

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

VINÍCIUS ALEVATO NEVES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE CU E
AL COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO C-N**

RIO DE JANEIRO

FEVEREIRO DE 2016

VINÍCIUS ALEVATO NEVES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE CU E
AL COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES
DE ACOPLAMENTO CRUZADO C-N

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Fernando Brum Malta

Prof^a. Dr^a. Lucia Cruz de Sequeira Aguiar

Msc. Márcio Vieira da Costa

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2016

N511s Neves, Vinícius Alevato
Síntese e caracterização de hidróxidos duplos
lamelares de Cu e Al como catalisadores para
reações de acoplamento cruzado C-N / Vinícius
Alevato Neves. -- Rio de Janeiro, 2016.
69 f.

Orientador: Luiz Fernando Brum Malta.
Coorientadora: Lúcia Cruz de Sequeira Aguiar.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto
de Química, Bacharel em Química, 2016.

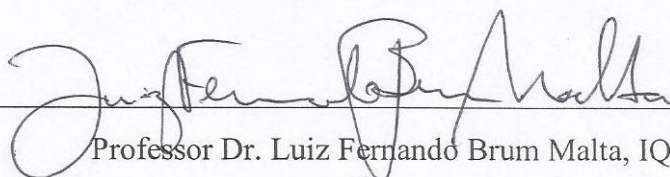
1. Hidróxido duplo lamelar. 2. Paládio. 3.
Estudo térmico. 4. Catálise. 5. Reação de
acoplamento. I. Malta, Luiz Fernando Brum,
orient. II. Aguiar, Lúcia Cruz de Sequeira,
coorient. III. Título.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE CU E AL
COMO CATALISADORES PARA REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO C-N

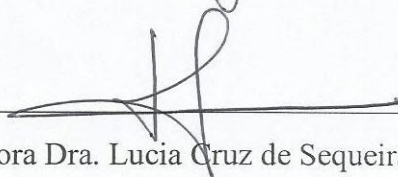
VINÍCIUS ALEVATO NEVES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química.

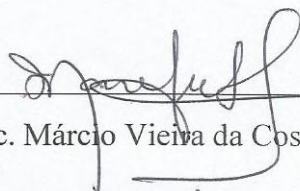
Aprovado por:



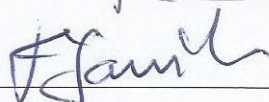
Professor Dr. Luiz Fernando Brum Malta, IQ/UFRJ



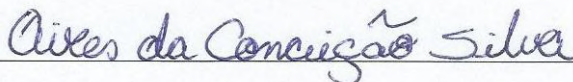
Professora Dra. Lucia Cruz de Sequeira Aguiar, IQ/UFRJ



Msc. Márcio Vieira da Costa, IQ/UFRJ



Professor Dr. Francisco Manoel dos Santos Garrido, IQ/UFRJ



Professor Dr. Aires da Conceição Silva, DPME/IBC

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2016

À minha família.

Este é apenas o começo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Márcia Amaral Alevato e Waldyr Neves Filho, pelo amor e apoio, pela boa educação e caráter que me proporcionaram desde sempre, e pelo constante incentivo aos meus estudos. Também à minha família, avó Nanci, Mônica, Mário, Letícia, e às crianças, Marinho, Beatriz e Rafael, por sempre estarem presente, pelos momentos maravilhosos e todo o amor

À minha namorada Thais Carneiro Guimarães, por todo o amor e companheirismo, por todos os momentos que está ao meu lado, de alegria e dificuldade, e por ter me feito um homem melhor. Agradeço também por ter me dado minha segunda família, que tem me feito muito feliz nestes últimos anos. Obrigado por tudo!

Ao prof. Luiz Fernando Brum Malta, por toda orientação, profissional e pessoal, e amizade que tive ao longo destes últimos anos. Foi meu primeiro contato com a química desde que entrei na UFRJ, foi fundamental para o meu crescimento acadêmico, e espero continuar crescendo e aprendendo com você no mestrado.

À prof^a. Lúcia Cruz de Sequeira Aguiar e a Márcio Vieira Costa, pela orientação e toda dedicação nestes últimos meses.

Aos colegas e amigos dos laboratórios 641 e 617 Suellen, Adriano, Thais Carneiro, prof^a. Jaqueline, Márcio, Thais Machado, Jaime, Paulo, Lorena e demais, por todo o companheirismo, aprendizado e momentos de descontração. Agradeço também a Thais por toda ajuda dentro do laboratório.

Aos amigos de longa data Vitor Silveira e Leonardo Luiz, por toda a amizade e bons momentos.

A todos os amigos e colegas do IQ, COSQ e CAIQ, por terem participado destes últimos 4 anos, nos quais vivi e aprendi muito.

A professora Marta Medeiros e professores Francisco Garrido, Emerson Ribeiro e Sergio Machado por terem proporcionado e/ou participado das minhas demais atividades de iniciação científica ao longo da graduação, e contribuíram diretamente para eu estar aqui hoje.

A todos os laboratórios que realizaram análise para este trabalho. Em especial ao laboratório 628, a Leonice e Glaucia.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPERJ por todo apoio financeiro.

E por fim, ao destino, por ter proporcionado este momento de grande realização e felicidade na minha vida.

“A natureza está escrita neste grande livro, que permanece continuamente aberto a frente dos nossos olhos (eu digo o Universo), mas não pode ser entendido sem primeiro aprender a compreender sua linguagem e conhecer os caracteres no qual está escrito. ”

Galileu Galilei

RESUMO

NEVES, Vinícius Alevato. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares de Cu e Al como catalisadores para reações de acoplamento cruzado C-N. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Reações de acoplamento cruzado C-N são importantes atores na síntese de moléculas de interesse para diversas áreas da ciência, dentre elas a ciência de materiais, que se utiliza destas para a manufatura de compostos empregados em OLEDs. Estes dispositivos são constituídos de moléculas que frequentemente apresentam cerne de carbazol ligado a grupos arilados e alquilados pelo seu átomo de N. Estas reações são catalisadas por espécies de Cu e Pd. Hidróxidos duplos lamelares são compostos com estrutura definida, formada por lamelas cristalinas de hidróxidos de cátions metálicos bi e trivalentes e espaços interlamelares preenchidos por ânions e moléculas neutras, os quais veem sendo destacadamente reportados como suporte de Pd em reações de acoplamento. O objetivo deste trabalho foi a síntese de materiais compósitos constituídos de Pd e HDL de Cu/Al e sua aplicação em reações de acoplamento cruzado C-N. Os HDLs sintetizados possuem fórmula $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, foram definidos parâmetros de síntese que permitiram a obtenção de amostras mais puras em HDL com de cristalinidade razoável e seu colapso estrutural frente atividade térmica ocorre de 120 a 600°C , passando por um oxi-hidróxido duplo e formando CuO e CuAl_2O_4 . Foram obtidos compósitos de HDL/Pd com 6,2% de Pd^0 impregnado na superfície, a partir do tratamento do HDL com $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ em DMF, e HDL $2\text{CuAl}[\text{PdCl}_4]$ com $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ intercalado no espaço interlamelar, a partir do tratamento com Na_2PdCl_4 em H_2O . O HDL $2\text{CuAl} \cdot \text{CO}_3$ e HDL/Pd promoveram rendimentos de 35 e 53%, respectivamente, na reação de síntese da N^l -(4-nitrofenil)-1,2-etanodiamina, em 8 horas em atmosfera ambiente, enquanto CuI promoveu 29%.

Palavras-chave: Hidróxido duplo lamelar, Paládio, Estudo térmico, Catálise, Reação de acoplamento.

