



Universidade Federal da Bahia  
Programa de Pós-Graduação em Química

Walter Alves Gomes Júnior

Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à  
acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas.

Salvador – Bahia  
2008

Walter Alves Gomes Júnior

## Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Salvador  
2008

## Termo de Aprovação

Walter Alves Gomes Júnior

# Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas.

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade – Orientadora  
Doutora em Físico-química, Universidade Estadual de São Paulo  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Dr. Artur José Santos Mascarenhas  
Doutor em Ciências, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Dra. Suzana Modesto de Oliveira Brito  
Doutora em Química Analítica, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS)

Dra. Núbia Moura Ribeiro  
Doutora em Química Orgânica- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)  
Centro Federal de Educação Tecnológica da Bahia – CEFET-BA

Dr. Maurício Moraes Victor  
Doutor em Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

A minha adorável e paciente esposa Ivana, pelo amor, carinhos, força e apoio esse tempo todo.

Aos meus pais, pelo amor incondicional e referência de todos os bons exemplos, responsáveis pela minha formação como pessoa.

A tia Carmita pela oportunidade de continuar estudando, expresso minha eterna gratidão.

Aos meus avós Gringo e Alice, pelo amor, torcida e orações.

Aos meus irmãos Estela e Edílson e todos os meus familiares.

Aos meus afilhados João Vitor e Talles, pelas alegrias.

Aos amigos.

**Ofereço**

## Agradecimentos

Acreditando que nada na vida se faz sozinho, e esta tese não é uma exceção, é que registro aqui os meus mais sinceros agradecimentos a:

A Profa Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade, pela orientação e constante confiança em meu trabalho;

Ao Prof Dr. Luiz Augusto Martins Cardoso pelo incentivo e pelas lições de ciência e de vida;

A Profa. Dra Leila Maria Guimarães Aguiar pelos encaminhamentos, orientações e disposição para ajudar, sempre;

Ao Prof. Dr. Artur Mascarenhas, pelos esclarecimentos e aulas de química e espiritualidade;

A Profa. Dra. Edeilza Lopes dos Santos, colega de CEFET e de doutorado, companheira de bancada, pelas aulas de química e alegrias de sua companhia, pela sua disposição em ajudar, sempre.

Ao Prof. Dr. Hélio Pimentel pelo incentivo, pelos livros, pela disposição em ajudar.

A todos os meus colegas do Laboratório de Catálise por ter me aturados todos esses anos, onde compartilhamos muitos momentos alegres, muitos cafezinhos e claro, muito trabalho:

- Paulo, Adriana, Ingrid, Dora, Mario, Angélica, Ednaldo, Fábio, Ivana, Ana Carla, Marcelino, Milena, Felipe, Elizeu, Olivalter.

Aos técnicos Vilberto, Mário e a técnica Rose pela indispensável ajuda nesses anos.

Aos meus colegas de graduação da UESB que continuam presentes em minha vida:

- Rubens, Moacy, Alcione, Darcy, Celina, Jeozadaque, Valéria, Edilene, Jucelino, Wesley, Humberto, Valéria, Rosane.

Aos amigos Airam e Jailton Ferrari pelos RMN, reagentes e análises.

Aos professores do Departamento de Química e exatas da UESB.

Ao professores do Departamento de Química Geral e Inorgânica da UFBA.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da UFBA.

Queremos saber  
O que vão fazer  
Com as novas invenções  
Queremos notícia mais séria  
Sobre a descoberta da anti-matéria  
E suas implicações  
Na emancipação do homem  
Das grandes populações  
Homens pobres das cidades  
Das estepes, dos sertões.

Queremos saber  
Quando vamos ter  
Raio laser mais barato  
Queremos de fato um relato  
Retrato mais sério  
Do mistério da luz  
Luz do disco voador  
Pra iluminação do homem  
Tão carente e sofredor  
Tão perdido na distância  
Da morada do Senhor

Queremos saber  
Queremos viver  
Confiantes no futuro  
Por isso se faz necessário  
Prever qual o itinerário da ilusão  
A ilusão do poder  
Pois se foi permitido ao homem  
Tantas coisas conhecer  
É melhor que todos saibam  
O que pode acontecer

Queremos saber  
Queremos saber  
Todos queremos saber

Gilberto Gil

## Resumo

Os heteropoliácidos são polioxometalatos, compostos de um cluster óxido, com prótons associados, apresentando alta acidez de Brønsted, que tem atraído interesse acadêmico e industrial, devido a capacidade de promover catálise “verde”, atuando como catalisador homogênea e heterogênea. Diversas reações orgânicas já foram conduzidas neste sistema catalítico, sendo que a acilação Friedel-Crafts do metoxinaftaleno (2-MN) com anidrido acético ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ) e as condensações de Claisen-Schmidt da acetofenona com benzaldeídos foram testados neste trabalho utilizando heteropoliácidos do tipo Keggin mássico (HPW), suportado em sílica (HPW- $\text{SiO}_2$ ) e na forma de sal de céσιο ( $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ ) e de potássio ( $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ ).

A acilação Friedel-Crafts do 2-MN com anidrido acético foi realizada em fase líquida, utilizando diversos solventes. Os melhores resultados de conversão e seletividade foram obtidos com nitrobenzeno. A máxima conversão foi obtida para concentrações iniciais de reagentes equivalentes ( $[\text{2-MN}]_0 = [\text{Ac}_2\text{O}]_0$ ). Dos catalisadores utilizados, as melhores conversões foram obtidas com o HPW mássico, que também se mostrou mais seletivo ao 2-acetil-6-metoxinaftaleno, chegando a 90,1%, a 130°C em 1h de reação. O isômero cineticamente favorável, 1-acetil-2-metoxinaftaleno é formado e logo convertido a 2-acetil-6-metoxinaftaleno a 130°C em nitrobenzeno. A temperatura de reação afeta a seletividade, mas tem pouco efeito na conversão do 2-MN.

As reações de condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona com benzaldeídos substituídos (benzaldeído, 4-clorobenzaldeído, 4-nitrobenzaldeído, 4-metoxibenzaldeído e 4-hidroxibenzaldeído) para a síntese de chalconas conduzidas sem o uso de solventes, se mostraram muito efetivas, com conversões e seletividade superiores a 60% e 90%, respectivamente, sobre HPW mássico, em fase homogênea, com uso de pequenas quantidades de catalisador (razão molar substrato/catalisador = 200 ou superior). Os sais de céσιο e de potássio apresentaram resultados modestos, sendo que estes materiais conduziram reações em fase heterogênea. As reações com benzaldeídos substituídos mostraram grande influência dos grupos substituintes. Além do ótimo desempenho catalítico, esses materiais mostraram possibilidade de regeneração e re-utilização.

## Abstract

Heteropolyacids belong to a class of polyoxometalates, composed of an oxide cluster to which protons can be associated, rendering them very high Brønsted acidity what has drawn academic and industrial interest as promising green catalysts capable of acting as homogeneous or heterogeneous catalysts, depending on process conditions. Several acid catalyzed organic reactions have been tested with these catalysts. In this study, the Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphthalene with acetic anhydride and the Claisen-Schmidt condensation of acetophenone with substituted benzaldehydes were tested under the presence of dodecaphosphotungstic acid (HPW) bulk, 40% silica supported (HPWSiO<sub>2</sub>(40)) and as cesium and potassium salts (Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW and K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW), respectively.

The Friedel-Crafts acylation of 2-MN with acetic anhydride was performed in liquid phase in the presence of different solvents, the best results were observed (selectivity and conversion) with nitrobenzene as solvent. The highest conversion was observed for concentration ratio 1:1 ([2-MN]<sub>0</sub> = [Ac<sub>2</sub>O]<sub>0</sub>). Amongst catalysts, higher conversions and selectivity to 2-acetyl-6-methoxynaphthalene (2,6-AMN) were obtained with bulk HPW. 1-acetyl-2-methoxynaphthalene, which is the kinetically favored isomer, was observed in the first stages and then converted to 2,6-AMN at 130<sup>o</sup>C under nitrobenzene as solvent. It was observed that temperature affects significantly the selectivity, but has a slight effect over conversion of 2-MN.

Claisen-Schmidt condensation of acetophenone with substituted benzaldehydes (benzaldehyde, 4-chlorobenzaldehyde, 4-nitrobenzaldehyde, 4-methoxybenzaldehyde and 4-hydroxybenzaldehyde), aiming to produce chalcones were performed in the absence of solvents and showed up very promising, with conversions around 60% and selectivity of about 90% average under bulk HPW with a molar ratio substrate/HPW ≥ 200. The heterogeneous reactions with the insoluble acidic potassium and cesium salts presented modest results. Substituting groups on the aromatic ring of benzaldehyde exerted significant effects on the reactions. Besides excellent catalytic performance, heteropolyacids presented the capability of being regenerated and reused.



## Lista de Figuras

- Figura 1** – Estrutura primária dos heteropolicompostos do tipo Keggin. 26
- Figura 2** – Estruturas do HPA do tipo Keggin. (a) estrutura primária (Íon Keggin,  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ), (b) estrutura secundária ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ) e (c) estrutura terciária<sup>14</sup> 28
- Figura 3** – Espectro de FTIR do ânion Keggin. (—)  $K_3[PMo_{12}O_{40}]$  e (---)  $K_3[PW_{12}O_{40}]$ <sup>16</sup>. 29
- Figura 4** – Tríades de  $W_3O_{13}$  29
- Figura 5** – Estrutura secundária dos heteropoliácidos mostrando o íon ( $H_5O_2^+$ )<sup>16</sup>. 32
- Figura 6** – Diagrama mostrando a formação de micro e mesoporos em sais de heteropoliácidos<sup>35</sup>. 37
- Figura 7** – Esquema ilustrativo do processo de formação do sal de céσιο<sup>14</sup>. 40
- Figura 8** – Tipos de processos catalíticos homogêneos e heterogêneos promovido em heteropoliácidos<sup>38</sup>. 41
- Figura 9** - Esquema do sistema para adsorção de cicloexilamina. 45
- Figura 10** – FTIR dos catalisadores estudados: (a)  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ , (b)  $HPW-SiO_2(40)$ , (c)  $HPW$  e (d)  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  e (e) Sílica. 47
- Figura 11** – Difractogramas de raios X dos materiais estudados: (a)  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ , (b)  $HPW$ , (c)  $HPW-SiO_2(40)$  e (d) Sílica e do  $K_{2,5}H_{0,5}PW$ . 48
- Figura 12** – (A) TG e (B) DTG da dessorção da cicloexilamina.(a)  $K_{2,5}H_{0,8}PW$  (b) Sílica, (c)  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ , (d)  $HPW-SiO_2(40)$  e (e)  $HPW$ . 49
- Figura 13** – Isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores estudados: (a) Sílica, (b)  $HPW-SiO_2(40)$ , (c)  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ , (d)  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  e (e)  $HPW$ . 52
- Figura 14** – Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores estudados. 54
- Figura 15** – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do  $H_3PW_{12}O_{40}$  ( $HPW$ ) (A); (B) ampliação. 55
- Figura 16** – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do  $H_3PW_{12}O_{40}$  suportado em sílica ( $HPW-SiO_2(40)$ ). 56
- Figura 17** – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ . 56
- Figura 18** – Espectros de UV-Vis de uma solução (metanol) depois do contato com os catalisadores. Curva A,  $HPW$ ; B,  $HPW-SiO_2(40)$ ; C,  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$  e D,  $K_{2,5}H_{0,5}PW$ . 57

- Figura 19** – Formação do complexo  $\sigma$  a partir do isômero 1,2-AMN sobre zeólita. 66
- Figura 20** – Formação do 1,2-AMN a partir do 1,2-AMN deuterado. 67
- Figura 21** – Formação 2,8-AMN deuterado por um mecanismo intramolecular a partir do 1,2-AMN deuterado. 68
- Figura 22** – Modelos moleculares representando: (1) 2-MN, (2) 1,2-AMN e (3) 2,6-AMN. 71
- Figura 23** – Reação catalisada sobre HPW/SiO<sub>2</sub>(40) a 100°C (3 mmol anidrido acético, 3 mmol 2-MN; 250 mg de HPW-SiO<sub>2</sub>(40) em 5 mL de nitrobenzeno). 82
- Figura 24** – Reação catalisada sobre HPW/SiO<sub>2</sub>(40) a 60°C (3 mmol anidrido acético, 3 mmol 2-MN; 250 mg de HPW-SiO<sub>2</sub>(40) em 5 mL de nitrobenzeno). 83
- Figura 25** – Velocidade inicial de conversão do 2-MN em função da concentração inicial de anidrido acético (Ac<sub>2</sub>O). Reação realizada a 110°C, 3 mmol de 2-MN, 5mL de nitrobenzeno, tempo de 1 minuto em HPW. 85
- Figura 26** – Seletividade para a reação de acilação do 2-MN em função da concentração inicial de anidrido acético (mesma condições do experimento da Figura 25), 5 minutos de reação, sobre HPW. 86
- Figura 27** – Velocidade inicial de conversão do 2-MN em função da concentração inicial do 2-metoxinaftaleno (2-MN). Reação realizada a 110°C, 3 mmol de anidrido acético, 5mL de nitrobenzeno, 50 mg de HPW em um tempo de 1 minuto. 87
- Figura 28** – Velocidade inicial de conversão do 2-MN em função da concentração inicial do 2-metoxinaftaleno (2-MN). Reação realizada a 110°C, 3 mmol de Ac<sub>2</sub>O, 5mL de nitrobenzeno, 50 mg de HPW em um tempo de 5 minutos. 88
- Figura 29** – Conversão total do 2-metoxinaftaleno (em 5 minutos de reação) versus a massa de HPW (130°C, [Ac<sub>2</sub>O] = 0,3 mol L<sup>-1</sup>, [2-MN] = 0,3 mol L<sup>-1</sup> em nitrobenzeno como solvente) 89
- Figura 30** – Velocidade inicial de desaparecimento do 2-metoxinaftaleno versus a concentração inicial de anidrido acético sobre Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW (T = 110°C; [2-MN]<sub>0</sub> = 0,3 mol L<sup>-1</sup>; 50 mg de catalisador; 1 minuto de reação em nitrobenzeno como solvente. 90
- Figura 31** – Velocidade inicial de desaparecimento do 2-metoxinaftaleno versus a concentração inicial de anidrido acético sobre Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW (T = 110°C; [Ac<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> = 0,3 mol L<sup>-1</sup>; 50 mg de catalisador; 1 minuto de reação em nitrobenzeno como solvente. 91

- Figura 32** – Conversão do 2-MN sobre  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  ( $T = 110^\circ\text{C}$ ;  $[\text{2-MN}]_0 = [\text{Ac}_2\text{O}]_0 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ; 1 minuto de reação em nitrobenzeno como solvente. 92
- Figura 33**- Velocidade inicial de desaparecimento do 2-metoxinaftaleno versus a concentração inicial de anidrido acético sobre  $\text{HPWSiO}_2(40)$  ( $T = 130^\circ\text{C}$ ;  $[\text{2-MN}]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; 250 mg  $\text{HPW-SiO}_2(40)$ ; 5 mL de nitrobenzeno. 94
- Figura 34** – Velocidade inicial de desaparecimento do 2-metoxinaftaleno versus concentração inicial de 2-metoxinaftaleno  $\text{HPW-SiO}_2(40)$  ( $T = 130^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Ac}_2\text{O}]_0 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ; 250 mg  $\text{HPW-SiO}_2(40)$ ; 5 mL de nitrobenzeno). 95
- Figura 35** – Reação de desacetilação/transacilação partindo do 1,2-AMN na presença do 2-MN a  $130^\circ\text{C}$  em nitrobenzeno, utilizando HPW como catalisador. 96
- Figura 36** – Atribuição dos deslocamentos químicos na estrutura do 1,2-AMN. (s) singleto, (d) dubleto, (dl) dubleto largo e (ddd) dubleto duplo dubleto. 100
- Figura 37** – Atribuição dos deslocamentos químicos na estrutura do 2,6-AMN. (s) singleto, (d) dubleto, (dl) dubleto largo e (ddd) dubleto duplo dubleto. 100
- Figura 38** – Conversão em função da razão benzaldeído/acetofenona (5 min de reação). Reações realizadas a  $90^\circ\text{C}$  com 50 mg de HPW. 124
- Figura 39** – Conversão inicial (5min) da acetofenona com diferentes massas de HPW a  $90^\circ\text{C}$ . 125
- Figura 40** – Conversão da acetofenona em função da temperatura. 10 mmol de acetofenona, 10 mmol de benzaldeído, 50 mg de HPW, sem solvente. 127
- Figura 41** – Plot de Arrhenius para a reação de condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona e benzaldeído sobre HPW (10 mols de cada reagente; 50mg de HPW; sem solvente). 128
- Figura 42** – Conversão em função da razão benzaldeído/acetofenona (5 min de reação). Reações realizadas a  $110^\circ\text{C}$  com 50 mg de  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ . 129
- Figura 43** – Conversão inicial (10 min) da acetofenona em função da massa de  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ , a  $90^\circ\text{C}$ , 10mmol de acetofenona e 10 mmol de benzaldeído. 130
- Figura 44** – Conversão em função do tempo a várias temperaturas com 10 mmol de acetofenona, 10 mmol de benzaldeído e 50 mg de  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ . 131

- Figura 45** – Plot de Arrhenius para a reação de condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona e benzaldeído sobre  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  (10 mols da cada reagente; 50mg de  $K_{2,5}H_{0,5}PW$ ; sem solvente). 132
- Figura 46** - Conversão em função do tempo a várias temperaturas com 10 mmol de acetofenona, 10 mmol de benzaldeído e 50 mg de  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ . 133
- Figura 47** - Plot de Arrhenius para a reação de condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona e benzaldeído sobre  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$  (10 mols da cada reagente; 50mg de  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ ; sem solvente). 134
- Figura 48** – FTIR dos catalisadores após uso e lavagem com diclorometano. Reação da acetofenona com: (1) benzaldeído; (2) 4-metoxibenzaldeído e (3) 4-nitrobenzaldeído. (a)  $K_{2,5}H_{0,5}PW$ , (b)  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ , HPW usado e (d) HPW virgem. 136
- Figura 49** – Re-uso dos catalisadores estudados. (0) catalisador virgem, (1) primeiro re-uso e (2) segundo re-uso. Conversão relativa ao catalisador virgem. 137

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Algumas formas do cristal da estrutura Keggin hidratada [Corma 1995].	30
<b>Tabela 2</b> – Constante de dissociação dos heteropolíácidos e ácidos minerais em acetona e ácido acético a 25°C [Kozhevnikov 1987].	33
<b>Tabela 3</b> – Propriedades físico-químicas de heteropolissais [Kozhevnikov 2002].	36
<b>Tabela 4</b> – Análise química e área específica dos sólidos $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	38
<b>Tabela 5</b> – Área superficial específica e número de sítios ácidos dos catalisadores estudados.	55
<b>Tabela 6</b> – Resultados das reações de acetilação Friedel-Crafts em 1h de reação e utilizando 100 mg de HPW, 250 mg de HPW-SiO <sub>2</sub> (40), 327 mg de Cs <sub>2,2</sub> H <sub>0,8</sub> PW, 500mg de K <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW, 3 mmol de Anidrido acético e 3 mmol de 2-metoxinaftaleno em 5 mL de solvente.	80
<b>Tabela 7</b> – Síntese de chalconas usando hidrotalcitas reidratadas.	108
<b>Tabela 8</b> – Síntese de chalconas utilizando Fosfato natural (FN) e fosfato natural modificado com nitrato de sódio (NaNO <sub>3</sub> /FN).	109
<b>Tabela 9</b> – Condensação do benzaldeído com acetofenona catalisado por 0,1g de diversos sólidos.	113
<b>Tabela 10</b> – Reação de condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona benzaldeído.	121
<b>Tabela 11</b> – Condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona com benzaldeído substituídos na posição para, utilizando excesso de acetofenona (3:1) a 90°C, em 3h de reação.	136

## Lista de Abreviaturas e Siglas

- 1,2-AMN – 1-acetil-2-metoxinaftaleno  
2 $\theta$  - ângulo de Bragg  
2,6-AMN – 2-acetil-6-metoxinaftaleno  
2,8-AMN – 2-acetil-8-metoxinaftaleno  
2-MN – 2-metoxinaftaleno  
Ac<sub>2</sub>O – anidrido acético  
AFM – Microscopia de Força Atômica  
BET – Brunauer, Emmett e Teller  
BJH – Barret, Joyner e Halenda  
CG-MS – Cromatografia a gás acoplado com espectrometria de massas  
DFT – Teoria do Funcional de Densidade  
DRX – Difração de raios-X  
DTG – Termogravimetria diferencial  
FRX – Fluorescência de Raios-X  
FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier  
HPA – Heteropoliácidos  
HPW – ácido dodecafosfotúngstico (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)  
ICP-OES – Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado  
IUPAC – International Union for Pure and Applied Chemistry  
P/P<sub>0</sub> – Pressão relativa  
RMN – Ressonância Magnética Nuclear  
RMN <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética de prótons  
TG - Termogravimetria  
TOF – Turnover frequency ou frequência de rotação  
u.a. – unidade arbitrária  
UV-Vis – Espectroscopia no Ultravioleta e no visível

## Sumário

<b>Introdução</b>	19
Química Verde	20
Heteropoliácidos como catalisadores verdes	22
<b>Capítulo I</b>	
<b>Heteropolicompostos: Estruturas e Propriedades Ácidas.</b>	25
<b>1.1 Revisão Bibliográfica</b>	26
1.1.1 Estrutura dos Heteropolicompostos	26
1.1.2 Estrutura dos heteropoliânions do tipo Keggin	27
1.1.3 Propriedades ácidas	30
1.1.4 Heteropoliácidos suportados	35
1.1.5 Sais de Heteropoliácidos	36
1.1.6 Tipos de processos catalíticos envolvendo HPA's	40
<b>1.2 Parte Experimental</b>	42
1.2.1 Preparação dos catalisadores	42
1.2.1.1 Preparação e purificação do ácido dodecafosfotúngstico (HPW)	42
1.2.1.2 Preparação do ácido suportado em sílica	42
1.2.1.3 Preparação do sal de céσιο	43
1.2.1.4 Preparação do sal de potássio	43
1.2.2 Caracterização dos catalisadores	43
1.2.2.1 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	44
1.2.2.2 Difratometria de raios X (DRX)	44
1.2.2.3 Dessorção termoprogramada de cicloexilamina:	44
1.2.2.4 Análise textural	45
1.2.2.5 Análise elementar	46
1.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
1.2.2.7 Teste de Solubilidade dos catalisadores em metanol	46
<b>1.3 Resultados e discussão</b>	47

## Capítulo II

<b>Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno com Anidrido Acético.</b>	59
<b>2.1 Revisão Bibliográfica</b>	60
2.1.1 Introdução	60
2.1.2 Catalisadores utilizados nas acilações Friedel-Crafts	61
2.1.3 Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno	62
2.1.4 Mecanismos envolvidos na acilação Friedel-Crafts do 2-MN.	66
2.1.5 Cinética da reação de acilação de Friedel-Crafts do 2-MN com anidrido acético	68
2.1.6 Catalisadores utilizados na acilação Friedel-Crafts do 2-MN	70
2.1.7 Efeito do solvente sobre a acilação Friedel-Crafts	74
2.2 Objetivo	75
<b>2.3 Parte Experimental</b>	75
2.3.1 Condições de Reação de acilação do 2-MN com anidrido acético	75
2.3.2 Separação e identificação dos produtos	76
2.3.3 Teste de solubilidade e Lixiviação	76
2.3.4 Teste de desacilação/transacilação	77
2.3.5 Recuperação e reutilização dos catalisadores	77
<b>2.4 Resultados e Discussão</b>	78
2.4.1 Reação de acetilação do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético.	78
2.4.1.1 Reação sobre HPW mássico	84
2.4.1.1.1 Influência das concentrações iniciais dos reagentes na velocidade inicial e seletividade da reação	84
2.4.1.1.2 Influência da massa de catalisador na conversão	88
2.4.1.2 Reação sobre Cs <sub>2,2</sub> H <sub>0,8</sub> PW	89
2.4.1.2.1 Influência das concentrações iniciais dos reagentes na velocidade inicial e seletividade da reação sobre Cs <sub>2,2</sub> H <sub>0,8</sub> PW.	89
2.4.1.3 Reação sobre HPWSiO <sub>2</sub> (40)	93
2.4.1.3.1 Influência das concentrações iniciais dos reagentes na velocidade inicial e seletividade da reação sobre HPWSiO <sub>2</sub> (40).	93
2.4.2 Reação de desacilação/transacilação	95
2.4.3 Efeito do solvente	96
2.4.4 Recuperação e re-utilização dos catalisadores	98



2.4.5 Identificação dos isômeros	99
<b>2.4. Conclusão</b>	101
<b>Capítulo III</b>	
<b>Síntese de Chalconas a partir da condensação Claisen-Schmidt sobre heteropoliácidos</b>	102
<b>3.1 Revisão Bibliográfica</b>	103
3.1.1 Introdução	103
3.1.2. Síntese das chalconas	104
3.1.3. Mecanismos da reação de Claisen-Schmidt	112
<b>3.2. Experimental</b>	115
3.2.1 Condições de reação	115
3.2.2 Separação e identificação dos produtos	115
3.2.3 Determinação das energias de ativação.	116
3.2.4 Recuperação e re-utilização dos catalisadores	116
<b>3.3. Resultados e Discussão</b>	117
3.3.1 Reação de autocondensação da acetofenona:	117
3.3.2 Reação de Cannizzaro do benzaldeído	118
3.3.3 Reações de condensação cruzada entre acetofenona e benzaldeídos	119
3.3.3.1 Condensação da acetofenona e benzaldeído	119
3.3.3.1.1 Condensação de Claisen-Schmidt sobre HPW.	124
3.3.3.1.2 Condensação de Claisen-Schmidt sobre $K_{2,5}H_{0,5}PW$	129
3.3.3.1.3 Condensação de Claisen-Schmidt sobre $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$	131
3.3.3.2 Condensação da acetofenona com benzaldeídos substituídos	134
3.3.4 Regeneração/re-utilização dos catalisadores.	135
3.3.5 Identificação das chalconas produzidas.	137
<b>3.4. Conclusão</b>	138
<b>Considerações Finais</b>	140
<b>Referências Bibliográficas</b>	142
<b>Anexos</b>	148
Espectros de massas	149

Espectros de $^1\text{H}$ RMN	153
Cálculos	155
Trabalhos Publicados	156

# Introdução

## Química Verde

Nos últimos anos, questões ambientais têm merecido destaque na mídia nacional e internacional e praticamente todas as reuniões entre chefes de estado contêm em sua pauta temas envolvendo a redução de emissões ou o controle da degradação de reservas ambientais. A ECO-92, o Protocolo de Kyoto e a Rio+10 são exemplos de iniciativas que mostram a crescente preocupação mundial com as questões ambientais.

A química verde pode ser encarada como a associação do desenvolvimento da química à busca da auto-sustentabilidade. O termo “química verde” (ou *green chemistry*, ou química sustentável) foi introduzido há cerca de dez anos nos EUA pela EPA (*Environmental Protection Agency*), a agência de proteção ambiental daquele país, em colaboração com a American Chemical Society (ACS) e o *Green Chemistry Institute*. Esta iniciativa estadunidense vem despertando o interesse de organizações governamentais e não-governamentais de vários países. Na Europa, Japão e Estados Unidos foram inclusive criados prêmios para incentivar pesquisadores de indústrias e universidades a desenvolverem tecnologias empregando os princípios da química verde.

Assim, expressões como “desenvolvimento sustentável” ganham força e sentido, não como um modismo passageiro ou uma bandeira de movimentos radicais, mas sim como uma preocupação constante no seio da sociedade, vindo à tona quase como uma imposição, uma exigência, buscando um progresso que atenda às necessidades do presente, sem comprometer a capacidade das futuras gerações satisfazerem às suas próprias necessidades. Neste contexto, a atividade química é freqüentemente relacionada, direta ou indiretamente, à maioria dos

chamados “acidentes ambientais”, embora outras atividades humanas também exerçam papel importante na degradação e poluição ambientais.

Até hoje, uma das principais ações no sentido de minimizar o impacto ambiental causado por atividades industriais que geram algum tipo de resíduo é o tratamento adequado do mesmo – a remediação, que embora apresente baixa vantagem ambiental relativa se comparada com técnicas de redução na fonte, tem colaborado bastante para diminuir a velocidade de contaminação do ambiente por muitas atividades industriais.

No novo paradigma desenvolvimentista a “remediação” como medida para diminuir o impacto ambiental não é suficiente. A palavra de destaque é “prevenção”, entendendo esta como um cuidadoso planejamento que busque processos, que traga bom rendimento, mas que leve em conta a redução ou até a eliminação do uso ou geração de substâncias perigosas, que leve em conta os custos econômicos, mas que este não esteja desvinculado do custo para a saúde humana e ambiental.

Neste sentido, florescem idéias como *Green Chemistry* do Dr. Paul T. Anastas e Dr John C. Warner, que é definido como “o desenho de produtos químicos e processos que reduza ou até elimine o uso e geração de substâncias perigosas” aplicável em todos os aspectos da química, desde o desenho da substância, sua manufatura e aplicação<sup>1</sup>.

A catálise heterogênea tem sido identificada como um dos principais instrumentos para a implementação da Química Verde, merecendo de Anastas e colaboradores<sup>2</sup> uma defesa entusiasmada, afirmando que a catálise é, claramente, um dos pilares fundamentais da química verde e continuará sendo um dos principais veículos que levará a química a empreender no futuro de uma sociedade

sustentável. Inúmeros outros pesquisadores têm defendido a catálise nesta mesma perspectiva<sup>3,4</sup>.

No entanto, não basta ser catalisador para se encaixar no conceito da Química Verde. É preciso acrescentar fatores positivos como alta seletividade ao produto de interesse, associado à boa conversão, estabilidade, solubilidade, capacidade de proceder a reação a baixas temperaturas, não exigência ao uso de solventes e seja de fácil separação. Na busca de catalisadores alternativos para produção limpa, as pesquisas têm se intensificado em torno dos processos catalíticos heterogêneos, devido às possibilidades de uso contínuo e duradouro desses materiais. Assim muitos sólidos têm se destacado como catalisadores, entre eles zeólitas, óxidos metálicos, zircônias modificadas, heteropoliácidos, entre outros. Muitos destes já estão produzindo impacto tecnológico, com o uso em plantas industriais<sup>3</sup>.

## **Heteropoliácidos como catalisadores verdes**

Neste contexto, o uso dos heteropoliácidos (HPA's) do tipo Keggin tem sido extensivamente estudado em muitos processos catalíticos nas últimas décadas. Esse interesse se deve a sua dual característica: alta acidez e grande potencial com agente oxidante eficiente<sup>5, 6, 7</sup>. Devido à sua força ácida e à sua alta estabilidade térmica, estes materiais têm sido utilizados em várias reações ácidas, tanto homogêneas quanto heterogêneas (líquido-sólido e gas-sólido).

Têm-se demonstrado que os HPAs são muito mais eficientes e menos corrosivos como catalisadores ácidos que os tradicionais ácidos protônicos, minerais ou orgânicos, tais como ácido sulfúrico e p-toluenossulfônico. Assim, alguns

processos usando HPAs têm encontrado aplicações comerciais satisfatórias, como por exemplo<sup>3</sup>:

- Substituindo  $H_2SO_4$  na hidratação seletiva de isobuteno em mistura Butano/buteno a tert-butanol, um importante intermediário na síntese do metilmetaacrilato (MMA);
- Hidratação do n-buteno a butanol secundário, um intermediário para o metiletilcetona, em substituição ao  $H_2SO_4$ ;
- Oligomerização do THF a poli(tetrametileno éter) glicol, em substituição aos  $FSO_3H$  ou  $FSO_3H/Ac_2O$ .

Muitas outras reações orgânicas têm sido estudadas, dentre as quais estão a esterificação, a síntese de glicosídeos, a polimerização do THF, a oxidação de metacroleína, a alquilação e acilação de olefinas e aromáticos, a oligomerização de 1-buteno, etc<sup>8-12</sup>. Todas essas reações foram conduzidas tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo.

Diante do sucesso dos heteropoliácidos em diversas reações e em aplicações industriais, podemos indicar os HPAs com um candidato promissor a realizar uma química sustentável ou verde. Com isso, uma via catalítica de acilação do 2-metoxinaftaleno e a condensação aldol (Claisen-Schmidt) para a síntese de chalconas será investigado, utilizando o ácido dodecafosfotúngstico mássico e suportado em sílica e também os sais de céσιο e potássio desse ácido.

A escolha dessas reações teve como objetivo mostrar o potencial dos heteropoliácidos na substituição de promotores estequiométricos utilizados na acilação Friedel-Crafts e substituição das bases na condensação de Claisen-Schmidt, acrescentando a estes processos economia de tempo, energia, reagentes, evitando etapas de proteção, bem como imprimindo maior seletividade, objetivos estes que estão de acordo com um modelo sustentável de tecnologia, de sociedade.

Esta tese está estruturada em três capítulos, sendo que o capítulo I apresenta os heteropoliácidos, sua preparação e caracterizações. Os capítulos II e III apresentam as aplicações destes materiais na acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético e na condensação de Claisen-Schmidt para a síntese de chalconas, respectivamente.



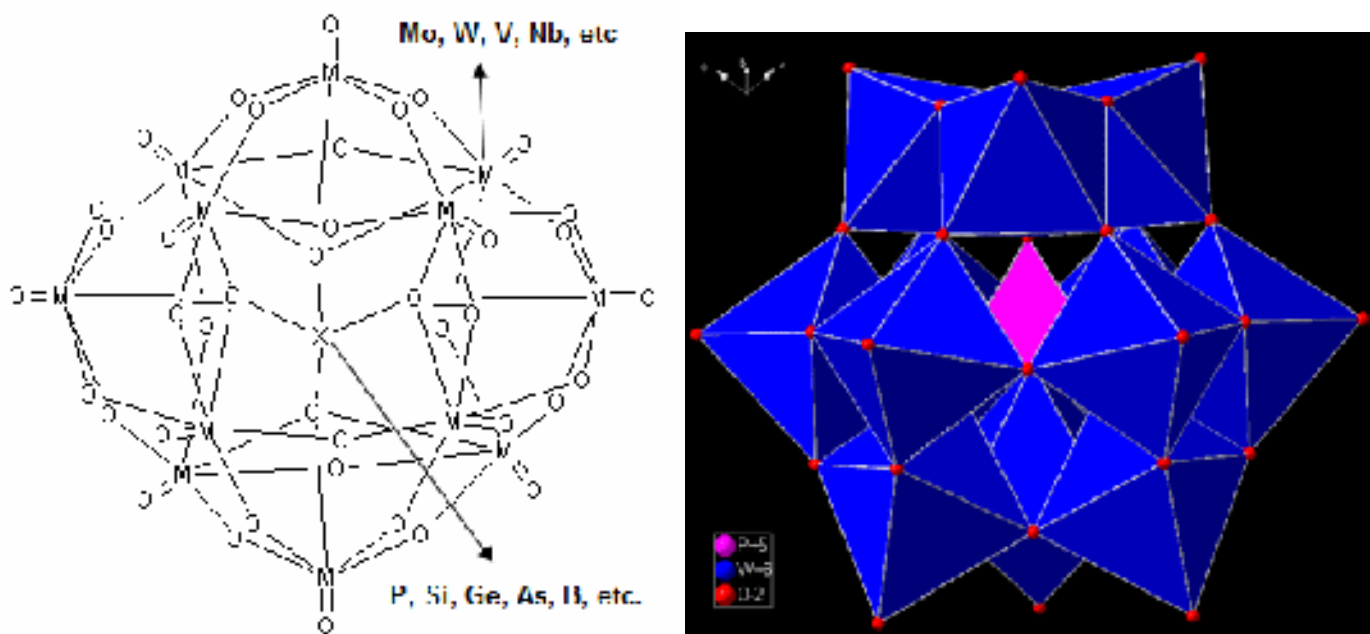
Capítulo I:

# Heteropolicompostos: Estruturas e Propriedades Ácidas.

## 1.1 Revisão Bibliográfica

### 1.1.1 Estrutura dos Heteropolicompostos

Os heteropoliácidos fazem parte de uma grande classe de compostos chamados de polioxometalatos, que são constituídos basicamente por *clusters* de óxidos de metais de transição  $(MO_m)_x$ , envolvendo um oxoânion  $(XO_n)_y$  tetraédrico, octaédrico ou icosaédrico, normalmente formado de um elemento do bloco p, formando uma estrutura aniônica compacta (estrutura primária) (Figura 1). Para manter a sua neutralidade elétrica, este *cluster* se associa a diversos cátions (prótons, íons de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros),  $[(\text{cátions}) [(XO_n)_y MO_m)_x]^{s-}$ , dando origem às estruturas secundária e terciária do composto<sup>12</sup>.



**Figura 1** – Estrutura primária dos heteropolicompostos do tipo Keggin.

O *cluster* óxido  $(MO_m)_x$  é formado mais comumente por molibdênio ou tungstênio e, menos freqüentemente, por vanádio ou nióbio, podendo haver a mistura desses elementos em seu maior estado de oxidação ( $d^0$ ,  $d^1$ ). Muitos

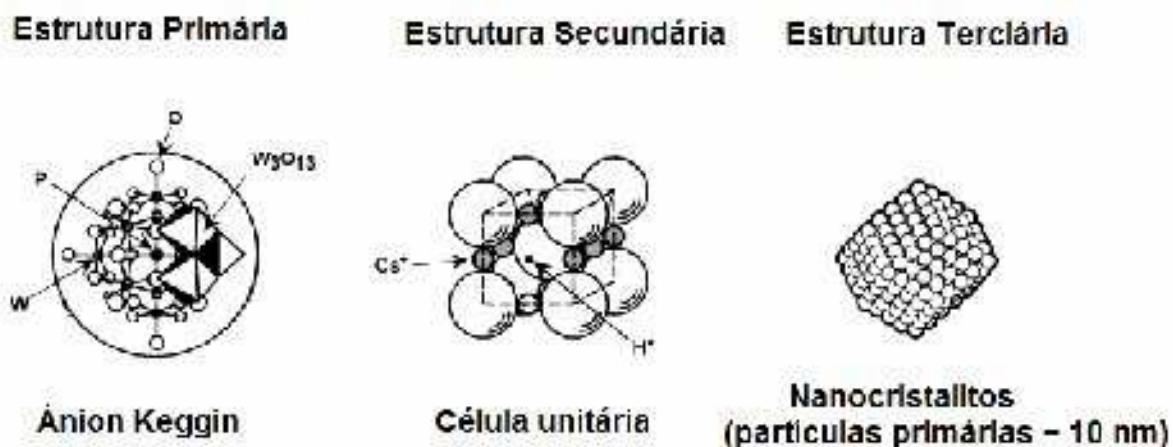
elementos podem atuar na formação do oxoânion central  $(XO_n)_y$  (X é chamado de heteroátomo), tais como  $P^{5+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $As^{5+}$  e  $B^{3+}$ , etc. Assim, uma grande variedade de heteropolicompostos pode ser obtida através da combinação dos metais de transição e heteroátomo e ainda com diferentes contra-cátions, conferindo propriedades ácidas e redox peculiares a cada combinação. Molibidênio(VI) e tungstênio(VI) formam os polioxometalatos mais estáveis e comuns, como resultado da combinação de raio iônico, carga e acessibilidade dos orbitais d vazios para formação de ligações  $\pi$  entre metal e oxigênio<sup>13</sup>.

Para um melhor entendimento dos HPAs, é importante distinguir as três estruturas que os compõem. A Figura 2 mostra as estruturas primária, secundária e terciária para um HPA do tipo Keggin. A estrutura primária (ânion Keggin) é constituída de um grande poliânion, cuja composição atômico/molecular é responsável pelas propriedades físico-químicas do HPA; a estrutura secundária é composta do poliânion, o contra-cátion, água de hidratação e outras moléculas e a estrutura terciária é um conjunto de poliânions, contra-cátions e água de hidratação, que vão formar a estrutura do sólido e determina a morfologia dos cristalitos. Tamanho de partícula, tamanho de poros, distribuição de prótons na partícula, etc, são elementos da estrutura terciária, tendo o contra-cátion grande influência, definindo as propriedades texturais e químicas<sup>8</sup>.

### 1.1.2 Estrutura dos heteropoliânions do tipo Keggin

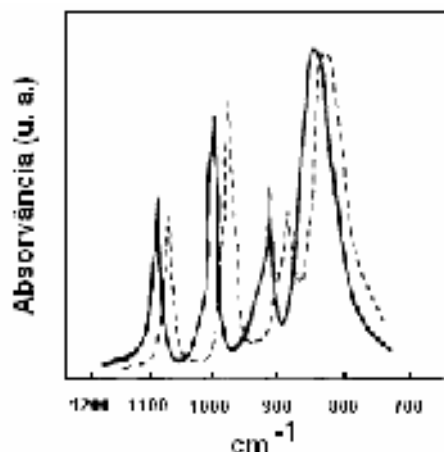
O ânion Keggin tem um diâmetro de aproximadamente 1,2 nm e é composto por um tetraedro central  $XO_4$ , rodeado por doze octaédros  $MO_6$  (Figura 1). Dentre os diversos heteropoliácidos que podem ser preparados, o ácido 12-tungstofosfórico (HPW) é o mais estudado, devido a sua alta acidez de Brønsted<sup>15</sup>. Neste caso, a

estrutura primária é composta de um tetraedro central  $\text{PO}_4$  ligado a doze octaedros  $\text{WO}_6$  através de pontes de oxigênio apical, o qual é compartilhado por três átomos de tungstênio. Cada octaedro metálico compartilha quatro oxigênios com outros octaedros do *cluster* (Figura 1).



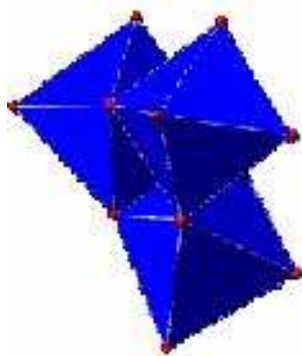
**Figura 2** – Estruturas do HPA do tipo Keggin<sup>14</sup>.

Pode-se identificar na Figura 1 quatro ambientes químicos para o oxigênio: doze ligações duplas terminais  $\text{W}=\text{O}$  ( $985\text{ cm}^{-1}$ ), doze ligações  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  ( $807\text{ cm}^{-1}$ ) quase lineares conectando duas diferentes tríades ( $\text{W}_3\text{O}_{13}$ ), doze ligações  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  ( $887\text{ cm}^{-1}$ ) angulares formadas pelo octaedro com o grupo  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ . Esses oxigênios podem ser identificados por  $^{17}\text{O}$  RMN e as ligações exibem bandas no infravermelho numa extensão de  $600\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3)<sup>13</sup>. A identificação e a caracterização desses oxigênios são muito importantes na compreensão das propriedades físicas e químicas desses materiais e no entendimento do comportamento catalítico, principalmente quando se trata de reações redox<sup>12</sup>.



**Figura 3** – Espectro de FTIR do ânion Keggin. ( — )  $K_3[PMo_{12}O_{40}]$  e ( --- )  $K_3[PW_{12}O_{40}]^{16}$ .

Os octaedros são arranjados em quatro grupos de três (tríades) (Figura 4). Cada  $W_3O_{13}$  pode ser girado em torno de seu eixo para formar o seu isômero geométrico. A estrutura mais comum e mais estável é a  $\alpha$ -Keggin, seguida da estrutura  $\beta$ . A rotação de um dos grupos  $W_3O_{13}$  produz o isômero  $\beta$ -Keggin, a rotação de dois, três ou quatro grupos  $W_3O_{13}$  forma os isômeros  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ -Keggin<sup>13</sup>.



**Figura 4** – Tríades de  $W_3O_{13}$ .

Defeitos podem ser criados na estrutura dos ânions Keggin pela retirada de um ou mais íons M. Os produtos são conhecidos como derivados lacunários, tendo estas novas espécies ampliado os horizontes dos heteropolicompostos, tanto na catálise como em outras áreas.

A água desempenha um papel de grande importância no que diz respeito à estrutura secundária dos heteropoliácidos. Assim, a depender da quantidade de água de hidratação, o heteropoliácido Keggin pode assumir diversos arranjos cristalográficos (Tabela 1)<sup>16</sup>. Nos hidratos superiores, parte da água é de caráter zeolítico (água retida nos poros), não modificando os parâmetros cristalinos do sólido. À temperatura superior (> 400°C), os heteropoliácidos se decompõem reversivelmente, liberando água constitucional a partir do oxigênio reticular e dos prótons<sup>12</sup>.

