

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE OLEFINAS E DIENOS A PARTIR
DE COMPLEXOS CATIONICOS DE RÓDIO NO SISTEMA DE FASES
FORMADO POR N-HEPTANO / PEO 3350 + METANOL**

Aline Tavares

Bacharel em Química

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa, apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS, em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, março de 2006.

A presente dissertação foi realizada no período entre abril/2004 e março/2006, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, inteiramente pela autora, exceto as colaborações citadas nos agradecimentos. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora composta dos seguintes membros:

Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa (Orientador)
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Watson Loh
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas

Prof^a. Dr^a. Nádyá Pesce da Silveira
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico essa dissertação aos meus pais, à Lu e ao Felipe.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa pela ótima orientação, desde a época de Iniciação Científica;

À Prof^a. Dr^a. Silvana Inês Wolke, pela “quase” co-orientação e boa vontade na correção dos trabalhos do SIC, SBQ e dessa dissertação;

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont pelos materiais, solventes, reagentes e transdutor de pressão emprestados;

À Prof^a. Dr^a. Nádyá Pesce da Silveira pela realização das análises de espalhamento de luz;

À Dr^a. Giovanna Machado pela realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão;

À Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba pela disponibilidade de uso do cromatógrafo gasoso;

Ao Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro pela possibilidade das análises de espectrometria de massas e cromatografia gasosa;

Ao Instituto de Química da UFRGS pela disponibilidade dos equipamentos para realização das análises de espectroscopia no infravermelho e ultravioleta visível, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e análise elementar;

Aos colegas de laboratório Jones, Melina, Cristiane e Bibiana pela amizade e conversas tolas e distraídas depois do R.U.;

À Sílvia Takeuchi pelas conversas estimuladoras e pelo café;

A todos os amigos que fiz dentro dessa Universidade;

Aos funcionários do Instituto de Química pela colaboração;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo financiamento do Projeto PROADE 2 – 02/0351-8;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas.....	x
Lista de Abreviaturas	xi
Resumo.....	xiii
Abstract	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Catálise Molecular em Meios Bifásicos (Líquido-Líquido)	4
2.1.1 Catálise Bifásica em Meio Aquoso	4
2.1.2 Catálise Bifásica em Meios Não-Aquosos	5
2.1.2.1 Solventes Perfluorados	6
2.1.2.2 Líquidos Iônicos.....	7
2.1.2.3 Fluidos Supercríticos.....	8
2.1.2.4 Sistemas de Fases Contendo Polímeros Solúveis	9
2.2 Reações de Hidrogenação Catalítica de Olefinas e Dienos.....	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
3.1 Material	21
3.2 Métodos de Análise.....	21
3.2.1 Cromatografia em Fase Gasosa (CG).....	21
3.2.2 Espectrometria de Massas (EM)	22
3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	22
3.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	22
3.2.5 Análise Elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N).....	23
3.2.6 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV / vis).....	23
3.2.7 Acompanhamento da Queda de Pressão do Reator de Aço	23
3.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	23

3.2.9 Espalhamento de Luz	24
3.3 Experimentos Catalíticos.....	24
3.4 Síntese dos Precursores Catalíticos	25
3.4.1 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	25
3.4.2 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$	26
3.4.3 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Hidrogenação Catalítica de Olefinas.....	29
4.2 Hidrogenação Catalítica de Dienos	32
4.2.1 Hidrogenação Catalítica de Dienos com Complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$	37
4.2.1.1 Hidrogenação do 1,7-octadieno	37
4.2.1.2 Hidrogenação do 1,9-decadieno	39
4.2.1.3 Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD)	39
4.2.2 Estudo da Hidrogenação do 1,7-octadieno em Condições Otimizadas.....	40
4.2.3 Estudo da Ativação do Complexo Catalítico em Função das Reciclagens na Ausência de Substrato	47
4.2.3.1 Sistema sem o poli(óxido de etileno)	47
4.2.3.2 Sistema com o poli(óxido de etileno).....	50
4.2.3.2.1 Teste catalítico.....	50
4.2.3.3 Estudo da Formação do Complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$	51
4.2.4 Estudo da Hidrogenação do 1,9-octadieno em Condições Otimizadas.....	53
4.2.4.1 Determinação da Ordem de Reação em Relação à Concentração do Substrato. 56	
4.2.4.2 Estudo da Influência da Pressão de Hidrogenação na Ordem de Reação	57
4.3 Estudos Sobre a Natureza do Catalisador	61
4.3.1 Teste de Reatividade: Hidrogenação do Benzeno.....	62
4.3.2 Inibição Catalítica por CS_2	63
4.3.3 Perfil Cinético: Observação de Período de Indução nas Curvas de Hidrogenação.....	63
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	64
4.3.5 Espalhamento de Luz	65