ABSTRACT

NEVES, Vinícius Alevato. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares de Cu e Al como catalisadores para reações de acoplamento cruzado C-N. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

C-N Cross-coupling reactions are important actors in the synthesis of molecules of interest in many fields of science, among them the materials science, whom uses those in the manufacture of compounds used in OLEDs. These devices are constituted by molecules that frequently show a carbazole group bonded to aryl or alkyl groups by its N atom. These reactions are catalyzed by Cu and Pd compounds. Layered double hydroxides are compounds with a defined structure, composed by crystalline layers of metallic cations bi and trivalent and interlayer spaces filled by anions and neutral molecules, which has been reported as Pd support in coupling reactions. This work's objective was the synthesis of composite materials constituted by Pd and Cu/Al LDH and its application in C-N cross-coupling reaction. The LDHs synthetized have formula $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, there have been defined synthesis parameters that allowed the obtaining of purer samples of LDH with average crystallinity and its structural destruction due to thermal activity occurs from 120 to 600⁰C, passing through a double oxi-hydroxide and creating CuO and CuAl_2O_4 . There have been obtained composites of LDH/Pd with 6,2% of Pd⁰ impregnated in the surface, from the treatment of the LDH with $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ in DMF, and LDH $2\text{CuAl}[\text{PdCl}_4]$ with $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ intercalated in the interlayer space, from the treatment with Na_2PdCl_4 in H₂O. The LDH $2\text{CuAl} \cdot \text{CO}_3$ and the LDH/Pd promoted yields of 35 and 53%, respectively, in the synthesis of *N*'-(4-nitrophenyl)-1,2-ethanodiamine, in 8 hours in ambient atmosphere, as long as CuI promoted 29%.

Keywords: Layered double hydroxides, Palladium, Thermal study, Catalysis, Coupling reaction.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Representação das reações de Ullmann e de Ullmann-Goldberg.	22
Esquema 2	Representação da reação de Buchwald-Hartwig.	23
Esquema 3	Mecanismo proposto para reações de acoplamento C-N catalisadas por Pd.	24
Esquema 4	Reação de formação de HDLs por coprecipitação.	29
Esquema 5	Fluxograma dos métodos de síntese dos hidróxidos duplos lamelares.	35
Esquema 6	Fluxograma do método de intercalação/impregnação de PdCl ₄ ²⁻ /Pd ⁰ nos HDLs.	38
Esquema 7	Reação de síntese da <i>N</i> ^l -(4-nitrofenil)-1,2-etanodiamina.	40
Esquema 8	Cálculos das quantidades de CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cu e Al na amostra T1.	64
Esquema 9	Cálculos para determinação da fórmula unitária do HDL e da proporção HDL:malaquita na amostra T1.	65
Esquema 10	Cálculos para determinação do rendimento molar de produto formado na síntese da arildiamina.	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Moléculas empregadas em OLEDs, com destaque para ligações formadas por reações de acoplamento.	20
Figura 2	Estrutura de um Hidróxido Duplo Lamelar.	25
Figura 3	Politipos de um HDL.	26
Figura 4	Da esquerda para a direita: HDLs coprecipitado, impregnado com Pd ⁰ e intercalado com PdCl ₄ ²⁻ .	39
Figura 5	Difratograma de raios X do HDL T1.	41
Figura 6	Espectro de Infravermelho do HDL T1.	44
Figura 7	Curvas de análise termogravimétrica e termodiferencial do HDL T1.	46
Figura 8	Difratogramas de raio X e espectros de IV do HDL T1 a temperatura ambiente e calcinado a 200, 400, 600 e 800 ⁰ C.	47
Figura 9	Mecanismo de degradação térmica de um HDL.	48
Figura 10	Difratogramas de raio X e espectros de IV do HDL T1 a temperatura ambiente e calcinado a 80, 120 e 160 ⁰ C.	49
Figura 11	Difratogramas de raios X e espectros de IV dos materiais T1, T1Pd1, T1Pd2 e T1Pd3.	52
Figura 12	Curvas de análise termogravimétrica dos materiais T1, T1Pd1 e T1Pd2.	53
Figura 13	Curvas de TGA e DTA do HDL T1Pd3.	54
Figura 14	Espectro de RMN- ¹ H da mistura reacional (Entrada 6).	56
Figura 15	Difratograma de raios X do HDL T7.	67
Figura 16	Difratograma de raios X do HDL T8.	67

Figura 17	Difratograma de raios X do HDL T9.	68
Figura 18	Difratograma de raios X de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (malaquita).	68
Figura 19	Curvas de TGA e DTA de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (malaquita).	69
Figura 20	Curvas de TGA e DTA do PdCl_2 .	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Nomenclatura e definição de alguns grupos de HDLs naturais.	27
Tabela 2	Exemplos de minerais tipo-hidrotalcita e seus grupos.	28
Tabela 3	Parâmetros estudados nas sínteses de HDLs de Cu/Al.	37
Tabela 4	Parâmetros extras estudados na síntese de HDLs de Cu/Al.	37
Tabela 5	Relação de amostras de HDLs intercalados/impregnados com $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$.	39
Tabela 6	Influência da temperatura, método de coprecipitação e tipo de isolamento na síntese dos HDLs.	43
Tabela 7	Análise elementar de CHN do HDL T1.	45
Tabela 8	Análise elementar por EDS do resíduo da calcinação a 800°C do HDL T1.	45
Tabela 9	Perfil de perda de massa da amostra T1 a diferentes temperaturas.	50
Tabela 10	Quantidade de Pd impregnado nos compósitos e tamanho de cristalito.	52
Tabela 11	Porcentagens de perda de massa de T1, T1Pd1 e T1Pd2.	54
Tabela 12	Comparação entre atividade catalítica de: CuI, HDL T1 e $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.	56
Tabela 13	Comparação entre atividade catalítica de: CuI, HDL T1, T1Pd2 e $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (em atmosfera ambiente).	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CHN	Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
DRX	Difratometria de raios X
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DTA	Análise termodiferencial
EDS	Energia dispersiva de raios X
ETL	Camada transportadora de elétrons
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HTL	Camada transportadora de buracos
HOMO	Orbital de maior energia ocupado
IV	Infravermelho
LED	Diodo emissor de luz
LUMO	Orbital de menor energia desocupado
OLED	Diodo orgânico emissor de luz
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	Tris(dibenzilidenoacetona)-dipaládio(0)
RMN- ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)	19
1.2 Reações de acoplamento cruzado C-N	20
1.2.1 Reações de acoplamento cruzado C-N catalisadas por cobre	21
1.2.2 Reações de acoplamento cruzado C-N catalisadas por paládio	23
1.3 Hidróxidos Duplos Lamelares	25
1.3.1 Síntese e Propriedades	28
1.3.2 Aplicações dos Hidróxidos Duplos Lamelares	30
2 OBJETIVOS	32
3 PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 Métodos Físicos	33
3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho	33
3.1.2 Difratomia de Raios X de pó	33
3.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	33
3.1.4 Análise Elementar de CHN	34
3.1.5 Análise Termogravimétrica e Análise Termodiferencial	34
3.1.6 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	34
3.2 Materiais e Métodos	35
3.2.1 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares	35

3.2.2 Intercalação/Impregnação de PdCl ²⁻ ou Pd ₂ (dba) ₃ /Pd ⁰ nos HDLs	38
3.2.3 Estudo térmico dos HDLs	40
3.2.4 Síntese da <i>N</i> ^l -(4-nitrofenil)-1,2-etanodiamina	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Caracterização dos Hidróxidos Duplos Lamelares coprecipitados	41
4.1.1 Obtenção da fórmula unitária	45
4.1.2 Estudo térmico	46
4.2 Caracterização dos Hidróxidos Duplos Lamelares compósitos com Pd	51
4.3 Estudo da atividade catalítica dos HDLs coprecipitados e compósitos com Pd	55
4.3.1 Comparação entre as espécies de Cu	55
4.3.2 Comparação entre as espécies de Pd	57
5 CONCLUSÕES	59
6 TRABALHOS FUTUROS	60
7 REFERÊNCIAS	61
8 ANEXOS	64
8.1 Cálculos	64
8.1.1 Cálculo das quantidades de CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cu e Al na amostra T1	64