**Tabela 1** – Diferentes estruturas cristalinas a partir dos ânions com diferentes graus de hidratação<sup>12</sup>.

Fórmula	Grupo cristalográfico
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$	Cúbico tipo B, Fd3m
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$	Romboédrico tipo B, R3m
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$	Triclínico, P1
$H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$	Cúbico tipo A, Pn3m

### 1.1.3 Propriedades ácidas

Como resultado do tamanho do heteropoliânion e da densidade de carga baixa e deslocalizada, a interação entre os heteropoliânions e os prótons de compensação é fraca, trazendo como consequência uma forte acidez<sup>15,16</sup>. O  $H_3PW_{12}O_{40}$  (HPW) é um dos heteropoliácidos mais fortes do tipo Keggin, tendo uma acidez de Brønsted na fronteira entre ácidos e superácidos.

Os heteropoliácidos apresentam dois grupos de prótons: (a) prótons hidratados  $[H(H_2O)_n]^+$  e (b) não hidratados. Os prótons hidratados são extremamente móveis, sendo responsáveis pela alta condutividade de prótons apresentada pelo heteropoliácido hidratado. O próton não hidratado é também móvel, sugerindo que pode estar localizado em oxigênios periféricos.

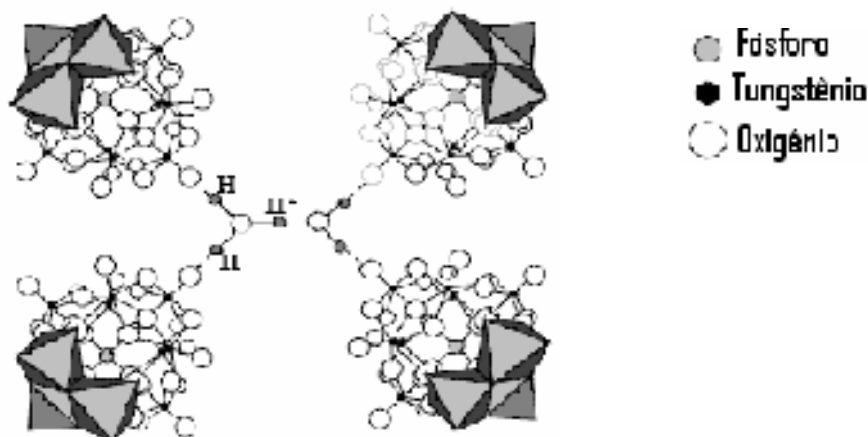
A localização precisa do próton na estrutura dos heteropoliácidos é controversa e motivo de muitos estudos. Duas hipóteses são levantadas: (1) o próton está localizado nos oxigênios terminais ( $W=O$ ) ou (2) estão localizados no oxigênio-ponte ( $W-O-W$ ). A primeira hipótese está sustentada nos resultados de  $^{17}O$  RMN e a segunda nos espectro de infravermelho e nos cálculos de orbital molecular.

Kozhevnikov<sup>9</sup>, baseado nos resultados de RMN, propôs que o próton migra entre quatro posições  $W=O---H^+---O=W$ , mantendo unidas quatro unidades Keggin. Essa ligação também pode ser efetuada através do íon diaquoidrogênio  $(H_5O_2)^+$ , estando cada próton associado a duas moléculas de água, formando uma estrutura de simetria quadrática (através de movimento térmico) no interior da cavidade produzida pela aproximação dos quatro ânions Keggin (Figura 5). No caso dos sais ou anidrido ácido, a atração eletrostática entre cátions metálicos ou prótons é responsável pela coesão estrutural. Pazé e colaboradores<sup>17</sup>, através de estudos de infravermelho confirmaram a presença do íon simétrico  $H_2O---H^+---OH_2$ , que é caracterizado pela absorção entre  $1400-700\text{ cm}^{-1}$

Cálculos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT) revelaram que o sítio mais energeticamente favorável para os prótons são os oxigênios-ponte no heteropoliácido anidro, isolado e no estado gasoso<sup>18</sup>.

As propriedades ácidas dos heteropoliácidos têm sido documentadas, incluindo natureza dos sítios, força, número e distribuição. A acidez pode ser medida em solução ou no estado sólido: em solução, utilizando titulação potenciométrica ou microcalorimétrica com uma base<sup>19-21</sup>; no estado sólido, uma base (amônia, piridina, n-butilamina, cicloexilamina, etc) pode ser adsorvido na superfície do sólido, sendo a dessorção acompanhada por dessorção termoprogramada (TPD) em termobalança

(TG) ou detector de condutividade térmica (TCD) ou ainda analisada a base adsorvida por FTIR<sup>12, 23,24</sup>.



**Figura 5** – Estrutura secundária dos heteropoliácidos mostrando o íon diaquidrogênio ( $H_5O_2^+$ )<sup>16</sup>

### 1.1.3.1 Acidez de heteropoliácidos em solução

Os heteropoliácidos são altamente solúveis em solventes polares, tais como água, alcoóis de baixo peso molecular, cetonas, éteres, ésteres, etc. Os valores de pH para os heteropoliácidos em solução aquosa indicam que eles são ácidos fortes, resultado da fraca interação heteropoliânion-prótons. Em solução aquosa, os heteropoliácidos  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$  e  $H_3PMo_{12}O_{40}$  são ácidos fortes, encontram-se completamente dissociados, não sendo observadas as etapas de dissociação.

Em solventes não aquosos é possível estudar estas etapas. Em acetona e etanol, apenas o primeiro e o segundo próton do  $H_3PW_{12}O_{40}$  estão completamente dissociados. Já em ácidos menos fortes, a dissociação do primeiro próton do  $H_4SiW_{12}O_{40}$  e  $H_3PMo_{12}O_{40}$  é completa, no entanto, a segunda dissociação é apenas parcial.



A Tabela 2 mostra os valores das constantes de dissociação ácida ( $pK_a$ ) de alguns heteropoliácidos e ácidos minerais em acetona e ácido acético. Observa-se que os heteropoliácidos são mais fortes que os ácidos minerais. Por exemplo, eles são mais fortes que o  $H_2SO_4$  por 2-5 unidades de  $pK^{13}$ . Os ácidos de tungstênio são mais fortes que os de molibdênio e o ácido mais forte da série Keggin é o  $H_3PW_{12}O_{40}$ . Entretanto, a diferença entre o mais forte e o mais fraco é muito pequena.

**Tabela 2** – Constante de dissociação dos heteropoliácidos e ácidos minerais em acetona e ácido acético a  $25^\circ C^9$ .

Ácido	Acetona			Ácido acético
	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_1$
$H_3[PW_{12}O_{40}]$	1,6	3,0	4,0	4,8
$H_4[PW_{11}VO_{40}]$	1,8	3,2	4,4	4,7
$H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$				4,8
$H_4[SiW_{12}O_{40}]$	2,0	3,6	5,3	5,0
$H_3[PMo_{12}O_{40}]$	2,0	3,6	5,3	4,7
$H_4[Mo_{11}Mo^{5+}O_{40}]$	2,1	3,7	5,5	
	2,1	3,7	5,6	4,7
$H_4[SiMo_{12}O_{40}]$	2,1	3,9	5,9	4,8
$H_4[GeW_{12}O_{40}]$				4,3
$H_5[GeW_{11}VO_{40}]$				4,7
$H_6[GeW_{10}V_2O_{40}]$				4,6
$HClO_4$				4,9
$HBr$				5,6
$H_2SO_4$	6,6			7,0
$HCl$	4,3			8,4
$HNO_3$	9,4			10,1

Drago e colaboradores<sup>19</sup> avaliaram a acidez do  $H_3PW_{12}O_{40}$  por titulação calorimétrica com uma série de bases em acetonitrila, e determinou as constantes de equilíbrio e entalpias para as três etapas de desprotonação. O resultado indica que os três prótons não têm igual força.

As entalpias de reação com piridina para uma série de ácidos de Brønsted em acetonitrila diluída levou a seguinte ordem de acidez:

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} > \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cong \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (97\%)} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ .

### 1.1.3.2 Acidez de heteropoliácidos sólidos

Os heteropoliácidos sólidos formam cristais iônicos, compostos de heteropoliânions, prótons e uma variada quantidade de água de cristalização (1-6), que é facilmente removida por aquecimento. O sólido hidratado tem grande capacidade de conduzir prótons, comparável à condutividade de prótons em água. Esta condutividade dos heteropoliácidos hidratados tem baixa energia de ativação ( $3,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) e é atribuída a presença da água de cristalização e dos prótons hidratados nos interstícios entre os grandes heteropoliânions<sup>13</sup>.

Os heteropoliácidos possuem apenas sítios ácidos de Brønsted, como mostra os resultados de infravermelho de piridina adsorvida<sup>25</sup>. Estudos por TPD de piridina mostraram que os heteropoliácidos são ácidos mais fortes que os convencionais ácidos sólidos tais como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ , zeólitas HX e HY. A piridina adsorvida em  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  é completamente dessorvida a  $300^\circ\text{C}$ , enquanto que  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  retém o íon piridínio por temperaturas muito mais elevadas. Heteropoliácidos são capazes de gerar carbênios de olefinas e arenos adsorvidos<sup>25</sup> ou ainda produzir isomerização esquelética de butenos lineares<sup>26</sup>, reações que demandam acidez bastante alta.

De acordo com dados de microcalorimetria, o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  desidratado apresenta prótons essencialmente uniformes com entalpia de adsorção de amônia de  $180 \text{ kJ mol}^{-1}$ , resultado que é superior ao encontrado para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>27</sup>.

A acidez do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi estudada por microcalorimetria, utilizando piridina como molécula sonda<sup>20</sup>, sendo observados dois sítios de Brønsted com forças

diferentes ( $137$  e  $82 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), resultado que aparentemente contradiz os resultados obtidos com amônia como molécula sonda. Essa diferença tem sido atribuída ao pequeno tamanho da amônia e a sua forte basicidade. Sendo pequena, ela é capaz de ocupar interstícios do sólido sem modificar seus parâmetros de rede ou energia, enquanto que a penetração da piridina no sólido causa a expansão da rede.

#### 1.1.4 Heteropoliácidos suportados

Os heteropoliácidos mássicos apresentam baixa área superficial específica, usualmente entre  $1\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$ , trazendo, como conseqüência, baixa atividade, devido à inacessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos. Assim, a dispersão dos heteropoliácidos em suportes clássicos tem sido uma alternativa viável para um melhor desempenho catalítico.

Diante disso, por mais de uma década, um considerável esforço vem sendo dedicado no sentido de desenvolver suportes para os HPAs. Uma grande variedade de suportes têm sido usados: carvão ativado<sup>28</sup>, sílica<sup>12, 29</sup>, MCM-41<sup>7,10,30</sup>, argilas<sup>31</sup>, titânia<sup>32</sup>, zircônia<sup>11</sup>, entre outros.

Além da dispersão em suportes visando um aumento de área específica, têm sido encontradas na literatura pesquisas objetivando imobilizar os HPAs numa matriz de sílica, utilizando a técnica sol-gel. Esta envolve a hidrólise do tetraetilortossilicato, onde o HPA fica encapsulado, tornando possível utilizar estes materiais em solventes em que os HPAs são muito solúveis, como água e solventes polares, tornando-os insolúveis e de separação fácil<sup>33,34</sup>. O material assim obtido apresentou uma grande área específica ( $554 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e alta eficiência na hidrólise do acetato de etila em meio aquoso. Outras reações como esterificação, hidratação de isobuteno e alquilação de fenol também foram testadas com sucesso<sup>34</sup>.

### 1.1.5 Sais de Heteropoliácidos

Os sais dos heteropoliácidos, também conhecidos como “heteropolissais”, são obtidos a partir da troca (parcial ou total) dos prótons por outro contra-cátion. A natureza do contra-cátion nos heteropolissais é um aspecto fundamental na definição de sua acidez, solubilidade, porosidade e estabilidade térmica. Os sais com contra-cátion de raio atômico inferior a 1,33 Å têm um comportamento físico-químico muito semelhante ao ácido, são solúveis em água, não porosos e possuem área específica inferior a 10 m<sup>2</sup>/g (Tabela 3).

**Tabela 3** – Propriedades físico-químicas de heteropolissais<sup>13</sup>.

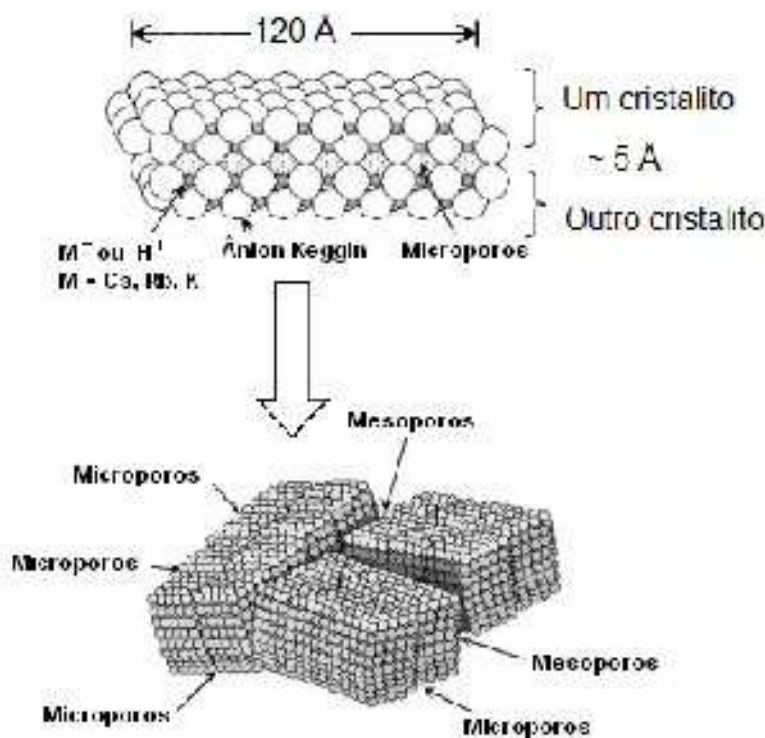
Cátion	Raio iônico (Å)	Solubilidade*	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
Li <sup>+</sup>	0,68	Sim	< 10
Na <sup>+</sup>	0,97	Sim	< 10
Ag <sup>+</sup>	1,26	Sim	< 10
Mg <sup>2+</sup>	0,66	Sim	< 10
Ca <sup>2+</sup>	0,99	Sim	< 10
Cu <sup>2+</sup>	0,72	Sim	< 10
Zn <sup>2+</sup>	0,74	Sim	< 10
Al <sup>3+</sup>	0,51	Sim	< 10
Fe <sup>3+</sup>	0,64	Sim	< 10
La <sup>3+</sup>	1,02	Sim	< 10
Ce <sup>3+</sup>	1,03	Sim	< 10
K <sup>+</sup>	1,33	Não	> 100
Rb <sup>+</sup>	1,47	Não	> 100
Cs <sup>+</sup>	1,67	Não	> 100
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,43	Não	> 100

\* Solubilidade em água

Em contraste, sais com um contra-cátion monovalente grande, tais como K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Cs<sup>+</sup>, apresentam-se insolúveis em água e solventes polares (devido à sua

baixa energia de solvatação), têm estrutura de micro e mesoporos (Figura 6) e podem ser preparados com superfície específica superior a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Esses sais  $\text{M}_x\text{H}_3 - x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  são preparados em solução aquosa pela neutralização parcial dos prótons do heteropoliácidos pelos cátions alcalinos e recuperados através da centrifugação da suspensão formada.



**Figura 6** – Diagrama mostrando a formação de micro e mesoporos em sais de heteropoliácidos<sup>35</sup>.

Dentre as muitas possibilidades, os sais de cério do ácido dodecafotúngstico ( $\text{Cs}_x\text{H}_3 - x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) têm atraído muita a atenção, devido a características como grande força ácida, seletividade de forma que imprime aos produtos e hidrofobicidade da sua superfície. Esses sais são insolúveis em água e solventes orgânicos, promovem apenas catálise heterogênea, apresentam maior estabilidade térmica e alguns derivados mostram maior atividade catalítica em certas reações que o  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Dias e colaboradores<sup>36</sup> prepararam  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$  com variada composição ( $x = 1; 2; 2,5$  e  $3$ ) e caracterizou por FTIR, DRX e  $^{31}P$  MAS RMN, além de métodos calorimétricos e de adsorção de piridina. Os resultados mostraram que há uma distribuição de prótons e céσιο aproximadamente homogênea. Quanto à acidez, observou-se que há uma diferença na força dos prótons, seguindo a seguinte ordem:  $H_3PW_{12}O_{40} > Cs_2HPW_{12}O_{40} \cong Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40} > CsH_2PW_{12}O_{40} \gg Cs_3PW_{12}O_{40}$ .

Os resultados de área específica mostram que, quanto maior a quantidade de céσιο na estrutura, maior a área (Tabela 4) e menor é a acidez. Um aumento abrupto na área específica é observado quando a quantidade de céσιο é aumentada, como é mostrado na tabela 4, fato atribuído à mudança na estrutura cristalina dos materiais.

**Tabela 4** – Análise química e área específica dos sólidos  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ <sup>36</sup>.

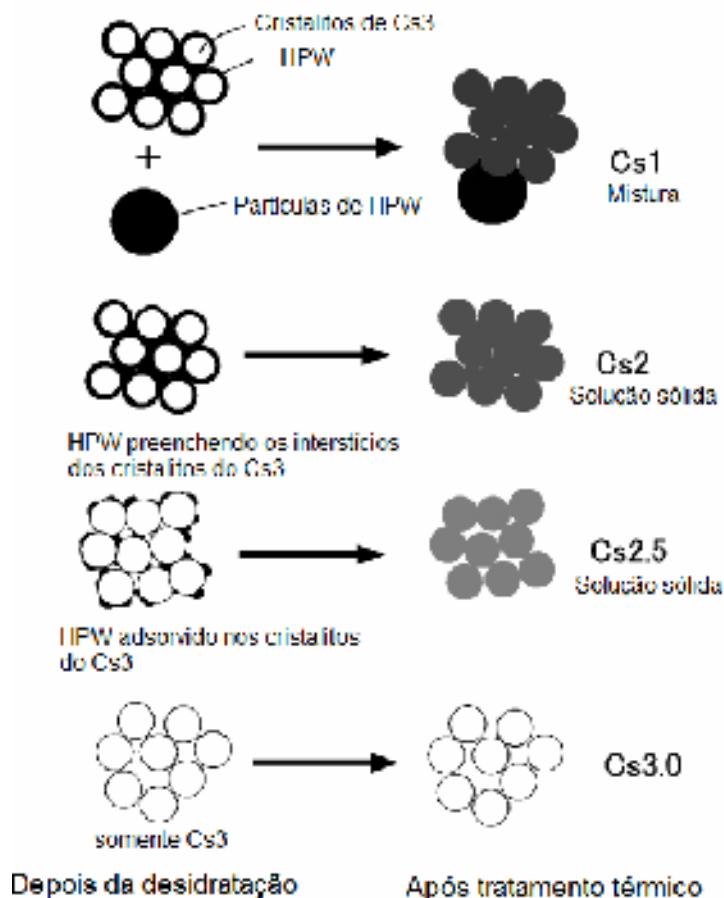
Amostra	Cs (x) /U.K.	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
$CsH_2PW_{12}O_{40}$	0,9	1
$Cs_2HPW_{12}O_{40}$	1,8	4
$Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$	2,3	135
$Cs_3PW_{12}O_{40}$	2,7	156

U. K. – unidade Keggin  
x - determinado por ICP

Okuhara e colaboradores<sup>35</sup> demonstra que o sal ácido de céσιο ( $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ ) tem sítios ácidos fortes, alta área específica e são eficientes como sólidos ácidos em diversas reações orgânicas, especialmente em fase líquida, sendo que o tamanho de poros dos sais  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$  podem ser controlados pelo conteúdo de céσιο na estrutura. A formação de microporos e mesoporos em sais de HPAs pode ser esquematizada como na Figura 6, evidenciando a influência do teor de cátions substituídos na geração de poros e, conseqüentemente, no aumento da área específica.

O entendimento do comportamento catalítico desses sais de HPAs passa, necessariamente, pela elucidação de sua microestrutura. Assim, estudos detalhados e extensivos têm sido conduzidos usando  $^{31}\text{P}$  RMN, DRX, AFM, SEM, adsorção de nitrogênio e argônio, entre outras técnicas. Assim, dois modelos são propostos na literatura para representar esses sais: i) o primeiro modelo assume que há a formação de uma monocamada de HPW disperso sobre as partículas do sal neutro ( $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) que se estabiliza na superfície dessas partículas na forma de uma camada epitaxial, isoestrutural com o suporte<sup>37</sup>.

ii) O segundo modelo traz a formação de uma solução sólida após o tratamento térmico. Quando se utiliza quantidades estequiométricas ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3 : \text{HPW} = 1:1$ ), o precipitado formado é o  $\text{Cs}_3\text{PW}$  (10nm de diâmetro), com aproximadamente uma monocamada de HPW na superfície. A Figura 7 ilustra o processo de formação dos sais de césio com diferentes quantidades desse metal. Em todas as possibilidades de formação do sal, independente da quantidade de césio, há sempre a formação de  $\text{Cs}_3\text{PW}$  como precipitado, que serve de suporte para a deposição do HPW em sua superfície. Estudos de  $^{31}\text{P}$  RMN (capaz de distinguir heteropoliânions com diferentes conteúdos 0, 1, 2 e 3 de prótons) demonstraram que o tratamento térmico a 100 - 200°C torna possível a formação de soluções sólidas aproximadamente uniformes de  $\text{Cs}_3\text{PW}$  e HPW via a difusão dos cátions  $\text{H}^+$  e  $\text{Cs}^+$



**Figura 7** – Esquema ilustrativo do processo de formação do sal de césio<sup>14</sup>.

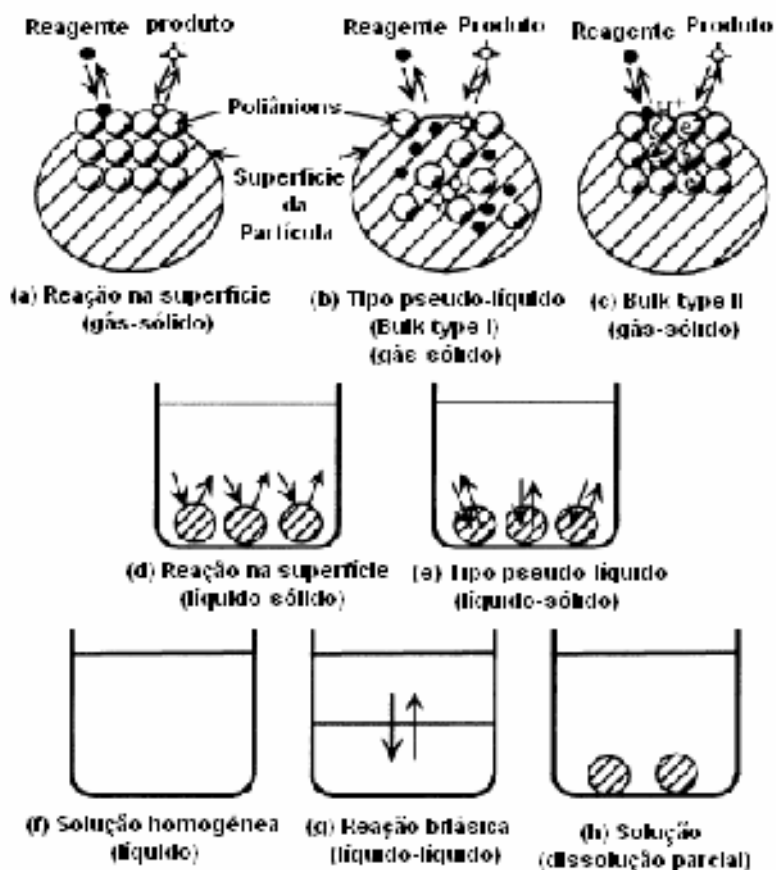
### 1.1.6 Tipos de processos catalíticos envolvendo HPA's

Um dos aspectos mais interessantes dos heteropolicompostos é o fato desses materiais poderem ser usados em sistemas homogêneos ou heterogêneos. No caso das reações heterogêneas gás-sólido, há três tipos diferentes de catálise (Figura 8): (a) reação na superfície, (b) reações nos interstícios cristalinos tipo pseudo-líquido (*bulk type I*) e (c) reações nos interstícios cristalinos *Bulk type II*<sup>38</sup>.

O comportamento pseudo-líquido é observado para alguns heteropoliácidos devido à flexibilidade da estrutura do sólido, sendo o reagente absorvido no interior da estrutura tridimensional do sólido, onde reage. Por este comportamento, o HPA é chamado de "solvente sólido cataliticamente ativo"<sup>38</sup>, imprimindo aos mesmos alta



atividade catalítica e seletividade. Nas reações nos interstícios *bulk type II* nem os reagentes nem produtos penetram no corpo do sólido, havendo, no entanto, a difusão de prótons e elétrons (Figura 8).



**Figura 8** – Tipos de processos catalíticos homogêneos e heterogêneos promovido em heteropoliácidos<sup>38</sup>.

Em fase líquida, os HPAs podem proceder também vários tipos de catálise (Figura 8): (d) reações na superfície, (e) pseudo-líquido, (f) com o catalisador e reagentes dissolvidos em uma única fase (sistema homogêneo) ou (g) num sistema bifásico (transferência de fases) ou ainda (h) reações onde uma pequena parte do catalisador está dissolvida num solvente<sup>38</sup>.

## 1.2 Parte Experimental

### 1.2.1 Preparação dos catalisadores

A preparação dos catalisadores consiste na purificação do ácido dodecafosfotúngstico (HPW) (Merck) e nos procedimentos de heterogenização desse ácido, seja com a impregnação em um suporte (sílica) para aumentar as áreas específicas ou na obtenção de um sais céσιο e potássio, buscando, além de aumentar a área específica, torná-lo insolúvel no meio reacional.

#### 1.2.1.1 Preparação e purificação do ácido dodecafosfotúngstico (HPW)

O ácido dodecafosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) foi adquirido da Merck e purificado com a solubilização e acidificação com ácido sulfúrico, extração com éter dietílico, seguido da evaporação na temperatura ambiente, levando à formação do  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ <sup>35</sup>.

#### 1.2.1.2 Preparação do HPW suportado em sílica:

O HPW-SiO<sub>2</sub>(40) foi preparado impregnando 40% do ácido dodecafosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ) em massa com sílica aerosil 380 (Degussa), através do seguinte procedimento<sup>12</sup>:

- 1- 40 g de HPW foram dissolvidos em 100 mL de água destilada;
- 2- Essa solução foi adicionada a 60 g de sílica gel, e então agitada com um bastão de vidro por 5 horas a 80°C, em intervalo de 20 min;
- 3- Secagem em estufa a 110°C por 6 h.

### 1.2.1.3 Preparação do sal de céσιο:

O sal ácido de céσιο ( $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) foi preparado pelo método da precipitação do HPW com o carbonato de céσιο (Aldrich, >99%) seguindo o seguinte procedimento:

- 1 - 2,957g do HPW foram dissolvidas em 70 mL de água deionizada;
- 2 - Preparou-se uma solução de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  com 0,407 g deste dissolvido em 50mL água deionizada;
- 3 - A segunda solução foi adicionada gota-a-gota à primeira sob agitação, formando uma suspensão. Esta foi deixada em repouso para amadurecimento por 12h;
- 4 – A suspensão foi centrifugada e o precipitado foi lavado por duas vezes com água deionizada;
- 5 - Secou-se a  $45^\circ\text{C}$  por 4h sob vácuo, formando-se um pó fino branco com uma composição teórica  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , que foi finalmente calcinado a  $300^\circ\text{C}$  por 3h.

A composição real, determinada por Fluorescência de raios-X (FRX), foi  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , que será denominado de  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ , para efeito de simplificação.

### 1.2.1.4 Preparação do sal de potássio

O sal de potássio de composição nominal  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  foi preparado seguindo o mesmo procedimento utilizado para a síntese do sal de céσιο, usando 0,173g de carbonato de potássio (Aldrich, >99%). A composição determinada por FRX é igual a composição nominal.

## 1.2.2 Caracterização dos catalisadores

A caracterização do heteropoliácido puro (HPW) e suportado em sílica (HPW-SiO<sub>2</sub>(40), do sal de cério (Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW) e do sal de potássio (K<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW) foi realizada com o objetivo de elucidar suas propriedades estruturais, texturais, composições e quantidade de sítios ácidos, para um melhor entendimento do comportamento catalítico desses materiais.

### 1.2.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A avaliação da estrutura primária dos íons Keggin foi realizada através do FTIR, obtidos com um espectrômetro da Perkin-Elmer Spectrum BX, utilizando pastilhas de KBr numa extensão de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, com 16 leituras.

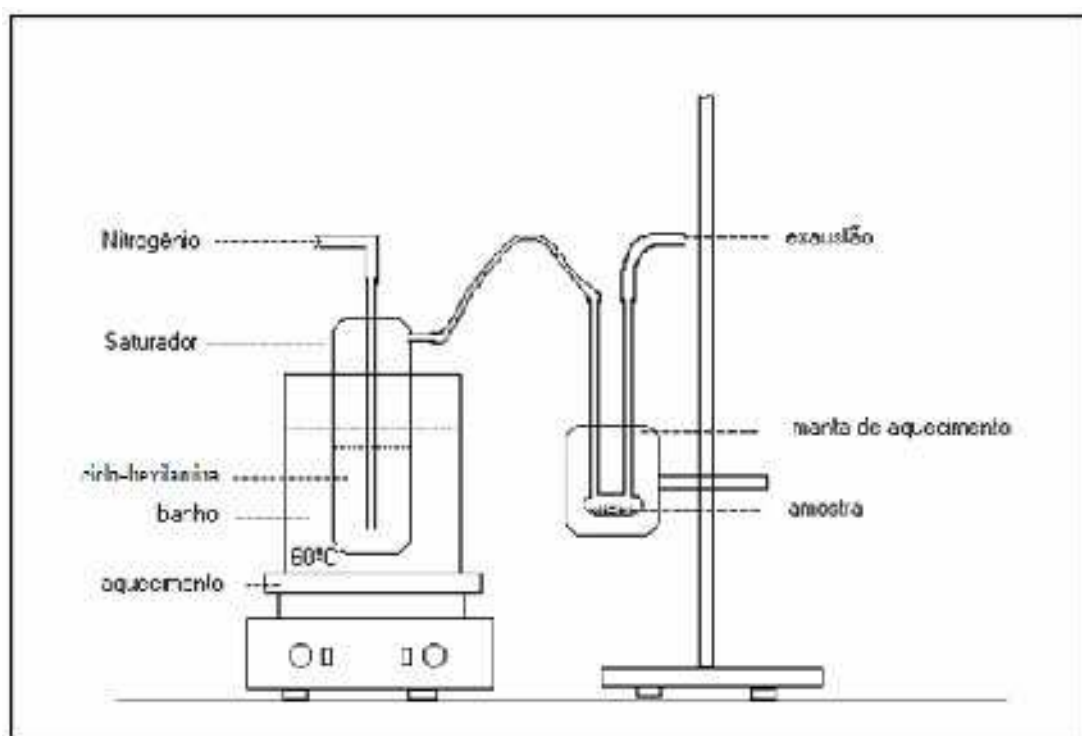
### 1.2.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

A análise da estrutura secundária dos heteropolicompostos foi conduzida por difratometria de raios X (DRX), pelo método pó, utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRX-6000, com tubo de cobre (CuK $\alpha$ = 1,54051Å). Os difratogramas foram obtidos num intervalo de 5-50° (2 $\theta$ ).

### 1.2.2.3 Dessorção termoprogramada de cicloexilamina:

A técnica utilizada para avaliação do número e força dos sítios ácidos foi a termodessorção de cicloexilamina. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 300°C, por 3h com purga de nitrogênio (30 mLmin<sup>-1</sup>), seguido do resfriamento até 95°C. Então, a superfície da amostra foi saturada com vapor de cicloexilamina (60°C, no saturador) por 1h; resfriado a temperatura ambiente sob

fluxo de nitrogênio por mais 30 min, para retirar a cicloexilamina fisissorvida (Figura 9). Então, as amostras (10 mg) foram submetidas à dessorção termoprogramada em um sistema de análise térmica da Shimadzu modelo TGA 50H, trabalhando com cadinho de platina numa faixa de temperatura de 30-700°C e taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> com purga de nitrogênio (50mL min<sup>-1</sup>).



**Figura 9** – Esquema do sistema de adsorção da cicloexilamina.

#### 1.2.2.4 Análise textural

As isotermas de adsorção de nitrogênio a -196°C foram obtidas num equipamento Micromeritics ASAP 2020, usando uma mistura N<sub>2</sub>/He = 10%. Antes, as amostras foram submetidas à degaseificação a 300°C por 6h, sob vácuo (40 mmHg). As isotermas foram tratadas matematicamente, obtendo-se medidas de área específica (modelo BET), volume e distribuição de tamanho dos mesoporos (modelo BJH).

#### **1.2.2.5 Análise elementar**

A análise elementar quantitativa foi efetuada no Laboratório de Raios X do Instituto de Química/UFBA, utilizando o equipamento Shimadzu XRF 1800. Foram utilizadas curvas de calibração utilizando o ácido dodecafosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) (Merck) como fonte de fósforo e tungstênio, carbonato de céσιο e carbonato de potássio como fontes de céσιο e potássio, respectivamente. Todos os pontos das curvas e as amostras foram diluídas em ácido bórico (Quimex, 99,5%) em pastilhas prensadas com  $10 \text{ ton}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### **1.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

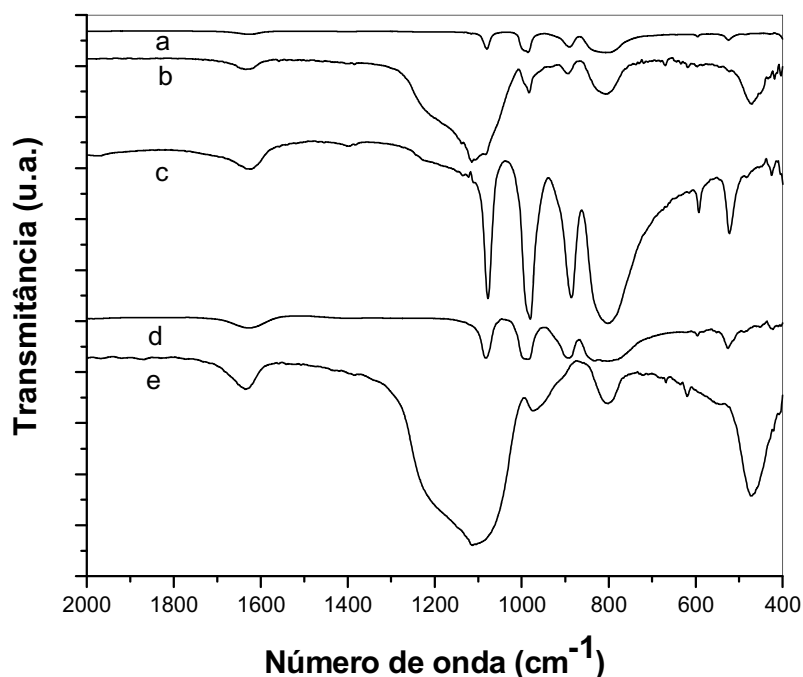
A morfologia dos catalisadores, aspecto e composição das superfícies foram obtidos por MEV acoplado ao equipamento de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). As imagens produzidas por MEV foram obtidas nos equipamentos Shimadzu SS-550 do Laboratório de Raios X, Instituto de Química/UFBA e Carl Zeiss do Brasil LEO 1430VP, Laboratório de Biologia – LABIO/UEFS.

#### **1.2.2.7 Teste de Solubilidade dos catalisadores em metanol**

A solubilidade dos catalisadores foi testada colocando 100 mg de catalisador em 10 mL de metanol, deixando em contato sob agitação a 500 rpm num agitador magnético, por 2h, a 25°C. Em seguida, centrifugou-se a 5500 rpm por 10 minutos e o líquido separado foi analisado no UV-Vis (1100-190nm) utilizando o espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-1650 PC).

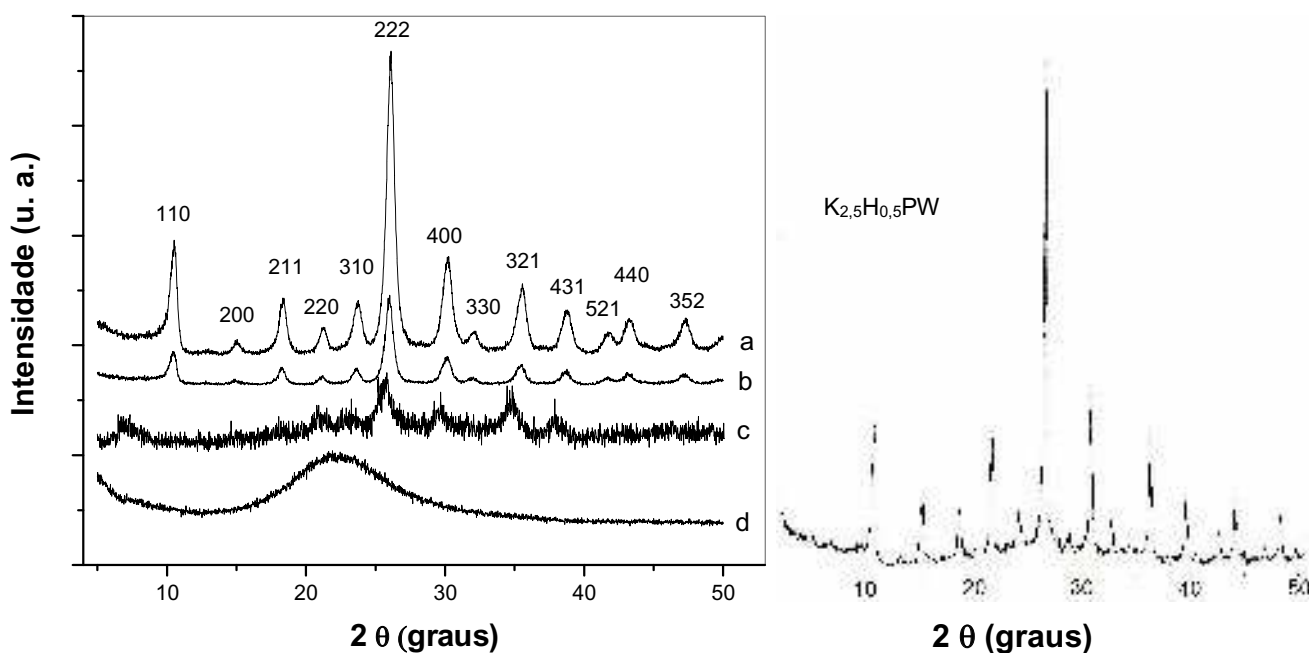
### 1.3 Resultados e discussão

A estrutura primária do HPW (ânions Keggin) exibe um espectro típico de FTIR numa extensão de 600-1100  $\text{cm}^{-1}$ , referentes às vibrações P-O ( $1080 \text{ cm}^{-1}$ ), W=O ( $985 \text{ cm}^{-1}$ ), W-O- $W_{\text{intratriade}}$  ( $887 \text{ cm}^{-1}$ ) e W-O- $W_{\text{intertriade}}$  ( $807 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>12,29,39</sup>. A Figura 10 mostra os espectros de FTIR para os catalisadores estudados. Verifica-se que todos catalisadores apresentam a região de identidade, característica das vibrações das ligações presentes na estrutura Keggin. Os espectros do  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  e  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$  mostram as mesmas bandas apresentadas pelo HPW puro, confirmando que a estrutura Keggin foi preservada após a troca parcial de prótons por  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{K}^+$ . No espectro do HPW- $\text{SiO}_2(40)$ , as bandas do HPW aparecem sobrepostas às da sílica, sendo possível definir apenas uma banda a  $887 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 10** – FTIR dos catalisadores estudados: (a)  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ , (b) HPW- $\text{SiO}_2(40)$ , (c) HPW, (d)  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$  e (e) Sílica.

Os difratogramas de raios-X refletem a estrutura secundária dos heteropolicompostos. A Figura 11 mostra os difratogramas de raios X (DRX) com todos os planos indexados. As curvas de difração de raios-X para o HPW puro, HPW-SiO<sub>2</sub>(40), Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW e K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW, são padrão para esse material, onde se observa que a soma (h + k + l) dá sempre um número par, ou seja, índices de Miller cujo somatório acima são ímpares estão ausentes. Esse comportamento é típico do sistema cúbico de corpo centrado<sup>40</sup> e estão de acordo com a literatura, na qual é atribuído a uma estrutura cúbica do tipo Pn3m<sup>20,35</sup>. O alargamento dos picos observado indica uma larga distribuição de tamanho de partícula. Observa-se que o padrão de difração do HPW suportado em sílica (HPW-SiO<sub>2</sub>(40)) também coincide com os padrões observados para os outros materiais, ainda que parcialmente encobertos pelas reflexões da sílica. Este fato sugere a presença de aglomerados de HPW altamente dispersos sobre a superfície desta, confirmados pelas imagens coletadas por MEV, apresentadas posteriormente (Figura 16).

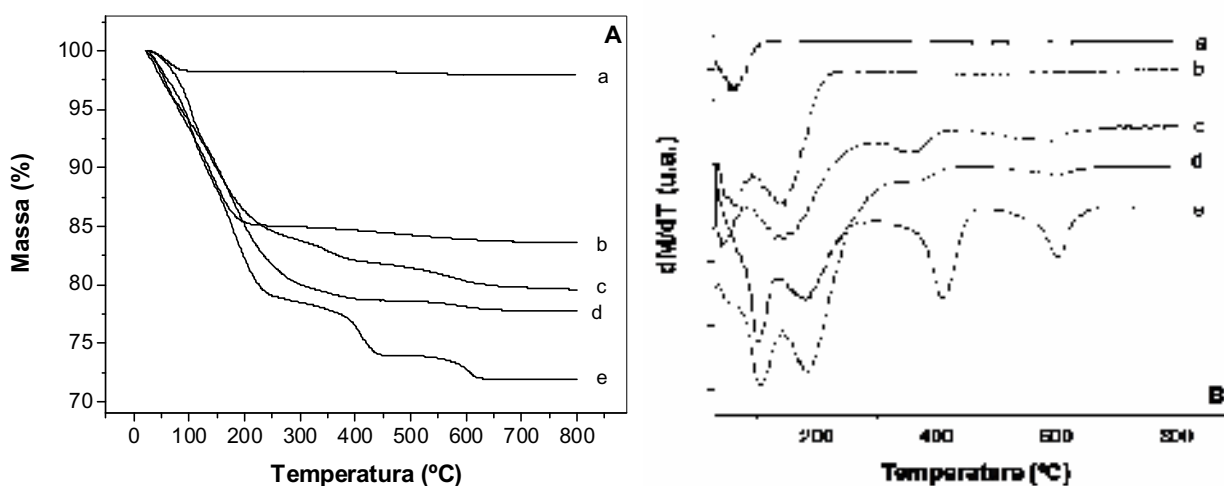


**Figura 11** – Difratogramas de raios X dos materiais estudados: (a) Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW, (b) HPW, (c) HPW-SiO<sub>2</sub>(40) e (d) Sílica e do K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW.



Os heteropoliácidos apresentam uma boa estabilidade térmica, sendo que os da série Keggin são os mais estáveis, apresentando início de decomposição da sua estrutura, a partir de 400°C. Os sais, bem como o HPW suportado, são, geralmente, mais estáveis termicamente. O  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , por exemplo, começa a se decompor a partir de 500°C. A estabilidade térmica desses compostos pode ser determinada por análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA).

