

CATÁLISE SUPRAMOLECULAR

Almas Taj Awan
IQ-UNICAMP

Suryyia Manzoor
IQ-UNICAMP

Vanderlei Inácio de Paula
Centro Universitário Padre Anchieta-Jundiá
vanderleip@anchieta.br

Resumo

A química supramolecular envolve o estudo das interações moleculares entre grupos específicos nas moléculas que proporcionam características diferenciadas. Este trabalho abordou a catálise supramolecular por metais de transição através de ligantes fosfinas que realizam o reconhecimento molecular. Os resultados dos testes catalíticos de sistemas supramoleculares obtidos a partir dos ligantes fosfinas **6**, **7A**, **10** e o par **20/23** mostraram maior rendimento e seletividade quando comparados aos respectivos sistemas catalíticos industriais. As interações moleculares envolvendo ligantes fosfinas mostraram-se altamente seletivo a substratos e/ou grupos funcionais característicos, princípios básicos envolvidos em sistemas enzimáticos, permitindo o estudo de estratégias de reconhecimento molecular.

PALAVRAS CHAVES: Supramolecular, catálise, reconhecimento molecular.

ABSTRACT

The supramolecular chemistry involves the study of molecular interactions between specific groups in the molecules that provide different characteristics. This paper discusses the supramolecular catalysis based on transition metals by phosphine ligands that perform molecular recognition. The results of catalytic tests of supramolecular systems obtained from the phosphine ligands **6**, **7A**, **10** and the pair **20/23** showed higher yield and selectivity when compared to the respective industrial catalytic systems. The molecular interactions involving phosphine ligands showed high substrate and/or characteristic functional group selectivity, the basic principles involved in enzyme systems, allowing the study of molecular recognition strategies.

KEYWORDS: Supramolecular, catalysis, molecular recognition.

1. INTRODUÇÃO

A química molecular é centrada na constituição de ligação covalente entre os átomos, formando estruturas bem definidas com reatividades intrínsecas. As ligações químicas são responsáveis pelas distinções entre a densidade eletrônica na estrutura química das moléculas, assim é possível prever a formação de interações específicas conhecida como forças intermoleculares. A organização de estrutura cristalina está relacionada às várias propriedades tais como: ponto de fusão, ponto de ebulição, índice de refração, viscosidade, densidade, solubilidade, reatividade entre outros.

Jean-Marie Lehn realizou um estudo referente ao entendimento das associações de duas ou mais espécies químicas que geram conjuntos moleculares organizados de maior complexidade e que apresentam funcionalidades relacionadas às interações intermoleculares, ou seja, interações fracas entre as moléculas que são reversíveis e não covalentes, definindo o termo “química supramolecular” (LEHN, 1973). Os termos expressos coloquialmente para a química supramolecular (supermoléculas) são “química além da molécula”, “a química dos compostos de ligação não-covalentes” e “química não-molecular” (STEED, 2009).

Em termos químicos, a formação de uma supermolécula pode ocorrer a partir da organização complexa entre as moléculas através do somatório de forças intermoleculares direcionadas, criando uma funcionalização específica para a associação, contudo tal funcionalização não é existente para cada molécula em particular. A supermolécula é caracterizada pelas forças direcionais que criam estabilidades adicionais gerando outras propriedades e eventos, alterando processos termodinâmicos, cinéticos e de seletividade, tais fenômenos não são previstos pela química tradicional (molecular) (CRAGG, 2005).

A química supramolecular pode constituir sistemas complexos a partir de um número incontável de organizações moleculares. O reconhecimento molecular é um aspecto primordial para o entendimento dessa química, pois é partir das interações entre as moléculas que se originam as organizações mais complexas. A importância do reconhecimento molecular veio à luz em meados do século XIX por Emil Fischer em 1894, muito antes do conceito de supramolecular ser estabelecido, que propôs que a ligação por enzimas é seletiva em relação ao substrato, uma analogia foi realizada pelo termo "chave e fechadura" representando o mecanismo pelo qual uma enzima reconhece

e interage com um substrato. Ajustes da geometria e tamanho são fundamentais a fim de promover complementaridade ao sistema, uma representação desse mecanismo é apresentada na figura 1 (LEHN, 1987).

Charles Pedersen, em 1967 nos seus estudos de síntese e funcionalização com estruturas denominadas coroas de éter, percebeu que tais compostos podiam realizar reconhecimento molecular através de íons, sendo seletivo para determinados grupos de cátions. Um novo conceito foi desenvolvido por Donald Cram através de estudos dos trabalhos de Pedersen abrangendo uma ampla gama de sistemas moleculares e estabelecendo um novo campo da química, química “host-guest”, onde a molécula “host” (hospedeiro) pode acomodar outra molécula, chamada de molécula “guest” (hóspede). Geralmente, o hospedeiro é uma molécula grande ou um agregado de moléculas, como uma enzima ou composto cíclico sintético tipo a ciclodextrina que possui uma cavidade central. O hóspede pode ser um cátion monoatômico, um ânion inorgânico simples, um par de íons ou uma molécula mais sofisticada, como um hormônio, feromônio ou neurotransmissor.



