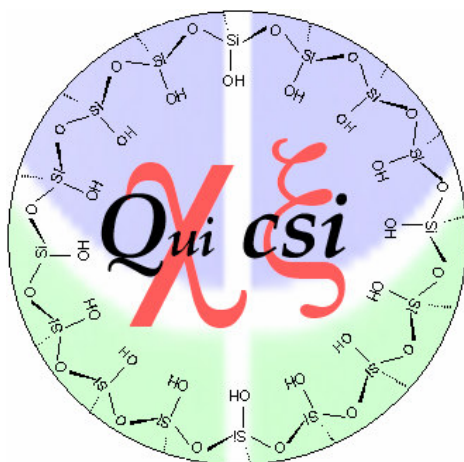


**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Sílicas hexagonais mesoporosas modificadas com  
aminas para a adição nitrometano em  
ciclopentenona



**Dissertação de Mestrado**

**Autora:** Edimar de Oliveira

**Orientador:** Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília-DF/2006

***Aos meus pais, Edna e Vilmar, pelo  
apoio e carinho  
Ao professor Sérgio Brito, pelo  
incentivo nesta caminhada***

## AGRADECIMENTOS

*À Deus por dar-me saúde, força em todos os momentos da vida.*

*Ao meu orientador e amigo professor Alexandre G. S. Prado pelo constante incentivo e por tudo que me ensinou. Brigadão, principalmente, pela confiança depositada no meu trabalho de mestrado.*

*À Universidade de Brasília e Instituto de Química pelo apoio, e ao (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.*

*À minha família, agradeço todo o amor, carinho e compreensão, principalmente, aos meus avós e tios (Bete, Daiton, Eliseu, Rosimeire, Jane e Odélio) sem deixar de lado a alegria de meus priminhos (Allana, Ananda e Danton).*

*Aos professores membros da banca examinadora: Osvaldo Antônio Serra e Eduardo Tonon pela participação e colaboração com este trabalho.*

*Ao professor Peter pela contribuição e auxílio prestado durante o desenvolvimento do trabalho.*

*Aos amigos do Grupo QuiCSI, Elaine, Jocilene, Lukão, Lukinha, Aline, Jonas, Priscila, Carol, Libna, Jéssica e Sheila pela amizade e sobretudo pelo respeito.*

*Aos colegas Afrânio e Carlos César pelas longas e pacientes conversas, deixando nas entrelinhas vários conhecimentos.*

*Aos colegas do curso de pós-graduação, em especial Lígia, Wender, Guilherme, Rafael, Ricardo, Andréia, Fernando, Adão e aos colegas da graduação, Adolfo, Ingrid e Punk.*

*Aos funcionários do Instituto de Química em especial, Júnior, Vênis, Inocência, Eduardo e outros que possam ter colaborado indiretamente para a realização deste trabalho.*

*As colegas do “puxadinho” Elaine, Luciana e Joice pela convivência, e principalmente pela paciência.*

*A galera de “Tuiuiu”, Lara, Larissa, Thaiana e Sandra pela sinceridade de uma amizade, onde vi que a distância não é suficiente para separar as amigas.*

*E a todas aquelas pessoas com quem convivi e que por algum descuido esqueci de agradecer!*

## RESUMO

O novo agente sililante SiTMG e o agente sililante comercial Gly foram ancorados na superfície da sílica pelo processo sol-gel, direcionado por n-dodecilamina, obtendo sílicas hexagonais mesoporosas funcionalizadas: CatTMG e SiGly. O material SiGly foi modificado com etilenodiamina para a obtenção do catalisador Caten. Os métodos de caracterização (TG, FT-IR,  $^{29}\text{Si}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN) comprovaram que os catalisadores apresentaram centros ativos dispersos em sua estrutura e que estavam covalentemente ligados a matriz inorgânica. Estes materiais foram usados para catalisar a adição de nitrometano em ciclopentenona. O sólido CatTMG mostrou rendimento de 85 % em 90 min de reação para 5 ciclos catalíticos aplicando um excesso molar de 5 vezes de nitrometano. Para a mistura equimolar, CatTMG mostrou ótimo rendimento de 97 % em 3 h de reação, mesmo depois de 15 ciclos catalíticos. O Caten apresentou o mesmo rendimento em 30 min de reação e manteve um rendimento de 70 % após 4 ciclos catalíticos e 35 % de rendimento após 10 ciclos. Foi comprovado que o produto estava adsorvido no material Caten dificultando a sua extração, e conseqüentemente, a reaplicação do mesmo.

## **ABSTRACT**

The new silylant agent SiTMG and commercial silylant agent Gly were anchored onto the silica gel in the presence of the n-dodecylamine template, modified hexagonal mesoporous silica CatTMG e SiGly. Ethylenediamine was incorporated on the epoxide group of the SiGly in order to obtain the catalyst Caten. These compounds were characterized by using (TG, FT-IR, <sup>29</sup>Si-RMN, <sup>13</sup>C-RMN) techniques. These materials have been used to catalyse the addition of nitromethane to cyclopentenone. The catalytic efficiency of CatTMG was followed and the quantitative conversion was observed after 3 h of reaction. The catalyst was recovered and reused 15 times, maintaining about 97 % of its catalytic efficiency. The same reaction presented a quantitative conversion in 30 min of reaction when catalysed by Caten.

# Índice

<b>RESUMO</b>	vi
<b>ABSTRACT</b>	vii
Lista de Figuras	x
<b>1. Exórdio</b>	<b>1</b>
1.1 Química verde: Inovações e desafios	3
1.2 Catalisadores Heterogêneos	6
1.3 Suportes	8
1.4 Sílica gel	8
1.5 Sílica Hexagonal Mesoporosa	12
1.6 Reação de Adição de Michael	18
1.7 Os nitrocompostos	21
<b>2. Objetivos</b>	<b>24</b>
<b>3. Procedimento Experimental</b>	<b>25</b>
3.1 Reagentes e solventes	25
3.2 Síntese dos catalisadores	25

3.2.1 Catalisador a base de sílica modificada com tetrametilguanidina (CatTMG)	25
3.2.1.1 Obtenção do novo agente sililante contendo tetrametilguanidina (SiTMG)	25
3.2.1.2 Obtenção da sílica hexagonal mesoporosa contendo SiTMG	26
3.2.2 Catalisador a base de sílica modificada com etilenodiamina (Caten)	26
3.2.2.1 Obtenção da sílica hexagonal mesoporosa contendo o grupo glicidóxico	26
3.2.2.2.Ancoramento da etilenodiamina em SiGly	27
3.3 Caracterização dos materiais	27
3.3.1 Análise Termogravimétrica	27
3.3.2 Área superficial	27
3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho	27
3.3.4 Espectroscopia de RMN de $^{29}\text{Si}$ e $^{13}\text{C}$ no estado sólido	28
3.4 Adição de nitrometano em ciclopentenona	28
3.5 Caracterização do produto	29
3.6 Estudos Cinéticos	29



3.. Reciclagem dos catalisadores	<b>29</b>
4. Resultados e Discussão	<b>31</b>
4.1. Síntese e caracterização dos catalisadores	<b>35</b>
4.1.1 Análise Termogravimétrica	<b>35</b>
4.1.2 Área superficial	<b>37</b>
4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho	<b>37</b>
4.1.4 Espectroscopia de RMN de $^{29}\text{Si}$ no estado sólido	<b>39</b>
4.1.5. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido	<b>42</b>
4.2 Resultados catalíticos	<b>44</b>
4.2.1 Estudos cinéticos	<b>44</b>
4.2.2 Reciclagem dos catalisadores	<b>50</b>
5. Conclusões	<b>58</b>
6. Referências Bibliográficas	<b>60</b>

## Lista de Figuras

Figura 1. Algumas reações catalisadas por sólidos básicos.	7
Figura 2. Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano.	9
Figura 3. Reação da sílica gel com um agente sililante.	10
Figura 4. Rotas para o ancoramento de um agente sililante na superfície da sílica gel: Rota A (rota heterogênea) e rota B (rota homogênea).	11
Figura 5. Formação da sílica mesoporosa MCM-41.	12
Figura 6. Formação da sílica hexagonal mesoporosa.	14
Figura 7. Formação da sílica hexagonal mesoporosa pela rota homogênea.	16
Figura 8. Preparação da sílica hexagonal mesoporosa pela rota heterogênea.	17
Figura 9. Esquema das reações de condensação aplicando os catalisadores.	20
Figura 10. Estruturas moleculares de guanidinas.	21
Figura 11. Preparação das prostaglandinas.	22
Figura 12. Preparação dos aleloquímicos.	23
Figura 13. Síntese do novo agente sililante SiTMG.	31

Figura 14. Obtenção do CatTMG a partir da co-condensação de TEOS e SiTMG.	<b>32</b>
Figura 15. Reação de co-condensação do TEOS e de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano para a formação da sílica hexagonal mesoporosa SiGly.	<b>33</b>
Figura 16. Mecanismo da reação de SiGly com a etilenodiamina.	<b>34</b>
Figura 17. Esquema do produto obtido Caten.	<b>35</b>
Figura 18. Curva termogravimétrica de CatTMG.	<b>36</b>
Figura 19. Curva termogravimétrica de Caten.	<b>36</b>
Figura 20. Espectro na região do infravermelho para CatTMG.	<b>38</b>
Figura 21. Espectros na região do infravermelho para SiGly e Caten.	<b>38</b>
Figura 22. Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si para CatTMG.	<b>39</b>
Figura 23. Representação dos átomos de silício na estrutura da sílica modificada.	<b>40</b>
Figura 24. Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si para SiGly e Caten .	<b>41</b>
Figura 25. Reação de hidrólise dos grupos siloxanos gerando grupos silanóis livres.	<b>41</b>
Figura 26. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para CatTMG.	<b>42</b>
Figura 27. Espectros de RMN de <sup>13</sup> C dos materiais SiGly e Caten.	<b>43</b>

- Figura 28. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o produto 3-nitrometilciclopentanona. **44**
- Figura 29. Estudo cinético da formação de 3-nitrometilciclopentanona aplicando o catalisador CatTMG. **45**
- Figura 30. Estudo cinético da formação de 3-nitrometilciclopentanona aplicando Caten. **46**
- Figura 31. Processo catalítico da adição nitrometano em ciclopentenona catalisada por sílica hexagonal mesoporosa modificada contendo grupos básicos de Lewis: *Passo 1*) adsorção dos reagentes; *2*) reação propriamente dita, *3*) dessorção do produto, *4*) liberação dos sítios ativos para um novo processo reacional. **47**
- Figuras 32. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para a reação de nitrometano e ciclopentenona catalisada por CatTMG. **48**
- Figura 33. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para a reação de nitrometano e ciclopentenona catalisada por Caten. **48**
- Figura 34. Ciclo catalítico proposto para a reação de adição de nitrometano em ciclopentenona catalisada por CatTMG. **51**
- Figura 35. Ciclo catalítico proposto para a reação de adição de nitrometano em ciclopentenona catalisada por Caten. **52**
- Figura 36. Ciclo catalítico da reação de adição de nitrometano em ciclopentenona realizada em 90 min a  $50^\circ\text{C}$  com o catalisador CatTMG. **53**

Figura 37. Ciclo catalítico da reação de adição de nitrometano em **54** ciclopentenona realizada em 3 h a 50°C com o catalisador CatTMG.

Figura 38. Ciclo catalítico da reação de adição de nitrometano em **55** ciclopentenona realizada em 30 min a 50°C com o catalisador Caten.

Figura 39. Ciclo catalítico da reação de adição de nitrometano em **56** ciclopentenona realizada em 30 min a 50°C após a extração do produto do catalisador Caten.

## 1. Exórdio

O papel da química na sociedade é de notório saber, pois via as manipulações químicas, a população tem acesso aos medicamentos, fertilizantes e agroquímicos, aos aditivos e conservantes alimentares, aos tratamentos de esgoto, entre outras coisas. A sociedade atual não poderia sobreviver na ausência dos processos químicos industriais tão presentes e cotidianos para vida do planeta. Porém, o papel desta nobre ciência é vista popularmente com maus olhos, visto que a química chega à mídia quase sempre como um grave problema. Esta visão sempre conecta a química à poluição dos rios, ao efeito estufa, à depredação da camada de ozônio, ao câncer causado pelos lixos tóxicos, bem como as clássicas crianças acéfalas nascidas em Cubatão em meados de 1980, etc.

Deve-se ressaltar que este papel tão maligno da química aos olhos mais distantes da ciência tem que ser mudado. A introdução das belezas da química à população é uma necessidade atual. Porém, para apresentar o lado benigno da química, os profissionais do ramo têm que assumir os seus erros e melhorar os processos a fim de encontrar uma química que auxilie a todos que seja menos nociva ao meio ambiente e a população.

Ao se defrontar com o artigo 225 do capítulo VI da Constituição da República Federativa do Brasil:

*“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”*

E ao se deparar com escritores de boa influência na mídia.<sup>1</sup>

*“O homem está abalando o equilíbrio físico-químico do universo”:*

O químico pode ter a certeza que a sua imagem está um tanto quanto abalada.

Diante destas tão infames relações da química com lado mal da humanidade, muitos cientistas começaram a ter um consenso de uma química mais sustentável, mais benigna. Não se preocupando somente com os aspectos da mídia avassaladora (que tem autonomia de eleger ou destruir alguém), mas tendo em mente as maleficências geradas pelos processos químicos e a busca de métodos químicos alternativos que sejam mais delicados ao meio ambiente. A ambição da procura de novos processos químicos alinhados com a preservação da natureza é maior que o conceito de um desenvolvimento sustentável. Pois além de produzir benefícios à humanidade, esta ambição está preocupada com a qualidade do meio-ambiente, então se pode denominar que esta química não é somente sustentável, mas ela é química verde.

Pode-se dizer que talvez esta seja a solução não somente para imagem do químico, mas para a preservação da vida. Para fundamentar estes devaneios verdes, pode-se tomar posse da hipótese de Gaia (Mãe Terra, do grego). Esta hipótese é baseada em algumas leis termodinâmicas, e denomina a Terra como um ser vivo e pulsante que tem capacidade de regular a temperatura e a sua composição, bem como manter-se ou não confortável aos seres vivos.<sup>2</sup> Na atual conjuntura parece que Gaia permitiu que o destino humano esteja à mercê de um planeta poluído e com os escassos recursos naturais e essenciais. Assim, a manutenção de Gaia depende de atitudes coerentes e sadias que estejam ligadas a prevenção do meio ambiente<sup>3</sup>. Assim, a atitude dos químicos tem que ser centrada não somente em hipóteses, mas em fatos concretos que possam ajudar a manutenção e melhoria do nosso planeta, ou melhor, de Gaia.

Se um dia a química conseguir conciliar a produção com meio ambiente, talvez a visão popular da química possa ser alterada. Mais ainda, talvez o mundo possa ser melhor.

## 1.1 Química verde: Inovações e desafios

A química desempenha um papel apreciável na sociedade concedendo inúmeros produtos que atendam as necessidades da humanidade. Em contra partida, nos dias atuais, a produção química vem gerando alguns problemas dentro da atividade industrial, vista como a grande causadora de poluição decorrente da formação de subprodutos tóxicos e a contaminação do meio ambiente, assim como do próprio homem expostos a estes “lixos perigosos”. Esta preocupação, em relação ao descarte destes xenobióticos está se tornando uma exigência mundial, e tanto a sociedade civil quanto autoridades governamentais pressionam as indústrias para buscarem alternativas favoráveis ao desenvolvimento de processos menos nocivos para o meio ambiente.<sup>4-7</sup>

Diante dessa problemática industrial, um fator preponderante é o grande volume de efluentes tóxicos produzidos por vários processos químicos que requerem urgentemente serem tratados e/ou reciclados antes de serem descartados, com conseqüente minimização da geração de resíduos tóxicos e produção de gases indesejáveis, havendo assim a preservação ambiental.

Elegendo-se como regra que a química deve manter e melhorar a qualidade de vida faz-se nascer medidas para um desenvolvimento sustentável por onde almeja a diminuição aos danos causados ao planeta. Este novo direcionamento consolidado pela química, denomina-se química verde ou (química sustentável, química limpa, química ambientalmente benigna). No entanto, a denominação *green chemistry* (química verde em português brasileiro) foi adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Mais ainda, o termo química verde é o mais utilizado atualmente, e pode ser definido (esta é a definição mais aceita): como a criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas à saúde humana e ao meio ambiente<sup>5-8</sup>. O termo “perigosa” é usado num contexto mais abrangente, ora físico (explosão, inflamabilidade), toxicológico (carcinogênicos, mutagênicos) e global (mudanças climáticas, destruição da camada de ozônio).



A química verde foi oficializada em 1991, pela Agência de proteção ambiental americana (EPA), podendo ser encarada como a associação do desenvolvimento da química à busca da auto-sustentabilidade.<sup>5-8</sup> A química verde é proposta como uma filosofia que expressa uma nova alternativa de cunho tecnológico e científico que visa à preservação dos recursos naturais e não deixando de lado a preocupação com a saúde humana. Estes preceitos de química verde estão alicerçados sobre doze princípios:

- 1. É melhor prevenir a formação de subprodutos do que tratá-los posteriormente;*
- 2. Os métodos sintéticos devem ser otimizados para maximizar a incorporação de todos os materiais envolvidos nos produtos finais;*
- 3. Sempre que possível direcionar rotas sintéticas no sentido de substituir compostos de alta toxicidade por compostos de menor toxicidade;*
- 4. Os produtos químicos deverão ser desenvolvidos preservando a eficácia da função desejada, reduzindo sua toxicidade;*
- 5. O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc) deve ser eliminado, quando possível, ou usado de maneira inócua;*
- 6. Os métodos sintéticos devem ser realizados sempre que possível à pressão e temperatura ambientes, para reduzir os gastos energéticos durante um processo químico que representa um impacto econômico e/ou ambiental;*
- 7. As matérias primas devem ser de fontes renováveis, os produtos e subprodutos de processos químicos deverão ser reutilizados sempre que possível;*
- 8. A derivatização (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários) deve ser minimizada ou evitada quando possível;*
- 9. A aplicação de reagentes catalíticos para aumentar a velocidade e rendimento reacional são superiores aos reagentes estequiométricos;*

**10.** *Os produtos químicos devem ser desenvolvidos para não persistirem no ambiente e que se degradem em produtos inócuos;*

**11.** *Desenvolver metodologias analíticas que permitem monitoramento de processo em tempo real, para controlar e evitar a formação de compostos tóxicos;*

**12.** *Desenvolver uma química segura para prevenir acidentes, as substâncias usadas nos processos químicos devem ser escolhidas de maneira a minimizar a potencialidade de acidentes, tais como explosões, derrames, incêndios e escapes.*<sup>6,7</sup>

Diante destes preceitos, a catálise assume um dos pilares fundamentais e irrefutáveis da química verde, oferecendo vantagens sobre as reações estequiométricas em termos de seletividade e minimização de energia<sup>8,9</sup>. Trabalhos focalizados na aplicação de catalisadores revelam papel importantíssimo em pesquisas na área de química, propiciando benefícios ecológicos, humanos, sociais e econômicos. A idéia de desenvolver processos químicos que envolvam a catálise podem também ser estendidas a biocatálise,<sup>10,11</sup> e também a fotocatalise.<sup>12</sup>

Um caminho bastante atrativo para o desenvolvimento de tecnologias limpas, é sem dúvida a preparação de catalisadores sólidos aplicados não só a remoção de contaminantes dispersos em efluentes,<sup>13,14</sup> mas principalmente, a catálise de reações químicas visando a maximização das reações e minimização de resíduos formados durante o processo reacional.<sup>8,9</sup> Desta maneira, as habilidades destes compostos sólidos sugerem sua alta aplicabilidade em processos reacionais, principalmente no segmento industrial.