As Figuras 12 (A) e 12 (B) trazem, respectivamente, as curvas de perda de massa por dessorção da cicloexilamina e a primeira derivada destas. Podemos identificar em todas as curvas e, mais claramente na curva da primeira derivada do HPW (Figura 12 B), que há quatro regiões de perda de massa:



**Figura 12** – (A) TG e (B) DTG da dessorção da cicloexilamina. (a)  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  (b) Sílica, (c)  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ , (d) HPW-SiO<sub>2</sub>(40) e (e) HPW

- Abaixo de 150°C: tem-se a perda de massa referente à presença de voláteis fisissorvidos (água, cicloexilamina);

- 150-280°C: à saída das moléculas de água que fazem parte da estrutura do cristal do ácido ( $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), que são 6 moléculas de água por unidade Keggin<sup>13</sup>;

- 280-480°C: perda de massa correspondente cicloexilamina adsorvida em sítios superficiais;
- 500-670°C: dessorção de cicloexilamina adsorvida em sítios ácidos dentro dos interstícios cristalinos.

Nos cálculos do número de sítios ácidos (Tabela 5), foi levada em conta uma perda de massa de 1,5 moléculas de H<sub>2</sub>O por ânion Keggin, atribuído à perda de todos os prótons e conseqüente decomposição da estrutura Keggin, que acontece acima de 400°C<sup>13</sup>.

É possível observar claramente pela análise das curvas da Figura 12 B para o HPW-SiO<sub>2</sub>(40) e Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW, que há uma diminuição na temperatura de dessorção da cicloexilamina, chegando a diminuir 60°C para os sítios considerados superficiais, quando comparado à dessorção da cicloexilamina no HPW puro. Este fato indica uma diminuição da força desses sítios ácidos com a impregnação em sílica ou com a formação do sal de céσιο (heteropolissal).

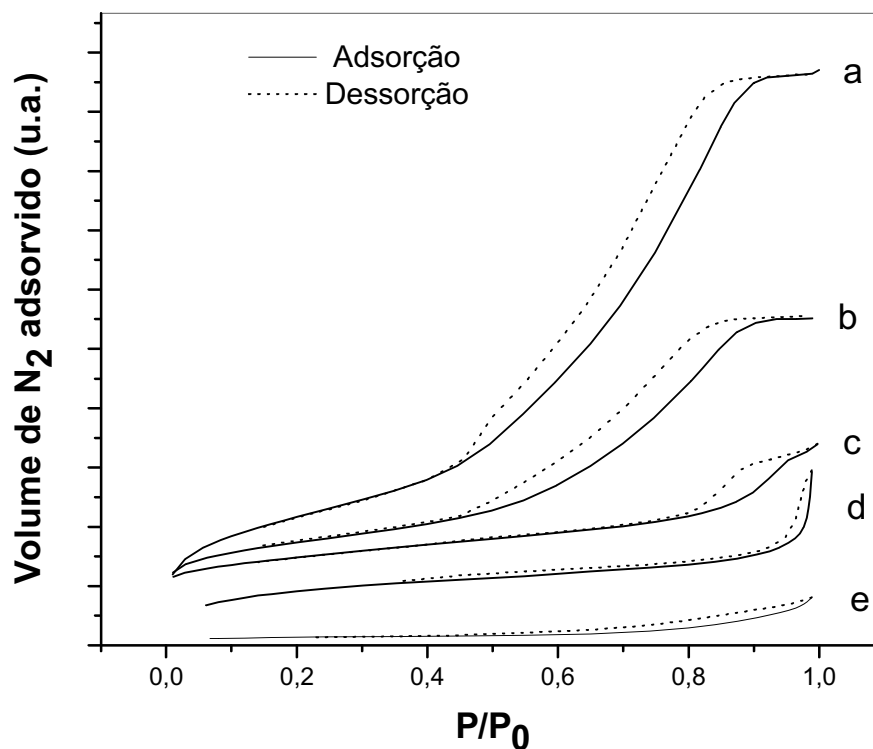
O resultado de acidez determinado para o HPW mássico é 90,6% do valor esperado. Esse valor menor reflete a acessibilidade da cicloexilamina aos sítios ácidos, uma vez que se trata de um sólido. Deve-se destacar que este material, apesar de ser um sólido não poroso (como indica a isoterma da Figura 13) possibilita a difusão da base pelos interstícios cristalinos (reação pseudo-líquida), o que torna possível o contato da base com praticamente todos os sítios ácidos. Já os resultados obtidos para o Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW é praticamente igual ao esperado (101%), confirmando os resultados de composição obtidos por FRX e indicando o acesso da cicloexilamina aos sítios ácidos desse material.

As curvas de perda de massa e sua derivada são pouco definidas para o K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW devido à baixa perda de massa. A perda de massa correspondente à

saída de cicloexilamina foi de 0,337%, entre 300-650°C, sendo possível calcular a quantidade de sítios ácidos (Tabela 5). A quantidade de sítios ácidos acessíveis à cicloexilamina foi de 0,034 mmol/g, que é 20% da quantidade esperada (0,168 mmol/g). Como a composição obtida por FRX coincide com o valor teórico, descarta-se a possibilidade de perda de HPW na etapa de lavagem do material. Sendo assim, a baixa quantidade de sítios ácidos se deve provavelmente ao tempo de amadurecimento insuficiente para possibilitar a deposição isomórfica do HPW na superfície das partículas do sal neutro. Nos sais de potássio tempos maiores são necessários, sendo 23 dias de envelhecimento para ficar completo<sup>37</sup> e, neste caso, foram apenas 12 horas.

Uma comparação da quantidade de sítios por grama de catalisador mostra que o  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  é cerca de 8 vezes menor que o encontrado no  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ ; 10 vezes menor que o encontrado no HPW suportado ( $HPWSiO_2$  (40)) e 25 vezes menor que em HPW puro.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido e o tipo de histerese (fenômeno que resulta da diferença no mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido no interior dos poros) indica a geometria dos poros. A IUPAC (*International Union for Pure and Applied Chemistry*) classifica as isotermas em 6 tipos e propõe 4 tipos básicos de histerese<sup>41</sup>. A Figura 13 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos catalisadores estudados, onde pode ser observado que há formas distintas e *loop* de histerese em todos os materiais. As características texturais dos catalisadores estão apresentadas na Tabela 5.



**Figura 13** – Isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores estudados: (a) Sílica, (b) HPW-SiO<sub>2</sub>(40), (c) Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW, (d) K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW e (e) HPW.

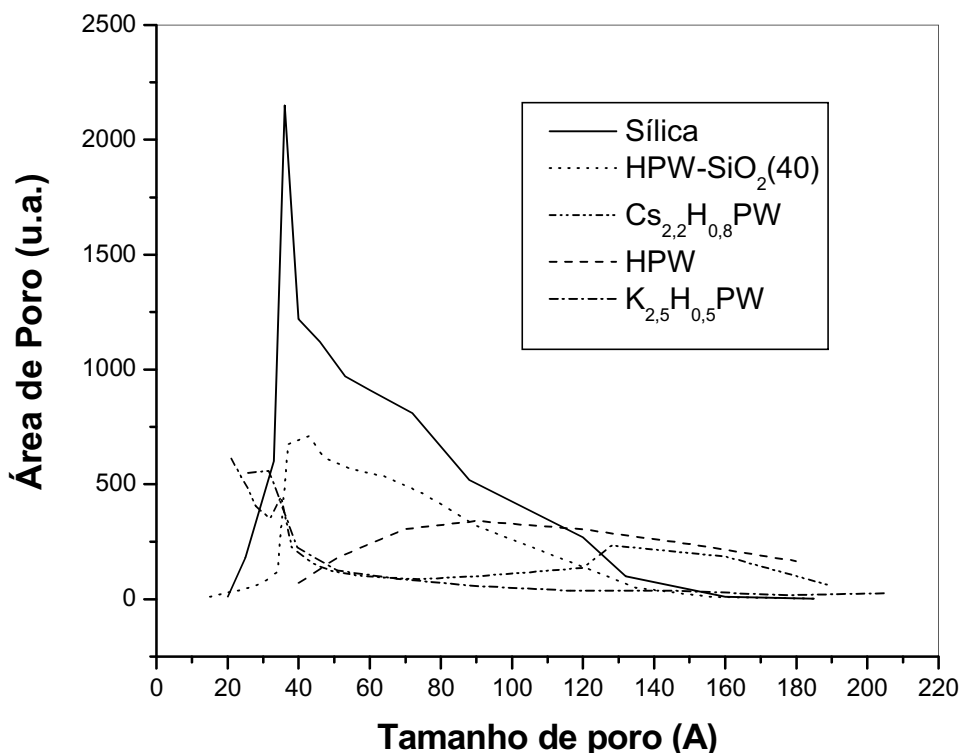
A sílica, HPW-SiO<sub>2</sub>(40), Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,5</sub>PW e K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW, apresentam isoterma do tipo IV (segundo classificação da IUPAC), característico de materiais mesoporosos. A sílica e o HPW-SiO<sub>2</sub>(40) apresentam histerese do tipo H1, típico de poros cilíndricos abertos. O Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,5</sub>PW apresenta histerese do tipo H2, característico de poros cilíndricos e fechados com estrangulamentos, resultando numa morfologia irregular, aparenta-se com “garrafa” ou “tinteiro”. Já o K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW apresenta uma histerese do tipo H3, típico de mesoporos secundários na forma cunha, cones ou placas paralelas, produzidos entre cristalitos.

Pode-se verificar que a impregnação do HPW na sílica não modificou a forma e estrutura dos poros, pois a isoterma do HPW-SiO<sub>2</sub>(40) é semelhante à isoterma da sílica, diminuindo apenas sua capacidade de adsorção de nitrogênio, resultando num material de área menor, correspondendo a uma diminuição da ordem de 40%.

O HPW apresenta uma isoterma do tipo III, típico de superfícies não porosas ou macroporosas que interagem muito fracamente com as moléculas de adsorvente, caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente. Apresenta ainda histerese (tipo H3), revelando a presença de mesoporos secundários na forma cunha, cones ou placas paralelas, produzidos entre cristalitos.

A Figura 14 mostra a distribuição do tamanho de poros na região de mesoporos (entre 20 e 500 Å, segundo a classificação da IUPAC), obtida a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio, utilizando-se o modelo BJH. Em todos os materiais (Figura 14), é significativa a contribuição para a área específica é proveniente de mesoporos. No entanto, os dois heteropolissais ( $K_{2,5}H_{0,5}PW$  e  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ ) mostram grande contribuição na região de microporos (<20Å). Isto se deve à presença dos contra-cátions  $K^+$  e  $Cs^+$ , responsáveis pela expansão de rede do HPW, criando uma estrutura microporosa. A área do  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  apresenta ainda contribuição de mesoporos com diâmetro entre 120-180Å, produzidos entre as fraturas e fendas entre aglomerados e cristalitos.

A sílica mostra uma distribuição na região de 30-120Å, com maior contribuição dos poros com diâmetro de 35Å. O mesmo acontece com o HPW suportado em sílica, entretanto com uma significativa diminuição da contribuição dos poros de 35Å de diâmetro. Já o HPW mostra uma distribuição de tamanho de poros, praticamente sem contribuição de microporos, reflexo da sua estrutura não porosa, na qual a presença de poros se deve a fendas produzidas entre cristalitos.



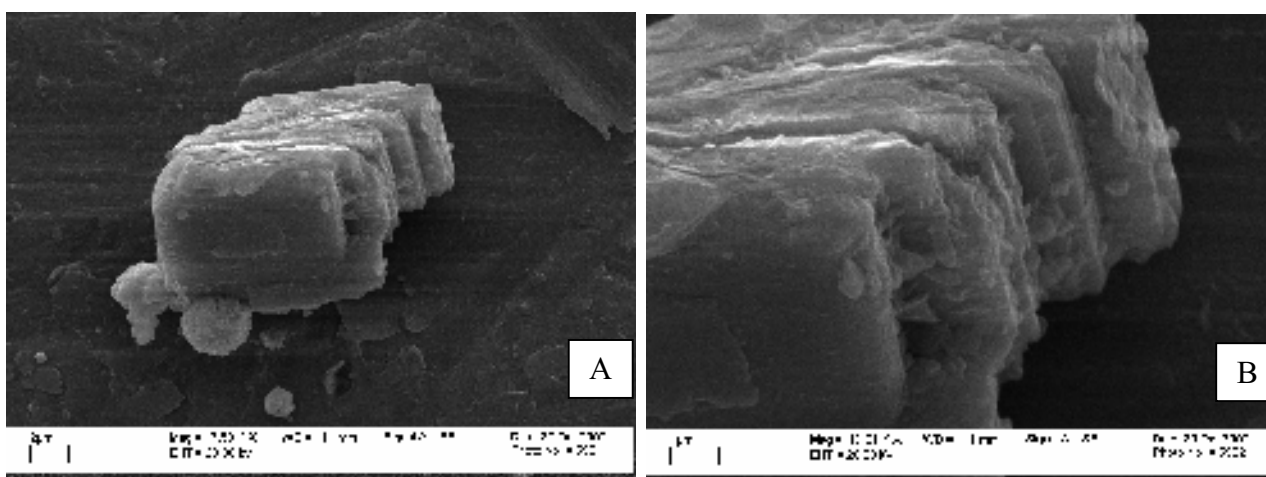
**Figura 14** – Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores estudados

Na Tabela 5, pode-se verificar que a impregnação do HPW na sílica levou a diminuição da área desta em cerca de 40%. Já a troca de prótons por íons  $\text{Cs}^+$  na obtenção do heteropolissal levou a um aumento considerável da área do HPW, reflexo da expansão da rede cristalina do material, visto que o íon césio é muito maior que um próton, levando à formação de material microporoso. O resultado de área específica para o sal de césio estão em conformidade com os dados da literatura, mostrados nas Tabelas 3 e 4.

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do HPW (Figura 15(A)) apresenta um aglomerado de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ . A imagem mais ampliada (B) revela um material compacto de superfície lisa, reflexo da estrutura não porosa, como já verificado análise de adsorção de nitrogênio, que este material apresenta baixa área específica (3,4  $\text{m}^2/\text{g}$ ) e apresentou uma isoterma de adsorção do tipo III, característico de materiais não porosos.

**Tabela 5** – Área superficial específica e número de sítios ácidos dos catalisadores estudados.

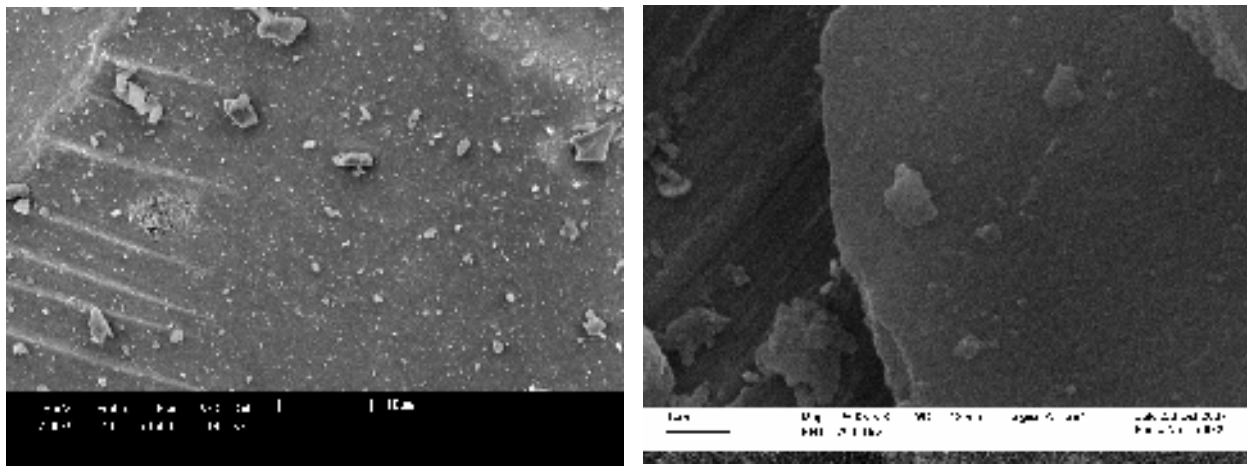
Catalisador	Área BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Sítios ácidos (mmol.g <sup>-1</sup> )
HPW	3,4	0,01	0,91
HPW-SiO <sub>2</sub> (40)	233,0	0,39	0,35
Cs <sub>2,2</sub> H PW	105,3	0,13	0,26
K <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW	117,0	0,095	0,034
SiO <sub>2</sub>	392,2	0,74	-

**Figura 15** – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPW) (A); (B) ampliação.

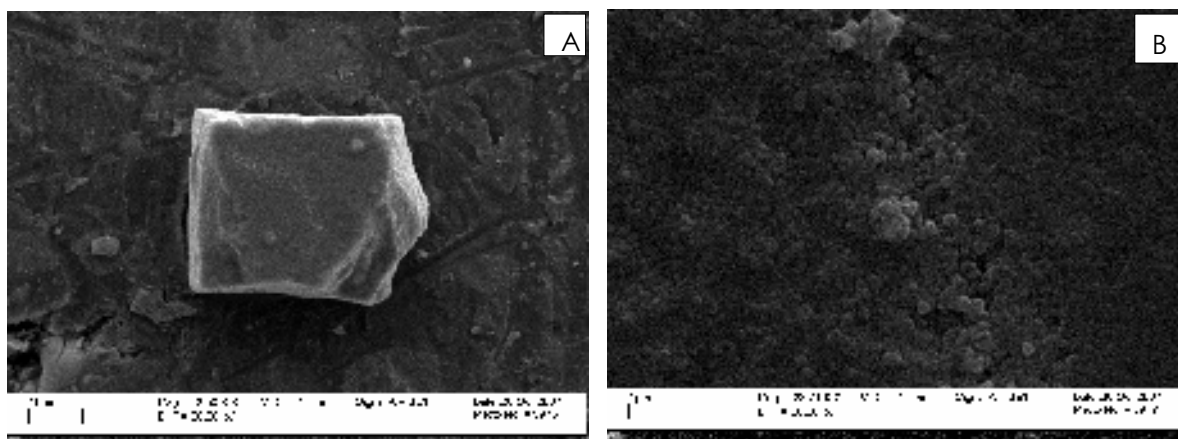
Nas imagens da Figura 16 é possível visualizar a presença de aglomerados de variados tamanhos na superfície da sílica, o que pode ser atribuído a formação de pequenos cristaltos de HPW sobre suporte.

A micrografia da Figura 17A mostra um aglomerado de aproximadamente 30 µm, apresentando uma superfície rugosa. A ampliação da Figuras 17 A (Figura 17B) mostra que o sal de céσιο consiste de nanocristais com dimensão média de 100 nm, aproximadamente, que estão de acordo com a literatura<sup>14,42</sup>. A aglomeração dessas

partículas primárias e que levam a formação da estrutura mesoporosa identificada na isoterma da Figura 13.



**Figura 16** – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  suportado em sílica [HPW-SiO<sub>2</sub>(40)].



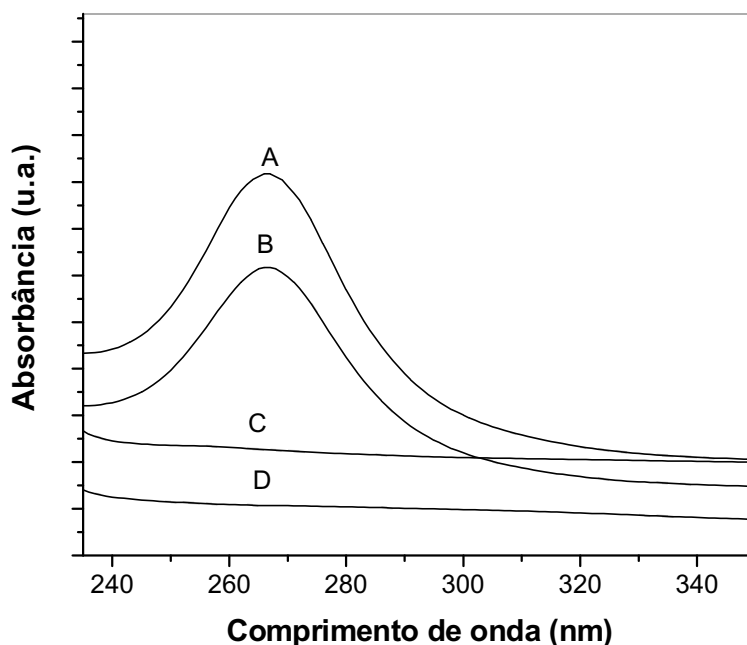
**Figura 17** – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) do  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ .

A Figura 18 traz os resultados do teste de solubilidade em metanol dos catalisadores estudados. Este é um importante teste, pois responderá a condição em que se encontra o HPW nas reações estudadas. A escolha do metanol se deve a sua alta polaridade, em que o HPW se dissolve muito bem. Assim, estando o HPW isomorficamente depositado na superfície do sal neutro ou em aglomerados sem



interação ou com fraca interação com o suporte, este é passível de ser lixiviado com este solvente polar.

O HPW se dissolve completamente em metanol na condição estudada, mostrando uma absorção máxima a 266 nm na região do UV-vis. Resultado semelhante foi também encontrado por Sepúlveda e colaboradores<sup>43</sup>, utilizando butanol como solvente. A solução que esteve em contato com HPW-SiO<sub>2</sub>(40) (curva B) mostrou absorção na mesma região em que foi observado para o HPW puro, o que pode ser atribuído a um processo de lixiviação do material, onde o HPW passou da superfície da sílica para a solução. Isto indica que a ancoragem do HPW na superfície é fraca ou há formação de cristalitos (ou aglomerados) na superfície da sílica (Figura 16) permitindo a fácil dissolução em metanol. Sendo assim, este material só pode ser utilizado em reações homogêneas, quando exposto a solventes polares.



**Figura 18** – Espectros de UV-Vis de uma solução (metanol) depois do contato com os catalisadores. Curva A, HPW; B, HPW-SiO<sub>2</sub>(40); C, Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW e D, K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW.

As soluções que estiveram em contato  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  e  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$  (curvas C e D da Figura 18) não mostraram absorção na região de 266 nm. Este fato indica que esses materiais não apresentam HPW distribuído na superfície das partículas do sal neutro e que o tratamento térmico possibilitou a formação de uma solução sólida, onde há uma distribuição homogênea dos cátions alcalinos e prótons<sup>23</sup>. Nesta condição, o HPW fica preso à estrutura do cristal não se solubilizando em solventes polares. Assim, esses materiais serão adequados às reações heterogêneas.

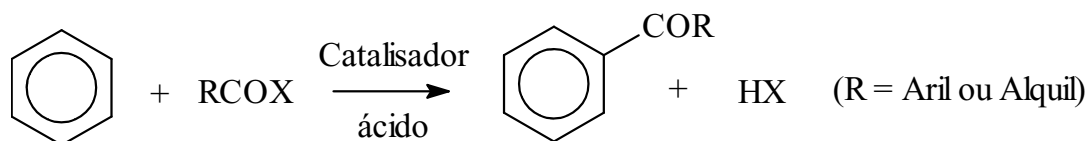
## Capítulo II:

# Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético.

## 2.1 Revisão Bibliográfica

### 2.1.1 Introdução

Uma cetona aromática é formada reagindo-se um composto aromático com um agente acilante, tal como um anidrido de ácido, haleto ácido ou um éster, na presença de um catalisador ácido, seja ele de Brønsted ou Lewis. A síntese de cetonas aromáticas é uma etapa importante em várias áreas da Química Fina, tais como na indústria farmacêutica, de fragrâncias, de inseticidas, etc.)<sup>44</sup>. A acilação de Friedel-Crafts envolve usualmente um haleto ácido, um substrato aromático e um catalisador ácido de Lewis. No entanto, outros agentes acilantes, bem como ácidos protônicos podem ser utilizados.



Um dos mecanismos possíveis para essa reação é a formação de uma espécie positivamente carregada, o íon acílio que atua com eletrófilo, atacando o anel aromático, substituindo um hidrogênio<sup>45</sup>.

Assim as acilações Friedel-Crafts são altamente versáteis, conduzindo à formação de uma variedade de produtos que incluem aldeídos aromáticos, alquil-aril cetonas, diaril cetonas simétricas e assimétricas, etc. Exemplos típicos são as sínteses de:

- Metoxiacetofenona pela acilação do anisol com anidrido acético<sup>12</sup>, que é um intermediário para a produção de um agente adoçante (2-(4-metoxibenzil) benzoato de sódio);

- 4-isobutilacetofenona, preparado pela acilação do isobutilbenzeno, que um intermediário para a produção do ibuprofeno, um poderoso analgésico<sup>46</sup>;
- 2-acetil-6-metoxinaftaleno, sintetizado a partir da acilação do 2-metoxinaftaleno, que é o precursor do naproxeno, uma droga anti-inflamatória, não esteroide<sup>47,48</sup>.

Este último exemplo é objetivo deste trabalho, em que se usou o anidrido acético como agente acilante, catalisado por heteropolíácido mássico, suportado e heteropolissais.

### 2.1.2 Catalisadores utilizados nas acilações Friedel-Crafts

Uma grande variedade de catalisadores é descrita na literatura, destinados a conduzir as acilações de Friedel-Crafts.

Convencionalmente, ácidos de Lewis típicos ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ), foram utilizados por muito tempo. No entanto, estes apresentam uma grande desvantagem, pois atuam apenas como promotores da reação, onde são necessárias quantidades maiores que a estequiométrica do ácido de Lewis e exige uma etapa adicional de hidrólise do complexo formado entre a cetona aromática e o catalisador. Como consequência, geram uma corrente de resíduo altamente corrosiva, sendo o catalisador totalmente destruído<sup>48</sup>. Assim, o resíduo gerado por este processo é de 50-100Kg por Kg de produto desejado<sup>49</sup> tornando-o dispendioso do ponto de vista econômico e inviável ambientalmente.

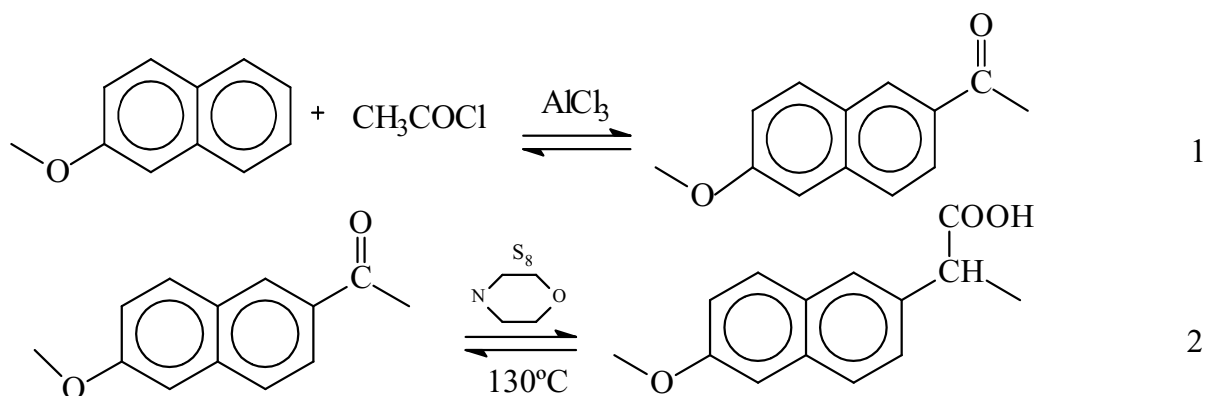
Uma alternativa que se seguiu foi a utilização de ácidos protônicos líquidos (ácidos de Brønsted). Uma grande variedade desses ácidos pode ser utilizada nas acilações Friedel-Crafts, tais como ácido sulfúrico, fosfórico, clorídrico, fluorídrico,

trifluoracético, etc.<sup>44</sup>. No entanto, o uso desses catalisadores homogêneos causa diversos problemas, tais como corrosão dos equipamentos devido a alta acidez (requerendo materiais especiais para a construção dos reatores), necessidade de uma posterior neutralização da massa reacional e conseqüente geração de mais resíduos que causam prejuízos ambientais. Além dessas desvantagens dos catalisadores homogêneos, acrescenta-se baixa conversão e seletividade.

Diante desse conjunto de desvantagens, um grande esforço tem norteado os trabalhos de cientistas em busca de catalisadores para acilação Friedel-Crafts que sejam ambientalmente amigáveis, e a heterogenização dos processos foi o caminho adotado. Apesar das reações em presença de ácidos sólidos serem intensamente estudadas, somente a acilação do anisol e do veratrol com anidrido acético teve aplicação pela indústria, introduzido pela Rhodia, utilizando zeólita Y e Beta.

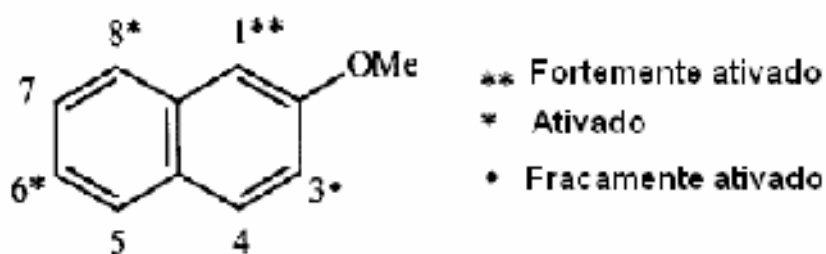
### **2.1.3 Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno**

Um típico exemplo da importância da produção de cetonas aromáticas para a indústria de insumos de alto valor agregado é síntese do S-naproxeno (ácido 2-(6-metoxi-2-naftil) propanóico), uma droga antiinflamatória, analgésico e anti-pirética, que é produzida a partir da acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno a 2-acetil-6-metoxinaftaleno e subseqüente reação Willgerodt-Kindler<sup>47</sup>. No entanto, como pode ser visto no Esquema 1, apenas o isômero 2,6-AMN tem importância para a síntese do naproxeno.



**Esquema 1** – Reações de síntese do S-naproxeno. (1) acilação Friedel-Crafts e (2) reação Willgerodt-Kindler.

Em tese, quatro produtos são obtidos na acilação direta do 2-MN com anidrido acético: os isômeros 1-acetil-2-metoxinaftaleno (1,2-AMN), 6-acetil-2-metoxinaftaleno (2,6-AMN), 8-acetil-2-metoxinaftaleno (2,8-AMN) e 3-acetil-2-metoxinaftaleno (3,2-AMN), que são resultantes do ataque eletrofílico do íon acílio ao 2-MN são as posições 1, 3, 6 e 8<sup>47</sup>, como mostra o Esquema 2.

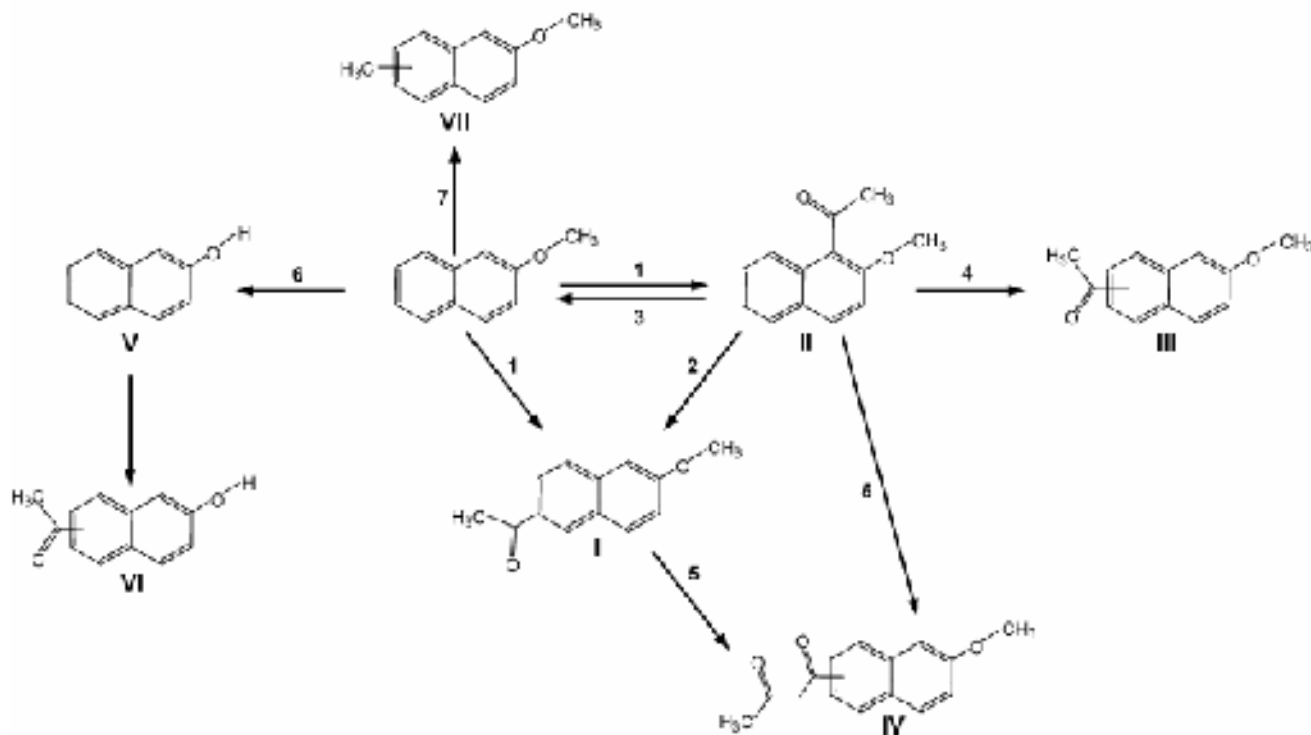


**Esquema 2** – Possíveis posições para ao ataque eletrofílico.

A posição 1 é fortemente ativada, as posições 6 e 8 são ativadas e a posição 3 tem ativação desprezível. Assim, a substituição na posição 1 é favorecida cineticamente, mas é uma posição estericamente impedida, levando a um produto (1,2-AMN) instável. As substituições nas posições 6 e 8 são termodinamicamente favorecidas, pois não apresentam nenhum impedimento, levando a produtos mais

estáveis (2,6-AMN e 2,8-AMN). A substituição na posição 3 raramente acontece, onde o produto 2,3-AMN aparece na mistura reacional apenas como traços.

Botella e colaboradores<sup>50</sup> fazem um resumo esquemático das possíveis reações quando se faz a acilação do 2-MN com anidrido acético sobre zeólita, conforme apresentado no Esquema 3.

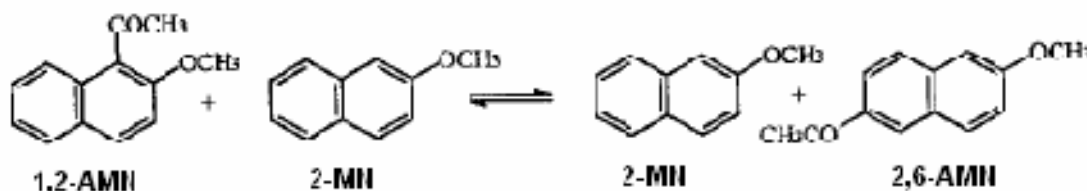


**Esquema 3** – Diagrama esquemático da reação de acilação do 2-MN com anidrido acético sobre zeólita mostrando outras reações possíveis. (1) acilação direta, (2) transacilação intermolecular, (3) protodeacilação, (4) transacilação Intramolecular (5) acilação consecutiva (6) hidrólise da ligação C – O terminal do 2-MN e (7) transacilação do 2-MN.

Como pode ser visto, esta acilação pode levar a uma complexa mistura de produtos. Os produtos 2,6-AMN (I) e 1,2-AMN (II) são os produtos primários da reação, resultado da acilação direta do 2-MN (Caminhos 1 e 2), sendo o primeiro estável e o segundo instável. Em pouco tempo de reação, o isômero acilado na posição 1 é o mais abundante. Com o avanço do tempo e a depender da temperatura de reação, a seletividade para o isômero 2,6-AMN tende a aumentar



devido a duas reações secundárias: a transacilação do 1,2-AMN com uma molécula de 2-MN, representado no Esquema 4; e a protodeacilação do 1,2-AMN, produzindo novamente o 2-MN que pode, então, sofrer uma nova acilação direta, produzindo o 2,6-AMN conforme o caminho 3 do Esquema 3. Esses dois mecanismos podem levar ao desaparecimento do isômero 1,2-AMN do meio reacional. Fromentin e colaboradores<sup>51</sup> relata o desaparecimento completo do isômero 1,2-AMN após 8h de reação a 155°C, sobre zeólita HBEA.



**Esquema 4** – Reação de transacilação do 1,2-AMN com 2-MN.

O isômero 2,8-AMN (III) pode ser formado à medida que a reação avança, pelo mesmo mecanismo de transacilação intermolecular que forma o 2,6-AMN e também por um mecanismo de transacilação intramolecular (4) a partir do 1,2-AMN.

Os produtos monoacilados 1,2-AMN e 2,6-AMN podem sofrer uma acilação consecutiva formando produtos diacilados (caminho 5), com o aumento do tempo de reação. Estes produtos aparecem em pequenas quantidades devido a desativação do anel imposta pelo grupo acil.

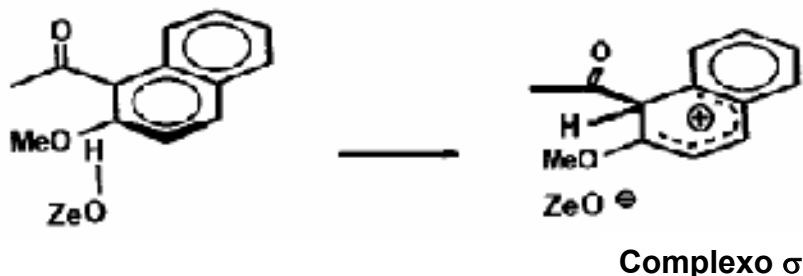
Além dos produtos de acilação, a Esquema 3 mostra que o 2-MN pode sofrer hidrólise a 2-naftol (6), que por sua vez, pode ser acilado a um acetilnaftol (VI).

### 2.1.4 Mecanismos envolvidos na acilação Friedel-Crafts do 2-MN.

Fromentin e colaboradores<sup>51</sup> conduziram um interessante estudo, usando reagentes marcados com deutério, a fim de entender os mecanismos envolvidos na acilação do 2-MN e as possíveis isomerizações sofridas pelo 1,2-AMN, sobre zeólita Beta. Assim, confirmou-se a participação do 2-MN no mecanismo de isomerização (transacilação intermolecular), fazendo a reação na presença e ausência deste.

Para confirmar a validade desse mecanismo de isomerização, investigou-se a transformação do 1,2-AMN com o grupo metoxi deuterado ( $\text{OCD}_3$ ) na presença de 2-MN. A diminuição da concentração do isômero 1,2-AMN com o aumento da concentração do 2-MN deuterado e o aparecimento dos isômeros 2,6-AMN e 2,8-AMN (III) comprovam, em definitivo, a acilação também por um mecanismo de transacilação intermolecular.

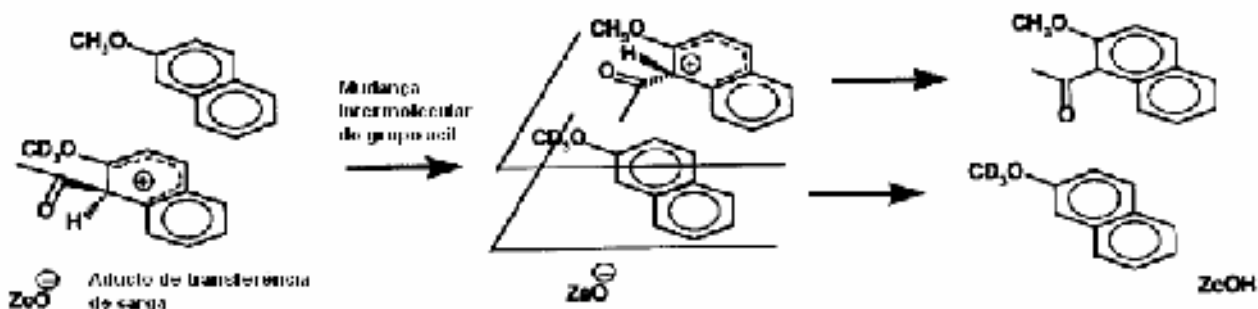
As explicações para as reações de transacilação intermolecular e intramolecular sobre zeólita passa pela formação do complexo  $\sigma$  sobre a superfície do catalisador (Figura 19). Este complexo  $\sigma$  se forma quando um próton da zeólita ataca a posição que contém o grupo acil, formando o complexo positivamente carregado, que é estabilizado pelo grupo metoxi e pelo anel aromático adjacente.



**Figura 19** – Formação do complexo  $\sigma$  a partir do isômero 1,2-AMN sobre zeólita.

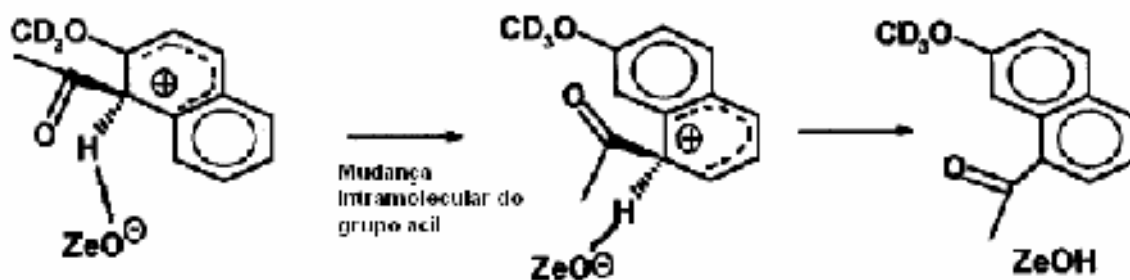
Este complexo  $\sigma$  também pode ser estabilizado por uma outra molécula de 2-MN. Assim, o anel aromático do 2-MN que é rico em elétrons pode formar uma espécie aducto de transferência de carga com o complexo  $\sigma$ , em que ambas as moléculas estão com seus anéis aromáticos paralelos uns aos outros, conforme representado na Figura 20.

Nesta conformação, o grupo acil pode ser transferido do complexo  $\sigma$  deuterado para o 2-MN não deuterado, o que explica a formação do isômero 1,2-AMN não deuterado. Por este mecanismo é possível explicar a formação dos isômeros 2,6-AMN e 2,8-AMN, pela transferência do grupo acil a outras posições ativadas no 2-MN a partir da posição 1, que é a posição mais ativada do 2-MN.



**Figura 20** – Formação do 1,2-AMN a partir do 1,2-AMN deuterado.

Neste sentido, pode-se explicar também a formação do isômero de menor abundância (2,8-AMN) pelo mecanismo da transacilação intramolecular, a partir do 1,2-AMN, no qual ocorre a transferência do grupo acil entre os carbonos 1 e 8, mostrado na Figura 21. Por outro lado, Fromentin e colaboradores<sup>51</sup> descartam a possibilidade de transferência do grupo acil entre os carbonos 1 e 6 com complexo  $\sigma$  devido a distância entre eles.



**Figura 21** – Formação 2,8-AMN deuterado por um mecanismo intramolecular a partir do 1,2-AMN deuterado

### 2.1.5 Cinética da reação de acilação de Friedel-Crafts do 2-MN com anidrido acético

Para as reações heterogêneas bimoleculares, dois modelos cinéticos são considerados: o Langmuir-Hinshewood e o Eley-Rideal. No modelo Langmuir-Hinshewood os dois reagentes precisam estar quimissorvidos na superfície do catalisador para reagir e incluem dois tipos de mecanismo, que dependem da adsorção dos reagentes: a adsorção sobre o mesmo tipo de sítio ou a adsorção sobre sítios diferentes. O primeiro se chama de mecanismo competitivo, em que os reagentes competem pela adsorção no mesmo tipo de sítio catalítico e o último se chama mecanismo não competitivo, onde os reagentes adsorvem em sítios diferentes. No mecanismo Eley-Rideal, apenas um dos reagentes adsorve e é ativado no sítio catalítico, enquanto que o outro reagente se encontra na fase líquida.

Definir um modelo cinético para a reação do 2-MN com anidrido acético tem sido controverso, aparecendo argumentos nos dois sentidos. O modelo de Langmuir-Hinshewood é proposto por Derouane e colaboradores<sup>52</sup> descrever a acilação do anisol com anidrido acético sobre zeólita. Considerando que os sítios catalíticos ativos são equivalentes, e que os reagentes e produtos competem por estes com diferentes constantes de adsorção, os autores construíram um modelo cinético que,

adicionalmente, explica a desativação da zeólita nesta reação. Em trabalho anterior com a mesma reação<sup>12</sup>, este modelo foi usado para demonstrar a desativação do catalisador HPW-SiO<sub>2</sub>, por forte adsorção do produto p-metoxiacetofenona.

