é rápida, o espectro pôde ser realizado (anexo A10). Nele, é possível verificar dois sinais, um em 26,14 ppm e outro em 31,02 ppm. Comparando esse espectro com o do anexo A9, das NPs RhTOAB misturadas com PPh₃, é perceptível que o sinal de trifenilfosfina livre, que seria em -5.04 ppm não existe, sugerindo coordenação do fósforo ao metal desde o início, promovida pelo processo de síntese. Quando o espectro (anexo A11) é obtido após a reação, uma série de picos é observada: 17,59 ppm, 28,00 ppm, 29,86 ppm, 32,12 ppm, 33,46 ppm, 34,40 ppm, 36,83 ppm, 45,49 ppm, 46,57 ppm, 60,14 ppm, 83,47 ppm, 97,40 ppm. Através da adição de óxido de trifenilfosfina, o pico de 29,86 ppm foi confirmado como sendo formação dessa espécie no meio reacional, o que não foi visto no pós reação

das NPs RhTOAB. O restante dos picos indicam interações com o metal, que não foram vistas para o outro sistema, sugerindo a coordenação do ródio de diferentes maneiras com o metal, o que proporciona, então, mais espécies ativas no meio reacional.

A espectroscopia Raman foi usada para caracterizar os catalisadores antes da reação em uma tentativa de entender melhor a diferença entre os dois sistemas com relação ao seu processo de síntese. Esse procedimento é bastante válido nesses sistemas devido à possibilidade de diferentes interações entre as NPs e a PPh₃, pois o ligante possui dois possíveis sítios de ligação com o metal, um provindo do par eletrônico isolado do átomo de fósforo e outro referente à adsorção da molécula através dos anéis aromáticos. O Espalhamento Raman, quando associado a processos de intensificação, como Raman Ressonante (RR) e Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (SERS – SurfaceEnhancedRamanSpectroscopy), torna-se uma técnica muito sensível e seletiva(Kim, Kosuda, Van Duyne e Stair, 2010), que fornece informações úteis sobre a interação entre os ligantes orgânicos e metais.

A **Figura 28**apresenta os espectros obtidos, em que os itens a e b foram utilizados como referência. A **Figura 28**aapresenta os principais modos vibracionais observados para a PPh₃: 497 cm⁻¹e 684 cm⁻¹ (deformações do anel fora do plano), 618 cm⁻¹ (deformação do anel no plano), 1001cm⁻¹ (respiração do anel), 1095 cm⁻¹ (estiramento P-C), 1157cm⁻¹ (deformação C-H do anelno plano) e 1585 cm⁻¹ (estiramento C=C)(Hu, Feng, Han, Li, Jia, Shi e Li, 2007). A **Figura 28**bapresenta os sinais obtidos para o complexo RhCl(PPh₃)₃ (catalisador de Wilkinson), que aponta um padrão similar aos obtidos com a PPh₃. Esse complexo foi utilizado para ajudar na identificação

dos sinais, pois é um catalisador padrão utilizado para reações de hidrogenação e hidroformilação de alquenos. Além disso, sua síntese e caracterização são conhecidas na literatura, o que garante sua estrutura e facilita a atribuição dos sinais de Raman.

O espectro do TOAB (Figura 28c) mostra bandas características em 891 cm⁻¹, 1063 cm⁻¹, 1125 cm⁻¹, 1301 cm⁻¹e 1440 cm⁻¹, correspondendo a estiramentos C-C (Cates, Straws e Snyder', 1994); o espectro obtido com as NPs RhTOAB apresentam bandas bastante similares às mostradas pelo composto sozinho: 1063 cm⁻¹, 1122 cm⁻¹, 1298 cm⁻¹e 1436 cm⁻¹(**Figura 28d**). A adição controlada de PPh3 às NPs RhTOAB (Figura 28e) propiciou o surgimento das principais bandas do ligante em 1004cm⁻¹ (respiração do anel) e 1585 cm⁻¹(estiramento C=C), sugerindo o encobrimento do sinal do TOAB pelo sinal da fosfina, não necessariamente uma troca do estabilizante pelo ligantes, pois, de acordo com os dados de ³¹P RMN obtidos anteriormente, em 24 horas não houve indícios dessa troca em temperatura ambiente. O pico em 1004 cm⁻¹ corresponde ao pico 1001 cm⁻¹ do ligante PPh₃ na **Figura 28a**. Esses picos são referentes modo vibracional de derivados ao monossubstituídos do benzeno e o seu não deslocamento ou alargamento indica que não acontece adsorção via anel aromático (Gao e Weaver, 1985).

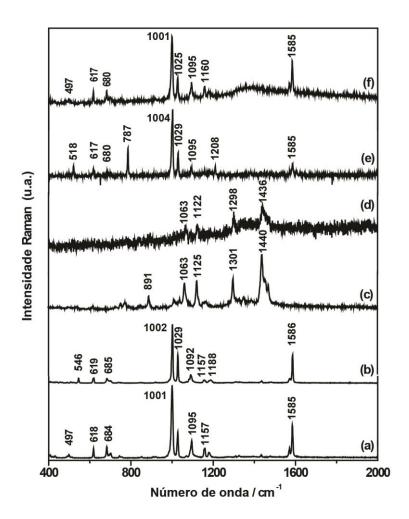


Figura 28: Espectro Raman de (a) PPh₃, (b) RhCl(PPh₃)₃, (c) TOAB, (d) NPs RhTOAB, (e) PPh₃ na presença de RhTOAB NPs e (f) NPs RhPPh₃. Os dados foram coletados em λ excitação = 632,8 nm.

Entretanto, outras bandas referentes aos modos vibracionais do anel aromático foram deslocadas: 518 cm⁻¹e 787 cm⁻¹ (deformações do anel fora do plano) e 1208 cm⁻¹ (deformação C-H do anelno plano). Esses resultados sugerem uma intensificação de sinal devido à aproximação da fosfina à superfície das NPs RhTOAB e estão de acordo com os resultados reportados por Hu *et al* para a intensificação dos modos vibracionais da PPh₃ quando adsorvida em NPs de prata (Hu, Feng, Han, Li, Jia, Shi e Li, 2007). Vale citar que essas três bandas podem ser umindício de adsorção da fosfina na

superfície das NPs metálicas, uma vez que não foram observadas no caso em que os íons Rh³⁺estão coordenados com ligantes fosfinas, conforme visto para o catalisador de Wilkinson usado para comparação na Figura 28b. A interação mais provável entre o metal e a fosfina é através da interação com o fósforo, mas pelos resultados obtidos, uma interação com o anel aromático também deve estar presente ou ser considerada. Experimentos realizados com colóides de ouro e trifenilfosfina monossulfonada mostram que quaisquer intensificações de modos vibracionais do anel aromático no plano e fora do plano podem sugerir interação desses com as NPs em posição perpendicular ou inclinada. Tais observações ajudam a dar força à proposta de interações entre os ligantes e as NPs além daquelas existentes entre o átomo de fósforo e o metal (Zimmermanna e Wokauna, 1991). Além disso, o estiramento característico da ligação P-C em 1095 cm⁻¹ não foi deslocado ou intensificado quando houve a interação da PPh₃ com as NPs RhTOAB, tornando difícil qualquer discussão sobre a interação entre o fósforo e a superfície metálica. No caso dos experimentos realizados com as NPs de Ag, o sinal referente a essa ligação foi intensificado, evidenciando uma forte interação entre o átomo de fósforo e a superfície metálica. O espectro Raman obtido para as NPs Rh-PPh3(Figura **28f**) mostra sinais em 497 cm⁻¹, 617 cm⁻¹, 680 cm⁻¹, 1001 cm⁻¹, 1025 cm⁻¹, 1095 cm⁻¹, 1160 cm⁻¹, 1181 cm⁻¹ e 1585 cm⁻¹, bastante semelhantes aos obtidos com o ligante PPh₃(Figura 28a) oucom o catalisador RhCl(PPh₃)₃(Figura 28b), o que sugere ausência de interações do ligante com as superfícies através dos anéis aromáticos da PPh3, como foi sugerido para as NPs RhTOAB. A interação mais efetiva do ródio com o ligante nas NPs Rh-PPh₃através do átomo de fósforo, quando comparado com as NPs RhTOAB, corrobora com a

maior atividade apresentada por aquele sistema nas reações de hidroformilação. Além disso, considerando esses dados e os resultados de ³¹P RMN das NPs Rh-PPh₃ antes da reação, a hipótese de que o ligante estaria coordenado às NPs antes da reação foi reforçada.

Uma maneira de avaliar se a natureza das espécies ativas do catalisador é de um sistema homogêneo ou heterogêneo, é por meio de testes de envenenamento. Com relação ao presente trabalho, esse conhecimento pode ajudar na avaliação do sistema catalítico de uma maneira geral, até mesmo com relação à prontidão da formação de espécies ativas nos dois sistemas de NPs em estudo. Os testes clássicos de envenenamento utilizam o mercúrio metálico, que dá resultados positivos de envenenamento de superfícies metálicas em catalisadores heterogêneos via formação de amálgama com o metal em questão; entretanto, Hg(0) não forma amálgama com ródio e então não pode ser utilizado (Whitesides, Hackett, Brainard, Lavalleye, Sowinski, Izumi, Moore, Brown e Staudt, 1985). Assim, a escolha do teste de envenenamento com CS₂ foi a mais indicada para os catalisadores desse trabalho. Quando CS2é adicionado à reação em diferentes quantidades, pode-se avaliar se um catalisador é heterogêneo ou homogêneo. Menos de 1 equivalente de CS2 deve ser suficiente para envenenar átomos na superfície de um catalisador heterogêneo e entre 1-2 equivalentes devem ser necessários para envenenar um catalisador homogêneo (Collman, Kosydar, Bressan, Lamanna e Garrett, 1984). No presente estudo, testes foram realizados adicionando 0,5 ou 1,5 equivalentes de CS₂(Tabela 6). Vale ressaltar que em todos os experimentos realizados, não houve nenhuma mudança significativa na seletividade dos catalisadores, porém a atividade catalítica foi claramente

afetada. A adição de uma quantidade sub-estequiométrica de CS₂diminuiu a conversão do sistema catalítico NPs RhTOAB modificado com PPh₃ em 1/3 do seu valor original, não importando se o ligante tivesse sido adicionado antes ou depois da reação ter sido iniciada (**Tabela 6**, entradas 36 e 37). A adição de 1,5 equivalentes foi mais efetiva na supressão da atividade (**Tabela 6**, entrada 38), pois sem o CS₂, e nas mesmas condições experimentais, o sistema atingiu 58% de conversão, ao passo que na presença de CS₂, a conversão foi de somente 5%.

Tabela 6: Hidroformilação do oct-1-eno catalisada por NPs RhTOAB + PPh₃ e NPs RhPPh₃ na presença de CS₂.

Entrada	Catalisador	Equivalente molar deCS ₂ ^d	Conversão (%)
35	RhTOAB + PPh ₃	0	58
36	RhTOAB + PPh ₃ ^b	0,5	23
37	RhTOAB + PPh ₃ ^c	0,5	20
38	RhTOAB + PPh ₃ ^c	1,5	5
39	Rh-PPh ₃ ^b	0	100
40	Rh-PPh ₃ ^b	0,5	90
41	Rh-PPh ₃ ^c	1,5	90

 $^{^{}a}$ Condições Reacionais: 20 mL de tolueno, oct-1-ene (7.6 mmol), catalisador (5.1 μmol deRh), 80 $^{\circ}$ C, 24 h, 50 bar de H₂:CO – 1:1, [substrato]/[catalisador]= 1500.

Quando o teste de envenenamento foi realizado com 0,5 ou 1,5 equivalente de CS₂, com as NPs RhPPh₃, a conversão foi pouco afetada, atingindo 90% de conversão com CS₂ (**Tabela 6**, entradas 40 e 41), comparando a 100% de conversão sem CS₂ (**Tabela 6**, entrada 39). As NPs

^bAdição de CS₂antes de a reação começar.

^c Adição de CS₂ depois de 1,5 hora e meia de reação.

^dEm relação à quantidade total de metal.

RhTOAB com PPh₃ foram envenenadas em uma maior extensão do que as NPs RhPPh₃, o que sugere uma interação mais forte da fosfina com os átomos de ródio na superfície das NPs, quando essa é adicionada durante a síntese das NPs. A PPh₃ parece estar prevenindo a interação do CS₂ com a superfície das NPs RhPPh₃.

Embora os testes de envenenamento tenham mostrado importantes diferenças para os dois sistemas, eles não podem ser considerados conclusivos com relação à natureza das espécies ativas durante o processo catalítico. Além disso, as reações foram realizadas a 80°C e alguns autores defendem que o CS₂ passa a se dissociar de superfícies metálicas a partir de 50°C, o que pode, então, trazer resultados não conclusivos (Widegren e Finke, 2003; Axet, Castillón, Claver, Philippot, Lecante e Chaudret, 2008).

Depois dessas caracterizações, algumas considerações sobre o sistema catalítico podem ser racionalizadas. O método de síntese das NPs influenciou muito a taxa de reação para o sistema estudado, pois conforme visto pelos resultados de ³¹P RMN e Raman, as NPs RhTOAB não apresentaram interação clara com o ligante PPh₃, enquanto as NPs RhPPh₃ estão coordenadas desde o início com o ligante PPh₃, o que também pode ter influenciado na distribuição de tamanhos das NPs dos sistemas estudados. Como visto nas reações de hidrogenação, o TOAB não foi obstáculo para a reação acontecer em uma taxa bastante alta, porém o processo de formação de espécies ativas nos dois sistemas é bastante diferente. Na hidrogenação, a reação ocorre na superfície e pode inclusive ser envenenada pela forte interação com a PPh₃; na hidroformilação, por mais que a reação possa ocorrer próxima à superfície das NPs, ela não acontece no Rh(0) e precisa de espécies

oxidadas para acontecer. Essas espécies precisam ser formadas inicialmente in situ, assim, se a fosfina já está interagindo com o metal, como nas NPs RhPPh₃, o processo é facilitado, enquanto as NPs de RhTOAB não contam com esse requisito inicialmente e, muito provavelmente, essa interação com a fosfina que é adicionada após a síntese é impedida pelo TOAB. Os dados obtidos sugerem que o TOAB deve, em alguma extensão, bloquear a formação dessas espécies, seja por impedimento estérico, que dificultaria a chegadado CO à superfície, seja por uma interação preferencial com as superfícies das NPs, dificultando a formação das espécies ativas, como averiguado pela baixa taxa de reação dos catalisadores RhTOAB não modificados. Embora não haja confirmações totalmente conclusivas sobre isso, ao observar os dados da Tabela 4, entradas 21 e 22, quando o sistema está a80°C em um sistema não modificado de RhTOAB, a catálise é muito mais lenta do que quando o sistema está a120°C, o que sugere que a temperatura afeta a energia cinética das moléculas do sistema como um todo, deixando as NPs com superfícies menos impedidas para a formação das espécies ativas levando ao aumento da taxa de reação. A essas observações é possível correlacionar a existência de NPs após a reação das NPs RhTOAB, sugerindo maior impedimento para a formação das espécies ativas, e sua ausência nas NPs RhPPh3.Por fim, um único sinal de interação do fósforo com o metal foi visto no ³¹P RMN das NPs RhTOAB e vários sinais foram vistos para as NPs RhPPh3. Postastodas essas hipóteses, o teste de envenenamento das NPs RhTOAB mostrou que, adicionando 0,5 equivalente antes ou após a reação acontecer, o efeito foi semelhante; esse dado mostra que a formação das espécies ativas deve ser muito mais lenta que no caso das NPs RhPPh₃. Assim, como o sistema de fato

é homogêneo, por várias evidências, o CS₂ só tem como efeito diminuir ainda mais a formação das espécies ativas ao se ligar à superfície das NPs.

5.7. Atividade catalítica do catalisador FFSiNH₂RhTOAB: reação de hidroformilação do oct-1-eno

O sistema catalíticoa ser desenvolvido nas próximas etapas surgiuem função dos testes prévios feitos em reações de hidrogenação, utilizando catalisadores suportados contendo NPs RhTOAB. Além disso, a partir do conhecimento do comportamento das NPs em hidroformilação, ficou claro que o processo de síntese influenciou decisivamente a atividade do catalisador e que a síntese de um material imobilizado poderia ser interessante também para essas reações em termos de facilidade de recuperação e novas reatividades que poderiam ser desenvolvidas. O catalisador FFSiNH₂RhTOAB, utilizado na reação de hidrogenação do cicloexeno, foi testado na hidroformilação de oct-1-eno em tolueno (**Tabela 7**).