Esta série de critérios que endossam a química verde como filosofia, é nada mais que uma das iniciativas a redução do impacto ambiental. Esta nova ideologia incentiva a implementar a química verde em escala comercial e industrial e também em instituições de ensino e/ou pesquisa científica.<sup>4</sup>

## 1.2 Catalisadores Heterogêneos

Um dos principais problemas causados pelos processos químicos é a grande quantidade de efluentes e resíduos tóxicos gerados pelos processos tradicionais que não são específicos e seletivos, gerando enormes quantidades de subprodutos indesejáveis, os quais são descartados. A melhoria da eficiência dos processos pode ser realizada pela aplicação de catalisadores. Porém, o uso de catalisadores apresenta o inconveniente da separação catalisador/produto na mistura reacional durante o processo. Mais ainda, os processos de extração dos catalisadores geralmente os destroem.<sup>15</sup>

Neste contexto, uma das áreas de pesquisa que tem atraído a atenção em química é o ancoramento de catalisadores em suportes para obter catalisadores sólidos, onde reagentes de interesse são suportados em matrizes poliméricas tanto orgânicas como inorgânicas. Os compostos quando aplicados em reações possuem a grande vantagem de sua fácil separação do meio reacional e de sua capacidade em ser reciclado.<sup>8,9</sup> Estes materiais, além de poderem ser aplicados em catálise também podem ser utilizados materiais na remoção de contaminantes despejados em efluentes, com conseqüente interação do catalisador com os compostos que almejam remover sendo estes pesticidas,<sup>16,17,18,19</sup> corantes<sup>12</sup> ou mesmo traços de metais em sistemas aquosos.<sup>20,21</sup> Estas habilidades se mostram pronunciadas na minimização da quantidade de resíduos gerados durante o processo reacional, principalmente na indústria da química fina onde é observada grande formação de subprodutos podendo ser tóxicos ou não.<sup>22</sup>

Outra vantagem de imobilizar catalisadores em suportes, quando comparada ao uso em fase homogênea, é a segurança em obter um catalisador na concentração desejada, o que pode ser impossível sob condições homogêneas devido a limitação de solubilidade do mesmo no meio reacional. Outra contribuição marcante é separar produto/catalisador da mistura reacional; esta etapa tem generalizações em relação ao largo volume do desperdício de efluentes (tipicamente sais e contaminação do meio aquático)<sup>23</sup>. Também, o processo de remoção do catalisador, apresenta o

inconveniente de destruí-lo durante esta etapa da reação. Desta maneira, a eliminação deste passo seria totalmente favorável, sendo uma grande meta a ser conquistada pela química verde. Pois estes sólidos apresentam um grande potencial ambiental.<sup>23</sup>

Dentre os diversos catalisadores aplicados em catálise heterogênea, os sólidos básicos merecem destaque, visto que a imobilização de bases de Lewis e/ou de Brønsted também permite a formação de vários catalisadores heterogêneos, que são extremamente aplicados em diversas reações orgânicas,<sup>24,25</sup> conforme descrito na Figura 1.

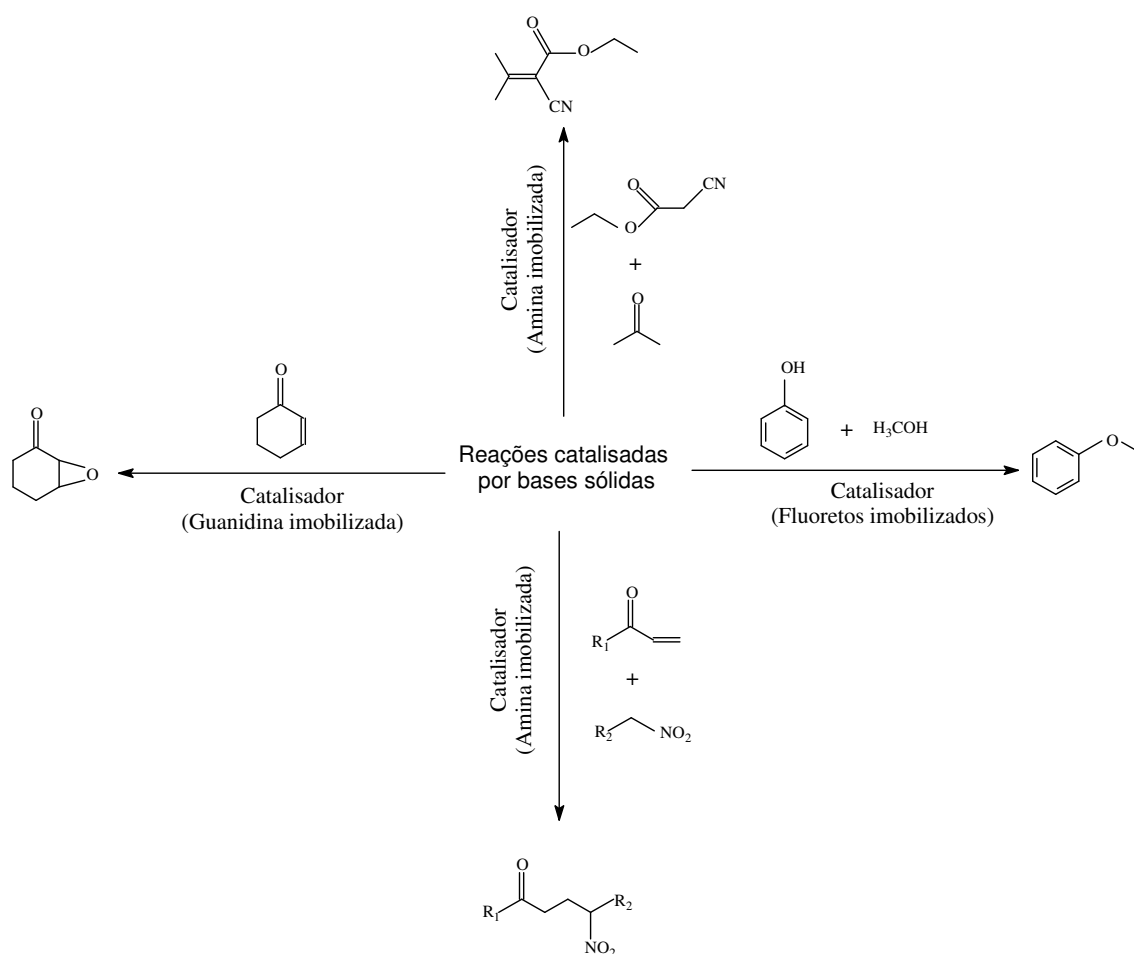


Figura 1. Algumas reações catalisadas por sólidos básicos.

### 1.3 Suportes

A preparação de materiais com superfícies poliméricas quimicamente modificadas vem crescendo muito nos últimos anos, visto que uma das propriedades marcantes está relacionada com o polímero, denominado também de suporte.<sup>26</sup> Dentre os materiais poliméricos podem ser destacados os compostos orgânicos como poliuretana,<sup>27</sup> celulose,<sup>12</sup> poliamida,<sup>28</sup> dextrana<sup>29</sup> e os inorgânicos como a sílica,<sup>9</sup> zeólitas,<sup>30</sup> alumina,<sup>31</sup> argilas,<sup>32</sup> e uma gama de óxidos metálicos.<sup>33-35</sup>

Dentre os compostos inorgânicos a sílica gel é amplamente utilizada, devido à estabilidade química da matriz inorgânica e por manter as propriedades químicas da molécula que é imobilizada no suporte.<sup>23</sup> Após a imobilização do reagente no suporte, o novo material pode ser usado em catálise,<sup>36</sup> extração de cátions,<sup>37</sup> remoção de corantes,<sup>12</sup> e agroquímicos,<sup>19,20</sup> fases estacionárias em cromatografia,<sup>38</sup> trocadores iônicos,<sup>39</sup> entre outros.

Na escolha de um material como suporte, têm-se algumas considerações relevantes como: sua estabilidade térmica e química durante o processo reacional e a estrutura do suporte deve apresentar sítios ativos bem distribuídos e serem facilmente acessíveis.<sup>8,9,23</sup> Geralmente requer que o suporte tenha razoável área superficial (tipicamente maior que  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), e apresentar uma estrutura mesoporosa (maior que  $20 \text{ \AA}$ ) permitindo fácil difusão na reação dos sítios ativos. Neste sentido, a sílica gel apresenta alta área superficial (maior que  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e tamanho de poroso ( $5$  a  $500 \text{ \AA}$ ).<sup>23</sup>

### 1.4 Sílica gel

A sílica gel pode ser considerada como produto de síntese da condensação do ácido silícico, para dar a formação a uma estrutura amorfa, constituindo um polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e grupos silanóis (Si-O-H) cobrindo toda a sua superfície. A distribuição desigual de densidade eletrônica nesses últimos grupos apresenta a sílica um caráter levemente ácido com características de

ácido de Bronsted.<sup>40</sup> Estes sítios ácidos são responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica e dependendo da maneira como os grupos silanóis encontram-se dispostos, são denominados vicinais, isolados ou geminais.<sup>40</sup> Uma ilustração da disposição dos grupos silanóis encontra-se na Figura 2.

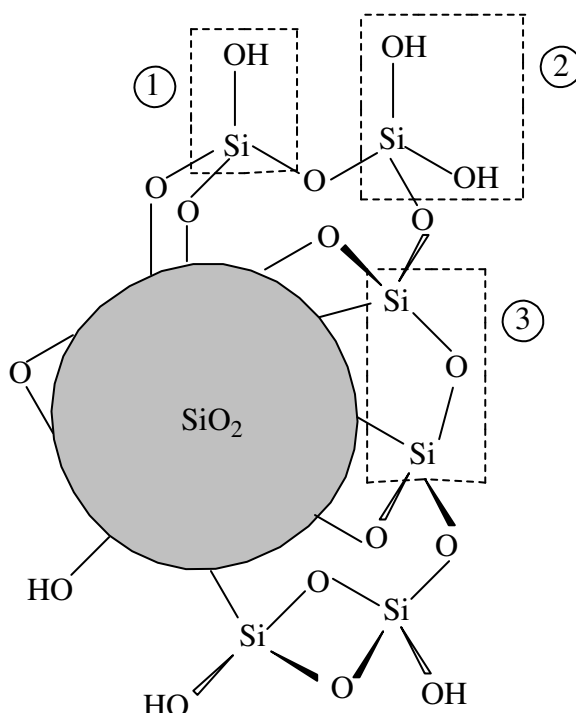


Figura 2. Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3).

Os grupos silanóis conferem a sílica às propriedades polares, e também são responsáveis por suas propriedades adsorptivas. Os sítios ácidos de Bronsted respondem pela reatividade da sílica, neste caso é interessante que os silanóis estejam livres para possíveis interações antes de efetuar quaisquer reações.<sup>40</sup>

Uma maneira de se explorar a reatividade dos grupos silanóis na superfície da sílica consiste na reação de sililação, onde trialcoxissilanos passa a ser quimicamente ligado com os grupos silanóis dispersos na superfície da sílica, cuja operação é denominada de organofuncionalização, depois de formado o novo composto é liberado o álcool correspondente,<sup>15</sup> conforme representado na Figura 3.

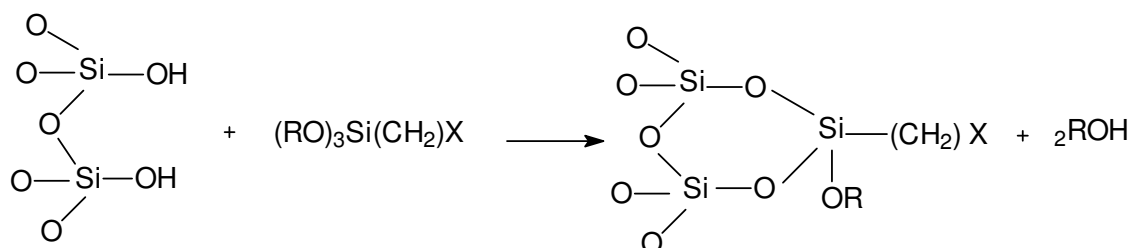


Figura 3. Reação da sílica gel com um agente sililante.

É observado que o átomo de silício do agente sililante normalmente encontra-se ligado a um ou no máximo a dois átomos de oxigênio da matriz inorgânica.<sup>40</sup>

Um dos métodos mais comuns de modificar a superfície da sílica com grupos orgânicos de interesse está baseado na reação dos grupos silanóis com o agente sililante. Estes compostos possuem fórmula geral  $(\text{RO})_3\text{SiY}$  onde Y é a cadeia carbônica contendo o grupo orgânico desejado.<sup>26</sup> O ancoramento do agente sililante na superfície do suporte permite duas rotas ou caminhos para fixar qualquer composto orgânico, o qual pode desempenhar propriedades variadas,<sup>41</sup> conforme mostra a Figura 4.

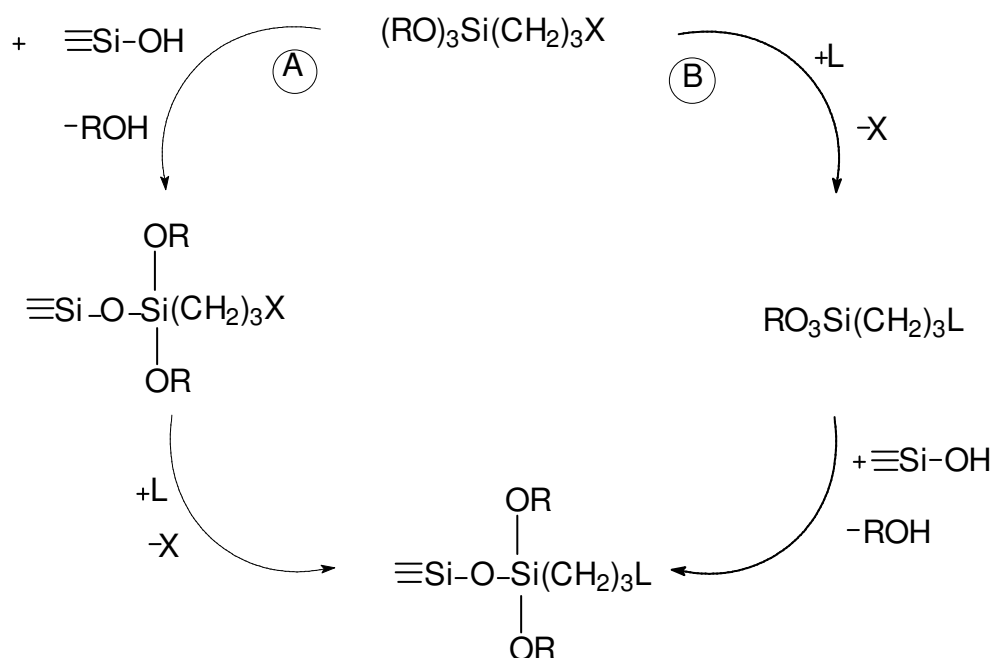


Figura 4. Rotas para o ancoramento de um agente sililante na superfície da sílica gel: Rota A (rota heterogênea) e rota B (rota homogênea).

De acordo com a rota A (rota heterogênea), o composto orgassilano é ancorado à superfície de um suporte, que é depois modificado pelos grupos substituintes L. A rota B (rota homogênea) envolve o procedimento inverso, isto é, ocorre primeiramente a substituição na molécula desejada, seguido do ancoramento do silano modificado na superfície do suporte. A rota A é mais utilizada devido às facilidades operacionais, apesar de a rota B ser mais fácil e mais precisa no processo de caracterização, levando em muitos casos, a fixação de maior densidade de agentes sililantes na superfície do suporte.<sup>41,26</sup>

Recentemente, a literatura mostra a aplicação dos direcionadores neutros na elaboração de novos materiais a fim de obter sílicas mesoporosas contendo grupos orgânicos imobilizados nos seus poros, formando assim, materiais mesoestruturados.<sup>42,43,23</sup>



## 1.5 Sílica Hexagonal Mesoporosa

Os materiais com estruturas de poros controlados e propriedades de superfície bem definidas são importantes no desempenho de várias atividades.<sup>42</sup> No caso da sílica mesoporosa a metodologia empregada é o processo sol-gel na presença de agentes direcionadores, com o objetivo de obter materiais mesoestruturados.<sup>15</sup>

Após a síntese da MCM-41 e de uma série de sílicas mesoporosas pelos pesquisadores da Mobil, inúmeros trabalhos foram publicados.<sup>43</sup> Porém, o processo de obtenção das tradicionais peneiras moleculares, está baseado em direcionadores iônicos, os quais somente podem ser removidos através da calcinação do produto.<sup>44</sup> A remoção térmica impede a imobilização de compostos orgânicos durante a polimerização da sílica porosa, visto que os compostos orgânicos sofrerão decomposição com a temperatura de calcinação (Figura 5). Assim, os métodos tradicionais de produção de peneiras moleculares não permitem a funcionalização da sílica durante o processo de polimerização.<sup>44</sup>

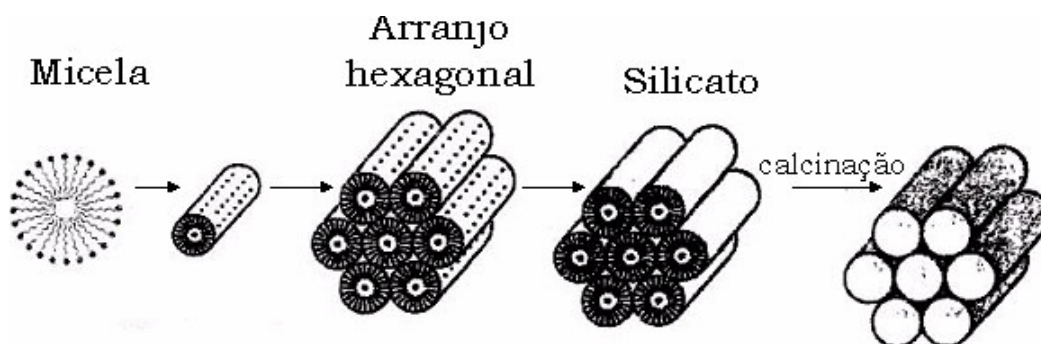


Figura 5. Formação da sílica mesoporosa MCM-41.

Porém, com o desenvolvimento de direcionadores neutros não iônicos, tais como poliésteres,<sup>45</sup> diaminas<sup>45</sup> e aminas<sup>47</sup>, o ancoramento de compostos orgânicos durante o processo de polimerização tornou-se realidade, visto que os direcionadores neutros podem ser removidos por extração com solventes orgânicos.<sup>23</sup>

Dentre os diversos métodos para obtenção de materiais mesoporosos modificados com moléculas orgânicas, deve se destacar uma elegante rota sintética das sílicas hexagonais mesoporosas. Onde os compostos orgânicos são ancorados à matriz inorgânica durante o próprio processo de co-condensação de processo sol-gel, para obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos que podem apresentar propriedades catalíticas de interesse.<sup>48</sup>

Um esquema simplificado mostra a obtenção de sílica hexagonal mesoporosa quando se utiliza o tetraetilortossilicato,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  como formador da estrutura inorgânica (Figura 6).