8.1.2 Determinação da fórmula unitária e proporção de HDL e malaquita na amostra T1	65
8.1.3 Rendimento molar	66
8.2 Difractogramas de raios X	67
8.3 Curvas de TGA e DTA	69

1 Introdução

1.1 Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)

Uma das fronteiras tecnológicas do século XXI é a manufatura de diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs; do inglês *organic light emitting diodes*). Estes dispositivos assemelham-se no seu funcionamento a diodos emissores de luz (LEDs; *light emitting diodes*), onde uma junção de materiais semicondutores transportadores de elétrons, tipo *n*, e transportadores de buracos, tipo *p*, chamada de junção *p-n*, proporciona o efeito de eletroluminescência: gera-se luz com a passagem de corrente elétrica. A combinação do par elétron-buraco, posicionados respectivamente na banda de condução e de valência dos materiais, acarreta na liberação de fótons em uma faixa de comprimentos de onda (SMART & MOORE, 2005). Esta faixa varia com a composição do material, e a combinação de diversos materiais pode ser usada para a manufatura de uma tela multicolorida, como a de um aparelho de televisão, um telefone celular ou um computador.

O princípio de funcionamento de um OLED está na deposição de uma camada fina de material orgânico entre os eletrodos do dispositivo, e com a aplicação de corrente elétrica ocorre a excitação de elétrons do orbital de maior energia ocupado (HOMO; *highest occupied molecular orbital*) para o orbital de menor energia desocupado (LUMO; *lowest unoccupied molecular orbital*), e a relaxação destes elétrons acarreta na liberação de fótons; este sistema assemelha-se ao de um LED correlacionando-se HOMO e LUMO com as bandas de valência e condução (CAVALLARI *et al.*, 2015). As moléculas deste material orgânico devem possuir conjugação de elétrons π , são condutoras eletrônicas semelhantes a semicondutores inorgânicos e costumam conter cernes de grupos carbazóis e triarilaminas, geralmente sintetizadas através de reações de acoplamento (Figura 1).

A construção de um dispositivo OLED emprega filmes finos dos materiais de interesse, havendo materiais orgânicos condutores e emissores de luz nos tons de vermelho, verde e azul. Esta combinação de materiais condutores e emissores pode proporcionar a formação de barreiras energéticas para o transporte dos portadores de carga, o que pode proporcionar perdas de eficiência por fatores como recombinação errônea para emissão de fótons, decaimento não radioativo e

vibração da rede (CAVALLARI *et al.*, 2015). Para contornar este problema utilizam-se materiais auxiliares que reduzem estas barreiras energéticas e melhoram a eficiência do dispositivo; estes são chamados de materiais de camada transportadora de buracos (HTL; *hole transport layer*) e de elétrons (ETL; *electron transport layer*).

Os OLEDs são dispositivos leves, finos e flexíveis, propriedades que permitem aplicações mais diversas que os LEDs rígidos, tal como em *displays* de alta resolução flexíveis (LEE, 2015).

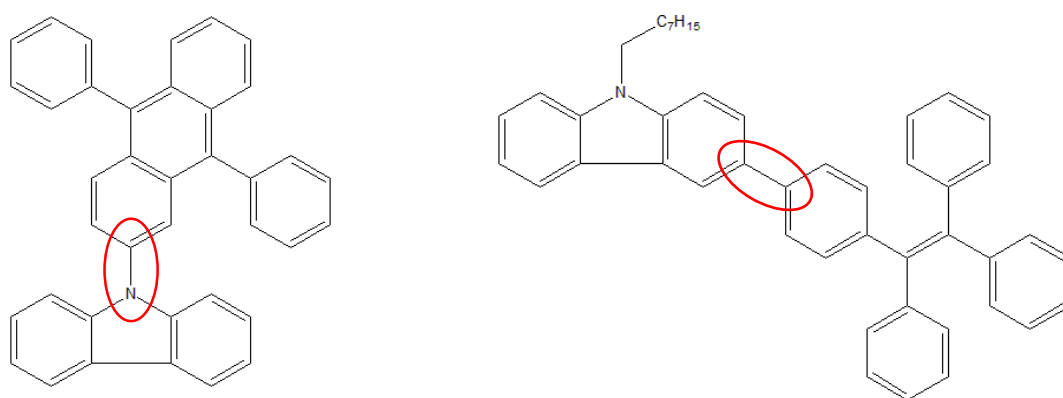


Figura 1. Moléculas empregadas em OLEDs, com destaque para ligações formadas por reações de acoplamento (adaptações de GONG, 2014 e LEE, 2015).

1.2 Reações de acoplamento cruzado C-N

As reações de acoplamento consistem de processos onde haletos de alquila ou arila reagem com substratos nucleofílicos formando ligações como carbono-carbono (C-C) ou carbono-nitrogênio (C-N). O estudo destas reações se desenvolveu principalmente no decorrer do século XX, e no ano de 2010 três pesquisadores foram laureados com o Prêmio Nobel em Química por seus estudos com reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio: Richard Heck, Ei-ichi Negishi e Akira Suzuki.

São reações de grande importância em síntese orgânica e para as ciências biológicas, farmacêutica e de materiais, além de serem empregadas na síntese de moléculas de interesse para manufatura de OLEDs (Figura 1) e outras aplicações tecnológicas (COSTA, 2012; GONG, 2014).

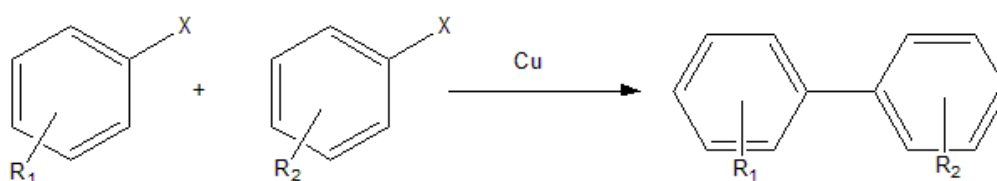
As reações de acoplamento cruzado C-N têm destacada importância neste conjunto, onde espécies de cobre são conhecidos catalisadores para reações entre haletos de arila e diferentes nucleófilos nitrogenados, conhecida como Reação de Ullmann-Goldberg. Espécies de paládio também podem catalisar esta reação, então conhecida como Reação de Buchwald-Hartwig.

1.2.1 Reações de acoplamento cruzado C-N catalisadas por cobre

As primeiras experiências em reações de acoplamento C-N foram desenvolvidas no início do século passado por Ullmann e Goldberg, utilizando-se de espécies de cobre como catalisadores para reações de substituição nucleofílica aromática entre haletos de arila e diferentes nucleófilos.

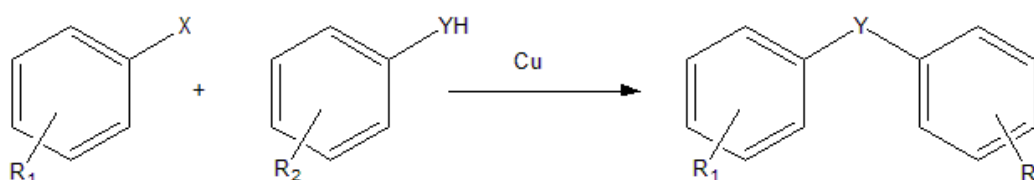
Estas reações se passam a elevadas temperaturas ($>180^{\circ}\text{C}$), com longos tempos reacionais (24-48h) e com quantidades relativamente altas de catalisador, condições indesejadas para uma reação modelo (THOMAS & LEY, 2003). Chama-se “*Reação de Ullmann*” a reação modelo para a síntese de biarilas a partir de haletos de arila, catalisadas por cobre, e “*Condensação de Ullmann*” ou “*Reação de Ullmann-Goldberg*” a reação modelo entre haletos de arila e uma amina, um fenol ou tiofenol, também chamada de N-arilação para aminas (Esquema 1).