Figura 1: Mecanismo de complementaridade: sistema “chave e fechadura”

A química Supramolecular ainda é um campo novo, o que significa que pode ser bastante difícil definir exatamente o que deve ser incluindo neste conceito - na verdade, é um campo que tem se desenvolvido muito rapidamente devido à contribuição interdisciplinar entre a biologia e a química. Após a inserção do termo supramolecular no meio acadêmico por Jean-Marie-Lehn em 1987, o número de artigos com essa terminologia tem crescido consideravelmente. Antes desse período, o termo supramolecular geralmente era empregado em sistemas biológicos ou químicos para descrever grandes moléculas (ARIGA, 2006).

Catálise supramolecular implica o uso de interações “não covalentes” em sistemas catalíticos para alcançar maiores rendimentos e seletividade. As interações

covalentes que geralmente estão envolvidas no fenômeno de catálise são ligações de hidrogênio, empilhamento π - π , interações hidrofóbicas, interações de ânions- π , interações de cátions- π , interação de ácido de Lewis com metal, interações íon-dipolo, atrações ânions-cátions, interações de van der Waals e interações de transferência de carga (VAN LEEUWEN, 2008).

A característica notável a respeito dos catalisadores naturais, as enzimas, tem proporcionado grande estímulo ao desenvolvimento e inspirações para novos catalisadores que imitem suas semelhanças, ou seja, altas eficiências e seletividade (LEHN, 1995). A Química Supramolecular iniciou-se com o processo interativo da química *host-guest*, ou seja, entendendo o mecanismo de interação da catálise enzimática, com a característica simplificada que o host que contém o catalisador irá converter os substratos em produto, o substrato complexado através de um sistema tipo chave-fechadura. As reações estudadas foram muitas vezes tomadas a partir de reações enzimáticas conhecidas, como a hidrólise de ésteres, condensação de aldeídos e as reações de Diels-Alder. A maioria dessas reações também pode ocorrer sem catalisador e a eficácia do catalisador supramolecular é normalmente medida através de comparações com os dados de conversão de reagente a produtos de reações sem catalisador.

Geralmente, catalisadores organometálicos não podem ser comparados às reações não catalisadas, tais como: polimerização de alquenos, hidrogenação e hidroformilação, pois não há homólogos em reações não catalisadas. O processo de avaliação de catalisadores por comparação nem sempre apresenta uma base adequada a estudos, pois os mecanismos reacionais envolvidos são totalmente diferentes. Não é esperado de catalisadores supramoleculares rendimentos de conversão de reagentes a produtos com melhor eficiência em relação aos catalisadores organometálicos, entretanto é possível obter melhores resultados de seletividade com o sistema supramolecular.

A reatividade do catalisador supramolecular envolve três etapas principais, como apresentado na figura 2: *Interação* com substratos seletivos e *transformação* das espécies ligadas a estrutura supramolecular em produtos e *liberação* do produto formado, em todas as etapas estão envolvidos o processo de reconhecimento molecular (LEHN, 1995).

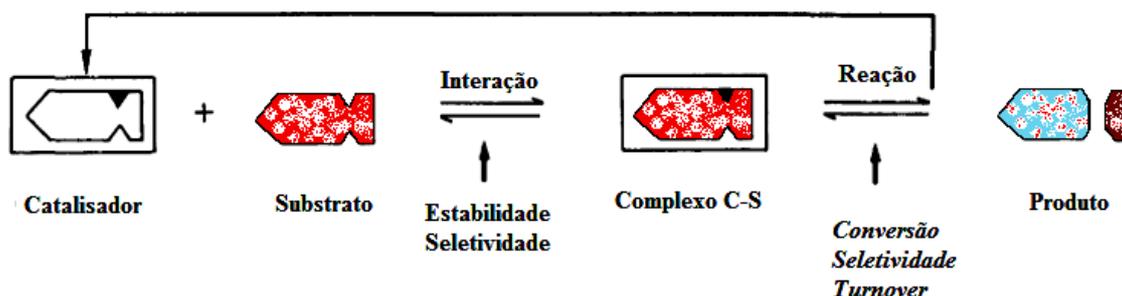


Figura 2: Representação do processo de catálise supramolecular (LEHN, 1995).

2. DESENVOLVIMENTO

Interações moleculares do tipo ligação de hidrogênio são organizadas em várias estruturas que conferem o termo supramolecular. Contudo, quando se trata de compostos que possuem atividades catalíticas, as interações são restritas aos grupos ligantes dos centros metálicos.

Complexos com metais de transição coordenados com óxido de fosfina secundária (SPO) apresentam interações do tipo de ligação de hidrogênio entre os grupamentos fosfinas, de tal modo que as estruturas obtidas com esses ligantes monodentados apresentam vantagem de possuir uma estabilidade adicional ao complexo devido ao “pseudo efeito quelato” gerado pelo ligante, visto que as interações permitem que atuem como se fossem ligantes bidentados. Os estudos com SPOs foi iniciado por Roundhill, em 1975, com a síntese de hidretos de platina, obtendo o primeiro ligante com a característica de automontagem (ROUNDHILL, 1975).