Neste processo, primeiramente é formada a microemulsão micelar com o direcionador neutro, Figura 6A. Depois, a sílica é polimerizada em torno da micela formada (Figura 6B), e finalmente a micela é extraída por um solvente orgânico (Figura 6C), a grande vantagem deste método é a possibilidade do ancoramento de compostos orgânicos durante a formação do material sem ter perdas do composto orgânico imobilizado, visto que a extração do direcionador neutro é mais branda que os métodos de extração de direcionadores iônicos, que são extensivamente usados nos métodos tradicionais de obtenção de zeólitas e peneiras moleculares.<sup>9</sup>

Os direcionadores neutros são moléculas que apresentam uma cabeça polar e uma cauda apolar, resultando na formação de microemulsões micelares em solventes polares. A parte apolar direciona-se no centro da esfera, devido a sua hidrofobicidade, enquanto a parte polar interage diretamente com as moléculas de água.<sup>15</sup> O diâmetro das micelas depende da natureza do surfactante utilizado como direcionador na reação, o qual varia de 2 a 4 nm, o que caracteriza um material mesoporoso (~2 a 50 nm) segundo a classificação da IUPAC.<sup>49</sup>

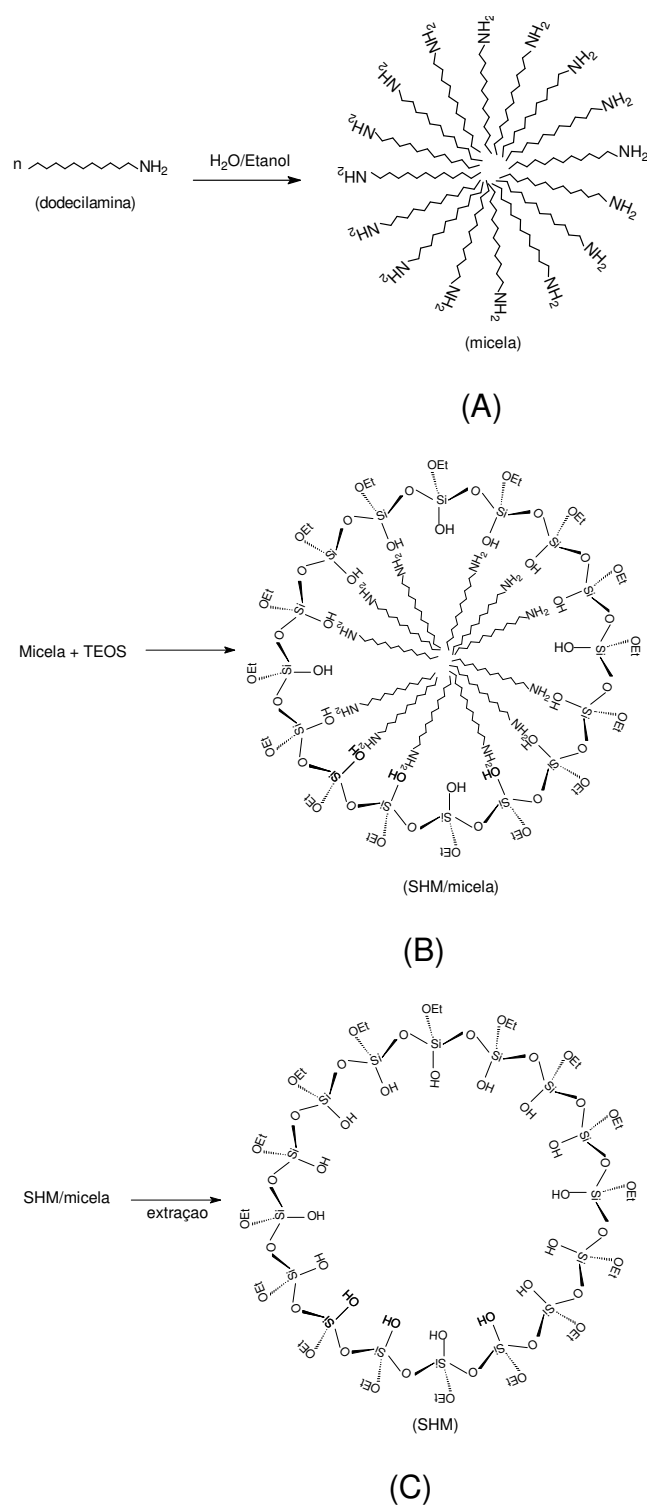


Figura 6. Formação da sílica hexagonal mesoporosa.

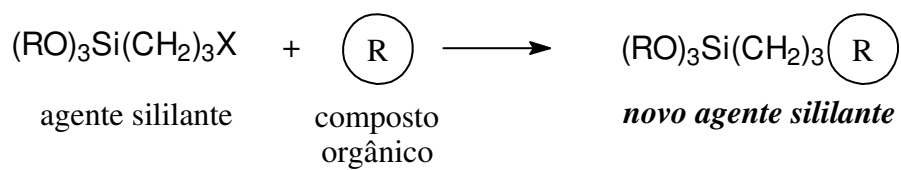
Com estes direcionadores, surgiram as denominadas sílicas hexagonais mesoporosas (SHM), as quais têm uma grande vantagem sobre as tradicionais

peneiras moleculares, pois elas podem possuir compostos orgânicos de interesse dispersos nos poros.<sup>50</sup>

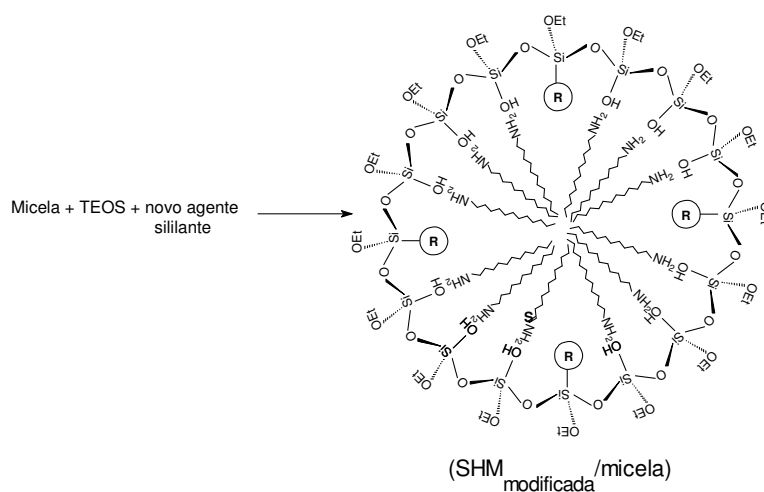
A obtenção das sílicas hexagonais mesoporosas está baseada no processo sol-gel que ocorre através da co-condensação entre grupos silanóis, que são formados na hidrólise, e a conseqüente polimerização para chegar ao produto final, a presença do direcionador ao meio funciona na formação de uma microemulsão micelar. Neste processo a micela é envolta pelo reagente tetraetilortossilicato,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , permitindo a agregação do agente sililante, antes que ocorra o direcionamento estrutural, para que seja formado os poros.<sup>50</sup> A remoção do direcionador neutro pode ser feita por calcinação, ou por métodos mais brandos como a extração com etanol ou ácido quente,<sup>51-53,47</sup> que evita a decomposição dos compostos orgânicos previamente ancorados nos poros.<sup>43</sup>

Este processo para a produção de sílicas hexagonais mesoporosas modificadas permite dois caminhos bem definidos: a rota homogênea e rota heterogênea.<sup>15</sup>

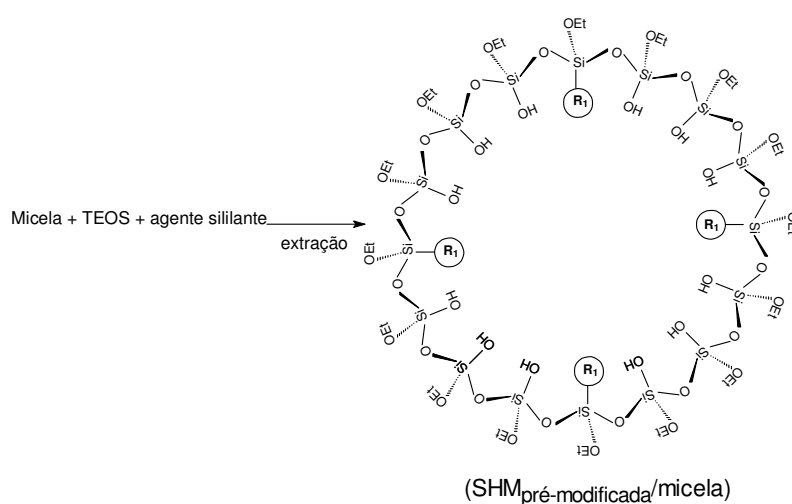
Pela rota homogênea (Figura 7), primeiramente ocorre a formação do novo agente sililante (Figura 7A); posteriormente, a obtenção da micela a partir de um direcionador neutro, em seguida, é adicionada a esta suspensão micelar o novo agente sililante e TEOS (Figura 7B), e finalmente a extração da micela (Figura 7C).



(A)



(B)



(C)

Figura 7. Formação da sílica hexagonal mesoporosa pela rota homogênea.

Por outro lado, seguindo a rota heterogênea a sílica hexagonal mesoporosa é obtida conforme a Figura 8. Tem-se a formação da sílica

mesoporosa pré-modificada pela mistura da micela com TEOS e o agente sililante (Figura 8A). Posteriormente a reação desta sílica com o reagente de desejo, obtendo finalmente a sílica hexagonal mesoporosa modificada (Figura 8B).

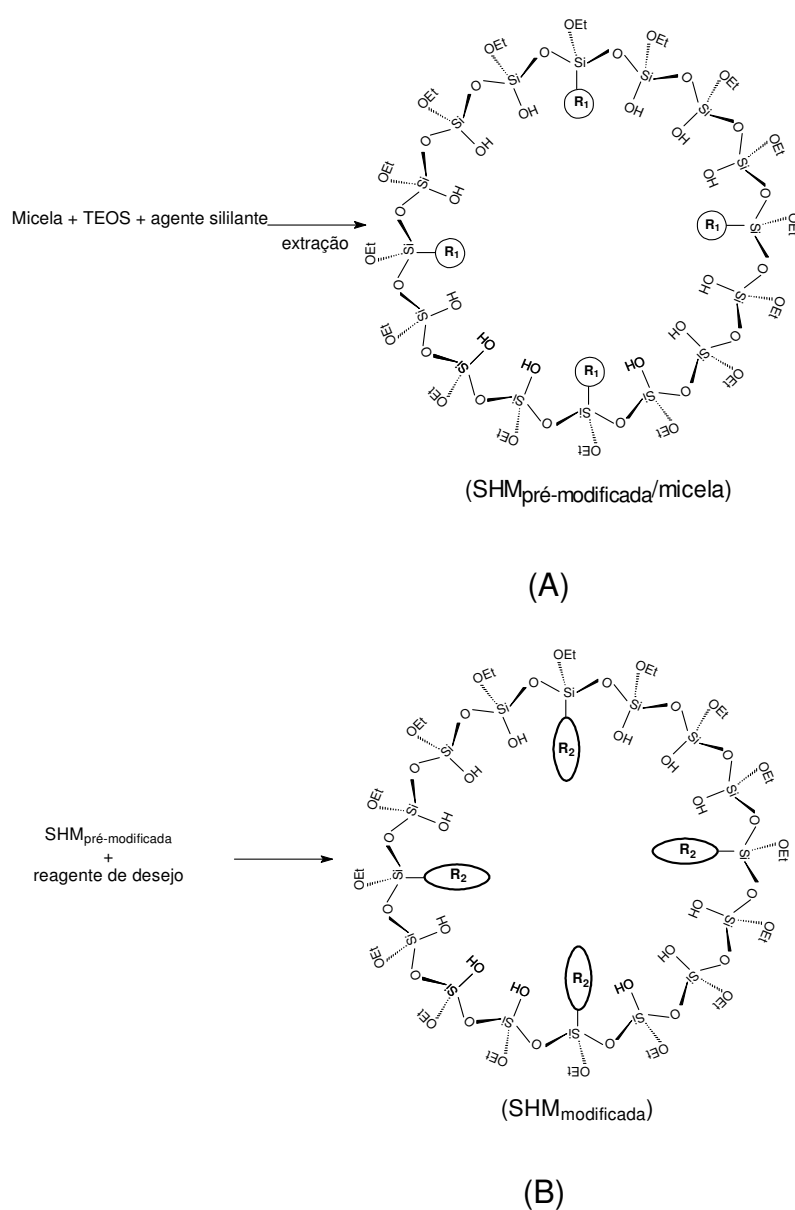


Figura 8. Preparação da sílica hexagonal mesoporosa pela rota heterogênea.

Os diversos materiais sintetizados que possuem estrutura porosa controlada apresentam melhores resultados do que as superfícies modificadas tradicionais. Estes compostos apresentam altos valores de área superficial e grande porosidade, resultando em materiais altamente aplicáveis em diversas áreas científico-tecnológicas.<sup>8,9</sup>

As sílicas hexagonais mesoporosas podem ser modificadas com compostos que apresentam grupos ácidos ou básicos, com objetivo de produzir sólidos ácidos e/ou básicos, sendo empregadas em muitas áreas da ciência e tecnologia como adsorventes, suportes catalíticos e recheio de coluna cromatográfica.<sup>54,55</sup>

Vários agentes sililantes podem desempenhar inúmeras atividades seja pelo uso direto do produto comercial ou após sofrer uma ou mais reações subseqüentes. Dentre eles as bases orgânicas nitrogenadas vem apresentando bons resultados principalmente quando aplicadas com catalisadores de reações orgânicas.

O controle da porosidade destes materiais permite o desenvolvimento de catalisadores específicos, como se tivessem sido encomendados por um alfaiate químico, desta forma pode-se desenvolver uma vasta miríade de catalisadores ancorando a molécula orgânica ativa de interesse para catálise desejada, tais como para reações de Suzuki, Knoevenagel,<sup>56,57</sup> Henry,<sup>58</sup> epoxidações,<sup>59</sup> hidrogenações,<sup>60-64</sup> bem como para reações de adição de Michael.<sup>56</sup>

## **1.6 Reação de Adição de Michael**

As reações de adição de Michael apresentam um vasto campo de aplicação que vai desde pesquisas acadêmicas até as diferentes áreas da indústria. No tocante, a indústria da química fina representa uma área de grande interesse, pois se destinam a produção de compostos com elevada pureza, e também alto valor agregado na síntese destes produtos. Destacando neste ponto, os nitrocompostos que do ponto de vista tecnológico são usados

na fabricação de produtos de rígida especificação e desempenho, por exemplo: tintas, remédios, defensivos agrícolas, aditivos para alimento.

Várias metodologias são usadas para produção destes compostos, na qual a formação da ligação carbono-carbono é de grande importância na síntese orgânica.<sup>65</sup> Os métodos mais usados são reações envolvem a adição de organometálicos ou enolatos a eletrófilos, tais como as reações de Grignard, condensação do tipo aldólica, e principalmente reação de Michael,<sup>65-67,56</sup> convencionalmente caracterizada pela adição nucleofílica conjugada de nitroalcanos (doadores de Michael) à enonas (receptores de Michael).<sup>67</sup> Outra aplicação é a reação de Henry,<sup>58</sup> realizadas entre compostos carbonilados e nitroalcanos.

Como procedimento de rotina, tanto pesquisa acadêmica e atividade industrial, estas reações são realizadas na presença de diferentes bases em soluções homogêneas utilizando solventes orgânicos ou água.<sup>68,69</sup> Conforme foi proposto por Michael em 1887 onde relatou uma série de artigos, mostrando a adição de malonatos a enonas catalisadas por base em solventes próticos.<sup>70,71</sup>

Fato notório, apresentado hoje pelas indústrias é o impacto da química sobre o meio ambiente, resultando no elevado volume de rejeitos tóxicos produzidos, trazendo danos irreparáveis à natureza. Tal fato requer novos processos químicos que estejam centrados para o desenvolvimento de tecnologias limpas baseadas nos princípios fundamentais desta nova filosofia, a química verde.

A tentativa de reverter este quadro dramático visando a melhoria na eficiência destes processos segue caminhos bastante práticos como o uso de reagentes alternativos e a aplicação de catalisadores sólidos em síntese química concomitante com as vantagens apresentadas como a facilidade de separação do meio reacional quanto sua capacidade em ser reciclado.

A literatura mostra resultados favoráveis em relação ao uso de catalisadores sólidos para reações de condensações.<sup>72,73,34</sup> As bases nitrogenadas, como aminas e iminas, em geral, se caracterizam por apresentar grande afinidade por prótons, devido a fatores estruturais, além de permitirem



facilidade de manuseio e excelente atividade a temperatura ambiente, o que permite sua utilização como catalisadores em reações que devem ser conduzidas em condições brandas, tais como reações nitroaldol<sup>74</sup> e adição de Michael.<sup>65</sup> Conforme a Figura 9, vários catalisadores sólidos contendo propilamina imobilizada na superfície da sílica foram preparados adotando metodologias diferentes, e posteriormente aplicados em reações de Michael e condensação nitroaldol.<sup>36</sup>



*Reação de condensação nitroaldol (nitrometano e benzaldeído)*



*Reação de Michael (nitrometano e 2-cicloexen-1-ona)*

Figura 9. Esquema das reações de condensação aplicando os catalisadores.

Para estas reações, os catalisadores mostraram um bom desempenho, mas deixa claro que dependendo da metodologia aplicada apresentam diferentes rendimentos. Neste caso, para reações de Michael e nitroaldol ficou evidente que catalisadores preparados pelo método de pós-imobilização são mais ativos, outro fato marcante é a reciclagem destes materiais que foram empregados em sucessivas reações, mantendo a atividade catalítica com um pequeno decréscimo a partir do quarto ciclo.<sup>36</sup>

No tocante é possível obter catalisadores sólidos tanto com propriedades ácidas ou básicas; mas o interesse pelo estudo das propriedades básicas aumentou muito durante a última década. Dentre os sólidos básicos, as bases orgânicas nitrogenadas são as mais utilizadas, e também compostos contendo oxigênio e enxofre. As aminas imobilizadas em suportes sólidos obtendo então catalisadores sólidos básicos vem mostrando resultados satisfatórios tanto na sua aplicação em catálise, quanto na remoção de cátions e ânions dispersos na água, e podendo ser também aplicadas na transesterificação de óleos

vegetais. As aminas, apresentando um forte caráter básico, que são bastante empregadas em síntese de reações orgânicas como: adição de Michael, condensação de Knoevenagel, reações de Henry (nitroaldol).<sup>36</sup>

Um enfoque especial é dado as guanidinas que pertence a uma classe de compostos com propriedades básicas, podendo ser facilmente imobilizadas em polímeros inorgânicos, em especial a sílica gel,<sup>73</sup> e com aplicabilidade em síntese de reações orgânicas, como as reações de Michael. A Figura 10 ilustra algumas guanidinas aplicadas na catálise de reações orgânicas.

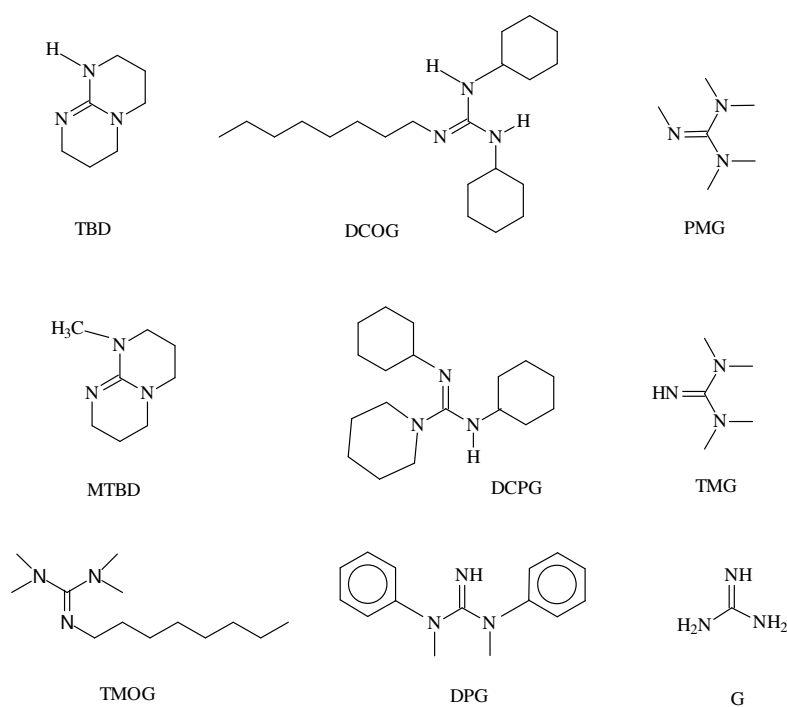


Figura 10. Estruturas moleculares de guanidinas.

