



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Química

**Materiais a base de céria, ciclodextrina e
nanopartículas de paládio como catalisadores da
reação de Suzuki**

Adriano dos Santos Marques

Rio de Janeiro

2013

Adriano dos Santos Marques

Materiais a base de céria, ciclodextrina e
nanopartículas de paládio como catalisadores da
reação de Suzuki.

Trabalho de conclusão
de projeto de curso

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Fernando Brum Malta

Dra. Jaqueline Dias Senra

Rio de Janeiro

2013

Materiais à base de céria, ciclodextrina e nanopartículas de paládio como catalisadores da reação de Suzuki.

Adriano dos Santos Marques

Trabalho de graduação submetido ao corpo docente de graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a conclusão da graduação.

Aprovado por:

Prof. Dr. Luiz Fernando Brum Malta – IQ/UFRJ

Dra. Jaqueline Dias Senra – NPPN/UFRJ

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro – IQ/UFRJ

M.Sc. Gil Mendes Viana – IQ/UFRJ

Rio de Janeiro

2013

Resumo

Projeto de Curso

Título: Materiais à base de céria, ciclodextrina e nanopartículas de paládio aplicadas em reações de acoplamento Suzuki.

Aluno: Adriano dos Santos Marques

Orientadores: Luiz Fernando Brum Malta, DQI – Instituto de Química UFRJ

Jaqueline Dias Senra – Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais –

UFRJ

Colaboradores: Aires da Conceição Silva - Instituto de Química - UFRJ

Materiais a base de céria (dióxido de cério) encontram múltiplas aplicações tecnológicas, entre as quais na área de catálise, sendo empregados como catalisadores ou suportes de catalisadores. O presente trabalho visa obter materiais a base de céria para serem utilizados como suporte para nanopartículas de paládio, que serão aplicados na catálise de reações de acoplamento cruzado de Suzuki.

Essas reações são realçadas pela sua capacidade de construir grande estruturas orgânicas com o mínimo de resíduos químicos. O uso de um catalisador heterogêneo e um meio aquoso são de primordial importância para estabelecer essas reações como processos ambientalmente amigáveis.

Os materiais a base de céria foram obtidos em diferentes condições, onde foi estudado o efeito da dopagem com cálcio assim como as alterações provocadas pelo tratamento hidrotérmico. Estes materiais foram submetidos à extensa caracterização pelos métodos de espectroscopia de IV, difratometria de raios-X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x, microscopia de força atômica e análise elementar CHN.

As nanopartículas de paládio estabilizadas em ciclodextrina foram então suportadas em alguns destes materiais previamente obtidos e caracterizados. As nanopartículas são capazes de catalizar a reação de acoplamento cruzado C-C em meio aquoso, com grande conversão e alta seletividade. O presente trabalho reporta os resultados bem sucedidos do uso de catalisadores de céria-paládio-ciclodextrina para a reação em meio aquoso de Suzuki entre *p*-bromo acetofenona e ácido fenil borônico.

Agradecimentos

Agradeço à minha família pelo apoio fornecido ao longo dos anos.

Aos meus orientadores Luiz Fernando Brum Malta e Jaqueline Dias Senra que me guiaram e incentivaram, tornando possível a confecção deste projeto e da minha evolução como profissional.

Ao meu orientador acadêmico Emerson Schwingel Ribeiro por estar sempre disponível a me ajudar durante a minha graduação assim como pela motivação constante.

À professora Marta E. Medeiros pela chance e pela orientação na Iniciação Científica.

À todos os professores que tive contato ao longo deste tempo, agradeço-lhes pela paciência, dedicação e a todo conhecimento que foi passado à mim.

Ao aluno de doutorado Aires da Conceição Silva pela sua colaboração, disposição em ajudar e pela amizade.

Aos amigos do laboratório 617 pela amizade, em especial ao Gil por me ceder carona incontáveis vezes.

À aluna Thaís Machado de Souza pela amizade desde o início da graduação e por ter apresentado o professor Luiz Fernando Brum Malta à mim.

Aos demais amigos de graduação que estiveram comigo desde o início desta difícil jornada que durou 5 anos e que hoje vejo como uma experiência fantástica que ocorreu em minha vida.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro por ter proporcionado o ambiente e as condições de encontrar todas essas pessoas que tiveram de alguma forma impacto em minha vida.

1. Introdução

O dióxido de cério (CeO_2), ou céria, é um sólido de cor amarelo claro, com ponto de fusão em 2600°C , apresentando densidade de $7,132 \text{ g / cm}^3$ e peso molecular de $172,1 \text{ g}$ [1]; apresenta cela unitária cúbica com estrutura cristalina do tipo Fluorita (Figura 1), onde tem-se a presença natural de “buracos” com número de coordenação 8 (simetria cúbica), que originalmente seriam preenchidos por íons metálicos [2,3]. Para atingir a correta estequiometria deste material, cada íon Ce^{4+} está coordenado por oito íons óxido (O^{2-}), enquanto cada íon O^{2-} se encontra no centro de um arranjo tetraédrico de íons Ce^{4+} .

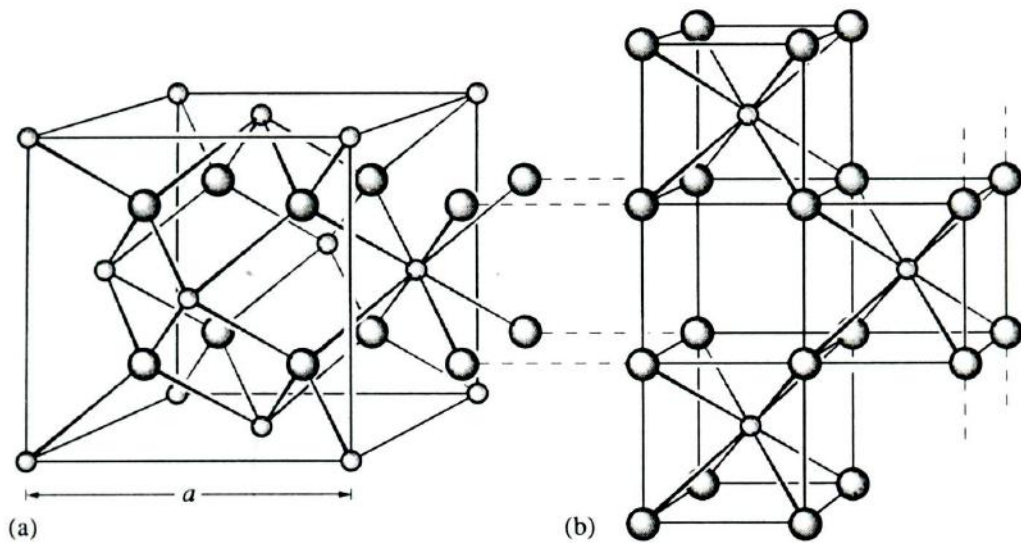


Figura 1: a) Cela unitária cúbica com estrutura tipo Fluorita, b) e a mesma estrutura esquematizada como um arranjo cúbico de ânions.

Materiais baseados em céria encontram múltiplas aplicações tecnológicas.

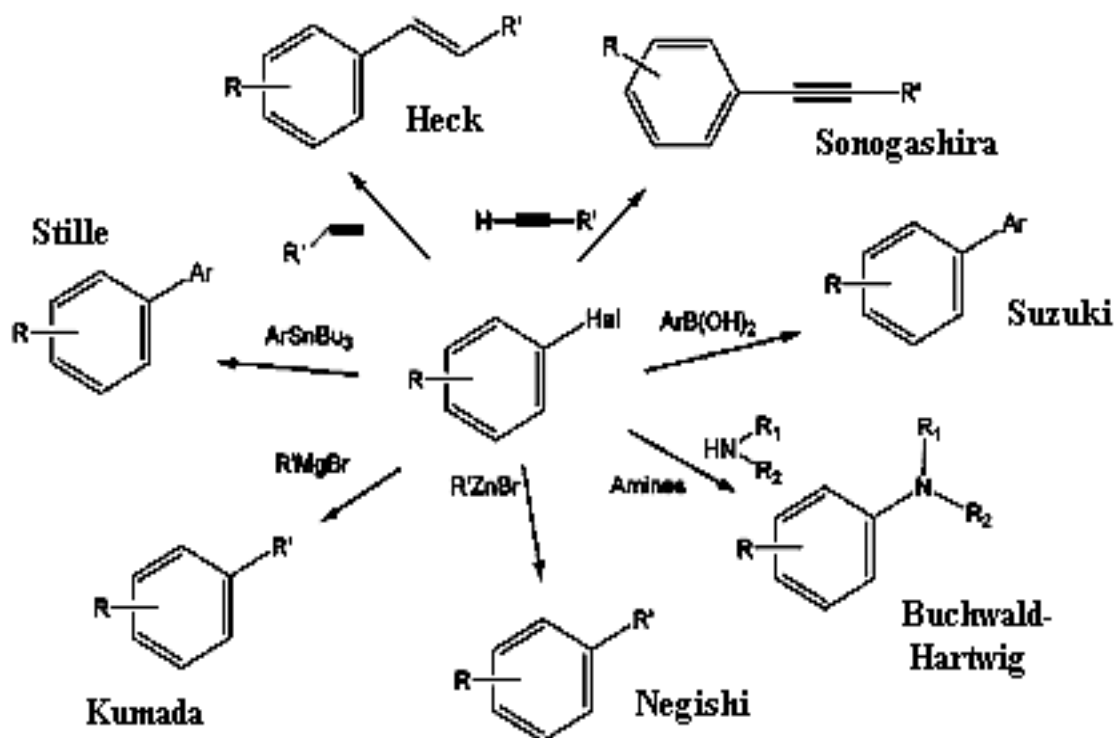
Um exemplo é o seu emprego como eletrólito sólido em dispositivos como pilha a combustível [2,3,4] e sensores de oxigênio [5]. Neste caso, ressalta-se a sua propriedade de condutividade iônica, aprimorada com a dopagem da céria, processo este que consiste na substituição estrutural de Ce^{4+} por íons metálicos de menor valência, de modo haver a constituição de solução sólida entre a céria e a impureza (em forma de óxido) introduzida. Assim, como forma de compensação do desequilíbrio de cargas na sub-rede metálica, “buracos” são criados no sub-retículo de íons óxido, permitindo a mobilidade dos íons óxido e, portanto, a condutividade iônica. Os dopantes mais empregados são os metais terras-raras trivalentes [6,7,8].