Na figura 3, o uso de SPOs (1) é uma opção interessante na formação de complexos visto que não apresenta o inconveniente de sofrer facilmente oxidação e é inerte em relação à água. Assim não é necessário trabalhar com atmosfera de gás inerte e evita o uso de grupos protetores, outra vantagem é grande facilidade de síntese podendo ser obtido uma diversidade de ligantes estáveis. As estruturas estáveis pentavalente não são adequadas para obter coordenação efetiva com metais de transição, no entanto, há ocorrência de um equilíbrio tautomérico que leva a formação de hidroxifosfina (2), o qual é facilmente coordenado a um centro metálico deslocando o equilíbrio reacional para esquerda, formando o complexo metálico (3). Em catálise, o termo “pré-catalisador” é usado para o precursor estável de um catalisador, assim se pode propor o termo “pré-ligante” para essa classe de fosfinas (1) (BÖRNER, 2004).

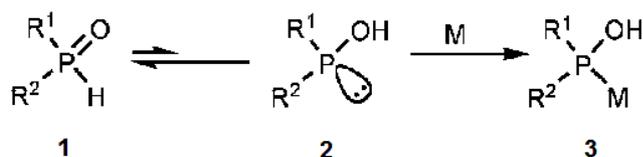


Figura 3: Equilíbrio tautomérico de óxido de fosfina gerando complexo metal-ligante (BÖRNER, 2004).

Na figura 4, são apresentados os complexos de hidreto platina (6) contendo duas unidades de óxido de fosfina (5) foram sintetizados através do deslocamento do equilíbrio tautomérico entre o ligante e complexo (4). O catalisador obtido é ativo nas reações hidroformilação de olefinas, conforme ilustrado pela figura 5, apresentando melhor seletividade e rendimento para obtenção do aldeído linear em relação aos catalisadores de hidreto tetracarbonila de cobalto (I) (VAN LEEUWEN, 1983). Os testes catalíticos indicam ausência de atividade e seletividade na ausência de SPO, e tal efeito é suposto pelas interações de ligação de hidrogênio entre os grupamentos fosfinas (VAN LEEUWEN, 1986).

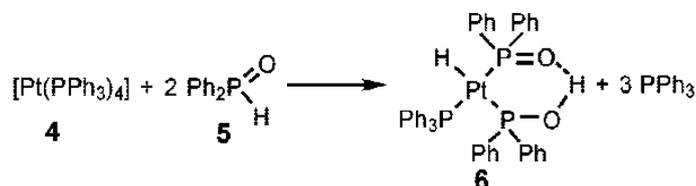


Figura 4: Síntese de complexo de Platina com óxido de fosfina isomerizada.

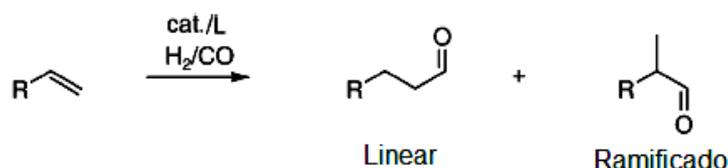


Figura 5: Reação típica de hidroformilação de olefinas.

Ligantes monodentados semelhantes à SPO proporcionam o efeito de automontagem através de ligações de hidrogênio e assim se comportam como ligantes bidentados que conduzem a uma alta seletividade e enantioseletividade em catálise homogênea devido à formação de uma estrutura catalítica com centro de coordenação mais rígido (VAN LEEUWEN, 2000). A síntese de ligantes bidentados geralmente é mais complexa que os ligantes monodentados, pois promovem maior estabilidade e maior impedimento estérico, características que dificulta a formação de espécies

reativas em catálise (KOMAROV, 2001). Uma revisão sobre ligantes do tipo SPO aplicados em catálise foi relatado por Ackermann (2006).

Na figura 6, é apresentado outro sistema baseado na automontagem por ligação de hidrogênio envolve o equilíbrio tautomérico entre os derivados de 2-piridona (**7A**) e 2-hidroxi-piridina (**7B**) que podem sofrer dimerização em solventes apróticos, os derivados de fosfina proporcionam a formação do complexo (**8**) pela participação das duas espécies presentes no equilíbrio tautomérico. O complexo *cis*-[PtCl₂(6-DPPon)₂] (**9**) foi obtido a partir de dois equivalentes de 6-difenilfosfina-2-piridona (6-DPPon) (**7A**) com [PtCl₂(1,5-COD)] (COD = ciclooctadieno) e a estrutura foi determinada por raios-X mostrando a presença dos grupos piridona e hidróxi-piridina próximos, característico de interação química, figura 7 (BREIT, 2003).