Tabela 7: Hidroformilação de oct-1-eno catalisada por FFSiNH₂RhTOAB.^a

Entrada	Catalisador	Т	Conversão		;	Seletivida	de (%)
		(°C)	(%)	Aldeídos		Álcoois	
			,	l (2)	r (3)	Outros	
42	FFSiNH ₂ RhTOAB	120	100	38	28	20	13
43	FFSiNH ₂ RhTOAB	80	100	42	32	12	13
44 ^b	Sobrenadante da reação 42	120	100	36	30	20	14
45 ^b	Sobrenadante da reação 43	80	100	47	33	12	9
46 ^c	FFSiNH ₂ RhTOAB	80	0	-	-	-	-

 $^{^{}a}$ Condições reacionais: oct-1-eno (2 mmol), catalisador (3,4 μmol de Rh: 50 mg de FFSiNH₂Rh), tolueno (até ao volume total de 10 mL), 60 bar de CO: H₂ = 1, 6 horas. Conversão e seletividade foram determinadas por CG; diferença no balanço de massa (se houver) referese a produtos de isomerização de ligação dupla.

As NPs RhTOAB imobilizadas no suporte funcionalizado com o grupopropilamino foram ativas na conversão do oct-1-eno nos produtos de hidroformilação, tanto a 120°C quanto a 80°C, exibindo uma conversão de 100% em 6 h (**Tabela 7**, entradas 42 e 43). A seletividade foi similar mostrando que a regiosseletividade da reação é pouco afetada pela temperatura, e que não houve apreciável hidrogenação do substrato. A identificação dos produtos foi realizada através de experimentos de espectrometria de massas e adição de padrão aos produtos de reação analisados por CG. Comparando esses resultados com os obtidos com as NPs RhTOAB não imobilizadas (sem atividade em 5 horas), pode-se inferir que o processo de impregnação, seguido

^b Após o terceiro ciclo, o catalisador foi removido magneticamente, nova quantidade de oct-1eno (2 mmol) adicionado e a reação foi realizada.

^c O catalisador da entrada 43 foi reutilizado nesse experimento.

da lavagem do catalisador, apresenta efeito positivo na catálise, possivelmente pela remoção parcial do TOAB.

Após as reações, os catalisadores foram removidos magneticamente e os sobrenadantes, que apresentaram uma coloração amarronzada, foram utilizados em reações subsequentes. Novas porções de oct-1-eno foram adicionadas ao reator e as reacões foram realizadasnas mesmas condições anteriores, mantendo a mesma temperatura para cada sistema (Tabela 7, entradas 44 e 45);em ambas as reações, os sobrenadantes promoveram uma conversão completa do substrato em 6 horas. Análises dos sobrenadantes realizadas utilizando ICP-OES confirmaram que aproximadamente 80% do ródio presente no catalisador havia lixiviado para a solução durante aprimeira utilização do material. Além disso, uma tentativa de reuso do sólido separado da reação realizada a 80°C não apresentou atividade no período de 6 horas(Tabela 7, entrada 46). Apesar do catalisador suportado apresentar atividade para a reação de hidroformilação, esse não apresenta interações metal-suporte fortes o suficiente para manter o ródio sobre a superfície do suporte, sob as condições reacionais aplicadas, apresentando extensa lixiviação de metal para a solução.

As estratégias para a preparação de um catalisador suportado devem buscar aumentar a interação metal-suporte. Os estudos envolvendo as NPs de ródio não suportadas mostraram que a trifenilfosfina não só aumentou a atividade do catalisador quando foi utilizada como ligante externo no caso das NPs RhTOB, assim como fez parte de um sistema bastante ativo quando foi utilizada como estabilizante na síntese da NPs RhPPh₃. Assim, a próxima etapa envolveu a funcionalização do suportemagnéticoutilizando um ligante

fosfina que pudesse apresentar interações mais eficazes com o metal, evitando sua lixiviação. Os testes iniciais em hidroformilação com o catalisador FFSiNH₂RhTOAB sugerem que seu processo de imobilização proporciona superfícies de NPs menos impedidas e um catalisador mais ativo que as correspondentes NPs livres.

5.8. Funcionalização do suporte com difenilfosfina

A PPh₃ é uma fosfina bastante estável e pode ser manipulada em contato com ar sem oxidar e foi escolhida como o ligante externo adicionado às NPs RhTOAB. Isso facilita seu uso, pois muitas fosfinas são pirofóricas quando reagem com oxigênio, tornando sua utilização possível somente através da utilização de técnicas de Schlenk e/ou glovebox. O intuito nessa etapa do trabalho consistia em funcionalizar o suporte com uma fosfina que ficasse disponível para interação com o metal, utilizando o material magnético previamente modificado com os grupos amina terminais, visto todos os processos catalíticos realizados até então e sua promissora atividade em reações de hidroformilação. A estratégia de funcionalização consistiu na preparação da difenilfosfina (HPPh₂) e posterior fosfinometilação das aminas terminais presentes na superfície do suporte magnético (FFSiNH₂). A preparação de fosfinas aromáticas secundárias pode ser realizada a partir de fosfinas terciárias através da clivagem dessas com lítio metálico em THF, seguida da hidrólise com água. Utilizando a PPh₃ como reagente de partida, a reação realizada é a apresentada na Figura 29. Devido à instabilidade do composto ao ar, todo o procedimento experimental foi realizado sob atmosfera de nitrogênio e armazenado também em condições inertes.

$$+ 2Li \longrightarrow + Li \longrightarrow + LiOH$$

Figura 29: Reação de formação da HPPh₂ a partir da PPh₃.

A funcionalização do suporte foi realizada pela reação entre paraformaldeído (PFA) e metanol com a HPPh₂em etanol seco, formando o Ph₂PCH₂OH, (difenilfosfina)metanol.A posterior reação com as aminas terminais ligadas à superfície do suporte proporcionou a inserção dos ligantes Ph₂PCH₂-, metildifenilfosfina (**Figura 30**). Essa reação de fosfinometilação(Reetz, Lohmer e Schwickardi, 1997) deve, em teoria, proporcionar uma dupla substituição em cada grupo amina terminal, gerando grupos propilaminabis(metildifenilfosfina).

$$(HCHO)_n + HPPh_2 \xrightarrow{MeOH} HO \xrightarrow{PPh_2} Difenilfosfina(metanol)$$

$$NH_2 + 2HO \xrightarrow{PPh_2} \frac{Tolueno}{PPh_2} \xrightarrow{PPh_2} PPh_2$$

Figura 30: Reação de fosfinometilação.

A representação do suporte magnético recoberto com sílica funcionalizado com grupos amina terminaise sua modificação que resultou em um material híbrido orgânico-inorgânico contendo gruposterminaiscompostos de ligantes propilaminabis(metildifenilfosfina) está dada na **Figura 31**.

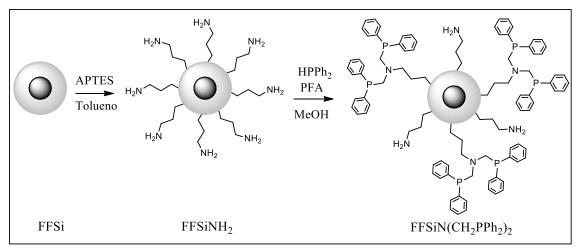


Figura 31: Etapas de preparação do suporte FFSiN(CH₂PPh₂)₂.

Para avaliar a extensão da reação, testes foram realizados utilizando termogravimetria (TG), análise elementar e ICP-OES. Para compor esses experimentos, os grupos amina terminais ligados à superfície das NPs foram inicialmente quantificados por TG. Essa técnica somente pôde ser utilizada após o material magnético ter sido submetido a um tratamento térmico antes da funcionalização com o (3-aminopropil)trietoxissilano, composto que gera a funcionalização com os grupos amina terminais.Na **Figura 32**é possível verificar que a perda de massa é menor quando o material foi tratado a 800°C antes da funcionalização (a) do que quando esse não passou pelo tratamento e foi funcionalizado (b), devido a resíduos orgânicos existentes na superfície do sólido provindos da microemulsão. Assim, no material submetido ao tratamento térmico antes da funcionalização, a perda de massa de 2,91% pode ser

atribuída à decomposição térmica dos ligantes propilaminaoriundos da funcionalização do suportecorrespondente a 0,42 mg/g ou 0,5 mmol de -NH₂ por grama de suporte. A perda de massa em nitrogênio apenas corresponde a 0,66% do material. A percentagem de nitrogênio no material, determinada por análise elementar, foi de 0,64%; estando assim de acordo com os resultados obtidos pela análise TG. A percentagem de fósforo no material, determinado pela técnica de ICP-OES, foi de 0,94% em peso, o que corresponde a 0,4 mmol de -CH₂PPh₂ por grama de material sólido. Esse valor indica que afosfinometilação não ocorreu em todos os grupos amina disponíveis.

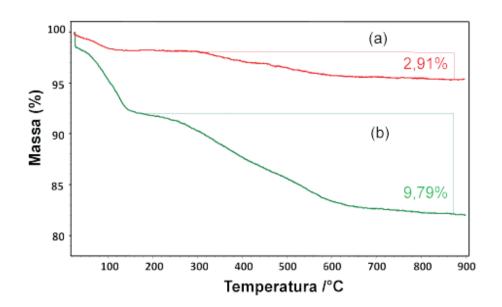


Figura 32: Perda de massa do FFSiNH₂ após funcionalização do suporte FFSi calcinado a 800°C (a) e não calcinado (b).

O suporte magnético FFSiN(CH₂PPh₂)₂ foi empregado para a preparação do catalisador FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB pelo método de imobilização de NPs pré-formadas. A concentração de metal no suporte foi determinada por F AAS como sendo 0,2% de ródio em massa, o que

corresponde à razão P/Rh de 16. A baixa concentração de metal impossibilitou a caracterização do catalisador por difração de raiosX e XPS, mas as NPs de ródio suportadas puderam ser visualizadas por microscopia eletrônica de transmissão. A **Figura 33**revela a presença de NPs de ródio sobre a superfície do material e a morfologia core-shell do suporte, que foi preservada após a imobilização. A natureza química das NPs sobre o suporte foi confirmada pela análise de espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDX).

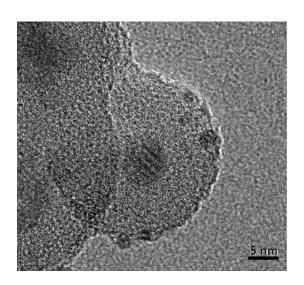


Figura 33: Imagem obtidas por MET do catalisador FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB.

5.9. Atividade catalítica do material suportado FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB na reação de hidroformilação

O catalisador FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOABfoi empregado na reação de hidroformilação de oct-1-eno e os resultados estão apresentados na **Tabela 8**. A reação ocorreu a 60°C com elevada seletividade para os produtos de hidroformilação, embora a umaconversão relativamente baixa, mesmo após 24 horas (**Tabela 8**, entrada 47). A 120°C, uma conversão completa foi alcançada

em 6 horas; no entanto, a seletividade para os aldeídos caiu para 60% devido à extensa isomerização do substrato, que foi responsável por 40% do balanço de massa (Tabela 8, entrada 48). Assim, testes realizados a 80°C proporcionaram uma seletividade razoavelmente alta para os produtos de hidroformilação, com uma contribuição de isômeros <20% (Tabela 8, entradas 49-54). As reações foram realizadas a uma razão molar de substrato/ródio de 2000. É importante salientar que os aldeídos 2 e 3 foram os únicos produtos de hidroformilação detectados, sem nenhum aldeído derivado dos isômeros de oct-1-eno. Além disso, o catalisador FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB não promoveu hidrogenação, nem do substrato nem dos aldeídos. Outra maneira de representar a regiosseleticidade da reação para os aldeídos lineares ou ramificados é através de sua razão. Assim, a relação entre os aldeídos lineares e ramificados em todas as reações ficou entre 2,2-2,5, isto é, a seletividade para o aldeído linear ficou entre 70 e 85%, independentemente da temperatura de reação. Fica claro que a temperatura influencia bem mais na isomerização do substrato do que na regiosseletividade dos produtos de hidroformilação. Um teste realizado com o sobrenadante (Tabela 8, entrada 55), em 6 horas, sugere que não houve lixiviação de metal para solução, o que foi confirmado pela ausência de ródio nos testes de ICP-OES realizados para todos os reciclos. O dado apresentado na **Tabela 8**, entrada 56, refere-se ao emprego do complexo [Rh(COD)OMe]₂a 120°C, em que 19% de outros aldeídos são formados. Isso significa que esse complexo é mais ativo que o catalisador suportado, convertendo grande parte dos seus isômeros formados em aldeídos, entretanto, perdendo em seletividade para o aldeído linear (relação 2/3 = 1,16). Esse dado foi incluído pra mostrar que a fosfina funcionalizada no suporte magnético não só ajuda na

estabilidade do catalisador suportado (ausência de lixiviação) como também melhora a regiosseletividade do sistema, comprovando a interação do metal com os ligantes fosfina do suporte.

Tabela 8:Hidroformilação catalisada por FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB do oct-1-eno.^a

			Conversão	00.0	idade (%)
	(°C)	(h)	(%)	Aldeídos (2/3)	Isômeros do oct-1-ene
1	60	24	35	96 (67/29)	4
1	120	4	100	60 (43/17)	40
1	80	4	64	82 (57/25)	18
		6	96	82 (57/25)	18
2	80	4	62	81 (56/25)	19
3	80	4	67	84 (59/25)	16
4	80	4	66	84 (59/25)	16
5	80	4	67	86 (61/25)	14
6	80	4	67	86 (61/25)	14
		6	100	81 (56/25)	19
-	80	6	0	-	-
-	120	4	100	78 (42/36)	1
	1 1 2 3 4 5	1 60 1 120 1 80 2 80 3 80 4 80 5 80 6 80	1 60 24 1 120 4 1 80 4 6 6 2 80 4 3 80 4 4 80 4 5 80 4 6 80 4 6 80 6	1 60 24 35 1 120 4 100 1 80 4 64 6 96 2 80 4 62 3 80 4 67 4 80 4 66 5 80 4 67 6 80 4 67 6 100 - 80 6 0	(2/3) 1 60 24 35 96 (67/29) 1 120 4 100 60 (43/17) 1 80 4 64 82 (57/25) 2 80 4 62 81 (56/25) 3 80 4 67 84 (59/25) 4 80 4 67 86 (61/25) 5 80 4 67 86 (61/25) 6 80 4 67 86 (61/25) 6 100 81 (56/25) - 80 6 0 -

^aCondições reacionais: oct-1-eno (2 mmol); catalisador (50 mg, 1 μ mol de Rh); tolueno (10 mL); 60 bar de CO: H₂ = 1; conversão e seletividade foram determinadas por CG.

O catalisador também foi ativo na hidroformilação de estireno (**Tabela9**). A seletividade para os produtos de hidroformilaçãofoi quase 100% em todas as reações. O catalisador promoveu pouca hidrogenação sob

^b O catalisador usado da entrada 49 foi utilizado nestas corridas.

^cApós o terceiro ciclo, o catalisador foi removido magneticamente (e foi usado em experimentos de reciclagem), nova porção de oct-1-eno (2 mmol) foi adicionado ao sobrenadante e a reação foi realizada nas mesmas condições anteriores, sendo que nenhuma conversão foi observada.

d Experimento realizado com o complexo [Rh(COD)OMe]₂. A diferença de seletividade refere-se à formação de 1% de álcoois e 19% de outros aldeídos.

condições de hidroformilação e não houve isomerização, visto que o estireno não é passível a essa transformação.

Tabela 9:Hidroformilação catalisada por FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB do estireno.^a

Entrada	Т	Conversão Aldeídos (os (%)
	(°C)	(%)	(5)	(6)
57	80	5	23	75
58	100	70	25	73
59	120	90	52	47

 $^{^{}a}$ Condiçõesreacionais: estireno (2 mmol); catalisador (50 mg, 1 μmol de Rh); tolueno (10 mL); 60 bar de CO: H_{2} = 1; tempo de reação 6 h; conversão e seletividade foram determinadas por CG.