Outra aplicação igualmente importante é como suporte para catalisadores metálicos em processos químicos industriais [9,10,11,12]. Por exemplo, céria dopada com praseodímio ($Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_{2-x}$) foi empregada como um suporte para paládio (Pd^0) no processo *WGS* (*Water-Gas Shift*) para produção de H_2 [9]. Propõe-se que neste processo a céria se reduza para atuar como um doador de oxigênio para o metal nobre, que então oxidaria monóxido de carbono ou hidrocarbonetos; o Ce^{4+} da estrutura seria restituído por reação do suporte com o vapor de água. A dopagem com praseodímio se justifica pela tentativa de “enfraquecer” a ligação metal-oxigênio, o que facilitaria a liberação de O_2 [9]. Outro caso, ainda no contexto do processo *WGS*, consiste no emprego de céria como suporte para os catalisadores bimetálicos paládio-cobre e platina-cobre [10].

Por outro lado, paládio e ouro foram empregados suportados em CeO_2 comercial na oxidação de açúcares a ácidos, processo este contextualizado no cenário da “Química Verde” em que se visa o aproveitamento da biomassa para a produção de produtos químicos [10].

Uma abordagem interessante é o emprego de cérias dopadas com paládio (II), platina (II) e ródio(III) como catalisadores para o processo de decomposição seletiva de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) a N_2 , alegando-se para tal aplicação uma melhor dispersão dos íons de metais nobres na superfície da céria [12].

Especificamente falando a respeito dos catalisadores metálicos, tendo em vista o potencial sintético de nanopartículas de metais de transição, como as de rutênio e paládio (RuNPs e PdNPs, respectivamente), estas tem sido empregadas em reações de acoplamento cruzado para a formação de ligações carbono-carbono e carbono-nitrogênio (Esquema 1).



Esquema 1: Principais reações de acoplamento cruzado catalisadas por metais de transição.

A crescente demanda pelo desenvolvimento de processos sintéticos mais eficientes e seletivos tem levado ao expressivo uso de reações de acoplamento cruzado em síntese orgânica. Entre os exemplos de compostos de interesse da indústria farmacêutica cujas rotas sintéticas podem apresentar etapas de acoplamento cruzado podem ser citados o **atazanavir**, um inibidor da HIV protease, e o **losartan**, um anti-hipertensivo.

Especificamente falando a respeito dos catalisadores metálicos, tendo em vista o potencial sintético de nanopartículas de metais de transição, como as de ouro e paládio (AuNPs e PdNPs, respectivamente), estas tem sido empregadas em reações de acoplamento cruzado para a formação de ligações carbono-carbono e carbono-nitrogênio.

Reações organometálicas em meio aquoso são tradicionalmente viabilizadas por sistemas catalíticos contendo fosfinas hidrofílicas, cuja excelente atividade está em contraste com o alto custo, instabilidade e efeitos de toxicidade associados à sua forma oxidada. Entretanto, recentemente novas abordagens que contam com o emprego de receptores moleculares, como as ciclodextrinas (CDs), tem permitido a obtenção de bons resultados.

As ciclodextrinas pertencem a uma classe de oligossacarídeos cíclicos obtidos da degradação enzimática do amido e têm sido aplicadas em diversas transformações sintéticas importantes [13, 14, 15, 16, 17]. Estruturalmente, são compostas de resíduos de D-glicopiranosose unidos por ligações do tipo α -1,4 formando um arranjo espacial toroidal, cuja classificação ocorre de acordo com o número de unidades presentes na estrutura. Desse modo, CDs que contêm seis, sete e oito unidades de D-glicopiranosose são denominadas alfa (α), beta (β) ou gama (γ), respectivamente (Figura 2). Devido às características estruturais, tais receptores podem desempenhar múltiplas funções, tais

como a ativação de processos redox e a introdução de sítios de reconhecimento molecular por meio de interações não covalentes com substratos, o que pode contribuir para um aumento na seletividade das reações [18, 19, 20, 21].

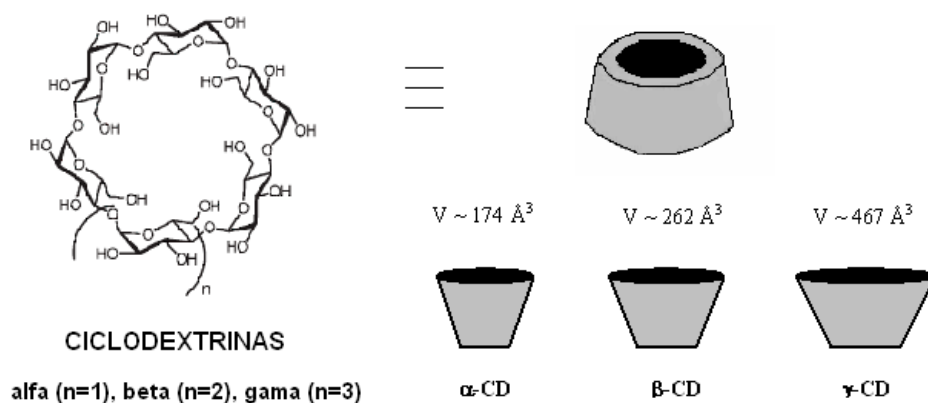


Figura 2: Estrutura, representação esquemática e classificação das ciclodextrinas.

O nosso grupo de pesquisa tem se envolvido com o estudo do processo de formação e estabilização de nanopartículas de paládio e ouro por ciclodextrinas [22, 23, 24]. Estes sistemas catalíticos têm sido empregados na realização de reações de acoplamento cruzado carbono-carbono em meio aquoso, o que tem sido possível graças à estabilização por meio de impedimento estérico empreendida por CDs fisicamente adsorvidas nas nanopartículas metálicas [25].

A aplicação de PdNPs estabilizadas por CDs até o presente momento limitou-se a constituir sistemas catalíticos semi-homogêneos, ou coloidais [26].

Neste entorno, o emprego de catalisadores heterogêneos ocorre de forma a superar problemas associados à catálise homogênea, como a separação e o reciclo do catalisador a partir do meio reacional [27]. Catalisadores a base de paládio suportado em carvão [25], sulfato de bário [28] e em carbonato de cálcio [22, 23] tem sido utilizados com sucesso em catálise organometálica.

Entretanto, há apenas um registro significativo na literatura sobre o uso de céria e paládio em catalisadores heterogêneos para reações de acoplamento cruzado [29]. Neste trabalho, os autores utilizaram um suporte de céria comercial e aplicaram o catalisador heterogêneo a reações de Suzuki realizadas em meio de água/etanol, com ou sem ativação por radiação de microondas. Os rendimentos obtidos a partir dos acoplamentos entre brometos de arila, com grupos ativadores ou desativadores, e o ácido fenilborônico variaram de 83 a 99%. Ainda foi demonstrada a possibilidade de reuso do catalisador por dez vezes sem perda da atividade, o que ratifica o enorme potencial deste sistema catalítico heterogêneo.

Destaca-se, portanto, o uso promissor de catalisadores a base de céria dopada em reações de acoplamento cruzado carbono-carbono.

2. Objetivos

Produzir e caracterizar materiais a base de céria, que irão atuar como suporte para nanopartículas de paládio estabilizadas em ciclodextrina para serem aplicadas como catalisadores na reação de Suzuki.

3. Experimental

3.1 – Síntese das cérias dopadas

Inicialmente em um béquer foi preparada uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ a qual foram adicionadas quantidades de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, de modo a se ter 0, 5, 10 e 15 mol% de composição nominal do íon dopante (Ca^{2+}) (Tabela 1).

Tabela 1: Massas dos precursores utilizados na preparação dos catalisadores.