5. CONCLUSÕES	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
7. ANEXOS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado de um sistema bifásico líquido-líquido.....	4
Figura 2. Exemplos de ligantes trifenilfosfina substituídos com um, dois ou três grupos sulfonatos, empregados em catálise bifásica.....	5
Figura 3. Precursor catalítico sulfonado solúvel em solventes polares, utilizado por Kissin na oligomerização de α -olefinas ²⁰	6
Figura 4. Exemplo de complexo solúvel em solventes fluorados.....	6
Figura 5. Exemplos de líquidos iônicos aplicados em catálise bifásica.....	7
Figura 6. Polímeros solúveis frequentemente utilizados como suportes em reações catalíticas	9
Figura 7. Diagramas de fases de sistemas binários em função da temperatura e composição.	11
Figura 8. Efeito da temperatura no equilíbrio de fases do sistema ternário contendo PEO 3350, heptano e CHCl ₃ ou CH ₃ OH. Temperaturas: 50 °C (▪), 25 °C (•), 10 °C(◊), 0 °C (o), -15 °C (x). Figura extraída e traduzida da referência 30	12
Figura 9. Efeito da temperatura na solubilidade do PEO 3350 em metanol (*), clorofórmio (o) e diclorometano (▪). Figura extraída e traduzida da referência 30.....	12
Figura 10. Estrutura dos ligantes (<i>R</i>)- <i>Digm</i> -BINAP e PEG-(<i>R</i>)- <i>Am</i> -BINAP.	13
Figura 11. Esquema da reação de hidrogenação catalítica por Ru suportado em PEG	14
Figura 12. Esquema das reações de Heck com catalisador de Pd.....	14
Figura 13. Esquemas das reações de adição de tióis a olefinas	16
Figura 14. Ciclo catalítico da hidrogenação de uma olefina por um complexo de ródio (L = PPh ₃ ; X = Halogênio; R = alquila ou arila; S = solvente).....	17
Figura 15. Esquema do reator de aço utilizado nas reações sob pressão de hidrogênio	24
Figura 16. Esquemas dos reatores de vidro utilizados nos experimentos sob fluxo de hidrogênio ..	25
Figura 17. Estrutura dos precursores catalíticos sintetizados.....	28
Figura 18. Esquema de formação dos produtos da reação de hidrogenação do 1,7-octadieno.....	33
Figura 19. Curvas de reciclagens do catalisador na hidrogenação do 1,7-octadieno a 25°C e 40 bar de H ₂ , em 2 horas	41
Figura 20. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na primeira reação do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19.....	42

Figura 21. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na primeira reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19	42
Figura 22. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na segunda reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19	43
Figura 23. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na terceira reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19	43
Figura 24. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na quarta reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19	44
Figura 25. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na quinta reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19	44
Figura 26. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na sexta reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19.....	45
Figura 27. Relação entre as velocidades iniciais e as reciclagens nas reações de hidrogenação do 1,7-octadieno.....	45
Figura 28. Espectros de absorção no ultravioleta das reciclagens da hidrogenação do 1,7-octadieno a 25 °C, 40 bar de hidrogênio, 2 horas (Tabela 5)	46
Figura 29. Ampliação dos espectros de absorção no UV/vis da Figura 28.....	46
Figura 30. Estrutura do complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$	48
Figura 31. Espectro de absorção no ultravioleta: (A) fase catalítica marrom do experimento 2 (Tabela 4) e (B) sobreposição do espectro da Figura 30 (A) com o espectro do complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$ puro.....	49
Figura 32. Espectros no UV / vis do complexo isolado nesse teste (Curva A) e do complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$ (Curva B)	52
Figura 33. Curvas de hidrogenação do 1,9-decadieno mostrando as diferenças nas atividades da primeira reação (▪) e da 22ª reciclagem (o) (Tabela 7)	54
Figura 34. Espectros de absorção no UV / vis de uma fase catalítica nova, da primeira reação (experimento 1) e da 25ª reação (experimento 25) da hidrogenação do 1,9-decadieno, a 25°C e 40 bar de hidrogênio (Tabela 7)	55
Figura 35. Determinação da ordem de reação em relação às concentrações dos substratos 1,7-octadieno (A) e 1,9-decadieno (B)	57
Figura 36. Curvas de hidrogenação do 1,9-decadieno variando a pressão de hidrogênio	58

Figura 37. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,9-decadieno sob pressão de 20 bar de hidrogênio (experimento 25, Tabela 7)	58
Figura 38. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,9-decadieno sob pressão de 30 bar de hidrogênio (experimento 24, Tabela 7)	59
Figura 39. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,9-decadieno sob pressão de 40 bar de hidrogênio (experimento 23, Tabela 7)	59
Figura 40. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,9-decadieno sob pressão de 50 bar de hidrogênio (experimento 22, Tabela 7)	60
Figura 41. Relação entre os logaritmos naturais da pressão de hidrogênio (p) e velocidades iniciais das reações de hidrogenação do 1,9-decadieno	61
Figura 42. Hidrogenação do benzeno com precursor catalítico monocatiônico, sob 40 bar de pressão de hidrogênio, temperatura ambiente, 18h	62
Figura 43. Curvas de hidrogenação do 1,9-decadieno: (A) primeira reação (experimento 1) e (B) 23 ^a reação (experimento 23) Tabela 7	64
Figura 44. Micrografia eletrônica de transmissão de uma fase catalítica incolor ativa	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Reação de hidrogenação de olefinas com a mesma fase de complexo de ródio monocatiônico	31
Tabela 2. Hidrogenação do 1,7-octadieno com diferentes precursores catalíticos sob fluxo de H ₂ a 25°C e 5 horas no sistema bifásico	34
Tabela 3. Hidrogenação do 1,7-octadieno com diferentes precursores catalíticos de ródio	36
Tabela 4. Hidrogenação homogênea de dienos com a mesma fase de catalisador	37
Tabela 5. Hidrogenação do 1,7-octadieno sob 40 bar de pressão de hidrogênio, 2 horas e temperatura ambiente com complexo monocatiônico.....	41
Tabela 6. Hidrogenação do 1,5-COD sob 40 bar de hidrogênio e 25°C	51
Tabela 7. Reações de hidrogenação homogêneas do 1,9-decadieno com a mesma fase de complexo monocatiônico	53