A explicação para a formação de espécies ativas nesse sistema é bastante similar à dada para as reações dos catalisadores RhTOAB e RhPPh3 não suportados apresentadas anteriormente, entretanto, como o sistema agora apresenta sílica, o mecanismo proposto é um pouco mais complexo. Sistemas compostos por sílica ou alumina com NPs de ródio foram estudados por FTIR e são conhecidos na literatura por formarem espécies ativas sob condições hidroformilação (Van't Blik, Van Zon, reacionais de Huizinga, Koningsberger e Prins, 1985). Esses estudos sugerem que as NPs sofrem um processo chamado quimissorçãocorrosiva na presença de CO. A interação entre o Rh(0) e o CO gera espécies Rh⁰(CO)₂, que em contanto com a sílica, geram Si-O-Rh^(I)(CO)₂. Essas espécies, então, interagem com o hidrogênio e formam as espécies Rh^(I)(CO)₂, que, posteriormente, podem reagir com os ligantes fosfinas ligados à matriz de sílica do suporte (Shylesh, Hanna, Mlinar, Kŏng, Reimer e Bell, 2013). Um mecanismo propondo tais reações é apresentado na **Figura 34**. Assim, essa proposta sugere que durante a reação as espécies ativas que realizam a reação são homogêneas, embora o precursor seja heterogêneo.

$$Rh^{0} + 2 CO \longrightarrow Rh^{0}(CO)_{2}$$

$$2 Rh^{0}(CO)_{2} + 2 Si-OH \longrightarrow 2 Si-O-Rh^{(I)}(CO)_{2} + H_{2}$$

$$Si-O-Rh^{(I)}(CO)_{2} + H_{2} \longrightarrow HRh^{(I)}(CO)_{2} + Si-OH$$

Figura 34: Mecanismo proposto para a formação de espécies homogêneas a partir de Rh/SiO₂ sob condições de hidroformilação. Adaptado de Shyleshet al, 2013.

Esse processo de formação de espécies ativas pode ocasionar períodos de indução em catalisadores desse tipo, como foi observado na curva cinética para a reação de hidroformilação do oct-1-eno usando o catalisador FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB.Um período de indução de 1 a 2 horas foi observado, provavelmente o tempo necessário para que as espécies ativas sejam formadas a partir do precursor de ródio ou para restruturação do catalisador em reuso (**Figura 35**). Os testes cinéticos foram então realizados com o intuito de melhorar a compreensão sobre esse fenômeno.

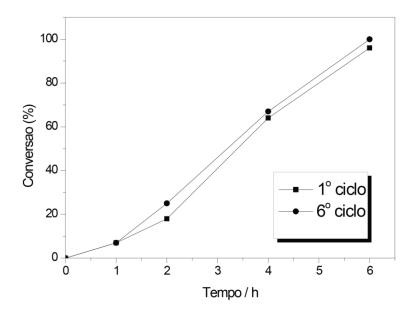


Figura 35:Hidroformilação de oct-1-eno catalisada por FFSiN(CH_2PPh_2)₂RhTOAB. Condições reacionais: oct-1-eno (2 mmol); catalisador (50 mg, 1 μ mol de Rh); tolueno (10 mL); 60 bar de CO: H_2 = 1; 80°C.

O material foi magneticamente recuperado e usado em seis reações consecutivas mostrando o mesmo desempenho catalítico, sem qualquer perda de atividade e seletividade (Tabela 8, entradas49-54). Com relação ao estudo de reuso do catalisador, um tempo de reação de 4 h foi escolhido em cada ciclo. A curva cinética do sexto ciclo de utilização do catalisador foi muito semelhante à do primeiro ciclo de reação, apresentando um período de indução de cerca de 1 h (Tabela 8, entrada 55, Figura 35). No entanto, esses períodos de indução podem ter surgido devido a processos distintos de formação de espécies catalíticas ativas. Na primeira reação, ele pode ser atribuídoao processo dequimiossorção corrosiva de NPs de ródio; no entanto, no sexto ciclo outros mecanismos de ativação podem ter ocorrido. A imagem de **MET** material FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB(**Figura** do 33) recém preparadorevelou a presença de NPs de ródio sobre a superfície do suporte. Por outro lado, a análise do catalisador usado nos diversos reciclosrevela apenas o suporte, sem as NPs de ródio (**Figura 36**).

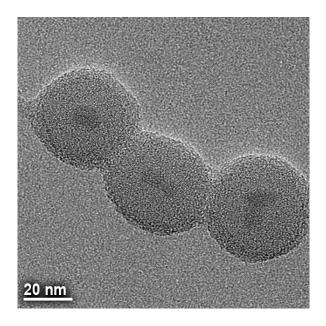


Figura 36: Imagem de MET do catalisador FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB após a primeira reação.

Considerando-se que a percentagem de ródio no catalisador usado foi mantida (análise por F AAS) e o fato de o catalisador permanecer ativo nas sucessivas reações de hidroformilação, é plausível sugerir que a quimissorção corrosiva ocorreu no material usado pela primeira vez, e os ligantes fosfina foram capazes de ancorar o metal sobre a superfície de suporte. É importante mencionar que durante todo o processo de recuperação e reciclo, o catalisador foi aberto ao ar e não foi desativado, diferente do que é visto na literatura com catalisadores sintetizados a partir de complexos de ródio. Entretanto, a exposição ao ar pode interferir no processo de formação de espécies ativas.O mecanismo de ativação na sexta reação pode envolver algum tipo de reestruturação necessária nas espécies ativas que ficaram expostas ao ar,

como por exemplo, a redução do ligante que pode ter sido oxidado. Dados obtidos a 120°C sugerem reações cada vez mais rápidas conforme os reciclos são realizados. Portanto, a temperatura pode, não só aumentar a atividade de uma reação, mas também propiciar a mais rápida formação de espécies ativas no meio reacional.

A estabilidade do ligante de fósforo requer estudos mais detalhados. Em princípio, a difenilfosfina ligada à superfície pode sofrer oxidação parcial e ser novamente reduzida sob uma atmosfera redutora. Entretanto, o efeito de oxidação progressiva do ligante imobilizado sobre o desempenho do catalisador passa despercebido durante seis ciclos de reação. Infelizmente, não foi possível empregar as técnicas de FTIR ou ³¹P RMN para caracterizar a difenilfosfina imobilizada ou o óxido de difenilfosfina, devido àrelativa baixa concentração de ligantes na superfície e uma forte absorção do suporte de sílica. Então, mais uma vez, a espectroscopia de Raman foi utilizada para avaliar tais questões.

Na **Figura 37**estão apresentadosalguns espectrosselecionados. Por ser um composto muito sensível ao ar, o espectro Raman normal do ligante HPPh₂ foi obtido utilizando um tubo selado de vidro sob atmosfera inerte (**Figura 37a**). As bandas características do composto são: 618 cm⁻¹ (deformação do anel no plano), 683 cm⁻¹ (deformações do anel fora do plano), 801 cm⁻¹ (deformação C-H do anelfora do plano), 997 cm⁻¹ (respiração do anel), 1101 cm⁻¹ (estiramento P-C) e 1584 cm⁻¹ (estiramentos C=C). O espectro Raman normal do ligante exposto ao ar também foi obtido (**Figura 37b**) e uma nova banda em 1181 cm⁻¹surgiu, podendo ser atribuída ao estiramento P=O, indicando a oxidação da HPPh₂ quando em contato com o ar (Deacon e Green,

1968). Essa informação é muito importante, pois após a funcionalização do suporte com a HPPh₂, o material foi exposto ao ar antes da imobilização das NPs RhTOAB e esse processo pode ter oxidado parte da fosfina já ligada. A **Figura 37c**mostra o espectro Raman do suporte após afuncionalização com o ligante. Nesse caso, as bandas Raman características do ligante não aparecem, provavelmente devido à sua baixa concentração na matriz de sílica (0,94%). No entanto, após a impregnação com as NPs RhTOAB, as bandas do ligante ficaram visíveis (**Figura 37d**) e alguns dos seus deslocamentos são bastante semelhantes aos observados no ligante livre, enquanto novos sinais surgem, conforme visto na **Tabela 10**, o que sugere um processo de intensificação Raman pelas NPs de ródio.

Tabela 10: Valores experimentais de frequência Raman e atribuição dos modos vibracionais do ligante HPPh₂ e do suporte FFSiN(CH₂PPh₂)₂.

HPPh ₂ (cm ⁻¹)	FFSiN(CH ₂ PPh ₂) ₂ (cm ⁻¹)	Atribuições
-	521	Interação anel-metal
618	-	Deformação do anel no plano
683	-	Deformação do anel fora do plano
801	787	Deformação C-H do anel fora do plano
998	1005	Respiração do anel
-	1212	Estiramento de P=O
1101	-	Estiramento P-C
1584	1588	Estiramento C=C

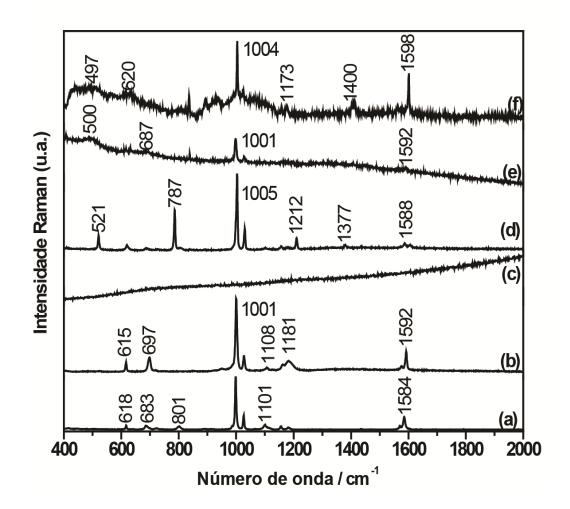


Figura 37:Espectros Raman de (a) difenilfosfina, (b) óxido de difenilfosfina, (c) FFSiN(CH₂PPh₂)₂, (d) catalisador FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB antes do uso, (e) catalisador FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB após a reação e (f) o material preparado através da interação de RhCl₃ e FFSiN(CH₂PPh₂)₂. Os dados foram coletados em $\lambda_{\text{excitação}} = 632,8$ nm.

O espectro Raman obtido após a imobilização das NPs RhTAOB em FFSi(CH₂PPh₂)₂não somente mostra deslocamentos, mas também mudanças de intensidade quando comparado com a difenilfosfina livre (**Figura 37a**). É interessante observar que as alterações no espectro Raman do ligante após interação com as NPsRhTOAB foram semelhantes às relatadas por Hu *et al.* (Hu, Feng, Han, Li, Jia, Shi e Li, 2007)para a interação de PPh₃ com NPs de

Ag. Em ambos os casos, a adsorção de uma fosfina nas NPs metálicas é caracterizada pelo aumento do modo sensível de interação do anel aromático com o metal em cerca de 521 cm⁻¹, pelo aumento de intensidade da banda em 787 cm⁻¹ (atribuída a deformação C-H do anelfora do plano) e um aumento de intensidade do modo de respiração do anel localizado em 1005 cm⁻¹. Essas modificações estão relacionadas com a densidade eletrônica dos anéis aromáticos. O modo vibracionalde estiramento P-C em 1101 cm⁻¹ deveria, em teoria, também apresentar uma intensificação, caso esse estivesse ligado ao metal pelo fósforo. Entretanto, esse processo não foi observado, sugerindo um mecanismo de intensificação diferente. A banda em 1212 cm-1 pode ser atribuída ao modo de estiramento de P=O, que foi deslocado com relação ao ligante livre (1183 cm⁻¹), podendo sugerir que houve oxidação parcial do ligante covalentemente ligado ao suporte, como era de se esperar. Tal processo, entretanto, pode ter prejudicado a impregnação das NPs, pois diminuiria os sítios de coordenação disponíveis com o fósforo. Assim, esse pode ser um dos motivos da baixa quantidade de metal imobilizada sobre o suporte. De qualquer forma, esse modo de estiramento do P=O será mais investigado à frente. A atribuição da banda em 1212 cm⁻¹ mostrou-se difícil, pois ela pode ser também atribuída ao anel aromático por um processo de intensificação da deformação C-H.

Vale lembrar que NPs de Ag apresentam plasmon de superfície e podem resultar em processos intensificados por superfície, como o SERS (surfaceenhanced Raman spetrtoscopy), mas este não é o caso das NPs de ródio. Assim, precisamos entender melhor o processo de intensificação que permitiu a observação dos modos de vibração da difenilfosfina (**Figura 37d**),

ele deve estar relacionado com a presença de uma transição de transferência de carga na energia de excitação do laser utilizado para as medidas dos espectros Raman (λexc = 632,8 nm) proporcionandocondições para espalhamento Raman Ressonante. Para avaliar esse processo e confirmar que o aumento de intensidade do espectro Raman do ligante fosfina ocorreu devido a sua interação com as NPs RhTOAB, os espectros de reflectância do material com e sem NPs de ródio foram investigados (**Figura 38**). Embora o suporte do catalisador (óxido de ferro revestido com sílica) absorva significativamente no visível, essa absorção foi fortemente intensificada após a impregnação das NPs RhTOAB, apresentando um aumento de 47% na absorção. A transição entre 500-800 nm pode ser atribuída a uma transferência de carga entre o ligante fosfina e a NP metálica, tal como foi previamente observado em sistemas semelhantes(Hu, Feng, Han, Li, Jia, Shi e Li, 2007), podendo ser atribuída a uma transferência de carga entre PPh₃ e a superfície da ródio.

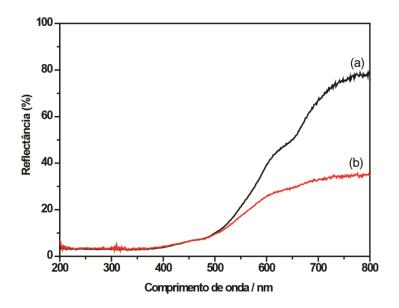


Figura 38: Os espectros de reflectância de (a) FFSi e (b) FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB.

A espectroscopia Raman também foi utilizada para investigar o catalisador após a reação de hidroformilação. O espectro Raman mostrado na Figura 37eexibe muitas alterações em comparação ao catalisador recémpreparado (Figura 37d). A banda atribuída ao modo de alongamento P=O em 1212 cm⁻¹ está ausente, o que pode ser uma evidência de que o óxido de difenilfosfina foi reduzido sob condições reacionais. Embora as principais bandas atribuídas ao ligante fosfina sejam ainda observadas (1001 cm⁻¹, 1028 cm⁻¹ e 1592 cm⁻¹), as bandas anteriormente atribuídas a uma intensificação devido à interação com a superfície das NPs (521 cm⁻¹ e 787 cm⁻¹) estão ausentes. Esse comportamento fornece uma evidência adicional de que ocorreu a quimissorção corrosiva das NPs de ródiosob condições de hidroformilação, o que levaria à formação de um complexo de ródio molecular ainda ligado ao suporte devido à interação com o ligante, agora reduzido, e o suporte.

Para efeitos de comparação, uma amostra foi preparadaimpregnando o suporte FFSiN(CH₂PPh₂)₂ com RhCl₃. O espectro Raman do complexo de ródio suportado, mostrado na **Figura 37f**, revelou semelhanças com o espectro do catalisador usado na **Figura 37e**, o que confirma o papel das NPs de RhTOAB como precursores para a formação de um complexo de ródio-fosfina na superfície do suporte sob condições reacionais.

De acordo com os dados obtidos até então, a fosfinometilação do catalisador implicou em um considerável aumento da seletividade e evitou a lixiviação do metal em pelo menos seis reciclos. Os resultados obtidos também indicam uma forte interação entre o metal e os ligantes fosfinas disponíveis na

superfície do suporte durante a reação, o que, sem dúvidas, favoreceu a melhora observada nas reações de hidroformilação de substratos simples. Entretanto, há grande interesse na aplicação da reação de hidroformilação para substratos mais complexos, como aqueles de origem natural que podem ser convertidos em produtos de maior valor agregado, utilizados na indústria de perfumes e cosméticos (Gusevskaya, Jiménez-Pinto e Börner, 2014). Assim, a continuação do trabalho buscou a utilização desse catalisador em substratos mais complexos. O composto escolhido para os primeiros testes foi o estragol (7), um fenilpropanóide com um substituinte metóxi em *para* com relação à cadeia lateral de três carbonos que contém a dupla ligação. A **Figura 39** apresenta o substrato, seu isômero e os produtos de hidroformilação possíveis de serem formados na reação. Assim, o catalisador FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB foi testado na reação de hidroformilação do estragol e os resultados estão mostrados na **Tabela 11**.

Figura 39: Hidroformilação do estragol (7) e do seu isômero (8) e seus possíveis produtos.

Tabela 11: Hidroformilação catalisada por FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOABdo estragol.^a

Entrada	Т	Tempo	Conversão	Seletividade (%)		
	(°C)	(h)	(%)	Aldeídos	Isômeros	Álcoois
				(9/10)	(8)	
60	80	6	2	80 (40/40)	0	20
61	100	3	2	Traços	Traços	Traços
		4	5	Traços	Traços	Traços
		6	14	72 (52/20)	16	3

 $[^]a$ Condições: 2 mmol estragol, massa de catalisador: 50 mg(Rh: 9,71 x 10^{-4} mmol), Substrato/metal:1500, P/Rh:13, 20 mL de tolueno, 60 bar (CO:H $_2$ =1).