	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
CeO_2	1,5926 gramas (2,90 mmol)	-
Céria dopada com 5% de Cálcio	1,5658 gramas (2,8560 mmol)	0,0396 gramas (0,1503 mmol)
Céria dopada com 10% de Cálcio	1,5369 gramas (2,8034 mmol)	0,00736 gramas (0,3114 mmol)
Céria dopada com 15% de Cálcio	1,5060 gramas (2,4770 mmol)	0,1145 gramas (0,4847 mmol)

A seguir, foi adicionada por gotejamento e sob agitação uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ até pH 14, gerando um gel amarelo claro. Parte deste gel foi submetido ao tratamento hidrotérmico (T.H.) em autoclave a 150°C por 24h. As misturas (com ou sem T.H.) foram filtradas e os sólidos obtidos lavados com água destilada em funil de buchner até atingir pH = 8 para água de lavagem. As amostras foram secas a temperatura ambiente e posteriormente foram maceradas em almofariz de ágata.

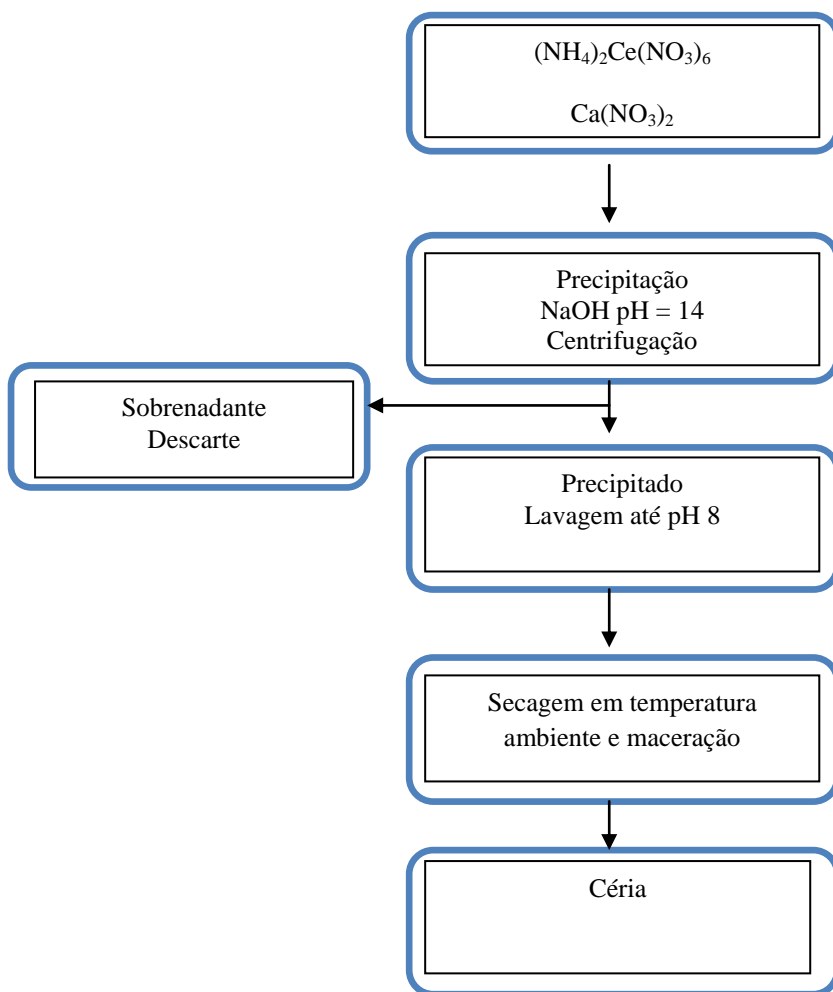


Diagrama 01: Método de preparação dos materiais a base de céria.

3.2 – Suporte das nanopartículas de paládio (PdNPs) nas cérias

A 10 mL de uma solução aquosa 5 mmol/L de Na_2PdCl_4 e 10 mmol/L de 2-hidroxi-propil-alfa-ciclodextrina, adicionaram-se 250 mg de céria com ou sem período prévio de 24 horas de agitação contínua da solução. Após 96 horas, a mistura foi

centrifugada e o sólido separado e seco a temperatura ambiente. Posteriormente a amostra foi macerada em almofariz de ágata.

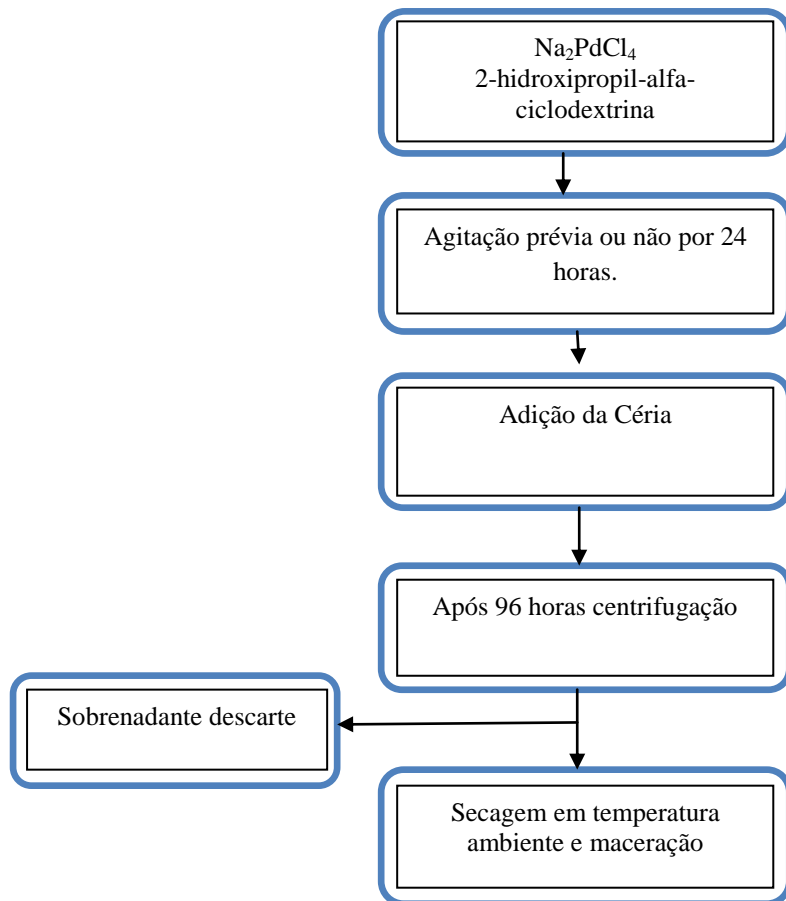
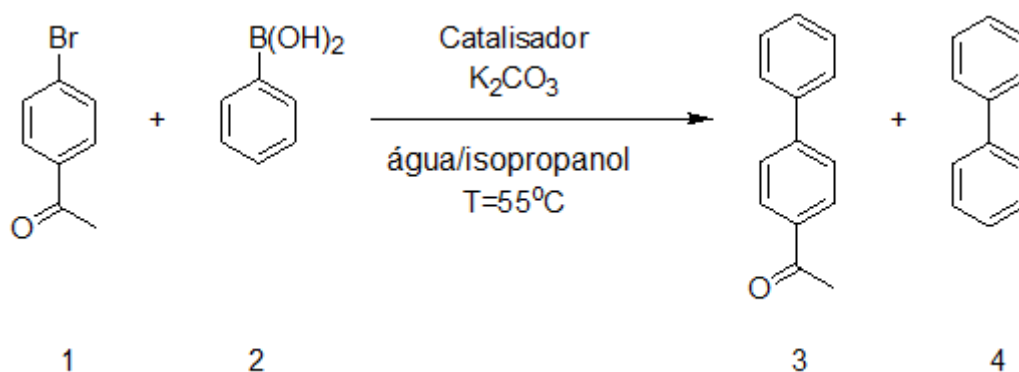


Diagrama 2: Preparação dos materiais contendo nanopartículas de paládio.

3.3 - Testes catalíticos e procedimento geral da reação modelo



Esquema 2: Reação modelo entre 4-bromoacetofenona (1) e o ácido fenilborônico (2).

A um balão de 25 mL contendo o solvente de composição 90%:10% água:álcool isopropílico foram adicionados 0,0498 gramas de 4-bromoacetofenona (1) (0,25 mmol), 0,0366 gramas de ácido fenilborônico (2) (0,3 mmol), em ligeiro excesso, e 0,0346 gramas de K_2CO_3 (0,5 mmol). O catalisador Pd-HPCD- $Ce_{0,90}Ca_{0,10}O_{1,90}$ foi o último a ser adicionado na reação, de forma a se ter nominalmente 0,01 a 1 mol% de Pd em relação ao haleto de arila. As reações foram promovidas utilizando aquecimento convencional a 55°C por 24 horas. Após o fim da reação, a mistura reacional foi esfriada à temperatura ambiente e em seguida extraída com 12 mL de uma solução de éter dietílico e acetato de etila na proporção 1:1. A fase orgânica foi então analisada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa para obtenção dos rendimentos reacionais e confirmação da identidade de cada produto.