## 1.7 Os nitrocompostos

Os nitrocompostos podem ser sintetizados a partir de nitroalcanos que representam materiais de partida ou intermediários versáteis na preparação de diversos tipos de moléculas complexas,<sup>75,74</sup> destacando-se os produtos naturais tais como: esteróides, terpenos, alcalóides, etc.<sup>76</sup>

A maioria destes nitroalcanos é formada por reações de Michael em que as adições de nucleófilos a cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas são altamente

influenciadas pelas condições da reações.<sup>77</sup> A regioseletividade (1,4 x 1,2) pode ser influenciada por fatores tipos de aceptores e doadores de Michael, contra-íon, solvente, nucleófilo (Nu) e temperatura de reação.

As reações que envolvem os nitrocompostos são de grande aplicabilidade na indústria farmacológica, principalmente como precursores na síntese das prostaglandinas<sup>78-82</sup> (Figura 11). As prostaglandinas são moléculas de ácidos graxos que contêm carbono, alguns deles situados sob a forma de anel<sup>83</sup>. Algumas variações de átomos e de ligações que compõem essas moléculas dão origem a cinco diferentes tipos de prostaglandinas, com ação diversa, por vezes antagonica.

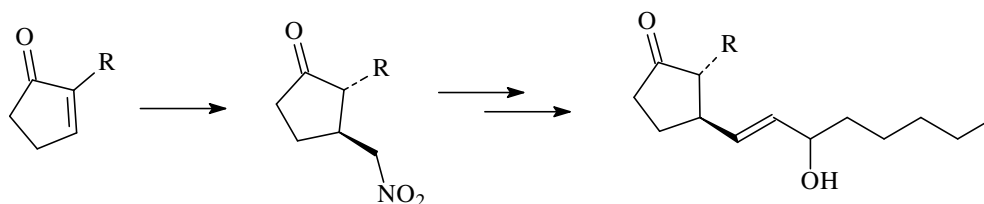


Figura 11. Preparação das prostaglandinas.

As protaglandinas têm como reagente de partida as ciclopentenonas, todas estas substâncias têm estrutura química semelhante a do ácido prostanóico, um anel de 5 membros com duas longas cadeias ligadas em trans nos carbonos 1 e 2. As prostaglandinas diferem do ácido prostanóico pela presença de insaturação ou substituição no anel ou da alteração das cadeias ligadas a ele.<sup>83</sup>

Outra aplicação dos nitrocompostos é na produção de aleloquímicos inibindo o crescimento de plantas aquáticas<sup>83</sup> (Figura 12).

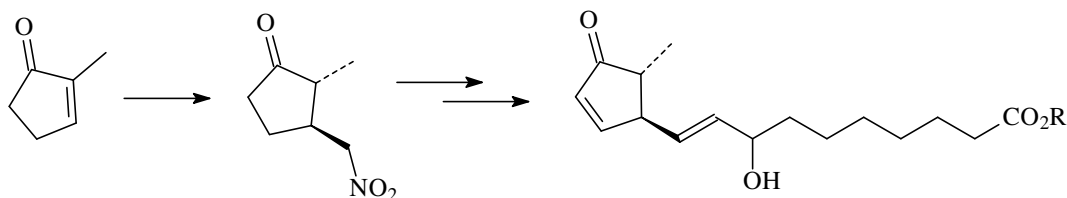


Figura 12. Preparação dos aleloquímicos.

A alelopatia é a ciência que trata das interações bioquímicas entre qualquer tipo de organismo, incluindo plantas.<sup>84</sup> O termo alelopatia tratando de possíveis interações que as plantas podem exercer a mesma espécie ou sobre outras espécies.<sup>85</sup> Estes compostos foram isolados a partir das plantas aquáticas, e seguido da síntese a partir da reação de Michael pela adição de nitrometano a 2-metilciclopentanona até formar o produto final, obtendo a ciclopentenona ramificada com longas cadeias.<sup>83</sup>

## **2. Objetivos**

Esta dissertação se propõe a contribuir para o desenvolvimento de novos catalisadores sólidos para a catálise heterogênea. Essencialmente, visa a produção de sólidos básicos aplicados à reação de adição de Michael, bem como a reciclagem dos catalisadores, assim, esta dissertação se casa perfeitamente com os princípios fundamentais da Química Verde.

Para atender as metas, o trabalho tem como objetivos específicos:

1. Ancoramento de tetrametilguanidina em sílica hexagonal mesoporosa, bem como a sua caracterização.
2. Síntese e caracterização de etilenodiamina imobilizada em sílica hexagonal mesoporosa.
3. Aplicação das sílicas modificadas com grupos básicos de Lewis na adição de nitrometano em ciclopentenona para a obtenção de 3-nitrometilciclopentanona.
4. Caracterização da 3-nitrometilciclopentanona.
5. Reutilização dos catalisadores em novas reações de adição de nitrometano em ciclopentenona.
6. Avaliação da capacidade catalítica e de reciclagem dos sólidos básicos.

### **3. Procedimento Experimental**

#### **3.1. Reagentes e solventes**

Os reagentes 3-cloropropiltrimetoxissilano (SiCl) (Aldrich), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (Gly) (Aldrich), tetraetilortossilicato (TEOS) (Acros), o surfactante n-dodecilamina (Acros) foram utilizados sem prévia purificação. A trietilamina (Aldrich) foi destilada com óxido de cálcio a 100 °C; a 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) (Aldrich) e etilenodiamina (en) (Aldrich) foram destiladas fracionadamente em linha de vácuo. Os solventes usados foram metanol (Vetec), etanol (Vetec), xileno (Vetec), e metanol grau espectroscópico (Sigma). Os reagentes nitrometano (Aldrich) e ciclopentenona (Aldrich) também foram usados sem prévia purificação.

#### **3.2. Síntese dos catalisadores**

##### **3.2.1. Catalisador a base de sílica modificada com tetrametilguanidina (CatTMG)**

###### **3.2.1.1 Obtenção do novo agente sililante contendo tetrametilguanidina (SiTMG)**

Em um balão reacional foram misturados 4,35 mL (24 mmol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano (SiCl) e 3,00 mL (24 mmol) de tetrametilguanidina (TMG) em 20,00 mL de metanol contendo 3,30 mL (24 mmol) de trietilamina como agente desprotonante. A reação foi acompanhada por 24 h à 50 °C. Posteriormente, a solução foi filtrada em atmosfera inerte para separação da formação do cloreto de trietilamônio. O novo agente sililante foi denominado de SiTMG.

### **3.2.1.2 Obtenção da sílica hexagonal mesoporosa contendo SiTMG**

A estrutura porosa foi preparada misturando 13,00 g (72 mmol) de n-dodecilamina em 200,00 mL de água/etanol (3:1 v/v) por 30 min a 25°C, obtendo uma solução opaca com a conseqüente formação da estrutura micelar. A essa suspensão foi adicionado 20,00 mL (90 mmol) de tetraetilortossilicato (TEOS) e a solução metanólica de organossilano SiTMG preparada anteriormente. Esta suspensão ficou sob agitação mecânica durante 48 h à temperatura ambiente. A formação de um precipitado branco foi observado, o qual foi removido por filtração a vácuo. Posteriormente, n-dodecilamina inclusa dentro dos poros do novo material sintetizado foi removida do interior da estrutura mesoporosa com etanol quente em sistema Soxhlet por 72 h. Este novo material produzido foi filtrado e seco em linha de vácuo a 150 °C por 12 h, e foi nomeado como CatTMG.

### **3.2.2. Catalisador a base de sílica modificada com etilenodiamina (Caten)**

#### **3.2.2.1 Obtenção da sílica hexagonal mesoporosa contendo o grupo glicidóxido**

Em um balão reacional foram adicionados 0,55 g (3,0 mmol) de n-dodecilamina em 100,00 mL de água/etanol (3:1 v/v) por 30 min a temperatura ambiente, obtendo uma solução opaca com a conseqüente formação da estrutura micelar. Nesta suspensão foram adicionados 2,76 mL (12,4 mmol) de TEOS e 0,57 mL (2,6 mmol) de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (Gly) reagindo por 24 h, e depois filtrada a vácuo. A n-dodecilamina presente no interior dos poros foi extraída com etanol quente em refluxo por 72 h em sistema Soxhlet produzindo o material nomeado SiGly.<sup>86</sup>

### **3.2.2.2 Ancoramento da etilenodiamina em SiGly**

5,0 g da sílica hexagonal mesoporosa modificada SiGly foi misturada com 6,80 mL (102 mmol) de etilenodiamina. Os compostos foram suspensos em 100,00 mL de xileno, e a reação foi acompanhada por 48 h em temperatura de refluxo sob agitação mecânica. Em seguida o material foi filtrado e seco em linha de vácuo a 150 °C, produzindo o novo catalisador Caten.

## **3.3. Caracterização dos materiais**

### **3.3.1 Análise Termogravimétrica**

As curvas termogravimétricas (TG) foram realizadas para determinação da estabilidade térmica e para a quantificação dos grupos orgânicos ancorados na sílica. As curvas foram obtidas empregando o analisador termogravimétrico modelo TA-2960 sob atmosfera de nitrogênio, aquecendo-se as amostras até 1000 °C com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> usando aproximadamente 10 mg do catalisador.

### **3.3.2 Área superficial**

A determinação da área superficial foi calculada através da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77K usando o analisador Micromeritics Flowsorb 2300. Todas as amostras foram previamente secas à vácuo a 150 °C.

### **3.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho**

Foram pesados cerca de 1 mg das amostras das sílicas modificadas e 10 mg de KBr. As amostras foram masseradas com KBr em almofariz de ágata. Após prensar o sólido em forma de pastilha, obteve-se os espectros com a resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, com acumulação de 64 varreduras, em um espectrofotômetro Bomem MB-Series.



### **3.3.4 Espectroscopia de RMN de $^{29}\text{Si}$ e $^{13}\text{C}$ no estado sólido**

Os espectros de ressonância magnética nuclear das amostras foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 300 à temperatura ambiente. Para cada análise, aproximadamente 1 g de amostra da sílica funcionalizada foi compactada dentro de um rotor de nitreto de silício de 7 mm. As medidas foram obtidas numa frequência de 75,47 e 59,61 MHz para carbono e silício, respectivamente, com a velocidade do ângulo mágico de spin de 3 KHz. Neste processo, utilizou-se a técnica CP/MAS para obtenção dos espectros dos núcleos  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  no estado sólido. Os espectros foram obtidos com pulso de repetição de 1 e 2 s e tempo de contato 1 e 4 ms, respectivamente.

### **3.4. Adição de nitrometano em ciclopentenona**

Primeiramente a reação de adição de nitrometano em ciclopentenona foi realizada com excesso molar de 5 vezes de nitrometano. A reação foi realizada misturando 0,30 mL (3 mmol) de ciclopentenona e 0,76 mL (15 mmol) de nitrometano com 0,50 g de catalisador CAtTMG em 10,00 mL de etanol a 50°C. A formação do produto foi acompanhada pelo procedimento de cromatografia de camada delgada em sílica gel usando como eluente hexano/acetato de etila (85:15 v/v).

Em uma segunda fase, foi feita uma mistura equimolar de 0,06 mL (0,6 mmol) de ciclopentenona e 0,03 mL (0,6 mmol) de nitrometano catalisada com 0,10 g de catalisador (CatTMG ou Caten) em 2,00 mL de etanol a 50 °C. O tempo de término da reação foi determinado pelo procedimento de cromatografia de camada delgada em sílica gel usando como eluente hexano/acetato de etila (85:15 v/v).

Ao final da reação o catalisador foi removido da solução por filtração a vácuo, e o produto bruto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica gel usando como eluente hexano/acetato de etila (85:15 v/v).

### **3.5. Caracterização do produto**

Os produtos formados pelas reações entre nitrometano e ciclopentenona foram caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  numa frequência de 300 MHz na presença do solvente  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente num espectrômetro Varian Mercury Plus 300.

Para cada reação, a quantidade de 3-nitrometilciclopentanona sintetizada foi determinada em um sistema HPLC PerKin Elmer Series 200 equipado com bomba LC Series 200, com um detector Series 200 UV/Vis e uma coluna Spheri-5 RP-18 com tamanho de partícula 5  $\mu\text{m}$ , através de injeção manual de 20  $\mu\text{L}$  da amostra, usando água/metanol (60:40 v/v) como fase móvel em comprimento de onda fixo 220 nm. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### **3.6. Estudos Cinéticos**

O estudo cinético da reação de adição de nitrometano em ciclopentenona foi acompanhado através de diversas reações independentes finalizadas em diferentes em tempos reacionais: 5; 10; 15; 30; 60; 90; 120; 150; 180 e 300 min, com a utilização do catalisador CatTMG. Já na presença do catalisador Caten, o estudo cinético foi acompanhado finalizando as reações nos intervalos de tempo: 2; 5; 10; 12; 15; 20; 30 e 50 min. Todos os estudos foram realizados em triplicata.

### **3.7. Reciclagem dos catalisadores**

Após a primeira reação de adição de nitrometano em ciclopentenona, os catalisadores CatTMG ou Caten foram lavados com etanol, filtrados a vácuo, e posteriormente foram secos ao ar. No caso específico do Caten, o catalisador utilizado em cada ciclo reacional foi suspenso em 50 mL de etanol a fim de extrair totalmente o produto formado.

Os catalisadores reaproveitados foram aplicados à mesma mistura reacional seguidas vezes até completar um ciclo de reciclagem de diversas repetições.

## 4. Resultados e Discussão

Dois catalisadores básicos foram sintetizados para a adição de nitrometano em ciclopentenona.

O primeiro catalisador desenvolvido, foi o CatTMG. O progresso da imobilização da tetrametilguanidina está baseada primeiramente no desenvolvimento do novo agente sililante SiTMG, pela reação da 1,1,3,3-tetrametilguanidina e do 3-cloropropiltrimetoxissilano, conforme a Figura 13. Nesta reação observou a formação do cloreto de trietilamônio pela presença de um colóide esbranquiçado durante a reação.

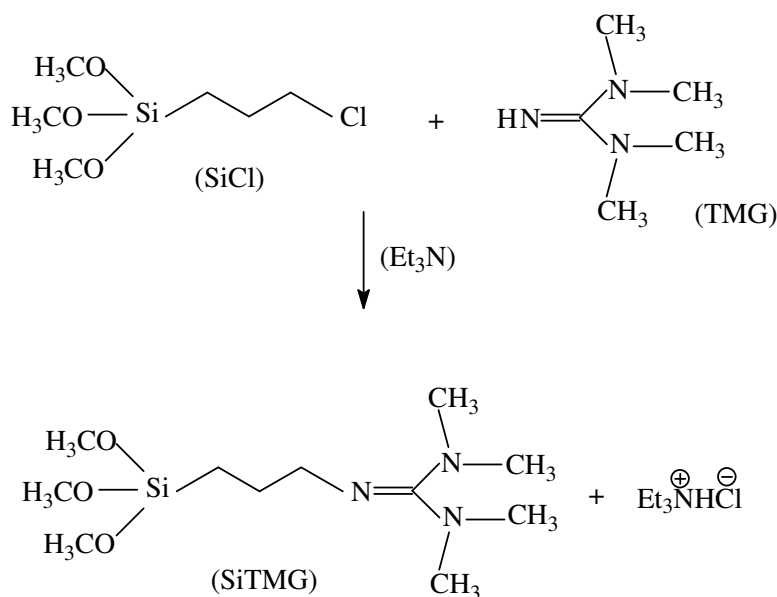


Figura 13. Síntese do novo agente sililante SiTMG.

A partir da formação do agente sililante, a 1,1,3,3-tetrametilguanidina foi ancorada na sílica gel a partir do processo de co-condensação do TEOS com o SiTMG na presença de n-dodecilamina e seguido da remoção do direcionador para a obtenção do CatTMG,<sup>87</sup> conforme a Figura 14.

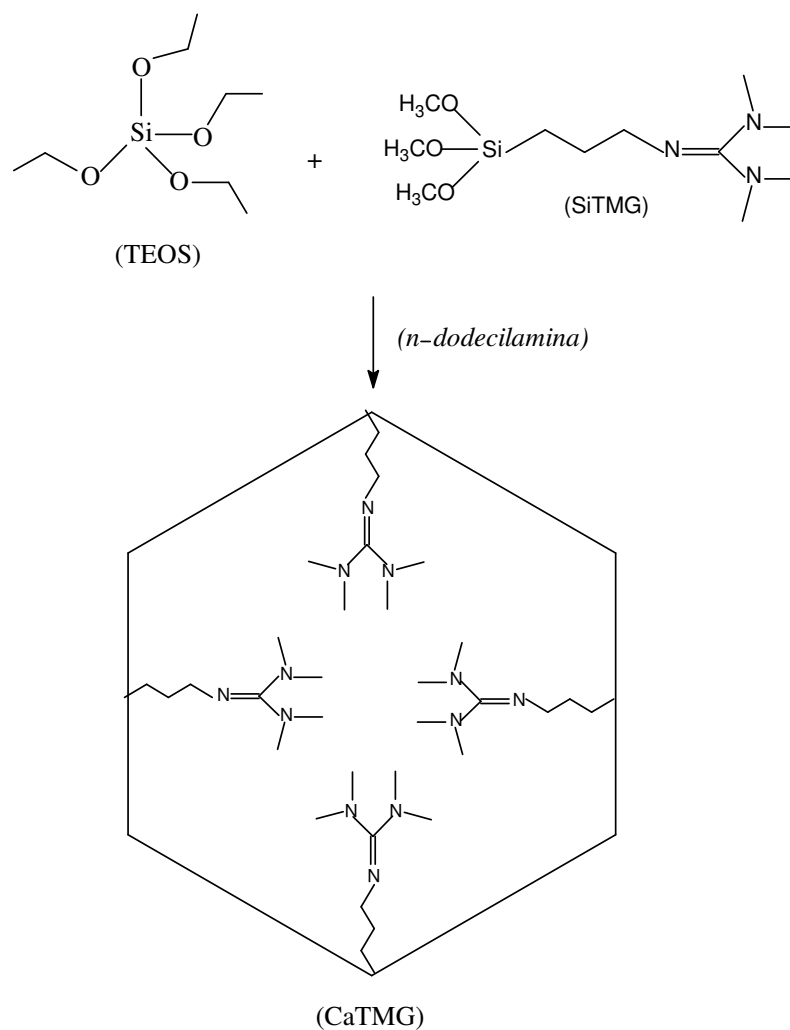


Figura 14. Obtenção do CatTMG a partir da co-condensação de TEOS e SiTMG.

O outro catalisador foi sintetizado pela co-condensação de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano com TEOS na presença de n-dodecilamina, e a subsequente remoção do direcionador para a formação do material SiGly,<sup>86</sup> conforme a Figura 15.