LISTA DE ABREVIATURAS

Acac	Acetilacetato
Averm.	Avermelhado
BF ₄ ⁻	Ânion tetrafluoroborato
BINAP	Ligante ((R)-2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftil)
C, H, N	Análise Elementar de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N)
CG	Cromatografia Gasosa
CG / EM	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas
COA	Ciclooctano
COE	Cicloocteno
Conv.	Conversão
Cp*	Ligante 1, 2, 3, 4, 5-pentametilciclopentadienila
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> (Infravermelho por Refletância Difusa)
e.e.	Excesso enantiomérico: definido por $(R - S) / (R + S) \times 100$, onde R e S são as quantidades relativas dos enantiômeros R e S
EO	Grupo oxietileno
Exper.	Experimento
FR	Frequência de Rotação (número de mols de ligações duplas convertidas/número de mols de ródio/tempo)
Hidr.	Seletividade em hidrogenação
ICP / AES	Espectrometria de Emissão Atômica (<i>Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry</i>)
Inc.	Incolor
Isom.	Seletividade em isomerização
IV	Infravermelho δ = deformação no plano ν = estiramento
LCST	Temperatura consoluta inferior

m/m	Razão massa/massa
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NR	Número de Rotação (número de mols de ligações duplas convertidas/número de mols de ródio)
p	Pressão
p_c	Pressão crítica
PEG	Poli(etilenoglicol)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PEO 3350	Poli(óxido de etileno) com massa molar nominal de 3350 g.mol ⁻¹
PF_6^-	Ânion hexafluorofosfato
<i>PO</i>	Ligante quelatante que se liga ao metal por átomos de fósforo e oxigênio
PVA	Álcool polivinílico
PVP	Poli(vinilpirrolidona)
r	Coefficiente de correlação
Recic.	Reciclagem
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
	δ = deslocamento químico
t	Tempo
TBHP	terc-butilidroperóxido
T_c	Temperatura crítica
TMS	Tetrametilsilano
UCST	Temperatura consoluta superior
UV / vis	Ultravioleta Visível
ϕ_2	Fração volumétrica do componente 2
1,5-COD	1,5-ciclooctadieno

RESUMO

Este trabalho descreve a utilização do sistema n-heptano / PEO 3350 + metanol na hidrogenação catalítica de olefinas e dienos por complexos de ródio. Nos primeiros estudos na hidrogenação do 1-hexeno sob fluxo, temperatura ambiente e com o complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$, observaram-se problemas difusionais de hidrogênio no meio reacional, os quais foram resolvidos com modificações na geometria do reator e difusor de hidrogênio. Sob condição de fluxo otimizada e temperatura ambiente, observou-se um efeito na reatividade das olefinas relacionado ao tamanho da cadeia carbônica, na seguinte ordem: 1-hexeno > 1-octeno >> 1-deceno, o qual pode ser expresso, tomando a reatividade do 1-hexeno como padrão, como (1:0,3:0,03). Todas as reações (23 corridas) foram realizadas utilizando a mesma fase catalítica polar (PEO 3350 + MeOH + complexo de ródio), mostrando que o sistema é muito efetivo para catálise homogênea.

Por outro lado, os dienos não foram hidrogenados sob condição de fluxo, requerendo altas pressões de hidrogênio (> 20 bar), tipicamente 40 bar. Sob as condições otimizadas (40 bar de H_2 e temperatura ambiente), foi obtida uma FR da ordem de 5000 h^{-1} . Durante os estudos da hidrogenação dos dienos, foi observado um aumento na atividade catalítica ao longo das reciclagens. Também foi verificado que a atividade catalítica aumentava quando a cor da solução passava de laranja para marrom, bege e incolor. Com o objetivo de isolar algum complexo de ródio de alguma dessas etapas (cores), foram realizados experimentos sob condições típicas de pressão de H_2 (40 bar) e tempo (2 horas) sem substrato, com e sem PEO. Em ambos os casos, após 7 reciclagens a cor final da solução foi marrom. Assim, o substrato parece ser essencial para a coloração final da solução reacional, a qual é a forma mais ativa do catalisador. Nos experimentos realizados sem PEO foi possível isolar o complexo catiônico de ródio $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$, o qual foi caracterizado por IV, $^1\text{H-RMN}$, C, H, N e UV / vis. Esse complexo também foi formado na presença de PEO.

Considerando os altos valores de FR, alguns testes cinéticos (perfil de consumo de substrato, envenenamento por CS_2 e reatividade frente ao benzeno), espalhamento de luz e microscopia eletrônica de transmissão foram realizados a fim de elucidar a natureza física do catalisador como molecular ou coloidal. Todos os testes evidenciaram um processo catalítico molecular.

ABSTRACT

This work describes the use of the n-heptane / PEO 3350 + methanol solvent system in olefins and dienes rhodium catalysed hydrogenation. In the first studies on 1-hexene hydrogenation under flux condition, room temperature and employing $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ precursor, hydrogen diffusional problems were overcome by improvements in the reactor shape and in the hydrogen supply. Under optimized flux condition and room temperature, the hydrogenation of olefins showed a remarkable reactivity effect related to the carbon chain in the expected order: 1-hexene > 1-octene >> 1-decene, which taking 1-hexene reactivity as a standard could be expressed as (1:0.3:0.03). All those reactions (23 runs) were made using the same catalytic polar phase (PEO 3350 + MeOH + rhodium complex), proving that this solvent system is very effective for homogeneous catalysis.