4. Técnicas empregadas na caracterização

4.1 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) foram realizadas em um cromatógrafo do modelo GCMS-QP2010Plus com uma coluna RTx-5MS (*Crossband*, tendo como fase estacionária 5% difenil e 95% de dimetilpolisiloxano) de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura. O gás de arraste utilizado foi o He (pressão de 100,0 kPa) com um fluxo de 1,33 mL/min. A interface do CG com o detector seletivo de massas foi mantida a 240°C. O detector seletivo de

massa foi operado em modo de impacto eletrônico, e varredura de 40-350 unidades de massa atômica. A programação utilizada na análise foi: temperatura do injetor = 240°C, temperatura do detector = 260°C, temperatura da coluna = 100°C - 240°C, taxa de variação da temperatura da coluna = 10°C/min, volume de injeção = 0,5 µL, tempo total de análise = 14 minutos.

4.2 Espectroscopia no Infravermelho

As análises foram realizadas num espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier Nicolet Magna-IR 760 com 16 acumulações e 4 cm⁻¹ de resolução na região de 4000-400 cm⁻¹. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

4.3 Difratomia de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X foram adquiridos a temperatura ambiente 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-Theta com raio de 185 mm, fendas fixas e Filtro Kbeta 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 segundo.

4.4 Espectroscopia Raman

O espectro Raman de cada ceria foi adquirido em um Microscópio Raman Horiba HR800 com um microscópio Olympus e um detector CCD. A radiação de excitação foi laser de HeNe de 20 mW a 632,8 nm.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

As fotomicrografias de MEV foram adquiridas por um microscópio JEOL JSM 6460-LV, operando entre 10-20 kV. Para realização das análises, os pós foram aderidos a fita dupla face de grafite fixada ao porta-amostras. Algumas amostras foram metalizadas com ouro para melhor visualização. A análise elementar via espectroscopia dispersiva de raios X 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.

4.6 Microscopia de força atômica

O microscópio de força atômica utilizado foi um modelo Nanowizard (JPK Instruments, USA). A operação do equipamento foi realizada utilizando tips NCR-10 (AIBS) ou CSC11 (AIBS) fornecidos por Nanoworld.

4.7 Análise Elementar CHN

As amostras foram pesadas (5 mg) em uma balança AD-4 Autobalance da Perkin-Elmer e analisadas em um equipamento modelo 2400 CHN da Perkin-Elmer.

5. Resultados e discussão

5.1 – Caracterização das cérias dopadas

A caracterização estrutural a longa distância dos suportes de céria se processou utilizando-se a difratometria de Raios-X, método do pó. Nesta etapa inicial, objetivou-se determinar se o processo de dopagem da céria com os íons cálcio estava ocorrendo. Para tal os dados de difração foram refinados utilizando o programa de mínimos quadrados Eracel desenvolvido em 1978 por Jean Laugier e Alain Filhol em linguagem FORTRAN, para obter o parâmetro de cela, **a**. Adicionalmente foram calculados os diâmetros médios de cristalito utilizando a formula de Scherrer [30].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\sqrt{Bm^2 - Bs^2} \cos\theta}$$

Onde D é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda do raio-x, θ o ângulo de bragg (metade do ângulo correspondente ao pico medido) e Bm e Bs são a largura dos picos da amostra e do padrão, respectivamente.

A Figura 3 apresenta os perfis de difração das cérias co-precipitadas com os óxido de cálcio em diferentes proporções.

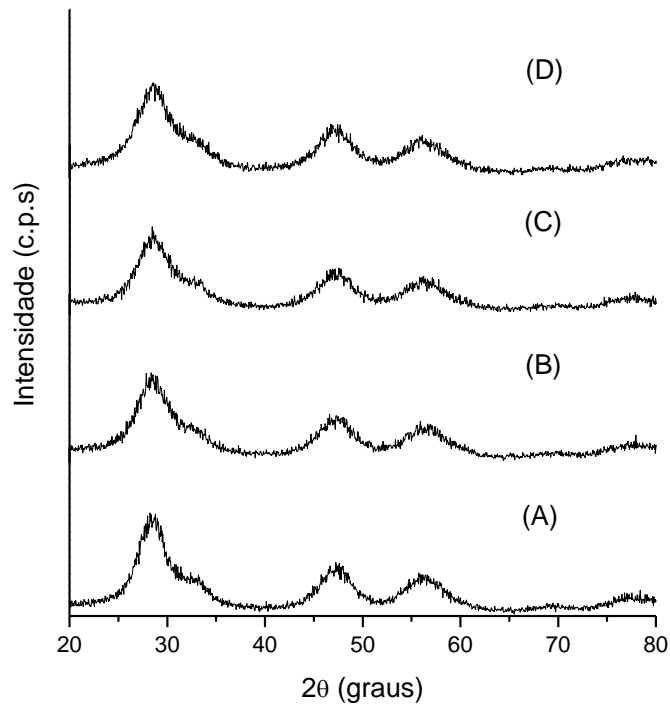


Figura 3: Perfis de difração de Raios-X dos materiais precipitados de composição nominal: (A) CeO₂ (B) Ce_{0,95}Ca_{0,05}O_{1,95}; (C) Ce_{0,90}Ca_{0,10}O_{1,90}; (D) Ce_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}.

Verifica-se que perfis com picos mais intensos são obtidos para a céria pura (Figura 3A), com progressiva perda de intensidade e alargamento de pico com o aumento do conteúdo nominal de dopante.

A partir destes perfis de difração e de suas indexações [1] foi possível o cálculo do parâmetro da cela unitária cúbica da céria, como já citado anteriormente. Os resultados estão na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de parâmetro de cela calculados a partir dos dados dos perfis de difração de Raios-X apresentados na Figura 3.

Composição nominal da amostra	Parâmetro de cela (Å)
CeO ₂	5,4271
Ce _{0,95} Ca _{0,05} O _{1,95}	5,4274
Ce _{0,90} Ca _{0,10} O _{1,90}	5,4358
Ce _{0,85} Ca _{0,15} O _{1,85}	5,4351

A partir do cálculo dos parâmetros de cela, verifica-se que o aumento do conteúdo nominal do dopante leva a um aumento do parâmetro de cela, o que é esperado visto que Ca²⁺ apresenta maior raio que Ce⁴⁺, proporcionando uma expansão do retículo. Entretanto, ressalta-se que estas medidas foram acompanhadas de altos valores de incerteza, da ordem de 10⁻² angstroms, não permitindo assim efetivamente a comprovação da dopagem das cérias pelos íons alcalino-terrosos. Esta dificuldade se deveu a baixa cristalinidade evidenciada pelos baixos valores de intensidade e baixa relação sinal/ruído das reflexões de cada perfil de difração. O cálculo foi repetido para os perfis de difração 3A-D alisados utilizando o método das médias adjacentes com 9 pontos e novamente não foram obtidos resultados satisfatórios (isto é com incertezas menores).

Desta forma, foi avaliada a evolução do diâmetro médio de cristalito (D) com o aumento da composição nominal do íon dopante. É amplamente conhecido que o aumento da substituição de Ce⁴⁺ por um íon de raio discrepante leva a maior distorção da rede cristalina o que está associado a diminuição da cristalinidade e, portanto, do

diâmetro médio de cristalito [1,31]. Os valores de D, em nanômetros, encontram-se na Tabela 3. Para obtenção deste dado foi usado como referência um padrão de silício de alta cristalinidade.

Tabela 3: Valores de diâmetro médio de cristalino calculados a partir dos dados dos perfis de difração de Raios-X apresentados na Figura 3 utilizando a fórmula de Scherrer.

Composição nominal da amostra	Diâmetro de cristalito (nm)
CeO_2	2,6
$\text{Ce}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{O}_{1,95}$	2,3
$\text{Ce}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}_{1,90}$	2,4
$\text{Ce}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$	2,0

A partir da Tabela 3, verifica-se que o aumento do conteúdo nominal de dopante leva a uma diminuição progressiva do diâmetro médio de cristalito, o que é indício de que o processo de dopagem da céria ocorreu com sucesso após a coprecipitação desta com os íons dopantes.

As amostras relativas às composições nominais CeO_2 e $\text{Ce}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}_{1,90}$ também foram obtidas por tratamento hidrotérmico estático a 150°C por 24 horas. Os perfis de difração encontram-se na Figura 4. Verifica-se que todos os perfis apresentaram picos mais intensos e definidos que aqueles da Figura 3, o que sinaliza para maior cristalinidade, resultado do tratamento hidrotérmico realizado.

A Tabela 4 apresenta os dados de parâmetro de cela e diâmetro médio de cristalito para cada amostra tratada hidrotermicamente. Observa-se que são obtidos

maiores diâmetros de cristalito em relação aqueles das cérias dopadas coprecipitadas (Tabela 3).

Por fim, os dados de parâmetro de cela da Tabela 4 permitem verificar que a presença do dopante e o aumento do raio deste proporcionaram uma expansão do retículo cristalino. Devido a maior cristalinidade dos materiais e, portanto, a presença de reflexões mais definidas nos perfis de difração, foi possível o cálculo de valores mais exatos do parâmetro de cela, conforme pode ser verificado para o CeO_2 (valor real é de $5,4114 \text{ \AA}$ [1]).