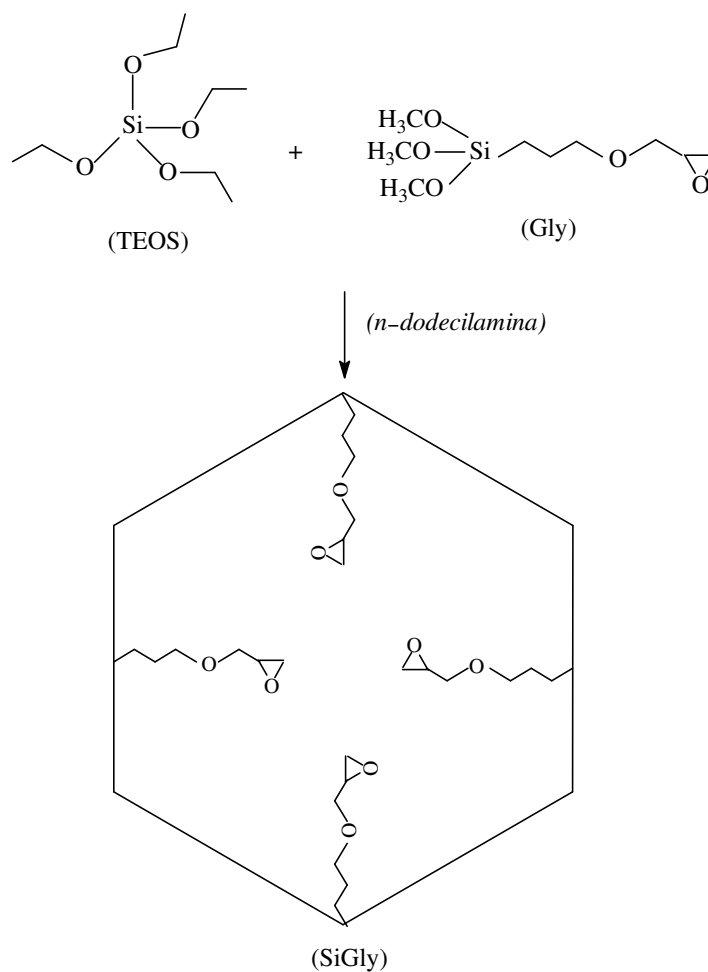


Figura 15. Reação de co-condensação do TEOS e de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano para a formação da sílica hexagonal mesoporosa SiGly.

Posteriormente, o material SiGly foi colocado em reação com etilenodiamina (en), visto que o anel epóxido é deficiente em elétrons. Desta forma, o par de elétrons livre do nitrogênio da etilenodiamina, ataca o carbono deficiente de elétrons do anel epóxido. Conseqüentemente, os elétrons da ligação carbono-oxigênio do anel são transferidos ao oxigênio da extremidade do anel, provocando a abertura do mesmo, conforme a Figura 16.

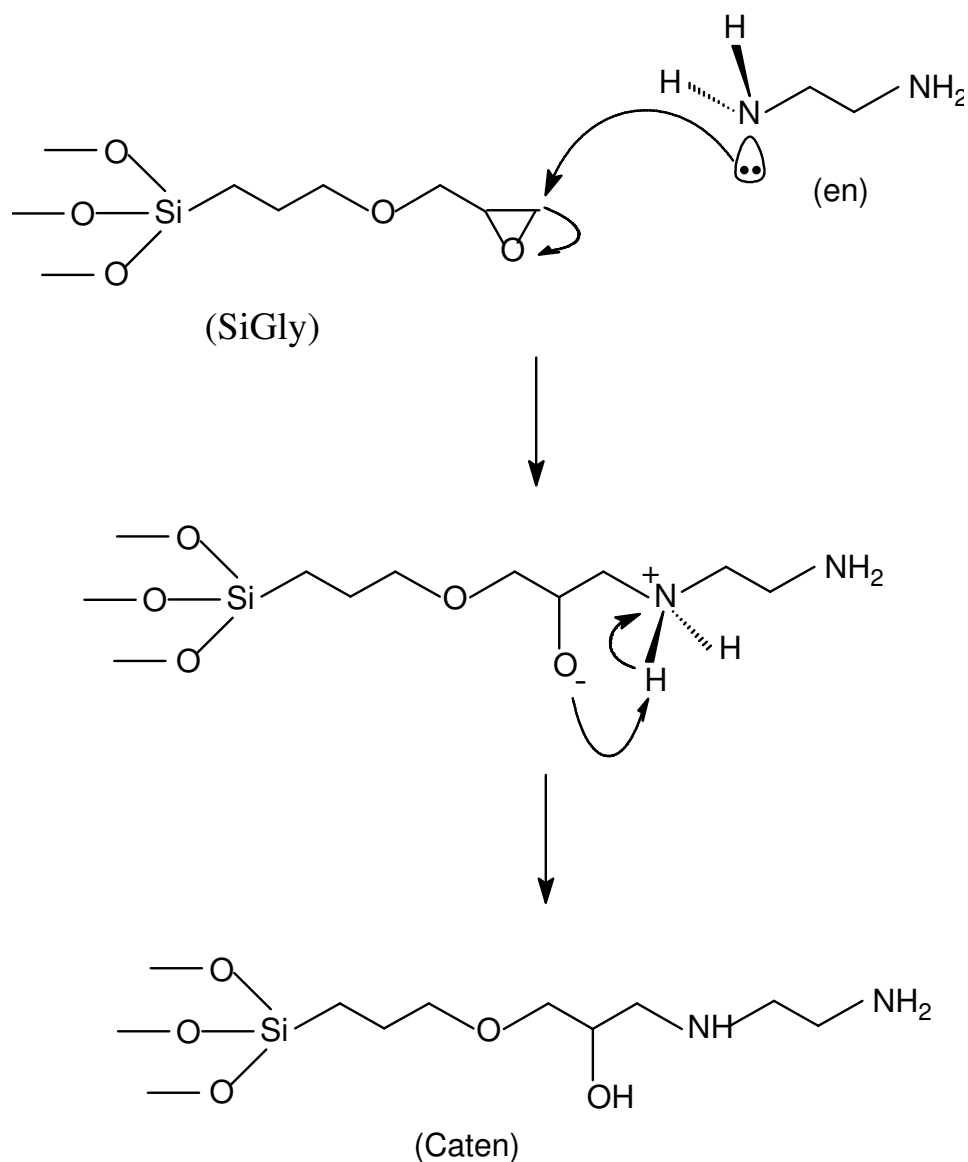


Figura 16. Mecanismo da reação de SiGly com a etilenodiamina.

Desta forma, foi obtida a sílica hexagonal mesoporosa denominada de Caten, conforme a Figura 17.

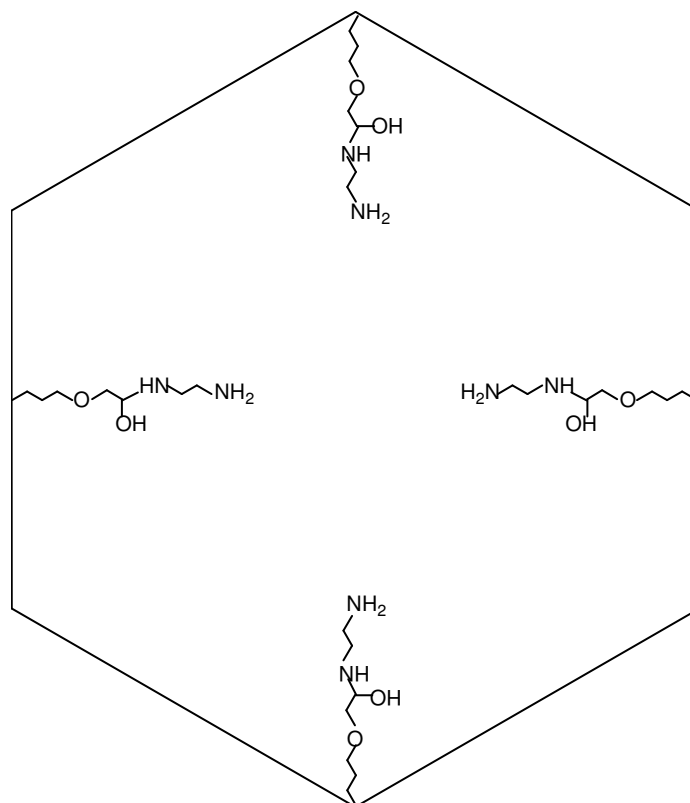


Figura 17. Esquema do produto obtido Caten.

## 4.1. Síntese e caracterização dos catalisadores

Com o intuito de se aplicar as sílicas hexagonais mesoporosas funcionalizadas com compostos orgânicos básicos em reações de adição de nitrometano em ciclopentenona, uma caracterização detalhada dos materiais foi realizada.

### 4.1.1. Análise Termogravimétrica

A quantidade de grupo orgânico imobilizado na sílica gel foi determinada por análise termogravimétrica. As curvas termogravimétricas para os catalisadores CatTMG e Caten, estão representadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente. A Figura 18 mostra que o material CatTMG apresenta uma redução da massa de 21,04 %, que é resultado da decomposição dos grupos orgânicos, correspondendo a 1,35 mmol de TMG por grama de CatTMG e uma estabilidade térmica de 249 °C. Já a Figura 19 apresenta a termodecomposição do Caten, esta curva mostrou uma estabilidade térmica



de 250 °C para o catalisador Caten, com uma perda de massa de 21,40 %, tal perda é resultado da presença de 1,22 mmol de en ancorado por grama de Caten.

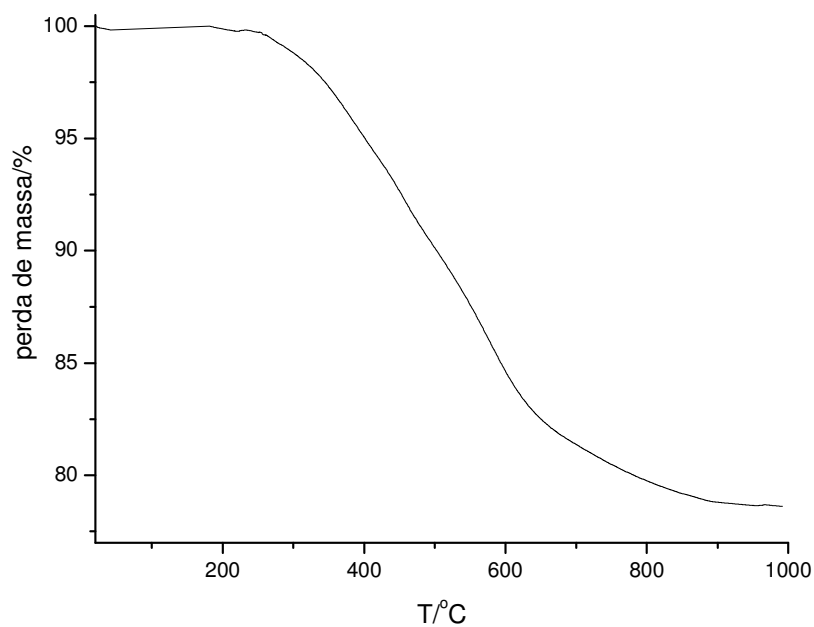


Figura 18. Curva termogravimétrica de CatTMG.

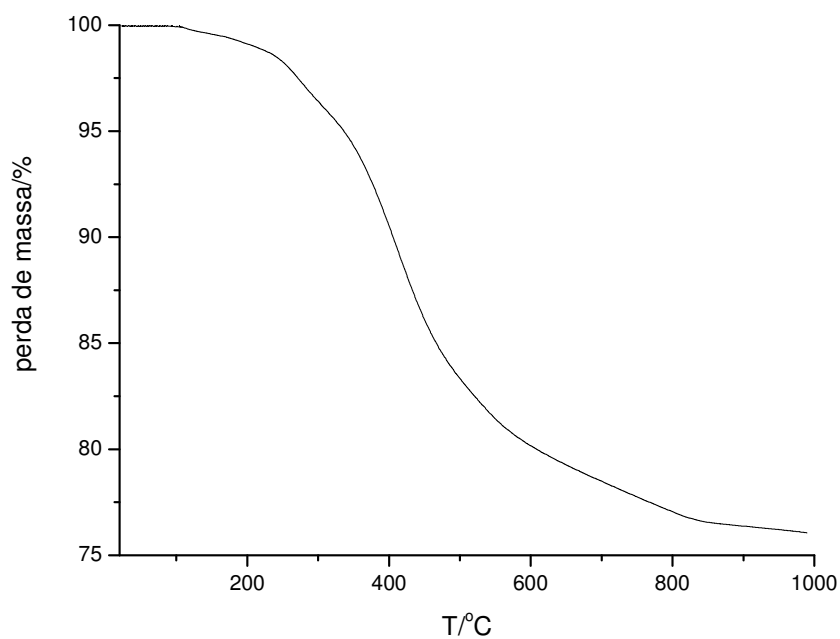


Figura 19. Curva termogravimétrica de Caten.

### 4.1.2. Área superficial

A análise da área superficial obtida para os catalisadores foi de  $811 \pm 75$  e  $746 \pm 45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para CatTMG e Caten, respectivamente.

### 4.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros dos materiais CatTMG, SiGly e Caten (Figuras 20 e 21) apresentam alguns picos característicos em comum,<sup>88</sup> referentes aos grupos silícicos e aos agentes sililantes imobilizados, os quais podem ser nitidamente observados em: 1) uma banda larga e ampla entre  $3600$  e  $3400 \text{ cm}^{-1}$  atribuídos a freqüência de estiramento O-H dos grupos silanóis ligados a estrutura inorgânica; 2) picos na região entre  $2915$  e  $2840 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-H do carbono tetraédrico; 3) um pico em  $1650 \text{ cm}^{-1}$  atribuído as vibrações angulares de moléculas de água ligadas ao esqueleto inorgânico; 4) uma banda intensa em relação ao estiramento assimétrico do siloxano ( $\nu_{\text{as}} \text{ Si-O-Si}$ ) em  $1140$  e  $1050 \text{ cm}^{-1}$ ; 5) o pico correspondente a freqüência de deformação do grupo Si-O-H aparece em  $915 \text{ cm}^{-1}$ ; 6) outro pico a  $480 \text{ cm}^{-1}$  atribuído a ligação  $\delta \text{ O-Si-O}$ .

Além dos picos em comum, CatTMG apresenta dois picos característicos em  $1470 \text{ cm}^{-1}$  e em  $1616 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídos respectivamente, ao estiramento C-N e ao estiramento C=N da molécula de tetrametilguanidina. Assim, o espectro da Figura 20, confirma o ancoramento da tetrametilguanidina na sílica gel.

A Figura 21 que apresenta os espectros de infravermelho dos compostos SiGly e Caten. Além das bandas em comum, um aspecto interessante que deve ser destacado. O progresso da abertura do anel epóxido pela reação com a etilenodiamina pode ser acompanhado pela presença do pico em  $1255 \text{ cm}^{-1}$  (atribuído ao anel epóxido) no espectro da SiGly e o subsequente desaparecimento deste pico no espectro do Caten. Outra evidencia da reação de formação do Caten é o pico em  $3360 \text{ cm}^{-1}$  no espectro Caten, o qual está

relacionado com o estiramento N-H de amina alifática, conforme apresentado na Figura 21.

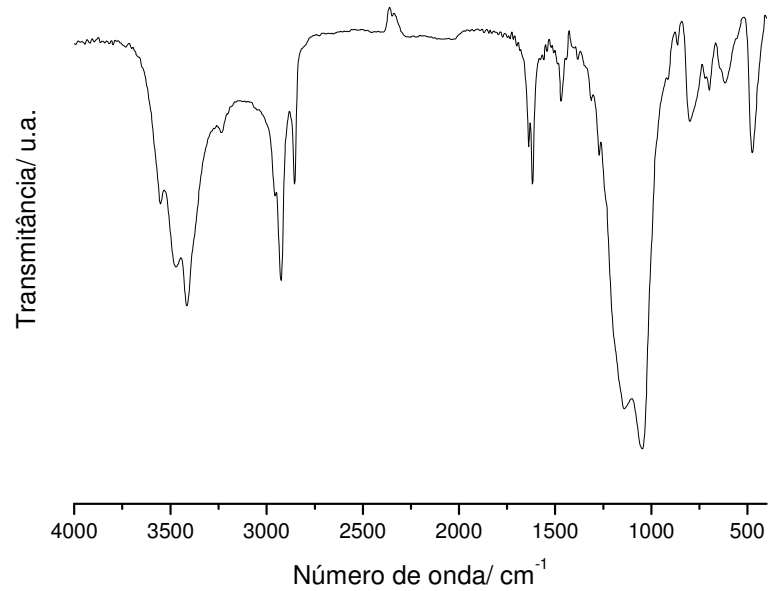


Figura 20. Espectro na região do infravermelho para CatTMG.

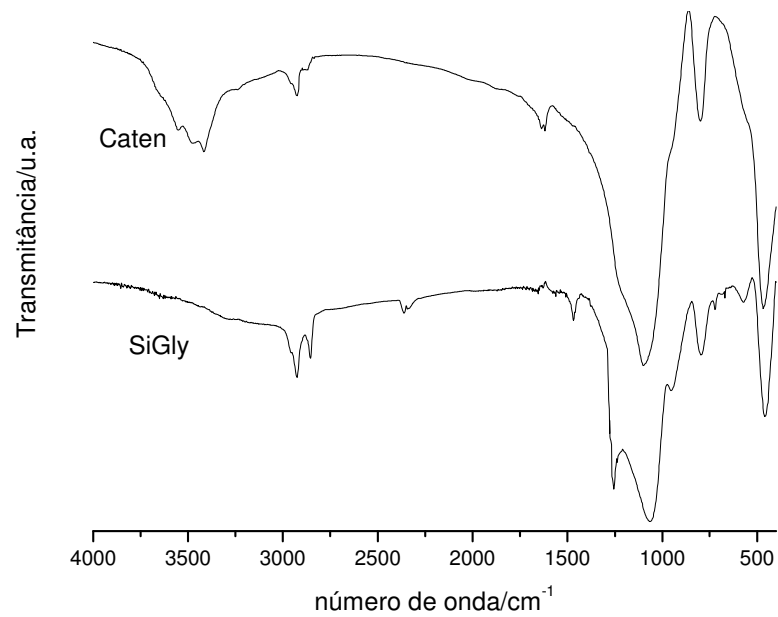


Figura 21. Espectros na região do infravermelho para SiGly e Caten.

#### 4.1.4. Espectroscopia de RMN de $^{29}\text{Si}$ no estado sólido

O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do catalisador CatTMG confirma que houve a formação da ligação covalente entre o agente sililante e grupos silânicos dispersos na superfície da sílica gel, como representado na Figura 22.

O espectro representa a localização de quatro picos em -54, -62, -96 e -104 ppm. O primeiro mostra que o átomo de silício do agente sililante ligou ao grupo OH, havendo a formação da estrutura,  $\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OH})_2$ , usualmente nomeada como  $\text{T}^2$ . O pico em -62 ppm é representado pela estrutura  $\text{RSi}(\text{OSi})_3$ , denominada como  $\text{T}^4$ . Outros sinais típicos confirmam que os grupos orgânicos foram ligados covalentemente junto a superfície da sílica como: i)  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ,  $\text{Q}^4$  em -104 ppm; ii) silanóis livres  $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ,  $\text{Q}^3$  em -96 ppm,<sup>89,90</sup> os quais podem ser melhor visualizados na Figura 23.

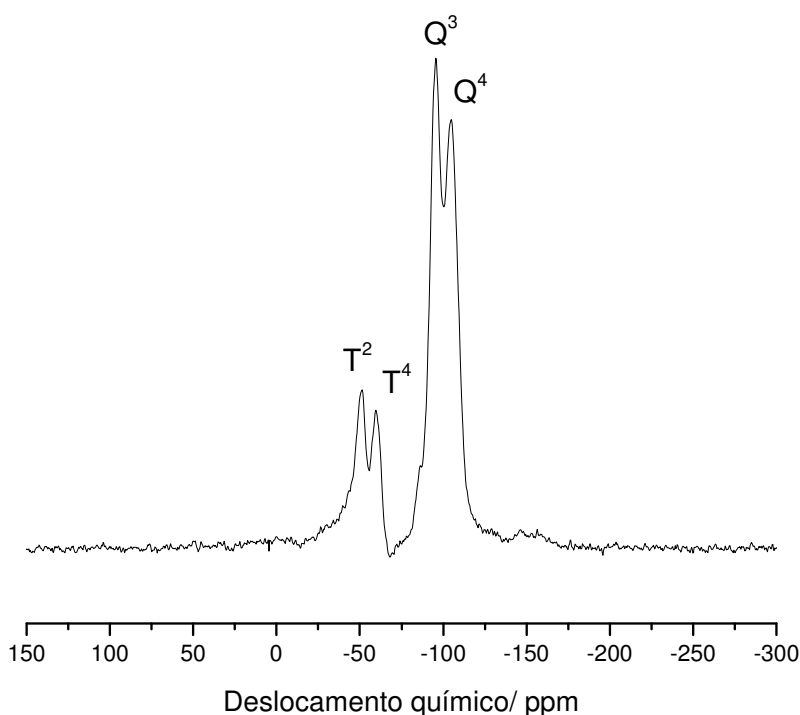


Figura 22. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para CatTMG.