É perceptível, entretanto, que embora o substrato seja composto de uma olefina terminal, a existência do anel aromático substituído afetou muito a atividade do catalisador, se comparado ao oct-1-eno. Conforme a **Tabela 10**, entrada 60, em 6 horas de reação, a 80°C, houve somente 2% de conversão, sendo que nessas mesmas condições, o catalisador apresentou quase completa conversão para o oct-1-eno (**Tabela 8**, entrada 49). A 100°C, em 6 horas, uma conversão de somente 14% foi atingida. Assim, é evidente que o uso desse catalisador não se aplica para o estragol e possivelmente outros substratos mais complexos, como é o caso dos produtos naturais.

5.10. Uma estratégia para aumentar a concentração de metal: uso de um polímero hiper-ramificado para hidroformilação

Em busca de uma estratégia para aumentar a carga de metal no catalisador suportado, planejamos aumentar a concentração de grupos fosfinas terminais na superfície do suporte. Analisando as possibilidades, nos deparamos com os polímeros hiper-ramificados (PHRs) que representam uma estratégia para multiplicar a funcionalização do suporte e permitir, a partir do mesmo número de aminas presentes na superfície, um maior número de sítios disponíveis para a fosfinometilação. A possibilidade de crescimento de estruturas poliméricas em etapas, conhecida como gerações, permite um aumento substancial dos monômeros disponíveis no ciclo anterior, proporcionando uma estrutura extremamente ramificada. Tendo em mente que essas modificações seriam benéficas para o catalisador em questão, a proposta seguinte foi, então, funcionalizar o suporte magnético com um

PHRcomo uma estratégia para aprimoramento de alguns aspectos: (a) aumentar a quantidade de metal sobre o suporte, que até o momento era de somente 0,2 % em massa e (b) aumentar o número de fosfinas terminais. Quando utilizado para modificar a superfície de um suporte, os PHRs também auxiliam na maior solubilidade do catalisador, na proximidade de grupos catalíticos possibilitando efeitos cooperativos, e no maior impedimento estérico, que pode auxiliar na seletividade (Lu e Alper, 2003). Além disso, odesempenho catalítico do sistema pode ser melhorado como resultado de um confinamento entre o substrato, o catalisador e a interface polímero-solvente, proporcionando uma alta concentração local de grupos e espécies reativas (Helms e Fréchet, 2006).

A síntese do polímero, assim como sua funcionalização nas NPs magnéticas, foram realizadaspelo Grupo de Química Verde e Ambiental do IQ da USP. Os detalhes de sua síntese estão na tese de doutorado doRodrigo Heyder e serão apenas resumidamente discutidos aqui (Heyder, 2016). O polímero sintetizado (**Figura 40**) é um poliéster com múltiplas aminas terminais.

Figura 40: Síntese do PHR com grupos amina terminais.

reação é feita a partir de um monômero (ácido bis(hidroximetil)propiônico - Bis-MPA), que é adicionado a um meio reacional que contém trimetilolpropano (TMP) e ácido p-tolunenosulfônico (p-TSA), o catalisador ácido das reações de esterificação formadordo polímero. O Bis-MPA deve ser adicionado lentamente para evitar a reação entre unidades monoméricas e aumentar a probabilidade do reagente interagir com o material em crescimento. A água formada pela reação de esterificação deve ser constantemente removida, por arraste, através de um fluxo de N2 para o deslocamento do equilíbrio da reação e evitar a possível hidrólise do material. Ao final do processo, o material de pseudo-segunda geração foi, então, modificado com o aminoácido glicina, resultando na presença dos grupos amina terminais disponíveis para a reação com a difenilfosfina. Porém, antes dessa funcionalização, os PHRs foram ligados covalentemente à superfície do suporte FFSiNH₂, via conjugação com gluteraldeído (Figura 41). Após a funcionalização das NPs magnéticas com o polímero, esse foi submetido à fosfinometilação, de maneira similar ao descrito anteriormente.

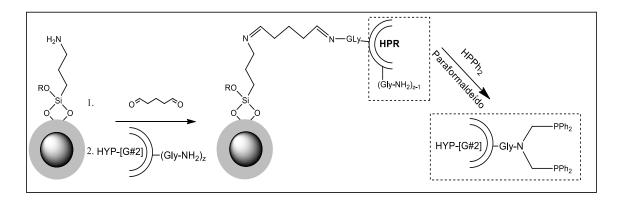


Figura 41: Modificação da superfície das NPs FFSiNH₂ com o PHR sintetizado.

Nas análises termogravimétricas (Figura 42), a perda de massa do material já funcionalizado com o polímero, FFSi-HYP-NH2 (23,8%), e após a fosfinometilação, FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂ (25,7%), foram bastante altas se comparadas ao material de partida FFSiNH2 (Figura 32), o que sugere a presença do polímero. A porcentagem de fósforo no material determinada por ICP-OES foi de 2,3%, o que corresponde a 0,8 mmol de PPh₂ por grama de material. Assim, a estratégia de utilizar o poliéster como uma maneira de aumentar a quantidade de fosfinas funcionalizadas foi bem sucedida. Após a reação de fosfinometilação, o mesmo procedimento de impregnação de NPs RhTOAB sobre o suporte foi realizado. Entretanto, devido às modificações feitas, a quantidade de metal impregnado aumentou significativamente, chegando a 1,0% em massa de metal sobre o suporte. O aumento na carga de metal não foi proporcional ao aumento da quantidade de grupos fosfina no suporte, indicando que uma contribuição do poliéster por si só também auxilia no processo de impregnação do metal, trazendo mais possibilidades de interação ligante-metal (Bergbreiter, Tian e Hongfa, 2009). O catalisador sintetizado foi designado como: FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh.

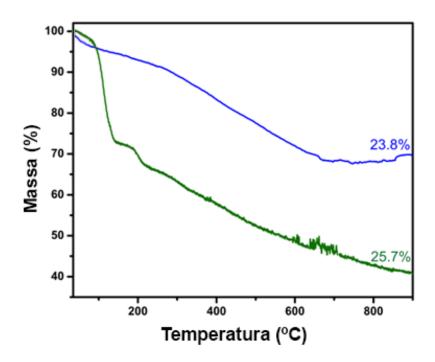


Figura 42: Análise de TG do suporte magnético após a funcionalização com o poliéster: suporte sem (azul) e com fosfina (verde).

A análise morfológica do catalisador realizada por MET revelou NPs de ródio impregnadas no suporte magnético, mantendo seu tamanho após o processo de impregnação (**Figura 43**). O catalisador após a reação ainda manteve NPs de ródio, o que corrobora com os dados que tratam das NPs de RhTOAB não suportadas após seu uso e toda a discussão referente ao processo de quimissorção corrosiva não ser um processo que esteja consumindo todas as NPs.

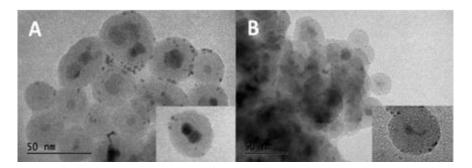


Figura 43: Imagem de MET do catalisador FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh (A) antes e (B) após a reação.

O catalisador FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh foi testado na reação de hidroformilação do oct-1-eno, a 80°C e 60 bar de pressão de H₂/CO atingindo em duas horas uma conversão de 92%, com uma seletividade de 60% para os aldeídos, sendo o restante dos produtos isômeros do substrato. Qualquer comparação entre esse catalisador e o anterior (FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB) é mais empírica do que cinética, pois para compará-los, eles deveriam estar em um regime cinético definido, avaliando condições reacionais que pudessem não interferir na regime químico. Entretanto, é fato que o catalisador FFSiN(CH₂PPh₂)₂RhTOAB necessita de 6 horas para atingir 96% de conversão e o catalisador FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh atinge conversão similar em somente 2 horas, o que sugere uma atividade mais elevada do catalisador funcionalizado com os PHRs.

Devido a sua maior atividade, o catalisador FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh foi testado na hidroformilação de algumas olefinas de ocorrência natural (**Tabela 12**) e, portanto, mais complexas que o oct-1-eno. Esses testes iniciais foram feitos com três monoterpenos que possuem duplas ligações terminais, o limoneno (**12**), β-pineno (**13**) e o canfeno (**14**), um monoterpeno com uma ligação endocíclica, o α-pineno (**15**), e o estragol (**7**). As estruturas apresentadas na **Figura 43**são referentes a substratos obtidos a partir de óleos essenciais de muitas plantas e representam uma alternativa de matéria-prima renovável para a indústria de fragrâncias.

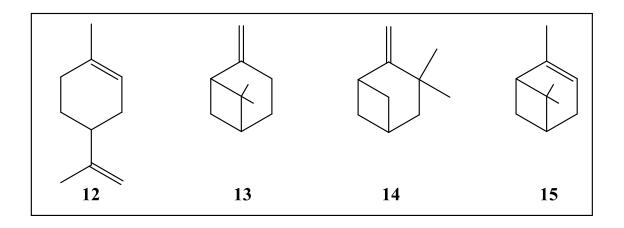


Figura 44: Produtos de origem natural utilizados na hidroformilação: (12) limoneno, (13) β-pineno, (14) canfeno, (15) α-pineno.

Tabela 12: Hidroformilação dos alquenos provenientes de produtos naturais catalisada pelo catalisador FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh.^a

Entrada	Substrato	Conversão (%)	Seletividade (%)	
		•	Aldeídos	Isômeros ^b
62	Estragol (7)	100	72 (9/10/11 = 44/28/1)	27
63	β-pineno (13)	56	27	73
64	Limoneno (12)	41	68	32
65	Canfeno (14)	11	100	-
66	α-pineno (15)	0	-	-

^a Condições reacionais: Substrato (2 mmol); catalisador (10 mg, 1 μmol de Rh); tolueno (20 mL); P = 40 bar (CO: $H_2 = 1$); 80°C, tempo de reação = 24 horas; conversão e seletividade determinados por CG.

As olefinas estudadas apresentam diferentes reatividades sob as mesmas condições reacionais. Em 24 horas, o substrato mais ativo foi o estragol (7), apresentando 72% de regiosseletividade para os aldeídos, sendo

^bProdutos de isomerização do limoneno, estragol e β-pineno: terpinoleno, anetol e α-pineno, respectivamente.

44% para o aldeído linear. Houve até mesmo 1% de produção do aldeído a partir do anetol, o produto de isomerização do estragol, sugerindo que o período de 24 horas foi muito longo, pois de todos os isômeros formados, somente 1% foi convertido para o aldeído produzido a partir da dupla ligação interna (**Tabela 12**, entrada 62). Esse dado indica que se a reação permanecesse mais tempo, mais aldeídos provenientes do anetol poderiam ser formados, entretanto, isso não é nada interessante, pois embora aumente a seletividade da reação, diminui a regiosseletividade, e ainda demanda muito tempo. Por outro lado, o α-pineno (15), o único substrato com ligação dupla interna, não apresentou reatividade, o que é esperado para esse tipo de composto (Tabela 12, entrada 66). Os próximos substratos mais ativos foram o β-pineno (13), com 56% conversão (Tabela 12, entrada 63) e o limoneno (12), com 41% de conversão (Tabela 12, entrada 64). O canfeno (14), embora também apresente uma olefina terminal, mostrou uma menor reatividade (11% de conversão) devido ao alto impedimento estérico da sua dupla ligação; porém, gerou somente o produto de hidroformilação (Tabela 12, entrada 65), enquanto os outros dois substratos apresentaram isomerização, principalmente o β-pineno, que gerou 73% de isômeros. O produto de isomerização do limoneno também é interessante para a indústria, pois é usado como desodorizador e em produtos de limpeza (W. E. Johnson, 1985), entretanto, não é o objetivo do trabalho em questão.

O catalisador FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh promove a hidroformilação dos substratos com duplas ligações terminais com sucesso, pois mesmo havendo isomerização, cerca de 70% de quimiosseletividade foi alcançada para os substratos estudados, com exceção do β-pineno. Os melhores

resultados foram obtidos com o estragol, que foi o substrato escolhido para os próximos estudos.

A **Tabela 13** mostra outros resultados obtidos com o catalisador FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh na hidroformilação do estragol. Em uma avaliação empírica, quando a reação foi realizada nas mesmas condições aplicadas para o catalisador sem a modificação com o polímero **(Tabela 11**, entrada 60), a reação atingiu 100% de conversão em 6 horas. A presença dos poliésteres no suporte magnético notavelmente afeta a atividade do catalisador aumentando o número de espécies ativas ou ajudando a obter mais espécies de ródio disponíveis na superfície do catalisador.

O catalisador foi facilmente separado do meio reacional com a ajuda de um ímã de Nd₂Fe₁₄B, seco e reutilizado em sucessivas reações. Não foi possível evitar o contato do catalisador com o ar, pois o reator teve que ser aberto entre cada reação. Em todas as corridas, o catalisador apresentou completa conversão sem perda de atividade ou seletividade (**Tabela 13**, entradas 68-73). Para esses estudos, uma temperatura menor foi utilizada, 80°C, e pelos resultados obtidos, a variação de 20°C não apresentou influência na regiosseletividade (a razão entre o aldeído linear e ramificado foi de aproximadamente 2, ou seja, proporcionando cerca de 70% de produção de aldeídos), tampouco na quimiosseletividade do sistema. A partir do quarto ciclo (**Tabela 13**, entradas 71-73), as reações foram feitas em somente 3 horas, apresentando igual conversão, não sendo necessário, assim, deixá-las por 6 horas. O sobrenadante das reações foi analisado por ICP-OES e não mostrou existência de ródio na solução, dentro do limite de detecção do equipamento. Ainda, duas reações utilizando o sobrenadante foram realizadas, uma com o

sobrenadante da reação 1 (**Tabela 13**, entrada 74) e outra com o sobrenadante da reação 6 (**Tabela 13**, entrada 75), e não houve reação, o que confirma que não houve lixiviação do metal ou de espécies ativas.

Tabela 13: Hidroformilação do estragol (7) catalisada pelo catalisador FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh.^a

Entrada	Т	Ciclo	Tempo	Conversão	Seletivida	ade (%) ^d
	(°C)		(h)	(%)	Aldeídos (9/10)	Isômeros (6)
67	100	-	6	100	70 (46/24)	29
68	80	1º	6	100	70 (47/25)	29
69 ^b	80	2°	6	100	72 (47/25)	27
70 ^b	80	3º	6	100	73 (47/26)	26
71 ^b	80	40	3	100	66 (44/22)	32
72 ^b	80	5°	3	100	72 (43/23)	27
73 ^b	80	6°	3	100	71(47/25)	28
74 ^c	80	Sobrenadante do ciclo 1	6	0	-	-
75°	80	Sobrenadante do ciclo 6	6	0	-	-

^a Condições reacionais: estragol (2 mmol); catalisador (10 mg, 1 μmol de Rh); tolueno (20 mL); P = 40 bar (CO:H₂ = 1); conversão e seletividade determinadas por CG;

Novos experimentos foram realizados para retirar alíquotas em tempos menores de reação (**Tabela 14** e**Figura 45**). O catalisador em seu primeiro uso mostrou um período de indução relativamente grande: 27% de conversão para a primeira hora de reação e 89% para a segunda hora (**Tabela 14**, entrada 76). A reação é acelerada pelo aumento da pressão parcial de hidrogênio (**Tabela**

^b O catalisador usado no ciclo anterior foi sucessivamente utilizado nas próximas corridas.

^c Após os ciclos1 e 6, o catalisador foi removido magneticamente e nova porção de estragol (2 mmol) foi adicionada ao sistema.

14, entrada 77) e desacelerada quando a pressão parcial de CO é aumentada (Tabela 14, entrada 78). Por outro lado, quando a reação é monitorada no segundo e a terceiro reuso, com proporção 1:1 CO:H₂, há uma diminuição do tempo de ativação, aumentando a atividade do catalisador em tempos menores nas reações sucessivas (Tabela 14, entradas 79 e 80). Assim, esses resultados sugerem que durante a primeira reação é necessário um tempo para a formação das espécies a partir das NPs. Nos reciclos, a formação das espécies ativas é mais rápida. Uma hipótese é que as espécies ativas estão coordenadas às fosfinas disponíveis no suporte, mantendo-as sobre o suporte após a reação. É importante notar que não há queda de regiosseletividadenem de quimiosseletividade durante os experimentos, indicando que a natureza das espécies ativas é, essencialmente, a mesma.