Reação de Ullmann



X = Cl, Br, I

Reação de Ullmann-Goldberg



X = Cl, Br, I

Y = NH, O, S

Esquema 1. Representação das reações de Ullmann e de Ullmann-Goldberg.

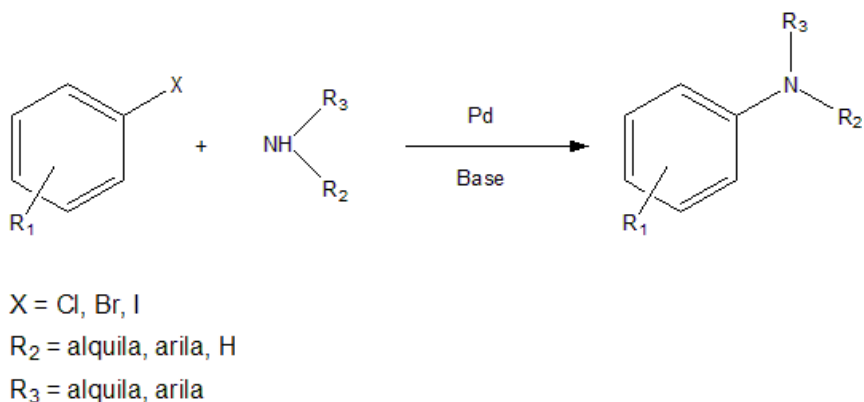
Os catalisadores de cobre mais comumente encontrados na literatura são CuI, CuBr, CuCl e Cu₂O, para espécies de Cu(I), e CuSO₄, CuO, CuCl₂, CuBr₂ e Cu(OAc)₂, para espécies de Cu(II) (COSTA, 2012). Estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa (COSTA, 2012) já abordaram CuI, Cu₂O e CuO para reações de Ullmann-Goldberg.

Estas reações, embora relativamente antigas, tem despertado renovado interesse nos últimos anos, desde os estudos de Buchwald para N-arilação utilizando-se de ligantes básicos no meio reacional, para favorecer a reação (SREEDHAR, 2009).

1.2.2 Reações de acoplamento cruzado C-N catalisadas por paládio

A partir da década de 1970, a utilização de paládio como catalisador em reações de acoplamento despontou como uma das técnicas mais abordadas em síntese orgânica, uma vez que se utilizavam quantidades relativamente pequenas do catalisador e obtinham-se altos rendimentos. Foram desenvolvidas metodologias e protocolos proeminentes e atuantes até os dias atuais, como as reações de Heck (entre eletrófilos orgânicos e alcenos), Sonogashira (entre haletos de alquila ou arila e alcinos), Negishi (entre eletrófilos orgânicos e organozinco) e Suzuki (entre eletrófilos orgânicos e organoboratos).

Neste entorno destaca-se a chamada *Reação de Buchwald-Hartwig*, desenvolvida na década de 1990, onde haletos de arila reagem com nucleófilos nitrogenados, na presença de Pd e uma base, proporcionando o acoplamento C-N (Esquema 2).

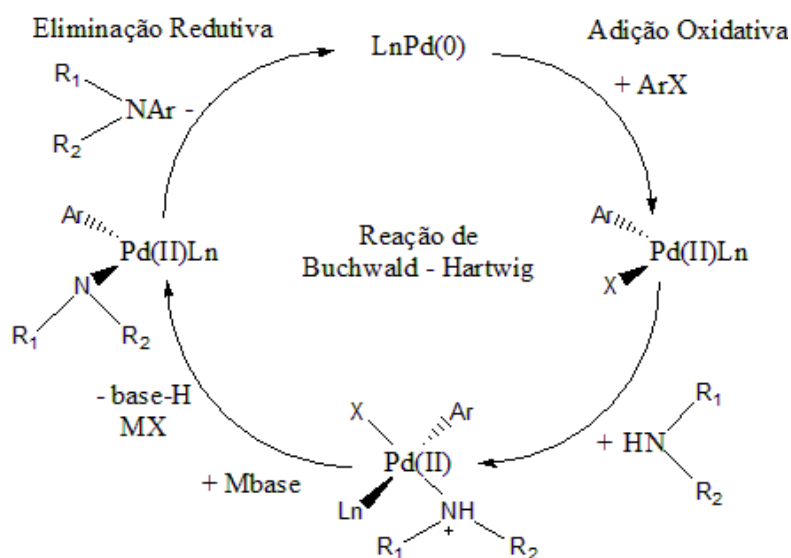


Esquema 2. Representação da reação de Buchwald-Hartwig.

O mecanismo mais aceito para esta reação (Esquema 3) envolve a adição oxidativa da espécie de Pd(0) a ligação halogênio-carbono, proporcionando a formação de um complexo de Pd(II) em seguida da coordenação do nitrogênio da amina e subsequente desprotonação mediante adição de base forte. Com o seguinte processo de eliminação redutiva há a formação do produto de acoplamento C-N e restauração do Pd(0) inicial (SENRA *et al.*, 2010).

A restauração do Pd promove a possibilidade de reutilização, ou reciclo, deste catalisador, o que juntamente com os altos rendimentos obtidos nas reações com sua utilização, em faixas de temperaturas não muito elevadas (<100°C), eventualmente, em meio aquoso, favorece a utilização

deste metal nobre em contrapartida a de Cu, Ni, Zn e outros metais alternativos. Um exemplo de utilização de Pd em reações de Suzuki (acoplamento C-C) já foi reportado pelo nosso grupo (SILVA, 2013), onde a reação entre ácido fenilborônico e 4-bromoacetofenona mediada por 0,1% de Pd(0) nanoparticulado em água, temperatura ambiente e em 8 horas de reação promoveu uma conversão de >99% de produto.



Esquema 3. Mecanismo proposto para reações de acoplamento C-N catalisadas por Pd (adaptada de SENRA *et al.*, 2010).

As desvantagens mais frequentemente mencionadas acerca da utilização de catalisadores a base de Pd são seu alto custo e toxicidade associada; é frequentemente reportado o uso de fosfinas como ligantes (SUZUKI, 1999). Isto tem levado pesquisadores a procurarem outros catalisadores para estas reações, como os de Cu novamente (BUCHWALD *et al.*, 2001).

1.3 Hidróxidos Duplos Lamelares

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos com estrutura definida, formada por camadas de hidróxidos de cátions metálicos de diferentes valências e de ânions. O primeiro mineral descoberto com essa estrutura foi a hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em 1842, e em razão disto também denominam-se de “*compostos tipo hidrotalcita*”. Devido a sua composição, com ânions no domínio interlamelar, também são chamados de argilas aniônicas (CAVANI, 1991).

A estrutura destes sólidos pode ser descrita partindo-se da estrutura da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), formada por octaedros de Mg^{2+} e OH^- , com o metal no centro e com as hidroxilas nos vértices. Estes octaedros compartilham arestas e vértices, formando assim uma rede bidimensional chamada de lamela. Para um hidróxido duplo lamelar a estrutura é semelhante (Figura 2), porém com a substituição de parte do metal bivalente por metais trivalentes há a presença de cargas positivas na lamela, que é então compensada pela presença de ânions e moléculas neutras dispostos no espaço entre as duas lamelas, denominado de espaço interlamelar (VACCARI, 1998). Alguns autores afirmam que o espaço interlamelar possui aspecto de líquido, devido às suas características (CREPALDI & VALIM, 1998).