Derouane e colaboradores<sup>52</sup> mencionam que o modelo cinético de Langmuir-Hinshewood pode descrever a reação de acilação do anisol com anidrido acético. Entretanto esse não seria um modelo clássico, pois apenas um dos reagentes pode ser ativado nos sítios catalíticos, sendo que o outro reagente e produtos têm acesso limitado aos sítios catalíticos, devido ao tamanho dos poros. Além disso, esses autores consideram que o termo de adsorção do sistema aromático é apenas um processo de fisissorção. Interpreta-se, com isso, que a reação não ocorre entre duas moléculas adsorvidas quimicamente.

Meric e colaboradores<sup>53</sup> discordam veementemente dos argumentos de Derouane e colaboradores<sup>52</sup>, posto que a adsorção dos reagentes em um mesmo tipo de sítio catalítico, levando a duas espécies positivamente carregadas, não ser consistente para uma substituição eletrofílica aromática.

O modelo Eley-Rideal tem sido proposto por alguns autores<sup>31,54</sup> em que o anidrido acético quimissorvido gera um carbênio (íon acílio) e ácido acético. O carbocátion formado reage com o 2-MN que está na fase líquida. Corma e colaboradores<sup>54</sup> propuseram uma lei cinética baseado no modelo Eley-Rideal para a acilação do anisol com anidrido acético, introduzindo um termo de quimissorção no denominador, para melhorar a interpretação dos seus resultados. Meric e colaboradores<sup>53</sup> sugerem a modificação desse modelo, para o que eles chamam de “modelo Eley-Rideal modificado” entendendo que este modelo puro é insatisfatório para descrever uma lei cinética para a acilação do 2-MN com anidrido acético, sobre sólidos ácidos.

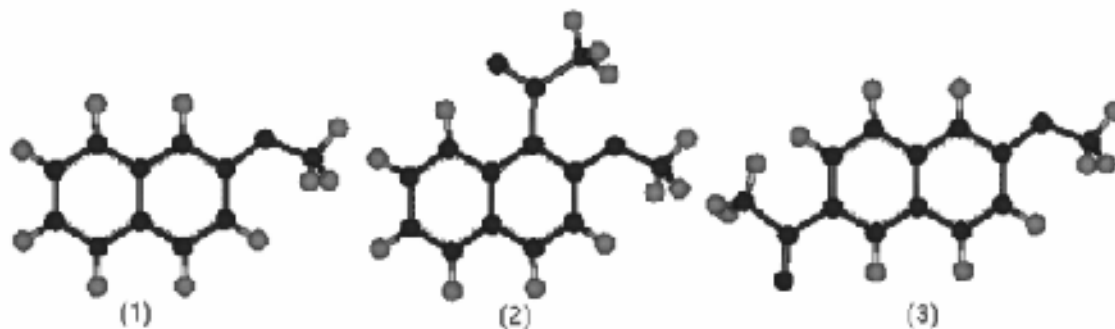
### 2.1.6 Catalisadores utilizados na acilação de Friedel-Crafts do 2-MN

A partir dos trabalhos de Chiche e colaboradores<sup>55</sup> mostrando a viabilidade das acilações em ácidos sólidos, um grande número de trabalhos tem sido realizado com variadas propostas de catalisadores. Dentre os materiais estudados estão as zeólitas<sup>46,47,50,53,56-58,59-62</sup>, argilas<sup>31,49,63</sup>, peneiras moleculares do tipo MCM-41<sup>48,64</sup> e heteropoliácidos<sup>31,65</sup>.

Harvey e colaboradores<sup>54</sup> e Andy e colaboradores<sup>46</sup> mostraram que a acilação do 2-MN sobre zeólita Beta leva à formação do 1,2-AMN na superfície externa, enquanto que o 2,6-AMN é formado nos sítios confinados dentro dos poros dessa zeólita. Assim, diminuindo a superfície externa desse material seria possível aumentar a seletividade ao 2,6-AMN. Esta seletividade, tão desejada, imposta pelo tamanho e forma dos poros do sólido se deve ao fato de que o isômero 2,6-AMN é linear e o 1,2-AMN é volumoso, sendo dificultada a sua formação e difusão para fora dos poros do catalisador, conforme esquematizado na Figura 22.

Hwang e Rhee<sup>66</sup> conseguiram melhorar a seletividade para o 2,6-AMN envenenando os sítios externos de uma zeólita H-beta com 2,4,6-tri-tert-butilpiridina. Eles observaram também que a seletividade ao isômero 2,6-AMN aumentava com o aumento da razão Si/Al.

Diante dessa estratégia de imprimir seletividade através da restrição do tamanho do poro, Patil e colaboradores<sup>62</sup> e Yadav e colaboradores<sup>49</sup> aplicaram diversas técnicas de modelagem para identificar o potencial de algumas zeólitas na produção seletiva do 2,6-AMN. Verificaram a seguinte seqüência de potencial ITQ-7 > Beta > Mordenita > zeólita L.



**Figura 22** – Modelos moleculares representando: (1) 2-MN, (2) 1,2-AMN e (3) 2,6-AMN.

Reação de acilação do 2-MN foi conduzida sobre zeólita Beta modificada pelo tratamento com os ácidos clorídrico e oxálico<sup>59,47</sup>. Verificou-se que o tratamento ácido aumentou a atividade desses materiais, demonstrado pelo aumento na conversão de 32% para 49%. Entretanto, a seletividade ao isômero 2,6-AMN diminuiu de 26% para 14%. Casagrande e colaboradores<sup>61</sup>, que obtiveram resultados similares, em suas conclusões, atribuem este fato à deposição de alumínio extra-reticular nos canais da zeólita, que dificulta a mobilidade do 1,2-AMN formado e que, ao ser removido com o tratamento ácido, deixa os canais livres para a formação e difusão do isômero 1,2-AMN, refletindo no aumento da conversão e diminuição da seletividade ao isômero 2,6-AMN.

Em trabalho recente sobre zeólita Beta (H-Beta) utilizando diversos agentes acilantes e diversos substratos, Yuan e colaboradores<sup>67</sup> verificaram que os anidridos de ácidos foram agentes acilantes efetivos, aumentando essa eficiência com o aumento da cadeia carbônica. Essa zeólita mostrou seletividade de forma na acilação do 2-metilnaftaleno. Usando anidrido acético obteve 52,5% de conversão e seletividade de 43,6% a 140°C, em 10h de reação.

A argila montmorillonita trocada com vários cátions ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ) também foi utilizada na acilação do 2-MN com anidrido acético, mostrando-se

eficiente<sup>63</sup>. Os melhores resultados foram encontrados para o  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , 71% e 48,5%, respectivamente, em nitrobenzeno. No entanto, só foi detectada uma quantidade pequena do isômero 2,6-AMN, a temperaturas mais elevadas.

O uso de peneiras moleculares do tipo MCM-41, com alumínio na estrutura, para a acilação do 2-MN foi relatado<sup>48,64,68</sup>. Nestes trabalhos, empregando a forma ácida (H-MCM-41), a seletividade ao isômero 1,2-AMN foi de praticamente 100% a 100°C. Gunnewegh e colaboradores<sup>48</sup> obteve a 132°C conversões de aproximadamente 59%, com seletividade de 95% para o 1,2-AMN, e 5% para 2,6-AMN, em clorobenzeno e nitrobenzeno. Esta mesma peneira quando trocada os seus prótons por íons  $\text{Zn}^{2+}$ , mostrou conversões inferiores na acilação do 2-MN utilizando cloreto de acetila como agente acilante, mas a seletividade chegou a 37% ao 2,6-AMN em clorobenzeno a 132°C.

Acilações de Friedel-Crafts foram conduzidas com anidrido acético em fase líquida usando H-mordenita, H-Beta e H-Y como catalisadores. Todos apresentaram conversões entre 35-40% à temperatura entre 100-150°C, sendo o 1,2-AMN o produto primário. Entretanto, quando o cloreto de acetila foi utilizado como agente acilante o produto 2,6-AMN foi predominante, chegando a 69%, 77% e 82% em H-Mordenita, H-Beta e H-Y, respectivamente, a 150°C em 6h de reação. Os autores concluíram que a seletividade ao isômero 2,6-AMN é mais dependente da natureza do agente acilante, do solvente e da temperatura da reação do que do tipo de zeólita.

Uma zeólita com estrutura de poros tridimensional com anéis de 12 membros, por nome ITQ-17, foi testada na acilação do 2-MN<sup>50</sup>. Esta zeólita tem diâmetro de poros um pouco menor que a zeólita Beta, com dois de seus canais medindo 0,62 x 0,66 nm e um terceiro medindo 0,63 x 0,63 nm. Esta se mostrou menos ativa que a



zeólita Beta devido a menor difusividade dos reagentes ao interior dos poros, no entanto, apresentou maior seletividade ao isômero 2,6-AMN. Esta melhor seletividade se deve, segundo os autores, ao maior coeficiente de difusão do 2,6-AMN em relação ao 1,2-AMN, que é de 2,7 na zeólita beta e 15,5 na ITQ-17.

Kim e colaboradores<sup>57</sup> estudou a acilação regioseletiva do 2-MN com anidrido acético sobre diversos materiais: zeólita Y com diversas razões Si/Al, zeólita Beta, mordenita e zircônia sulfatada com 2% de enxofre. A 120°C em dicloroetano com 1h de reação, a zeólita beta foi a que apresentou o melhor resultado (conversão de 42,4% e seletividade ao 2,6-AMN de 58,3%). Os outros materiais foram efetivos na acilação do 2-MN, mas apresentaram baixa seletividade ao 2,6-MN. Em suas conclusões, os autores atribuíram esta regioseletividade à estrutura de poros da H-beta.

Yadav e colaboradores<sup>31</sup> estudaram a função da resistência difusional intrapartícula na cinética de acilação do 2-MN com anidrido acético, utilizando resinas de troca iônica (Amberlyst-15 e Indion-130), zircônia sulfatada, Filtrol-24, montmorilonita (K10) e argila pilarizada com alumínio (Al-PILC), HPW, HPW/K10 (20%), e as zeólitas H-ZSM-5, Y e mordenita. O HPW, HPW/K10 e as resinas de troca iônica apresentaram máxima atividade catalítica, os catalisadores baseados em argilas mostraram atividade catalítica moderada e as zeólitas não apresentaram nenhuma atividade, devido a restrição difusional imposta pelo pequeno tamanho dos poros desses materiais. O isômero 2,6-AMN não foi observado em nenhuma reação, sendo 100% da seletividade para o 1,2-AMN.

Diante da eficiência dos sólidos em promover a acilação Friedel-Crafts do 2-MN com anidrido acético, Yadav e colaboradores<sup>49</sup> continuaram suas investigações, buscando um sinergismo entre sólidos ácidos e o uso de ultra-som na ativação da

reação. Argilas (K-10 e Filtrol-24) e resinas de troca iônica (Amberlyst-36, Amberlyst-15 e Indion-130) foram testadas com e sem sonicação, a uma temperatura de 25°C. Com ativação por ultra-som houve um aumento significativo na atividade catalítica, chegando a um fator de 3 vezes para a argila K-10. No entanto, a seletividade permaneceu a mesma (100% para o 1,2-AMN). O ultra-som não foi capaz de ativar a isomerização do 1,2-AMN, nem mesmo a acilação direta do 2-MN a 2,6-AMN, se limitando a melhorar a difusão do 1,2-AMN para fora dos poros do catalisador, refletindo apenas na velocidade da reação.

### 2.1.7 Efeito do solvente sobre a acilação Friedel-Crafts

Na acilação homogênea clássica, o solvente exerce uma substancial influência na distribuição dos isômeros, dependendo da habilidade em formar um complexo com o agente acilante. Assim, em dissulfeto de carbono o isômero 1,2-AMN é predominante e quando o nitrobenzeno é usado, a seletividade é favorecida para o 2,6-AMN<sup>44</sup>.

Selvaraj e colaboradores<sup>69</sup> usando  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-MCM-41}$ , observaram que o solvente empregado exerce um efeito significativo na conversão e seletividade a 2,6-AMN. A seletividade a 2,6-AMN tem a seguinte ordem: 1,2-dicloroetano > diclorometano > nitrobenzeno > cicloexano > nitrometano > sulfolano. O cicloexano (não polar) e o nitrometano (muito polar) mostraram menor seletividade a 2,6-AMN e o sulfolano alta seletividade a 1,2-AMN.

Sobre Amberlyst-15, a conversão em diclorometano e nitrobenzeno foi maior que em dissulfeto de carbono, tendo todas as reações a mesma seletividade para o produto 1,2-AMN. Na ausência de solvente a conversão foi muito baixa<sup>31</sup>.

Choudary e colaboradores<sup>63</sup> verificaram que na acilação sobre argilas o solvente tem um significativo efeito sobre a conversão, obtendo maior conversão com nitrobenzeno como solvente. No entanto, a seletividade foi de 100% para o 1,2-AMN, independente do solvente.

Com os exemplos apresentados acima fica claro a importância do solvente na definição da seletividade para o isômero 2,6-AMN. Esta importância é discreta quando, numa reação, os sítios do catalisador são confinados em poros estreitos, tornando a formação de complexos volumosos inviável. Em poros largos ou na superfície externa elevada o solvente continua tendo influência, assim como nas reações homogêneas. Vale destacar que a força do sítio tem grande importância crucial na formação do isômero 2,6-AMN.

## 2.2 Objetivo

O objetivo desta fase do trabalho é estudar a reação de acilação Friedel-Crafts não estequiométrica do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético sobre o ácido dodecafotúngstico (HPW) puro, suportado e o sal de céσιο deste ácido.

## 2.3 Parte Experimental

### 2.3.1 Condições de reação de acilação do 2-MN com anidrido acético

Todas as reações foram conduzidas em balões de vidro (25 mL) equipados com condensador de refluxo, banhos de glicerina sobre um agitador magnético, sob as seguintes condições: temperatura de 80-130°C; catalisadores (HPW-SiO<sub>2</sub>(40), HPW, Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>HPW, K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW e SiO<sub>2</sub>, utilizando o máximo de 10% catalisador/substrato (razão molar). Todos os catalisadores foram previamente

tratados a 110°C por 1h; 2-MN foi usado como reagente de referência (1 a 4 mmol) e anidrido acético (Merck, 97%) (1 mmol até um grande excesso, neste caso usado solvente). Nitrobenzeno (Synth PA), decano (Merck, >96%), anidrido acético e 1,2-diclorobenzeno foram utilizados como solvente (5 mL), todos os solventes foram previamente secos com peneira molecular 4A.

O “tempo zero” da reação foi marcado com a introdução do catalisador na mistura reacional já aquecida na temperatura de reação. Pequenas alíquotas foram periodicamente coletadas (0,2 cm<sup>3</sup>) e analisadas em CG-MS Shimadzu 5050 com uma coluna DB-5, utilizando hélio como gás de arraste, com a temperatura do forno iniciando 50°C até 250°C com uma taxa de aquecimento de 15°C min<sup>-1</sup>.

### 2.3.2 Separação e identificação dos produtos

Após a reação a mistura reacional foi filtrada, lavada com água para retirada do catalisador e destilada a pressão reduzida para retirada do solvente. A separação dos isômeros foi realizada em coluna cromatográfica com leito de sílica-gel 60 e diclorometano como eluente. A identificação dos produtos foi realizada usando espectroscopia de massa e confirmação com <sup>1</sup>H RMN.

### 2.3.3 Teste de solubilidade e Lixiviação

HPW e HPW-SiO<sub>2</sub>(40) (50 e 100 mg, respectivamente) foram colocados em contato com o solvente (5mL) a uma temperatura de 100°C e mantido por 10 minutos; seguido da filtração em papel filtro. O filtrado (parte líquida) voltou para o sistema de aquecimento, onde são acrescentados os reagentes (2-MN e anidrido acético) e a evolução da reação foi acompanhada com coletas periódica e análise em CG-MS.

A solubilidade e lixiviação do HPW e HPW-SiO<sub>2</sub>(40) na presença de anidrido acético (1,5 mmol) no meio reacional também foi avaliado, seguindo o mesmo procedimento anterior.

#### **2.3.4 Teste de desacilação/transacilação**

O experimento de desacilação foi realizado com 1 mmol do isômero 1,2-AMN, na presença de 1 mmol do 2-MN com 0,1 g de HPW em 5 mL de nitrobenzeno. Alíquotas foram coletadas e analisadas conforme o procedimento para a reação de acetilação.

#### **2.3.5 Recuperação e reutilização dos catalisadores**

Após as reações realizadas sobre os catalisadores HPW-SiO<sub>2</sub>(40) (250 mg) e Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW (327 mg), os reagentes e produtos são separados do catalisador por filtração, procedendo-se em seguida limpeza do catalisador, por extração em sohxlet com diclorometano por 2h de refluxo, secagem em estufa a 110°C e reutilização com uma nova carga de reagentes (3 mmol de anidrido acético e 3 mmol de 2-MN) a 130°C em nitrobenzeno.

A recuperação do HPW se deu por extração deste do meio reacional com uma solução 0,1 molL<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico. A solução ácida evita a decomposição do HPW, preservando-o, uma vez que ele se decompõe em meio básico. Retirado o catalisador do meio reacional, reage-se com éter etílico, formando eterato, que precipita e é separado. Deixado exposto ao ambiente, o éter etílico evapora-se, recuperando-se o HPW [Cardoso 2004]. O reuso se deu na mesma condição anterior.

## 2.4 Resultados e Discussão

### 2.4.1 Reação de acetilação do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético.

Os resultados da reação de acilação do 2-MN com anidrido acético catalisadas por HPW, HPW-SiO<sub>2</sub>(40), Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>HPW, K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW e SiO<sub>2</sub> utilizando como solventes nitrobenzeno, decano, 1,2-diclorobenzeno ou próprio agente acetilante (Ac<sub>2</sub>O), são apresentados na Tabela 6. Em todas as reações, a seletividade para as cetonas monoacetilada foi superior a 95%, com apenas traços de produtos diacetilados (< 1%), tendo como produtos predominantes o 1,2-AMN, 2,6-AMN e, em menor quantidade, o isômero 2,8-AMN. Não foi observado o 2,3-AMN em nenhuma reação.

Vale destacar neste momento da discussão que os testes de solubilização e lixiviação mostraram que o HPW mássico e o suportado em sílica são insolúveis nos solventes utilizados. No entanto, a presença do anidrido acético, presente no meio reacional, termina por solubilizar parcialmente ou completamente o HPW ou lixiviar o catalisador HPW-SiO<sub>2</sub>(40). Outra característica desse fenômeno é a mudança de natureza do sistema, de heterogênea para homogênea.

As reações em decano mostraram conversões relativamente menores, tendo como produto predominante o isômero 1,2-AMN. Atribui-se essa baixa conversão ao fato de que essa reação é predominantemente heterogênea. Sendo assim, em HPW que apresenta uma estrutura não porosa, praticamente a reação acontece na superfície externa. O aumento da área específica do HPW, com a dispersão na superfície da sílica, levou a um aumento relativo na conversão de aproximadamente 26%.

Quando o anidrido acético foi utilizado como solvente, constatou-se alta conversão (acima de 79% para todos os catalisadores) em 1h de reação, chegando a 95,6% em HPW mássico, tendo, no entanto, o isômero 1,2-AMN como produto predominante (>89,2%) com pequenas quantidades do 2,6-AMN e 2,8-AMN (ver Tabela 6). As reações sobre HPW e HPW-SiO<sub>2</sub>(40) são homogêneas ou predominantemente homogêneas, devido à polaridade do anidrido acético, enquanto, sobre Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW a reação é heterogênea. A presença de anidrido acético em excesso (solvente) desloca o equilíbrio no sentido da acilação direta na posição 1 do 2-MN, que é cineticamente favorecida, em detrimento a acilação nas outras posições. Isto explica a grande seletividade ao isômero 1,2-AMN e as altas conversões para todos os catalisadores estudados.

O uso do 1,2-diclorobenzeno não mostrou nenhuma seletividade ao isômero 2,6-AMN, possivelmente devido a não estabilização do estado de transição que leva à formação desse produto, daí a importância do solvente na seletividade dessa reação. Com o HPW-SiO<sub>2</sub>(40) foi alta a seletividade ao isômero 1,2-AMN com 11,1% para o isômero 2,8-AMN, mostrando que este é proveniente de um mecanismo distinto do que leva à formação do 2,6-AMN.

Os resultados em nitrobenzeno foram bons para todos os catalisadores, tanto do ponto de vista das conversões, mas principalmente no que diz respeito à seletividade ao isômero de maior interesse (2,6-AMN), chegando a 90% sobre HPW-SiO<sub>2</sub> a 130°C. Essa maior seletividade para o isômero 2,6-AMN também já foi verificados na literatura, para outros catalisadores.

**Tabela 6** – Resultados das reações de acetilação Friedel-Crafts em 1h de reação e utilizando 100 mg de HPW, 250 mg de HPW-SiO<sub>2</sub>(40), 327 mg de Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW, 500mg de K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW, 3 mmol de anidrido acético e 3 mmol de 2-metoxinaftaleno em 5 mL de solvente.

Catalisador	Solvente	T (°C)	TOF <sup>a</sup> (h <sup>-1</sup> )	Conversão (%)	Seletividade		
					1,2- AMN	2,6- AMN	2,8- AMN
HPW	Nitrobenzeno	130	20,9	63,5	5,8	78,7	10,2
	Decano	130	5,3	15,9	95,0	3,1	1,3
	A. acético	130	31,5	95,6	90,5	6,6	1,0
	1,2-diclorobenzeno	130	12,8	38,9	94,9	0,0	5,1
HPW- SiO <sub>2</sub> (40)		130	14,6	42,7	0,0	90,1	9,2
	Nitrobenzeno	100	14,3	41,6	0,0	89,3	9,9
		80	12,6	36,7	8,0	82,9	8,7
		60	11,8	34,5	45,7	47,5	6,3
	Decano	130	7,4	21,6	84,5	10,1	4,9
	A. acético	130	32,5	94,9	89,2	4,6	1,1
1,2-diclorobenzeno	130	10,1	29,6	88,9	0,0	11,1	
Cs <sub>2,2</sub> H <sub>0,8</sub> PW	Nitrobenzeno	130	9,8	27,8	37,8	54,3	5,8
	Decano	130	6,6	27,1	94,8	3,7	1,5
	A. acético	130	27,9	79,4	93,8	4,0	0,8
K <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sup>b</sup>	Nitrobenzeno	130	11,6	13,2	96,9	0	3,1
SiO <sub>2</sub>	Nitrobenzeno	130	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Os cálculos de TOF levaram em consideração o número de sítios ácidos da Tabela 5

<sup>b</sup> 2 horas de reação

Comparando os catalisadores e levando em consideração a frequência com que as moléculas do 2-MN são convertidas em cada sítio catalítico (TOF), observa-

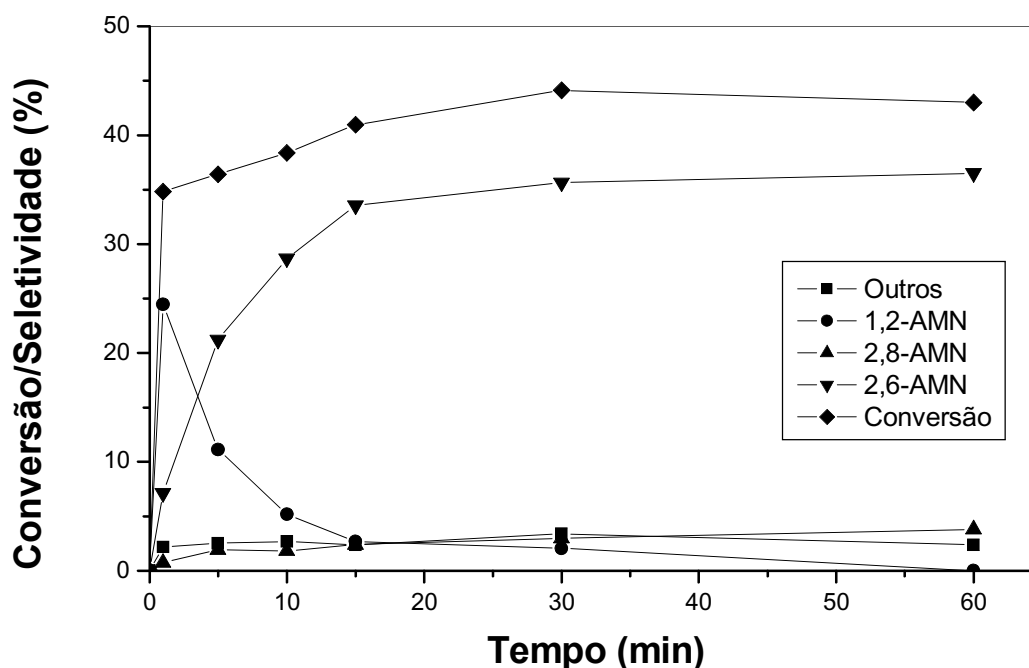


se que em nitrobenzeno a 130°C o HPW foi o mais ativo, com um TOF de 20,9, seguido do HPW-SiO<sub>2</sub>(40) (14,6), K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW (11,6) e Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW (9,8). Em decano, o HPW-SiO<sub>2</sub>(40) foi o mais ativo, com TOF de 7,4, seguido do Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW (6,6) e HPW (5,3). Em anidrido acético, HPW-SiO<sub>2</sub>(40) e HPW tiveram TOF muito próximos 32,5 e 31,5, respectivamente, enquanto o Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW foi de 27,9; em 1,2-diclorobenzeno o HPW puro foi o mais ativo com TOF (12,8) superior ao HPW-SiO<sub>2</sub>(40) (10,1). Essas diferenças de atividade dos catalisadores indicada pelo TOF, a depender do solvente, pode ser atribuído não à força do sítio ácido, mas a natureza do sistema, que depende da polaridade do solvente.

A reação sobre K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW apresenta um resultado curioso, a ausência do isômero 2,6-AMN entre os produtos. A explicação para este fato pode estar na posição dos sítios ácido em poros pequenos, suficientes para promover a acilação dos 2-MN a 1,2-AMN, transacilação intramolecular do 1,2-AMN, mas que impede a formação de estados de transição mais volumosos, exigido para o mecanismo de transacilação intermolecular.

Para as reações sobre HPW-SiO<sub>2</sub>(40) usando nitrobenzeno a 60°C e 80°C, em 1h de reação, observa-se a existência dos três isômeros (1,2-AMN, 2,6-AMN e 2,8-AMN). No entanto, a 130°C o 1,2-AMN praticamente desaparece do meio reacional, em cerca de 15 minutos, devido a inversão de seletividade, quando a reação é realizado sobre HPW-SiO<sub>2</sub>(40). As Figuras 23 e 24 expõem o perfil característico das reações em nitrobenzeno, à temperatura de 100° e 60°, respectivamente. Observa-se que a 100°C o isômero 1,2-AMN rapidamente é formado, mas com o decorrer do tempo, o 1,2-AMN começa a diminuir até inverter a seletividade para o 2,6-AMN, conforme previsto na literatura<sup>69</sup>. O tempo de inversão de seletividade é tanto menor quanto maior for a temperatura; 30 segundos a 130°C

e 4h a 60°C. Isto se deve ao fato de que quanto maior a temperatura, mais rapidamente o HPW se dissolve no meio reacional, aumentando a velocidade de formação do 1,2-AMN, que por sua vez aumenta a velocidade de formação do 2,6-AMN e 2,8-AMN, pelo mecanismo da transacilação (sendo que um aumento de temperatura, já aumenta a velocidade de todas as reações).

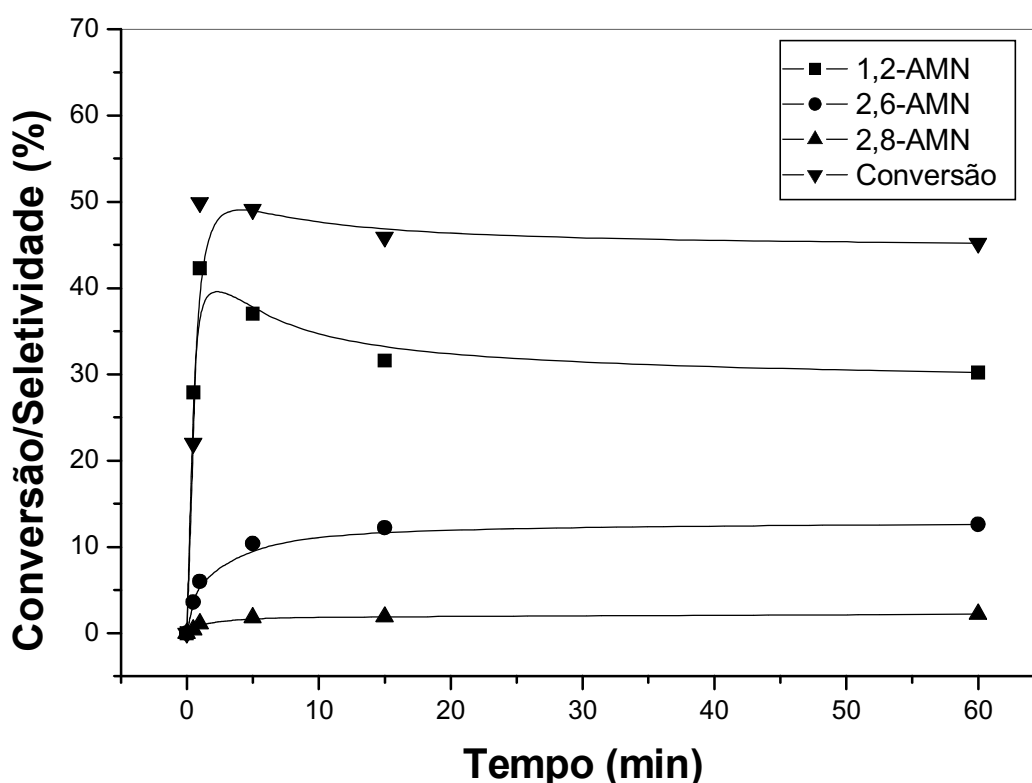


**Figura 23** – Reação catalisada sobre HPW/SiO<sub>2</sub>(40) a 100°C (3 mmol anidrido acético, 3 mmol 2-MN; 250 mg de HPW-SiO<sub>2</sub>(40) em 5 mL de nitrobenzeno).

Esta inversão de seletividade pode ser explicada com base na estabilidade termodinâmica dos três isômeros. O impedimento estérico para acilação está na ordem 1-> 8- > 6- posição e a ordem de ativação é 1- > 6- > 8- >> 3-posição<sup>51</sup>. Sendo assim, o produto que primeiro se forma é o 1,2-AMN (produto cineticamente favorável) mas este é termodinamicamente menos estável devido ao impedimento do grupo acetil e, assim, o grupo acetil na posição 1 está sujeito à desacetilação. O equilíbrio acetilação/ desacetilação do 1,2-AMN é muito delicado, se deslocando no sentido da desacetilação com o aumento da temperatura. Já para o isômero 2,6-

AMN, Gunnewegh e colaboradores<sup>48</sup> não observaram a desacetilação a 132°C em clorobenzeno na presença de H-MCM-41.

O aumento da temperatura não tem um efeito significativo na conversão, no entanto, tem influência na seletividade. Reações acima de 100°C levam a um escurecimento do catalisador, indicando uma possível formação de resíduos carbonáceos. A 80°C se verifica que o catalisador fica levemente amarelado.



**Figura 24** – Reação catalisada sobre HPW/SiO<sub>2</sub>(40) a 60°C (3 mmol anidrido acético, 3 mmol 2-MN; 250 mg de HPW-SiO<sub>2</sub>(40) em 5 mL de nitrobenzeno).

Ainda observando os resultados da Tabela 6, verifica-se que o HPW apresentou um melhor desempenho nas reações em nitrobenzeno, no que se refere à conversão e também mostrou seletividade significativa para o isômero 2,6-AMN. Isto é, possivelmente, uma conseqüência da solubilidade do HPW no meio reacional, contendo anidrido acético e nitrobenzeno, o que torna o sistema homogêneo. Este

fato possibilita a formação de estados de transição volumosos, o que não se pode esperar de reações em sítios ácidos confinados em poros de diâmetro pequeno.

Diante dos bons resultados obtidos usando nitrobenzeno como solvente, em termos de conversão e de seletividade para o isômero 2,6-AMN, uma investigação mais aprofundada neste solvente foi desenvolvida.

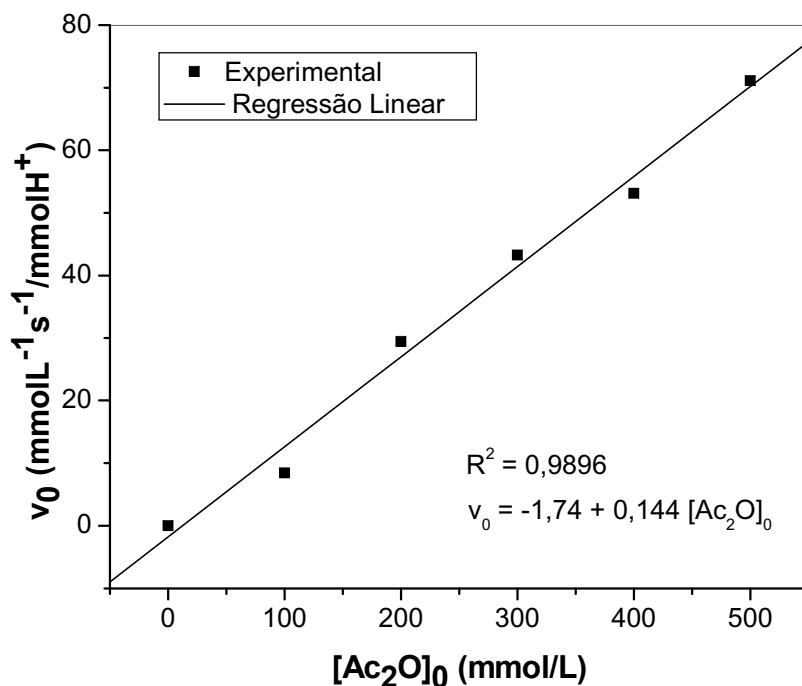
### **2.4.1.1 Reação sobre HPW mássico**

#### **2.4.1.1.1 Influência das concentrações iniciais dos reagentes na velocidade inicial e seletividade da reação**

##### **2.4.1.1.1.1 Variação da concentração de anidrido acético**

A Figura 25 mostra a velocidade inicial de acilação do 2-MN ( $-r_0$ ), onde, pode-se observar uma variação linear ( $R^2 = 0,9896$ ) da velocidade inicial em função do aumento da concentração inicial do anidrido acético ( $v_0 = -1,74 + 0,144 [Ac_2O]_0$ ), sugerindo uma reação de primeira ordem em relação a esse reagente. A constante de velocidade observada é de  $0,144 \text{ s}^{-1}/\text{mmolH}^+$ .

É importante notar que a reação sobre o HPW mássico é homogênea, pois este ácido é solúvel em meio polares. Com o aumento da concentração inicial do anidrido acético há também um aumento na polaridade do meio reacional, o que é observado no tempo de solubilização completa do catalisador. O tempo médio de completa solubilização é de aproximadamente 20 segundos (quando não era mais observado nenhum vestígio dos cristais de HPW), podendo variar para mais ou menos, a depender da variação da concentração de anidrido acético.

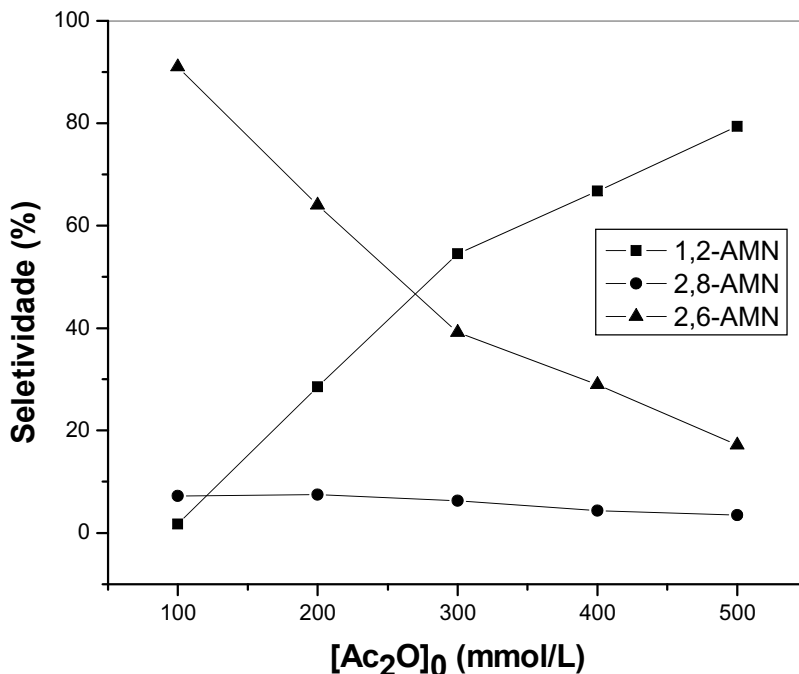


**Figura 25** – Velocidade inicial de conversão do 2-MN em função da concentração inicial de anidrido acético (Ac<sub>2</sub>O). Reação realizada a 110°C, 3 mmol de 2-MN, 5mL de nitrobenzeno, tempo de 1 minuto em HPW.

A seletividade de produção dos isômeros é significativamente afetada com o aumento da concentração inicial de anidrido acético como pode ser observado na Figura 26.

Quanto maior a concentração inicial de anidrido acético maior a seletividade para o isômero 1,2-AMN, uma vez que a quantidade de anidrido é determinante no equilíbrio acilação/desacilação. Assim, quanto maior a concentração de anidrido maior a conversão do produto acilado diretamente. Esta informação vem reforçar o mecanismo de transacilação intermolecular<sup>51</sup>, onde uma maior concentração de 2-MN em relação ao anidrido acético favorece a formação do 2,6-AMN, pois o 2-MN é determinante no mecanismo de reação de transacilação. Além do isômero 2,6-AMN, o 2,8-AMN também é favorecido em concentrações baixas de anidrido, dobrando sua seletividade em relação a concentrações mais elevadas de anidrido acético (0,5

molL<sup>-1</sup>), mostrando que o mecanismo de transacilação deve ser considerado na sua formação.

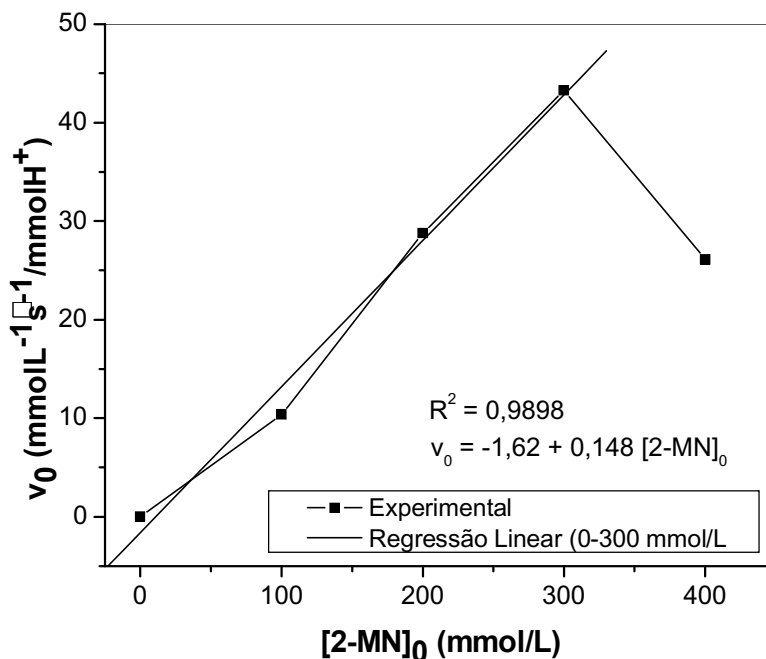


**Figura 26** – Seletividade para a reação de acilação do 2-MN em função da concentração inicial de anidrido acético. Reação realizada a 110°C, 3 mmol de 2-MN, 5mL de nitrobenzeno, tempo de 5 minutos, sobre HPW.

#### 2.4.1.1.1.2 Variação da concentração inicial de 2-MN

Quando a concentração do anidrido acético é mantida constante (300 mmol L<sup>-1</sup>), a velocidade inicial da reação aumenta linearmente ( $R^2 = 0,9898$ ) com o aumento da concentração inicial do 2-MN até aproximadamente 300 mmolL<sup>-1</sup> (Figura 27), sendo a equação reta  $v_0 = -1,62 + 0,148 [2-MN]_0$ . A partir 300 mmolL<sup>-1</sup>, há uma inflexão na curva, indicando a diminuição na velocidade inicial, o que pode sugerir uma competição dos reagentes pelo catalisador, mas, principalmente, uma diminuição na solubilidade do HPW no meio reacional, em consequência da menor polaridade deste meio mais rico em 2-MN. Nestas condições, as limitações

difusionais desempenham um papel importante, reduzindo a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos.



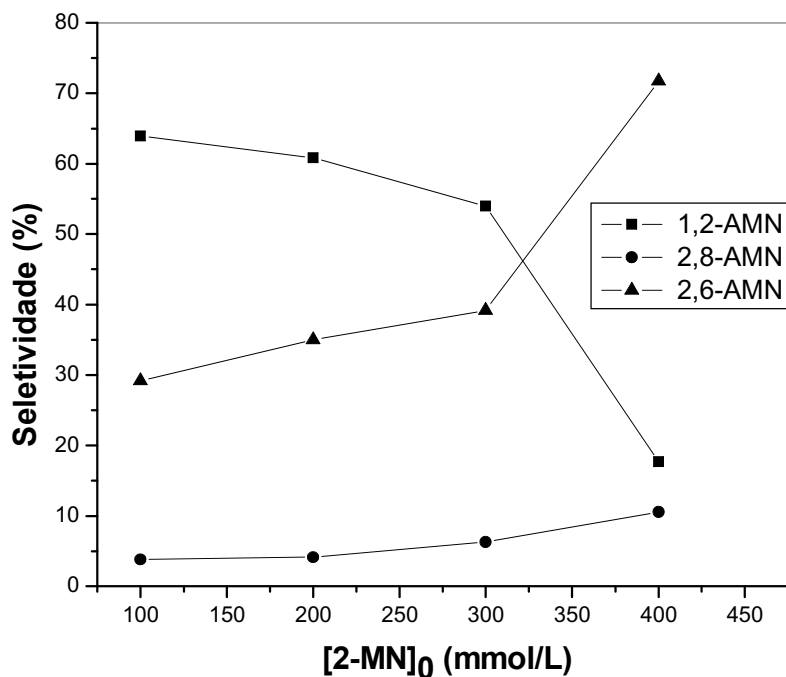
**Figura 27** – Velocidade inicial de conversão do 2-MN em função da concentração inicial do 2-metoxinaftaleno (2-MN). Reação realizada a 110°C, 3 mmol de anidrido acético, 5mL de nitrobenzeno, 50 mg de HPW em um tempo de 1 minuto.

A Figura 28 mostra um perfil de seletividade já observado na Figura 26, em que o aumento da concentração inicial do 2-MN leva a um aumento progressivo na seletividade ao isômero 2,6-AMN, sendo superior a 70% quando um excesso de 2-MN em relação ao anidrido acético chega a 400 mmolL<sup>-1</sup>. O mesmo é observado para o isômero 2,8-AMN, sendo que o aumento na seletividade é menos pronunciado. Esse aumento na seletividade para os isômeros 2,6-AMN e 2,8-AMN com o aumento da concentração de 2-MN é devido a participação deste reagente no mecanismo de transacilação intermolecular, como já foi discutido.