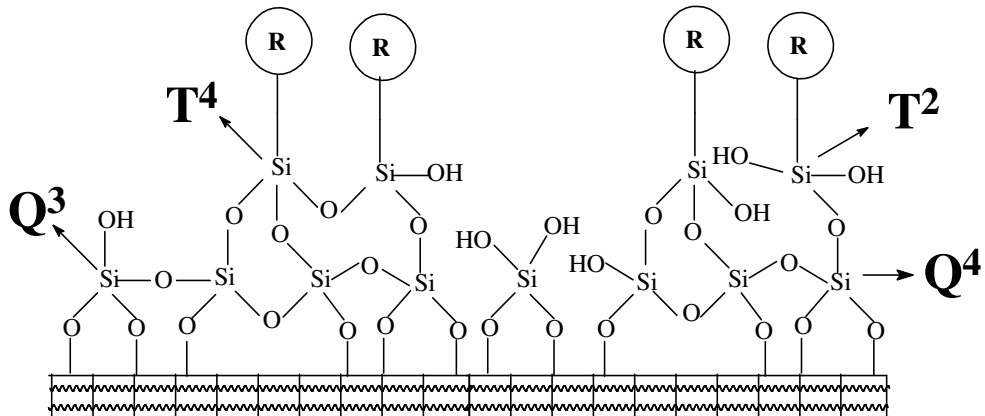


Figura 23. Representação dos átomos de silício na estrutura da sílica modificada.

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  para os compostos SiGly e Caten podem ser observados na Figura 24, que também apresenta os mesmos quatro picos característicos já discutidos para o material CatTMG. Porém, apresenta um detalhe que merece destaque. Um aumento significativo da intensidade dos picos relacionados aos grupos silanóis  $\text{T}^2$  e  $\text{Q}^3$  foi observado no espectro do material Caten quando comparado com o SiGly. Tal fato pode ser explicado pela reação entre a água e os grupos siloxanos presentes na sílica, formando grupos silanóis livres, conforme a Figura 25.

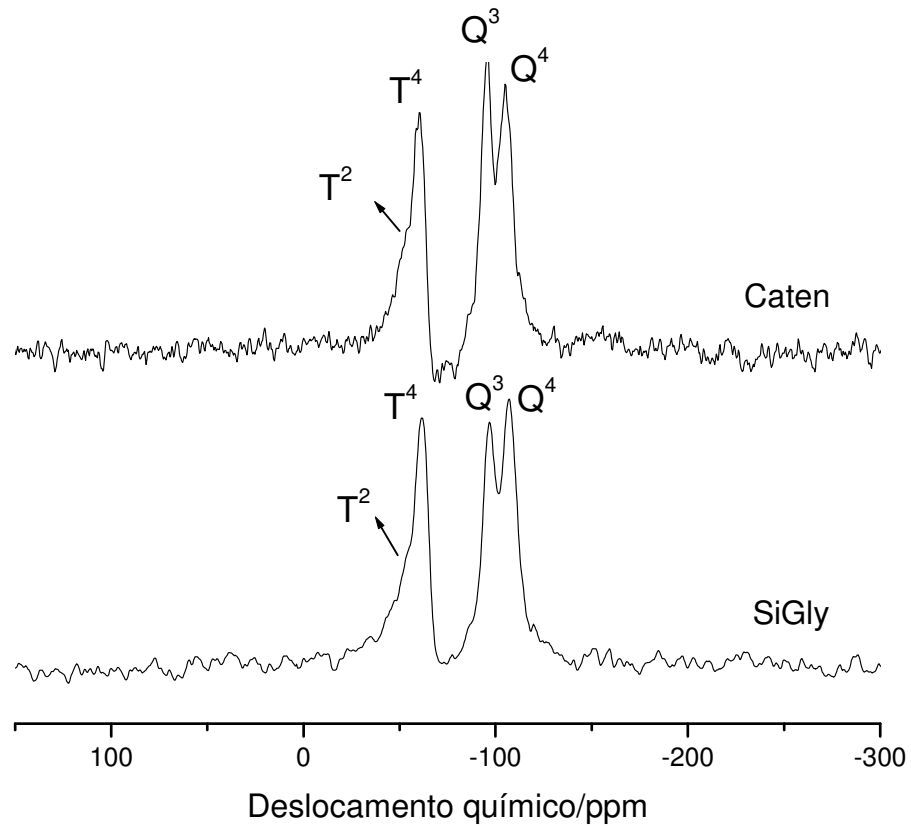


Figura 24. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para SiGly e Caten .

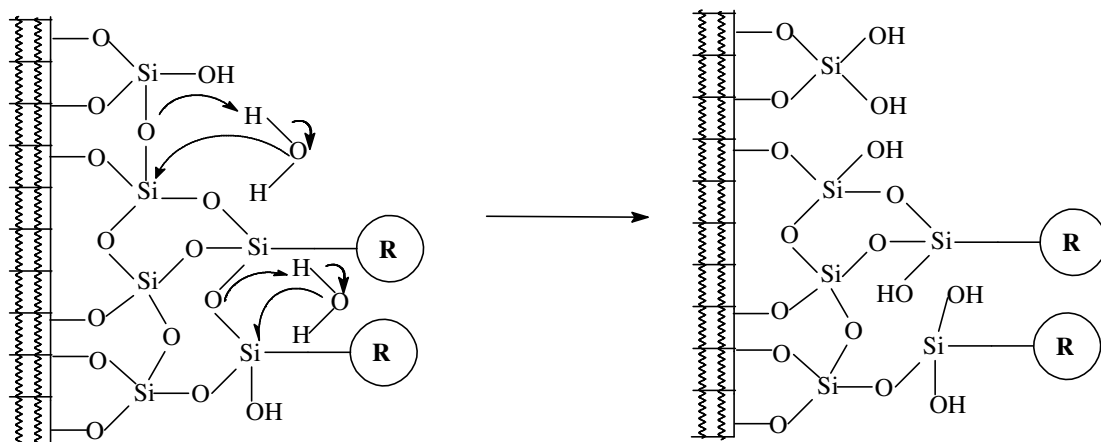


Figura 25. Reação de hidrólise dos grupos siloxanos gerando grupos silanóis livres.

#### 4.1.5. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos são resultados importantes para enriquecer informações sobre a imobilização de grupos orgânicos na superfície da sílica.

O espectro do CatTMG apresentou uma série de sinais químicos que apareceram entre 11-160 ppm, representando picos bem definidos com deslocamentos químicos de 11; 22; 32; 48 e 160 ppm. Estes picos foram relacionados com os carbonos do catalisador CatTMG, e numerados conforme a Figura 26. Os picos mostram claramente que houve a imobilização do agente sililante SiTMG na sílica através do processo de co-condensação ocorreu com sucesso conforme já esperado.

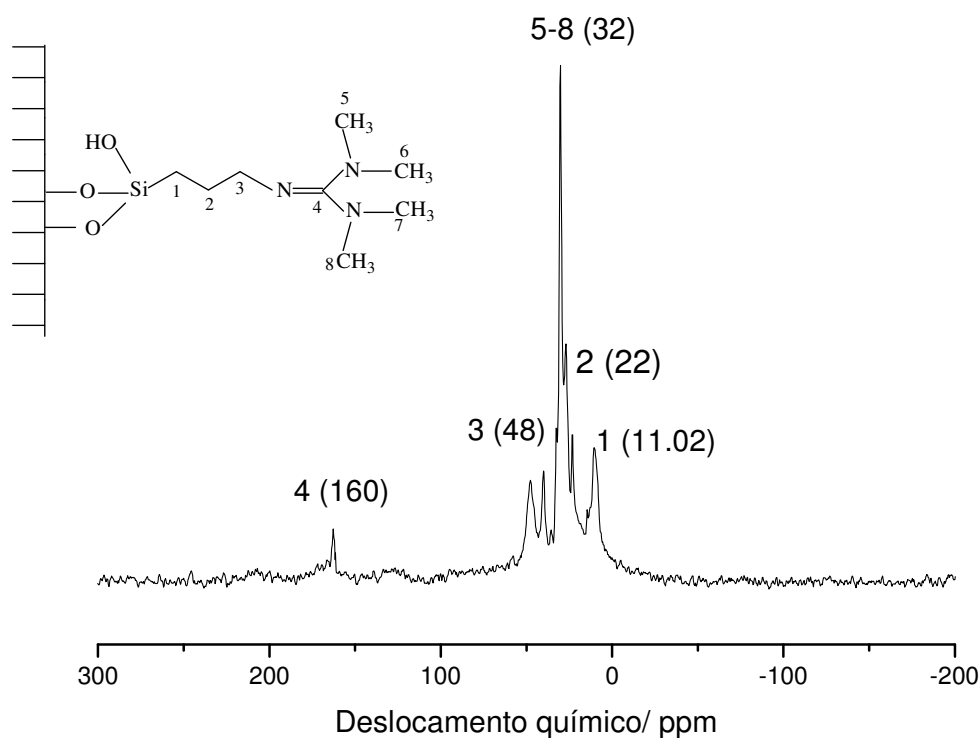


Figura 26. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para CatTMG.

Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para os materiais SiGly e Caten também foram obtidos para a elucidação da estrutura dos materiais. O espectro do

material SiGly apresenta uma série de sinais com deslocamentos químicos entre 5 e 73 ppm, apresentando seis picos bem definidos: 5,0; 23,25; 43,6; 50,5; 70,2 e 73,0 ppm, os quais foram numerados aos carbonos denominados de 1 a 6 do grupamento orgânico presente na SiGly, conforme a Figura 27. Este espectro mostra claramente que o grupo glicidóxico foi ancorado na sílica pelo processo sol-gel. Já o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do material Caten, seis picos bem definidos foram observados em 5,7; 24,4; 58,1; 60,7; 63,9 e 73,6 ppm. Estes picos foram relacionados com os carbonos da estrutura orgânica do material Caten, conforme os carbonos numerados na Figura 27. Este espectro mostra claramente que a pós-modificação com etilenodiamina da sílica mesoporosa hexagonal pré-modificada com o grupo glicidóxico ocorreu com sucesso, confirmando a efetiva reação de abertura do anel epóxido pela imobilização da etilenodiamina.

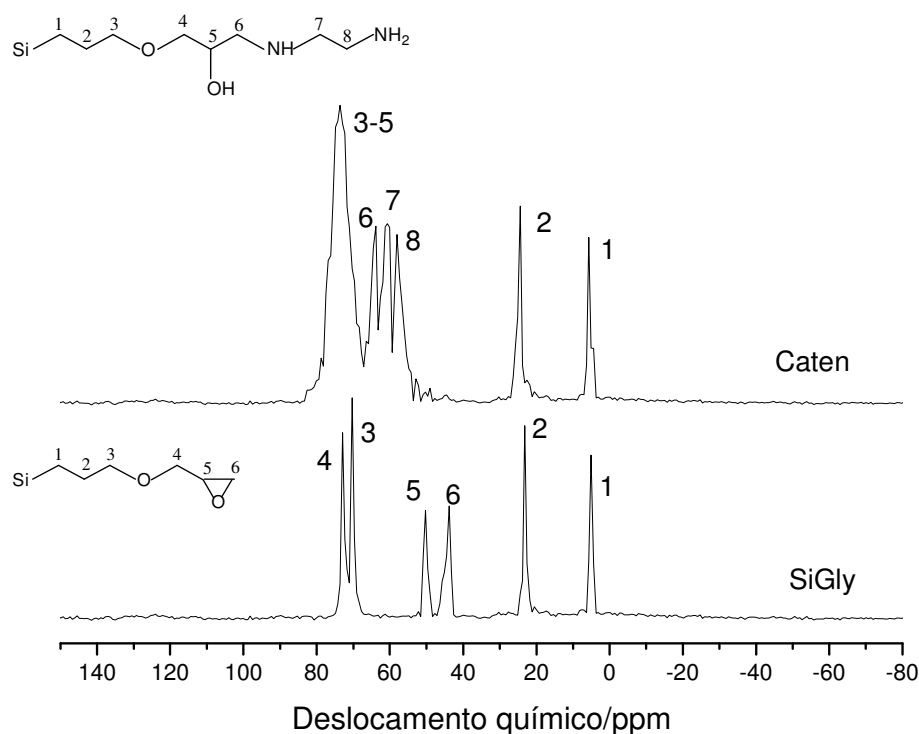


Figura 27. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos materiais SiGly e Caten.

Esta é mais uma das técnicas que são empregadas para caracterização destes materiais sintetizados, e juntamente com os dados obtidos de infravermelho confirma a introdução das moléculas orgânicas na matriz



inorgânica, modelando as sílicas hexagonais mesoporosas funcionalizadas. Uma vez tendo em mãos uma caracterização bem detalhada dos materiais, eles foram aplicados na reação de adição de nitrometano em ciclopentenona.

## 4.2. Resultados catalíticos

A aplicação do catalisador CatTMG para a adição de nitrometano em ciclopentenona foi realizada com excesso molar de 5 vezes de nitrometano e a reação foi monitorada por placas cromatográficas e finalizada depois de 90 min a 50°C. O produto obtido 3-nitrometilciclopentanona foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 28) mostrando uma série de deslocamentos químicos na região entre 1,67-4,56 ppm: 1,67-1,78 (m, 1H); 1,97-2,07 (q, 1H); 2,19-2,30 (m, 2H); 2,30-2,47 (m, 1H); 2,50-2,59 (q, 1H); 2,93-3,10 (m, 1H) e 4,48-4,56 (d, 2H), estes picos estão consistentes com espectros publicados.<sup>91</sup>

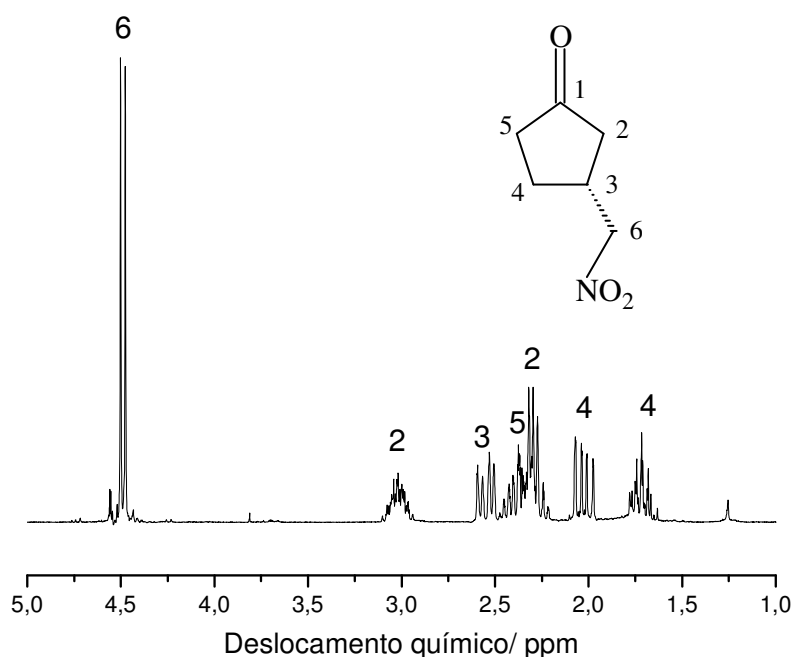


Figura 28. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o produto 3-nitrometilciclopentanona.

### 4.2.1. Estudos cinéticos

Posteriormente, a reação foi realizada com os reagentes em condições equimolares a fim de diminuir as quantidades de subprodutos, conforme os

preceitos da química verde. Neste caso, foram realizados estudos cinéticos da reação de adição utilizando os catalisadores CatTMG e Caten para determinar o tempo ideal da reação. A cinética da reação catalisada por CatTMG pode ser acompanhada pela Figura 29, e a catalisada pelo Caten pela Figura 30.

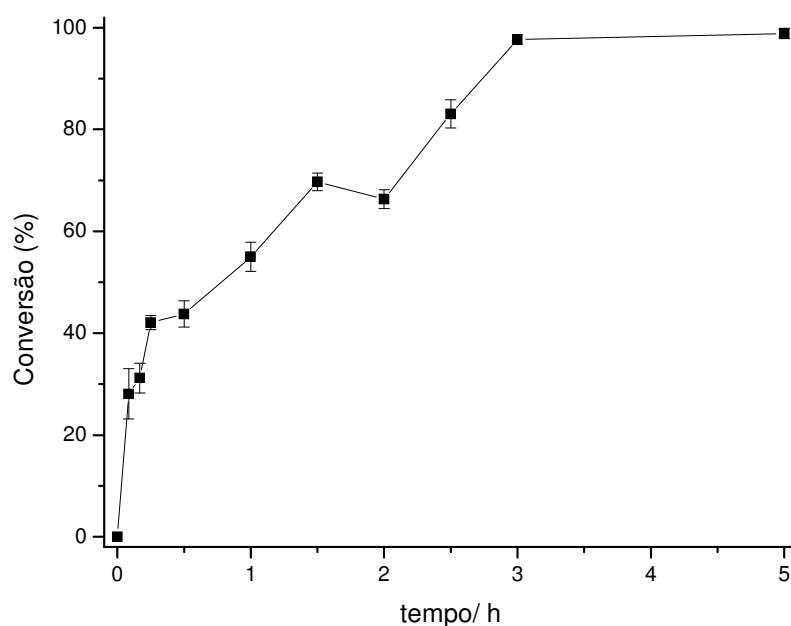


Figura 29. Estudo cinético da formação de 3-nitrometilciclopentanona aplicando o catalisador CatTMG.

A Figura 29 mostra claramente que a reação de nitrometano com ciclopentenona em razões equimolares catalisadas por CatTMG entrou em equilíbrio a partir de 3 h. Este dado mostra que a reação foi muito mais lenta do que em condições de excesso de nitrometano (90 min), porém, as reações equimolares estão muito mais conectadas ao desenvolvimento da química verde. Assim, os estudos reacionais de adição de Michael foram melhor elaborados para as reações equimolares.

O catalisador Caten também foi aplicado nesta mesma reação de adição de nitrometano em ciclopentenona em proporções equimolares. O estudo cinético foi realizado, finalizando a reação em diferentes intervalos de tempo para se determinar o tempo ideal desta reação, conforme Figura 30.

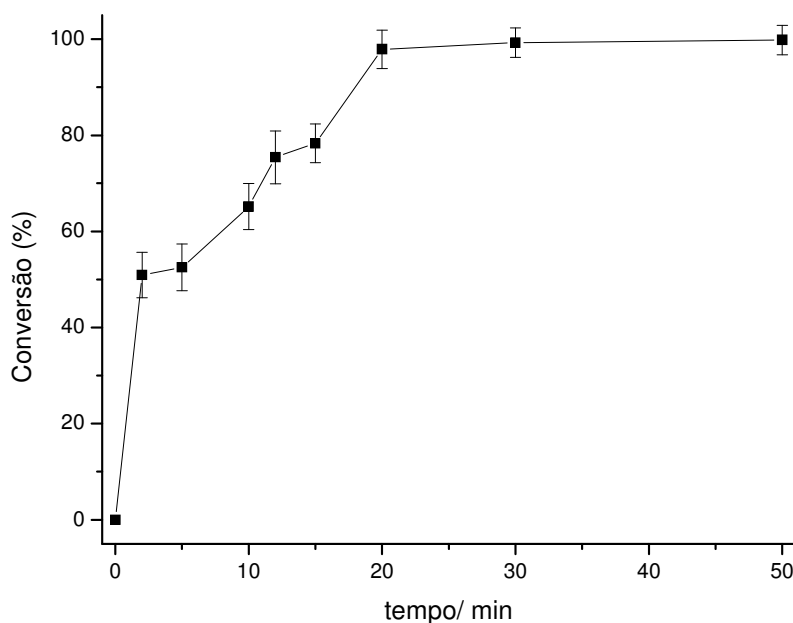


Figura 30. Estudo cinético da formação de 3-nitrometilciclopentanona aplicando Caten.