On the other hand, dienes could not be hydrogenated under flux condition, requiring higher H_2 pressures (>20 bar), typically 40 bar. Under proper conditions (40 bar at room temperature), TOF as high as $5,000 \text{ h}^{-1}$ was attained. During the dienes hydrogenation studies, it was observed an increase in the catalytic activity upon the recycles processes. It was also verified that the activity rose as the solution passed from orange to brown, then to beige and finally colorless. Attempts to isolate some rhodium complex related to one of these steps (colors) experiments were made under typical H_2 reaction pressure (40 bar) and time (2 hours) without substrate, with and without PEO. In both cases, even after seven recycles the final reaction color was brown. So, the substrate seems to be essential for the final colorless reaction solutions, which is the more active form for the catalyst. From the experiments made without PEO it was possible to isolate a brown cationic rhodium complex with the formula $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$ which, as judged by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, C, H, N e UV / vis analysis, was also formed in the presence of PEO.

Considering the very high TOF numbers observed, some kinetic tests (typical substrate consumption profile, CS_2 poisoning and reactivity towards benzene), light scattering and Transmission Electron Microscopy were made in order to elucidate the physical nature of the catalyst being molecular or colloidal. All those tests show a molecular catalytic process.

1. INTRODUÇÃO

A maioria das reações químicas industriais e processos bioquímicos são catalíticos. Nesse sentido, muito trabalho tem sido feito no sentido de compreender e aplicar a catálise.

Os catalisadores baseados em compostos de coordenação eram utilizados principalmente em escala laboratorial. A partir da década de 60 houve uma expansão rápida de novos sistemas catalíticos, devido, em grande parte, à utilização de complexos organometálicos e/ou de coordenação em reações industriais importantes, por exemplo, os processos Ziegler, Wacker e Oxo. Com o crescente conhecimento da química de coordenação, em particular da Química Organometálica, pode-se chegar à estrutura do complexo precursor do catalisador para uma determinada reação. Deste modo, podem-se desenvolver catalisadores altamente eficientes e seletivos para reações específicas. Assim, as indústrias química e farmacêutica vêm aplicando, cada vez mais, catalisadores moleculares.

A catálise heterogênea é muito aplicada industrialmente principalmente devido à maior capacidade de reciclagem do catalisador em relação à homogênea, mesmo que a atividade catalítica não seja tão eficiente em condições brandas.

A hidrogenação catalítica homogênea de substratos orgânicos é uma classe importante de reações organometálicas. As olefinas têm sido dos substratos mais estudados, havendo um grande número de complexos de metais de transição para hidrogenação desses substratos.

A catálise organometálica bifásica líquido-líquido vem sendo desenvolvida com o objetivo de sanar os problemas de separação de produtos e possibilitar reciclagens do catalisador. O conceito de catálise bifásica implica em que o precursor catalítico seja solúvel em uma fase e o substrato em outra, com a fase catalítica podendo ser reutilizada. Alguns exemplos de fases móveis que podem ser empregadas são: água^{1,2}, solventes fluorados^{3,4}, líquidos iônicos^{5,6}, fluidos supercríticos^{7,8} e polímeros solúveis⁹⁻¹¹.

Os sistemas bifásicos contendo polímeros solúveis vêm ganhando grande atenção na área da catálise. Esses sistemas permitem uma fácil separação de produtos e reciclagens do catalisador através de uma forte segregação entre a fase que contém o complexo catalítico e a fase que contém os produtos. Diversos polímeros podem ser utilizados, como o poli(óxido de etileno) PEO, poli(etilenoglicol) PEG ou poli(vinilpirrolidona) PVP.

A hidrogenação de olefinas com complexos de ródio foi amplamente estudada, sendo o seu mecanismo um dos mais conhecidos.

Na indústria petroquímica, a hidrogenação de dienos presentes nas frações leves da nafta é requerida a fim de evitar-se a formação de gomas quando essas frações são utilizadas como combustível¹².

Tendo em vista a importância do processo catalítico, o objetivo deste trabalho é investigar a utilização do sistema constituído por n-heptano / PEO 3350 + metanol em reações de hidrogenação de compostos olefínicos e dienos catalisadas por complexos catiônicos de ródio contendo o ligante Cp* como ligante alternativo às fosfinas quelatantes.

Assim, os objetivos específicos dessa dissertação são: (i) otimizar as condições de reação em função do substrato e estudar a resistência do catalisador através de reciclagens da fase polar; (ii) determinar a ordem de reação em relação ao substrato e à pressão de hidrogênio; (iii) determinar a natureza da espécie ativa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A catálise é uma ciência aplicada em diversos ramos industriais, que vão desde a síntese de produtos de química pesada (sínteses do polipropileno, acetaldeído e produtos oxo), síntese de química fina e intermediários (herbicidas, mentol) até a química farmacêutica¹³.