Tabela 14: Hidroformilação do estragol (7) catalisada pelo catalisador FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh.^a

Entrada	Pco	PH ₂	Tempo	Conversão	TOF	Seletivid	ade (%)
	(bar)	(bar)	(h)	(%)	(h ⁻¹)	Aldeídos (9 e 10)	Isômeros (8)
76	20	20	1	27	540	69	30
			2	89		70	29
			3	100		70	30
77	20	40	0.5	35	1400	77	23
			1	87		78	22
			2	100		78	22
78	40	20	0.5	0	360	-	-
			1	18		68	30
			2	49		69	30
			2.5	65		70	29
79 ^b	20	20	1	44	800	68	31
			2	98		69	29
			3	100		70	29
80 ^b	20	20	1	74	1480	69	30
			2	100		68	29
			3	100		70	28

^a Condições reacionais: estragol (2 mmol); catalisador (10 mg, 1 μmol de Rh); tolueno (20 mL); 80°C; a conversão e seletividade determinadas por CG.
^b O catalisador, após a primeira reação, foi reutilizado duas vezes, subsequentemente.

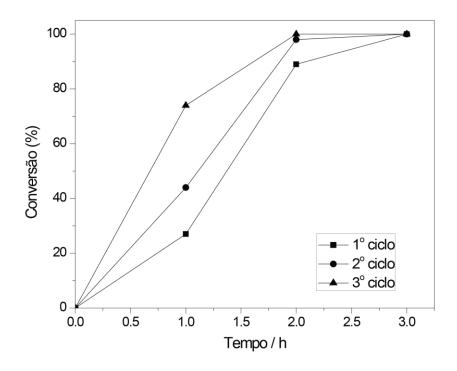


Figura 45: Hidroformilação do estragol catalisada por FFSi-HYP-N(CH_2PPh_2)₂Rh em 3 reciclos. Condições: estragol (2 mmol), catalisador (10 mg, 1 µmol de Rh), tolueno (20 mL), 40 bar (CO:H2) = 1, 80°C.

Como mencionado, o catalisador continua ativo mesmo sendo exposto ao ar após cada reação, mantendo seu desempenho e até melhorando-o. Os resultados de Raman obtidos para o catalisador anterior, sem a modificação com o poliéster, indicam que a fosfina pode ser parcialmente oxidada com a exposição do ar, não somente durante os reciclos, como também logo após a síntese do suporte, visto que embora a fosfinometilação seja feita em ambiente inerte, para não oxidar a fosfina antes da reação, durante a impregnação das NPs RhTOAB, o material é exposto ao ar. Os resultados indicam também a possibilidade de redução dessa fosfina durante a reação, dado o ambiente redutor a que a reação de hidroformilação está submetida. Assim, os experimentos de Raman realizados nessa parte do trabalho reforçam essa

hipótese, posto que agora a quantidade de fosfinas terminais é pelo menos o dobro da observada no catalisador anterior. O espectro Raman obtido do suporte funcionalizado como o PHR contendo as fosfinas (**Figura 46b**) agora apresentou as bandas características da difenilfosfina, diferentemente do catalisador anterior, que não apresentava nenhum sinal do ligante.

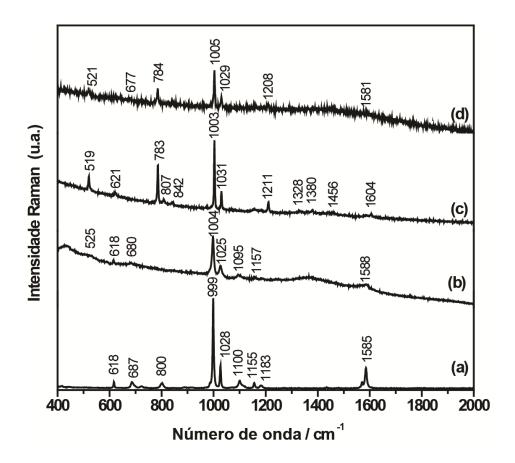


Figura 46: Espectro Raman da (a) difenilfosfina, (b) do suporte FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂, do catalisador (c) FFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh antes da reação e do (d) catalisadorFFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh depois da reação. Resultados obtidos utilizando $\lambda_{\text{exc.}} = 632.8 \text{ nm}.$

A **Figura 46**, itens a e b,mostra o espectro Raman da difenilfosfinae as principais bandas correspondentes à difenilfosfina imobilizada no suporte modificado com o PHR, que mesmo exposta ao ar, não apresenta uma clara

evidência de oxidação do ligante. O sinal atribuído ao estiramento P=O, referente à oxidação da fosfina no suporte FFSiN(CH₂PPh₂)₂, em 1212 cm⁻¹, ou na difenilfosfina oxidada, em 1181 cm⁻¹, não pôde ser visto no espectro Raman doFFSi-HYP-N(CH₂PPh₂)₂Rh. A **Tabela 15** relaciona os sinais vistos nas duas amostras e suas atribuições.

Tabela 15: Valores experimentais de frequência Raman e atribuição dos modos vibracionais do ligante HPPh₂ e do suporte FFSiN(CH₂PPh₂)₂.

HPPh ₂	FFSi-HYP-N(CH ₂ PPh ₂) ₂	Atribuiçãos
(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	Atribuições
618	618	Deformação do anel no plano
687	680	Deformação do anel fora do plano
800	-	Deformação C-H do anel fora do plano
999	1004	Respiração do anel
1028	1025	Deformação C-H do anel no plano
1100	1096	Estiramento P-C
1585	1588	Estiramento C=C

Após a imobilização das NPs RhTOAB no suporte (**Figura 46c**), o espectro Raman exibiu mudanças nas intensidades e posições de bandas que foram atribuídas antes à interação entre os ligantes e as NPs. A principal evidência de interação entre o ligante e o metal foi o aumento de intensidade do modo sensível do anel em aproximadamente 519 cm⁻¹ e o aumento de intensidade da banda em 783 cm⁻¹, que é atribuída a um modo de deformação C-H do anelfora do plano. A banda em 1211 cm⁻¹ pode ser atribuída à oxidação do ligante fosfina após a imobilização com as NPs de ródio, como nocatalisador

anterior. Essa banda, porém, também pode ser devida a uma intensificação da deformação C-H do anelno plano. Entretanto, considerando os estudos realizados até aqui, a oxidação da fosfina faz mais sentido. O conjunto das bandas em 519cm⁻¹, 783cm⁻¹e 1211 cm⁻¹, que surgem quando as NPs de ródio estão imobilizadas no suporte, podem indicar a adsorção da fosfina na superfície das NPs, como foi observado quando os íons Rh³⁺interagiram com os ligantes, visto nos estudos anteriores com o catalisador sem o PHR.

O espectro Raman do catalisador usado (Figura 46d) exibe as principais bandas atribuídas à interação entre a difenilfosfina e as NPs (principalmente em 521cm⁻¹, 784 cm⁻¹e 1208 cm⁻¹), sugerindo que as NPs estão ainda interagindo com os ligantes, o que está de acordo com o TEM obtido após a reação (Figura 43). A intensidade da banda em 1208 cm⁻¹ diminuiu, mas isso também aconteceu com outros modos do anel, o que dificulta definir com exatidão se a intensidade é devida à redução da fosfina oxidada ou se é consequência da diminuição do número de NPs no suporte, pela quimissorção corrosiva, como antes sugerido. De acordo com os dados até aqui obtidos, a sugestão mais plausível seria da redução do ligante, o que possibilitaria a coordenação com as espécies ativas, entretanto essa informação não está totalmente confirmada. O modo vibracional associado ao estiramento P-C do anel em 1095 cm⁻¹ (Figura 46b) não foi observado após a imobilização das NPs no suporte (Figura 46c) ou no catalisador usado (Figura 46d), o que não possibilita conclusões definitivas sobre a interação entre o fósforo do ligante e o metal

.

6. CONCLUSÕES

A utilização de NPs de ródio estabilizadas com o TOAB mostrou-se adequada para a preparação de catalisadores suportados para reações de hidroformilação de olefinas. Esses catalisadores não são degradados quando expostos ao ar, permitindo seu manuseio com grande facilidade. A modificação do suporte magnético com grupos fosfina foi benéfica para a catálise de um modo geral, não só auxiliando na atividade e seletividade do catalisador, como também na regiosseletividade para aldeídos da reação. Substratos simples como o estireno e o oct-1-eno foram convertidos para seus aldeídos com grande eficiência e com seletividades próximas a 80%, a 120°C e 60 bar de pressão de CO:H₂, quando um catalisador funcionalizado com grupos propilamina terminais foi modificado com a difenilfosfina através da reação de fosfinometilação.

Quando um poliéster foi utilizado para síntese do material, esse abriu possibilidades de aumento na quantidade de metal impregnado sobre o suporte e na melhoria da atividade catalítica, permitindo que substratos mais complexos fossem utilizados. O polímero utilizado aumentou a quantidade de grupos amino terminais expostos para o meio reacional, permitindo que a fosfinometilação fosse realizada em uma maior extensão, aumentando a quantidade de grupos metildifenilfosfino disponíveis. Os resultados mostraram que esse aumento não foi diretamente proporcional à maior carga metálica observada no suporte, sugerindo assim que o fator importante, nesse caso, foi a interação inicial entre as NPs e o polímero.

Experimentos realizados com espectroscopia Raman sugerem uma interação entre os anéis aromáticos dos ligantes disponíveis na superfície do suporte e as NPs, informação essa que ajudou na sugestão de que as NPs serviam como fontes de espécies ativas para o meio reacional, pois com os reciclos do catalisador, ficou claro que essas interações eram cada vez menos evidentes, sugerindo a corrosão das NPs. Outra informação importante que a espectroscopia Raman trouxe, foi que mesmo com essas interações menos evidentes, sinais surgiram indicando que as NPs deram lugar a espécies moleculares que estavam atreladas ao suporte. Essa informação ajudou a explicar a utilização do catalisador sem perda de metal para o meio reacional nos sucessivos reciclos.

A proposta defendida pelo trabalho foi elaborada baseada nos testes da espectroscopia Raman, da espectroscopia UV-VIS, testes de lixiviamento e envenenamento, RMN de ³¹P e na catálise propriamente dita. Entendeu-se então que conforme as NPs iam sendo corroídas nos reciclos consecutivos, essas interagiriam com os ligantes fosfina funcionalizados no suporte e ali formariam espécies moleculares com esses, não sendo assim lixiviadas para o meio. Como a razão molar entre as fosfinas e o metal era alta, essa possibilidade gradual de formação dessas espécies é plausível. Todas as modificações feitas no catalisador, desde o início do trabalho, foram importantes para o desenvolvimento de um catalisador eficiente e reciclável, que apresentou a possibilidade de realizar a reação de hidroformilação em substratos de origem natural, mostrando que todas as modificações serviram para atingir um alto grau de satisfação com relação às propriedades apresentadas e às funções desempenhadas pelo material obtido.

Assim, os objetivos desse trabalho forma atingidos com êxito e podem ser expandidos para substratos mais complexos, principalmente pensando em substratos que interessam a química fina. Os catalisadores industriais são utilizados homogeneamente e o trabalho em questão obteve catalisadores tão ativos quanto os homogêneos, porém com a possibilidade de serem reutilizados com grande facilidade, somente com a aplicação de um imã, evitando processos dispendiosos e demorados de recuperação do metal.

7. PERSPECTIVAS

O trabalho em questão apresenta ainda muitas possibilidades de desenvolvimento. Quando a reação termina e o reator é aberto, muitas espécies ativas, que não são estáveis fora do ambiente de hidroformilação, são perdidas e com elas informações importantes. A técnica de P³¹ RMN de alta pressão permitiria a análise da reação em tempo real e a formação de espécies catalíticas poderia ser identificada. O cálculo teórico ajudaria na elucidação, não somente dessas espécies, mas também no esclarecimento definitivo da redução ou não da fosfina funcionalizada no suporte durante a reação.

As reações também podem ser melhoradas variando condições reacionais e substratos. Além disso, mudando-se o ligante funcionalizado no suporte, como utilizando o BINAP (2,2'-bis(difenilfosfino-1,1'-binaftaleno)ou derivados, favoreceria a utilização de substratos quirais e a exploração da atividade enantiomérica desses novos catalisadores.

8. REFERÊNCIAS

ABATJOGLOU, A. G.; BILLIG, E.; BRYANT, D. R. Mechanism of rhodium-promoted triphenylphosphine reactions in hydroformylation processes. **Organometallics,** v. 3, n. 6, p. 923-926, 1984.

ACHONDUH, G.; YANG, Q.; ALPER, H. From alkenes to alcohols by cobalt-catalyzed hydroformylation—reduction. **Tetrahedron**, v. 71, n. 8, p. 1241-1246, 2015.

ADKINS, H.; KRSEK, G. Hydroformylation of Unsaturated Compounds with a Cobalt Carbonyl Catalyst. **Journal of the American Chemical Society,** v. 71, n. 9, p. 3051-3055, 1949.

AIKEN III, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 145, n. 1–2, p. 1-44, 1999.

AXET, M. R. et al. Chiral Diphosphite-Modified Rhodium(0) Nanoparticles: Catalyst Reservoir for Styrene Hydroformylation. **European Journal of Inorganic Chemistry,** v. 2008, n. 22, p. 3460-3466, 2008.

BAE, J. A. et al. Effect of pore structure of amine-functionalized mesoporous silica-supported rhodium catalysts on 1-octene hydroformylation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 123, n. 1–3, p. 289-297, 2009.

BARICELLI, P. J. et al. Rhodium catalyzed aqueous biphasic hydroformylation of naturally occurring allylbenzenes in the presence of water-soluble phosphorus ligands. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 163-169, 1/25/2015.

BEHR, A.; BRUNSCH, Y.; LUX, A. Rhodium nanoparticles as catalysts in the hydroformylation of 1-dodecene and their recycling in thermomorphic solvent systems. **Tetrahedron Letters,** v. 53, n. 22, p. 2680-2683, 2012.

BERGBREITER, D. E.; TIAN, J.; HONGFA, C. Using Soluble Polymer Supports To Facilitate Homogeneous Catalysis. **Chemical Reviews,** v. 109, n. 2, p. 530-582, 2009.

BERNAS, A. et al. Kinetic Modeling of Propene Hydroformylation with Rh/TPP and Rh/CHDPP Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 13, p. 4317-4324, 2008.

BIANCO, V. D. et al. Diphenylphosphine. In: (Ed.). **Inorganic Syntheses**: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p.161-163.

BÖRNER, A.; FRANKE, R. Hydroformylation Reactions. In: (Ed.). **Hydroformylation**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016a. p.285-378.

______. Metals in Hydroformylation. In: (Ed.). **Hydroformylation**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016b. p.5-72.

BOTTEGHI, C. et al. Aryloxypropanoic herbicides by asymmetric hydroformylation catalyzed by rhodium carbonyl complexes modified with phosphorus ligands. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 143, n. 1–3, p. 311-323, 1999.

BOTTEGHI, C. et al. Advances in the hydroformylation of olefins containing functional groups. **Journal of Molecular Catalysis,** v. 40, n. 2, p. 129-182, 1987.

BOURQUE, S. C. et al. Hydroformylation Reactions with Rhodium-Complexed Dendrimers on Silica. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 13, p. 3035-3038, 1999.

BRÄNDSTRÖM, A. Principles of Phase-Transfer Catalysis by Quaternary Ammonium Salts. In: GOLD, V. e BETHEL, D. (Ed.). **Advances in Physical Organic Chemistry**: Academic Press, v.15, 1978. p.267-330.

BREHM, A.; NEUBERT, P. Applied Homogeneous Catalysis. Wiley-VCR, 2012.

BRUSS, A. J. et al. Rh(0) nanoparticles as catalyst precursors for the solventless hydroformylation of olefins. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 252, n. 1–2, p. 212-218, 2006.

BRUST, M. et al. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 801-802, 1994.

BÜSSEMEIER, B.; FROHNING, C. D.; CORNILS, B. Lower Olefins via Fischer-Tropsch. **Hydrocarbon Processing**, v. 11, 1974.

CAMARGO, P. H. C. et al. Controlled Synthesis: Nucleation and Growth in Solution. In: XIONG, Y. e LU, X. (Ed.). **Metallic Nanostructures**: Springer International Publishing, 2015. cap. 2, p.49-74.

CARDOZO, A. F. et al. Preparation of Polymer Supported Phosphine Ligands by Metal Catalyzed Living Radical Copolymerization and Their Application to Hydroformylation Catalysis. **ChemCatChem,** v. 5, n. 5, p. 1161-1169, 2013.