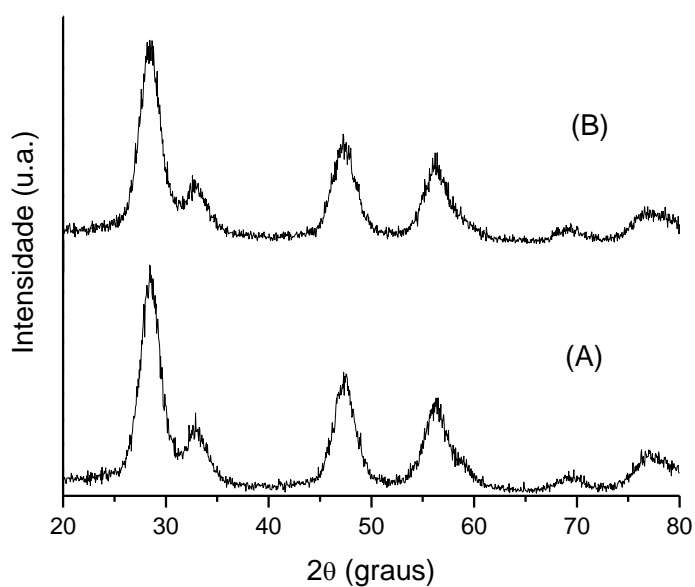


Figura 4: Perfis de difração de Raios-X dos materiais tratados hidrotérmicamente a 150°C por 24 horas com composição nominal: (A) CeO_2 (B) $\text{Ce}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_{1.90}$.

Tabela 4: Valores de parâmetro de cela e diâmetro médio de cristalito calculados a partir dos dados dos perfis de difração de Raios-X apresentados na Figura 2.

Composição nominal da amostra	Parâmetro de cela (Å)	Diâmetro médio de cristalito (nm)
CeO ₂	5,4124	3,7
Ce _{0,90} Ca _{0,10} O _{1,90}	5,4252	3,0

Os materiais CeO₂ e Ce_{0,90}Ca_{0,10}O_{1,90} obtidos após a precipitação (sem tratamento hidrotérmico) foram adicionalmente submetidos a caracterização estrutural a curta distância por Espectroscopia Raman (Figura 5). Observa-se a banda F_{2g} em torno de 450 cm⁻¹, relativo ao modo vibracional de “respiração” dos oxigênios ao redor do cério na unidade CeO₈. Verifica-se também uma característica assimétrica desta banda, relativa a nanomateriais [31], além de modos Raman de segunda ordem presentes em ~600 cm⁻¹, relativos a vacâncias de oxigênio (V_o) nos dois materiais [32,33]. Para ambos, este dado sinaliza para a existência de nanocéria não-estequiométrica [32,34], seja pela presença de Ce³⁺, seja pela presença de Ca²⁺. Por fim, deve ser salientado que o espectro do material CeO₂ apresentado (Figura 5A) é três vezes mais intenso que o de Ce_{0,90}Ca_{0,10}O_{1,90}, a que pode ser associado a ocorrência da dopagem com cálcio [4].

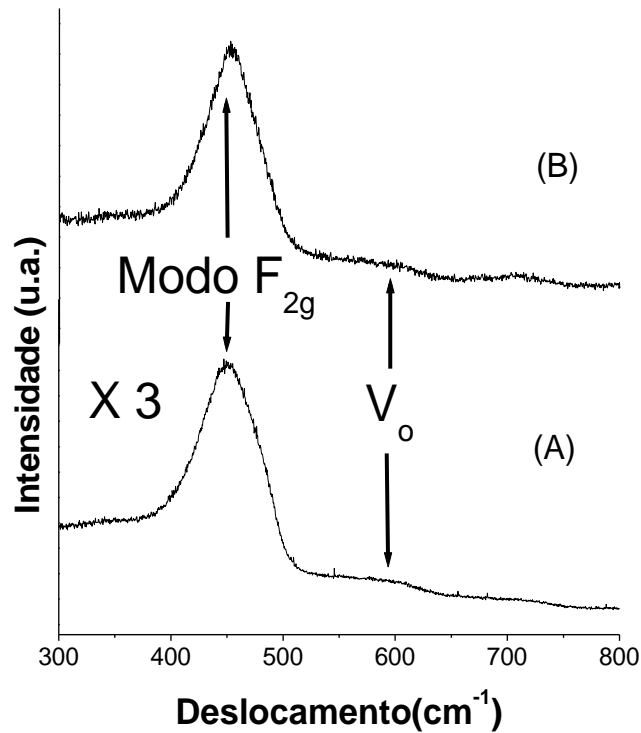


Figura 5: Espectros Raman dos materiais precipitados de composição nominal: (A) CeO_2 (B) $\text{Ce}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}_{1,90}$. $V_o \rightarrow$ sinaliza modo Raman de segunda ordem relativo às vacâncias de oxigênio.

Em uma segunda etapa do trabalho, investigou-se quimicamente a composição de alguns materiais sintetizados: CeO_2 e $\text{Ce}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}_{1,90}$ sem tratamento hidrotérmico. Para o cumprimento desta etapa, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia vibracional no infravermelho e análise elementar CHN.

A Figura 6 mostra os espectros de infravermelho para as amostras de composição nominal CeO_2 e $\text{Ce}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}_{1,90}$ sem tratamento hidrotérmico (isto é obtidos após a precipitação).

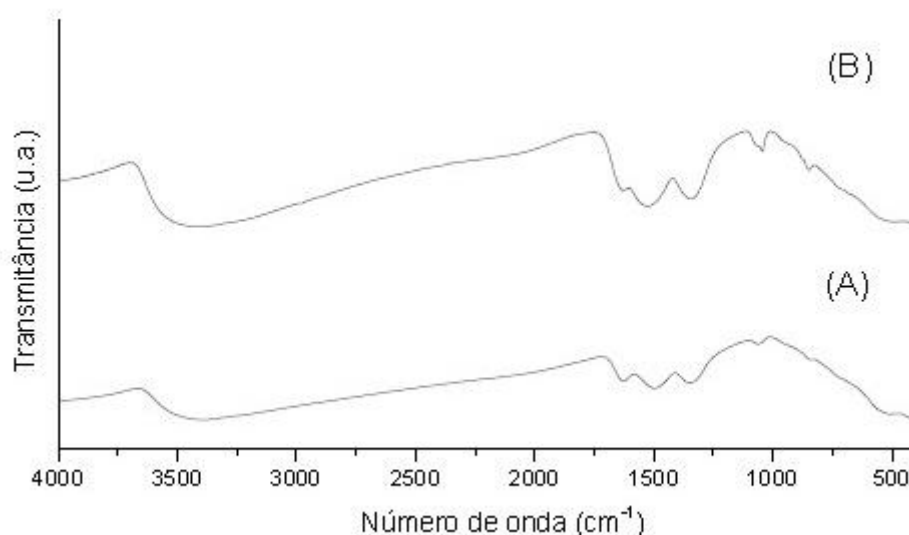


Figura 6: Espectros de infravermelho dos materiais coprecipitados de composição nominal: (A) CeO_2 (B) $\text{Ce}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}_{1,90}$.

Verifica-se um conjunto de bandas que não são atribuídos ao óxido de cério (IV) e sim a compostos que estão associados ao óxido, provavelmente presentes na superfície das partículas. Pode-se afirmar que a dopagem com cálcio permitiu o aumento da intensidade dos sinais, o que pode sinalizar para um aumento da quantidade destas espécies na céria. É possível verificar a existência de água na superfície dos materiais, pela presença das bandas em $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (modo de estiramento OH) e em 1630 cm^{-1} (deformação angular HOH). Adicionalmente são verificadas bandas nas regiões de $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, cuja atribuição utilizando apenas os espectros da Figura 6 não foi possível.

Assim recorreu-se a análise elementar CHN, cujos dados estão na Tabela 5. Foram encontrados apenas os elementos carbono e hidrogênio nestas amostras. Portanto a espécie que além da água se encontra associada a céria é, provavelmente, o íon carbonato. Adicionalmente, verifica-se que o aumento do conteúdo nominal de dopante leva a um aumento da porcentagem de carbono, o que pode estar associado a maior

capacidade de adsorção da céria dopada (devido a sua menor cristalinidade). Assim, em relação a céria pura, poderia se atribuir a céria dopada uma maior área superficial específica. Com isso em mente, foram realizadas análises de adsorção via isoterma B.E.T. para determinar os valores de área superficial específica dos materiais CeO_2 e $\text{Ce}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}_{1,90}$ obtidos após a precipitação. Ao se obter os valores de 117 e 184 m^2/g para as cérias pura e dopada, respectivamente, pôde-se comprovar a hipótese acima formulada.

Para identificar qual o tipo de adsorção do íon carbonato, foi realizada uma consulta à literatura [35] e concluiu-se, pelo perfil de bandas apresentado, se tratar do íon carbonato covalentemente ligado aos íons metálicos superficiais, o que revela uma adsorção química.