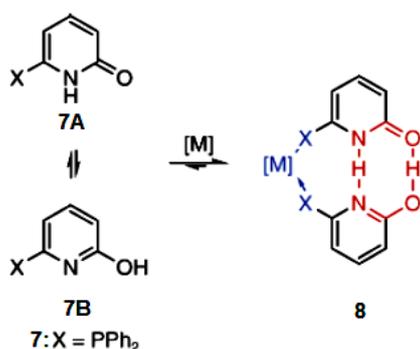


Figura 6: Equilíbrio tautomérico e coordenação envolvendo derivado de 2-piridona.

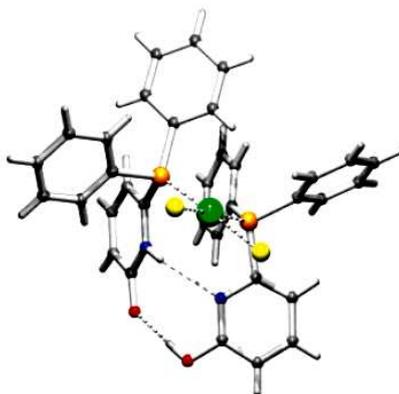


Figura 7: Estrutura de raio-X do complexo *cis*-[PtCl₂(6-DPPon)₂] (**9**)

Realizou-se testes catalíticos de hidroformilação de 1-octeno a fim de constatar a extensão do efeito quelante gerado pela ligação de hidrogênio entre os grupos fosfinas. A escolha para a hidroformilação de olefinas terminais foi devido ao conhecimento da seletividade desta reação em relação ao efeito quelante.

Para calibrar os resultados, foi empregado o catalisador industrial de ródio/ PPh_3 como o modelo de um catalisador contendo uma fosfina monodentada, e para a referência de um ligante bidentado utilizou-se *t*-Bu-XANTPHOS, um dos melhores ligantes para hidroformilação de olefinas com seletividade para produtos lineares. De acordo com as entradas 1 e 2 da tabela 1, a regioseletividade para o sistema ródio/ PPh_3 foi bastante baixa. A regioseletividade foi significativamente mais elevada para o sistema *t*-Bu-XANTPHOS, entretanto, a atividade do catalisador é expressivamente menor (entradas 3 e 4 da tabela 1).

Ao empregar o catalisador obtido da reação de 6-DPPon(**7A**) e $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$, o sistema de catalítico executou uma excelente regioseletividade e atividade (entradas de 5 e 6). Tais resultados indicam que as fosfinas 6-DPPon comportam como ligante quelante. A atividade significativamente maior quando comparada ao sistema *t*-Bu-XANTPHOS pode ser devido a efeitos eletrônicos exercidos pelos grupos retiradores de elétrons do núcleo da piridona.

Um estudo da estabilidade da ligação de hidrogênio em relação à variação de temperatura foi investigada durante testes catalíticos envolvendo o catalisador de ródio/6-DPPon nas temperaturas entre 50 e 140°C como mostrado na figura 8. Acima de 110°C, a regioseletividade diminuiu apresentando valor próximo do sistema ródio/ PPh_3 o que indica que há um decaimento das ligações de hidrogênio do grupo piridona.

Tabela 1: Hidroformilação de 1-octeno^a

<i>Entrada</i>	<i>Ligante</i>	<i>T</i> ^o (C)	<i>Conversão</i> (%) ^b	<i>Isomerização</i> (%) ^b	<i>l:b</i> ^b
1	PPh_3	65	22	0,3	73:27
2	PPh_3	80	98	9	72:28
3	<i>t</i> -Bu-XANTPHOS	65	6	1	98:2
4	<i>t</i> -Bu-XANTPHOS	80	31	2	98:2
5	6-DPPon (7A)	65	56	3	97:3
6	6-DPPon (7A)	80	96	8	96:4

^aParâmetros reacionais: Rh:L:1-octeno (1:20:7000), c (1-octeno) = 1,4M, 4h, tolueno, 10 bar CO/H₂ (1:1). ^bDeterminado por análise de CG. Fonte de ródio $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$.

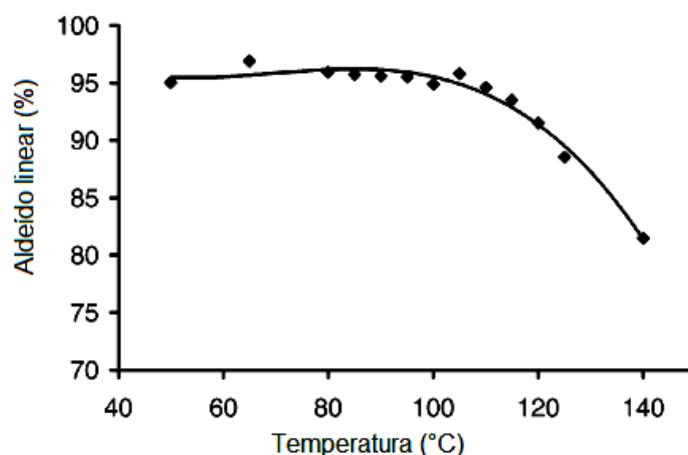


Figura 8: Correlação da temperatura sobre a seletividade da reação de hidroformilação de 1-octeno com sistema catalítico de ródio/6-DPPon.