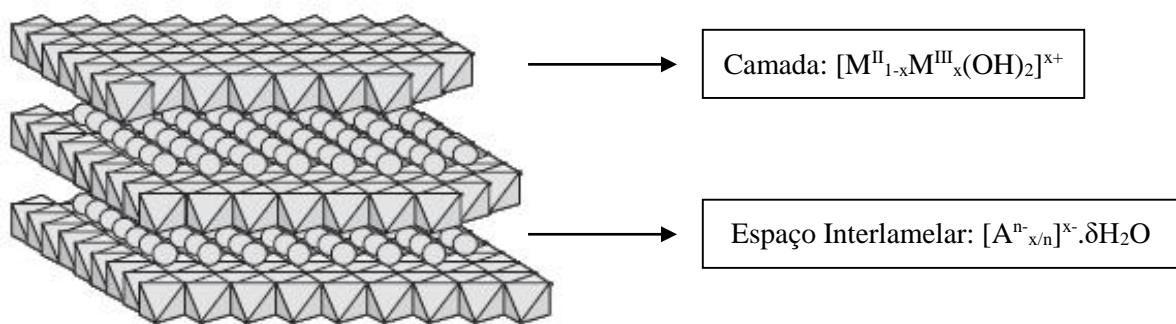


Figura 2. Estrutura de um Hidróxido Duplo Lamelar.

A estrutura cristalina de um HDL é um fator importante para sua definição, pois estes materiais possuem polimorfismo. Os sistemas cristalinos mais comuns são romboédrico e hexagonal: no primeiro o parâmetro de rede c é definido pelo empilhamento de três lamelas e esta rede é definida como politipo $3R$; e no segundo o parâmetro c é definido por duas lamelas, definida a rede como politipo $2H$ (Figura 3). Esta distinção é importante no que se refere a identificação das fases de um HDL, a própria hidrotalcita- $3R$ de ocorrência natural é frequentemente encontrada com hidrotalcita- $2H$, também chamada de manasseita, fases de mesma composição, porém retículo cristalino diferente (MILLS, 2012).

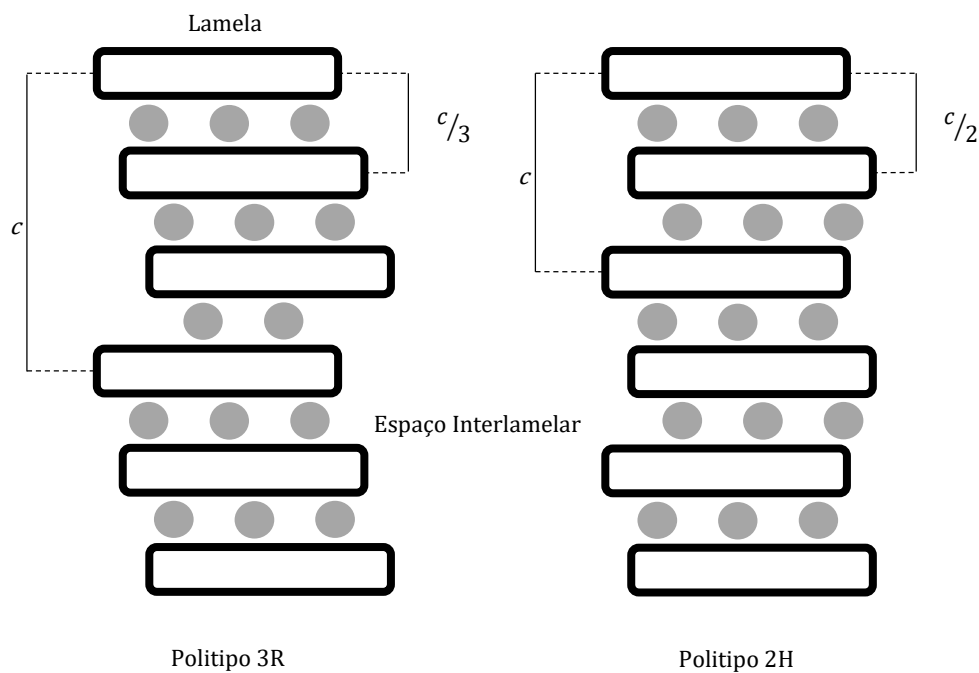


Figura 3. Politipos de um HDL.

A fórmula geral usada para descrever um HDL é: $M^{II}_{x-1}M^{III}_x(OH)_2A^{n-x/n} \cdot \delta H_2O$, onde M^{II} é o metal bivalente, M^{III} é o metal trivalente e A é o ânion presente no espaço interlamelar. Várias espécies diferentes podem assumir estas posições, e sua presença pode alterar drasticamente as propriedades do material. Para M^{II} são encontrados: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ; e para M^{III} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} . A relação entre $M^{II}:M^{III}$ em um HDL se procede com excesso de M^{II} , em pelo menos 2:1, sendo esta configuração e 3:1 as mais comumente encontradas em HDLs de ocorrência natural; razões maiores são majoritariamente encontradas em HDLs sintéticos (MILLS, 2012). Os ânions intercalados podem ser diversos, mas são mais comumente encontrados: CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- .

Devido a estas peculiaridades, os compostos tipo hidrotalcita foram sendo classificados ao longo do último século sem muito critério, porém em 2012 a Comissão de Novos Minerais, Nomenclatura e Classificação (CNMNC) da Associação Internacional de Mineralogia (IMA), por meio de Mills e colaboradores (MILLS, 2012), publicou um artigo com instruções e recomendações para a classificação e nomeação de novos HDLs, naturais e sintéticos. Considerando o supergrupo hidrotalcita, foram definidos grupos que se diferenciam primeiramente quanto ao espaçamento interlamelar, e depois quanto a razão $M^{II}:M^{III}$. Apenas HDL de origem natural são descritos por estes grupos. Estão definidos nas Tabelas 1 e 2 alguns grupos, minerais e suas características.

Tabela 1. Nomenclatura e definição de alguns grupos de HDLs naturais.

Grupo	Razão $M^{II}:M^{III}$	Composição M^{II}/M^{III}	Espaço Interlamelar (Å)	Composição A^{n-}
Hidrotalcita	3:1	-	~ 7,8	CO_3^{2-} , Cl^- , OH^-
Quintinita	2:1	-	~ 7,8	CO_3^{2-} , Cl^-
Fougèrita	-	Fe^{2+}/Fe^{3+}	~ 7,8	-
Woodwardita	-	Ni^{2+} , Cu^{2+} , $Zn^{2+}/-$	~ 8,9	SO_4^{2-}
Cualstibita	-	Ni^{2+} , Cu^{2+} , $Zn^{2+}/$ Al^{3+} , Fe^{3+}	~ 9,7	$[Sb(OH)_6]^-$

(-) não relevante para definição do grupo

Tabela 2. Exemplos de minerais tipo-hidrotalcita e seus grupos.

Mineral	Grupo	Fórmula
Hidrotalcita	Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}[CO_3].4H_2O$
Piroaurita		$Mg_6Fe_2(OH)_{16}[CO_3].4H_2O$
Quintina	Quintinita	$Mg_4Al_2(OH)_{12}[CO_3].3H_2O$
Zaccagnaita		$Zn_4Al_2(OH)_{12}[CO_3].3H_2O$
Woodwardita	Woodwardita	$Cu_{1-x}Al_x(OH)_{16}[SO_4]_{x/2}.nH_2O$
Cualstibita	Cualstibita	$Cu_2Al(OH)_6[Sb(OH)_6]$

Para HDLs sintéticos foi recomendado por Mills a utilização do seguinte sistema:



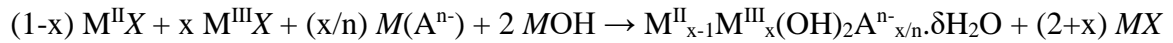
Onde x e y são as proporções de M^{II} e M^{III} na fórmula, A é o ânion presente no espaço interlamelar, B é um complexo que esteja presente no espaço interlamelar e Pt é o politipo do material. Seguindo esta estrutura, uma hidrotalcita-3R sintética com $A=NO_3^-$, seria HDL $6Mg_2Al.NO_3-3R$, ou também ‘3MgAl’; uma piroaurita-3R sintética, seria HDL $6Mg_2Fe.CO_3-3R$; e uma cualstibita-1T, seria HDL $2CuAl.[Sb(OH)_6]-1T$.