Tabela 5: Análise elementar CHN dos materiais a base de céria obtidos após precipitação.

Composição nominal da amostra	%C	%H
CeO_2	1,33 (Figura 4A)	1,31 (Figura 4A)
$\text{Ce}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}_{1,90}$	1,84	1,0

5.2. – Caracterização dos catalisadores a base de céria, paládio e ciclodextrina

O procedimento já descrito na parte experimental considera a formação de nanopartículas de paládio estabilizada pela 2-hidroxiopropil-alfa-ciclodextrina (HPCD), conforme já descrito em publicações anteriores do nosso grupo [23,24,36]. Neste processo a HPCD atua também como agente redutor de Pd^{2+} , dispensando o uso de

outros agentes redutores. Para o suporte em céria duas abordagens foram adotadas: i) a céria foi adicionada a solução de Na_2PdCl_4 e HPCD recém-preparada, com posterior agitação da mistura (método A); e ii) a céria foi adicionada 24 horas depois do início da agitação da solução de Na_2PdCl_4 e HPCD, quando já se observava uma suspensão escura, devido a formação das nanopartículas de paládio (método B).

A Figura 7 mostra os espectros de infravermelho dos catalisadores a base de $\text{Ce}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{O}_{1,90}$ obtido após a precipitação, sem tratamento hidrotérmico. Verifica-se a presença de bandas relativas a ciclodextrina, conforme mostrado na Tabela 6. Verifica-se que de acordo com o método empregado, há variação de intensidade para as bandas relativas aos modos de vibração do anel da HPCD ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$).

Para verificar de que forma a ciclodextrina está adsorvida na superfície da céria dopada, o catalisador obtido pelo método A foi estudado por microscopia de força atômica (Figura 8). Como comparação, na Figura 8A e B, encontram-se imagens de fase da 2-hidroxipropil-alfa-ciclodextrina e das nanopartículas de paládio estabilizadas por HPCD. Segundo estas micrografias, verifica-se que o contraste claro/escuro refere-se às fases metálica/orgânica, respectivamente. O mesmo não se observa na imagem de fase do catalisador, para o qual é visível apenas a presença de ciclodextrina (partes mais escuras) nos contornos das partículas aglomeradas de céria (Figura 8C e D). Assim, pode-se afirmar que há constituição de uma fase orgânica a base de ciclodextrina sobre as partículas de céria, inclusive com a formação de domínios auto-montados altamente orientados pelos contornos das partículas (ver setas Figura 8D)

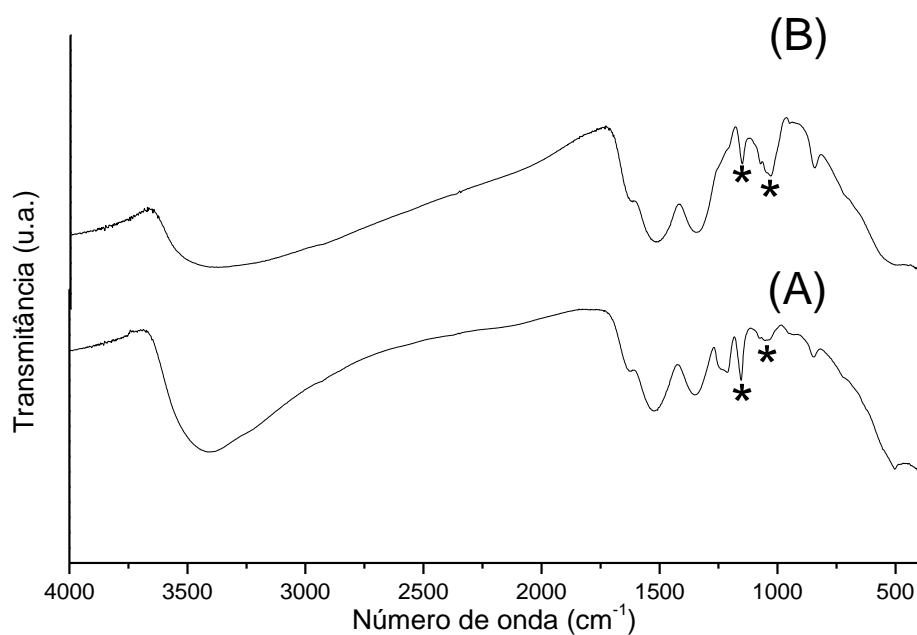
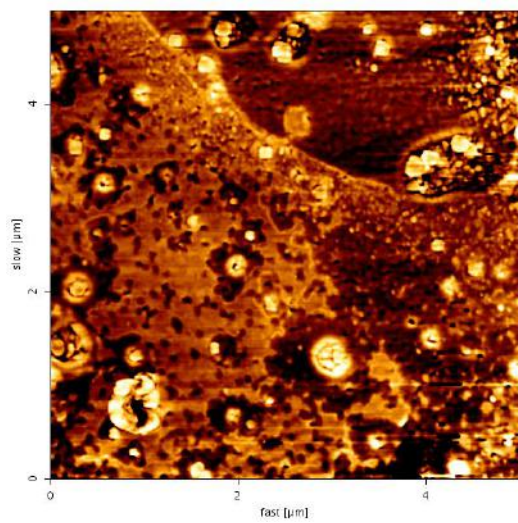


Figura 7: Espectros de infravermelho dos catalisadores a base de céria dopada com cálcio produzidos segundo os métodos (A) e (B).

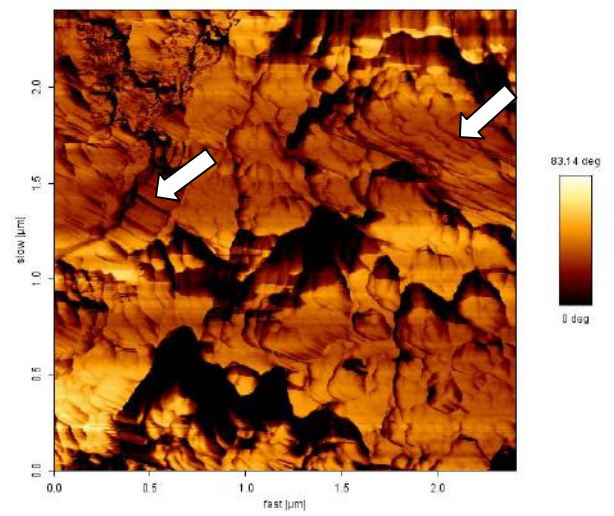
Tabela 6: Atribuição das principais bandas relativas a estrutura da 2-hidroxiopropil-alfa-ciclodextrina impregnada na superfície da céria dopada.

Modos	Catalisador método A	Catalisador método B
v C-O-C	1154 (m)	1154 (m)
v C-C/C-O	1077 (f)	1076 (m)
v C-O	1035 (f)	1033 (m)

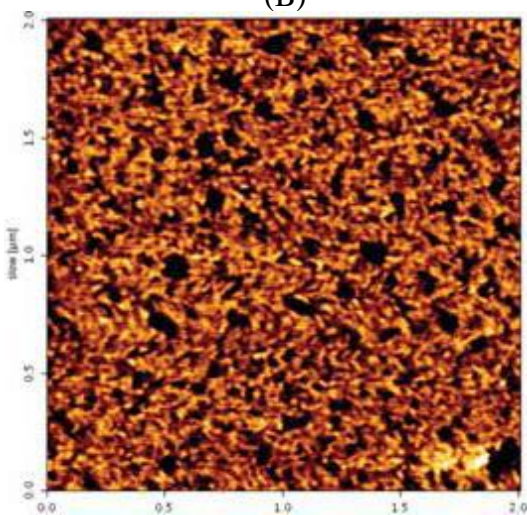
m -> média intensidade; f -> fraca intensidade



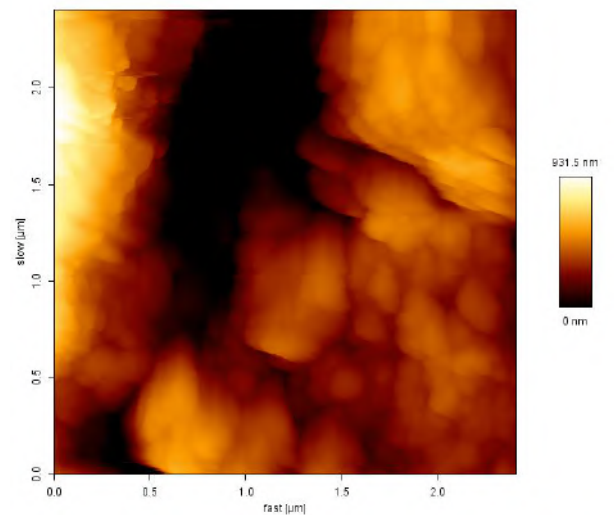
(B)



(D)



(A)



(C)

Figura 8: Imagens de microscopia de força atômica relativas a (A) 2-hidroxipropil-alfa-ciclodextrina, fase; (B) Nanopartículas de paládio estabilizadas por ciclodextrina, fase; (C) catalisador a base de céria dopada com cálcio, altura; e (D) catalisador a base de céria dopada com cálcio, fase.