CARR, C.; GLASER, J.; SANDSTRÖM, M. 103Rh NMR chemical shifts of all ten [RhCln(OH2)6-n]3-n complexes in aqueous solution. **Inorganica Chimica Acta,** v. 131, n. 2, p. 153-156, 1987.

CATES, D. A.; STRAWS, H. L.; SNYDER', R. G. Vibrational Modes of Liquid n-Alkanes: Simulated Isotropic Raman Spectra and Band Progressions for C5H12-C20H42 and C16D34 **Journal of Physical Chemistry** v. 98, p. 482-4488 1994.

CERRUTTI, B. M. Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. 2005. (Master). USP

COLE-HAMILTON, D. J. Homogeneous Catalysis--New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1702-1706, 2003.

COLLMAN, J. P. et al. Polymer-bound substrates: a method to distinguish between homogeneous and heterogeneous catalysis. **Journal of the American Chemical Society,** v. 106, n. 9, p. 2569-2579, 1984.

CORBIERRE, M. K.; LENNOX, R. B. Preparation of Thiol-Capped Gold Nanoparticles by Chemical Reduction of Soluble Au(I)—Thiolates. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 23, p. 5691-5696, 2005.

CORMA, A.; GARCIA, H. Silica-Bound Homogenous Catalysts as Recoverable and Reusable Catalysts in Organic Synthesis. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 348, n. 12-13, p. 1391-1412, 2006.

CORNILS, B.; HERRMANN, W. A.; KOHLPAINTNER, C. W. Otto Roelen: Vater der metallorganischen, homogenen Katalyse. **Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium,** v. 41, n. 5, p. 544-550, 1993.

CORNILS, B.; HERRMANN, W. A.; RASCH, M. Otto Roelen, Pioneer in Industrial Homogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition in English,** v. 33, n. 21, p. 2144-2163, 1994.

CORNILS, B. et al. Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia. Verlag Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012.

COSTA, J. C. S.; CORIO, P.; ROSSI, L. M. Catalytic oxidation of cinnamyl alcohol using Au-Ag nanotubes investigated by surface-enhanced Raman spectroscopy. **Nanoscale**, v. 7, n. 18, p. 8536-8543, 2015.

COSTA, N. D. J. D. S. Catalisadores nanoparticulados de níquel e níqel-paládio obtidos a partir de precursores organometálicos. 2012.

COSTA, N. J. S. et al. Organometallic Preparation of Ni, Pd, and NiPd Nanoparticles for the Design of Supported Nanocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 1735-1742, 2014.

CRABTREE, R. H. Physical Methods in Organometallic Chemistry. In: (Ed.). **The Organometallic Chemistry of the Transition Metals**: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p.275-308.

DA SILVA, J. G. et al. Hydroformylation of endocyclic double bonds in para-menthenic terpenes under mild conditions. **Applied Catalysis A: General,** v. 365, n. 2, p. 231-236, 2009.

DE FREITAS, M. C. et al. Rhodium catalyzed hydroformylation of nerolidol. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 7, p. 1954-1959, 2014.

DE MOURA, E. M. et al. Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for the selective oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances,** v. 5, n. 20, p. 15035-15041, 2015.

DEACON, G. B.; GREEN, J. H. S. Vibrational spectra of ligands and complexes—II Infra-red spectra (3650–375 cm-1 of triphenyl-phosphine, triphenylphosphine oxide, and their complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy,** v. 24, n. 7, p. 845-852, 1968.

DENG, Y. et al. Sulfur poisoning, recovery and related phenomena over supported palladium, rhodium and iridium catalysts for methane oxidation. **Applied Catalysis A: General,** v. 101, n. 1, p. 51-62, 1993.

DEROUANE, E. A molecular view of heterogeneous catalysis: Proceedings of the first Francqui colloquium, 19-20 February 1996, Brussels. DeBoeck Université, 1998.

DURAP, F.; ZAHMAKIRAN, M.; ÖZKAR, S. Water soluble laurate-stabilized rhodium(0) nanoclusters catalyst with unprecedented catalytic lifetime in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane. **Applied Catalysis A: General,** v. 369, n. 1–2, p. 53-59, 2009.

ELSEVIER, C. J.; KOWALL, B.; KRAGTEN, H. Steric and Electronic Effects on the 103Rh NMR Shifts of (COD)Rh(phosphine) Complexes. **Inorganic Chemistry,** v. 34, n. 19, p. 4836-4839, 1995.

EVANS, D.; OSBORN, J. A.; WILKINSON, G. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, n. 0, p. 3133-3142, 1968.

FISCHER, F.; TROPSCH, H. Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. (Zweite Mitteilung.). **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft** (A and B Series), v. 59, n. 4, p. 832-836, 1926.

FRANKE, R.; SELENT, D.; BÖRNER, A. Applied Hydroformylation. **Chemical Reviews,** v. 112, n. 11, p. 5675-5732, 2012.

FREY, G. D. 75 Years of oxo synthesis – The success story of a discovery at the OXEA Site Ruhrchemie. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 754, p. 5-7, 2014.

G. T. WHITEKER, C. J. C. Topics in Organometallic Chemistry. In: (Ed.), 2012. p.35 - 46.

GAO, P.; WEAVER, M. J. Surface-enhanced Raman spectroscopy as a probe of adsorbate-surface bonding: benzene and monosubstituted benzenes adsorbed at gold electrodes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 23, p. 5040-5046, 1985.

GIORDANO, G. et al. Di- μ -Chloro-Bis(η 4-1,5-Cyclooctadiene)-Dirhodium(I). In: (Ed.). **Inorganic Syntheses**: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p.88-90.

GONCALVES, R. V. et al. Insights into the active surface species formed on Ta2O5 nanotubes in the catalytic oxidation of CO. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 16, n. 12, p. 5755-5762, 2014.

GONÇALVES, R. V. et al. Easy Access to Metallic Copper Nanoparticles with High Activity and Stability for CO Oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 15, p. 7987-7994, 2015.

GONSALVI, L. et al. The Role of Metals and Ligands in Organic Hydroformylation. In: TADDEI, M. e MANN, A. (Ed.). **Hydroformylation for Organic Synthesis**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p.1-47.

GÖPEL, W. et al. Special Catalytic Systems. In: (Ed.). **Handbook of Heterogeneous Catalysis**: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. p.1283-1357.

GUERRERO, M. et al. Taking advantage of a terpyridine ligand for the deposition of Pd nanoparticles onto a magnetic material for selective hydrogenation reactions. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 4, p. 1441-1449, 2013.

GUSEVSKAYA, E. V.; JIMÉNEZ-PINTO, J.; BÖRNER, A. Hydroformylation in the Realm of Scents. **ChemCatChem,** v. 6, n. 2, p. 382-411, 2014.

HAGEN, J. Homogeneously Catalyzed Industrial Processes. In: (Ed.). **Industrial Catalysis**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006a. p.59-82.

______. Phase-Transfer Catalysis. In: (Ed.). **Industrial Catalysis**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006b. p.339-345.

HAGEN, J.; BRUNS, K. Germany. 2849742 1980.

HAN, D. et al. Heterogeneous asymmetric hydroformylation of olefins on chirally modified Rh/SiO2 catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 2, p. 318-328, 2006.

HARRISON, R. J.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E.; PUTNIS, A. Direct imaging of nanoscale magnetic interactions in minerals. **Proceedings of the National Academy of Sciences,** v. 99, n. 26, p. 16556-16561, 2002.

HARTLEY, F. R. Chemistry of the Platinum Group Metals. 1. Elsevier Science, 1991.

HEBRARD, F.; KALCK, P. Cobalt-Catalyzed Hydroformylation of Alkenes: Generation and Recycling of the Carbonyl Species, and Catalytic Cycle. **Chemical Reviews,** v. 109, n. 9, p. 4272-4282, 2009.

HECK, R. F. Addition reactions of transition metal compounds. **Accounts of Chemical Research**, v. 2, n. 1, p. 10-16, 1969.

HELMS, B.; FRÉCHET, J. M. J. The Dendrimer Effect in Homogeneous Catalysis. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 348, n. 10-11, p. 1125-1148, 2006.

HEYDER, R. D. S. Poliésteres Dendríticos: aplicações em sistema de drug deliver e magnificação de efeito catalítico. 2016. (Doutor).

HOWARTER, J. A.; YOUNGBLOOD, J. P. Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane. **Langmuir**, v. 22, n. 26, p. 11142-11147, 2006.

HU, G. et al. Charge Transfer between Triphenyl Phosphine and Colloidal Silver: A SERS Study Combined with DFT Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 111, n. 24, p. 8632-8637, 2007.

HUBBUCH, J. et al. High gradient magnetic separation versus expanded bed adsorption: a first principle comparison. **Bioseparation**, v. 10, n. 1-3, p. 99-112, 2001.

JACINTO, M. J. Desenvolvimento de catalisadores magneticamente recuperáveis para reações de hidrogenação em fase aquosa. 2010. 156 (Doutor). Universidade de São Paulo

JACINTO, M. J. et al. Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General,** v. 338, n. 1–2, p. 52-57, 2008.

JACINTO, M. J.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Preparation of supported Pt(0) nanoparticles as efficient recyclable catalysts for hydrogenation of alkenes and ketones. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 15, p. 1971-1974, 2009.

JACINTO, M. J. et al. Preparation of recoverable Ru catalysts for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General,** v. 360, n. 2, p. 177-182, 2009.

JACINTO, M. J. et al. Catalyst Recovery and Recycling Facilitated by Magnetic Separation: Iridium and Other Metal Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 4, n. 5, p. 698-703.

KALESCKY, R.; KRAKA, E.; CREMER, D. New Approach to Tolman's Electronic Parameter Based on Local Vibrational Modes. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 478-495, 2014/01/06 2014.

KIM, H. et al. Resonance Raman and surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy methods to study solid catalysts and heterogeneous catalytic reactions. **Chemical Society Reviews,** v. 39, n. 12, p. 4820-4844, 2010.

KIM, J. et al. Heterogenized Catalysts Containing Cobalt—Rhodium Heterobimetallic Nanoparticles for Olefin Hydroformylation. **Catalysis Letters**, v. 128, n. 3-4, p. 483-486, 2009.

KOHLPAINTNER, C. W.; FISCHER, R. W.; CORNILS, B. Aqueous biphasic catalysis: Ruhrchemie/Rhône-Poulenc oxo process. **Applied Catalysis A: General,** v. 221, n. 1–2, p. 219-225, 2001.

KRAUSS, I. J.; WANG, C. C. Y.; LEIGHTON, J. L. Highly Regioselective and Diastereoselective Directed Hydroformylation of Allylic Ethers: A New Approach to Propionate Aldol Synthesis. **Journal of the American Chemical Society,** v. 123, n. 46, p. 11514-11515, 2001.

KRAYNOV, A.; MÜLLER, T. E. Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids, Applications of Ionic Liquids in Science and Technology. Prof. Scott Handy (ed), 2011.

LANDINI, D.; MAIA, A.; MONTANARI, F. Mechanism of phase-transfer catalysis. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 4, p. 112-113, 1977.

LEEUWEN, P. W. N. M. V. **Homogeneous Catalysis: Understanding the Art**. Kluwer Academic Publishers, 2004.

LEEUWEN, P. W. N. M. V.; CLAVER, C. **Rhodium Catalyzed Hydroformylation**. 1. Springer Netherlands, 2002.

LI, K. et al. Thermoregulated phase-transfer rhodium nanoparticle catalyst for hydroaminomethylation of olefins. **Catalysis Communications**, v. 34, p. 73-77, 2013.

LI, X. et al. Hydroformylation of methyl-3-pentenoate over a phosphite ligand modified Rh/SiO2 catalyst. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 17, n. 4, p. 351-354, 2008.

LI XIAN-MING et al. Phosphite Ligand Modified Supported Rhodium Catalyst for Hydroformylation of Internal Olefins to Linear Aldehydes. **Chemical Research in Chinese Universities,** v. 25, n. 5, p. 738-739, 2009.

LIKHOLOBOV, V. A.; MOROZ, B. L. Hydroformylation on Solid Catalysts. In: (Ed.). **Handbook of Heterogeneous Catalysis**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

LIN, Q.; SHIMIZU, K.-I.; SATSUMA, A. Kinetic analysis of reduction process of supported Rh/Al2O3 catalysts by time resolved in-situ UV–vis spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 419–420, p. 142-147, 2012.

LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.

LU, S.-M.; ALPER, H. Hydroformylation Reactions with Recyclable Rhodium-Complexed Dendrimers on a Resin. **Journal of the American Chemical Society,** v. 125, n. 43, p. 13126-13131, 2003.

LUCCHESE, A. M.; MARZORATI, L. Catálise de transferência de fase. **Química Nova,** v. 23, p. 641-652, 2000.

LYUBIMOV, S. E. et al. Rhodium-containing hypercross-linked polystyrene as a heterogeneous catalyst for the hydroformylation of olefins in supercritical carbon dioxide. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 9, p. 1116-1119, 2013.

MACKAY, A. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 9, p. 916-918, 1962.

MARCHETTI, M.; PAGANELLI, S.; VIEL, E. Hydroformylation of functionalized olefins catalyzed by SiO2-tethered rhodium complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 222, n. 1–2, p. 143-151, 2004.

MCCREA, K. R.; SOMORJAI, G. A. SFG-surface vibrational spectroscopy studies of structure sensitivity and insensitivity in catalytic reactions: cyclohexene dehydrogenation and ethylene hydrogenation on Pt (1 1 1) and Pt (1 0 0) crystal surfaces. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 163, n. 1–2, p. 43-53, 2000.

MOESER, G. D. et al. High-gradient magnetic separation of coated magnetic nanoparticles. **AIChE Journal**, v. 50, n. 11, p. 2835-2848, 2004.

OLIVAS, A.; JERDEV, D. I.; KOEL, B. E. Hydrogenation of cyclohexanone on Pt–Sn surface alloys. **Journal of Catalysis,** v. 222, n. 2, p. 285-292, 2004.

OLIVEIRA, A. G. D. et al. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Química Nova,** v. 27, p. 131-138, 2004. ISSN 0100-4042.

OLIVEIRA, K. C. B. et al. Phospholes as efficient ancillaries for the rhodium-catalyzed hydroformylation and hydroaminomethylation of estragole. **Applied Catalysis A: General,** v. 497, p. 10-16, 2015.

OLIVEIRA, R. L.; KIYOHARA, P. K.; ROSSI, L. M. High performance magnetic separation of gold nanoparticles for catalytic oxidation of alcohols. **Green Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 144-149, 2010.

OLIVEIRA, R. L. et al. On the Stabilization of Gold Nanoparticles over Silica-Based Magnetic Supports Modified with Organosilanes. **Chemistry – A European Journal,** v. 17, n. 16, p. 4626-4631, 2011.

OLMOS-ASAR, J. A.; MARISCAL, M. M. Modeling of Protected Nanoparticles. In: (Ed.). **Metal Clusters and Nanoalloys: From Modeling to Applications**. New York, NY: Springer New York, 2013. p.275-304.

ORESMAA, L. et al. Catalytic activity of linear chain ruthenium carbonyl polymer [Ru(CO)4]n in 1-hexene hydroformylation. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, n. 1, p. 113-116, 2009.

OSBORN, J. A. et al. The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, n. 0, p. 1711-1732, 1966.

OSWALD, A. A. et al. 31P NMR Studies of Catalytic Intermediates in Triphenylphosphine Rhodium Complex Hydroformylation Systems. In: (Ed.). **Phosphorus Chemistry**: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, v.171, 1981. cap. 104, p.503-509. (ACS Symposium Series).

PAGANELLI, S. et al. Hydroformylation of m-diisopropenylbenzene and 1-isopropyl-3-isopropenylbenzene for the preparation of the fragrance Florhydral®. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 247, n. 1–2, p. 138-144, 2006.

PARK, J. et al. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition,** v. 46, n. 25, p. 4630-4660, 2007.

PARLETT, C. M. A.; WILSON, K.; LEE, A. F. Hierarchical porous materials: catalytic applications. **Chemical Society Reviews,** v. 42, n. 9, p. 3876-3893, 2013.

PARSHALL, G. W. Trends and opportunities for organometallic chemistry in industry. **Organometallics**, v. 6, n. 4, p. 687-692, 1987.

PÉLISSON, C.-H. et al. Moving from surfactant-stabilized aqueous rhodium (0) colloidal suspension to heterogeneous magnetite-supported rhodium nanocatalysts: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. **Catalysis Today**, v. 183, n. 1, p. 124-129, 2012.