As interações de hidrogênio em ligantes específicos permitem a formação de sistemas que possam ter comportamento semelhante a enzimas. O comportamento catalítico das enzimas está relacionado ao reconhecimento molecular. Assim, a constituição de catalisadores contendo sistemas que permitam o reconhecimento molecular poderá apresentar a catálise com metais de transição de forma mais eficiente e seletiva.

Breit, 2008 relatou a síntese de um novo catalisador supramolecular à base de ródio que é altamente ativo e regioseletivo para hidroformilação de ácidos carboxílicos insaturados. A estratégia empregada na síntese do catalisador supramolecular foi combinar grupos funcionais guanidinas em fosfinas para que fosse exequível o reconhecimento molecular entre o grupamento ácido carboxílico presente no substrato (BREIT, 2008). O reconhecimento molecular permite o favorecimento de uma determinada direção a coordenação do substrato ao centro metálico do catalisador como mostrado na figura 9.

A partir de modelagem molecular, a arquitetura do ligante foi projetada instigando a instalação do grupo funcional acil-guanidina na posição meta em relação à unidade de fosfina, assim o catalisador de ligação deve permitir o maior número de interação com o substrato como mostrado na figura 10.

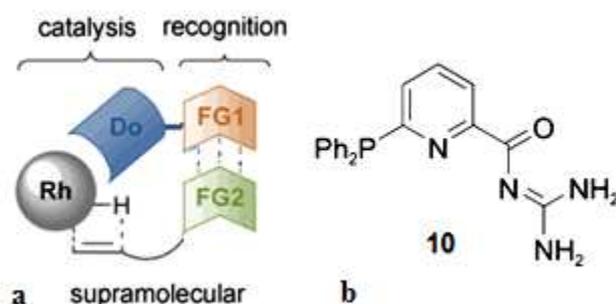


Figura 9: a) Catalisador supramolecular com grupo fosfina direcionador catalítico. b) Fosfina (**10**) com grupamento guanidina para reconhecimento molecular. Do = grupo doador; FG1/ FG2 = grupos funcionais complementares. (BREIT, 2008).

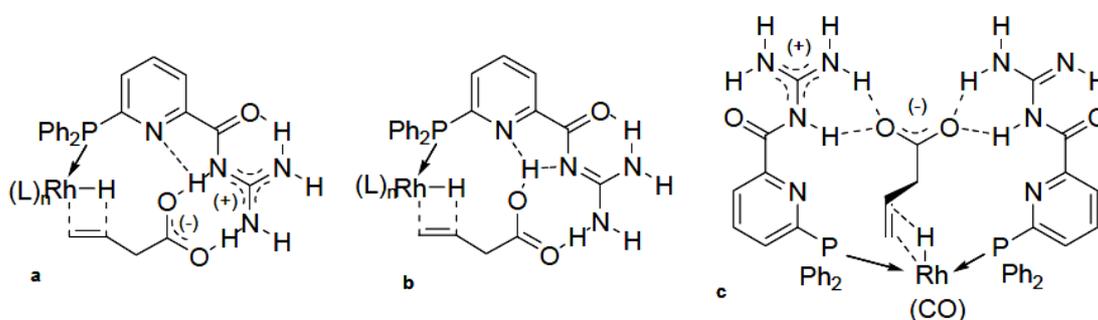


Figura 10: Modelos de interação entre substrato e catalisador. a) Interação por ligação de hidrogênio e par iônico; b) interação somente por ligação de hidrogênio; c) interação de dois ligantes, sendo um ligante neutro e outro protonado. (MMFF, Spartan Pro) (BREIT, 2008).

O sistema catalítico formado por $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ /ligante **10** foi testado para reação de hidroformilação do ácido vinil acético (figura 11) o qual apresenta excelente atividade catalítica, $\text{TOF} = 250 \text{ h}^{-1}$ (TOF = frequência de turnover, ou seja frequência de rotação do catalisador) e regioseletividade, $l/b > 23$ (l/b = razão linear/ramificado) e sobre condições otimizadas obteve-se 95% de conversão e alta regioseletividade ($l/b > 98:2$), na tabela 2. O resultado foi comparado nas mesmas condições com o catalisador industrial de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/\text{PPh}_3$, o qual apresentou baixa atividade catalítica ($\text{TOF} = 30 \text{ h}^{-1}$) e regioseletividade ($l/b = 1,3$). Os dados dos testes catalíticos para a hidroformilação do ácido vinil acético apontam que o catalisador supramolecular obtido com o ligante **10** deve estar direcionando o substrato ao centro metálico, característica referente ao reconhecimento molecular. Para esclarecer o papel do ligante **10** na reação hidroformilação, uma série de experimentos de controle foi realizada como mostrado na tabela 3, envolvendo a mudança do substrato e adição de inibidores.