1.3.1 Síntese e Propriedades

Há na literatura diversos métodos de síntese de HDLs, reproduzindo compostos existentes na natureza e desenvolvendo-se outros até então desconhecidos. As principais vantagens de um HDL sintético frente a um natural são a possibilidade de idealizar e criar materiais de acordo com os objetivos de aplicação, além de criar bases de dados para consulta da comunidade científica.

Um dos métodos mais utilizados, devido principalmente a sua simplicidade e baixo custo, é o método de coprecipitação, onde são adicionadas soluções de sais dos metais M^{II} e M^{III} a soluções de sais com A^{n-} em meio básico, representado no Esquema 4, onde M é um cátion monovalente, alcalino de preferência, e X é um ânion; este método pode se proceder em pH constante ou pH variável, dependendo da forma de adição das soluções. Outros métodos também

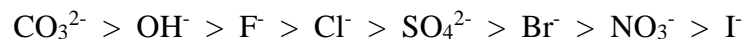
citados são o método do sal-óxido, onde se reage o óxido de M^{II} com o sal de M^{III} e A^{n-} , e da síntese hidrotérmica, a altas temperaturas e pressões, onde reagem-se os óxidos de M^{II} e M^{III} em meio ácido contendo A^{n-} (CREPALDI & VALIM, 1998).



Esquema 4. Reação de formação de HDLs por coprecipitação.

Um fator importante a ser levado em consideração na preparação de HDLs é a diferença entre o raio iônico dos cátions utilizados, pois se esta for grande é provável que não haverá formação de HDL, e sim de uma mistura de fases distintas. Do mesmo modo o número de coordenação, o tamanho da esfera de coordenação e a energia de retículo dos hidróxidos dos cátions devem ser próximas (CREPALDI & VALIM, 1998).

Outros métodos se utilizam da capacidade de troca iônica dos ânions no espaço interlamelar para a modificação química destes materiais. Os ânions estão atraídos eletrostaticamente às lamelas carregadas positivamente, mas podem se mover lateralmente no espaço com facilidade. Com isso podem-se alterar os ânions constituintes deste material, porém para esta modificação ser termodinamicamente favorável o ânion substituinte deve ser capaz de provocar estabilização da rede do material, diminuindo assim a energia do sistema; a troca iônica para ânions desfavoráveis energeticamente é menos propensa a ocorrer. A capacidade de diferentes ânions de estabilizar a estrutura varia quanto a fatores como carga, tamanho e forma; esta foi estudada e sua ordem foi definida por Miyata (MIYATA, 1983):



Considerando a posição da hidroxila nesta ordem, deve-se atentar para o pH utilizado na síntese: uma vez que o ânion planejado possua estabilização menor, pode haver também a intercalação de OH^- na rede, diminuindo a cristalinidade.

Outra propriedade comum nos HDL é sua estabilidade térmica, que varia pouco dentro do grupo. São observadas duas principais faixas de perda de massa: entre 100 e 300°C, na qual é observada perda de água de hidratação e intercalada, sem alteração estrutural, e acima de 300°C

começa a ser observado o colapso parcial da estrutura lamelar, onde as hidroxilas da lamela começam a interagir, formando ligações M-O-M e liberando água estrutural, assim como seus ânions, formando um oxi-hidróxido duplo. Com a elevação da temperatura, até 450 - 600°C, o processo de colapso lamelar é completado, havendo a formação de um óxido misto de M^{II} e M^{III} (VACCARI, 1998). Estas faixas de temperatura podem variar dependendo da composição do material.

Estes oxi-hidróxidos duplos formados com a calcinação, se forem tratados em condições ideais, na presença dos seus ânions e água, podem voltar a estrutura do HDL inicial. A esta propriedade dá-se o nome de “efeito memória” e permite a recuperação destes materiais. Nota-se que se calcinados até o total colapso da estrutura os HDLs não apresentam mais este efeito. Os óxidos formados pela degradação térmica dos HDLs são conhecidos por sua alta área superficial (100 – 300 m²/g), propriedades básicas e efeitos sinérgicos entre seus componentes (CAVANI, 1991). Os HDLs possuem valores de área superficial por volta de 50 – 80 m²/g, e esta varia de acordo com fatores como velocidade de adição e concentração das soluções, e quando tratadas hidrotermicamente, da temperatura e do tempo de tratamento (CREPALDI & VALIM, 1998).

1.3.2 Aplicações dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Devido as propriedades mencionadas na seção anterior, os HDLs e seus derivados calcinados possuem diversas aplicações tecnológicas (VACCARI, 1998), como:

- Catálise: reações de hidrogenação, polimerização, oxidação, reforma de hidrocarbonetos.
- Suporte de materiais: complexos, partículas metálicas.
- Industrial: retardantes de fogo, trocadores de íons.
- Medicinal: antiácidos, estabilizadores, liberação de fármacos controlada.
- Ambiental: adsorvente, trocadores de íons.

Neste entorno destaca-se a função de suporte dos HDL, principalmente para paládio. Estes materiais permitem a intercalação de complexos de Pd^{2+} no espaço interlamelar e suportam também nanocristais de Pd^0 na sua superfície. Zhang e colaboradores (ZHANG, 2013), se utilizaram de

uma estratégia baseada na troca iônica de ânions NO_3^{2-} para PdCl_4^{2-} e com posterior troca para CO_3^{2-} em meio redutor, formando assim nanoestruturas de Pd^0 planejadas na superfície dos HDLs, tais como nanocubos, nanoesferas e nanopratos.

Estes materiais compósitos HDL-Pd são materiais de grande interesse para catálise heterogênea em reações de acoplamento, uma vez que são facilmente retirados do meio reacional e inibem a utilização de fosfinas e outros ligantes. Diversos trabalhos são encontrados na literatura com a utilização de HDL-Pd para reações de Suzuki (ZHANG, 2013; MORA, 2006) e trabalhos recentes do nosso grupo (SILVA, 2013) se mostraram promissores neste entorno.

Os HDLs mais utilizado para esta função costumam ser os de Mg e Al, porém Sreedhar (SREEDHAR, 2006) reportou o uso de HDLs de Cu e Al para reações de condensação de Ullmann, entre cloretos de arila com diferentes nucleófilos nitrogenados, em meio isento de ligantes, obtendo rendimento de 99% na reação entre 1-cloro-2-nitrobenzeno e octilamina, em *N,N*-dimetilformamida (DMF) com K_2CO_3 por 8 horas a 100°C .

Utilizando-se um material de HDL de Cu e Al compósito com Pd^0 para reações de acoplamento C-N espera-se notar sinergismo das atividades catalíticas do Cu e do Pd, e assim altos rendimentos em condições reacionais favoráveis.

2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a síntese de catalisadores compósitos a base de paládio e hidróxido duplo lamelar de Cu/Al e sua aplicação em reações de acoplamento cruzado C-N.

Os objetivos específicos são:

- Síntese dos hidróxidos duplo lamelares por coprecipitação a pH crescente ou constante e caracterização dos materiais obtidos por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), análise elementar de CHN, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia por energia dispersiva de raios X (MEV-EDS);
- Intercalação e/ou impregnação de Pd, nos HDLs utilizando precursores como PdCl_4^{2-} e $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, e caracterização destes materiais compósitos pelas técnicas acima citadas;
- Estudar a estabilidade térmica e o perfil de degradação térmica dos HDLs;
- Avaliação dos catalisadores sintetizados na reação de formação da N^l -(4-nitrofenil)-1,2-etanodiamina, entre o 1-iodo-4-nitrobenzeno e a etilenodiamina, variando o tempo de reação e atmosfera, e caracterização os produtos por RMN- ^1H ;

3 Parte Experimental

3.1 Métodos Físicos

3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros foram obtidos por espectrômetro de infravermelho (IV) por transformada de Fourier Nicolet Magna-IR 760 com 16 acumulações e 4 cm^{-1} de resolução na região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr na proporção 10:1 em massa entre sal e amostra. Estas análises foram realizadas no Instituto de Química da UFRJ.