Para avaliação da morfologia do catalisador, procedeu-se a obtenção de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras Pd-HPCD-Ce_{0,90}Ca_{0,10}O_{1,90}, obtida via método B, e Ce_{0,90}Ca_{0,10}O_{1,90} (Figura 9). A céria dopada teve a sua morfologia comparada para verificação do efeito do suporte de ciclodextrina e paládio sobre a dispersão das partículas do óxido. Verifica-se comparando-se as Figuras 9A e B que há presença de aglomerados maiores para a céria dopada com cálcio, enquanto que o catalisador se apresenta como um pó mais disperso. Esta avaliação converge para a observação experimental que após o suporte de paládio e ciclodextrina não se faz possível filtrar a suspensão do catalisador, devido a presença de um material com partículas muito finas que conseguem permear pelos poros do filtro.

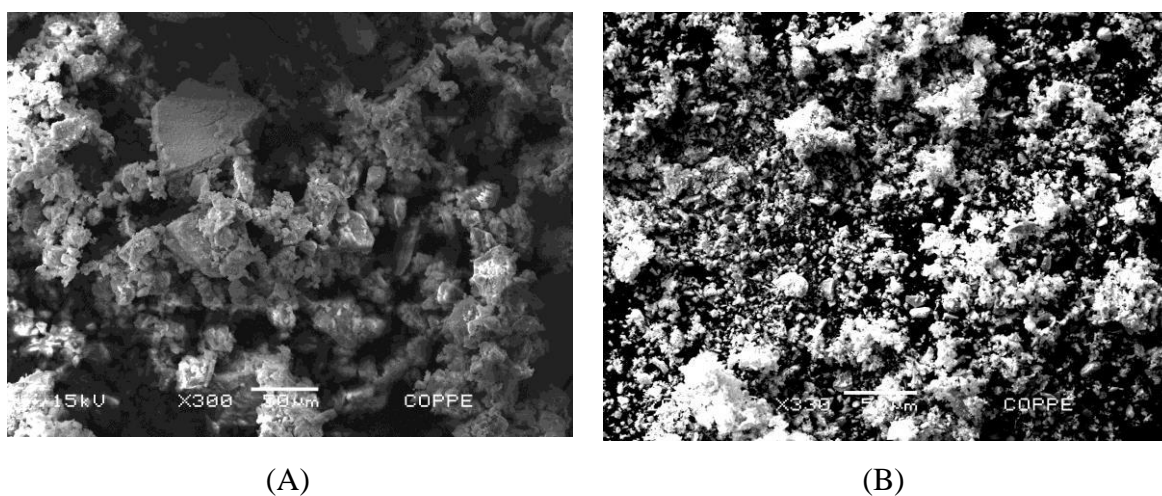


Figura 9: Imagens de elétrons secundários obtidas com um microscópio eletrônico de varredura com magnificação de cerca de 300X de (A) Ce_{0,90}Ca_{0,10}O_{1,90} e (B) Pd-HPCD-Ce_{0,90}Ca_{0,10}O_{1,90}.

Como forma de identificar a presença de paládio no mesmo catalisador avaliado por MEV, procedeu-se a análise por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (Figura 10).

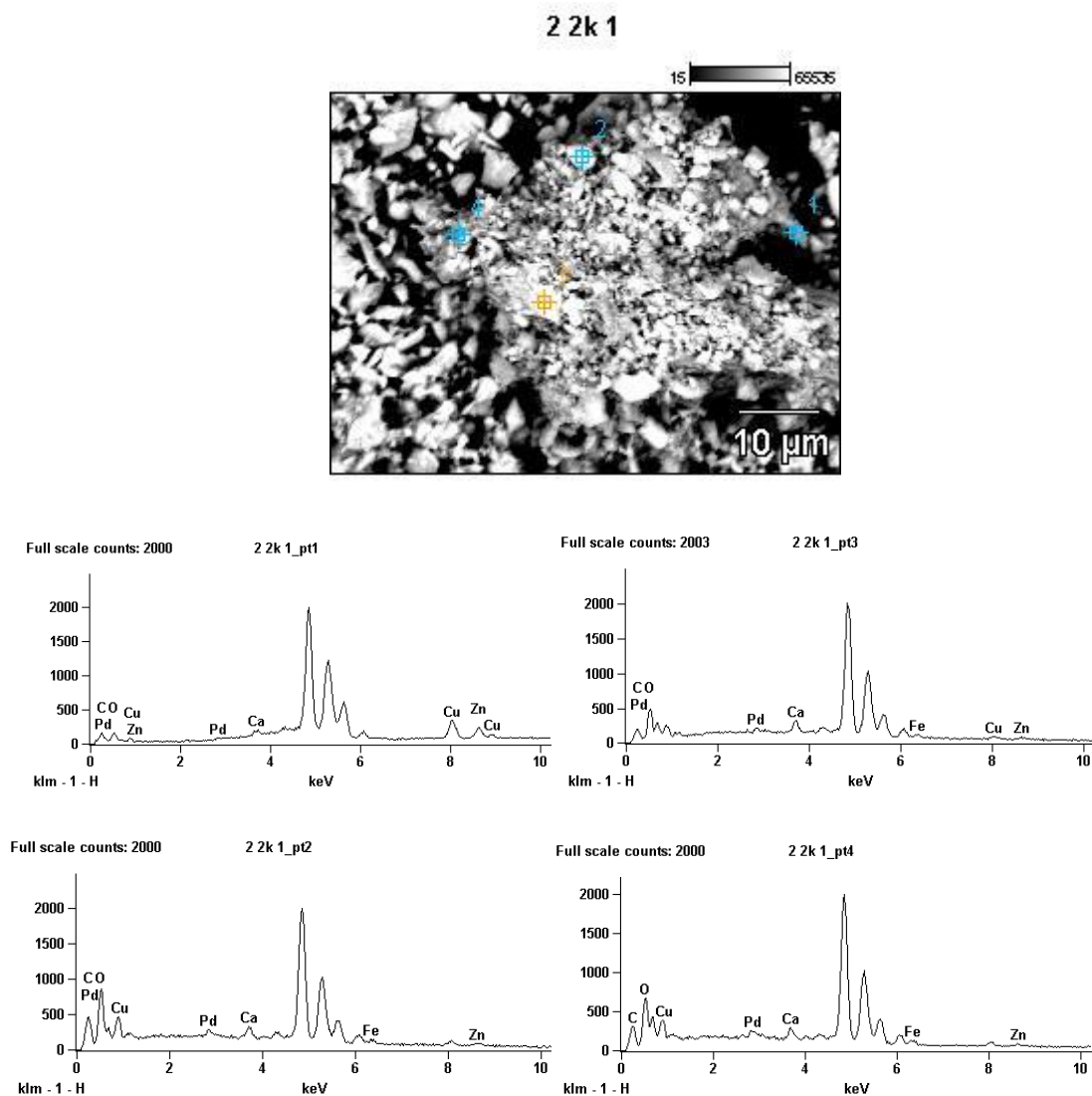


Figura 10: Imagem de elétrons retro-espalhados por microscopia eletrônica de varredura do catalisador a base de céria dopada com cálcio com magnificação de 2000 X. Os espectros de EDS foram obtidos de forma pontual, sinalizada na imagem.

Verifica-se a partir dos espectros de EDS a presença dos elementos cálcio e paládio na amostra Pd-HPCD-Ce_{0,90}Ca_{0,10}O_{1,90} obtida via método B. Entretanto não foi possível identificar uma fase a base de paládio sobre as partículas utilizando a imagem de

elétrons retroespalhados (que apresenta contraste de fase), não sendo conclusiva a presença do paládio nanoparticulado. Adicionalmente foram adquiridas as imagens de raios-X emitidas pela amostra durante as visualizações, sendo possível obter a distribuição espacial dos elementos cálcio, paládio e cloro (Figura 11). Verificou-se que há a presença de cloro no material, o que pode significar a presença de Pd^{2+} sob a forma de PdCl_4^{2-} , mostrando que a redução metálica pode não ter sido completa.

Para complementar estas informações, imagens de microscopia de força atômica da mesma amostra deverão ser adquiridas em breve.