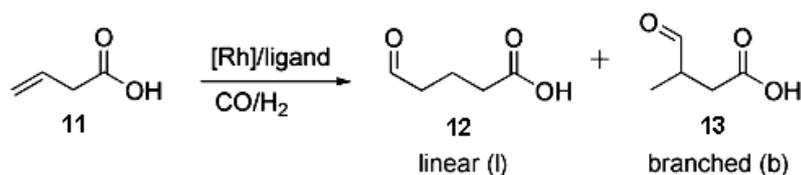


Figura 11: Produtos de hidroformilação do ácido vinil acético (**11**).

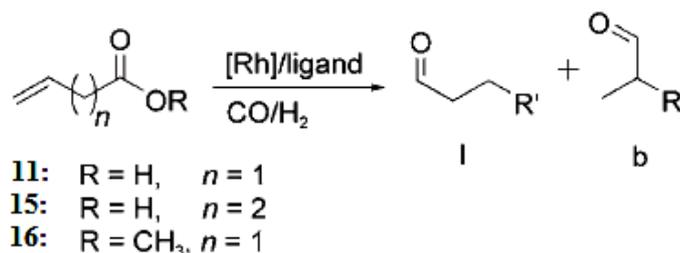
Tabela 2: Hidroformilação do ácido vinil acético*

Entrada	Ligante	$T^\circ(\text{C})$	Conversão(%) ^b	<i>l</i> : <i>b</i>	TOF(h^{-1})
1	PPh_3	40	53	1.3	30
2	XANTPHOS	40	5	>20	3
3	XANTPHOS	80	85	15.5	50
			100 (20h)		
4	-	40	25	0.58	16
5	10	40	100	23	250
6	10**	40	96 (20h)	98.3	

*Parâmetros reacionais: Rh:L:Substrato (1:20:200), c (**11**) = 0,2M em 2 mL de (tetraidrofurano) (THF), 4h, 10 bar CO/H_2 (1:1). ** 4 bar CO/H_2 (1:1), temperatura ambiente, c (**11**) = 0,39 M em 5 mL de THF.
^bDeterminado por análise de CG. Fonte de ródio $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$.

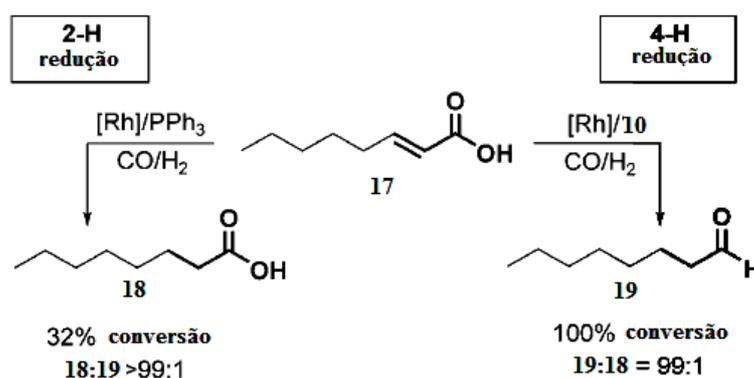
O teste catalítico envolvendo o ácido 4-pentenóico (**15**) apresenta menor valor de TOF em relação ao ácido vinil acético (**11**). Os testes mostram que a distância entre os grupos funcionais do ácido carboxílico e a insaturação são primordiais para o bom funcionamento do catalisador, o que sugere que a unidade de reconhecimento molecular e da unidade catalítica está integrada na mesma molécula para alcançar a atividade catalítica e seletividade. A reação com éster metílico (**16**) que não possui a funcionalidade complementar reagiu lentamente e com baixa seletividade (entradas 3 e 4, tabela 3).

As reações de hidroformilação envolvendo o catalisador de ródio e o ligante PPh_3 com ácidos carboxílicos α e β insaturados mostraram-se atividade preferencial para a hidrogenação da ligação dupla carbono-carbono do substrato (**17**), no entanto, a mudança para um ligante supramolecular (**10**) converte o ácido 2-octenóico (**17**) em octanal (**19**) (Figura 12) (BREIT, 2008).

Tabela 3: Experimentos de controle de desempenho catalítico.


Entrada	Substrato	Conversão(%) ^b	l:b	TOF(h ⁻¹)
1	11	100	23	250
2	15	73	3.6	49
3	16	50	1.1	29

*Parâmetros reacionais: Rh:L:Substrato (1:20:200), c (substrato) = 0,2M em 2 mL de THF, 4h, 10 bar CO/H₂ (1:1). ^bDeterminado por análise de CG. Fonte de ródio [Rh(CO)₂acac].


Figura 12: Redução do ácido 1-octenóico

Estratégia envolvendo grupos complementares de grande impedimento estérico são presentes nos catalisadores supramoleculares com estrutura de tetrafenilporfirina de zinco (II) (**20**) que interagem com piridinas doadoras acopladas em fosfinas (21-24), como mostradas na figura 13. Em estudo por modelagem molecular indica que há a possibilidade da interação entre três estruturas porfirina-zinco (**20**) com uma fosfina (**23**) (REEK, 2001). O sistema foi testado para a reação catalítica de acoplamento C-C de Heck envolvendo iodo benzeno e estireno. Três complexos de paládio (0) com tetrakis fosfinas foram preparados conforme mostrado na figura 14, a adição do grupo porfirina (**20**) sobre a fosfina (**23**) mostrou rápida produção de produtos.