PERALA, S. R. K.; KUMAR, S. On the Mechanism of Metal Nanoparticle Synthesis in the Brust–Schiffrin Method. Langmuir, v. 29, n. 31, p. 9863-9873, 2013a.

______. On the Mechanism of Phase Transfer Catalysis in Brust–Schiffrin Synthesis of Metal Nanoparticles. **Langmuir**, v. 29, n. 48, p. 14756-14762, 2013b.

PHILIPPOT, K.; SERP, P. Concepts in Nanocatalysis. In: (Ed.). **Nanomaterials in Catalysis**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. p.1-54.

PHILIPSE, A. P.; VAN BRUGGEN, M. P. B.; PATHMAMANOHARAN, C. Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. **Langmuir**, v. 10, n. 1, p. 92-99, 1994.

PREGOSIN, P. S.; KUNZ, R. W. Motivation and Methodology. In: (Ed.). **31P and 13C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1979. p.1-15.

RASCH, M. Geschichte des Kaiser Wilhelm Instituts für Kohlenforschung 1913-1943. Weinheim: VCH, 1989.

RASCH, M. Eine Zufallsentdeckung und ihr Erfinder: 75 Jahre Oxo-Synthese. **Nachrichten aus der Chemie,** v. 61, n. 11, p. 1113-1116, 2013.

REETZ, M. T.; LOHMER, G.; SCHWICKARDI, R. Systhesis and Catalytic Activity of Dendritic Diphosphane Metal Complexes. **Angewandte Chemie International Edition in English,** v. 36, n. 13-14, p. 1526-1529, 1997.

RIOUX, R. M. et al. Influence of Particle Size on Reaction Selectivity in Cyclohexene Hydrogenation and Dehydrogenation over Silica-Supported Monodisperse Pt Particles. **Catalysis Letters**, v. 126, n. 1, p. 10-19, 2008.

ROELEN, O. Chemisehe Ver\~ertungagesellschaft mbH. Germany. 849 548 1938/1952.

ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C. et al. Rhodium-diphosphine complex bound to activated carbon: An effective catalyst for the hydroformylation of 1-octene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 213, n. 2, p. 177-182, 2004.

RÖSCH, N.; PACCHIONI, G. Electronic Structures of Metal Clusters and Cluster Compounds. In: (Ed.). **Clusters and Colloids**: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. p.5-88.

ROSSI, L. et al. Screening of Soluble Rhodium Nanoparticles as Precursor for Highly Active Hydrogenation Catalysts: The Effect of the Stabilizing Agents. **Topics in Catalysis,** v. 56, n. 13-14, p. 1228-1238, 2013.

ROSSI, L. M. et al. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 2906-2933, 2014.

ROSSI, L. M.; GARCIA, M. A. S.; VONO, L. L. R. Recent advances in the development of magnetically recoverable metal nanoparticle catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 23, p. 1959-1971, 2012.

ROSSI, L. M.; NANGOI, I. M.; COSTA, N. J. S. Ligand-Assisted Preparation of Palladium Supported Nanoparticles: a Step toward Size Control. **Inorganic Chemistry,** v. 48, n. 11, p. 4640-4642, 2009.

ROSSI, L. M. et al. Screening of Soluble Rhodium Nanoparticles as Precursor for Highly Active Hydrogenation Catalysts: The Effect of the Stabilizing Agents. **Topics in Catalysis**, v. 56, n. 13, p. 1228-1238, 2013.

ROSSI, L. M. et al. A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. **Applied Catalysis A: General,** v. 330, p. 139-144, 2007.

SA, J. et al. Magnetic manipulation of molecules on a non-magnetic catalytic surface. **Nanoscale**, v. 5, n. 18, p. 8462-8465, 2013.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Synergia, 2011.

SHI, Y. et al. Synthesis and characterization of TiO2 nanotube supported Rh-nanoparticle catalysts for regioselective hydroformylation of vinyl acetate. **RSC Advances**, v. 4, n. 107, p. 62215-62222, 2014.

SHLENSKAYA, V. I. et al. Choride Complexes of Rhodium (III) in Aqueous Solutions. **Inorganic and Analytical Chemistry,** v. 18, n. 8, p. 1525-1527, 1969.

SHUKLA, S. K.; LEDERER, M. A study of rhodium(III) perchlorate by paper electrophoresis and spectrophotometry. **Journal of the Less Common Metals**, v. 1, n. 3, p. 202-205, 1959.

SHYLESH, S. et al. In Situ Formation of Wilkinson-Type Hydroformylation Catalysts: Insights into the Structure, Stability, and Kinetics of Triphenylphosphine- and Xantphos-Modified Rh/SiO2. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 3, p. 348-357, 2013.

SILVA, F. P. D.; ROSSI, L. M. Palladium on magnetite: magnetically recoverable catalyst for selective hydrogenation of acetylenic to olefinic compounds. **Tetrahedron,** v. 70, n. 20, p. 3314-3318, 2014.

SILVA, N. D. J. D. C. Natália de Jesus da Silva Costa. 2012. (Doutorado). USP

SILVA, T. A. G.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Magnetically recoverable AuPd nanoparticles prepared by a coordination capture method as a reusable catalyst for green oxidation of benzyl alcohol. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 11, p. 2993-2999, 2013.

SILVA, T. A. G. et al. Volcano-like Behavior of Au-Pd Core-shell Nanoparticles in the Selective Oxidation of Alcohols. **Scientific Reports**, v. 4, p. 5766, 2014.

SMEETS, N. M. B. Amphiphilic hyperbranched polymers from the copolymerization of a vinyl and divinyl monomer: The potential of catalytic chain transfer polymerization. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 9, p. 2528-2544, 2013.

STARKS, C.; LIOTTA, C.; HALPERN, M. Basic Concepts in Phase-Transfer Catalysis. In: (Ed.). **Phase-Transfer Catalysis**: Springer Netherlands, 1994. cap. 1, p.1-22.

STARKS, C. M. Phase-transfer catalysis. I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts. **Journal of the American Chemical Society,** v. 93, n. 1, p. 195-199, 1971.

SUDHEESH, N.; CHATURVEDI, A. K.; SHUKLA, R. S. RhCl(TPPTS)3 encapsulated into the hexagonal mesoporous silica as an efficient heterogeneous catalyst for hydroformylation of vinyl esters. **Applied Catalysis A: General**, v. 409–410, p. 99-105, 2011.

TOLMAN, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical Reviews,** v. 77, n. 3, p. 313-348, 1977.

TRIMM, D. L. **Design of Industrial Catalysis**. New York: Elsevier, Scientific Publishing Company, 1980.

TROST, B. The atom economy--a search for synthetic efficiency. **Science,** v. 254, n. 5037, p. 1471-1477, 1991.

TUCHBREITER, L.; MECKING, S. Hydroformylation with Dendritic-Polymer-Stabilized Rhodium Colloids as Catalyst Precursors. **Macromolecular Chemistry and Physics,** v. 208, n. 15, p. 1688-1693, 2007.

TUDOR, R.; ASHLEY, M. Enhancement of Industrial Hydroformylation Processes by the Adoption of Rhodium-Based Catalyst: Part I. **Platinum Metals Review,** v. 51, n. 3, p. 116-126, 2007.

UMPIERRE, A. P.; DE JESÚS, E.; DUPONT, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 3, n. 9, p. 1413-1418, 2011.

USON, R. et al. Dinuclear Methoxy, Cyclooctadiene, and Barrelene Complexes of Rhodium(I) and Iridium(I). In: (Ed.). **Inorganic Syntheses**: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p.126-130.

VAN'T BLIK, H. F. J. et al. Structure of rhodium in an ultradispersed rhodium/alumina catalyst as studied by EXAFS and other techniques. **Journal of the American Chemical Society,** v. 107, n. 11, p. 3139-3147, 1985.

VIEIRA, C. G. et al. Synthesis of fragrance compounds from renewable resources: the aqueous biphasic hydroformylation of acyclic terpenes. **Catalysis Science & Technology,** v. 5, n. 2, p. 960-966, 2015.

VIEIRA, C. G. et al. Synthesis of Fragrance Ingredients by Tandem Hydroformylation-Cyclization of Limonene Catalyzed by Rhodium Complexes and Pyridinium p-Toluenesulphonate. **ChemCatChem,** v. 4, n. 6, p. 795-801, 2012.

VIEIRA, C. G.; DOS SANTOS, E. N.; GUSEVSKAYA, E. V. Synthesis of fragrance compounds from acyclic monoterpenes: Rhodium catalyzed hydroformylation and tandem hydroformylation/acetalization of linalool and β -citronellene. **Applied Catalysis A: General,** v. 466, p. 208-215, 2013.

W. E. JOHNSON, J. S. C. **Process for the isomerization of limonene to terpinolene** Estados Unidos da América. US 4551570 1985.

WHITESIDES, G. M. et al. Suppression of unwanted heterogeneous platinum(0)-catalyzed reactions by poisoning with mercury(0) in systems involving competing homogeneous reactions of soluble organoplatinum compounds: thermal decomposition of bis(triethylphosphine)-3,3,4,4-tetramethylplatinacyclopentane. **Organometallics**, v. 4, n. 10, p. 1819-1830, 1985.

WIDEGREN, J. A.; FINKE, R. G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 198, n. 1–2, p. 317-341, 2003.

WOLSEY, W. C.; REYNOLDS, C. A.; KLEINBERG, J. Complexes in the Rhodium(III)-Chloride System in Acid Solution. **Inorganic Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 463-468, 1963.

YANG, J.; LIU, H. A General Phase Transfer Approach for Metal Ions and Nanoparticles. In: (Ed.). **Metal-Based Composite Nanomaterials**: Springer International Publishing, 2015. cap. 2, p.11-29.

YAVUZ, C. T. et al. Magnetic separations: From steel plants to biotechnology. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 10, p. 2510-2521, 2009.

ZAKZESKI, J. et al. Spectroscopic investigation of the species involved in the rhodium-catalyzed oxidative carbonylation of toluene to toluic acid. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 42, p. 9903-9911, 2009.

ZETTSU, N. et al. Synthesis, Stability, and Surface Plasmonic Properties of Rhodium Multipods, and Their Use as Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 8, p. 1288-1292, 2006.

ZHANG, X. et al. Asymmetric hydroformylation of vinyl acetate catalyzed by zeolite-supported gelatin—Co—Ru complex. **Polymers for Advanced Technologies,** v. 12, n. 11-12, p. 693-696, 2001.

ZHANG, Y. et al. One-step Polyol Synthesis and Langmuir–Blodgett Monolayer Formation of Size-tunable Monodisperse Rhodium Nanocrystals with Catalytically Active (111) Surface Structures. **The Journal of Physical Chemistry C, v.** 111, n. 33, p. 12243-12253, 2007.

ZHOU, W.; HE, D. Anchoring RhCl(CO)(PPh3)2 to -PrPPh2 Modified MCM-41 as Effective Catalyst for 1-Octene Hydroformylation. **Catalysis Letters,** v. 127, n. 3-4, p. 437-443, 2009.

ZIMMERMANNA, F.; WOKAUNA, A. Giant gold clusters stabilized by triphenylphosphine ligands. **Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics,** v. 73, n. 5, 1991.

ANEXOS

Anexo A1. Tratamento de Resíduos

A síntese de magnetita recoberta com sílica, em um procedimento convencional, como o que foi utilizado nesse trabalho, geragrandes quantidades de resíduos, pois utiliza grandes volumes de solventes. Além disso, utiliza grandes quantidades de Igepal[®] CO-520, o surfactante que é usado no processo. Todos esses solventes são tratados no Setor Técnico de Tratamentos de Resíduos Químicos e Solventes (STRES) da Universidade de São Paulo. Em colaboração com a responsável pelo STRES, a Dra. Patrícia Busko Di Vitta, um método para recuperar esses solventes foi desenvolvido e é utilizado corriqueiramente, permitindo a utilização dos solventes recuperados continuamente no mesmo processo de síntese das NPs magnéticas. Um tratamento para a recuperação do surfactante também foi desenvolvido e, embora eficiente, ainda não é aplicado por ser mais trabalhoso.

O resíduo gerado forma um sistema trifásico composto por uma fase superior predominantemente de cicloexeno (95%), uma fase intermediária formada por 80% de metanol e uma fase mais densa formada por uma mistura marrom que contém todos os componentes da síntese, difícil de analisar (**Figura A1-1**). Os dados referentes às duas fases menos densas foram obtidos por análise de CG e podem variar dependendo do resíduo. Os dados aqui expostos foram obtidos a partir de um procedimento de separação acompanhado do início ao fim.

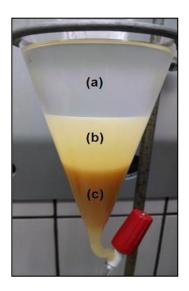


Figura A1-1:O sistema trifásico formado pelo resíduo gerado após a síntese das NPs magnéticas. (a) fase superior formada predominantemente por cicloexeno, (b) fase intermediária formada predominantemente por metanol e (c) fase mais densa, formada por uma mistura complexa de todos os componentes.

Para o processo de tratamento, as fases foram separadas. A fase superior (a) foi destilada, gerando cicloexano puro e um resíduo composto de metanol e cicloexano, que foi separado novamente em funil de separação e novamente destilado. Esse processo é feito diversas vezes objetivando a obtenção da maior quantidade possível de cicloexano (Figura A1-2). A fase composta por metanol (b) foi também destilada, recuperando metanol puro e deixando um resíduo composto de metanol e cicloexano, que também pôde ser separado e destilado (Figura A1-3). Os resíduos dessas separações igualmente foram todos destilados. Uma etapa importante do processo foi a redução da temperatura de alguns resíduos gerados após as destilações. Como o metanol e o cicloexano foram uma mistura azeotrópica e o surfactante aumenta a solubilidade de um solvente no outro, os resíduos foram armazenados a 8°C por algumas horas, processo que permitiu a formação de novo sistema bifásico que pôde ser separado e destilado.

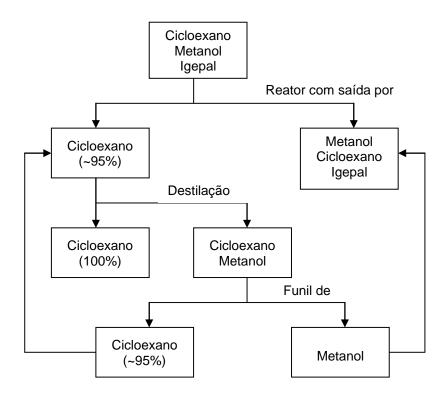


Figura A1-2: Esquema mostrando o processo de separação e destilação da fase superior.

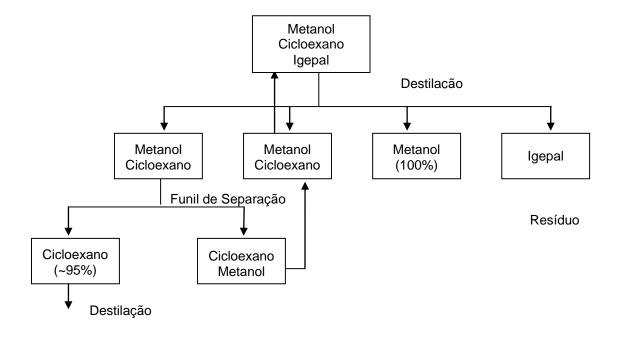


Figura A1-3: Esquema mostrando o processo de separação e destilação da fase intermediária.

O processo em questão propiciou a recuperação de 96% do cicloexano e 94% do metanol. A fase densa, formada pela mistura, contém, basicamente, ferro e o surfactante. Para o tratamento do resíduo, duas separações em coluna foram realizadas utilizando metanol como eluente: primeiro, o resíduo foi disperso em metanol e eluído em sílica. Em seguida, o surfactante obtido foi eluído em alumina. Após essas duas separações, o produto gerado rendeu 97% e, embora tenha ficado amarelado devido ao ferro da formulação, pôde ser utilizado para a síntese das NPs, conforme **Figura A1-4**.

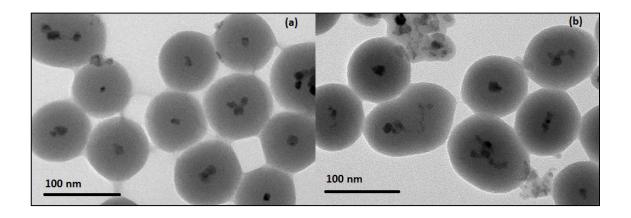


Figura A1-4: MET das NPs magnéticas core-shell obtidas com o (a) surfactante comercial e com o (b) surfactante recuperado.

Os resultados da recuperação foram confirmados por RMN, análise elementar e TG.