Os resultados obtidos (Figura 30) para a cinética da reação de nitrometano com ciclopentanona em razões equimolares catalisada por Caten chegou impressionantemente ao equilíbrio a partir de 20 min. Tal fato mostra a excelente habilidade catalítica do Caten para a reação de adição de nitrometano em ciclopentanona.

Para analisar corretamente estes dados cinéticos; deve-se ter conhecimento que a catálise heterogênea deve ocorrer na interface sólido-líquido. Num primeiro momento, os reagentes devem ser adsorvidos nos sítios ativos dos catalisadores e posteriormente a reação propriamente dita deve ocorrer. Assim, a velocidade reacional depende tanto da capacidade de adsorção quanto da habilidade catalítica do material. Um esquema ilustrativo (Figura 31) mostra como deve ocorrer uma reação catalisada em uma sílica hexagonal mesoporosa.

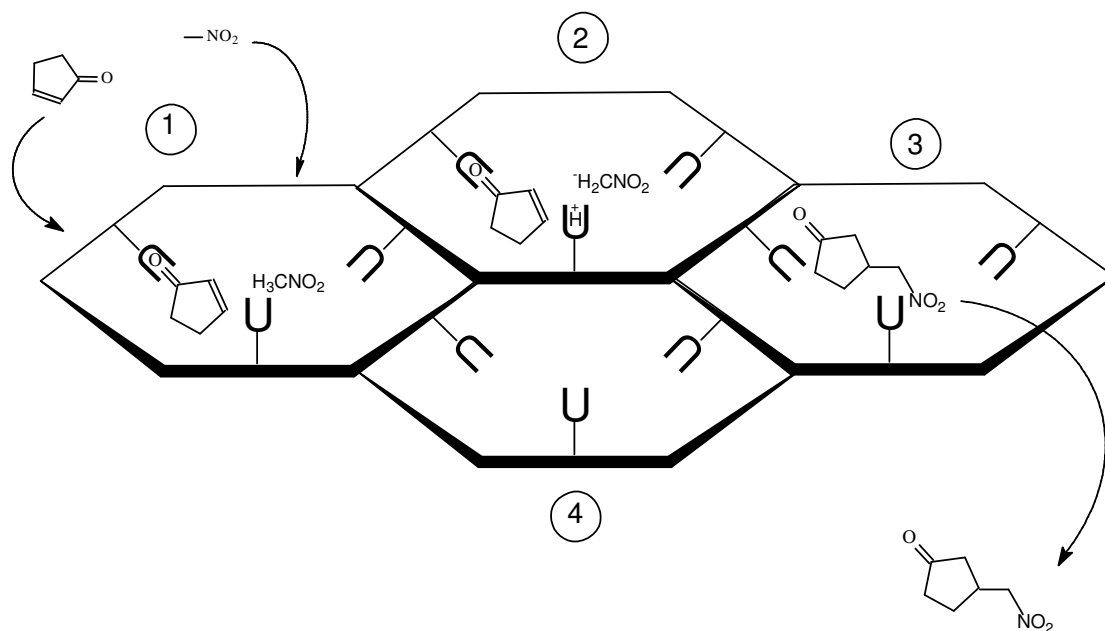


Figura 31. Processo catalítico da adição nitrometano em ciclopentenona catalisada por sílica hexagonal mesoporosa modificada contendo grupos básicos de Lewis: *Passo 1*) adsorção dos reagentes; *2*) reação propriamente dita, *3*) dessorção do produto, *4*) liberação dos sítios ativos para um novo processo reacional.

Nesta direção, o modelo cinético Langmuir-Hinshelwood foi aplicado para validar as reações.<sup>92</sup>

Para determinar estes parâmetros foi utilizada a seguinte equação:

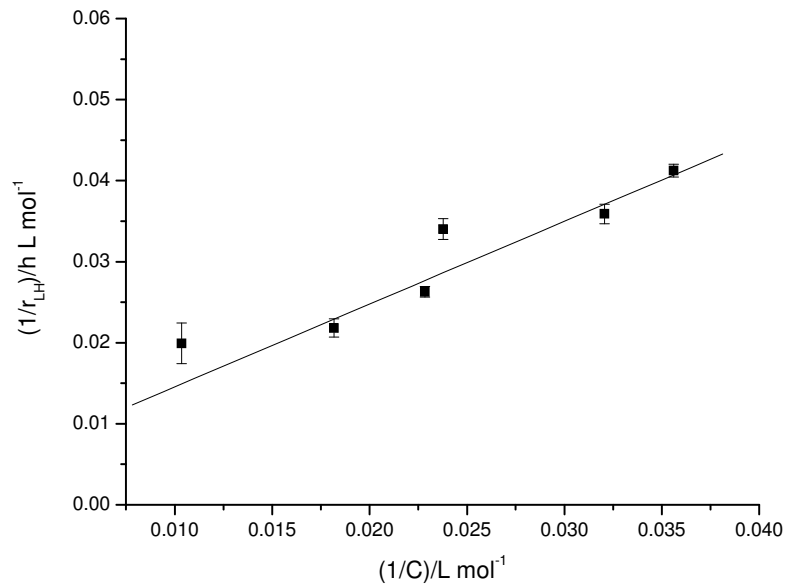
$$r_{LH} = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC}$$

onde  $r_{LH}$  é a taxa reacional,  $k$  é a constante cinética,  $K$  é a constante de adsorção Langmuir e  $C$  a concentração de formação do produto.

Este modelo assume que no equilíbrio, o número de sítios adsorvidos na superfície é fixo, e somente um substrato é adsorvido em cada sítio. Então, o calor de adsorção por substrato é igual para cada sítio e independente da cobertura da superfície, e não há nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas adjacentes.<sup>93</sup> De fato, a produção de 3-nitrometilciclopentanona não depende somente da velocidade da adição de nitrometano em

ciclopentenona, mas também depende da capacidade adsorção do reagente pelos sítios ativos do CatTMG e Caten.

A aplicação deste modelo na cinética de reação catalisada por CatTMG e Caten foram obtidos conforme as Figuras 32 e 33, respectivamente.



Figuras 32. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para a reação de nitrometano e ciclopentenona catalisada por CatTMG.

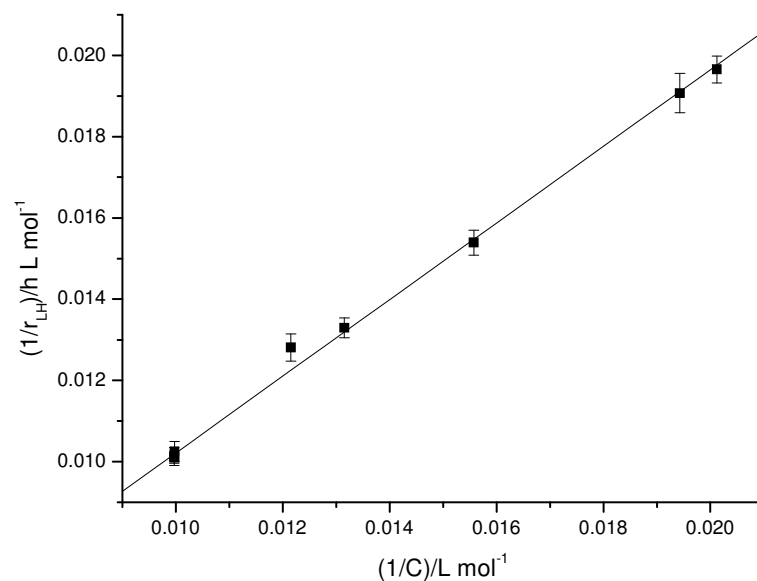


Figura 33. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para a reação de nitrometano e ciclopentenona catalisada por Caten.

Para os dados da reação catalisada por CatTMG (Figura 32) foram obtidos os valores de  $k = 229,36 \pm 16,35 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e de  $K = 4,27 \pm 0,33 \text{ L mmol}^{-1}$ . Já para a reação catalisada com Caten (Figura 33), os valores de  $k$  e de  $K$  foram  $1019,47 \pm 88,21 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e  $1,06 \pm 0,08 \text{ L mmol}^{-1}$ , respectivamente.

Estes resultados mostraram que Caten apresenta um valor de  $k$  para a reação de adição de nitrometano em ciclopentenona de 4,4 vezes maior quando catalisada por CatTMG. Porém, a reação catalisada por CatTMG apresentou um valor de  $K$  que é 4 vezes maior do que para a reação catalisada por Caten. Tendo posse dos resultados, pode-se explicar porque a reação catalisada por Caten apresenta uma formação de 98 % de 3-nitrometilciclopentanona a partir de 30 min de reação enquanto a mesma reação catalisada por CatTMG apresenta esta conversão somente a partir de 3 h reacionais.

O fato interessante destes dados cinéticos é que a reação catalisada por Caten mesmo tendo um valor de  $K$  4 vezes menor que a mesma reação catalisada por CatTMG, chegou ao equilíbrio a partir de 20 min de reação enquanto o equilíbrio para o outro sistema catalítico ocorreu apenas em 3 h. Este fato deve ocorrer pelo fato que a velocidade de reação ( $k$ ) é muito maior quando catalisada por Caten. Assim, após a adsorção, rapidamente o produto é formado, e conseqüentemente, os sítios ativos se tornam livres deslocando a constante de adsorção  $K$  na reação catalisada por Caten para a forma adsorvida. Desta forma, a reação deve ser muito mais rápida quando catalisada pelo Caten, como observado pelos dados experimentais (Figuras 32 e 33).

Outro detalhe a ser observado, é que as reações de adição foram muito rápidas mesmo em condições equimolares, visto que a literatura mostra uma reação similar (adição de nitrometano em ciclohexenona) utilizando propilaminas imobilizadas na sílica como catalisadores, com excesso de nitrometano e com uma temperatura reacional de  $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$  somente foi completada em 20 h de reação.<sup>36</sup> Outras reações similares também já publicadas na literatura usando excesso de reagentes e temperaturas mais bruscas tiveram a reação completada em 6 h.<sup>66</sup>

Assim, pode-se afirmar que o processo elaborado neste trabalho apresenta vantagens quando relacionado com os dados já publicados. Assim, estes métodos reacionais além de estarem dentro do nono princípio da química verde (catálise), também foram processos que ocorreram em temperaturas mais brandas e em menor tempo reacional (respeitando o sexto princípio da química verde), e ainda, em condições equimolares (respeitando o segundo princípio).<sup>6,7</sup>

Portanto, a aplicação de CatTMG e Caten em reações usando quantidades equimolares de reagentes, são processos sintéticos intimamente ligados ao conceito de economia de átomos,<sup>7</sup> e que engloba os princípios de desenvolvimento sustentável, sendo uma meta adotada pela química em busca da auto-sustentabilidade.

#### **4.2.2. Reciclagem dos catalisadores**

Como os catalisadores obtidos estão no estado sólido, eles foram reciclados para serem reaproveitados em novas reações conforme o sétimo princípio da química verde. Porém, é importante explicar os mecanismos da reação de adição de nitrometano catalisadas por CatTMG e Caten. Desta forma, os mecanismos para estes processos foram propostos conforme as Figuras 34 e 35 para a catálise com CatTMG e Caten, respectivamente.

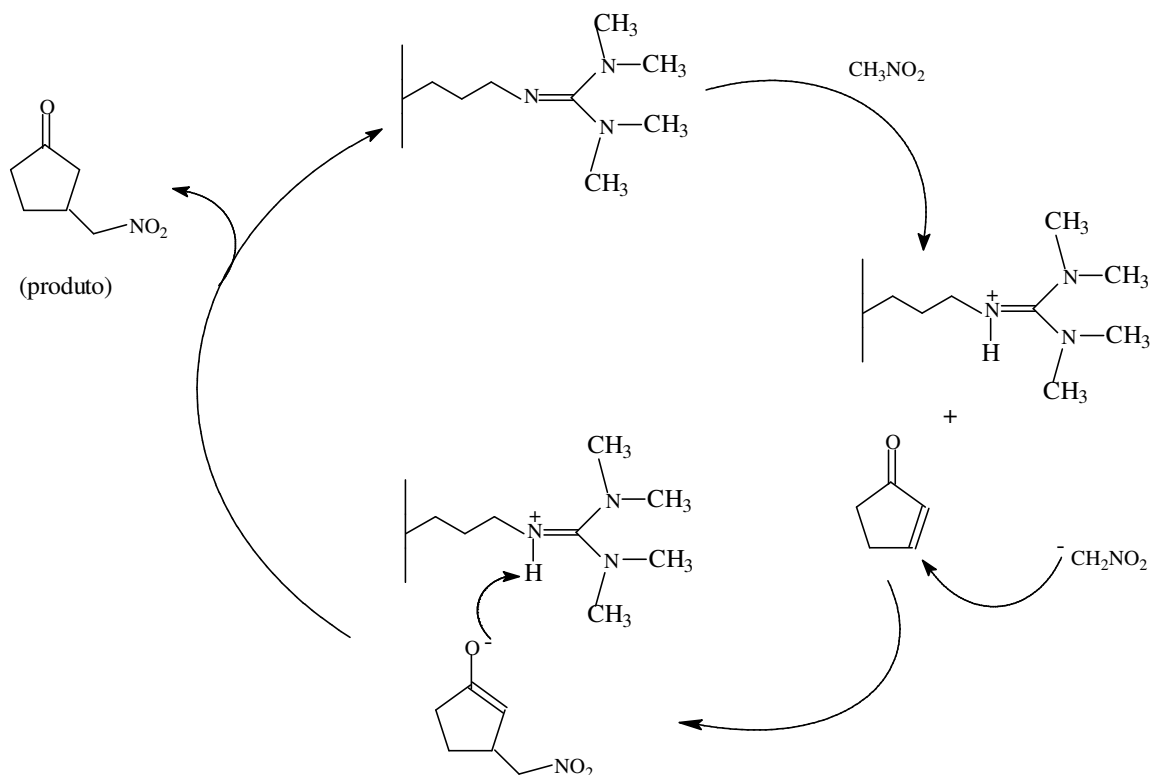


Figura 34. Ciclo catalítico proposto para a reação de adição de nitrometano em ciclopentenona catalisada por CatTMG.



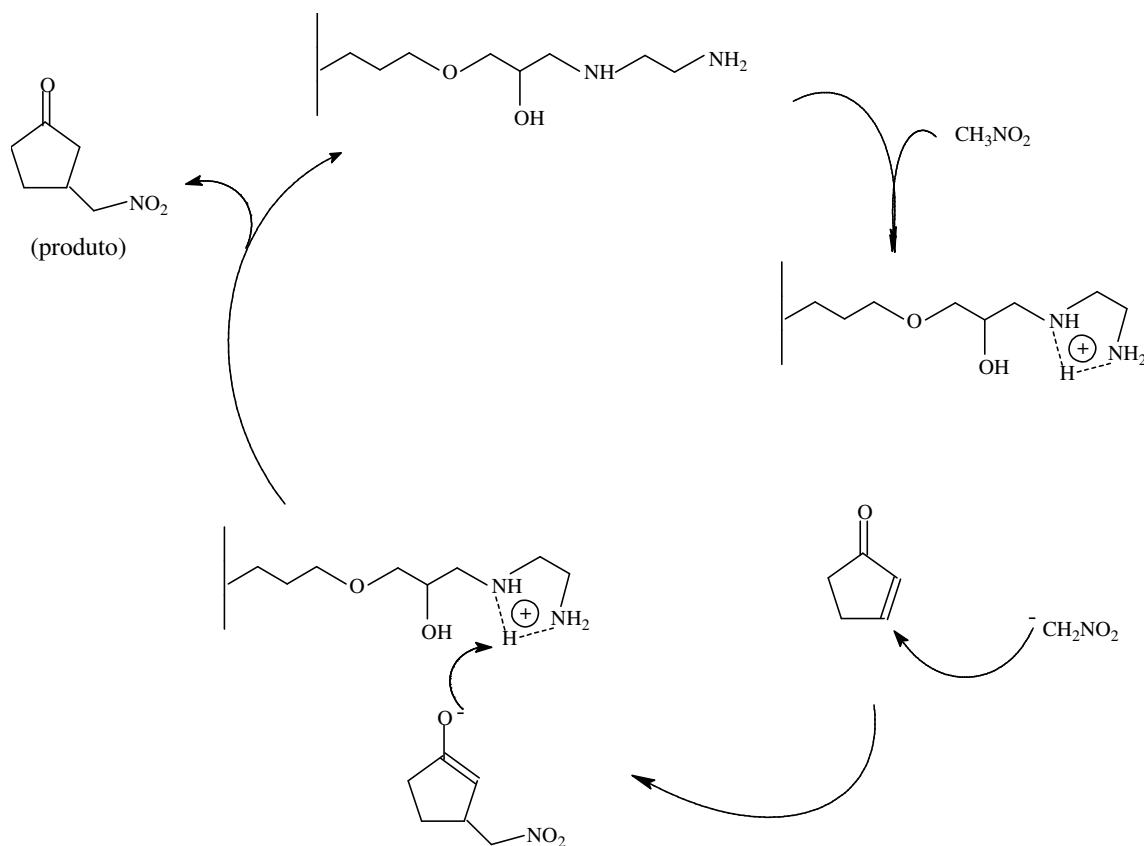


Figura 35. Ciclo catalítico proposto para a reação de adição de nitrometano em ciclopentenona catalisada por Caten.

A eficiência catalítica dos sólidos básicos (CatTMG ou Caten) podem ser comprovada após sucessivas reaplicações destes catalisadores em reações de adição de nitrometano em ciclopentenona.

Primeiramente, foi avaliado o reaproveitamento do CatTMG no ciclo catalítico quando foi usado um excesso de 5 vezes de nitrometano, conforme descrito na Figura 36.

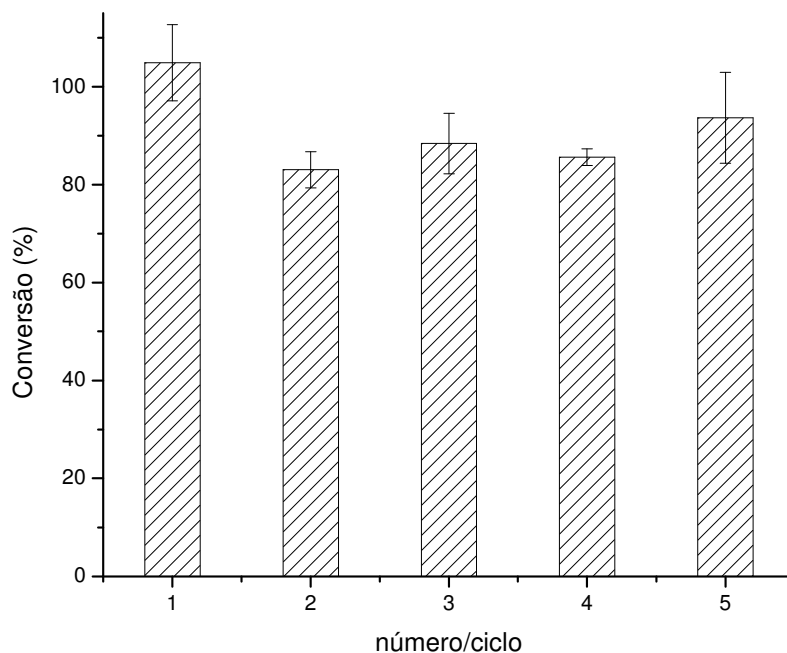


Figura 36. Ciclo catalítico da reação de adição de nitrometano em ciclopentenona realizada em 90 min a 50 °C com o catalisador CatTMG.