A automontagem dos grupos fosfina e piridina levam à formação de um complexo monofosfina e isso resulta em rápida adição oxidativa de iodo benzeno e subsequente reação com o estireno.

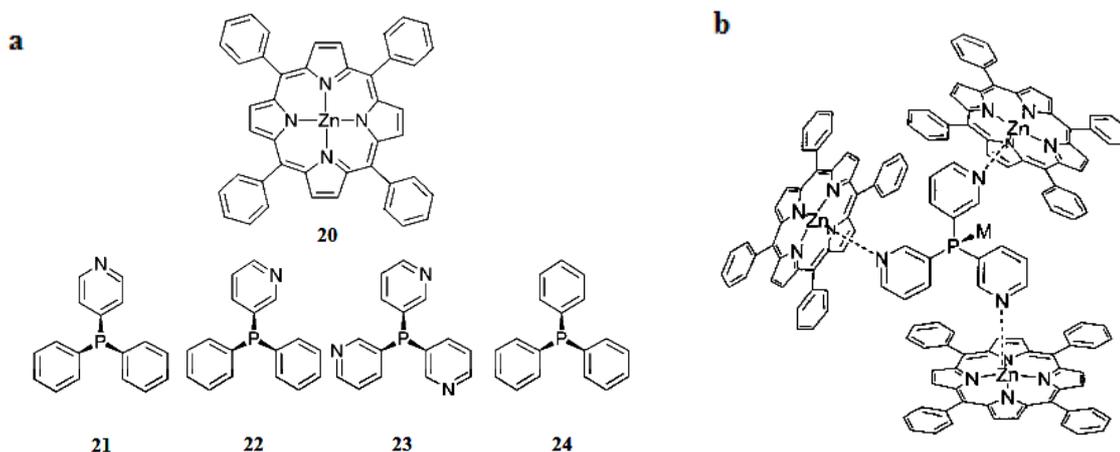


Figura 13: a) Tetrafenilporfirina de zinco(II) e ligantes fosfinas. b) Modelo de estrutural do catalisador contendo fosfinas e grupos porfirinas coordenados.

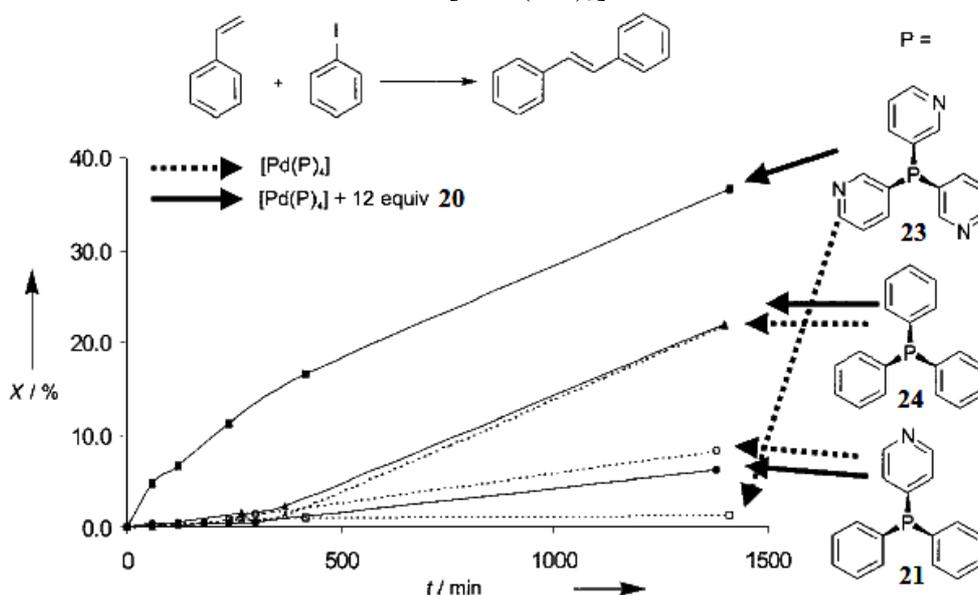


Figura 14: Conversão de estireno em reação de Heck com vários catalisadores.

Interações iônicas também são utilizadas em ligantes modentados com a finalidade de complementaridade e conseqüentemente a geração do efeito quelante, no entanto, a combinação entre pares iônicos é mais ampla. O par iônico formado pelas fosfinas 25/26 foram testado com vários metais de transição e estruturas geométricas cis são obtidas majoritariamente (figura 15). Outros pares iônicos também apresentam o

mesmo efeito, tais como: ácidos e amins ($\text{COOH} \cdots \text{NH}_2$), ácidos e fosfato ($\text{COOH} \cdots \text{O}=\text{P}$), íon amônio e fosfato ($\text{NH}_3^+ \cdots \text{O}=\text{P}$) e sulfato e íon amônio ($\text{SO}_3^- \cdots \text{NH}_3^+$) (GULYAS, 2007).