3.1.2 Difratometria de Raios X de pó

Os difratogramas de raios X de pó foram obtidos com um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com gerador de raios X de alta frequência (3kW), tubo de raios X de Cu ($\lambda=1,5418\text{ \AA}$), foco normal (2kW), goniômetro Universal Theta-2Theta com raio de 185 mm, fendas fixas e Filtro $K\beta$ de Ni, com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. As amostras foram analisadas auto-suportadas em porta-amostras de vidro. Foram utilizadas as faixas de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo por passo de 1 seg. Estas análises foram realizadas no Instituto de Química da UFRJ.

3.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A determinação de cobre e alumínio nas amostras foi realizada por espectrômetro de energia dispersiva de raios X acoplado a um microscópio eletrônica de varredura JEOL JSM 6460-LV, operando entre 10-20 kV. Para realização das análises, as amostras em pó foram aderidas a fita dupla face de grafite fixada no porta-amostras. A espectroscopia de energia dispersiva de raios X

(EDS) teve como parâmetros: Resolução: 256x192; tempo de corte: 50 s; número de cortes: 5; tempo de aquisição: 250 s; tempo de permanência: 712 μ s. Estas técnicas foram realizadas no Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da UFRJ.

3.1.4 Análise Elementar de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio

A determinação de carbono e nitrogênio nas amostras foi realizada a partir de 2 mg de amostra através da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) em aparelho da ThermoFinnigan modelo Flash 1112EA Séries. Esta análise foi realizada no Instituto de Pesquisas em Produtos Naturais (IPPN) da UFRJ.

3.1.5 Análise Termogravimétrica e Análise Termodiferencial

As curvas termogravimétricas e termodiferenciais foram obtidas em um analisador da SHIMADZU, modelo DTG-60, aquecendo-se entre 10-15 mg da amostra em intervalos de temperatura definidos com velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de 50 ml min^{-1} de argônio ou ar sintético. Estas análises foram realizadas no Instituto de Química da UFRJ.

3.1.6 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros foram obtidos por espectrômetro Bruker 200 MHz para ^1H , com sonda dual para tubo de 5 mm de diâmetro. As amostras foram preparadas em tubos de vidro com cerca de 10 mg de mistura reacional bruta, em 0,6 mL de CDCl_3 . Estas medidas foram realizadas no Instituto de Química da UFRJ.

3.2 Materiais e Métodos

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram utilizados sem tratamento prévio, são eles: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99%); $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 98%); NaOH (Vetec, 98%); Na_2CO_3 (Reagen, 98%); N,N-dimetilformamida (ControlTec, 99,8%); Na_2PdCl_4 (Aldrich, 98%); 1-Iodo-4-nitrobenzeno (Aldrich, 98%); Etilenodiamina (Aldrich, 99%) Tris(dibenzilidenoacetona)-dipaládio(0) (Aldrich, 97%).

3.2.1 Síntese dos Hidróxidos Duplo Lamelares

A síntese dos hidróxidos duplos lamelares foi realizada por dois diferentes métodos: método de pH constante e método de pH crescente; ambos estão dispostos no esquema abaixo e descritos mais detalhadamente a seguir.

Método pH crescente

Solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Adição de solução de NaOH e Na_2CO_3 até $\text{pH}=8$

Isolamento

HDL coprecipitado

Método pH constante

Solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Solução aquosa de NaOH e Na_2CO_3

Adição simultânea

Solução de NaOH $\text{pH}=8$

Isolamento

HDL coprecipitado

Esquema 5. Fluxograma dos métodos de síntese dos hidróxidos duplos lamelares.

Para a síntese pelo método de pH crescente foram preparados, em bécher de polipropileno, 100 mL de solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,009 mol; 2,174 g) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,003 mol; 1,125 g) – proporção molar Cu/Al = 3. A seguir foram adicionados, gotejando-se com auxílio de bureta e em fluxo contínuo, 25 mL de solução de NaOH ($0,77 \text{ molL}^{-1}$) e Na_2CO_3 ($0,23 \text{ molL}^{-1}$) à solução preparada previamente, com agitação magnética, até pH = 8. Ao longo do processo houve a formação de um gel azul, característico deste HDL, que após o término da adição foi isolado por centrifugação, a 3000rpm por 5min em tubo falcon, ou filtração comum, em papel de filtro, e seco sobre a estufa ligada a 150°C , a uma temperatura de aproximadamente 65°C . Este método foi adaptado de um procedimento descrito na literatura por Silva (SILVA, 2013).

Para a síntese pelo método de pH constante foram preparadas três soluções: solução (1) 40 mL de solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,009 mol; 2,174 g) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,003 mol; 1,125 g); solução (2) 40 mL de solução de NaOH ($0,50 \text{ molL}^{-1}$) e Na_2CO_3 ($0,15 \text{ molL}^{-1}$); e solução (3) 40 mL de solução de NaOH $1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, pH = 8. Em balão de vidro de três bocas de 250 mL, posiciona-se a solução 3, e em dois funis de adição as soluções 1 e 2, e a seguir adiciona-se simultaneamente as soluções 1 e 2 à 3, sob agitação magnética, com fluxo contínuo e pareado. Ao longo do processo houve a formação do gel azul de HDL, que após o término da adição foi isolado e seco da mesma forma que o material no método anterior, e observou-se a manutenção do pH do meio a aproximadamente 8 no decorrer da síntese.

Alguns parâmetros das sínteses foram alterados para a obtenção de diferentes amostras; foram estes: temperatura de síntese (temperatura ambiente, 0 e 100°C) e método de isolamento (centrifugação e filtração). Encontram-se na Tabela 3 os materiais obtidos e suas condições de síntese.

Tabela 3. Parâmetros estudados nas sínteses de HDLs de Cu/Al.

Amostra	Método de síntese	Temperatura(°C)	Isolamento
C1	pH crescente	ambiente	centrifugação
T1	pH constante	ambiente	centrifugação
T2		100	centrifugação
T3		0	centrifugação
T4		ambiente	filtração
T5		0	filtração

Outros parâmetros de síntese também foram variados, porém de forma mais específica, mantendo-se para fins de comparação temperatura ambiente e isolamento por centrifugação. As amostras obtidas estão dispostas na Tabela 4.

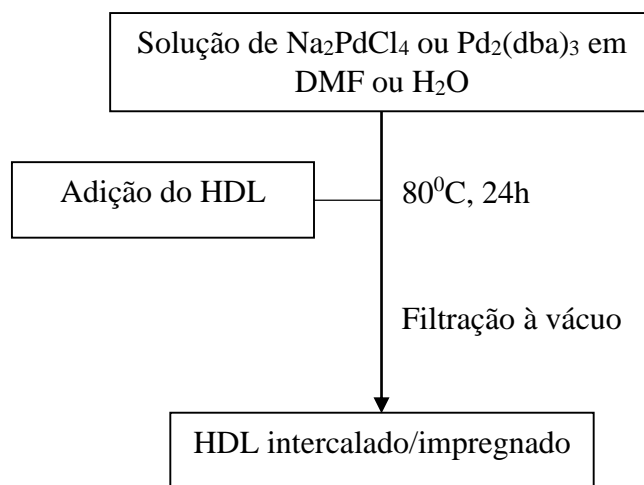
Tabela 4. Parâmetros extras estudados na síntese de HDLs de Cu/Al.