A comparação das curvas das Figuras 25 e 27 (parte linear) mostra uma coincidência das duas equações de reta, mostrando que a velocidade inicial de conversão do 2-MN é igualmente dependente das concentrações iniciais de anidrido

e 2-MN. Como a reação é conduzida em meio homogêneo, a velocidade não depende das constantes de adsorção desses reagentes. Sendo assim, podemos expressar a velocidade inicial de conversão do 2-MN com anidrido acético sobre HPW mássico com uma das equações:

$$v_0 = -1,62 + 0,148 [2\text{-MN}]_0$$



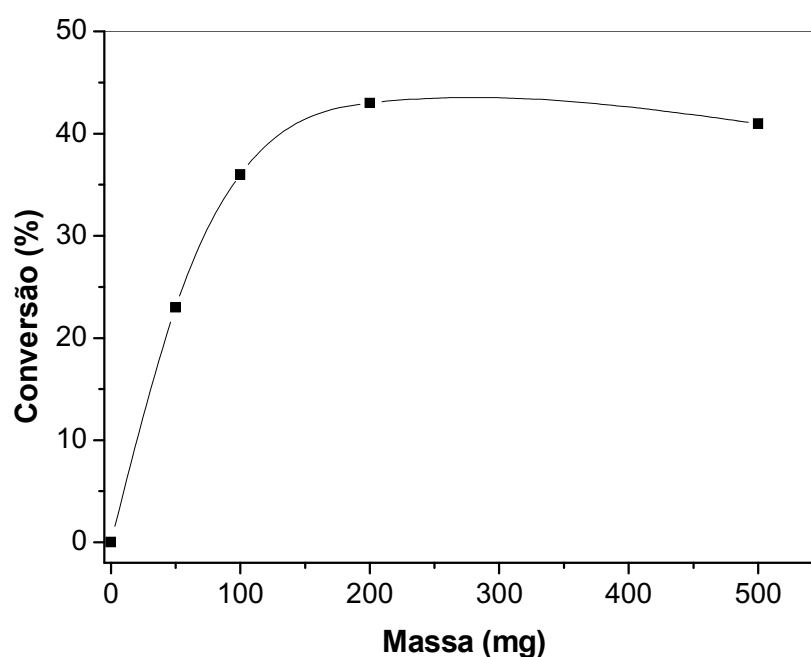
**Figura 28** – Velocidade inicial de conversão do 2-MN em função da concentração inicial do 2-metoxinaftaleno (2-MN). Reação realizada a 110°C, 3 mmol de Ac<sub>2</sub>O, 5 mL de nitrobenzeno, 50 mg de HPW em um tempo de 5 minutos.

#### 2.4.1.1.2 Influência da massa de catalisador na conversão

A Figura 29 mostra a variação da conversão com o aumento da carga de catalisador após 5 min de reação. O aumento da quantidade de catalisador leva a um aumento aproximadamente linear na conversão até 100 mg. A partir de então, a conversão não mais aumenta, estabelecendo-se um patamar. Este comportamento reflete a saturação da solução com HPW, notado pela presença de uma fase sólida



no sistema. Uma vez saturada a solução, dois regimes reacionais passam a acontecer paralelamente: catálise homogênea com HPW dissolvido e catálise heterogênea sobre o HPW precipitado. Em fase sólida, o HPW apresenta sítios confinados praticamente inacessíveis aos reagentes, pois sua estrutura não é porosa, como evidencia a isoterma de adsorção de nitrogênio (Figura 13), restando-lhe pequena porção de sítios externos que pouco irá contribuir com a conversão dos reagentes.



**Figura 29** – Conversão total do 2-metoxinaftaleno (em 5 minutos de reação) versus a massa de HPW (130°C,  $[Ac_2O] = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[2-MN] = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$  em nitrobenzeno como solvente)

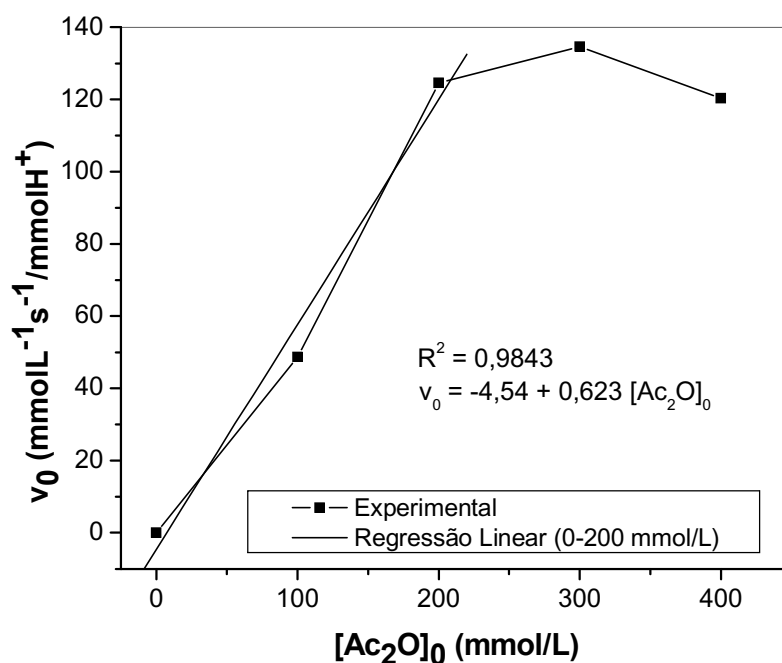
#### 2.4.1.2 Reação sobre $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$

##### 2.4.1.2.1 Influência das concentrações iniciais dos reagentes na velocidade inicial e seletividade da reação sobre $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ .

A utilização do  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$  como catalisador é uma tentativa de heterogeneizar esse sistema, uma vez que este sal é insolúvel em solventes ou em

meios reacionais polares, como foi evidenciado pelo teste de solubilidade em metanol (Figura 18).

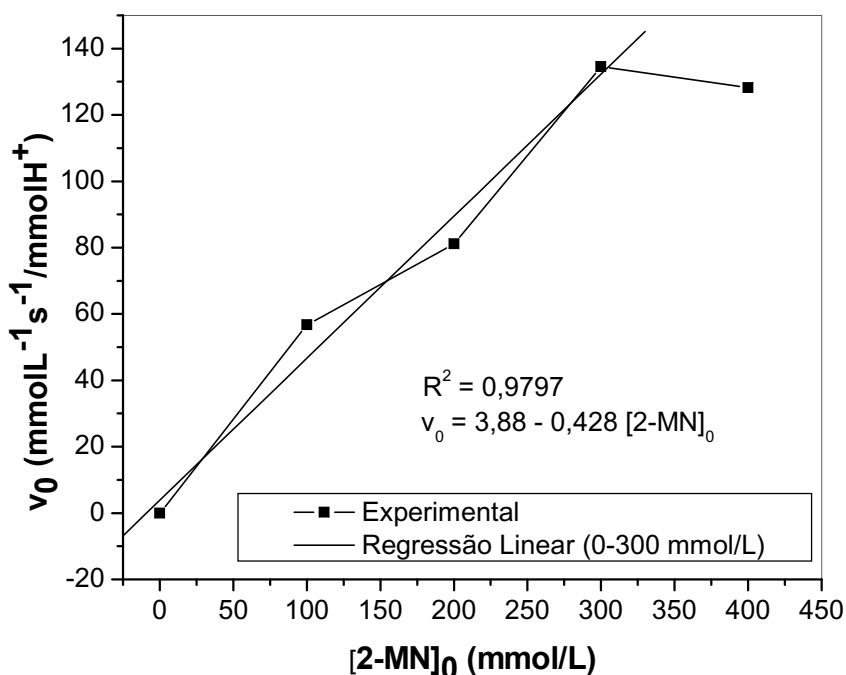
A curva de velocidade inicial em função da concentração inicial de anidrido é mostrada na Figura 30, onde é possível observar que, em baixas concentrações de anidrido acético (até ~ 200 mmolL<sup>-1</sup>), a reação é de primeira ordem em relação a este reagente, isto é, há uma variação linear ( $R^2 = 0,98432$ ). A constante de velocidade vale  $k = 0,623 \text{ s}^{-1}/\text{mmolH}^+$ , onde a equação da reta é  $v_0 = -4,54 + 0,623 [\text{Ac}_2\text{O}]_0$ . Em concentrações superiores a reação passa a ter ordem zero.



**Figura 30** – Velocidade inicial de desaparecimento do 2-metoxinaftaleno versus a concentração inicial de anidrido acético sobre  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  ( $T = 110^\circ\text{C}$ ;  $[\text{2-MN}]_0 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ; 50 mg de catalisador; 1 minuto de reação em nitrobenzeno como solvente).

A Figura 31 mostra a curva de variação da velocidade inicial em função da variação da concentração inicial do 2-MN. Uma variação linear ( $R^2 = 0,9797$ ) é verificado até 300 mmol, cujo equação da reta é  $v_0 = 3,88 + 0,428 [\text{2-MN}]_0$ . Neste intervalo de concentração a reação é de primeira ordem em relação a concentração

de 2-MN. Em concentrações superiores a  $300 \text{ mmolL}^{-1}$  de 2-MN passa a apresentar ordem zero. A constante de velocidade foi calculada, valendo  $k = 0,428 \text{ s}^{-1}/\text{mmolH}^+$ . A reação mostra um máximo de velocidade inicial a uma estequiometria 1:1 de 2-MN: anidrido acético. Isso indica que a velocidade inicial é máxima quando  $\theta_{2\text{-MN}} = \theta_{\text{anidrido acético}}$ , onde  $\theta$  é o grau de cobertura da superfície, o que pode ser interpretado como uma indicação de um mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

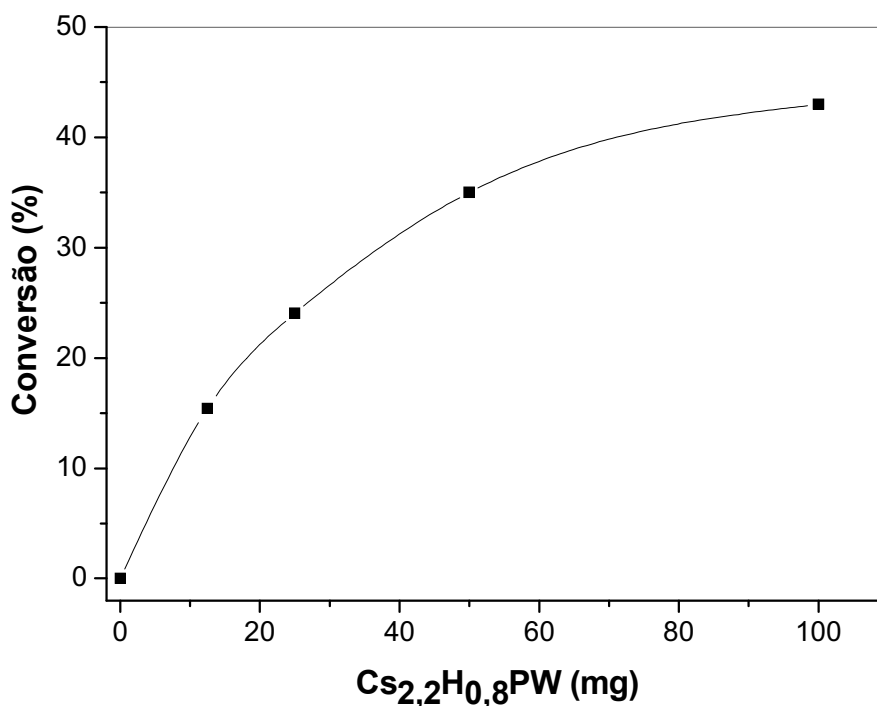


**Figura 31** – Velocidade inicial de desaparecimento do 2-metoxinaftaleno versus a concentração inicial de anidrido acético sobre  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  ( $T = 110^\circ\text{C}$ ;  $[\text{Ac}_2\text{O}]_0 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ; 50 mg de catalisador; 1 minuto de reação em nitrobenzeno como solvente).

No entanto, um modelo Eley-Rideal puro ou modificado tem sido postulado para a acilação do 2-MN com anidrido acético sobre zeólita<sup>31,53</sup>. De acordo com Meric e colaboradores<sup>53</sup>, a reação de substituição eletrofílica aromática entre reagentes adsorvidos em um mesmo tipo de sítio é diferente e a forte adsorção do 2-MN conduz a um “efeito envenenador”, reduzindo o número de sítios ácidos capazes

de adsorver o anidrido acético. Isso explicaria a leve diminuição na velocidade inicial da reação observado em concentrações acima de  $300 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Foi testado ainda, para essa reação, o efeito da variação da massa de  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ . Os resultados são mostrados na Figura 32. Verifica-se que há uma variação não linear da conversão com o aumento da massa de  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ . Isto se deve principalmente a limitações difusionais dos reagentes aos sítios ácidos no interior dos poros, fato este que torna a modelagem cinética muito complexa, necessitando-se uma modelagem das limitações difusionais. Observou-se, ainda, que a variação da carga de catalisador não alterou a seletividade da reação.



**Figura 32** – Conversão do 2-MN sobre  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  ( $T = 110^\circ\text{C}$ ;  $[\text{2-MN}]_0 = [\text{Ac}_2\text{O}]_0 = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ; 1 minuto de reação em nitrobenzeno como solvente).

### **2.4.1.3 Reação sobre HPWSiO<sub>2</sub>(40)**

#### **2.4.1.3.1 Influência das concentrações iniciais dos reagentes na velocidade inicial e seletividade da reação sobre HPWSiO<sub>2</sub>(40).**

A dispersão do HPW na sílica para a obtenção do HPWSiO<sub>2</sub>(40) foi uma tentativa de aumentar a área superficial específica do catalisador, possibilitando um maior contato dos reagentes com os sítios ácidos. Devido à solubilidade do HPW no meio reacional, apenas a análise da taxa inicial de reação pode ser considerada como uma indicação da atividade e seletividade da reação sobre o catalisador heterogeneizado.

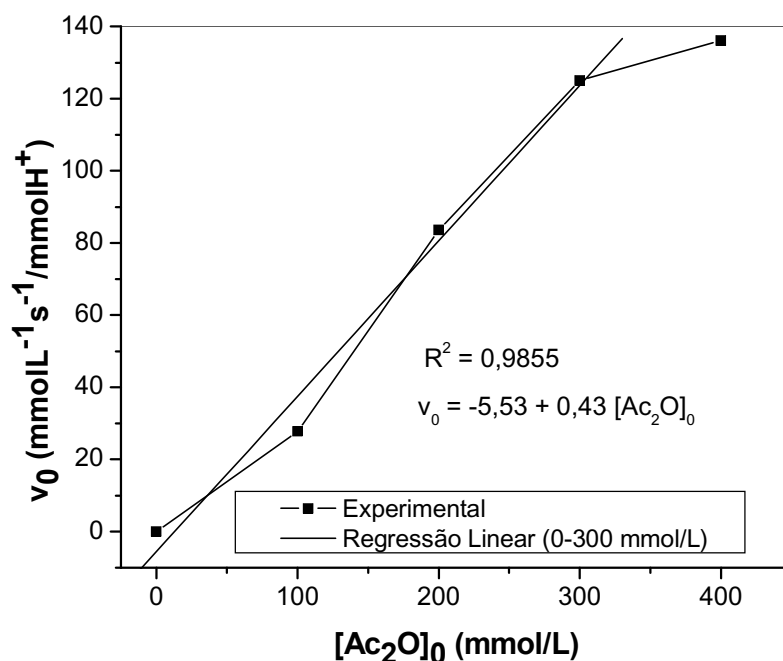
##### **2.4.1.3.1.1 Variação da concentração de anidrido acético**

A Figura 33 mostra a variação da velocidade inicial de acilação em função da concentração inicial de anidrido acético. Verifica-se que a velocidade inicial da reação é aproximadamente linear até aproximadamente 300 mmolL<sup>-1</sup> de anidrido acético, indicando uma reação de primeira ordem em relação a este. Em concentrações superiores a 300 mmolL<sup>-1</sup> de anidrido não se observa aumento na velocidade inicial, indicando que a reação passa a ser de ordem zero em relação ao anidrido acético.

##### **2.4.1.3.1.2 Variação da concentração inicial de 2-metoxinaftaleno**

O efeito da concentração inicial do 2-metoxinaftaleno sobre a velocidade inicial da reação pode ser observado na Figura 34. Verifica-se que a velocidade inicial da reação é linear com o aumento da concentração inicial de 2-metoxinaftaleno até 400 mmolL<sup>-1</sup>. A partir desse valor de concentração, uma brusca

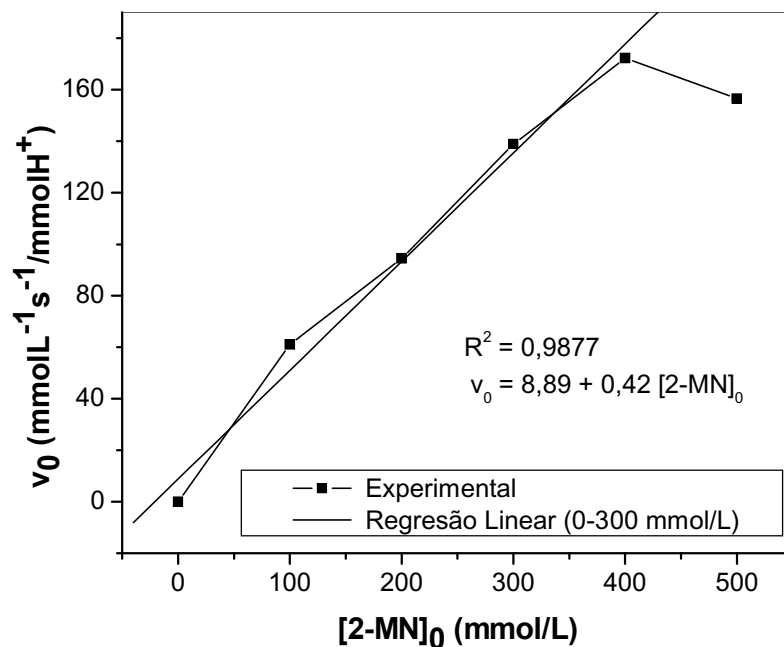
diminuição da velocidade é constatada, reflexo da diminuição da solubilidade do HPW no meio reacional, assim como foi observado para a reação em HPW puro.



**Figura 33-** Velocidade inicial de desaparecimento do 2-metoxinaftaleno versus a concentração inicial de anidrido acético sobre  $\text{HPWSiO}_2(40)$  ( $T = 130^\circ\text{C}$ ;  $[\text{2-MN}]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; 250 mg  $\text{HPW-SiO}_2(40)$ ; 5 mL de nitrobenzeno).

Como foi salientado anteriormente, o HPW puro não se solubiliza em nitrobenzeno, no entanto, a presença de reagentes polares (anidrido acético) provoca a solubilização do catalisador. Quando o  $\text{HPW-SiO}_2(40)$  é utilizado como catalisador acontece a lixiviação do HPW que se encontra disperso na superfície da sílica e a reação se processa em fase homogênea. A comprovação do processo de lixiviação do  $\text{HPW-SiO}_2(40)$  foi obtida com o teste de reutilização do catalisador, quando, depois de submetido ao refluxo com diclorometano por 6 horas, a conversão em 1 hora passa a aproximadamente 10%, resultado muito inferior a primeira carga. Este resultado comprova também que nem todo HPW se

solubilizou/lixiviou, restando uma pequena porção na superfície da sílica, responsável pela conversão do 2-MN.



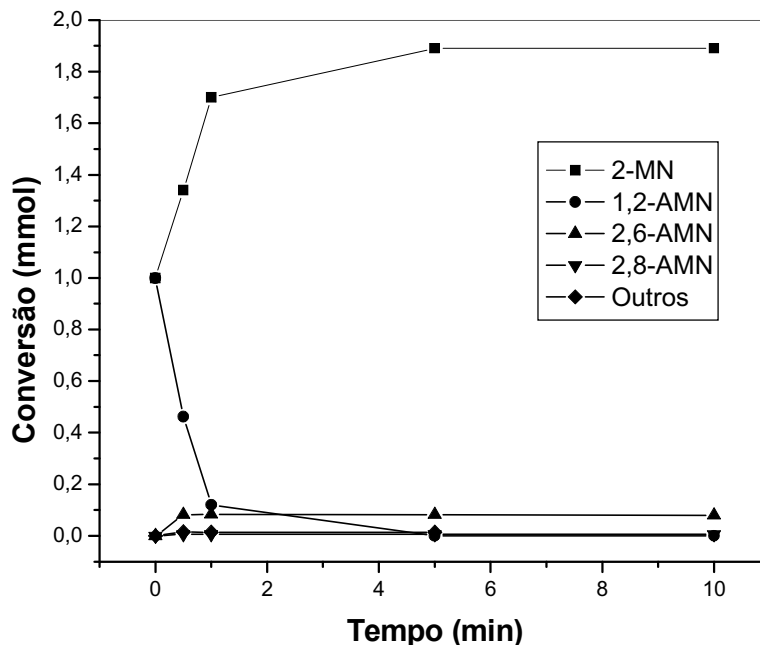
**Figura 34** – Velocidade inicial de desaparecimento do 2-metoxinaftaleno versus concentração inicial de 2-metoxinaftaleno HPW-SiO<sub>2</sub>(40) ( T = 130°C; [Ac<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> = 0,3 mol L<sup>-1</sup>; 250 mg HPW-SiO<sub>2</sub>(40); 5 mL de nitrobenzeno).

#### 2.4.2 Reação de desacilação/transacilação

A Figura 35 traz o ensaio de desacetilação/transacetilação utilizando 1 mmol do 2-MN e 1 mmol de 1,2-AMN a 130°C, 100 mg de HPW, em nitrobenzeno. Verifica-se que cerca de 90% do 1,2-AMN sofre desacetilação em 10 minutos de reação, formando 2-MN. No entanto, cerca de 8,8% do 1,2-AMN sofre isomerização, produzindo os isômeros termodinamicamente mais estáveis (8,2% de 2,6-AMN e 0,6% de 2,8-AMN).

Esta é uma forte evidência de que, além da acetilação direta do 2-MN, o isômero 2,6-AMN pode se formar através de uma transacetilação em um mecanismo intermolecular e o 2,8-AMN pode se formar ainda por uma isomerização

intramolecular, uma vez que os carbonos C<sub>1</sub> e C<sub>8</sub> estão relativamente próximos como foi proposto por Fromentin e colaboradores<sup>51</sup>.



**Figura 35** – Reação de desacetilação/transacilação partindo 1,2-AMN (1 mmol) na presença do 2-MN (1 mmol) a 130°C em nitrobenzeno, utilizando HPW como catalisador.

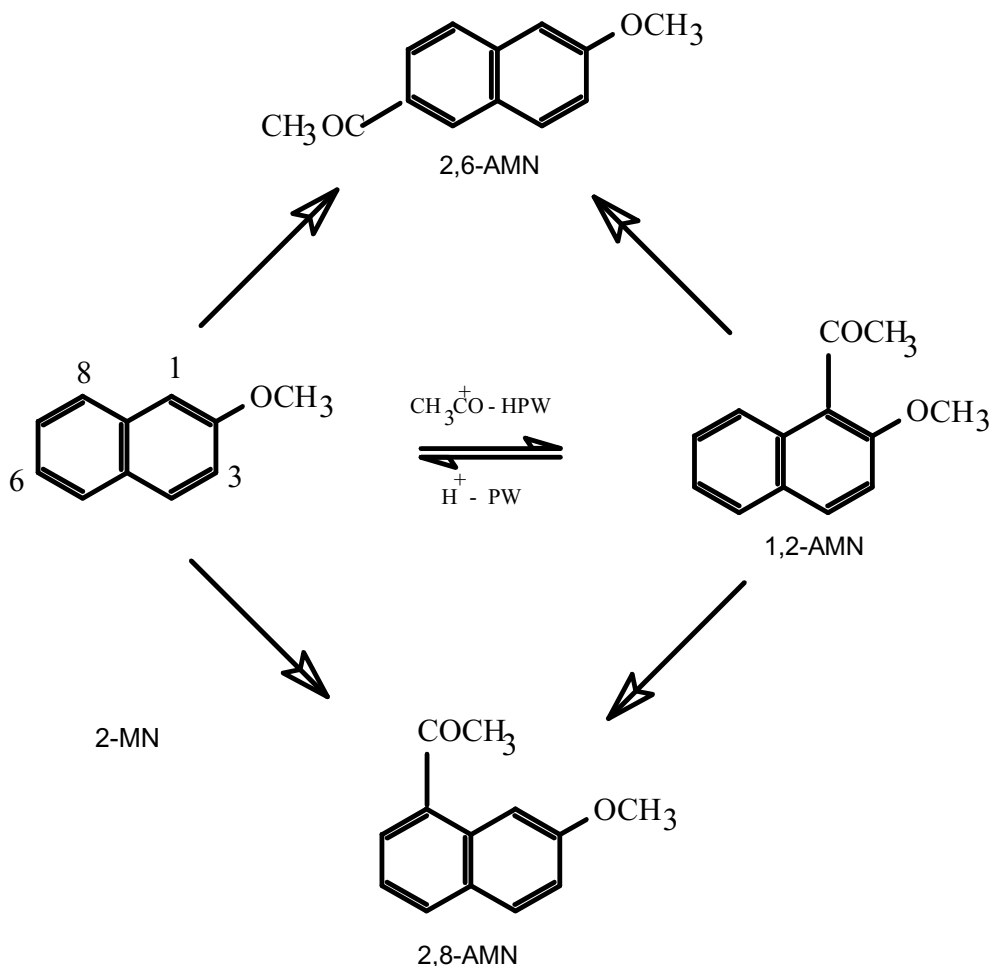
Assim, o Esquema 5 traz um resumo das possíveis reações envolvidas na reação de acilação do 2-MN com anidrido acético, já discutidas ao longo deste trabalho.

### 2.4.3 Efeito do solvente

Evidências têm sido mostradas de que a acilação opera por vários mecanismos concorrentes e, em todos, o solvente tem um papel determinante, conforme evidenciado pela Tabela 6. De todos os solventes estudados, o único que se mostrou capaz de produzir o 2,6-AMN seletivamente foi o nitrobenzeno, em todas as condições estudadas e com todos os catalisadores testados, chegando-se a obter uma seletividade de 78,7% ao 2,6-AMN a 130°C sobre HPW. Nos outros solventes



foi possível a acilação do 2-MN a 1,2-AMN, no entanto, se mostraram pouco eficientes na produção do 2,6-AMN ou se mostraram incapazes de produzir este isômero, como foi o caso do 1,2-diclorobenzeno.



**Esquema 5** – Acetilação do 2-metoxinaftaleno e isomerização do grupo acetil.

O efeito do solvente na proporção de isômeros formados na acilação do naftaleno tem sido observado. Na presença de certos solventes, especialmente nitrocompostos, um complexo íon acílio-solvatado é formado, que ataca o naftaleno, preferencialmente na posição  $\beta$ <sup>70</sup>. No entanto, esse mecanismo de acilação direta e seletiva à posição  $\beta$  não pode ser considerado exclusivamente na acilação do 2-MN com anidrido acético, uma vez que, como mostra a Figura 23, o isômero mais

impedido e cineticamente favorecido (1,2-AMN) é formado rapidamente nos primeiros minutos da reação.

Uma vez formado o 1,2-AMN, as possibilidades de reação são: 1) a desacilação e uma nova acilação levando ao isômero 2,6-AMN ou 2,8-AMN, o que pode acontecer com qualquer solvente ou 2) operar um mecanismo de isomerização (transacilação intra e intermolecular) onde o nitrobenzeno se mostra fundamental, uma vez que, pode estabilizar o complexo  $\sigma$  formado (Figura 20), bem como os aductos de transferência de carga (Figura 21), possibilitando assim um caminho de menor energia para a formação do isômero desejado (2,6-AMN).

É importante notar nos dados da Tabela 6, que todos os solventes testados foram capazes de produzir os três isômeros com seletividade diferente. No entanto, observa-se que em 1,2-diclorobenzeno não se formou o isômero 2,6-AMN, mas o 2,8-AMN foi formado, reforçando a hipótese de que, a formação desses dois isômeros ocorre através de mecanismos distintos, em que o 1,2-diclorobenzeno não foi capaz de estabilizar o estado de transição que leva à formação do 2,6-AMN.

#### 2.4.4 Recuperação e re-utilização dos catalisadores

A re-utilização do HPW-SiO<sub>2</sub>(40) foi realizada por uma vez, obtendo-se uma conversão de apenas 18,0% da conversão da primeira corrida. Este valor pequeno se deve ao processo de lixiviação do HPW da superfície da sílica. A re-utilização do Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW produziu uma conversão de 47,2% em relação à conversão da primeira corrida. Este valor se deve ao processo de desativação do catalisador devido à formação de depósitos carbonáceos (coque) não extraído com a limpeza com diclorometano. O K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW não foi re-utilizado. A recuperação e re-utilização para

o HPW puro levou a uma conversão de 53,5%, valor que é atribuído a baixa eficiência no processo de recuperação do HPW.

#### 2.4.5 Identificação dos isômeros

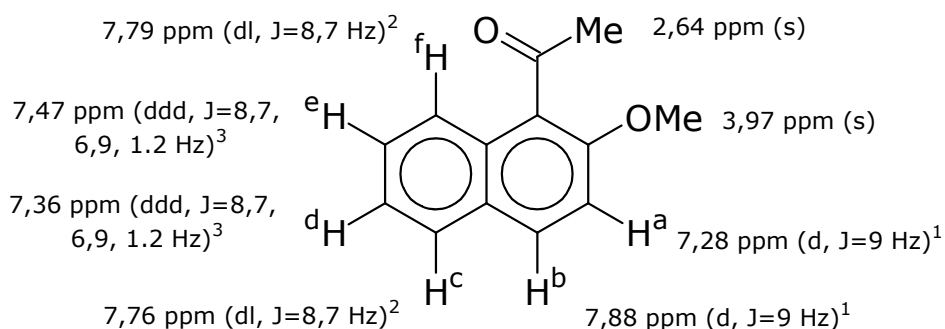
A identificação por espectrometria de massas e  $^1\text{H}$  RMN foi realizada para os dois isômeros mais importantes o 1,2-AMN e 2,6-AMN. A seguir, os fragmentogramas obtidos por espectrometria de massas (espectro de massas em Anexo):

- **1,2-AMN (1-acetil-2-metoxinaftaleno)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (PM = 200) **MS** (70 eV, m/z (%)):  
43(20), 63(15), 77 (6), 86(9), 114(31), 128(13), 142(60), 185(100), 186(16), 200(63),  
202(10).

- **2,6-AMN (2-acetil-6-metoxinaftaleno)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (PM = 200) **MS** (70 eV, m/z (%)):  
43(20), 63(15), 77 (6), 86(9), 114(31), 128(13), 142(60), 185(100), 186(16), 200(63),  
202(10).

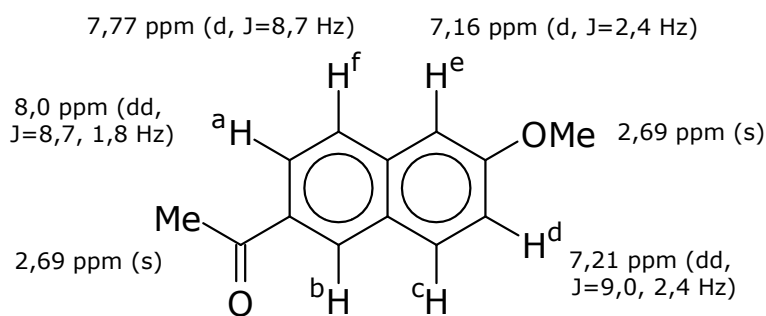
- **2,8-AMN (2-acetil-8-metoxinaftaleno)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (PM = 200) **MS** (70 eV, m/z (%)):  
44(63), 63 (16), 77(10), 88(10), 114(36), 128(14), 142(18), 157(72), 185(100),  
200(73), 201(11).

A Figura 36 traz as atribuições dos deslocamentos obtidos por  $^1\text{H}$  RMN, que é associados a estrutura do 1,2-AMN. O deslocamento para os prótons metílico do grupo cetona a 2,64 ppm (3H, s) confirma a estrutura com os resultados reportados na literatura<sup>63</sup> (espetro em Anexo).



**Figura 36** – Atribuição dos deslocamentos químicos na estrutura do 1,2-AMN. (s) singlete, (d) dubleto, (dl) dubleto largo e (ddd) dubleto duplo dubleto.

A Figura 37 traz as atribuições dos deslocamentos químicos dos hidrogênios associado à estrutura do 2,6-AMN. O deslocamento a 2,70 ppm (3H, s) é atribuído aos prótons metílico do grupo cetona na estrutura do 2,6-AMN, já relatado na literatura<sup>63</sup> (espectro em anexo).



**Figura 37** – Atribuição dos deslocamentos químicos na estrutura do 2,6-AMN. (s) singlete, (d) dubleto, (dl) dubleto largo e (ddd) dubleto duplo dubleto.

## 2.5 Conclusão

1- A acilação Friedel-Crafts do 2-MN com anidrido acético, empregando-se heteropoliácidos como catalisador, foi realizada em fase líquida, utilizando diversos solventes, sendo o nitrobenzeno o que proporcionou os melhores resultados de conversão e a maior seletividade para isômero de interesse, o 2,6-AMN. Nos outros solventes, foram observadas baixas conversões e baixa seletividade ao 2,6-AMN ou, no caso do anidrido acético, altas conversões mas com baixíssima seletividade ao 2,6-AMN.

2- O isômero cineticamente favorável, 1,2-AMN, é formado e logo convertido a 2,6-AMN quando a reação é conduzida a 130°C em nitrobenzeno, através de mecanismo de transacilação ou desacilação/acilação do 2-MN.

3- A temperatura de reação afeta a seletividade, mas tem pouco efeito na conversão do 2-MN.

4- O  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  proporcionou conversões e seletividades menores que as observadas para o ácido (HPW) e maior conversão quando comparado ao  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ . Este último não produziu o isômero de interesse (2,6-AMN), reflexo da presença de sítos confinados em poros muito pequeno, o que inviabiliza a formação de estados de transição volumosos.

5- Dos catalisadores utilizados, o HPW mássico obteve as melhores conversões e o HPW-SiO<sub>2</sub>(40) se mostrou mais seletivo ao 2,6-AMN, no entanto, o HPW-SiO<sub>2</sub>(40) sofre lixiviação, devido a solubilidade do HPW no meio reacional, o que inviabiliza o seu uso, pois não pode ser recuperado.

6- Quanto à re-utilização dos catalisadores após o uso, mostrou resultado de conversões inferiores aos obtidos para o catalisador virgem, que foi atribuído a processos de lixiviação ou desativação por formação de depósitos carbonáceos.

## **Capítulo III:**

# **Síntese de chalconas a partir da condensação Claisen-Schmidt sobre heteropoliácidos**

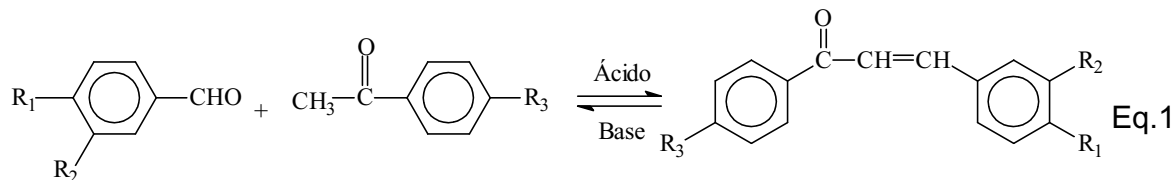
### 3.1 Revisão Bibliográfica

#### 3.1.1 Introdução

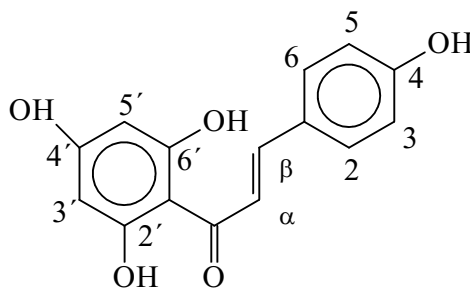
A reação de condensação cruzada entre um aldeído que não tenha um hidrogênio  $\alpha$  com outro aldeído ou cetona que o tenha é o que se chama de condensação de Claisen-Schmidt. O produto formado é o  $\beta$ -hidroxi aldeído ou cetona que, nas condições de reação, pode sofrer uma desidratação, produzindo as chalconas. Esse é um tipo específico de condensação aldólica, de grande importância para a química orgânica, e freqüentemente utilizada para a formação de ligação C-C.

A síntese de chalconas através da condensação de Claisen-Schmidt é conduzida pela reação da acetofenona com benzaldeído e seus derivados, conforme Equação 1.

Esta reação é catalisada por um ácido ou por uma base.



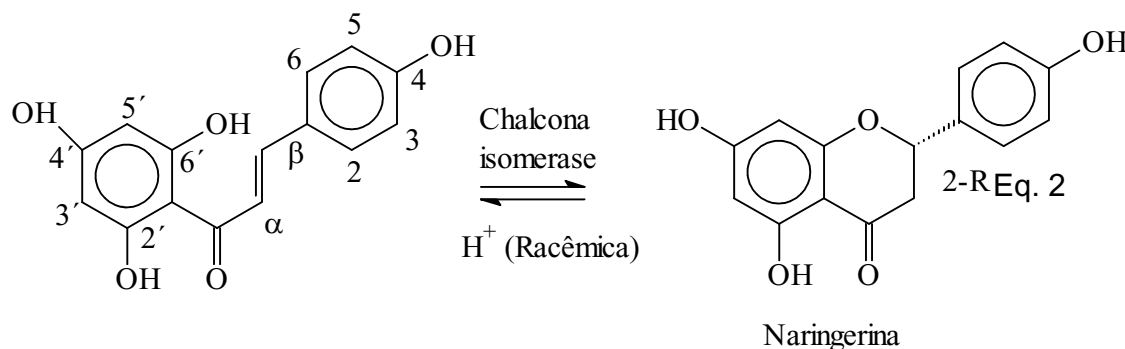
As chalconas constituem uma classe importante de compostos biologicamente ativos, representando um dos grupos de produtos naturais mais abundantes nos vegetais, a exemplo da 2',4',6',4-tetrahidroxichalcona (Estrutura 1).



**Estrutura 1** - 2',4',6',4-tetrahidroxichalcona

A descoberta de chalconas naturais atraiu muita atenção da comunidade científica. No entanto, a possibilidade de síntese desses compostos, apresentando substituintes não encontrados na natureza, tem levado ao desenvolvimento de drogas com as mais variadas atividades biológicas, tais como: atividade anti-malarial<sup>71</sup>, diurético<sup>72</sup>, anti-inflamatório<sup>73-75</sup> e até atividade anti-tumoral<sup>75,76</sup>. Devido ao seu alto coeficiente de extinção de radiação UV-Visível, algumas chalconas são utilizadas como fotoprotetores em plásticos, cremes protetores solares e em aditivos alimentícios<sup>72</sup>.

Além de sua importância intrínseca, as chalconas têm grande destaque como intermediário sintético, precursor de todos os flavonóides. Nas plantas, durante a biossíntese, sob a ação da enzima chalcona isomerase, as chalconas são ciclizadas estereoespecificamente ao correspondente flavonóide (Equação 2). Artificialmente, condições ácidas podem conduzir a ciclização da chalcona a um flavonóide<sup>77-79,81</sup>.



### 3.1.2. Síntese das chalconas

Tradicionalmente, a condensação de Claisen-Schmidt é via para síntese de chalconas, conduzida na presença de catalisadores em sistemas homogêneos, tais como hidróxidos alcalinos (KOH, NaOH) a 10-60% ou, ainda, etóxido de sódio, a 50°C, em um período de 12-15h<sup>81</sup>. Estes sistemas são conhecidos pela baixa eficiência e



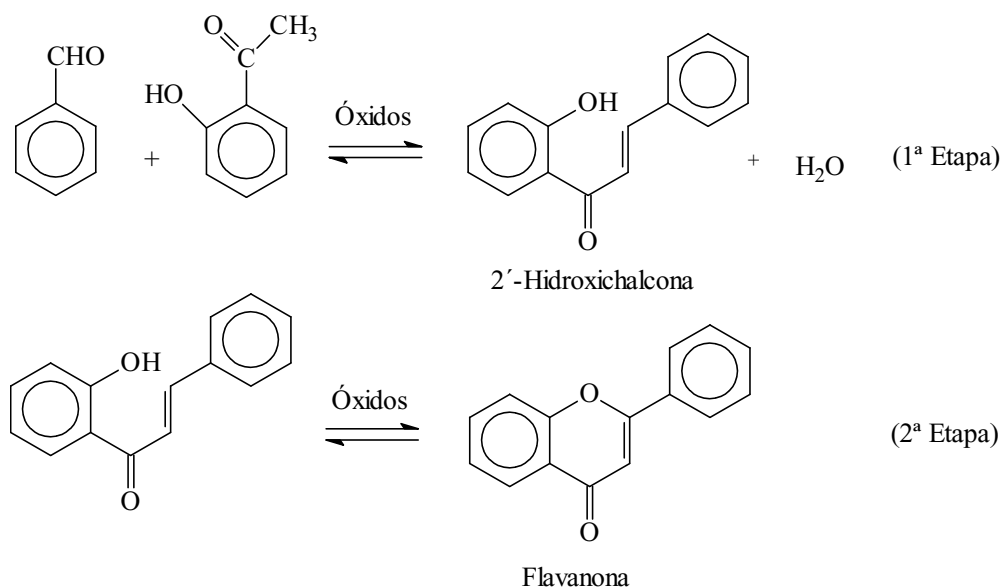
principalmente pela geração de grande quantidade de resíduos nas etapas de neutralização e separação.

Diante das exigências dos órgãos ambientais e principalmente pela pressão da sociedade por processos mais limpos na indústria química, muito esforço tem sido empreendido no sentido de buscar alternativas sintéticas viáveis, baratas e limpas. Neste sentido, os catalisadores sólidos (ácidos ou bases) vêm atender esta proposta, pois tem demonstrado maior eficiência, separação fácil, com possibilidade de reciclagem e reutilização, reduzindo assim a quantidade de resíduos gerada.

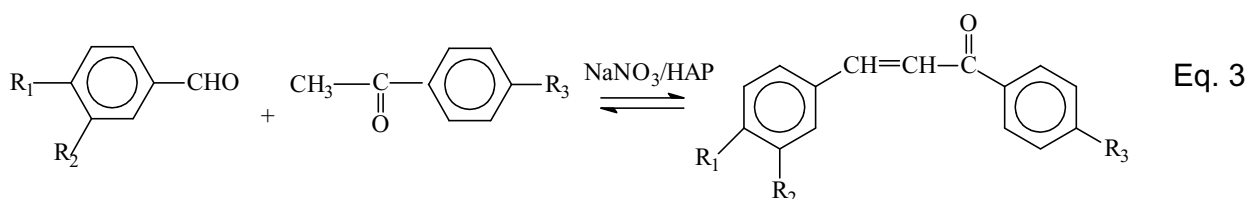
Diversos catalisadores sólidos têm sido estudados, tais como: hidrotalcitas<sup>72,82,83</sup>, hidroxiapatita modificada com nitrato de sódio<sup>84</sup>, fosfato natural<sup>85,86</sup>, fosfato natural modificado com nitrato de sódio<sup>87,88</sup>, zeólitas<sup>72</sup>, óxido de zinco suportando óxidos metálicos<sup>80</sup>. O uso de ultrassom, como fonte de ativação das reações, foi testado nos sistemas  $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ <sup>89</sup>, hidróxido de bário<sup>90</sup> e carvão ativado modificado com Na e Cs<sup>91</sup>.

Saravanamurugan e colaboradores<sup>80</sup> estudaram a síntese de chalcona e flavonona usando diversos óxidos básicos ( $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) suportados em óxido de zinco. Utilizando a reação do 2'-hidroxiacetofenona com benzaldeído como reação modelo (Esquema 6), a 140°C, 0,2 g de catalisador e 3 h de reação, observou que o catalisador  $\text{MgO/ZnO}$ (10%) foi o que apresentou maior atividade (81%) e que os demais apresentaram conversão igual ou inferior a 46,7%, sendo que o  $\text{ZnO}$  sozinho converteu 40,4% da 2'-hidroxiacetofenona. Todos os catalisadores produziram chalcona e flavonona. Diante da alta atividade demonstrada pelo  $\text{MgO}$ , os autores o impregnaram em outros suportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e H-ZSM-5). Verificou-se que o  $\text{ZnO}$  ainda foi melhor, sendo a sílica a que mais se aproximou, com 48,8% de conversão.

A hidroxiapatita (HAP) modificada com diversas proporções de  $\text{NaNO}_3$  foi testada na condensação de Claisen-Schmidt, utilizando a reação de diversas acetofenonas e benzaldeídos substituídos<sup>84</sup>, conforme a Equação 3. As reações foram conduzidas com 2,5 mmol de cada substrato, em metanol como solvente (1-3 mL) com 50 mg de catalisador, à 25°C, por até 12 h. Melhores conversões foram obtidas com razões molares  $\text{NaNO}_3/\text{HAP}$  altas, chegando a 98% de conversão com uma razão molar 0,5, em 12 h de reação. A quantidade de metanol influenciou os rendimentos, sendo que, acima de 3 mL houve uma significativa queda nas conversões. Um outro fator que contribuiu para um aumento das conversões foi a adição de um sal quaternário de amônio ao meio reacional (cloreto de benziltriethylamônio) juntamente com  $\text{NaNO}_3/\text{HAP}$ . Das reações testadas, a condensação do 3-nitrobenzaldeído com acetofenona foi a mais promissora, convertendo 95% em 2h de reação, na presença do sal quaternário de amônio. Já as reações conduzidas em HAP pura resultaram em conversão muito baixa, com máximo de 8% em 12h de reação.