A catálise promovida por metais de transição pode ser dividida em homogênea e heterogênea. Na catálise homogênea o precursor está dissolvido na mesma fase (geralmente líquida) que contém os substratos e produtos. Destacam-se, nesse tipo de sistema, altas seletividade e atividade e condições brandas de reação. Também, oferece as vantagens de um melhor entendimento do mecanismo envolvido e, principalmente, a possibilidade de modular as propriedades estéricas e eletrônicas dos complexos através de combinações apropriadas de ligantes. Dentre as desvantagens estão a dificuldade de separação dos produtos da mistura reacional, recuperação do catalisador e baixa estabilidade térmica¹⁴. Na catálise heterogênea o precursor catalítico está em uma fase separada da fase que contém os substratos e produtos. Nesses casos, o complexo metálico normalmente está em fase sólida e os substratos e produtos numa ou mais fases, geralmente líquida e/ou gasosa. Oferece como grande vantagem a facilidade de separação dos produtos¹³.

Apesar do crescimento dos processos homogêneos na indústria, a catálise heterogênea domina, aproximadamente, 85 % de todos os processos catalíticos. Um dos maiores problemas da aplicação da catálise homogênea nos processos industriais é a separação do catalisador dos produtos ao final da reação¹⁴.

Assim, com o objetivo de unir as vantagens das catálises homogênea (altas atividade e seletividade, brandas condições reacionais) e heterogênea (facilidade de separação dos produtos e recuperação do catalisador), foram desenvolvidas duas estratégias: a heterogeneização dos catalisadores moleculares em suportes sólidos (orgânicos ou inorgânicos) e os sistemas líquidos bifásicos, onde o precursor catalítico molecular se encontra solúvel em uma fase, enquanto o substrato e/ou produtos permanecem solúveis em outra.

2.1 CATÁLISE MOLECULAR EM MEIOS BIFÁSICOS (LÍQUIDO-LÍQUIDO)

A catálise bifásica (líquido-líquido) procura agrupar as vantagens das catálises homogênea e heterogênea. Esse sistema consiste em uma fase que solubiliza o complexo metálico e outra que solubiliza os substratos e produtos. Quando submetido à agitação, o catalisador e o substrato interagem na região de interface das duas fases ou na fase que contém o catalisador, se o substrato tiver suficiente solubilidade nessa fase¹³. Em um sistema bifásico não devem ser utilizados procedimentos adicionais para promover a separação das fases (exceto por variação da temperatura). Adicionalmente, o sistema deve permitir a reutilização do catalisador no final do processo. Na Figura 1 está esquematizado, de modo simplificado, um sistema catalítico bifásico líquido-líquido típico.

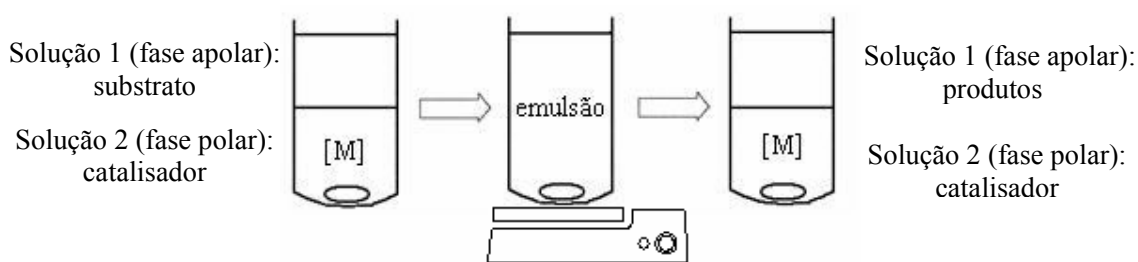


Figura 1. Esquema simplificado de um sistema bifásico líquido-líquido.

Existem várias fases móveis que podem ser empregadas para solubilizar os precursores catalíticos. Nesse sentido, os processos são divididos em aquosos e não-aquosos.

2.1.1 Catálise Bifásica em Meio Aquoso

A catálise bifásica em meio aquoso vem sendo estudada em diferentes reações^{1,2}. Nesse tipo de sistema o complexo metálico é solubilizado em água enquanto que os reagentes e produtos permanecem na fase orgânica. O processo mais importante com aplicação industrial é a hidroformilação do propeno da Ruhrchemie/Rhône-Poulenc¹⁵.

A solubilidade dos catalisadores é conseguida introduzindo-se ligantes hidrossolúveis contendo substituintes altamente polares como os grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$ ou seus

sais. O caráter hidrofílico da trifenilfosfina é significativamente aumentado quando se aumenta o número de fenilas sulfonadas na posição *meta*¹⁶.

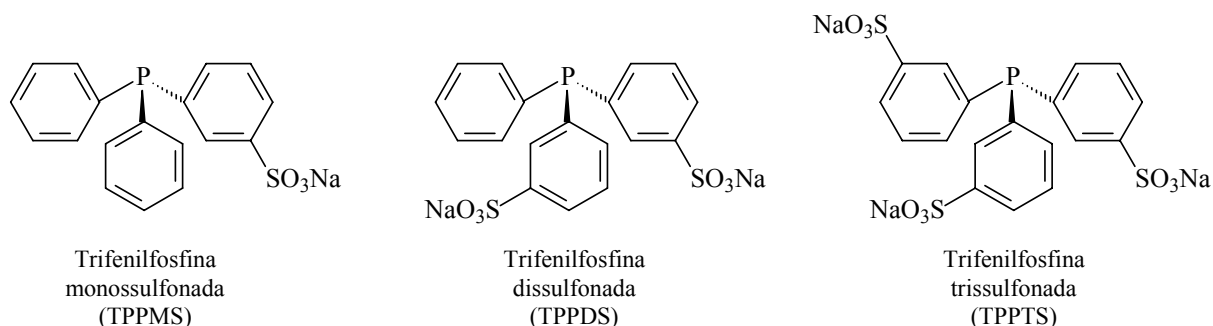


Figura 2. Exemplos de ligantes trifenilfosfina substituídos com um, dois ou três grupos sulfonatos, empregados em catálise bifásica.