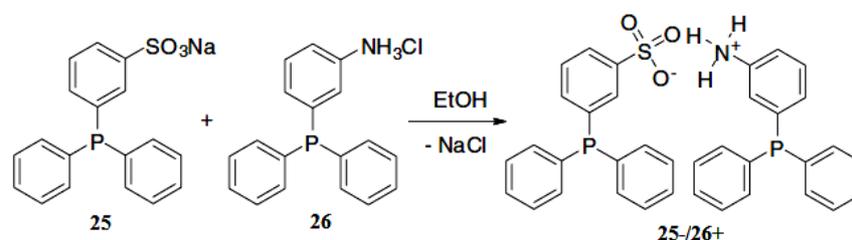


Figura 15: Ligantes fosfinas envolvidos por interações iônicas.

Yam e colaboradores, 2003, relataram a complementaridade através da inserção cátions em sistemas fosfinas que possuem éter coroa (figura 16). A isomerização cis-trans que ocorre no composto de paládio (**27**) é induzida pela ligação de íons de metais alcalinos tais como sódio e potássio, dessa forma as estruturas podem ser convertidas nas estruturas **28** ou **29**, a adição de íons K^+ (maior volume) induz a preferência para o isômero cis (**29**) (YAM, 2003).

Até o presente momento, não foram realizados testes catalíticos com as estruturas citadas.

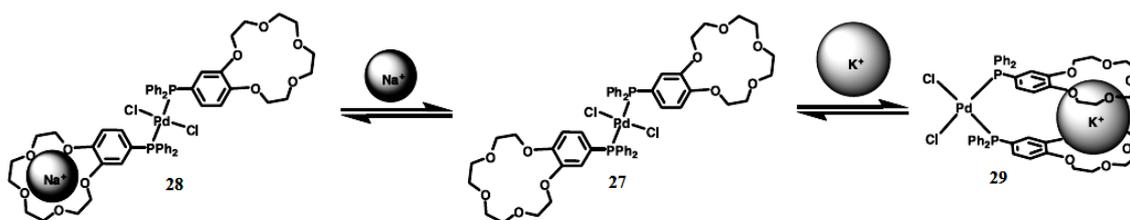


Figura 16: Efeito dos cátions sobre o equilíbrio cis-trans.

3. CONCLUSÃO

Os sistemas supramoleculares constituídos de metais de transição e fosfina terciária apresentaram melhor atividade catalítica e seletividade em relação aos sistemas tradicionais. O princípio responsável para o melhor desempenho de um sistema catalítico supramolecular é o processo de reconhecimento molecular entre os ligantes substratos com o catalisador.

As estratégias de síntese dos ligantes são espelhadas nos princípios envolvidos em sistemas enzimáticos com intuito de obter melhor desempenho e seletividade de substratos ou de grupos funcionais. O desenvolvimento sintético dos sistemas catalíticos mostra se eficaz e simplificado, como caso dos ligantes a base de óxidos de fosfinas secundárias não apresentam o inconveniente de sofrerem facilmente oxidação.

Até o momento, o sistema catalítico supramolecular estudado majoritariamente é de hidrogenação e hidroformilação de olefinas, visto que são sistemas simples na averiguação de dados, no entanto, se espera a ampliação dos estudos em outros processos catalíticos.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKERMAN, L.; *Synthesis*, **2006**, 1557.

ARIGA, K.; KUNITAKE, T. *Supramolecular Chemistry-Fundamentals and Applications*, Spring: Germany, **2006**.

BREIT, B.; SEICHE, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6608.

BREIT, B.; SMEKAL, T.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 311.

BÖRNER, A.; DUBROVINA, N. V.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5883.

CRAGG, P. J.; *A practical Guide to Supramolecular Chemistry*, Jonh Wiley & Sons: Great Britain, **2005**.

GULYAS, H., BENET-BUCHHOLZ, J., ESCUDERO-ADAN, E. C., FREIXA, Z.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; *Chem.–Eur. J.*, **2007**, 13, 3424.

KOMAROV, I. V.; BÖRNER, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1197.

LEHN, J. M.; *Struct. Bond.*, **1973**, 16, 1.

LEHN, J. M.; *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; VCH: Germany, **1995**.

REEK, J. N. H.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; SLAGT, V. F.; KAMER, P. C. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4271.

ROUNDHILL, D. M.; BEAULIEU, W. B.; RAUCHFUSS, T.; *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 1732.

STEED, J. W.; ATWOOD, J. L.; *Supramolecular Chemistry*, 2^oed. John Wiley & Sons: UK, **2009**.

VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; *Supramolecular Catalysis*, Wiley-VCH: Germany, **2008**.

VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; KAMER, P. C. J., REEK, J. N. H.; DIERKES, P.; *Chem.Rev.*, **2000**, 100, 2741.

VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; ROOBEEK, C. F.; *Eur. Pat. Appl.*, EP 0082576, **1983**. (CA 1983, 99 121813).

VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; ROOBEEK, C. F., Wife, R. L.; FRIJNS, J. H. G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 31.

YAM, V. W. W.; LU, X. X.; KO, C. C.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3385.