**Esquema 6** – Condensação do benzaldeído com 2'-hidroxiacetofenona (1ª etapa) e ciclização da 2'-hidroxichalcona a flavonona.

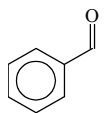
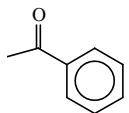
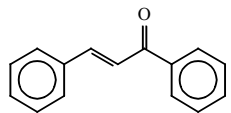
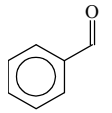
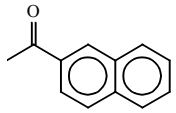
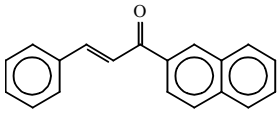
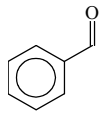
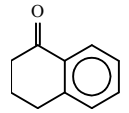
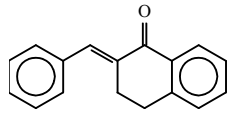
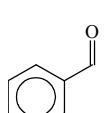
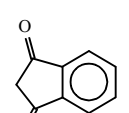
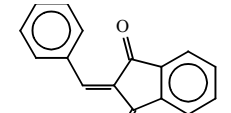
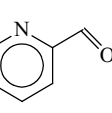
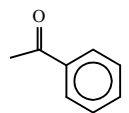
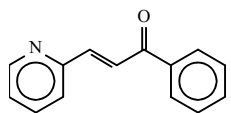
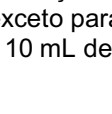
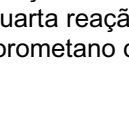
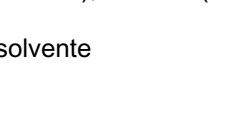
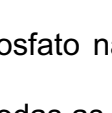
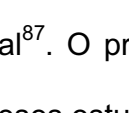
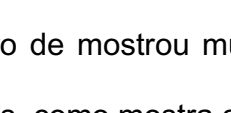
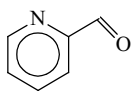
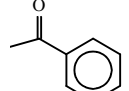
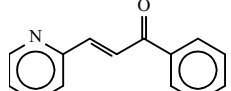
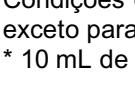
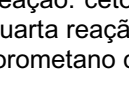
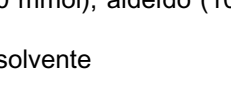


Apesar da alta razão catalisador/ substrato utilizado em cada reação, este catalisador foi considerado interessante pois, segundo os autores, foi possível regenerá-lo (lavagem com acetona e calcinação a 900°C) e reutilizá-lo com recuperação de boa parte da sua atividade inicial.

Hidrotalcitas, com razão Al/(Al + Mg) entre 0,25-0,33, calcinadas e reidratadas foram testadas por Climent e colaboradores<sup>84</sup> na condensação de benzaldeídos com diversas alquil-aryl cetonas. Observou-se um aumento significativo na atividade catalítica das amostras de hidrotalcitas calcinadas e reidratadas em relação às apenas calcinadas, fato atribuído pelos autores à presença de ânions OH<sup>-</sup>. A Tabela 7 apresenta os ótimos resultados obtidos neste trabalho, principalmente no que se refere à seletividade a chalconas, onde não foi detectado nenhum subproduto da auto condensação das cetonas ou reação de Cannizzaro dos benzaldeídos.

Sebti e colaboradores<sup>86</sup> avaliaram a síntese de chalconas utilizando o fosfato natural (FN) não modificado, na presença e na ausência de solvente e com adição de água e cloreto de benziltriethylamônio (CBTEA). Na ausência de água, CBTEA e solventes, a conversão não excede 28%, em 24h, no melhor caso. A adição de uma pequena quantidade de água e/ou CBTEA melhora consideravelmente a velocidade da reação e a conversão. A adição simultânea de água e CBTEA melhoram ainda mais este resultado, o que é atribuído, segundo os autores, ao fato de que a água dissolve o sal de amônio e facilita a sua interação com o fosfato natural.

**Tabela 7** – Síntese de chalconas usando hidrotalcitas reidratadas (razão Al/(Al + Mg) = 0,25<sup>84</sup>).

Aldeído	Alquil-aril cetona	Chalcona	T (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)
			60	87 (2h)	99
			60	68 (2h)	99
			60	26 (7h)	
			100	60 (7h)	99
			120	88 (7h)	
			25*	95 (7h)	99
			60*	93 (1h)	99
			60	45 (7h)	99
			100	75 (4h)	99

Condições de reação: cetona (10 mmol), aldeído (10 mmol), 10 % de hidrotalcita, ausência de solventes exceto para a quarta reação.

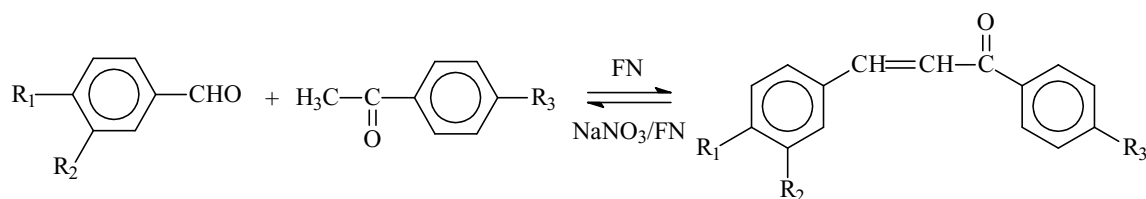
\* 10 mL de diclorometano como solvente

O fosfato natural modificado com NaNO<sub>3</sub> foi avaliado em comparação com o fosfato natural<sup>87</sup>. O primeiro de mostrou muito superior ao fosfato não modificado em todas as sínteses estudadas, como mostra a Tabela 8.

Sebti e colaboradores<sup>88</sup> em complementação ao trabalho anterior, estudaram a melhor condição de ativação do catalisador NaNO<sub>3</sub>/FN e o tipo de modificador (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Os resultados mostram que estes modificadores não produziram

nenhum efeito catalítico e que a temperatura de calcinação do  $\text{NaNO}_3/\text{FN}$  mais adequada é  $900^\circ\text{C}$ . Avaliou-se também a presença de água e CBTEA, verificando que pequenas quantidades de água e CBTEA aumentam sensivelmente a velocidade das reações.

**Tabela 8** – Fosfato natural modificado com nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3/\text{FN}$ )<sup>87</sup>.



Produto			Conversão (tempo/h)	
$R_1$	$R_2$	$R_3$	$\text{NaNO}_3/\text{FN}$	FN
H	H	H	98 (18)	2 (24)
Cl	H	H	94 (16)	5 (24)
H	$\text{NO}_2$	H	94 (16)	9 (24)
$\text{OCH}_3$	H	H	91 (36)	10 (24)
H	H	$\text{OCH}_3$	90 (24)	0 (24)
Cl	H	$\text{OCH}_3$	74 (24)	0 (24)
			93 (48)	
H	$\text{NO}_2$	$\text{OCH}_3$	55 (24)	0 (24)
			81 (48)	
$\text{OCH}_3$	H	$\text{OCH}_3$	40 (24)	0 (24)
			70 (48)	
H	H	$\text{NO}_2$	92 (16)	3 (24)
Cl	H	$\text{NO}_2$	94 (16)	5 (24)
H	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_2$	86 (16)	2 (24)
			95 (24)	
$\text{OCH}_3$	H	$\text{NO}_2$	93 (16)	2 (24)

Condições da reação: aldeídos (2,5 mmol), acetofenonas (2,5 mmol), temperatura da sala, 0,1g de catalisador, 3 mL de metanol.

O uso do ultra-som como fonte alternativa de ativação de reações químicas tem sido estudado com razoável sucesso em diversas reações orgânicas, acrescentando a elas vantagens que estão de acordo com um modelo de sociedade que busca o desenvolvimento sustentável<sup>89,90</sup>.

Fuentes e colaboradores<sup>90</sup> descrevem a síntese de diversas chalconas utilizando a condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona com derivados de benzaldeídos, sob condições sonoquímicas, catalisada por hidróxido de bário e usando diversos solventes. Os autores observaram que o hidróxido de bário é absolutamente necessário, uma vez que sua ausência não produz nenhuma conversão, mesmo quando irradiada com ultra-som. No entanto, o uso do ultra-som ativa os sítios catalíticos, aumentando sua atividade, trazendo como conseqüências o uso de menores quantidades de catalisador, menos tempo de reação e temperaturas mais amenas.

A efeito positivo da síntese sonoquímica de chalconas catalisada por KOH e  $\text{KF/Al}_2\text{O}_3$  é nitidamente demonstrado por Li e colaboradores<sup>89</sup>, quando, por exemplo, a síntese da 1,3-difenil-2-propenona sobre KOH chega a 80% em 25 minutos com o uso do ultra-som, enquanto que, na ausência leva 300 minutos; a síntese da 1-fenil-3-(4-metoxi)-2-fenilpropenona quando o  $\text{KF/Al}_2\text{O}_3$  é utilizado como catalisador leva 240 minutos na presença de ultra-som e 960 minutos na ausência.

A combinação de carvão ativado (Norit) modificado com metais alcalinos (Na, Cs) e ultra-som foi aplicado na síntese de 4-hidroxi-2,4-dicloro-chalcona e 4-carboxi-2,4-dicloro-chalcona<sup>91</sup>. Um aumento substancial na conversão foi observado quando os catalisadores foram ativados com ultra-som, quando comparado a ativação térmica, sendo que o Cs-Norit mostrou um desempenho melhor que o Na-Norit, comparável ao tradicional sistema NaOH/etanol.

O uso de líquidos iônicos como meio reacional é um tópico muito interessante no contexto das reações químicas ambientalmente amigáveis, tendo como principal vantagem a sua utilização como solvente que pode ser recuperado e reutilizado. Neste sentido, Formentin e colaboradores<sup>92</sup> relatam o uso do líquido iônico formado por 1-butil-3-metil-imidazol hexafluorofosfato [(bmim)PF<sub>6</sub>] e NaOH, dissolvidos em pequena quantidade de etanol, na condensação de Claisen-Schmidt do benzaldeído e acetofenona. Apesar dos altos valores de conversão obtidos, dois problemas são destacados pelos autores: 1) o consumo da base, sendo necessário a reposição e 2) o baixo balanço de massa na primeira corrida, devido ao fato do líquido iônico ainda não estar saturado. Além desses dois problemas, apenas uma pequena quantidade de substrato é usada por volume do líquido.

A maioria da literatura produzida para a condensação de Claisen-Schmidt de benzaldeídos com acetofenonas para a síntese de chalconas, na tentativa de substituir os catalisadores convencionais, se baseia na catálise básica. É evidente que os sólidos básicos acrescentaram vantagens a essas reações devido a sua natureza heterogênea. No entanto, há relatos de que esses sólidos são capazes de produzir reação secundárias, indesejáveis, como a reação de Cannizzaro do benzaldeído e a adição de Michael, diminuindo a seletividade dessas reações<sup>83</sup>. A formação de ácido benzóico, seja pela reação de Cannizzaro ou pela oxidação direta com oxigênio presente no ar, é definitivamente prejudicial aos catalisadores básicos sólidos, pois este ácido reage com os sítios formando benzoatos na superfície, o que leva a desativação do catalisador<sup>72</sup> e exige que os sistemas reacionais sejam em reatores selados com gás inerte. Um outro aspecto que acompanha as reações nesses sólidos básicos é o uso de solventes, sem o qual baixas conversões são observadas, com a rápida desativação do catalisador<sup>78,85</sup>.

Quando há grupo hidroxila substituído em aldeídos aromáticos, os catalisadores básicos apresentam dificuldades, diminuindo a atividade do aldeído devido a deslocalização da carga no ânion formado, necessitando de proteção da hidroxila para a preparação de hidroxichalconas<sup>93</sup>.

Para fugir desses eventuais problemas presentes na utilização de catalisadores básicos (homogêneos e heterogêneos), a alternativa é a condensação de Claisen-Schmidt via mecanismo ácido. Nesta perspectiva, Shylesh e colaboradores<sup>94</sup> estudaram esta condensação catalisada por MCM-41, sílica gel e organossílica (etano-sílica) funcionalizado com ácido sulfônico ( $\text{HS}(=\text{O})_2\text{OH}$ ), e obteve os resultados resumidos na Tabela 9. Verifica-se que os melhores resultados de conversão foram para o ET-SO-30%, mas a melhor seletividade foi imposta pelo material mesoporoso mais ordenado (MM-SO-30%).

### 3.1.3. Mecanismos da reação de Claisen-Schmidt

O caminho para a síntese das chalconas através da condensação de Claisen-Schmidt pode seguir dois mecanismos distintos, que pode ser catalisado por um ácido ou por uma base. Os mecanismos para as reações catalisadas por um ácido ou uma base são sugeridos por Climent e colaboradores<sup>72</sup>:

- i) **Mecanismo ácido** - Quando catalisado por um ácido, a reação se inicia com o ataque do próton à carbonila do benzaldeído, seguido pelo ataque nucleofílico da forma enólica da acetofenona ao carbono carbonílico do benzaldeído. A espécie condensada perde o próton para a base, formando um álcool que, em meio ácido, termina por se desidratar, formando a chalcona, conforme o Esquema 7.

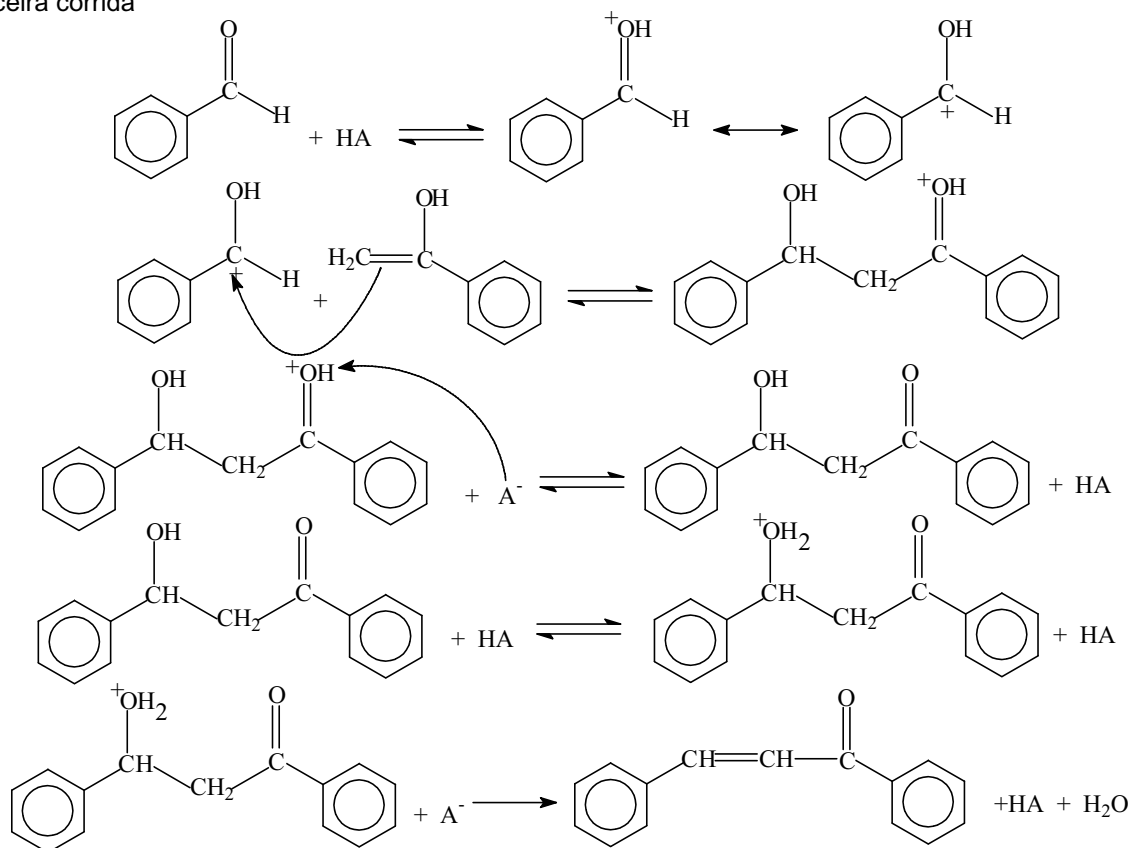


**Tabela 9** – Atividade catalítica da Etano-sílica (ET-SO), MCM-41(MM-SO) e sílica gel (SG-SO) funcionalizadas com ácido sulfônico na reação de condensação entre acetofenona com benzaldeído.

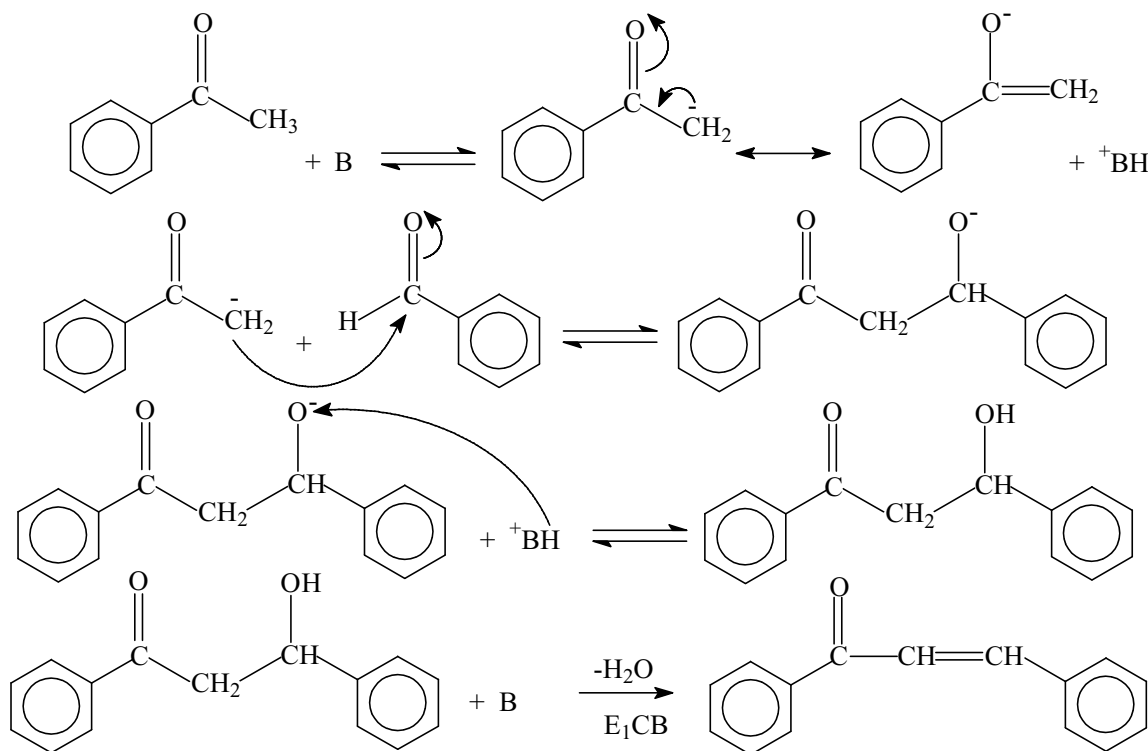
Catalisador	Conversão (%)	Seletividade a Chalconas (%)
Branco	<10	90
ES-SO-10%	43	96
ES-SO-30%	72	95
ES-SO-30% <sup>b</sup>	60	96
MM-SO-10%	35	97
MM-SO-30%	61	93
MM-SO-30% <sup>b</sup>	43	94
SG-SO-30%	63	81
SG-SO-30% <sup>b</sup>	38	84

Condições de reação: 50 mg de catalisador, 150°C, acetofenona (20mmol), benzaldeído (20mmol), 6h de reação.

<sup>b</sup> terceira corrida

**Esquema 7** – Mecanismo para condensação Claisen-Schmidt em meio ácido.

ii) **Mecanismo básico** - No caso da condensação de Claisen-Schmidt catalisada por uma base, o mecanismo geralmente mais aceito envolve a formação de um ânion da acetofenona. Esse nucleófilo ataca o carbono carbonílico do benzaldeído, produzindo um ânion condensado que, na presença do ácido conjugado da base, abstrai o próton formando o álcool. Este, por sua vez, sofre desidratação pelo mecanismo  $E_1CB$ , como mostra o Esquema 8, formando a chalcona.



**Esquema 8** - Mecanismo para condensação de Claisen-Schmidt em meio básico.

Diante disso, estabelece-se que o objetivo desse trabalho é a síntese de chalconas a partir da condensação Claisen-Schmidt de benzaldeídos com acetofenona sobre heteropoliácido (mássico e sais), buscando máxima seletividade e conversão sem o uso de solventes.

## 3.2. Experimental

### 3.2.1 Condições de reação

As condensações de Claisen-Schmidt foram conduzidas reagindo acetofenona (Vetec) com benzaldeído (Vetec 99%), 4-clorobenzaldeído (Aldrich), 4-metoxibenzaldeído (Aldrich), 4-nitrobenzaldeído (Aldrich) ou 4-hidroxibenzaldeído (10-30 mmol) sobre HPW,  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ ,  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$  como catalisador. Realizaram-se as reações em balão (50 mL) acoplado a um condensador, sob atmosfera de nitrogênio para evitar a oxidação dos aldeídos, em um sistema de aquecimento com agitação magnética, numa faixa de temperatura de 70 - 120°C, sem solventes, utilizando 50 - 250 mg de catalisador. Alternativamente, foram testados os seguintes solventes: etanol, nitrobenzeno (Synth 99%), acetonitrila (Vetec 99,5) e DMSO (Synth, 99,9%).

As reações de condensação do benzaldeído (10 mmol) com acetofenona (10 mmol) utilizando sonicação foram realizadas utilizando os catalisadores HPW,  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  e  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$  (50 mg) em balão (50mL) acoplado a um condensador, sob atmosfera de nitrogênio para evitar a oxidação dos aldeídos, utilizando um equipamento MaxiClean 750A com aquecimento, numa frequência 25kHz e potência nominal de 500w, sem solvente a uma temperatura de 30 e 50°C.

### 3.2.2 Separação e identificação dos produtos

Depois das reações, adicionou-se diclorometano e filtrou-se lavando com mais diclorometano (Vetec 99%). O solvente foi destilado sobre pressão reduzida (evaporador rotatório) e o resíduo foi recristalizado com etanol 95% [Li 2002].

A análise e identificação dos reagentes e produtos foram feitas por cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massas utilizando um equipamento CG-MS Shimadzu utilizando uma coluna capilar DB-5, com 30m de comprimento, com rampa de aquecimento: temperatura inicial de 100°C, aquecendo com uma taxa de 15°C/min até 280°C e mantendo esta temperatura por 5 minutos. A quantificação se realizou por comparação das áreas do cromatograma e a identificação por análise do fragmentograma produzido.

### 3.2.3 Determinação das energias de ativação.

As energias de ativação foram determinadas utilizando a equação de Arrhenius:

$$\text{Log } k = \text{Log } A - \frac{E_a}{2,303R} \frac{1}{T}$$

Onde, k é a constante de velocidade específica da reação a uma dada temperatura;  $E_a$  é a energia de ativação; T a temperatura absoluta (Kelvin); R constantes dos gases e A é a constante pré-exponencial. Os valores de k foram determinados nas curvas de conversão em função do tempo (parte linear) obtidas a várias temperaturas. A determinação do coeficiente angular do *plot* do log k em função do inverso da temperatura (1/T), torna possível o cálculo da energia de ativação.

### 3.2.4 Recuperação e re-utilização dos catalisadores

Após as reações, a recuperação dos catalisadores  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  e  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$  seguiu o seguinte procedimento: logo após o término da reação os reagentes e produtos foram separados do catalisador por filtração, procedendo-se, em seguida, a

limpeza do catalisador por extração em sohxlet com diclorometano, por 2h de refluxo, secagem em estufa a 110°C e reutilização com uma nova carga de reagentes.

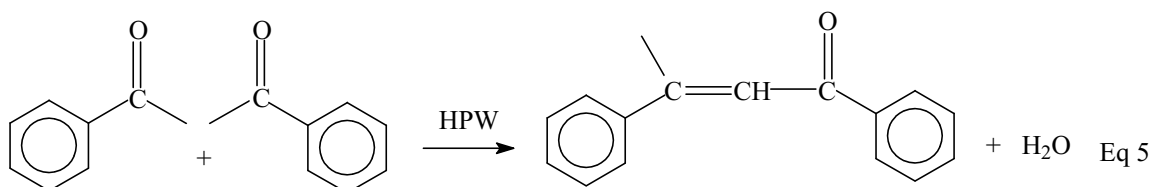
A recuperação do HPW se deu por extração deste do meio reacional com uma solução 0,1 molL<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico. A solução ácida evita a decomposição do HPW, preservando-o, uma vez que ele se decompõe em meio básico. Retirado do meio reacional, reage-se com éter etílico, formando eterato, que precipita e é separado. Deixado exposto ao ambiente, o éter etílico evapora-se, recuperando-se o HPW [Cardoso 2004].

A avaliação da regeneração seguiu o seguinte procedimento: para a reação da acetofenona (10 mmol) e benzaldeído (10 mmol) a 90°C (HPW) e 110°C (K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW e Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW), sem solvente, iniciando com 100 mg de catalisador, por um tempo de 30 minutos (HPW) e 60 minutos (K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW e Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW).

### **3.3. Resultados e Discussão**

#### **3.3.1 Reação de autocondensação da acetofenona:**

A primeira reação testada foi a de autocondensação da acetofenona (Eq. 5), visto que, poderia ser uma reação paralela às reações cruzadas de acetofenona e benzaldeídos. Assim, procedeu-se às reações a 140°C e 160°C em HPW-SiO<sub>2</sub>(40) (0,5g) e 30 mmol de acetofenona, sem solvente. Em 1h de reação a 160°C, apenas 6% de conversão foi observado ao 1,3-difenil-2-butenona.



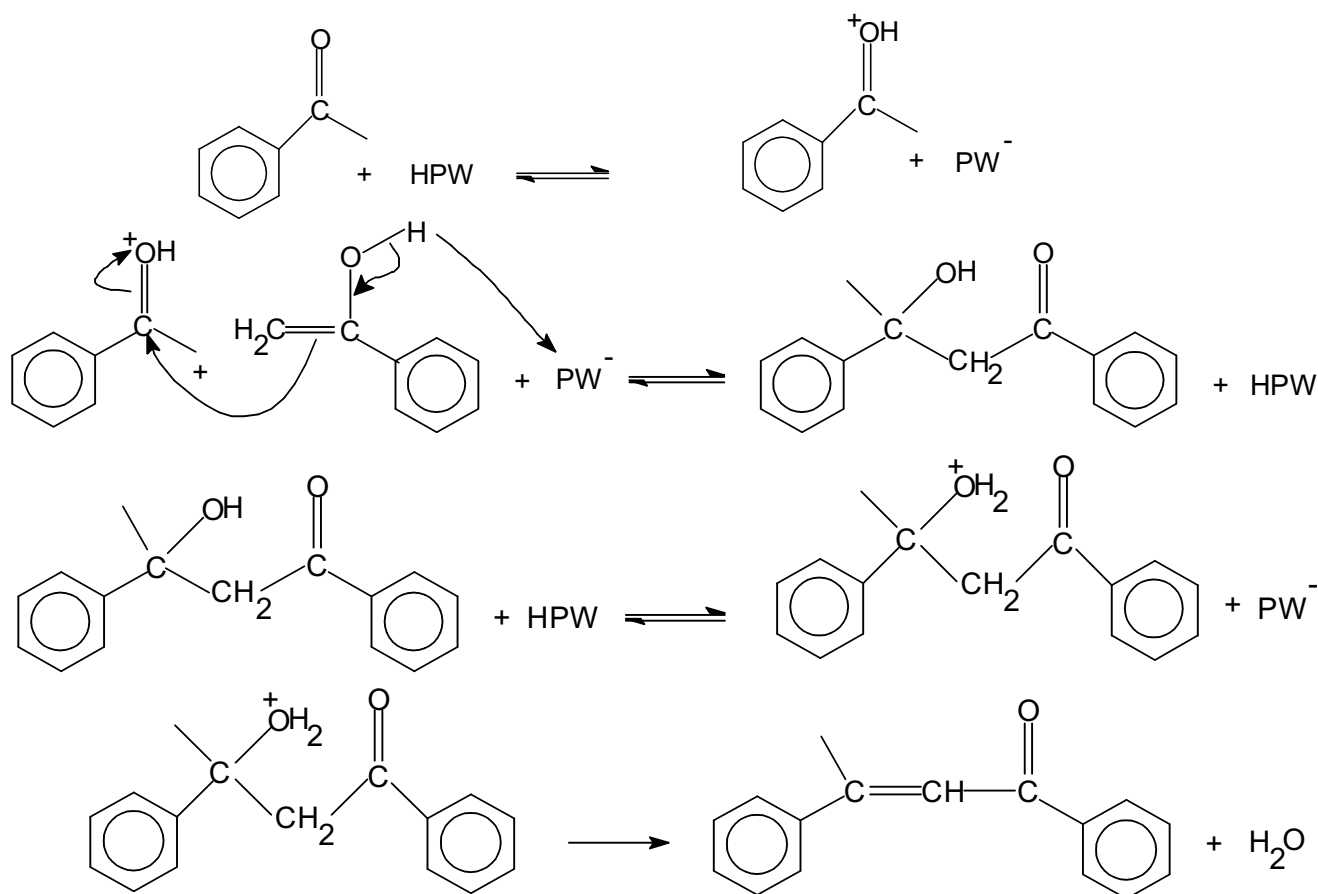
O seguinte mecanismo do Esquema 9 é proposto para explicar a autocondensação da acetofenona. Primeiro ocorre o ataque do próton do HPW ao oxigênio da acetofenona seguido do ataque da forma enólica da acetofenona ao carbono carbonílico de uma molécula da acetofenona formando o 1,3-difenil-3-hidroxi-butanona que, na presença do heteropoliácido, desidrata formando a 1,3-difenil-2-butenona.

Não foi verificada nenhuma conversão na reação realizada a 140°C por 1h e nem a 160°C conduzida em DMSO como solvente, certamente pela forte competição das moléculas desse solvente pelos sítios catalíticos.

### 3.3.2 Reação de Cannizzaro do benzaldeído

Para verificar a possibilidade da reação de Cannizzaro do benzaldeído, onde são produzidos álcool benzílico e ácido benzóico (1:1), um teste com benzaldeído (10 mmol) e HPW (50 mg) a 130°C, exposto por 5h. Obteve-se 22% de conversão de ácido benzóico e não foi detectada a presença de álcool benzílico, indicando que há formação do ácido benzóico a partir da oxidação do benzaldeído pelo oxigênio do ar. Em nenhuma das reações foi verificado a formação de álcool benzílico, no entanto, foi detectada a presença de ácido benzóico em pequenas concentrações, resultado da exposição ao ar durante o processo de coleta das amostras, quando o sistema precisa

ser aberto. Reações conduzidas em balão com saída lateral, fechado com um septo de borracha, por onde eram coletadas as amostras com uma seringa, nas quais não foi verificada a formação de ácido benzóico.



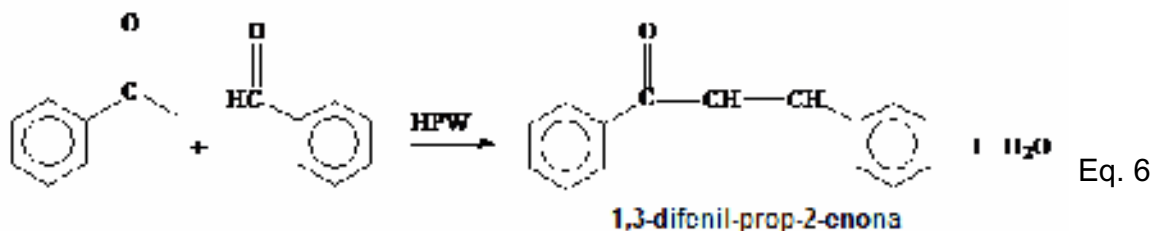
**Esquema 9** – Mecanismo proposto para a reação de autocondensação da acetofenona.

### 3.3.3 Reações de condensação cruzada entre acetofenona e benzaldeídos

#### 3.3.3.1 Condensação da acetofenona e benzaldeído

Esta condensação foi escolhida como um modelo para determinar as melhores condições de reação (Eq. 6). Nessa reação, em todas as temperaturas e na presença

de vários catalisadores (HPW,  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  e  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$ ) foi detectada a formação do 1,3-difenil-prop-2-enona (chalcona) conforme o esperado.



Conforme previsto com base nos testes de solubilidade descrito no item 2.3.7, uma vez que o catalisador HPW-SiO<sub>2</sub>(40) sofre uma intensa lixiviação, devido à grande solubilidade do HPW no meio reacional polar, o uso da sílica com o objetivo de heterogeneizar o catalisador HPW não é adequado pois, nestas condições, parte da reação é em fase homogênea.

A comprovação do processo de lixiviação do HPW-SiO<sub>2</sub>(40%) foi obtido em um experimento em que se reagiu 20 mmol de acetofenona com 20 mmol de benzaldeído sobre 0,5 g de HPW-SiO<sub>2</sub>(40) por 2h a 110°C, obtendo uma conversão de 67,1%. A mistura reacional foi filtrada, retirando o catalisador e a parte líquida voltou para o sistema de aquecimento por mais 1,5 h, obtendo-se uma aumento na conversão para 78,2%. Isso indica que uma parte do HPW que estava suportado na sílica foi parcialmente lixiviado, passando pelo filtro e conduzindo a reação em fase homogênea. O sólido retido pelo filtro foi lavado com diclorometano sob refluxo em Soxhlet por 3h, ativado em estufa a 110°C, e uma nova carga de reagentes foi adicionado, resultando numa conversão de 18,7% em 2h de reação. Isso evidencia que o número de sítios ácidos no sólido foi diminuído através do processo de lixiviação.

A Tabela 10 mostra os resultados de conversão e TOF sobre HPW,  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$  e  $K_{2,5}H_{0,5}PW$ , para as reações conduzidas sem solvente, com alguns solventes e



**Tabela 10** – Reação de condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona benzaldeído (10 mmol de acetofenona e 10 mmol de benzaldeído).

Catalisador	T (°C)	Solvente	Massa de Catalisador (mg)	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
HPW	30*	Sem	50	2	ND	-	-
	50	Sem	50	2	5,9	100	3,9
	50*	Sem	50	2	5,6	100	3,7
	70	Sem	50	2	60,4	99,3	66,4
	90	Sem	50	2	70,0	96,5	76,9
	110	Sem	50	1	71,2	94,7	156,5
	78	Etanol	50	2	22,9	30,0	25,2
	80	Acetonitrila	50	3	ND	-	-
	150	Dimetilsulfóxido	50	2	ND	-	-
	110	Nitrobenzeno	50	2	8,5	95,8	-
Cs <sub>2,2</sub> H <sub>0,8</sub> PW	50*	Sem	50	2	0,9	100	0,2
	90	Sem	250	2	41,7	99	32,1
	110	Sem	50	2	18,0	99	69,3
	130	Sem	50	2	33,0	98,0	126,2
	90	Sem	250	2	28,77	99,0	169,2
	90	Sem	50	4	5,45	99,0	120,0
K <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW	110	Sem	50	2	6,52	98,5	191,8
	130	Sem	50	2	9,5	98,3	191,8
	130	Sem	250	2	ND	-	-

TOF – Turnover frequency (número de vezes que um sítio é utilizado num determinado tempo, neste caso 1h) (cálculos no anexo)

ND- não detectado

\* Reações irradiadas com ultrasom.

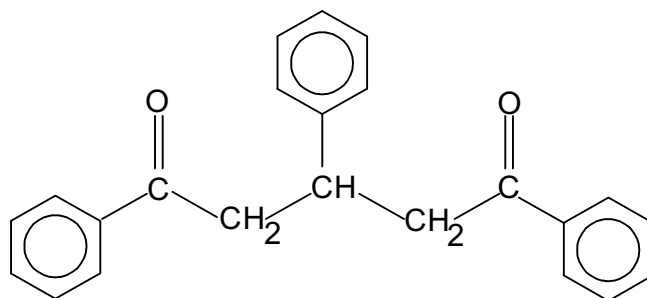
Cálculos para conversão são baseados na acetofenona.

ativadas com ultrassom a várias temperaturas. Verifica-se que as reações conduzidas sem o uso de solventes obtiveram resultados superiores às reações conduzidas com solventes, maiores conversões e com seletividade para chalcona superior a 94%. Em geral, o uso de solvente diminuiu a atividade catalítica (nitrobenzeno e etanol) ou mesmo inativou o catalisador (acetonitrila e dimetilsulfóxido), não se observando nenhum produto num tempo de até 3h.

Foram detectadas pequenas quantidades de produto de auto-condensação da acetofenona (1,3-difenil-2-butenona) e de produtos de polimerização, principalmente nas reações acima de 110°C, diminuindo um pouco a seletividade. As reações em HPW se mostraram um pouco menos seletivas a chalconas, fato que pode ser atribuído a reação em fase homogênea, onde a formação de subprodutos volumosos não encontra restrições estéricas.

Além de desativar o catalisador mais lentamente, as reações a temperaturas mais baixas se mostraram muito seletivas na produção de chalconas. Até 90°C a seletividade a chalconas foi superior a 96%. Acima dessa temperatura a formação do subproduto 1,3,5-trifenil-1,5-pentanodiona passa ser considerável. Um outro fator que favoreceu a formação deste subproduto foi a condução da reação com excesso de acetofenona. Quando usado 30 mmol de acetofenona para 10 mmol de benzaldeído, a 120°C, a conversão chegou a 93,6% em 2h produzindo 18% do 1,3,5-trifenil-1,5-pentanodiona e 9,2% do produto de autocondensação de acetofenona. Quando esse excesso foi de 3:1, a 90°C, a conversão foi menor (37,6%), mas o subprodutos foram proporcionalmente maiores, 8,7% e 2,9% para o 1,3,5-trifenil-1,5-pentanodiona e 1,3-difenil-2-butenona, respectivamente. Na mesma condição, mas com um excesso de 5:1, a conversão praticamente não mudou (37,3%) mas a seletividade favoreceu a formação

dos subprodutos, com 11,1% e 4,2% para 1,3,5-trifenil-1,5-pentanodiona e 1,3-difenil-2-butenona, respectivamente.



**Estrutura 2** - 1,3,5-trifenil-1,5-pentanodiona

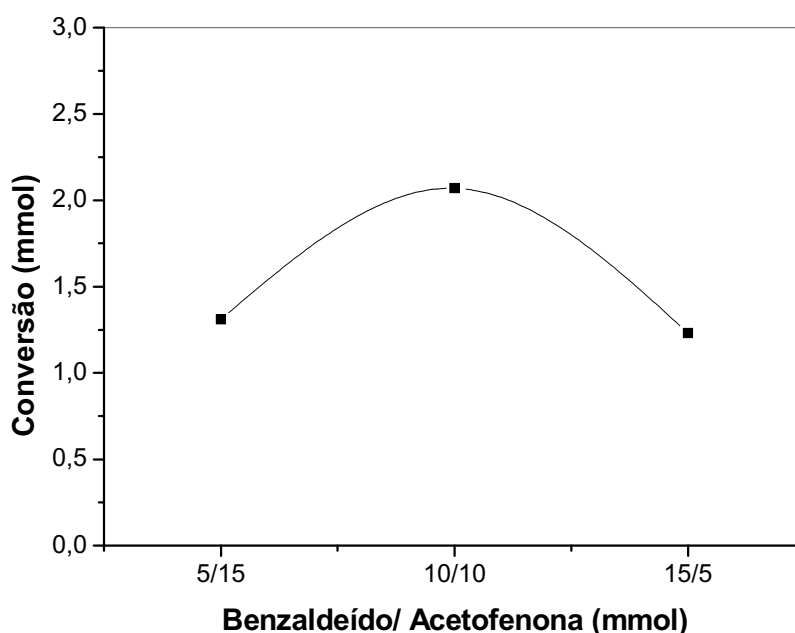
Em nitrobenzeno a conversão foi muito baixa, mas a seletividade foi acima de 95% para o produto esperado. Entretanto, o resultado em etanol foi um pouco melhor em termos de conversão mas a seletividade a chalcona foi comprometida (30%), pois houve a formação do 1,3-difenil-3-etoxi-propanona como produto principal, que pode ter resultado da reação do solvente com a chalcona formada.

A ativação por ultrassom não contribuiu para um aumento de conversão em nenhum das reações estudados (Tabela 10), pois, por exemplo, a reação sobre HPW a 50°C com uso do ultrassom, apresentou uma conversão semelhante a da ativação térmica. A 30°C, onde a ativação térmica é pouco efetiva, nenhum produto foi detectado com uso do ultrassom.

Os TOFs são significativamente altos, reflexo da grande atividade desses materiais. Essa alta atividade catalítica possibilita a utilização de pequena quantidade de catalisador. Observa-se que a relação catalisador/substrato para o HPW é de 50/1200 (massa em mg) ou 0,4/10 (em mols).

### 3.3.3.1.1 Condensação de Claisen-Schmidt sobre HPW.

A Figura 38 traz uma curva que mostra a conversão em função da razão molar benzaldeído/acetofenona, em 5 minutos de reação. Em condições equimolares, a conversão é mais elevada do que os extremos da curva, onde a razão é diferente de 1:1. Este comportamento sugere que há uma competição dos dois reagentes pelos sítios ácidos do catalisador.

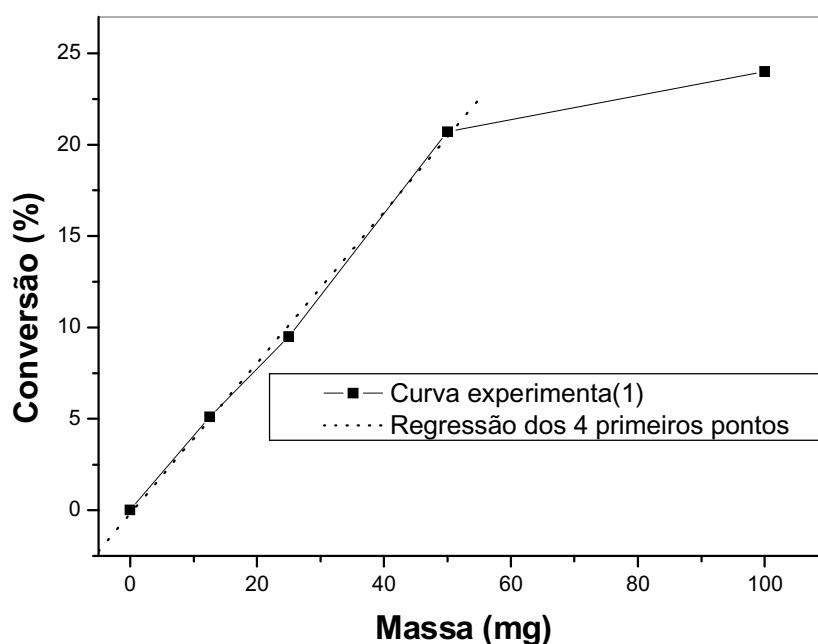


**Figura 38** – Conversão em função da razão benzaldeído/acetofenona (5 min de reação). Reações realizadas a 90°C com 50 mg de HPW.

O primeiro ponto da curva, onde a acetofenona está em maior proporção, a conversão é ligeiramente menor, pois a acetofenona dificulta o acesso do benzaldeído ao sítio, que será protonado, desencadeando a formação da 1,3-difenil-prop-2-enona. Entretanto, no último ponto da curva, onde o benzaldeído está em excesso, o acesso deste é mais provável, levando a sua ativação, mas a segunda parte do mecanismo, o ataque da forma enólica da acetofenona ao benzaldeído protonado, torna-se menos

provável. Assim, estes resultados sugerem que a reação de Claisen-Schmidt sobre HPW é de ordem 1, em relação a cada um dos reagentes.