O uso da água oferece como vantagens uma grande facilidade de separação de produtos (já que é imiscível em um grande número de solventes orgânicos), disponibilidade e o fato de não poluir o meio ambiente. Contudo, suas aplicações ainda são limitadas devido à baixa miscibilidade dos substratos orgânicos, necessidade do uso de ligantes especiais hidrossolúveis, o número restrito de complexos metálicos estáveis em meios aquosos e formação de emulsões dificultando o processo de separação¹⁷.

2.1.2 Catálise Bifásica em Meios Não-Aquosos

O primeiro processo bifásico não-aquoso, com aplicação industrial, foi o processo SHOP (Shell Higher Olefin Process), utilizado pela Shell¹⁸. Esse processo é constituído pelas reações de isomerização, metátese e oligomerização do etileno, sendo essa a reação bifásica catalisada por um complexo fosfina-enolato de níquel dissolvido na fase polar de 1,4-butanodiol¹⁹.

Um exemplo de precursor catalítico solúvel em solvente polar é o Ni-*PO*-sulfonado, utilizado por Kissin, para a oligomerização de α -olefinas²⁰.

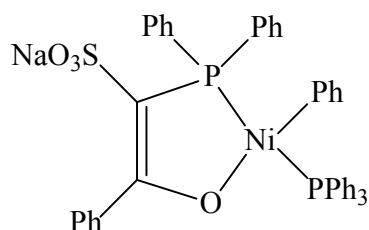


Figura 3. Precursor catalítico sulfonado solúvel em solventes polares, utilizado por Kissin na oligomerização de α -olefinas²⁰.

2.1.2.1 Solventes Perfluorados

Os solventes perfluorados têm se mostrado recentemente como um meio adequado para muitas reações catalíticas^{3,4}. Em 1994, Horváth e Ravái introduziram a técnica chamada “catálise bifásica em meio fluorado”²¹. Nesse sistema, os catalisadores utilizados devem conter ligantes fluorados a fim de torná-los solúveis na fase fluorada. A fase perfluorada é imiscível em vários solventes orgânicos e água à temperatura ambiente. Alguns sistemas tornam-se monofásicos elevando-se a temperatura, combinando assim as vantagens da reação em uma só fase, com a facilidade de separação dos produtos do sistema bifásico, ao abaixar-se a temperatura. Assim, após a reação o catalisador permanece na fase perfluorada, que pode ser separada e reutilizada, e os produtos ficam contidos na fase orgânica.

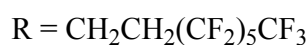
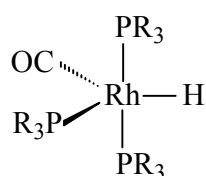


Figura 4. Exemplo de complexo solúvel em solventes fluorados.

Os sistemas perfluorados apresentam alguns inconvenientes tais como a necessidade de síntese de ligantes especiais para a solubilização do complexo metálico no solvente perfluorado, dificuldade em se preparar os solventes fluorados, alto custo dos ligantes, ação corrosiva dos íons fluoreto nos reatores de aço, decomposição do solvente à alta temperatura gerando compostos

tóxicos. Derivados fluorados também são frequentemente detectados na fase orgânica, além de serem potencialmente nocivos ao ambiente (causadores do efeito estufa)¹⁷.

2.1.2.2 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos, ou sais fundidos, são materiais líquidos à temperatura ambiente, compostos inteiramente por íons. Podem ser definidos, então, como espécies que apresentam uma estrutura iônico-covalente e um baixo ponto de fusão. Algumas propriedades desses líquidos iônicos são: ausência de pressão de vapor, estabilidade térmica razoável, capacidade de dissolver uma grande variedade de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos, boa capacidade de dissolver gases (H_2 , CO e O_2 , por exemplo), imiscibilidade com muitos solventes orgânicos principalmente alcanos, polaridade e hidrofobicidade/lipofobicidade ajustáveis pela escolha adequada da combinação cátion/ânion²².

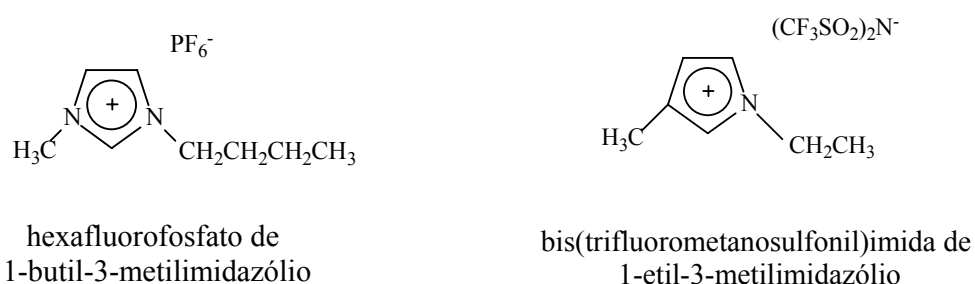


Figura 5. Exemplos de líquidos iônicos aplicados em catálise bifásica.