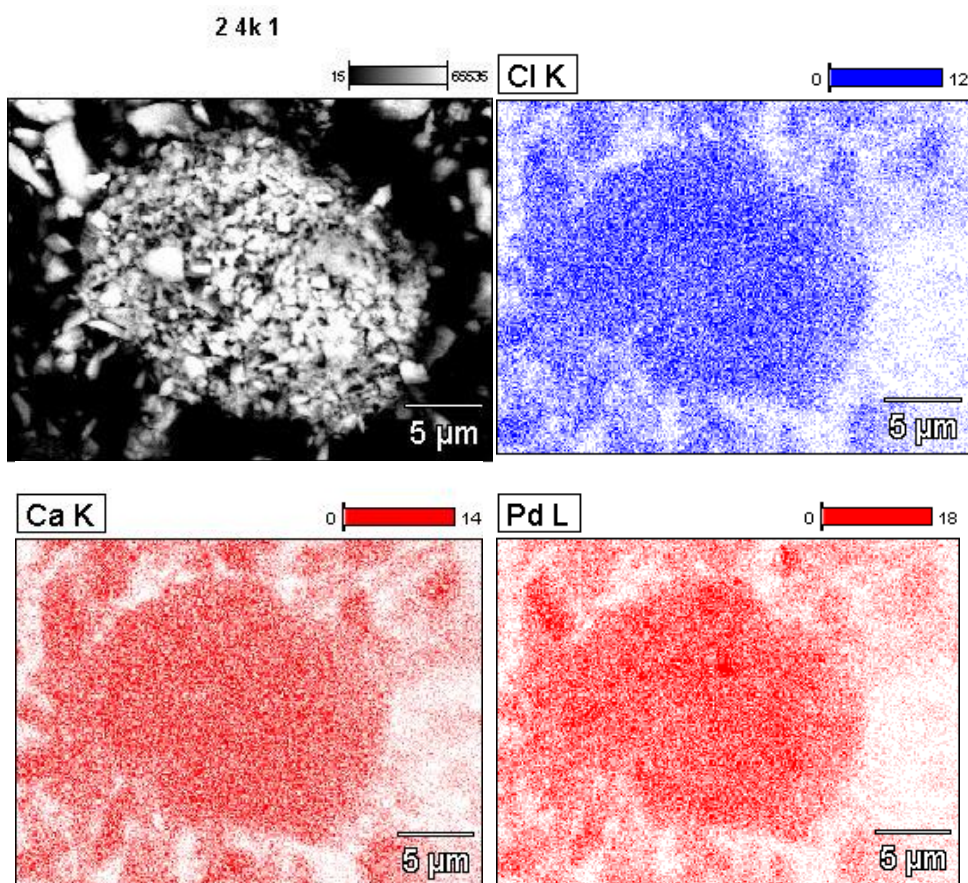


Figura 11: Imagens de Raios X do catalisador a base de céria dopada com cálcio obtidas em um microscópio eletrônico de varredura.

6. Avaliação do potencial catalítico

Os resultados catalíticos empregando o catalisador Pd-HPCD-Ce_{0,90}Ca_{0,10}O_{1,90} para a reação-modelo citada na parte experimental encontram-se na Tabela 7. Considerou-se aqui a quantidade de paládio nominal, isto é, 1 % m/m. A entrada 1 mostra que a reação empregando 1 mol% de Pd forneceu rendimento maior que 99% para o produto de heteroacoplamento de Suzuki (estrutura 3, ver esquema 2 seção 3.3). O reciclo do catalisador permitiu reproduzir este resultado (entrada 2). As demais entradas mostram que mesmo em quantidade tão baixas quanto 0,05 mol% o catalisador ainda se mostra muito ativo, com rendimentos a partir de 99% para o produto da reação de acoplamento cruzado de Suzuki (entradas 3-6). O reciclo do meio reacional, sem catalisador, entretanto apontou para o processo de lixiviação (entrada 7). Por fim, a entrada 8 apresenta a reação realizada a temperatura ambiente, mostrando que um resultado ruim (25% de rendimento) foi obtido, o que evidencia que a temperatura é um parâmetro crítico para o sistema catalítico.

Tabela 7: Reações de acoplamento cruzado de Suzuki entre a *p*-bromo-acetofenona e o ácido fenilborônico.

Entrada	Mol% Pd	Rendimento (%)	Seletividade(%)
1	1	>99	100
2*	1	>99	100
3	0,5	>99	100
4	0,2	>99	100
5	0,1	99	100
6	0,05	99	100
7**	-	55	98
8***	0,05	25	100

* Reciclo do catalisador. ** Reciclo do meio da entrada 1. ***Reação a temperatura ambiente

7. Considerações finais

Um método prático e eficiente para realizar a reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura entre a *p*-bromo-acetofenona e o ácido fenilborônico foi desenvolvido. O sistema catalítico heterogêneo mostra-se promissor para atuar empregando pequenas quantidades de paládio. Há apenas um relato na literatura [29] a respeito do emprego de catalisadores de Pd-CeO₂ em reações de acoplamento cruzado, empregando-se óxidos comerciais como suportes. Portanto, o presente trabalho é o primeiro a empregar céria dopada, nanopartículas de paládio e ciclodextrina como catalisador heterogêneo em catálise organometálica.

8. Perspectivas futuras

- A produção de novos catalisadores (a base de céria tratada ou não hidrotermicamente) e avaliação de suas atividades;
- Verificação do escopo do método variando-se os substratos da reação de Suzuki;
- Otimização das condições reacionais, como por exemplo, avaliação da variação do tempo de reação no resultado catalítico.

8- Bibliografia

- [1] Malta L.F.B.; Dissertação de Mestrado, **2002**, UFRJ.
- [2] Amado, R.S.; Malta, L.F.B.; Garrido, F.M.S.; Medeiros, M.E.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 189.
- [3] Malta, L.F.B.; Caffarena, V.R.; Medeiros, M.E.; Ogasawara, T. J.; *Therm. Anal. Cal.* **2004**, 75, 901.
- [4] Siqueira Junior, J.M.; Malta, L.F.B.; Medeiros, M.E.; Garrido, F. M. S; Ogasawara; T. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 135, 957.
- [5] Malta, L.F.B.; Medeiros M.E.; *J. Therm. Anal. Cal.* **2007**, 87, 883.
- [6] Yamashita, K.; Ramanujachary, K. V.; Greenblatt, M.; *Solid State Ionics*, **1995**, 81, 53.
- [7] Hirano, M.; Inagaki, M.; *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 473.
- [8] Kumar, V. P. et al.; *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, 112, 711.
- [9] Bakhmutsky, K. et al.; *Catal. Lett.* **2009**, 129,61.
- [10] Kugai, J. et al. *J. Catal.* **2011**, 277, 46.
- [11] Smolentseva, E. et al.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, 392, 69
- [12] Roy, S.; Hegde, M.S.; *Catal. Comm.* **2008**, 9, 811.
- [13] Furuki, T. et al.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2903.
- [14] Breslow, R.; Dong, S. D.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1993.
- [15] Takahashi, K.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2013.
- [16] Hedges, A. R., *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2035.
- [17] Tsuji, Y.; Tokunaga, M.; Obora, Y.; *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2002**, 60, 942.
- [18] Breslow, R.; *Chem. Rev.* **2001**, 1, 3.
- [19] Malta, L.F.B.; Senra, J.D.; Medeiros, M.E.; Antunes, O.A.C. *Supramol. Chem.* **2006**, 18, 327.
- [20] Malta, L.F.B.; Cordeiro, Y.; Tinoco, L.W.; Campos, C.C.; Medeiros, M.E.; Antunes, O.A.C.; *Tetrahedron: Asym.* **2008**, 19, 1182.

- [21] Malta, L.F.B.; Senra, J.D.; Tinoco, L.W.; Medeiros, M.E.; Antunes, O.A.C.; *Lett. Org. Chem.* **2009**, 6, 258.
- [22] Senra, J. D.; Malta, L. F. B.; Souza, A.L.F.; Medeiros, M. E.; Aguiar, L. C. S.; Antunes, O. A. C. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8153.
- [23] Senra, J. D.; Malta, L. F. B.; Souza, A.L.F.; Aguiar, L. C. S.; Antunes, O. A. C. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2551.
- [24] Senra, J. D.; Malta, L. F. B.; da Costa, M. E. H. M.; Michel, R. C.; Aguiar, L. C. S.; Simas, A. B. C. Antunes, O. A. C.; *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 2411.
- [25] Cassez, A.; Ponchel, A.; Hapiot, F.; Monflier, E.; *Org. Lett.* **2006**, 8, 4823.
- [26] Liu, S.; Jiang, X.; Zhuo, G. J.; *Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 290, 72.
- [27] Senra, J.D.; Malta, L.F.B.; Aguiar, L. C. S.; Simas, A. B. C. Antunes, O. A. C.; *Curr. Org. Chem.* **2010**, 14, 1337
- [28] Coelho, A. V.; Souza, A. L. F.; Lima, P. G.; Wardell, J. L.; Antunes, O. A. C.; *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7671.
- [29] Amoroso, F.; Colussi, S.; Del Zotto, A.; Llorca, J.; Trovarelli, A. J.; *Mol.Catal. A: Chem.* **2010**, 315, 197.
- [30] Weller, M.T.; *Inorganic Materials Chemistry* **1994**, Oxford, U. K., Oxford University Press.
- [31] Siqueira, J. M. et al.; *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 135, 957.
- [31] Mitrovic, Z. D, et al.; *Solid State Commun.* **2006**, 137, 387.
- [32] Mitrovic, Z.D et al.; *Phys. Status Solidi A* **2011**, 208, 1399.
- [33] R.C. Deus et al.; *J. Alloys Comp.* **2013**, 550, 245.
- [34] Nakajima, A.; Yoshihara, A.; Ishigame, M.; *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 13297.
- [35] Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* **1986**, John Wiley & Sons, 4th edition.
- [36] Senra, J. D. et al.; *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 13516.