Anexo A2. Cálculo de metal na superfície de uma NP

Para realizar o cálculo da quantidade de metal que está na superfície de uma NP, alguns parâmetros devem ser considerados. O primeiro deles é o número de átomos envolvido em cada camada de coordenação que forma uma NP. O conjunto desses números, que vão formando as diversas camadas, é chamado de números mágicos e corresponde a uma configuração estável para cada camada da NP. Considerando uma configuração cúbica de corpo centrado, cada esfera, que representa um átomo, está cercada por outras 12 esperas, que se localizam nos vértices de um cubooctaedro. Uma segunda camada de esferas, que recobre a primeira, precisa de 42 esferas para atingir o segundo poliedro de coordenação das primeiras esferas. Uma terceira camada, 92 esferas, uma quarta 162 esferas e assim sucessivamente. Portanto, cada camada subsequente, representada por n, possui (10n²+2) esferas. Cada camada que se forma em um processo de formação de NPs, acaba por assumir a forma de um cubo octaedro que, matematicamente, pode ser distorcido pela rotação das suas faces triangulares para formar um icosaedro regular (Figura A2-1).

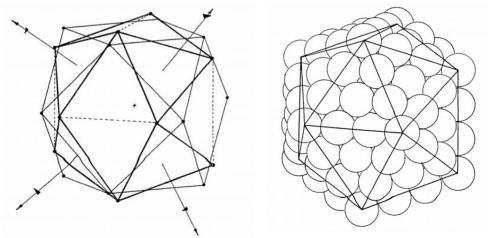
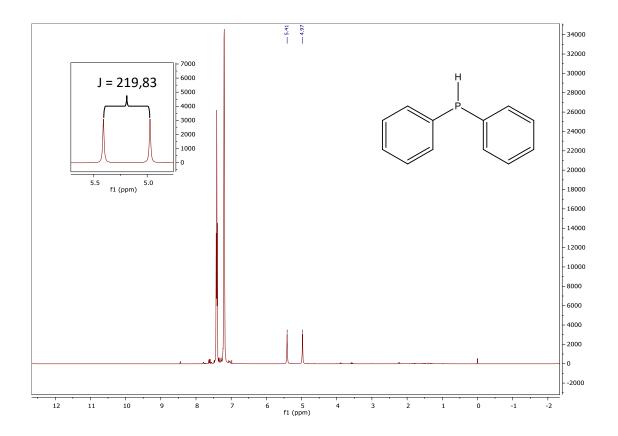
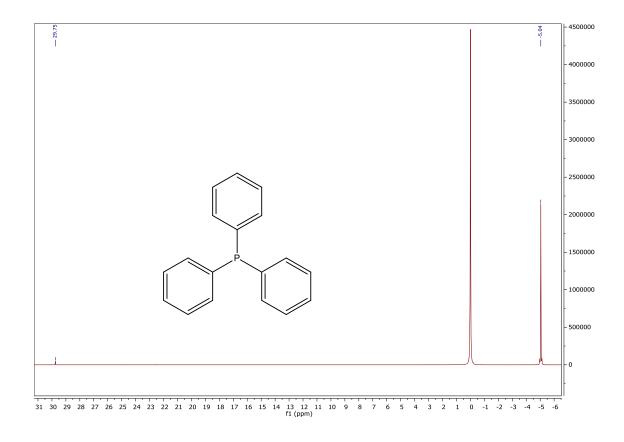


Figura A2-1: Representação do icosaedro derivado do cubo octaedro e esse aplicado à uma NP.

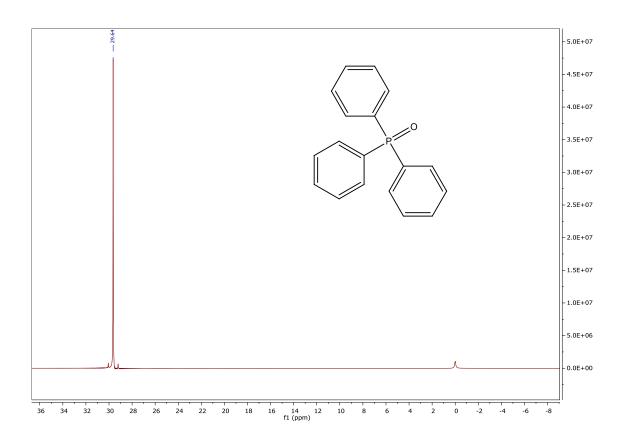
Cálculos matemáticos mostram que o empacotamento da estrutura icosaédrica é semelhante ao obtido para uma estrutura cúbica de corpo centrado e como somente parte dessas esferas é considerada na cela unitária para o cálculo de empacotamento, o conteúdo (C_n) delas é calculado pela equação C_n =10/3n³+ 0,15183n. Dessa equação deriva a densidade de empacotamento $P_n = \pi C_n/(6 \times n^3 \times 2.53615)$ =0,68818 + 0.03767n⁻². Obtidas essas informações, considerando r (raio atômico do elemento), d (diâmetro da NP) e V(volume da NPs como sendo volume da esfera de raio r (raio atômico do elemento) × número de átomos/densidade de empacotamento), calcula-se a porcentagem de átomos na superfície da NP. Exemplo, para um n = 2: 42 (número de átomos)/55 (número mágico) × 100 = 76,36%. A partir daí, calcula-se a quantidade em mol. Para saber quantas camadas escolher, utiliza-se novamente os números mágicos. Baseado no tamanho da NP calculado por MET observa-se a quantidade de camadas existentes.

Anexo A3. ¹H RMN da difenilfosfina

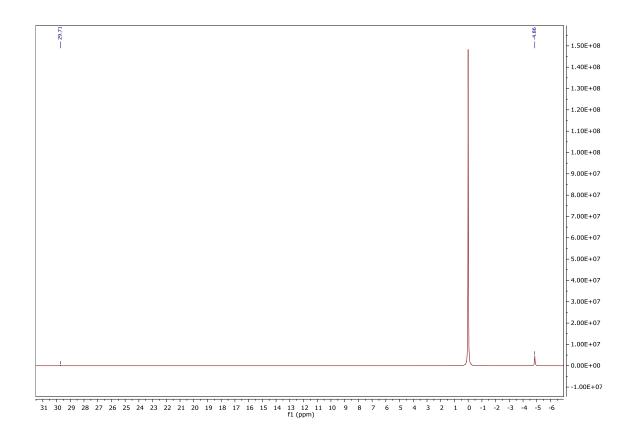




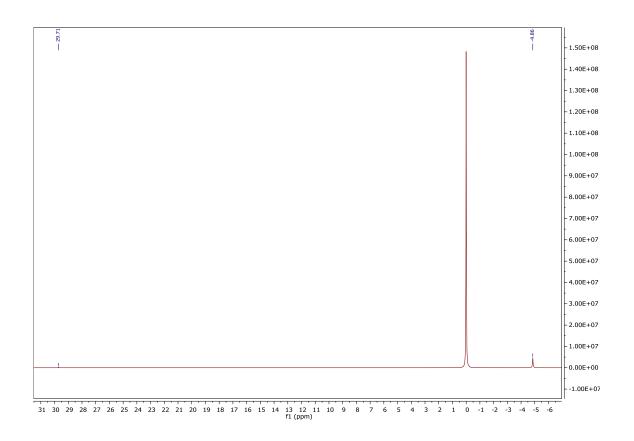
Anexo A5. ³¹P RMN do óxido de trifenilfosfina



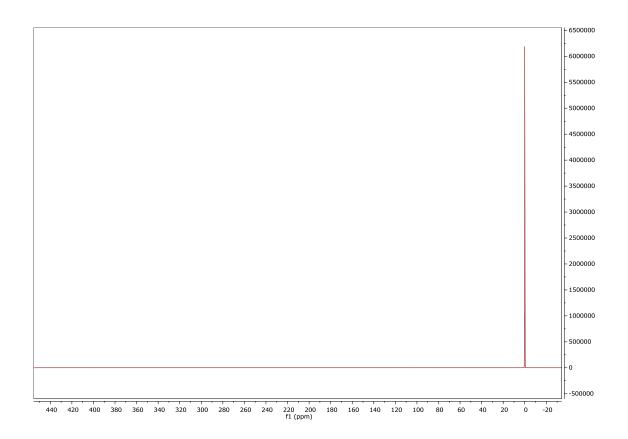
Anexo A6. ³¹P RMN de NPs RhTOAB com trifenilfosfina (assim que preparado)



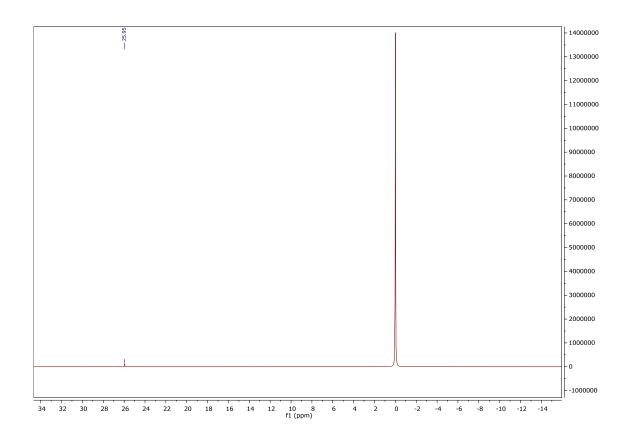
Anexo A7. ³¹P RMN de NPs RhTOAB com trifenilfosfina (depois de 24 horas)



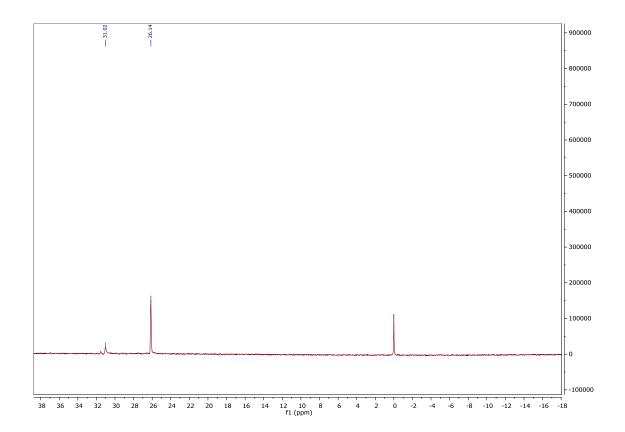
Anexo A8. ³¹P RMN de NPs RhTOAB



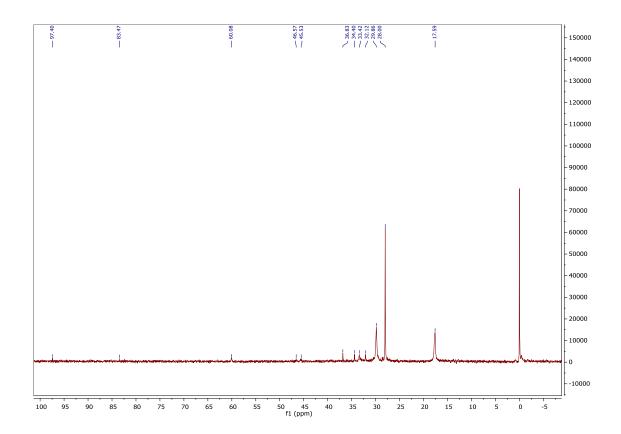
Anexo A9. ³¹P RMN de NPs RhTOAB com trifenilfosfina (após reação)



Anexo A10. ³¹P RMN de NPs RhPPh₃



Anexo A11. ³¹P RMN de NPs RhPPh₃(após a reação)



Anexo A12. Súmula Curricular

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Marco Aurélio Suller Garcia

Data e local de nascimento: 17 de fevereiro, São Paulo – SP.

2. FORMAÇÃO

Instituto de Química da Universidade de São Paulo – Licenciatura em

Química, 2008.

• Instituto de Química da Universidade de São Paulo - Bacharelado em

Química Ambiental, 2010.

• Fundação de Ensino para Osasco – Latu Sensu em Química Industrial,

2011.

3. EXPERIÊNCIA EM PESQUISA

• 2011-2016

Doutorado em Química - Instituto de Química da Universidade de São

Paulo (USP), São Paulo. Nanopartículas de Ródio: componentes para a

preparação de catalisadores para reações de hidroformilação de

olefinas. Bolsa CNPq. Orientadora: Liane Márcia Rossi.

• 2015-2016

Estágio de seis meses realizado na Universidade de Liverpool (UoL -

Inglaterra). Nanopartículas de ródio suportadas para reações de

hidrogenação de biomassa. Orientador: Jose A. Lopez-Sanchez.

• 2010-2010

Iniciação científica no Instituto de Química da Universidade de São (USP), São Paulo. *Tratamento de resíduos e descarte*. Orientadora: Patrícia Busko Di Vitta.

• 2008-2008

Iniciação científica no Instituto de Química da Universidade de São (USP), São Paulo. Danos em DNA em ratos transgênicos – modelo para a ELA.Orientadora: Marisa Helena Gennari de Medeiros.

4. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL:

• 2010-2011

Técnico de laboratório no Instituto de Química da Universidade de São (USP), São Paulo. Enquadramento CLT, concurso público.

• 2003-2010

Banco do Brasil S/A. Enquadramento CLT, concurso público. São Paulo.

• 2001-2002

Rulli Standard. Estágio em Mecânica Industrial.

5. TRABALHOS EM CONGRESSOS

- Gordon Research Conference Catalysis, 2014. Ligand stabilized Rh(0)
 nanoparticles as efficient hydroformylation catalysts. 2014.
- 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry. Magnetically Recoverable Rh Nanoparticles as Hydroformylation Catalysts. 2012.
- Anque ICCE 2012. Waste Treatment: Recovery of Both Cyclohexene
 and Methanol Used in the Synthesis of Magnetic Nanoparticles. 2012.

1º Simpósio Temático do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Minas Gerais - Catálise Aplicada à Síntese Orgânica.
Rh-TOAB as a Component of Designed Hydroformylation Catalyst. 2012.
16º CBCAT. Study of the catalytic activity of supported gold nanoparticles: effect of the metal reduction methodology. 2011.

6. PUBLICAÇÕES:

- GARCIA, MARCO A. S., HEYDER, RODRIGO S.; OLIVEIRA, KELLEY C.
 B., COSTA, JEAN C. S.; CORIO, PAOLA, GUSEVSKAYA, ELENA V.;
 SANTOS, EDUARDO N., BAZITO, REINALD C., ROSSI, LIANE M. Support
 Functionalization with Phosphine Containing Hyperbranched Polymer: A
 Strategy to Enhance Phosphine Grafting and Metal Loading in a
 Hydroformylation Catalyst. ChemCatChem. 2016. Prelo.
- FERRAZ, CAMILA P., GARCIA, MARCO A. S., TEIXEIRA-NETO, ERICO, ROSSI, LIANE M. Oxidation of benzyl alcohol catalyzed by gold nanoparticles under alkaline conditions: weak vs strong bases.
 RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences. 2016.
- MOURA, EDMILSON M; GARCIA, MARCO AURÉLIO SULLER; GONÇALVES, RENATO VITALINO; KIYOHARA, PEDRO K; JARDIM, RENATO; ROSSI, LIANE MARCIA. Gold Nanoparticles Supported on Magnesium Ferrite and Magnesium Oxide for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences, v. 1, p. 1-7, 2015.

- GARCIA, MARCO A. S.; OLIVEIRA, KELLEY C. B.; COSTA, JEAN C. S.;
 CORIO, PAOLA; GUSEVSKAYA, ELENA V; DOS'SANTOS, EDUARDO N.;
 ROSSI, LIANE M. Rhodium Nanoparticles as Precursors for the Preparation of an Efficient and Recyclable Hydroformylation Catalyst. ChemCatChem, v. 7, p. 1566-1572, 2015.
- GARCIA, MARCO A. S.; SILVESTRE, DANIEL M.; NOMURA, CASSIANA
 S.; ROSSI, LIANE M. Determination of Metal Loading in Heterogeneous
 Catalyst by Slurry Sampling Flame Atomic Absorption Spectrometry. Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso), v. 1, p. 1-6, 2014.
- ROSSI, L. M.; MARCO A. S. GARCIA; LUCAS L. R. VONO; THIAGO L. T. FARIA; JOSE A. LOPEZ-SANCHEZ. Screening of Soluble Rhodium Nanoparticles as Precursor for Highly Active Hydrogenation Catalysts: The Effect of the Stabilizing Agents. Topics in Catalysis, v. 56, p. 1228-1238, 2013.
- GARCIA, MARCO A. S.; VONO, LUCAS L. R. Recent advances in the development of magnetically recoverable metal nanoparticle catalysts.
 Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, p. 1959-1971, 2012.