Amostra	Método de síntese	Parâmetro diferenciado
T6	pH constante	isolada por filtração com lavagem a $\text{pH} \approx 7$ do precipitado
T7		solução (3) a $\text{pH} = 10$ ($1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ NaOH)
T8		solução (2) unicamente com NaOH ($0,50 \text{ molL}^{-1}$)
T9		solução (1) unicamente com $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas: espectroscopia no IV, difratometria de raios X, análise termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DTA), análise elementar CHN e microscopia eletrônica de varredura acoplada a EDS.

3.2.2 Intercalação/Impregnação de PdCl_4^{2-} ou $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{Pd}^0$ nos HDLs

O processo de intercalação dos complexos PdCl_4^{2-} ou $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ e/ou impregnação de Pd^0 nos HDLs se procedeu de acordo com o esquema a seguir:



Esquema 6. Fluxograma do método de intercalação/impregnação de $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ nos HDLs.

Foi preparada solução de Na_2PdCl_4 $0,025\text{molL}^{-1}$ ou $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ $0,0125\text{molL}^{-1}$ em *N,N*-dimetilformamida (DMF) ou água e adicionados 13mL de solução em balão de 25mL, a qual foi adicionada 0,300 g da amostra de HDL, de forma a haver proporção molar Pd:HDL de 1:2. Este sistema foi levado a 80°C por 24 horas, sob agitação magnética, e o material obtido foi isolado por filtração a vácuo e seco acima de estufa. O HDL, inicialmente azul pálido, ao final dos processos se tornou cinza escuro em DMF e marrom em H_2O ; e o meio reacional com PdCl_4^{2-} , inicialmente marrom claro, se tornou verde após 1 hora de reação, e foi escurecendo com seu andamento; com $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, inicialmente cor vinho escuro, se tornou negro após 1 hora de reação. A quantidade de Pd utilizada foi calculada com base na quantidade de íons CO_3^{2-} presente no HDL, obtida por análise elementar de CHN.

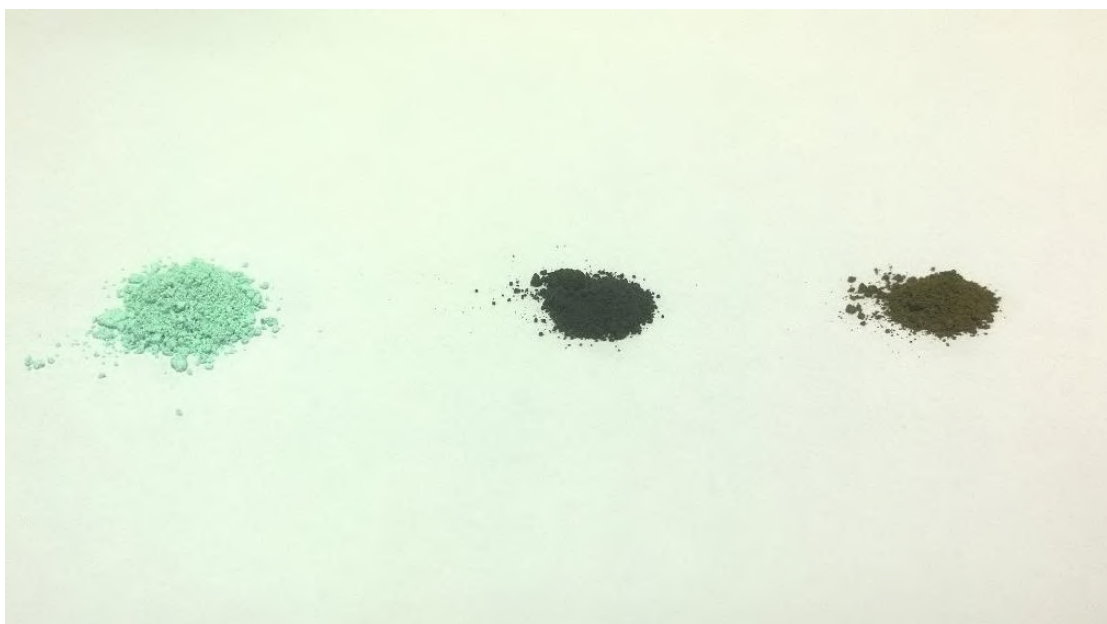


Figura 4. Da esquerda para a direita: HDLs coprecipitado, impregnado com Pd⁰ e intercalado com PdCl₄²⁻.

Este método, que foi adaptado a partir de método já descrito na literatura (SILVA, 2013), foi aplicado a amostra de HDL T1, evidenciada na seção 3.2.1, e encontram-se na tabela abaixo as amostras geradas pelo processo e seus parâmetros específicos. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas mesmas técnicas abordadas na seção 3.2.1.

Tabela 5. Relação de amostras de HDLs intercalados/impregnados com PdCl₄²⁻/Pd⁰.

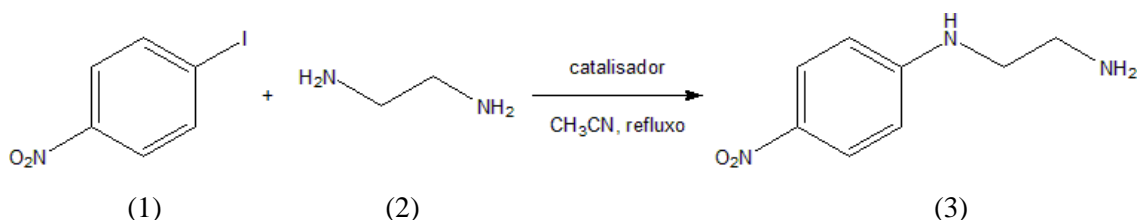
Amostra	HDL precursor	Precursor de Pd	Solvente
T1Pd1	T1	Na ₂ PdCl ₄	DMF
T1Pd2		Pd ₂ (dba) ₃	DMF
T1Pd3		Na ₂ PdCl ₄	H ₂ O

3.2.3 Estudo térmico dos HDLs

Foram realizadas as análises termogravimétrica e termodiferencial entre 25-800°C para as amostras T1 e T1Pdx em argônio e/ou ar sintético.

Foi realizado estudo térmico do T1 com calcinações em forno mufla às temperaturas de 200, 400, 600 e 800°C, definidas por TGA, por 1 hora em porta-amostra de alumina de aproximadamente 0,300g de amostra. Posteriormente foram realizadas calcinações em forno mufla às temperaturas de 120 e 160°C, e em estufa à temperatura de 80°C, nas mesmas condições.

3.2.4 Síntese da *N*^l-(4-nitrofenil)-1,2-etanodiamina



Esquema 7. Reação de síntese da *N*^l-(4-nitrofenil)-1,2-etanodiamina (3).

Foram adicionados 0,249 g (1 mmol) de 1-iodo-4-nitrobenzeno (1), 0,241 g (4 mmol) de etilenodiamina (2) – proporção molar entre (2) e (1) de 4:1 –, 1 mol% em Cu do catalisador determinado e 5mL de CH₃CN em balão de 10 mL. O sistema foi levado a refluxo, com temperatura do banho de 110°C, sob agitação magnética e, quando definido, foi trocada atmosfera com N₂(g) com auxílio de um degaifecador manual. Após concluído o tempo de reação, a mistura reacional foi resfriada, tratada com acetato de etila e transferida a funil de separação, juntamente com água e extraída a fase orgânica; este processo foi repetido três vezes. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada em celite e retirado o solvente em evaporador rotatório. O produto obtido, marrom avermelhado com diferentes tonalidades para diferentes amostras, foi caracterizado por RMN-¹H. Foram avaliados os catalisadores: CuI, HDL Cu/Al, HDL Cu/Al compósito com Pd, Cu₂(OH)₂CO₃ e Pd₂(dba)₃; o tempo de refluxo: 8, 16 e 24 horas; e a atmosfera: N₂(g) e ar natural.