Os líquidos iônicos têm recebido grande atenção no que diz respeito à imobilização e reciclagens do catalisador e facilidade de separação de produtos^{5,6}.

Como desvantagens da utilização de líquidos iônicos estão a utilização dos ânions fluorados PF_6^- e BF_4^- , que podem gerar subprodutos fluorados tóxicos e corrosivos, como já discutido para os líquidos perfluorados, além de serem caros¹⁷.

2.1.2.3 Fluidos Supercríticos

Outros solventes utilizados na catálise organometálica bifásica são os fluidos supercríticos. Esses solventes podem ser descritos como fluidos que possuem uma combinação de propriedades associadas com um líquido ou com um gás, em condições críticas de temperatura e pressão²³.

Uma das vantagens dos fluidos supercríticos é sua capacidade de dissolver gases pouco solúveis em solventes líquidos, melhorando a performance dos catalisadores homogêneos. Também pode facilitar a recuperação de catalisadores por uma redução controlada de pressão, uma vez que essa diminuição provoca também uma diminuição na solubilidade (do catalisador e outros reagentes), o que pode precipitar seletivamente o catalisador se ele tiver menor solubilidade do que os produtos no fluido supercrítico²⁴.

Os principais solventes utilizados em condições supercríticas são: CO₂ (T_c = 31,1 °C, p_c = 72,9 bar), N₂ (T_c = -147,0 °C, p_c = 33,5 bar), NH₃ (T_c = 132,5 °C, p_c = 112,5 bar), C₂H₆ (T_c = 32,2 °C, p_c = 48,2 bar), C₃H₈ (T_c = 96,8 °C, p_c = 42,0 bar) e H₂O (T_c = 374,1 °C, p_c = 218,3 bar). O CO₂ supercrítico é o solvente mais comum. Seu uso é recente e possui as vantagens de ser atóxico a baixas concentrações, não ser inflamável, de fácil remoção dos produtos, baixo custo (quando comparado a outros fluidos) e possuir condições críticas brandas²³.

Somente os catalisadores apolares são dissolvidos nesse meio. Devido a isto, é necessária a modificação dos ligantes (por exemplo, a troca de substituintes arila por alquila) ou o uso de co-solventes e surfactantes, que podem aumentar a solubilidade das espécies polares em. As condições reacionais necessárias para o fluido tornar-se supercrítico podem ser uma limitação para seu uso, por isso deve-se escolher o solvente com polaridade e condições críticas mais adequadas à reação em estudo²⁴.

O CO₂ supercrítico também tem sido utilizado na substituição de solventes orgânicos voláteis em combinação com água⁷ e líquidos iônicos⁸.

2.1.2.4 Sistemas de Fases Contendo Polímeros Solúveis

Como descrito acima, existem vários exemplos de sistemas catalíticos líquidos bifásicos. Recentemente, os meios contendo polímeros orgânicos solúveis vêm ganhando grande atenção na área da catálise^{9,10}. A utilização de polímero solúvel como suporte permite uma fácil separação dos produtos e também reciclagens do catalisador. Isso é importante em termos de custo, uma vez que tanto o metal nobre quanto ligantes (quirais principalmente) são caros.

Dentre os diversos polímeros que podem ser utilizados em sistemas catalíticos, os mais comuns são o poliestireno, álcool poli(vinílico) PVA, poli(vinilpirrolidona) PVP, poli(etilenoglicol) PEG ou poli(óxido de etileno) PEO e o poli(óxido de metileno) (Figura 6).

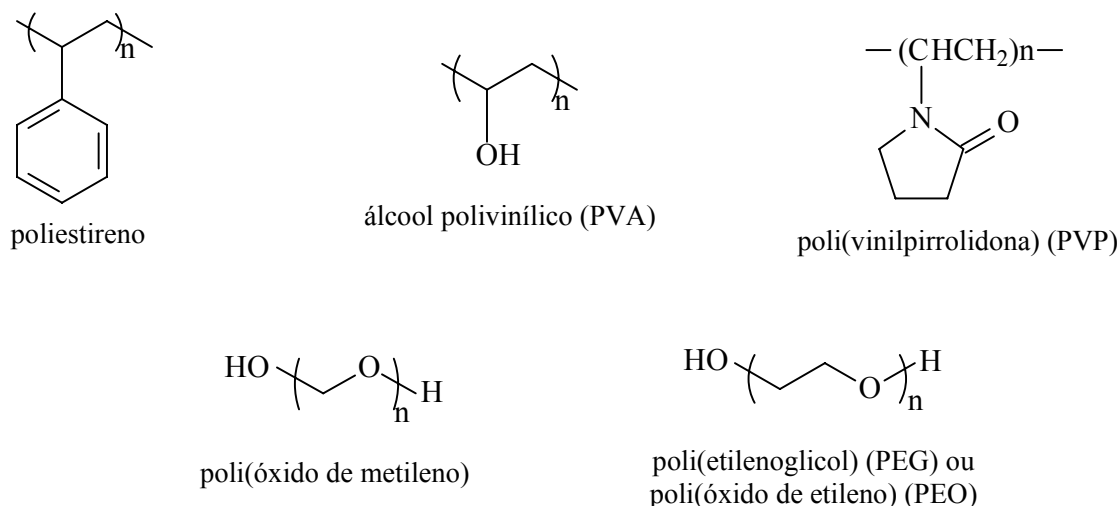


Figura 6. Polímeros solúveis frequentemente utilizados como suportes em reações catalíticas.