A curva da Figura 39 mostra variação da conversão inicial da acetofenona com carga crescente de HPW, a 90°C.



**Figura 39** – Conversão inicial (5min) da acetofenona com diferentes massas de HPW A 90°C.

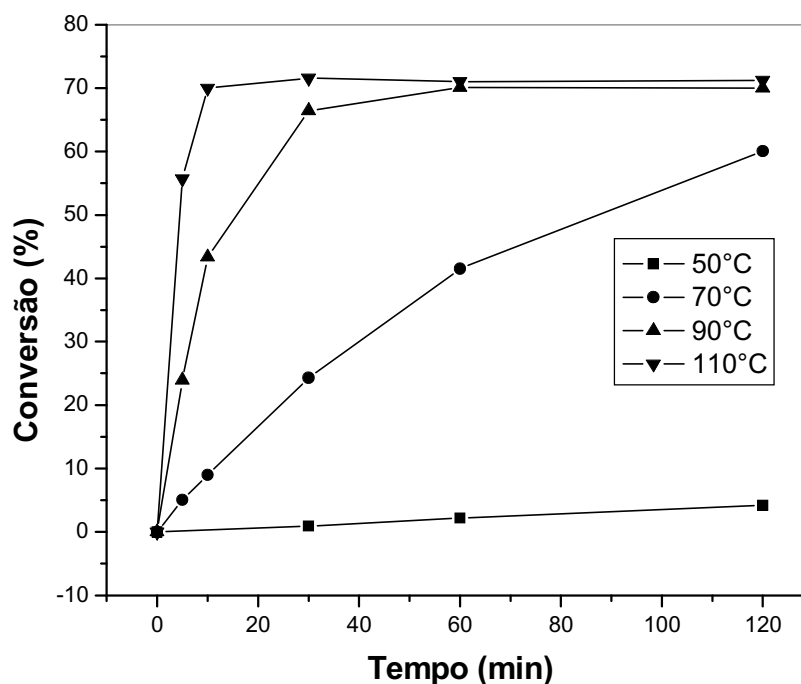
Observa-se que até aproximadamente 50 mg a conversão inicial é linear ( $R^2 = 0,99780$ ). Acima de 50 mg há uma diminuição acentuada na conversão inicial, refletindo a diminuição da solubilidade do HPW devido a saturação deste no meio reacional. Assim, é possível garantir que a reação é homogênea na presença de até 50 mg catalisador de HPW. Acima deste valor, o sistema torna-se progressivamente super saturado em HPW, com contribuição simultânea de HPW homogêneo (solúvel) e do HPW heterogêneo. É evidente que se a reação for conduzida em outras temperaturas,

outras curvas poderão ser obtidas. Ou seja, para cada temperatura de reação, há um limite de solubilidade para HPW, tornando o sistema heterogêneo.

A conversão da acetofenona é significativamente influenciada pela variação da temperatura, como mostra as curvas da Figura 40. A curva obtida a 70°C mostra uma variação quase linear, com inclinação muito menor do que as curvas obtidas a 90°C e 110°C, que mostram um rápido aumento de conversão, chegando a um patamar de conversão em aproximadamente 10 minutos (a 110°C) e 30 minutos (a 90°C), quando se estabelece um patamar, não mais se observando um aumento de conversão. A curva de conversão a 70°C mostra uma tendência a apresentar este mesmo comportamento. Três hipóteses podem ser levantadas para explicar o comportamento desse sistema:

- 1- O sistema entra em equilíbrio termodinâmico e, uma vez estabelecido este equilíbrio, as concentrações de reagentes e produtos permanecem constantes. Conversões semelhantes para essa reação foram obtidas por Sebti e colaboradores<sup>84</sup> (73% em 10 h a 25°C) sobre fosfato natural modificado (NaNO<sub>3</sub>/NP) e Shylesh e colaboradores<sup>94</sup> (72% em 6 h a 150°C) sobre etano-silica funcionalizada com ácido sulfônico (sem solvente);
- 2- Com o avanço da reação, a polaridade do sistema é modificada, interferindo no equilíbrio de solubilidade do catalisador, tornando-o insolúvel e, conseqüentemente, mudando o regime cinético, que passa a ser heterogêneo. Como o HPW apresenta uma estrutura não porosa, onde os reagentes não têm acesso a maior parte dos sítios catalíticos, a reação não evolui tão facilmente e as conversões tendem a aumentar menos. Nestas condições, a contribuição da reação reversa parece ser mais significativa também;

3- Formação de subprodutos que reagem com o HPW, desativando-o, impedindo o avanço da reação na direção de formação dos produtos. Esta desativação se dá mais rapidamente em temperaturas mais elevadas e, assim, chega-se ao patamar mais rapidamente.



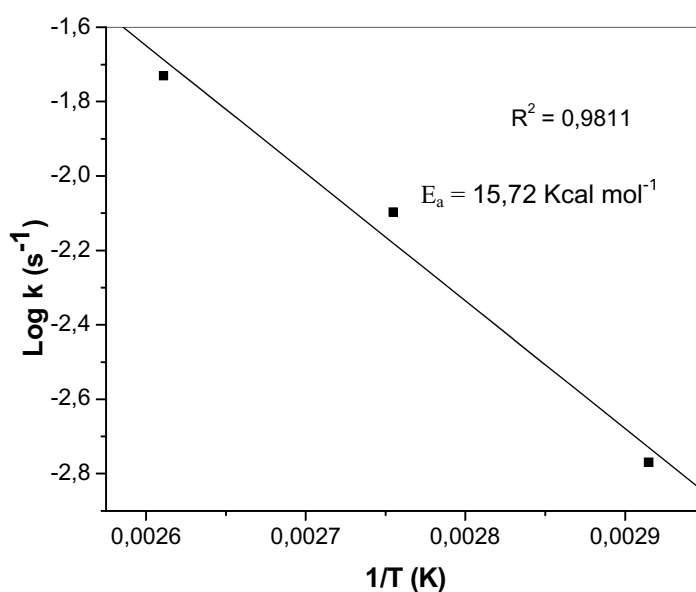
**Figura 40** – Conversão da acetofenona em função da temperatura. 10 mmol de acetofenona, 10 mmol de benzaldeído, 50 mg de HPW, sem solvente.

As três hipóteses são complementares, sendo que em cada temperatura uma pode preponderar sobre as outras. A baixa temperatura é menor a quantidade de subprodutos e, menor a influência da hipótese 3, preponderando a hipótese 2.

A partir dos resultados da Figura 40, a energia de ativação para a reação foi calculada utilizando a equação de Arrhenius:

$$\text{Log } k = \text{Log } A - \frac{Ea}{2,303R} \frac{1}{T}$$

onde,  $k$  é a constante de velocidade da reação a uma dada temperatura;  $E_a$  é a energia de ativação;  $T$  a temperatura em Kelvin;  $R$  constantes dos gases e  $A$  é o fator pré exponencial da equação de Arrhenius. A Figura 41 mostra a curva da equação de Arrhenius para a reação de condensação da acetofenona com benzaldeído, que assume a seguinte forma:



**Figura 41** – Plot de Arrhenius para a reação de condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona e benzaldeído sobre HPW (10 mols de cada reagente; 50mg de HPW; sem solvente).

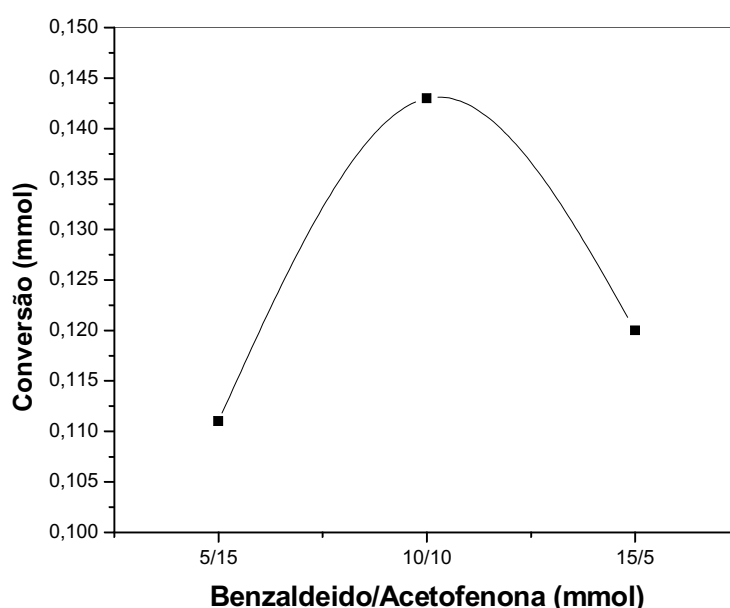
$$\text{Log } k = 7,27 + 3431,55 \frac{1}{T}$$

Assim a energia de ativação pode ser calculada, valendo 65,70 kJmol<sup>-1</sup> ou 15,7 kcal mol<sup>-1</sup>. Esses valor é superior ao determinado por Climent e colaboradores<sup>83</sup> que foi de 39,80 kJ mol<sup>-1</sup>, obtido sobre hidrotalcita, isto é, na reação conduzida pelo mecanismo básico.



### 3.3.3.1.2 Condensação de Claisen-Schmidt sobre $K_{2,5}H_{0,5}PW$

O uso do sal  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  leva à heterogenização do sistema, uma vez que este sal é insolúvel no meio reacional. No entanto, o comportamento da reação frente à variação da razão molar benzaldeído/acetofenona (Figura 42) se mostra semelhante a variação observada em HPW, sugerindo que também em fase heterogênea a reação é de primeira ordem para os dois reagentes.

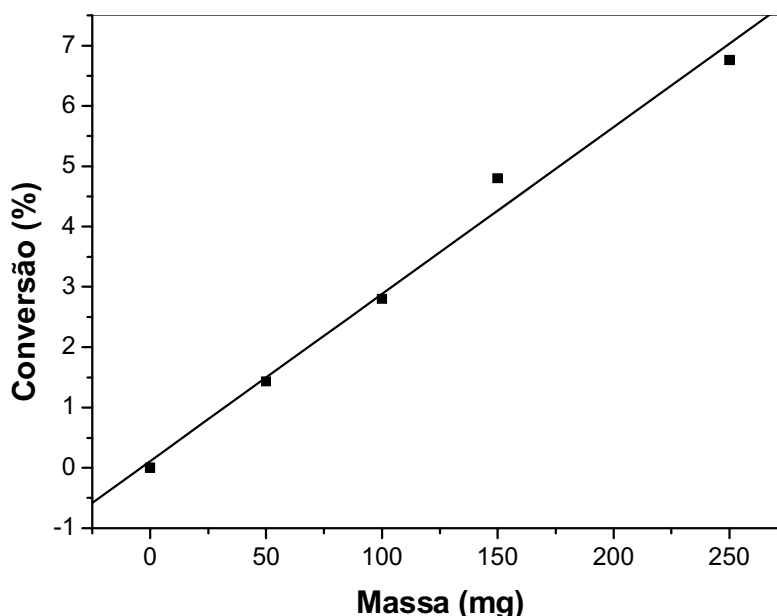


**Figura 42** – Conversão em função da razão benzaldeído/acetofenona (5 min de reação). Reações realizadas a 110°C com 50 mg de  $K_{2,5}H_{0,5}PW$ .

O aumento da massa de  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  leva a uma variação linear ( $R^2 = 0,9866$ ) da conversão inicial, como mostra a curva da Figura 43. Na faixa de massas estudada (0-250 mg) não foram observadas limitações significativas à temperatura de reação, levando à variação linear observada.

Os perfis de conversão a várias temperaturas de reação sobre  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  estão na Figura 44. Observa-se que, à medida que a temperatura aumenta, também há um aumento na conversão. A 90°C o perfil de conversão é praticamente linear, enquanto

que os outros dois perfis mostram uma rápida conversão na primeira hora de reação, para em seguida diminuir a velocidade de conversão.



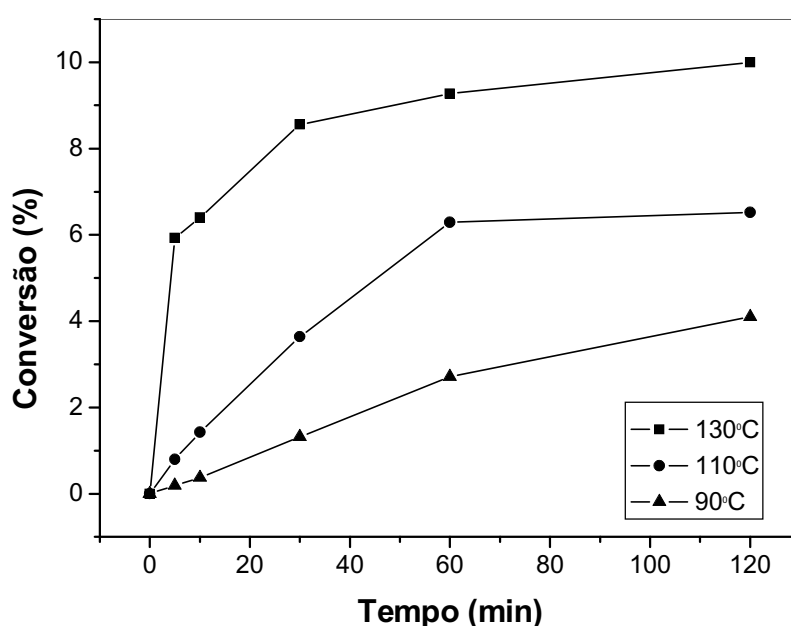
**Figura 43** – Conversão inicial (10 min) da acetofenona em função da massa de  $K_{2,5}H_{0,5}PW$ , a  $90^{\circ}C$ , 10 mmol de acetofenona e 10 mmol de benzaldeído.

Esta diminuição na velocidade de conversão, observado na Figura 44, pode estar refletindo um processo de desativação física do catalisador por adsorção da chalcona na superfície, tornando inacessíveis os sítios ativos, o que leva a diminuição na conversão pela perda de atividade do catalisador. A evidência de desativação física está no fato de que o extrato da lavagem do catalisador em refluxo com diclorometano é muito mais rico em chalconas do que no meio reacional (cerca de 80%).

Os resultados da Figura 44 foram utilizados para a obtenção da equação de Arrhenius:

$$\text{Log } k = 6,707 + 4067,36 \frac{1}{T}$$

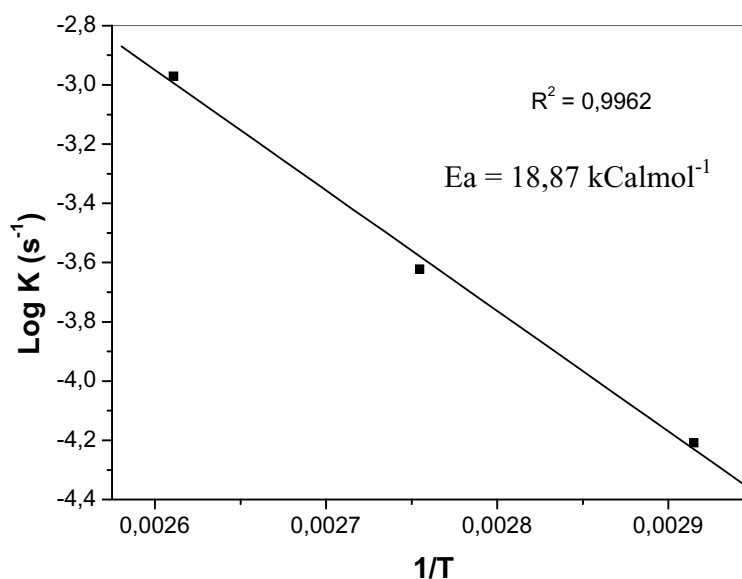
Esta relação é mostrada na Figura 45 ( $R^2 = 0,996$ ), de onde se pode calcular a energia de ativação em  $78,88 \text{ kJmol}^{-1}$  ou  $18,87 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . Este valor, quando comparado a energia de ativação sobre HPW, mostra-se  $2,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais elevado. Este valor ligeiramente superior indica que os sítios do  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$  são mais fracos do que os sítios do HPW, ou seja, mais energia é requerida para ativar os reagentes sobre os sítios do  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ .



**Figura 44** – Conversão em função do tempo a várias temperaturas com 10 mmol de acetofenona, 10 mmol de benzaldeído e 50 mg de  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ .

### 3.3.3.1.3 Condensação de Claisen-Schmidt sobre $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$

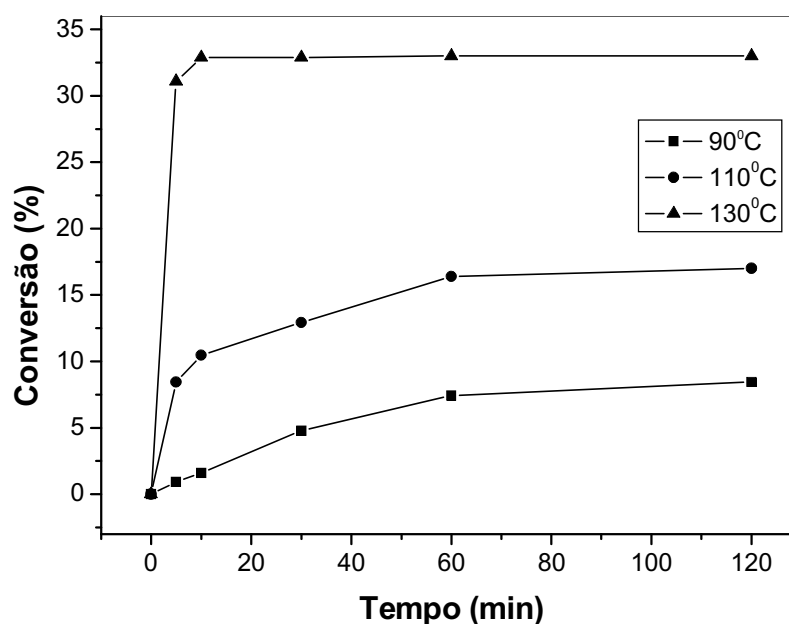
A formação do sal de  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ , assim como o sal de potássio, levam à formação de um material insolúvel e à criação de uma estrutura microporosa que permite o acesso a moléculas maiores, como as utilizadas neste trabalho. O  $\text{Cs}^+$  por ter um raio iônico maior que o  $\text{K}^+$  (ver tabela 3) fornece um material com microporos ligeiramente maiores.



**Figura 45** – Plot de Arrhenius para a reação de condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona e benzaldeído sobre  $K_{2,5}H_{0,5}PW$  (10 mols da cada reagente; 50mg de  $K_{2,5}H_{0,5}PW$ ; sem solvente).

Os testes de solubilidade do  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$  em metanol (Figura 18), mostraram que este material apresenta uma distribuição uniforme de  $H^+$  e  $Cs^+$ , resultado confirmado pelos difratograma de raios X (Figura 11), onde não se observa fases segregadas. Nesta condição, o  $Cs_{2,2}H_{2,2}PW$  é completamente insolúvel e garante-se que a reação é completamente heterogênea.

Um perfil de conversão da acetofenona em função da temperatura sobre o  $Cs_{2,2}H_{0,8}PW$  é mostrado na Figura 46. Observa-se um comportamento semelhante aos observados para as reações sobre HPW e  $K_{2,5}H_{0,5}PW$ , com uma rápida conversão nos primeiros minutos para as temperaturas de 110°C e 130°C. A 90°C a conversão em função do tempo é quase linear, semelhante ao observado para a reação sobre  $K_{2,5}H_{0,5}PW$ .



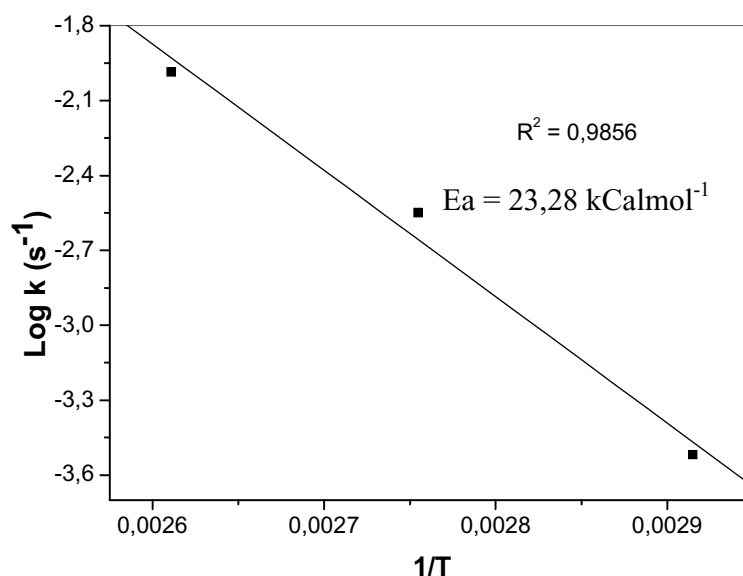
**Figura 46** - Conversão em função do tempo a várias temperaturas com 10 mmol de acetofenona, 10 mmol de benzaldeído e 50 mg de Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW.

Os resultados da Figura 46 foram usados para obtenção da equação de Arrhenius (Curva da Figura 47),

$$\text{Log } k = 11,28 + 5060,11 \frac{1}{T}$$

da qual se pode calcular a energia de ativação para a reação sobre Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW, valendo 96,88 kJmol<sup>-1</sup> ou 23,28 kcalmol<sup>-1</sup>.

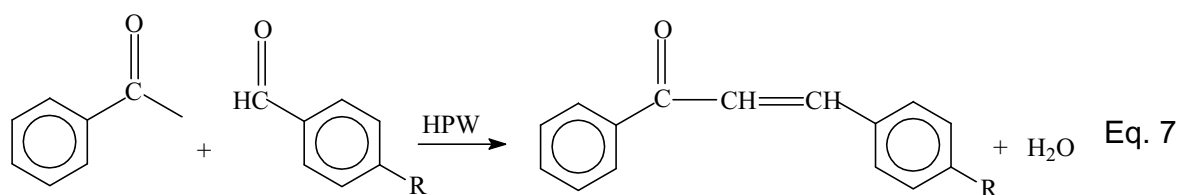
Comparativamente, a energia de ativação sobre os catalisadores estudados segue a seguinte ordem: Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW > K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW > HPW. Assim, a força dos sítios segue a ordem inversa, sendo que o Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW apresenta os mais fracos, fato esperado, como mostra a caracterização da acidez deste material, onde a dessorção da cicloexilamina em temperatura inferior ao do HPW puro.



**Figura 47** - Plot de Arrhenius para a reação de condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona e benzaldeído sobre  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  (10 mols de cada reagente; 50mg de  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$ ; sem solvente).

### 3.3.3.2 Condensação da acetofenona com benzaldeídos substituídos

Foi investigado também o efeito de grupos substituintes no benzaldeído têm sobre a reatividade. Os mecanismos, tanto ácido como básico, mostram na segunda etapa que há um ataque nucleofílico ao carbono carbonílico do benzaldeído. Sendo assim, a presença de grupos substituintes pode alterar a reatividade desse substrato. Grupos retiradores de elétrons (tais como  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  e  $-\text{NO}_2$ ) criam uma carga parcialmente positiva no carbono carbonílico do benzaldeído, o que favorece o ataque nucleofílico. Por outro lado, grupos doadores de elétrons ( $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OH}$  e  $-\text{NH}_2$ ) aumentam a densidade de carga negativa no carbono carbonílico, desfavorecendo o ataque nucleofílico<sup>78,95</sup>.



Em função do 4-nitrobenzaldeído, 4-clorobenzaldeído e 4-hidroxibenzaldeído se apresentarem sólidos e da não utilização de solventes, essas reações foram conduzida com excesso de acetofenona (3:1). Essa não é a condição ideal para a reação, como mostra os resultados das Figuras 38 e 42, onde a velocidade é máxima quando a razão é 1:1. No entanto, este excesso de acetofenona foi necessário para a dissolução dos benzaldeídos sólidos.

A Tabela 11 apresenta os resultados da condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona com alguns benzaldeídos substituídos. Os resultados indicam a influência dos substituintes na reatividade dos benzaldeídos substituídos, sendo que o ataque nucleofílico foi mais eficiente nos benzaldeídos cujos substituintes são retiradores de elétrons do anel benzênico. Desses grupos, o grupo nitro mostrou maior conversão, conforme esperado para um grupo retirador forte. Dos grupos doadores de elétrons e, portanto, desativadores do carbono carbonílico, o grupo -OH mostrou-se um forte desativador, sendo que, na condição estudada, a conversão foi de apenas 1%.

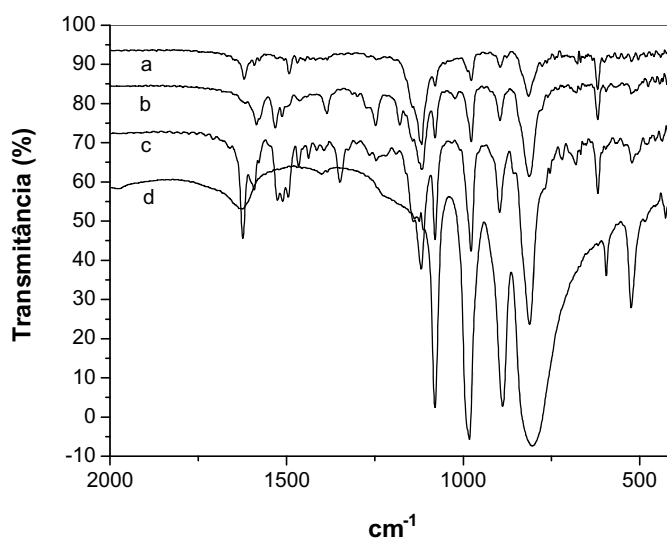
### **3.3.4 Regeneração/re-utilização dos catalisadores.**

O HPW que se encontra dissolvido no meio reacional é facilmente extraído com água, uma vez que o HPW é muito mais solúvel neste solvente. Assim, o ácido pode se facilmente recuperado depois da evaporação da água. No entanto, uma parte do HPW é complexado com as chalconas formadas, precipitando no meio reacional. A formação desse composto é mais rápida quanto maior a concentração da chalcona no meio reacional, o que pode explicar, em parte, o perfil observado na Figura 40 (página 120).

**Tabela 11** – Condensação de Claisen-Schmidt da acetofenona com benzaldeídos substituídos na posição para, utilizando excesso de acetofenona (3:1) a 90°C, em 2h de reação, sobre HPW.

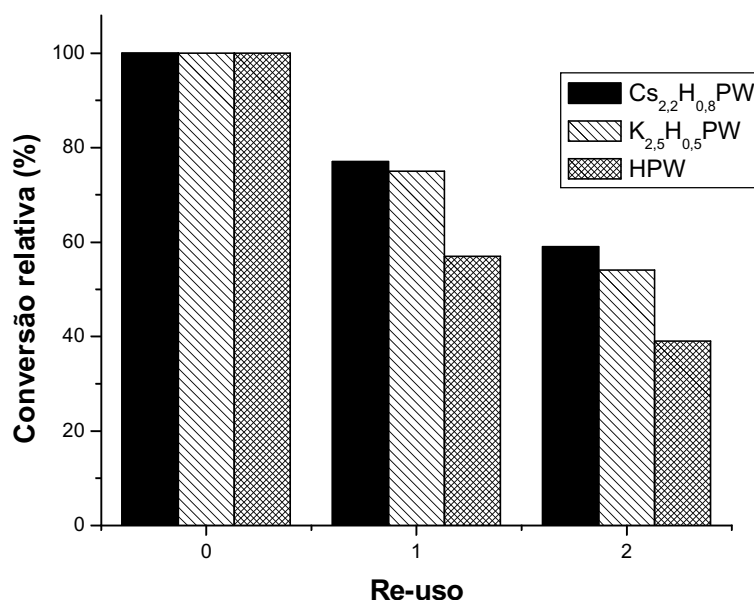
Substituintes (R)	Conversão (%)
- H	34,4
- NO <sub>2</sub>	70,0
- Cl	68,7
- OCH <sub>3</sub>	26,6
- OH	1,0

O gráfico da Figura 48 mostra o FTIR desse precipitado, onde se pode observar que a estrutura primária do íon Keggin está inteiramente preservada. No entanto, as extrações com diclorometano e metanol não foram suficientes para remover o material contido na estrutura do HPW.

**Figura 48** – FTIR dos catalisadores após uso e lavagem com diclorometano. Reação da acetofenona com: (1) benzaldeído; (2) 4-metoxibenzaldeído e (3) 4-nitrobenzaldeído. (a) K<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW, (b) Cs<sub>2,2</sub>H<sub>0,8</sub>PW, HPW usado e (d) HPW virgem.



O perfil de re-uso dos catalisadores pode ser observado na Figura 49. Verifica-se que os materiais continuam ativos depois de usados. A conversão original não foi atingida por nenhum dos catalisadores, sendo que o HPW obteve menores conversões no re-uso. Esse fato pode ser atribuído a desativação de parte dos sítios catalíticos por formação de coque que não é extraído pelo diclorometano, por perda massa de catalisador no processo de recuperação ou ainda por baixa eficiência na extração, no caso do HPW.



**Figura 49** – Re-uso dos catalisadores estudados. (0) catalisador virgem, (1) primeiro re-uso e (2) segundo re-uso. Conversão relativa ao catalisador virgem.

### 3.3.5 Identificação das chalconas produzidas.

A identificação das chalconas obtidas neste trabalho foi realizada por espectrometria de massas. A seguir o fragmentogramas da chalconas (espectros de massa em Anexo):

- **1,3-difenil-2-butenona** ( $C_{16}H_{14}O$ , PM = 222) **MS** (70 eV, m/z (%)): 39(25), 51(52), 77(91), 91(35), 105(35), 115(70), 131(22), 145(26), 165(6), 178(9), 207(22) 221(100) 222(61), 223(11).

- **1,3-difenil-2-propenona** ( $C_{15}H_{12}O$ , PM = 208) **MS** (70 eV, m/z (%)): 39(7), 51(65), 63(7), 77(100), 89(17), 103(42), 131(42), 165(8), 179(17), 207(83), 208(67), 209(8)

- **3(4-metoxifenil)-1-fenil-2-propenona** ( $C_{16}H_{14}O_2$ , PM = 238) **MS** (70 eV, m/z (%)): 39(11), 51(41), 63(19), 77(100), 89(26), 105(41), 108(56), 118(19), 133(28), 152(8), 161(54), 179(8), 195(10), 207(19), 223(19), 237(43), 238(83), 239 (8).

- **3(4-nitrofenil)-1-fenil-2-propenona** ( $C_{15}H_{11}NO_3$ , PM = 253) **MS** (70 eV, m/z (%)): 44(24), 51(53), 77(100), 102(31), 105(62), 130(13), 152(10), 178(24), 206(20), 225(5), 236(20), 252(8), 253(40), 254(5).

- **3(4-clorofenil)-1-fenil-2-propenona** ( $C_{15}H_{11}ClO$ , PM = 242) **MS** (70 eV, m/z (%)): 39(6), 51(56), 77(100), 89(28), 102(38), 105(50), 130(21), 165(32), 179(26), 207(38), 241(31), 242(51), 243(20), 244(18)

### 3.4. Conclusão

1- A síntese das chalconas via condensação de Claisen-Schmidt sobre os heteropoliácidos sem o uso de solventes mostrou boa conversão com excelente seletividade, em um tempo relativamente curto, com uma razão catalisador/substrato de apenas 50/1200 (massa em mg).

2 - Em HPW a reação foi homogênea, pois este ácido é solúvel no meio reacional e reação heterogênea foi realizada em  $\text{Cs}_{2,2}\text{H}_{0,8}\text{PW}$  e  $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}$ , pois estes catalisadores não se dissolvem no meio reacional.

3 - Os melhores resultados em termos de conversão para a condensação de Claisen-Schmidt do benzaldeído com acetofenona foram para o HPW, chegando a 70% de conversão em 30 minutos a 90°C.

4 - A seletividade é diminuída nas reações acima de 110°C devido à formação, principalmente, de produtos de autocondensação, fato também observado quando se utiliza acetofenona em excesso.

5 - Os substratos substituídos na posição *para* dos benzaldeídos, demonstraram grande influência na reatividade desses, sendo que, para o grupo  $-\text{NO}_2$ , houve forte ativação do carbono carbonílico, refletindo numa alta conversão (92%) e o grupo  $-\text{OH}$  apresentou forte desativação desse carbono, levando a apenas 1% de conversão.

6 - Além dos bons resultados de conversão e seletividade, os catalisadores estudados mostraram a possibilidade de serem recuperados e re-utilizados, fato que, juntamente com o não uso de solventes, apontam no sentido de uma tecnologia sustentável.

## Considerações Finais

Este trabalho de tese utilizando os heteropoliácidos como catalisadores apresenta possibilidades, em diversos aspectos, que podem contribuir para o desenvolvimento da química no sentido de torná-la mais limpa, sustentável, de acordo com o novo paradigma desenvolvimentista.

Começando pela preparação dos catalisadores utilizados neste trabalho que, como pode ser visto, é um processo muito simples, que gera pouco ou nenhum resíduo, obtendo-se matérias estáveis, resistentes à desativação e muito ativos.

A utilização dos heteropolicompostos preparados neste trabalho se mostrou capaz de conduzir a acilação Friedel-Crafts utilizando o anidrido acético como agente acilante, atuando como catalisador da reação, onde foi possível observar TOF superior a 30, isto é, os sítios sendo usado para converter os reagentes a produtos por mais de 30 vezes. Pode-se observar ainda a alta seletividade para o intermediário da síntese do S-naproxeno. Essa atuação dos heteropoliácidos como catalisador para a acilação de Friedel-Crafts é uma grande vantagem em relação ao processo convencional em que um ácido de Lewis é utilizado como um promotor estequiométrico, exigindo grandes quantidades, além de etapas adicionais e, como consequência, uma maior quantidade de resíduos. Infelizmente, a condição de maior seletividade para o 2,6-AMN foi com o uso do nitrobenzeno como solvente. No entanto, este solvente pode ser recuperado no processo de destilação e reutilizado novamente no processo. Quanto à reutilização dos catalisadores, se torna difícil se as reações forem conduzidas a temperaturas superiores a 120°C, devido à formação de coque.

A contribuição dos heteropoliácidos na condensação de Claisen-Schmidt, no que se refere aos princípios da “química verde”, foi ainda maior, pois estes materiais, conduziram esta reação cataliticamente, com alta conversão e seletividade para as chalconas, num tempo muito pequeno e não exigiram a presença de solvente. Além disso, os catalisadores puderam ser recuperados e reutilizados, mostrando alta atividade, o que possibilita o seu uso em vários ciclos de reação, aumentando sua vida útil, trazendo, como consequência, menores custos econômicos e ambientais.

Nos dois grupos de reações, quando foram utilizados os catalisadores mássicos e suportado, o fenômeno de lixiviação/solubilização esteve presente. Este processo levou à condução de catálise em fase homogênea, que não é ideal para processos limpos, devido as maiores dificuldades na etapa de separação. Assim, as sugestões para futuros trabalhos utilizando os heteropoliácidos caminham no sentido de melhorar o processo de heteroginização, buscando uma melhor ancoragem em materiais de alta área específica ou mesmo encapsular os heteropoliácidos em matriz de sílica, evitando a sua lixiviação.

Os resultados apresentados neste trabalho contribuem para consolidar os heteropoliácidos como uma alternativa real, limpa e versátil, para a síntese de diversos insumos. Evidente que aperfeiçoar e melhorar técnicas e metodologias ainda são necessárias para usufruirmos do potencial desses materiais, o caminho encontra-se aberto para novas incursões.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 - ANASTAS, P. T. e WARNER, J. C. **Green Chemistry: Theory and practice**, Oxford, Nova York, 1998.
- 2 - ANASTAS, P. T., KIRCHOFF, M. M. e WILIAMSON, T. C., Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, **Appl. Catal. A: General**, v. 221, p. 3-13, 2001.
- 3 - MITSUTANI, A. Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes, **Catal. Today**, v. 73, p. 57-63, 2002.
- 4 - WILSON, K. e CLARK, J. Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis, **Pure appl. Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1313-1319, 2000.
- 5 - KOYANO, G., UENO, K. e MISONO, M., Three types of acid catalysis in liquid phase of metal salts of 12-tungstophosphoric acid,  $M_X^{n+}H_{3-nx}W_{12}O_{40}$ , **Appl. Catal. A: General**, v. 181, p. 267-275, 1999.
- 6 - CAVANI, F., Heteropolycompounds-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties, **Catal. Today**, v. 41, p. 73-83, 1998.
- 7 - KOZHEVNIKOV, I. V., Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine synthesis, **Catal. Review – Science Engineering**, v. 37, n. 3, p. 311-352, 1995.
- 8 - MIZUNO, N. e MISONO, M., Heteropolyanions in catalysis, *J. Mol. Catal.*, v. 86, p. 319-342, 1994.
- 9 - KOZHEVNIKOV, I. V., Advances in catalysis by heteropoly acids, **Russian Chem. Reviews**, v. 56, n. 9, p. 811-825, 1987.
- 10 - PIZZIO, L. R., VÁZQUEZ, P. G., CÁCERES, C. V. e BLANCO, M. N., Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions, **Appl. Catal.**, v. 204, p. 107-116, 2000.
- 11 - LOPÉZ-SALINAS, E., HERNÁNDEZ-CORTÉZ, J. G., CORTÉS-JÁCOME, M. A., NAVARRESTE, J., LIANOS, M. E., VÁZQUEZ, A., ARMENDÁRIZ, H. e LÓPEZ, T., Skeletal isomerization of 1-butene on 12-tungstophosphoric acid supported on zircônia, **Appl. Catal.**, v 175, p. 43-53, 1998.
- 12 - CARDOSO, L. A.M., GOMES JÚNIOR, W. A., GONZAGA, A. R. E., AGUIAR, L. M. G. e ANDRADE, H. M. C., Friedel-Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over sílica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO<sub>2</sub>), **J. Mol. Catal. A: Chemical**, v. 209, p. 189-197, 2004.
- 13 - KOZHEVNIKOV, I. V., **Catalysts for fine chemical synthesis: Catalysis by polyoxometalates**, v. 2, Wiley, Chichester-England, 2002.
- 14 - MISONO, M., Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state, **Chem. Commun.** p.1141-1152, 2001.
- 15 - CORMA, A., Solid acid catalysts, **Current Opinion in solid State & Materials Science**, v. 2, p. 63-75, 1997.

- 16 - CORMA, A., Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions, **Chem. Review**, v. 95, p. 559-614, 1995.
- 17 - PAZÉ, C., BORDIGA, S. e ZECCHINA, A., H<sub>2</sub>O interaction with solid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: An IR study, **Langmuir**, v. 16, p. 8139-8144, 2000.
- 18 - BARDIN, B. B., BORDAWEKAR, S. V., NEUROCH, M. e DAVIS, R. J.s, Acidity of Keggin-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations, **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 10817-10825, 1998.
- 19 - DRAGO, R. S, DIAS, J. A. e MAIER, T. O., An acidity scale for Bronsted acids including H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, **J. Am. Chem. Soc.** V. 119, p. 7702-7710, 1997.
- 20 - DIAS, J. A., OSEGOVIC, J. P. e DRAGO, R. S., The solid acidity of 12-tungstophosphoric acid, **J. of Catal.**, v. 183, p. 83-90, 1999.
- 21 - KOZHEVNIKOVA, E. F., e KOZHEVNIKOV, I. V., A calorimetric study of the acidity of bulk and sílica-supported heteropoly acid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, **J. of Catal.**, v. 224, p.164-169, 2004.
- 22 - CORMA, A., MARTINEZ, A., e MARTINEZ, C., Acidic Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and K<sup>+</sup> salts of 12-tungstophosphoric acid as solid catalysts for isobutane/2-butene alkylation, **J. of Catal.**, v. 164, p. 422-432, 1996.
- 23 - CORMA, A., MARTINEZ, A., e MARTINEZ, C., Acidic Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and K<sup>+</sup> salts of 12-tungstophosphoric acid as solid catalysts for isobutane/2-butene alkylation, **J. of Catal.**, v. 164, p. 422-432, 1996.
- 24 - BHATT, N., PATEL, A., SELVAM, P. e SIDHPURIA, K., Fresh and calcined supported 12-tungstosilicic acid: Synthesis, characterization and application to some acid catalyzed reaction, **J. of Mol. Catal. A: Chemical**, v. 275, p.14-24, 2007.
- 25 - TIMOFEEVA, M. N., DEMIDOV, A. V., DAVYDOV, A. A. e KOZHEVNIKOV, I. V., UV-Vis and ESR spectroscopic study of the adsorption of arenes on the heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, **J. Mol. Catal. A: General**, v. 79, p. 21-28, 1993.
- 26 - CARDOSO, L. A. M., **Isomerização esquelética de butenos lineares catalisadas por heteropoliácidos tipo  $\alpha$ -Keggin H<sub>3+n</sub>PM<sub>12-n</sub>V<sub>n</sub>O<sub>40</sub>**, 1996, Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.
- 27 - KAPUSTIN, G. I., BRUEVA, T. R., KLYACHKO, A. L., TIMOFEEVA, M. N., KULIKOV, S. M. e KOZHEVNIKOV, I. V., A study of the acidity of heteropoly acids. **Kinet. Katal.**, v. 31, p. 1017-1020, 1990.
- 28 - CHU, W-L. YANG, X-G, YE, X-K e WU, Y., Adsorption of PMo<sub>12</sub> and SiMo<sub>12</sub> on activated carbon in aqueous and acidic media, v.12, p. 4185-4189, 1996.
- 29 - MARME, F., G. Coudurier e J. C. Védrine, Acid-type catalytic properties of heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on various porous sílica-based material, **Micropor. and Mesopor. Mater.**, v. 22, p 151-163, 1998.
- 30 - YANG, W., BILLY, J., TAÂRIT, B., VÉDRINE, J. C. e ESSAYEM, N., H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on modified mesoporous sílica: Catalytic activity in n-butane isomerisation

- and situ FTIR study comparison with microporous  $Cs_xH_3 - xPW_{12}O_{40}$ , **Catal. Today**, v.73, p.153-165, 2002.
- 31 - YADAV, G. D. e KRISHNAN, M.S., Solid acid catalysed acylation of 2-methoxynaphthalene: role of intraparticle diffusional resistance, **Chem. Eng. Science**, v. 54, p. 4189, 1999.
- 32 - EDWARDS, J. C., THIEL, C. Y., BENAC, B. e KNIFTON, J. F., Solid-state NMR and FTIR investigation of 12-tungstophosphoric acid on  $TiO_2$ , **Catal. Letter**, v. 51, p. 77-83, 1998.
- 33 - IZUMI, Y., URABE, K. e ONAKA, M., Advances in liquid-phase organic reactions using heteropolyacid clay, **Micropor. and Mesopor. Mater.**, v. 21, p. 227-233, 1998.
- 34 - IZUMI, Y., HISANO, K. e HIDA, T., Acid catalysis of silica-included heteropolyacid in polar reaction media, **Appl. Catal. A: General**, v. 181, p. 277-282, 1999.
- 35 - OKUHARA, T., WATANABE, H., NISHIMURA, T., INUMARU, R. e MISONO, M., Microstructure of cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid relevant to novel acid catalysis, **Chem. Mater.**, v. 12, p. 2233-2238, 2000.
- 36 - DIAS, J. A., CALIMAN, E. e DIAS, S. C. L., Effects of cesium ion Exchange on acidity of 12-tungstophosphoric acid, **Micropor. and Mesopor. Mater.**, v. 76, p. 221-232, 2004.
- 37 - HABER, J., MATACHOWSKI, I., MUCHA, D., STOCH, J. e SARV, P., New evidence on the structure of potassium salts of 12-tungstophosphoric acid,  $K_xH_3 - xPW_{12}O_{40}$ , **Inorg. Chem.** v. 44, p. 6695-6703, 2005.
- 38 - MISONO, M., Acid catalysts for clean production. Green aspects of heteropolyacids catalysts, **Surf. Chem. and Catal**, v.3, p. 471-475, 2000.
- 39 - IZUMI, Y., OGAWA, M. e URABE, K., Alkali metal salts and ammonium salts of Keggin-type heteropolyacids as solid acid catalysts for liquid-phase Friedel-Crafts reaction, **Appl. Catal. A: General**, v. 132, p. 127-140, 1995.
- 40 - ATKINS, P.W., **Physical Chemistry**, 5<sup>a</sup> ed., Oxford Press, 1994.
- 41 - IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), **Handbook**, v. 2, n. 2, p. 57, 1976.
- 42 - RAO, P. M., LANDAU, M.V., WOLFSON, A., SHAPIRA-TCHELET, A.M. e HERSKOWITZ, M., Cesium salt of a heteropolyacid in nanotubular channels and on the external surface of SBA-15 crystals: preparation and performance as acidic catalysts, **Micropor. and Mesopor. Mater.**, v.80, p.43-55, 2005.
- 43 - SEPÚLVEDA, J.H., YORI, J.C. E VERA, C.R. Repeated use of supported  $H_3PW_{12}O_{40}$  catalysts in the liquid phase esterification of acetic acid with butanol, **Appl. Catal. A: General**, v. 288, p. 18-24, 2005.
- 44 - OLAH, G. A., **Friedel Crafts Chemistry**, Wiley, New York, 1973
- 45 - CAREY, F. A. and SUNDBERG, R. J., **Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms**, 3<sup>a</sup> ed, Plenum Press, New York, 1990.