O catalisador mostrou-se bastante eficiente para esta reação, apresentando um rendimento quantitativo no primeiro ciclo, e manteve um rendimento de 85 % depois de 5 reaplicações do catalisador na reação.

Com o objetivo de sínteses mais verdes, esta mesma reação foi acompanhada em condições equimolares, e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 37.

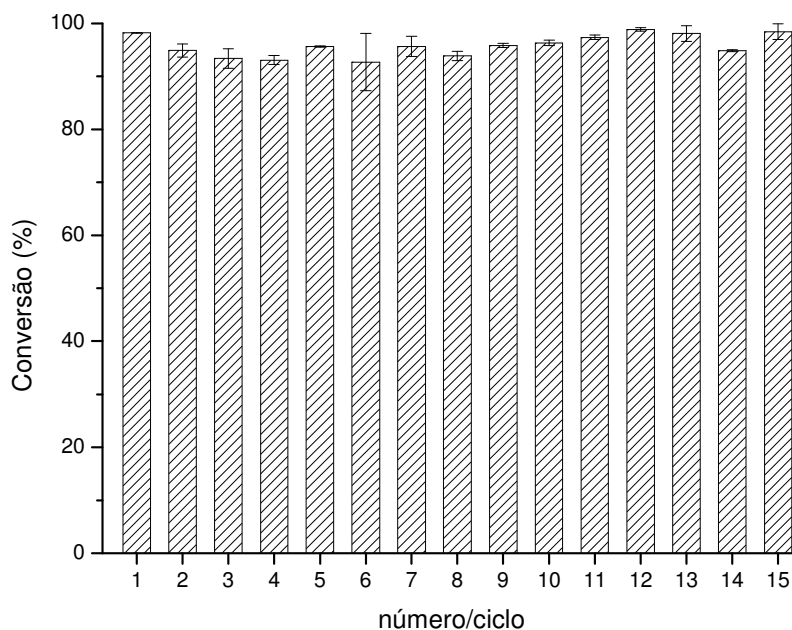


Figura 37. Ciclo catalítico da reação de adição de nitrometano em ciclopentenona realizada em 3 h a 50 °C com o catalisador CatTMG.

Para estas condições, o resultado da reciclagem foi muito melhor do que na reação com excesso de 5 vezes de nitrometano, pois mesmo depois de 15 ciclos catalíticos, a reação manteve um rendimento em torno de 97 %.

Estes estudos também foram acompanhados na aplicação do catalisador Caten, Figura 38.

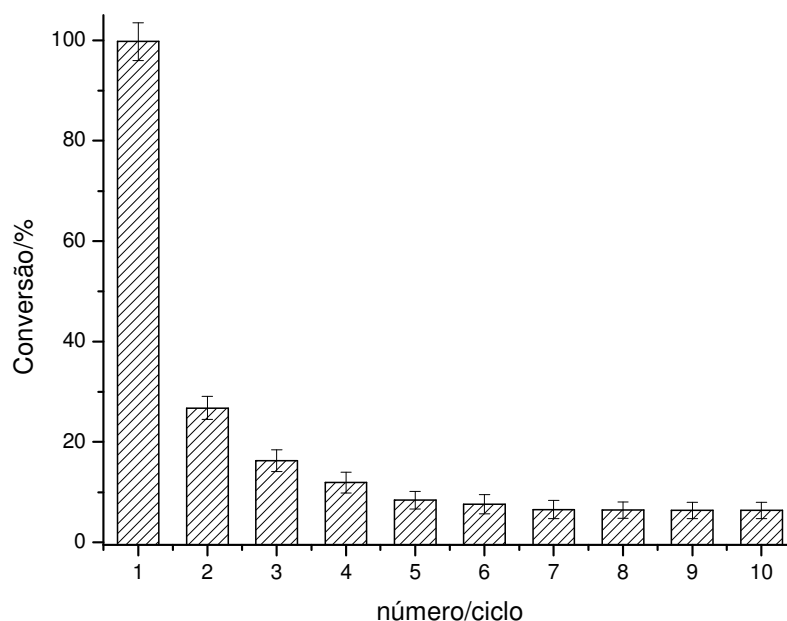


Figura 38. Ciclo catalítico da reação de adição de nitrometano em ciclopentenona realizada em 30 min a 50 °C com o catalisador Caten.

Os resultados da reciclagem e reutilização do Caten para a adição de nitrometano em ciclopentenona não foram muito satisfatórios. Primeiramente, o catalisador mostrou uma eficiência 97 % de conversão dos reagentes em 3-nitrometilciclopentanona em apenas 30 min. Porém, a sua eficiência caiu drasticamente durante a sua reutilização, se estabilizando em um rendimento de apenas 10 % para a reação em questão. No entanto, foi observado que a sílica estava ficando amarela-castanha após os processos de reciclagem. Desta forma, suspeitou-se que o produto estava ficando adsorvido na sílica durante o processo de lavagem. Assim, novos estudos de reciclagem foram realizados. Porém, agora após cada reação, o catalisador foi suspenso em 50 mL de etanol e ficou sob agitação de 5 min para a extração do produto, depois ele foi filtrado e o volume do produto foi reduzido por rota-evaporação. Assim, um novo ciclo de reutilizações foi obtido para a reação catalisada por Caten, conforme descrito na Figura 39.

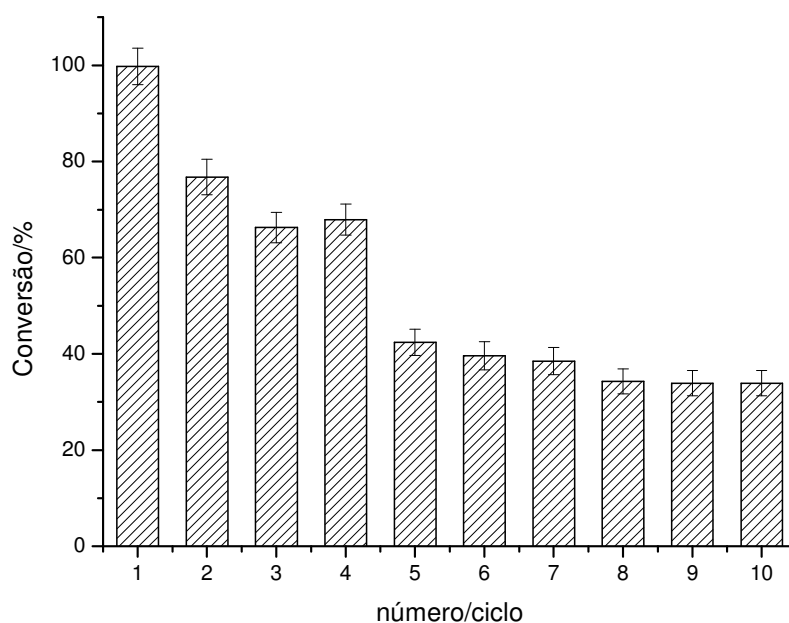


Figura 39. Ciclo catalítico da reação de adição de nitrometano em ciclopentenona realizada em 30 min a 50 °C após a extração do produto do catalisador Caten.

A Figura 39 mostrou que em apenas 30 min de reação, 98 % de rendimento da produção de 3-nitrometilciclopentanona foi obtida. Entretanto, o rendimento caiu para 70 % do segundo até o quarto ciclo catalítico. Depois deste ciclo, o rendimento caiu para 40 %, se estabilizando em torno de 35 % até a décima aplicação do Caten nesta reação de adição. Porém, o processo de extração mostrou que realmente o produto estava adsorvido no catalisador, visto que um grande aumento no rendimento foi observado depois da utilização de 50 mL de etanol para a remoção do produto. Mesmo o Caten não tendo uma manutenção da sua atividade catalítica depois de diversos ciclos como apresentado pelo CatTMG, o Caten tem a grande vantagem de apresentar uma eficiência reacional em um período de tempo muito baixo, isto é, em apenas 30 min.

Por outro lado, resultados apontados na literatura utilizando catalisadores sólidos aplicados em reações do tipo Michael,<sup>36</sup> e em reações de condensação nitroaldol<sup>94,36</sup> não mostram rendimentos favoráveis num ciclo catalítico após a quarta reaplicação dos mesmos nas sucessivas reações.

Desta maneira, pode-se afirmar que os catalisadores CatTMG e Caten apresentam grande versatilidade, destacando um potencial altamente concomitante com a preparação de materiais que visa uma química mais limpa, ou melhor dizendo uma Química Verde.

## 5. Conclusões

O desenvolvimento do novo agente sililante SiTMG ocorreu conforme o esperado.

O ancoramento do novo agente sililante SiTMG e do agente sililante comercial Gly na sílica gel pelo processo sol-gel direcionado por n-dodecilamina mostrou-se um processo totalmente favorável e ocorreu com total sucesso, obtendo então sílicas hexagonais mesoporosas funcionalizadas CatTMG e SiGly.

A modificação do material SiGly com etilenodiamina para a obtenção do catalisador Caten ocorreu perfeitamente.

Os métodos de caracterização aqui utilizados (TG, FT-IR,  $^{29}\text{Si}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN) comprovaram que os catalisadores CatTMG e Caten apresentaram mais de  $1 \text{ mmol g}^{-1}$  de centros ativos dispersos (tetrametilguanidina ou etilenodiamina) em sua estrutura e que estavam covalentemente ligados à matriz inorgânica.

Os catalisadores obtidos apresentaram uma excelente atividade catalítica para a reação de Michael (adição de nitrometano em ciclopentenona).

O sólido CatTMG mostrou rendimento de 85 % em 90 min de reação para cinco ciclos catalíticos aplicando um excesso molar de cinco vezes de nitrometano.

Para a mistura equimolar, o catalisador CatTMG mostrou que tem uma alta habilidade de reuso, mantendo uma excelente atividade catalítica de 97 % de rendimento, mesmo depois de quinze ciclos catalíticos.

O Caten apresentou o mesmo rendimento em 30 min de reação, e manteve um rendimento de 70 % após quatro ciclos catalíticos e 35 % de rendimento após dez ciclos. Foi comprovado que o produto fica adsorvido no

material dificultando a sua extração, e conseqüentemente, a reaplicação do catalisador.

As reações catalisadas por ambos materiais apresentaram resultados muito melhores do que os já descritos na literatura, tais como: menor tempo reacional, temperaturas mais brandas, condições equimolares, e alta capacidade de reciclagem e de reutilização.

Diante destas habilidades tão pronunciadas destes catalisadores, não restam dúvidas em dizer que são materiais potencialmente benignos ao meio ambiente, e que se encaixam perfeitamente dentro dos princípios de Química Verde. Assim os materiais obtidos, CatTMG e Caten, foram sintetizados e aplicados de acordo com as metas desta nova filosofia científica, *Química Verde*.



## 6. Referências Bibliográficas

1. Boff, L.; *Princípio de Compaixão e Cuidado*, Ed. Vozes: Petrópolis, 2001.
2. J. E. Lovelock, “Gaia: A new look at life on earth” Oxford University Press, Oxford, 1987.
3. Jardim, W. F., Chagas, A. P.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 73.
4. Tundo, P.; Anastas, P.; Black, D. S.; Breen, J.; Collins, T.; Memoli, S.; Miyamoto, J.; Polyakoff, M.; Tumas, W.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1207.
5. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dobdoub M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C.; *Quim. Nova*, **2003**, *26*, 123.
6. Anatas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.
7. Trost, B. M.; *Science* **1991**, *254*, 1471.
8. Macquarie, D. J.; *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2000**, 358, 419.
9. Macquarie, D. J. *Green Chem.* **1999**, *1*, 195.
10. DeSantis, G.; Zhu, Z.; Greenberg, W. A. Wong, K.; Chaplin, J.; Hanson, S. R.; Farwell, B.; Nicholson, L. W.; Rand, C. L.; Welner, D. P.; Robertson, D. E.; Burk, M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9024.
11. Petersen, M.; Kiener, A.; *Green Chem.* **1999**, *1*, 99.
12. Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; SouzaDe, J. R.; Torres, J. D.; *J. Molec. Catal. A Chem.* **2005**, *237*, 115.
13. Prado, A. G. S.; Airoldi, C.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *432*, 201.
14. Prado, A. G. S.; Arakaki, L. N. H.; Airoldi, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2206.
15. Prado, A. G. S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 738.
16. Prado, A. G. S.; Airoldi, C.; *Green Chem.* **2002**, *4*, 288.
17. Prado, A. G. S.; Airoldi, C.; *Pest Manag. Sci.* **2000**, *56*, 419.
18. Prado, A. G. S.; Airoldi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*, 161.
19. Prado, A. G. S.; Airoldi, C.; *Thermochim. Acta* **2002**, *394*, 155.
20. Sales, J. A. A.; Airoldi, C.; *Thermochim. Acta* **2005**, *427*, 77.
21. Sales, J. A. A.; Prado, A. G. S.; Airoldi, C.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *70*, 135.
22. Holderich, W. F.; Heitmann, G.; *Catal. Today* **1997**, *38*, 227.
23. Price, P. M.; Clark, J. H.; Macquarie, D. J.; *Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 101.
24. Clark, J. H.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 103.
25. Wilson, K.; Clark, J. H.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1313.

26. Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 246.
27. Zaiat, M.; Cabral, A. K. A.; Foresti, E.; *Water Res.* **1996**, *30*, 2435.
28. Triacca, V. J.; Ziaee, S.; Barlow, J. W.; Keskkula, H.; Paul, D. R.; *Polymer*, **1991**, *32*, 1401.
29. Crescenzi, V.; *Trends in Polym. Sci.* **1994**, *2*, 104.
30. Ballni, R.; Bigi, F.; Gogni, E.; Maggi, R.; Sartori, G. *J.Catal.* **2000**, *191*, 348.
31. Bandgar, B. P.; Zirange. M. P.; Wodgaonkar, P. P.; *Synlett* **1996**, 149.
32. Bulbule, V. J.; Deshpande, V. H.; Velu, S.; Sudalai, A.; Sivasankar, S.; Sathe, V. T.; *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9325.
33. Liu, Z.; Crumbaugh, G. M.; Davis, R. J.; *J. Catal.* **1996**, *159*, 83
34. Ingold, K. U.; Snelgrove, D. W.; MacFaoul, P. A.; Oldroyd, R. D.; Thomas, J. M.; *Catal. Lett.* **1997**, *48*, 21.
35. Neumann, R.; Levin-Elad, M.; *J. Catal.* **1997**, *166*, 206.
36. Macquarie, D. J.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Sartori, G.; Sartorio, R.; *Appl. Catal. A: General* **2003**, *246*, 183.
37. Sales, J. A. A.; Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Surf. Scien.* **2005**, *590*, 51.
38. Poole, C. F.; Poole, S. K.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *216*, 109.
39. Lisichkin, G. V.; *Mendeleev Chem. J.* **1989**, *34*, 1.
40. Airoidi, C.; Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 496.
41. Santos, M. R. M. C.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *183*, 416.
42. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3823.
43. Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J.; *Science* **1995**, *267*, 865.
44. Beck, J. S.; Vartulli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schelenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992** *114*, 10834.
45. Chen, C.Y.; Li, H. X.; Davis, M. E.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1993**, *2*, 17.
46. Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J.; *Science* **1995**, *269*, 1242.
47. Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J. *Nature* **1995**, *368*, 321.
48. Blanc, A. C.; Macquarie, D. J.; Valle, S.; Renard, G.; Quin, C.R.; Brunel, D.; *Green Chem.* **2000**, *2*, 283.
49. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 1578.
50. Macquarie, D. J.; Jackson, D. B.; Tailland, S.; Utting, K. A.; *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1843.
51. Riecher, R.; Mercier, L.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2999.
52. Macquarie, D. J. *Chem. Commun.* **1996**, 1961.

53. Kurt, K.; Asefa, T.; Coombs, N.; Jaroniee, M.; Ozin, G. A.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3452.
54. Voronkov, M. G.; Vlasova, N. N.; Pozhdaev, Yu. N.; *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, *14*, 287.
55. Clark, J. H.; Macquarie, D. J.; *Chem. Comm.* **1998**, 853.
56. Subba Rao, Y. V.; DeVos, D. E.; Jacobs, P. A.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2661.
57. Lasperas, M.; Llorett, T.; Chaves, I.; Rodriguez, Cauvel, A.; Brunel, D.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *108*, 75.
58. Ballini, R.; Bosica, G.; Fiorine, D.; Palmiere, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8971.
59. Elings, J. A.; Ait-Meddour, R.; Clark, J. H.; Macquarie, D. J.; *Chem. Comm.* **1998**, 2707.
60. Mcgrath, M. P.; Sall E. D.; Tremont S. J.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 381.
61. Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D.; *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129.
62. Hoelscher, H. E.; Poynter, W. G.; Weger, E.; *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 575.
63. Brieger, G.; Nestricks, T. J.; *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567.
64. House, H. O.; *Modern Synthetic Reactions*, 2<sup>nd</sup> ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, 1972, cap. 1.
65. Carruthers, W.; Coldham, I. *Modern Methods of Organic Synthesis*. 4 ed.; Cambridge University Press, 2004.
66. Utting, K. A.; Macquarrie, D. J.; *New J. Chem.* **2000**, *24*, 591.
67. Ballini, R.; Bosica, G.; Fiorini, D.; Palmieri, A.; Petrini, M.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 933.
68. Ballini, R.; Fiorini, D.; Gil, M. V.; Palmieri, A. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2799.
69. Ballini, R.; Bosica, G.; Fiorini, D.; Petrini, M. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 5233.
70. Michael, A.; *J. Prakt. Chem.* **1887**, *35*, 349.
71. Michael, A. *Am. Chem. J.* **1887**, *9*, 115.
72. Ballini, R.; Bosica, G.; Livi, D.; Palmieri, A.; Maggi, R.; Sartori, G. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 2271.
73. Macquarie, D. J.; Utting, K. A.; Brunel, D.; Renard, G.; Blanc, A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142*, 1473.
74. Ballini, R.; Bosica, G.; Fiorini, D.; Maggi, R.; Righi, P.; Sartori, G.; Sartorio, R.; *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 8445.
75. Fang, J. M. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3464.
76. Ring, S.; Weber, G.; Hillish, A.; Schwarz, J.; *Steroids* **1998**, *63*, 21.

77. Hanesian, S.; Pham, V.; *Org. Lett.* **2000**, *19*, 2975.
78. Verbitski, S. M.; Mullally, J. E.; Fitzpatrick, F. A.; Ireland, C. M.; *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2062.
79. Suzuki, M.; Mori, M.; Niwa, T.; Hirata, R.; Furuta, K.; Ishikawa, T.; Noyori, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2376.
80. Baker, B. J.; Scheuer, P. J.; *J. Nature Products* **1994**, *57*, 1346.
81. Bagli, J.; Bogri, T.; *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36*, 3815.
82. Baraldi, P. G.; Barco, A.; Benetti, S.; Pollini, G. P.; Simoni, D.; Zanirato, V.; *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4669.
83. Crombie, L.; Heavers, A. D.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1992**, 2683.
84. Rice, E. L.; *Allelopathy. San Diego: Academic Press*, **1984**, *2*, 422.
85. Almeida, F. S.; *A alelopatia e as plantas*. Londrina: IAPAR, **1988**, *53*, 60.
86. Prado, A. G. S.; DeOliveira, E.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *291*, 53.
87. DeOliveira, E.; Torres, J. D.; Silva, C. C.; Luz, A. A. M.; Bakuzis, P.; Prado, A. G. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **aceito**.
88. Prado, A. G. S.; Airoldi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *371*, 169.
89. Curriu, R. J. P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420
90. Albert, K.; Bayer, E.; *J. Chromatogr.* **1991**, *544*, 345.
91. Hanesian, S.; Pham, P.; *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2975.
92. Qu, L.; Prins, R.; *J. Catal.* **2002**, *207*, 286.
93. Fox, M. A.; Dulay, M. T.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 341.
94. Demicheli, G.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Righi, P.; Sartori, G.; Bigi, F.; *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2401.