- 46 - ANDY, P., GARCIA-MARTINEZ, J., LEE G., GONZALEZ, H., JONES, C. W. e DAVIS, M. E., Acylation of 2-methoxynaphthalene and isobutylbenzene over zeolite beta, **J. of Catal.**, v.192, p. 215-223, 2000.
- 47 - BERREGHIS, A., FROMENTIN, E. e GUISET, M., Acetylation of 2-methoxynaphthalene with acetic anhydride over a series of dealuminated HBEA zeolites, **Catal. Letters**, v.68, p.121-127, 2000.
- 48 - GUNNEWEGH, E. A., GOPIE, S. S. e VAN BEKKUM, H., MCM-41 type molecular sieves as catalysts for the Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphthalene, **J. Mol. Catal. A: General**, v. 106, p.151, 1996.
- 49 - YADAV, G. D. e M.S.M. MUJEEBUR RABUMAN, Synergism of ultrasound and solid acids in intensification of Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphthalene with acetic anhydride, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 10, p. 135-138, 2003.
- 50 - BOTELLA, P., CORMA, A., NAVARRO, M.T., REY, F. e SASTRE, G., On the shape selective acylation of 2-methoxynaphthalene over polymorph C de Beta (ITQ-17), **J. of Catal.**, v. 217, p. 406-416, 2003.
- 51 - FROMENTIN, E., COUSTARD, J. M. e GUISET, M., Mechanism of 1-acetyl-2-methoxynaphthalene isomerisation over a HBEA zeolite, **J. of Catal.**, v. 190, p. 433-438, 2000.
- 52 - DEROUANE, E. G., CREHAN, G., DILON, C. J., BETHELL, D., DEROUANE, S.B., Zeolite catalyst as solid solvents in fine synthesis: 1- catalyst deactivation in the Friedel-Crafts of anisole, **J. of Catal.**, v. 187, p. 209-218, 1999.
- 53 - MERIC, P., FINIELS, A. e MOREAU, P., Kinetics of 2-methoxynaphthalene acetylation with acetic anhydride over dealuminated HY zeolites, **J. Mol. Catal. A: Chemical**, v.189, p. 251-262, 2002.
- 54 - CORMA, A., CLIMENT, M. J., GARCIA, H. e PRIMO, J., Design of synthetic zeolites as catalysts in organic reactions: acylation of anisole by acyl chlorides or carboxylic acids over acid zeolites, **Appl. Catal.**, v. 49, p.109-123, 1989.

- 55 - CHICHE, B., FINIELS A., GAUTHIER, C. e GENESTE, P., Friedel-Crafts acylation of toluene and p-xylene with 146 carboxylic acids catalyzed by zeolites, **J. Org. chem**, v. 51, p. 2128-2130, 1986.
- 56 - HARVEY, G., BINDER, G. e PRINS, R., The contribution of the external surface to the catalytic activity of zeolite beta, **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 94, p. 397-404, 1998.
- 57 - KIM, S. D., LEE, K. H., LEE, J. S., KIM, Y. G. e YOON, K. E., The regioselectividade acylation of 2-methoxynaphthalene to 2-acetyl-6-methoxynaphthalene over zeolite beta, **J. Mol. Catal. A: Chemical**, v. 152, p. 33, 2000.
- 58 - KANTAM, M. L., RANGANATH, V. S., SATEESH, M., KUMAR, K. B. S. e CHOUDARY, B. M., Friedel-Crafts acylation of aromatics and heteroaromatics by beta zeolite, **J. Mol. Catal. A: Chemical**, v. 225, p. 15-20, 2005.
- 59 - HEINICHEN, H. K. e HOLDERICK, W. F., Acylation of 2-methoxynaphthalene in the presence os modified zeolite HBEA, **J. of Catal.**, v. 185, p. 408-414, 1999.
- 60 - BOTELLA, P., CORMA, A. e SASTRE, G., AI-ITQ-7, a shape-selective zeolite for acylation of 2-methoxynaphthalene, **J. of Catal.**, v. 197, p. 81-90, 2001.
- 61 - CASAGRANDE, M., STORARO, L., LENARDA, M. e GANZERLA, R., Highly selective Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphthalene catalyzed by H-BEA zeolite, **Appl. Catal. A: General**, v. 201, p. 263, 2000.
- 62 - PATIL, S. P. e YADAV, G. D., Selective acylation of methoxynaphthalene by large pore zeolites: catalyst selection through molecular modeling, **Computational Biology and Chemistry**, v. 27, p. 393-404, 2003.
- 63 - CHOUDARY, B. M., SATEESH, M., KANTAM, M. L., PRASAD, K. V. R., Acylation of aromatic ethers with acid anhydrides in the presence of cation-exchanged clays, **Appl. Catal. A: General**, v. 171, p. 155-160, 1998.
- 64 - GOMES JÚNIOR, W. A., CARDOSO, L. A. M., GONZAGA, A. R., AGUIAR, L. M G. e ANDRADE, H. M. C., influence of extraction methods to remove organic templates from Al-MCM-41 molecular sieves, **Mater. Chem. and Phys.**, v.93, p. 133-137, 2005.

- 65 - GOMES JÚNIOR, W. A., CRUZ, A. P. S., CARDOSO, L. A. M., GONZAGA, A. R. E., NERY, M. S., AGUIAR, L. M. G. e ANDRADE, H. M. C., Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético utilizando o ácido dodecafosfotúngstico (HPW) como catalisador, **26ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química**, CT016, Poços de Caldas-MG, 2003.
- 66 - HWANG, K. Y. e RHEE, H. K., Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphthalene over H-beta catalysts: effect of Si/Al ratio, **React. Kinetic Catal. Letter**, v. 79, p. 189-196, 2003.
- 67 - YUAN, B., LI, Z., LIU, Y. E ZHANG, S., Liquid phase acylation of 2-methylnaphthalene catalyzed by H-beta zeolite, **J. Mol. Catal. A: Chemical**, v. 280, p.210-218, 2008.
- 68 - HITZ, H. e PRINS, R., Influence of template extraction on structure, activity and stability of MCM-41 catalysts, **J. of Catal.**, v. 168, p. 194-206, 1997.
- 69 - SELVARAJ, M., LEE, K., YOO, K. S., LEE, T.G., Synthesis of 2-acetyl-6-methoxynaphthalene using mesoporous  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-MCM-41}$  molecular sieves, **Micropor. and Mesopor. Mater.**, v. 81, p. 343-355, 2005.
- 70 - GIRDLER, R. B., GORE, P. H. e HOSKINS, J. A., A re-examination of the Friedel-Crafts acetylation of 2-methoxynaphthalene, **J. of the Chem. Soc. C – Organic**, v. 2, p. 181-190, 1966.
- 71 - DOMINGUEZ, J. N., CHARRIS, J. E., LOBO, G., DOMINGUEZ, N. G., MORENO, M. M., RIGGIONE, F., SANCHEZ, E., OLSON, J. e ROSENTHAL, P. J., Synthesis of Quinolinylnyl chalcones and evaluation of their antimalarial activity, **J. Medicinal chem.**, v.36, p. 555-560, 2001.
- 72 - CLIMENT, M. J., CORMA, A., IBORRA, S. e PRIMO, J., Base catalysis for fine chemicals production: Claisen-Schmidt condensation on zeolites and hydrotalcites for the production of chalcones and flavanones of pharmaceutical interest, **J. of catal.**, v.151, p. 60-66, 1995.
- 73 - KO, H. H., TSAO, L. T., YU, K. L., LIU, C. T., WANG, J. P. e LIN, C. N., Structure-activity relationship studies on chalcones derivatives: the potent inhibition of chemical mediators release, **Bioorganic & Med. Chem.**, v. 11, p. 105-111, 2003.
- 74 - HSIEH, H. K., LEE, T. H., WANG, J. P., WANG, J. J. e LIN, C. N., Synthesis and anti-inflammatory effect of chalcones and related compounds, **Pharmaceutical Research**, v. 15, n.1, p. 39-46, 1998.

- 75 - WON, S. J., LIU, C. T., TSAO, L. T., WENG, J. R., KO, H. H., WANG, J. P. e LIN, C. N., Synthetic chalcones as potential anti-inflammatory and cancer chemopreventive agents, **European J. Chem.**, v. 40, p. 103-112, 2005.
- 76 - XIA, Y., YANG, Z-Y, XIA, P., BASTOW, K. F., NAKANISHI, Y. e LEE K-H, Anti-tumor agents. Part 202: Novel 2'-amino Chalcones: Design, synthesis and biological evaluation, **Bioorganic & Med. Chem. Letters**, v. 10, p. 699-701, 2000.
- 77 - DREXLER, M. T. e AMIRIDS, M. D., The effect of solvents on the heterogeneous synthesis of flavanone over MgO, **J. of Catal.**, v. 214, p. 136-145, 2003.
- 78 - HARGROVE, S. C. e AMIRIDIS, M. D., Substitution effects in the heterogeneous catalytic synthesis of flavanones over MgO, **Catal. Comm.**, v. 3, p. 557-563, 2002.
- 79 - CHOUDARY, B. M., RANGANATH, K. V. S., YADAV, J. e KANTAM, L., Synthesis of flavanones using nonocrystalline MgO, **Tetrahedron Letters**, v. 46, p. 1369-1371, 2005.
- 80 - SARAVANAMURUGAN, S., PALANICHAMY, M., ARABINDOO, B. e MURUGESAN, V., Solvent free synthesis of chalcones and flavanone over zinc oxide supported metal oxide catalysts, **Catal. Comm.**, v. 6, p. 399-403, 2005.
- 81 - DHAR, D. N., **Chemistry of chalcones and related compounds**, Wiley, New York, 1981.
- 82 - GUIDA, A., LHOUTY, M. H., TICHIT, D., FIGUEIRAS, F. e GENESTE, P., Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of condensation, intramolecular condensation of acetylacetone and synthesis of chalcone, **Appl. Catal. A: General**, v. 164, p. 251-264, 1997.
- 83 - CLIMENT, M. J., CORMA, A., IBORRA, S. e VELTY, A., Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest, **J. of Catal.**, v. 221, p. 474-482, 2004.
- 84 - SEBTI, S., SOLHY, A., TAHIR, R. e SMAHI, A., Modified hydroxyapatite with sodium nitrate: an efficient new solid catalyst for the Claisen-Schmidt condensation, **Appl. Catal. A: General**, v. 235, p. 273-281, 2002.
- 85 - SEBTI, S., SOLHY, A., SMAHI, A., KOSSIR, A. e OUMIOUN, H., Dramatic activity enhancement of natural phosphate catalyst by lithium nitrate. An efficient synthesis of chalcones, **Catal. Comm.**, v. 3, p. 335-339, 2002.
- 86 - SEBTI, S., SABER, A., RHIHIL, A., NAZIH, R. e TAHIR, R., Claisen-Schmidt condensation catalysis by natural phosphate, **Appl. Catal. A: General**, v. 206, p. 217-220, 2001.
- 87 - SEBTI, S., SOLHY, A., TAHIR, R., BOULAAJAJ, S., MAYORAL, J. A., FRAILE, J. M., KOSSIR, A. e OUMIMOUN, H., Calcined sodium nitrate/natural phosphate: an extremely active catalyst for the easy synthesis of chalcones in heterogeneous media, **Tetrahedron Letters**, v. 42, p. 7953-7955, 2001.
- 88 - SEBTI, S., SOLHY, A., TAHIR, R., ABDELATIF, S., BOULAAJAJ, S., MAYORAL, J. A., GARCIA, J. I., FRAILE, J. M., KOSSIR, A. e OUMIMOUN, H., Application of natural

phosphate modified with sodium nitrate in the synthesis of chalcones: a soft and clean method, **J. of Catal.**, v. 213, p. 1-6, 2003.

89 - LI, J. T., YANG, W. Z., WANG, S. X., LI, S. H. e LI, T. S., Improved synthesis of chalcones under ultrasound irradiation, **Ultrasonic Sonochemistry**, v.9, p. 237-239, 2002.

90 - FUENTES, A., MARINAS, J. M. e SINISTERRA, J. V., Catalyzed synthesis of chalcones interfacial solid-liquid conditions with ultrasound, **Tetrahedron Letters**, v. 28, n. 39, p. 4541-4544, 1987.

91 - DURÁN-VALLE, C. J., FONSECA, I. M., CALVINO-CASILDA, V., PICALLO, M., LOPES-PEINADO, A. J. e MARTIN-ARANDO, R. M., Sonocatalysis and alkaline-doped carbons: an efficient method for the synthesis of chalcones in heterogeneous media, **Catal. Today**, v. 107-108, p. 500-506, 2005.

92 - FORMENTIN, P., GARCIA, H. e LEYVA, A., Assessment of the suitability of imidazolium ionic liquids as reaction médium for base-catalysed reactions case of Knoevenagel and Claisen-Schmidt reactions, **J. Mol. Catal. A: Chemical**, v. 214, p. 137-142, 2004.

93 - PETROV, O., IVANOVA, Y. e GEROVA, M.,  $\text{SOCl}_2/\text{EtOH}$ : Catalytic system for synthesis of Chalcones, **Catal. Comm.**, v. 9, p. 315-316, 2008.

94 - SHYLESH, S., SAMUEL, P.P., SRILAKSHMI, C., PARICHA, R., SINGH, A.P., Sulfonic acid functionalized mesoporous silicas and organosilicas: Synthesis, characterization and catalytic applications, **J. of Mol. Catal. A: Chemical**, v. 274, p. 153-158, 2007.

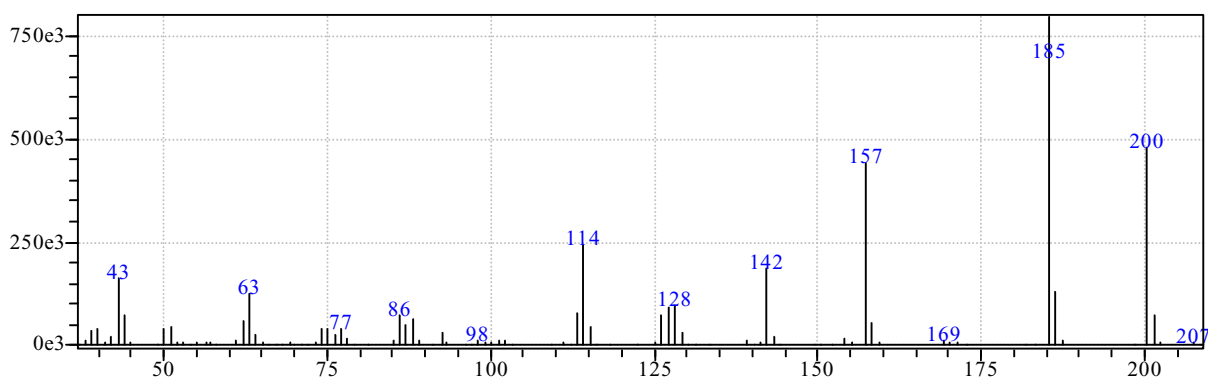
95 - TICHIT, D., GUIDA, A., CHICHE, B. H., FIGUEIRAS, F., AUROUX, A. BARTOLINE, D. e GARRONE, E., Textural properties and catalytic activity of hidrotalcites, **J. Catal.**, v. 151, p. 50-59, 1995.

# Anexos

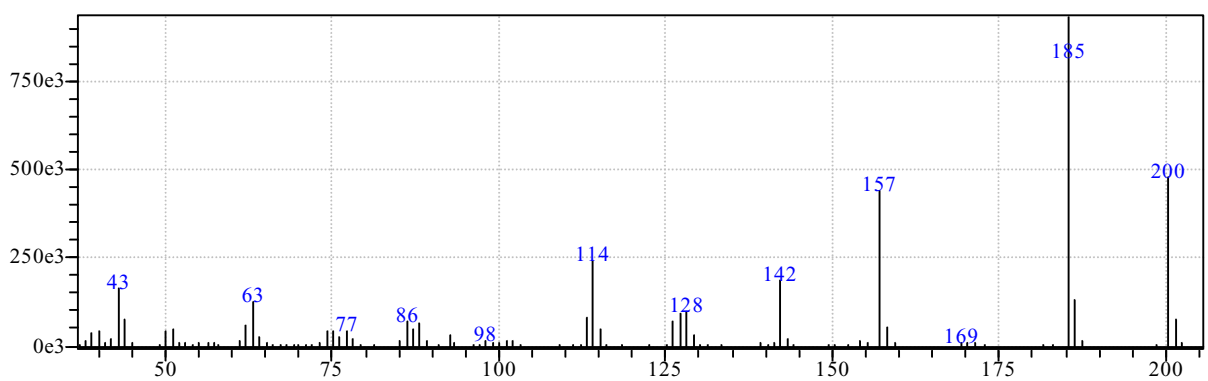
## Espectros de massas

### Reação de acilação do 2-MN com anidrido acético.

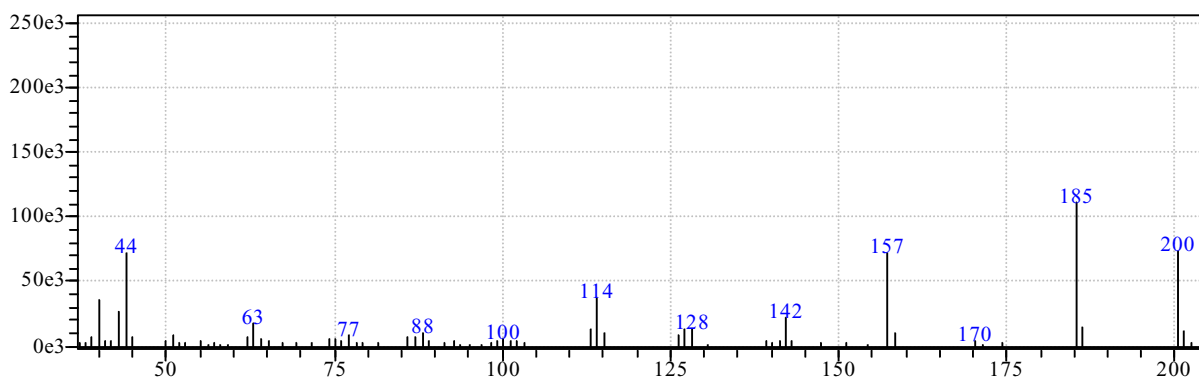
- 1-acetil-2-metoxinaftaleno (PM = 200)



- 2-acetil-6-metoxinaftaleno (PM = 200)

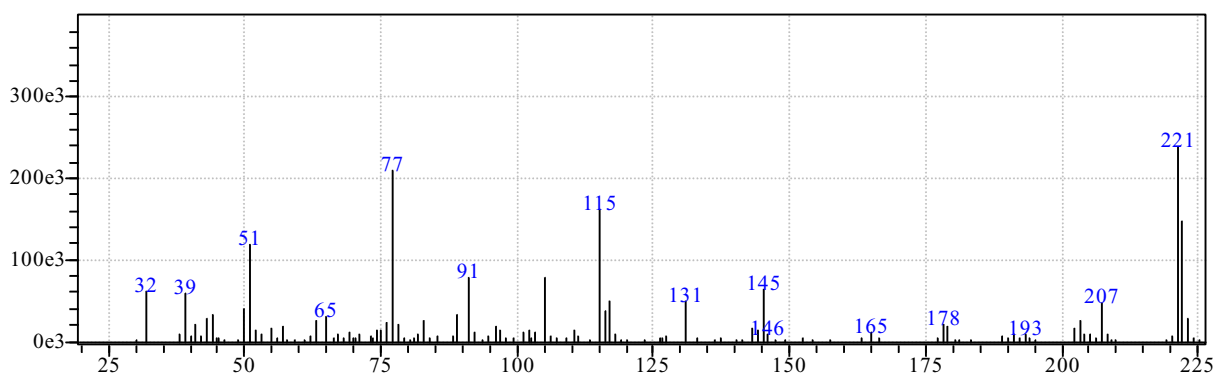


- 2-acetil-8-metoxinaftaleno (PM = 200)



### Reação de autocondensação da acetofenona

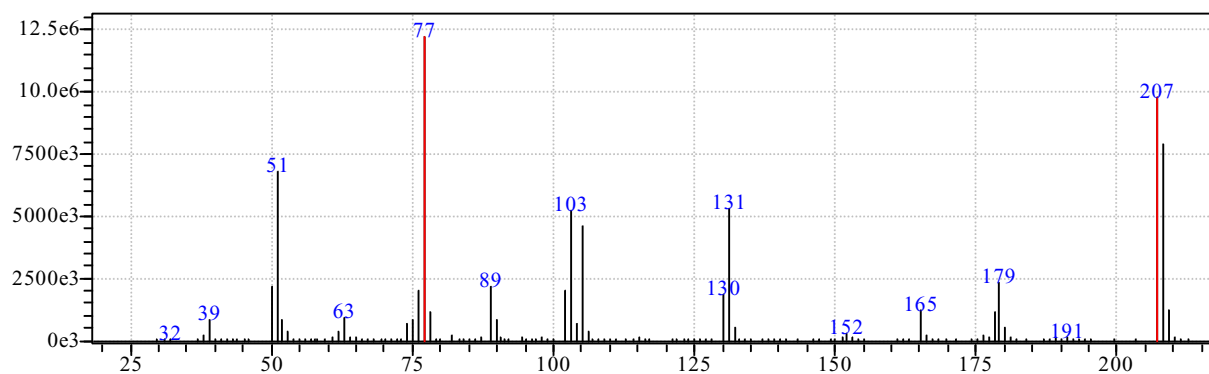
- 1,3-difenil-2-butenona (PM = 222)



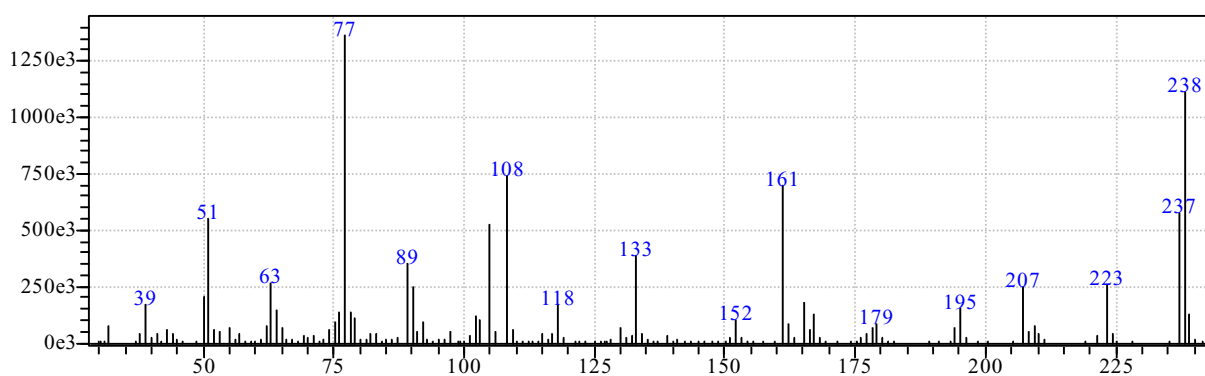


**Produto de condensação cruzada****Reação de condensação da acetofenona com benzaldeído**

- 1,3-difenil-2-propenona (E) (PM = 208)

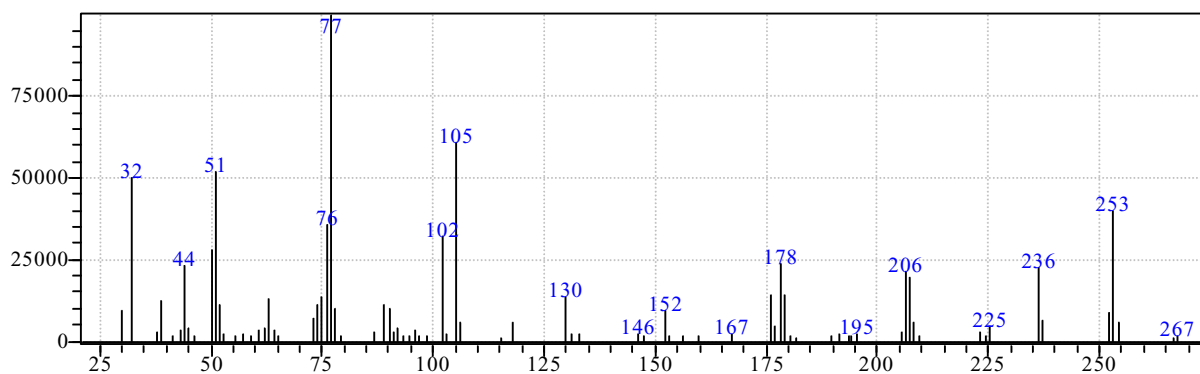
**Reação de condensação da acetofenona com 4-metoxibenzaldeído**

- 1-fenil-3(4-metoxifenil)- prop-2-enona (PM = 238)

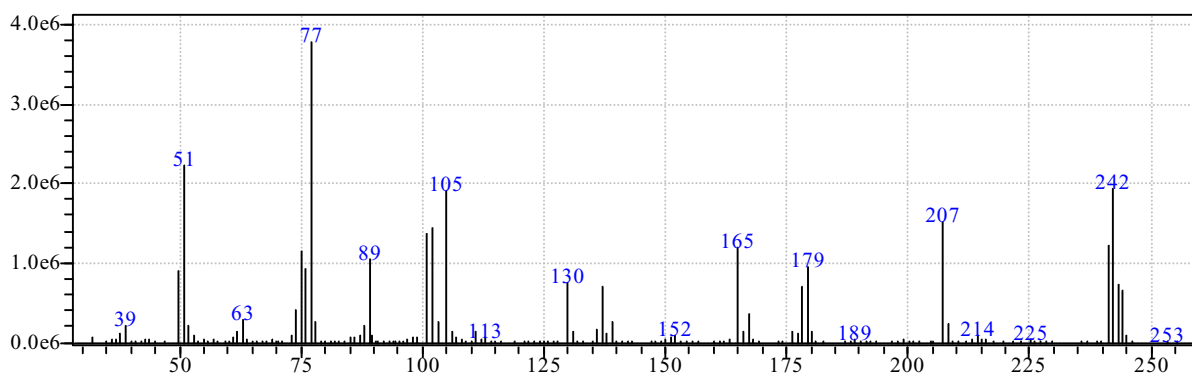


**Reação de condensação da acetofenona com 4-nitrobenzaldeido**

- 1-fenil-3(4-nitrofenil)-prop-2-enona (PM = 253)

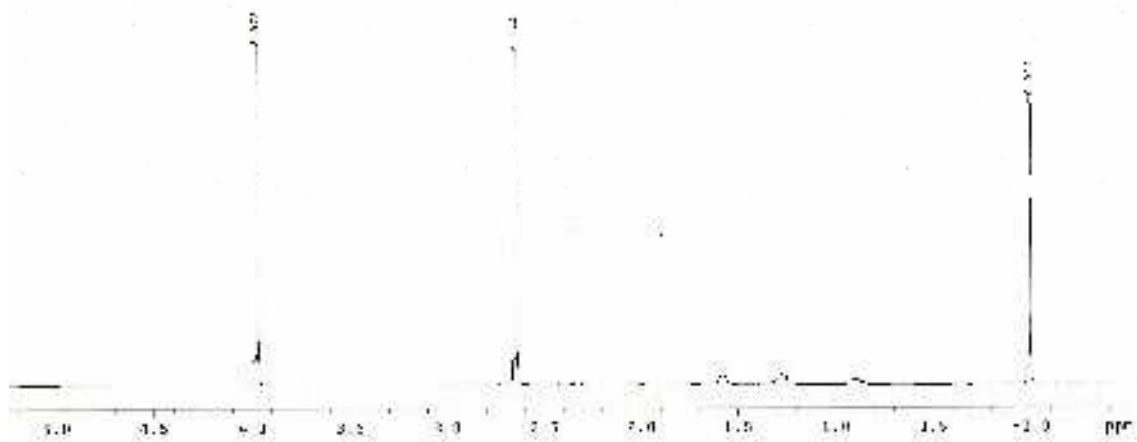
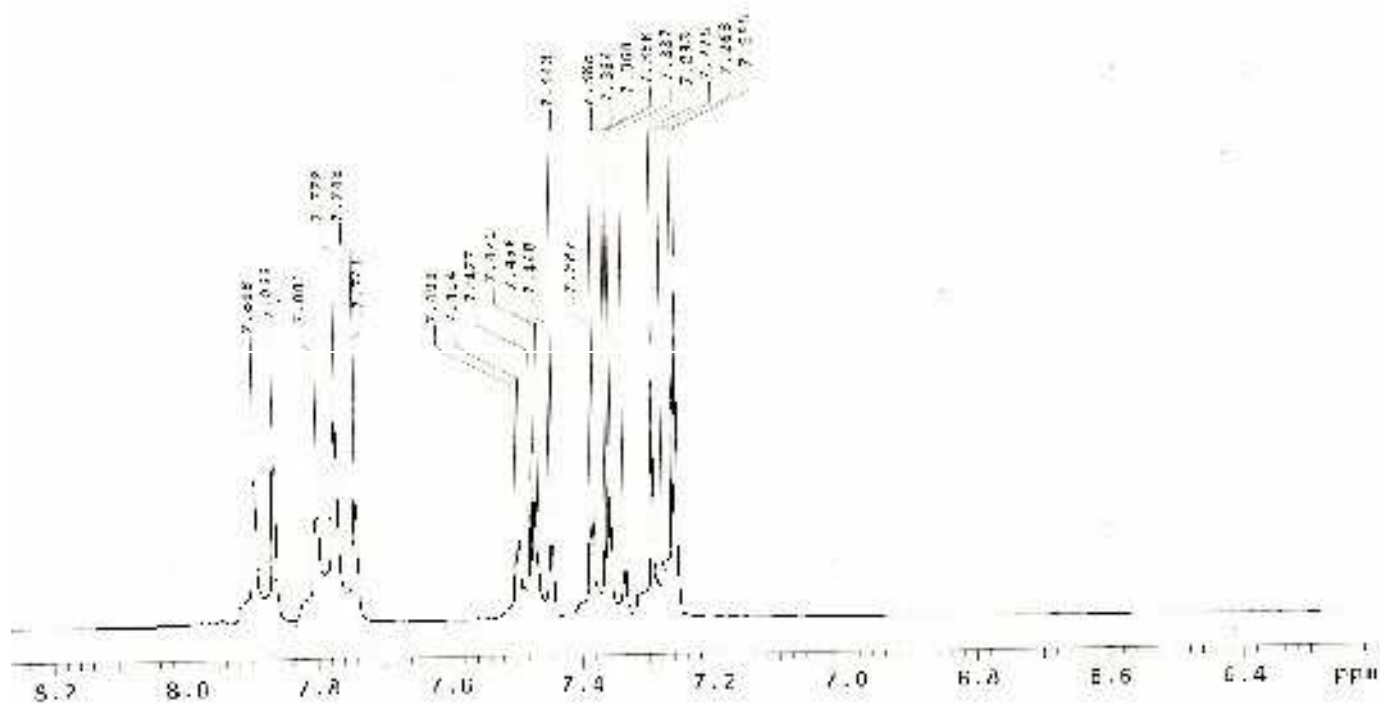
**Reação de condensação da acetofenona com 4-clorobenzaldeido**

- 1-fenil-3(4-clorofenil)- prop-2-enona (PM = 242)

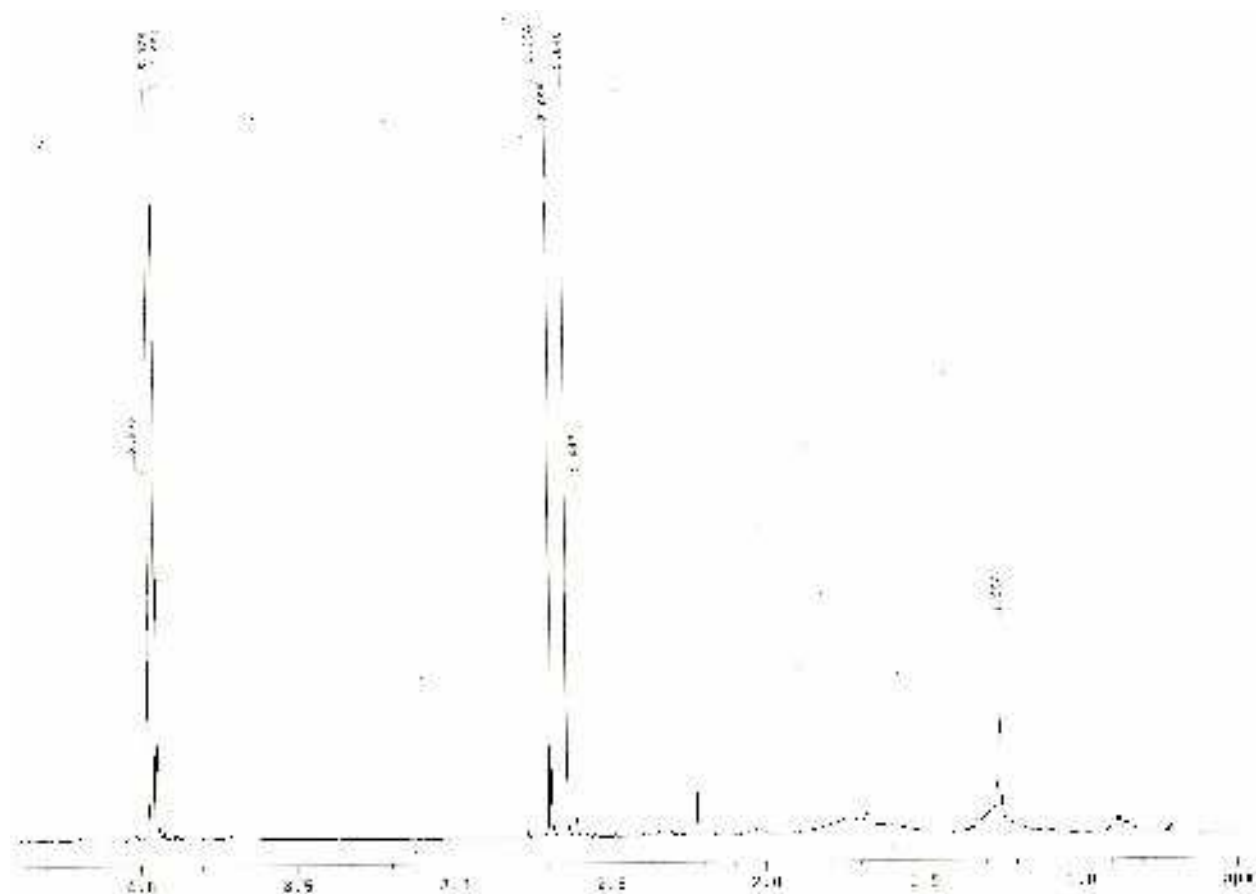
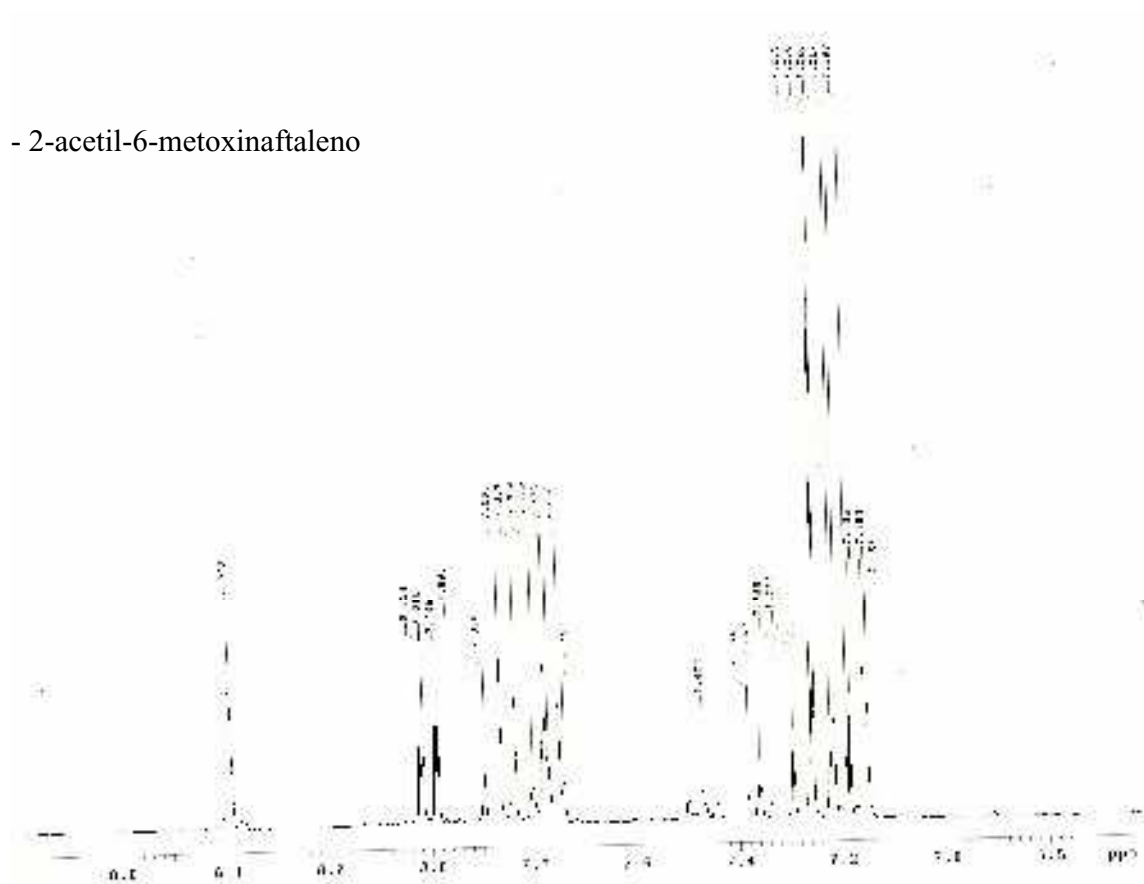


Espectros de  $^1\text{H}$  RMN

- 1-acetil-2-metoxinaftaleno



- 2-acetil-6-metoxinaftaleno



## Cálculos

### 1- TOF -Turnover frequency

$$\text{TOF} = \frac{\text{Conversão (mmol)}}{\text{H}^+ \text{ (mmol) } t \text{ (h)}}$$

Conversão do 2-metoxinaftaleno

H<sup>+</sup> = Número de sítios ácidos por massa de catalisador (Tabela 5)

t = tempo em hora.

Exemplo: Reação sobre HPW (100mg) em nitrobenzeno a 130°C (Tabela 6)

$$\text{TOF} = \frac{0,635 \times 3 \text{ (mmol)}}{0,091 \text{ (mmol)} \times 1 \text{ h}}$$

$$\text{TOF} = 20,9 \text{ h}^{-1}$$

### 2-Velocidade inicial (v<sub>0</sub>)

$$v_0 = \frac{([2\text{-MN}]_0 - [2\text{-MN}]_1) \text{ (mmolL}^{-1}\text{)}}{\text{H}^+ \text{ (mmol) } t \text{ (s)}}$$

[2-MN]<sub>0</sub> = Concentração inicial do 2-MN

[2-MN]<sub>1</sub> = Concentração no tempo 1 minuto

H<sup>+</sup> = Número de sítios ácidos presente por grama de catalisador (Tabela 5)

t = tempo em segundos

Exemplo: Velocidade inicial sob as condições da Figura 30 para na concentração de anidrido acético de 200 mmol/L.

$$v_0 = \frac{600 - 562 \text{ (mmol/L)}}{0,013 \text{ mmol } 60\text{s}}$$

$$v_0 = 48,7 \text{ mmolL}^{-1}\text{s}^{-1} / \text{mmolH}^+$$

## Trabalhos Publicados

- 1 - Friedel-Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over sílica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO<sub>4</sub>)  
Periódico – Journal of Molecular Catalysis A: Chemical  
Ano: 2004  
Volume: 209  
Páginas: 189-197
- 2 - Influence of extraction methods to remove organic templates from Al-MCM-41 molecular sieves  
Periódico: Materials Chemistry and Physics  
Ano: 2005  
Volume: 93  
Páginas: 133-137
- 3 - Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético na presença de ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica  
Apresentação: 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul  
Promoção: Sociedade Brasileira de Catálise  
Período: Setembro de 2005  
Local: Foz do Iguaçu
- 4 - Extração do direcionador de estrutura de uma peneira molecular do tipo MCM-41 em fluido supercrítico.  
Apresentação: Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul  
Promoção: Sociedade Brasileira de Catalise e Instituto Brasileiro do Petróleo  
Período: 15 a 18 de setembro de 2001  
Local: Rio Grande do Sul/RS
- 5 - Síntese do metoxicitronelal a partir do citronelal presente no óleo de *eucalyptus citriodora* catalisado por H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.  
Apresentação: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química  
Promoção: Sociedade Brasileira de Química  
Período: Junho de 2005  
Local: Poços de Caldas
- 6 - Síntese de chalconas a partir da condensação de Claisen-Schmidt utilizando o ácido dodecafosfotúngstico (HPW) como catalisador.  
Apresentação: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química  
Promoção: Sociedade Brasileira de Química

- Período: Junho de 2005  
Local: Poços de Caldas
- 7 - Síntese direta de dimetil carbonato a partir de metanol e dióxido de carbono sobre zircônia em condições supercrítica.  
Apresentação: 27<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química  
Promoção: Sociedade Brasileira de Química  
Período: maio de 2004  
Local: Salvador
- 8 - Síntese de hidroxiacetofenonas (HAF's) através da hidroxilação da acetofenona na presença de  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  e  $H_2O_2$ .  
Apresentação: 27<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química  
Promoção: Sociedade Brasileira de Química  
Período: maio de 2004  
Local: Salvador
- 9 - Acilação do fenol com ácido acético, em fase líquida na presença de ácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  (HPW).  
Apresentação: 27<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química  
Promoção: Sociedade Brasileira de Química  
Período: maio de 2004  
Local: Salvador
- 10 - Síntese dos ésteres graxos de glicerina utilizando catalisadores do tipo MCM-41.  
Apresentação: 27<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química  
Promoção: Sociedade Brasileira de Química  
Período: maio de 2004  
Local: Salvador
- 11 - Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético utilizando ácido dodecafosfotúngstico (HPW) como catalisador.  
Apresentação: 26<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química  
Promoção: Sociedade Brasileira de Química  
Período: 26-29 de maio de 2003  
Local: Poços de Caldas/MG
- 12 - Reação de glicólise do ácido láurico com catalisadores básico sólidos.  
Apresentação: 26<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química  
Promoção: Sociedade Brasileira de Química  
Período: 26-29 de maio de 2003  
Local: Poços de Caldas/MG
- 13 - Uso de dodecafosfotúngstico de céσιο ( $Cs_2HPW$ ) em reações Friedel-Crafts: acilação do fenol com ácido acético.  
Apresentação: 25<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Promoção: Sociedade Brasileira de Química  
Período: 20-23 de maio de 2002  
Local: Poços de Caldas/MG

- 14 - Estudo da reação de esterificação do ácido láurico com glicerol utilizando catalisadores MgO, BaO E ZnO  
Apresentação: 25<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química  
Promoção: Sociedade Brasileira de Química  
Período: 20-23 de maio de 2002  
Local: Poços de Caldas/MG

- 15 - Influência da extração do agente direcionador com fluido supercrítico na estrutura e atividade catalítica de peneira molecular do tipo MCM-41.  
Apresentação: XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise  
Promoção: Sociedade Ibero-americana de Catálise  
Período: 15-21 de setembro de 2002  
Local: Polamar – Ilha de Margarida - Venezuela