O poli(óxido de etileno) é um poliéter linear formado por grupos oxietileno (EO), com estrutura geral HO(-CH₂-CH₂-O-)_nH. A sua síntese é através da polimerização aniônica do óxido de etileno²⁵.

Esses polímeros são baratos, termicamente estáveis, atóxicos e são produzidos comercialmente numa ampla faixa de massas molares (PEO 200 g.mol⁻¹ até PEO > 900.000 g.mol⁻¹). São biologicamente aceitáveis e usados extensivamente pelas indústrias farmacêutica e

de cosméticos²⁶. Os poli(óxidos de etileno) de massa molar inferior a 800 g.mol^{-1} apresentam-se líquidos à temperatura ambiente.

Esses polímeros apresentam a propriedade de serem significativamente solúveis em solventes orgânicos e altamente solúveis em água. Essa capacidade de solubilidade está relacionada a um balanço entre as interações hidrofóbicas dos grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) e as interações hidrofílicas dos oxigênios das unidades oxietileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) e das hidroxilas terminais ($-\text{OH}$). Dependendo da massa molar do oligômero/polímero, receberá o nome de poli(etilenoglicol) ou poli(óxido de etileno), onde a primeira denominação é atribuída às cadeias onde existe uma maior contribuição das hidroxilas terminais nas características físico-químicas do polímero²⁷.

Dependendo do sistema polímero / solvente a solubilidade do polímero muda com a temperatura, ou seja, a separação de fases pode ocorrer com o aquecimento ou resfriamento do sistema. Por exemplo, o PEO apresenta solubilidade inversa à temperatura em soluções aquosas. Assim, esses sistemas aquosos apresentam temperatura consoluta inferior (LCST - *Lower Critical Solution Temperature*), onde a separação das fases ocorre com o aumento da temperatura (Figura 7, **A**). Existem várias teorias a fim de explicar esse comportamento. Por exemplo, pode ser atribuído ao decréscimo da solvatação devido à perda de ligações de hidrogênio dos grupos EO e a água²⁸ e/ou a mudanças conformacionais na estrutura do polímero, onde o aumento da temperatura causaria uma diminuição da conformação *tg* (*trans*, *gauche*, *trans* das ligações $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), com menor momento de dipolo²⁹.

Em solventes orgânicos a solubilidade do PEO aumenta com a elevação da temperatura, conduzindo à formação de solução homogênea. Assim, o sistema apresenta uma temperatura consoluta superior (UCST - *Upper Critical Solution Temperature*)³⁰ (Figura 7, **B**).

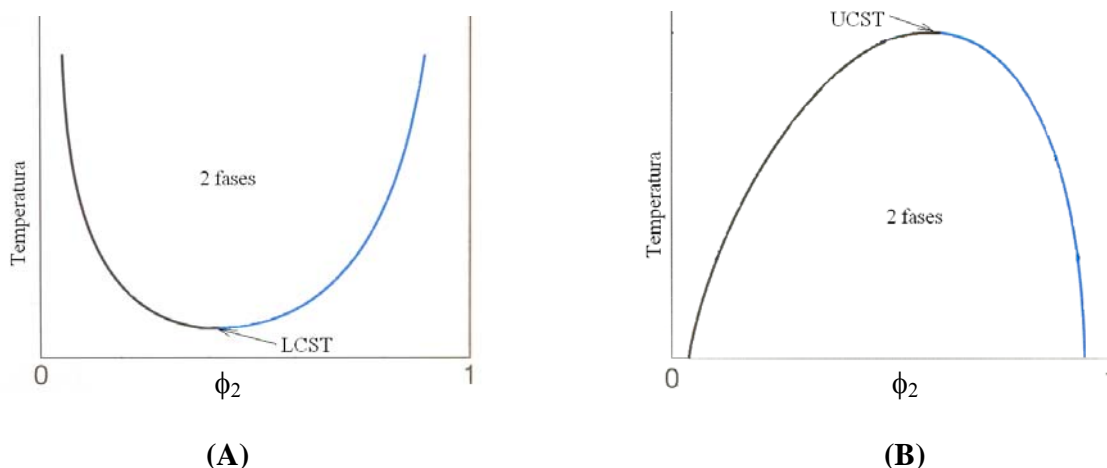


Figura 7. Diagramas de fases de sistemas binários em função da temperatura e composição.

Essas propriedades possibilitam uma fácil manipulação entre os sistemas homogêneo e bifásico pela simples mudança na temperatura.

O grupo de Bergbreiter mostrou que a hidrogenação do álcool alílico, com precursor de ródio suportado no copolímero bloco do tipo PEO-PPO-PEO (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)) em fase aquosa, cessa quando a temperatura da reação é elevada para 40 – 50 °C, retomando a sua atividade em temperaturas mais baixas³¹. Essa reação mostrou um comportamento do tipo LCST, ou seja, o sistema apresentou separação sólido-líquido a temperaturas mais altas, impossibilitando a ocorrência da reação.

Os diagramas de fases de sistemas ternários são representados por triângulos equiláteros, onde cada vértice representa o componente puro e cada lado representa misturas binárias. O efeito da temperatura no equilíbrio de fase de sistemas ternários formados por PEO 3350 / n-heptano / solvente polar, a temperaturas de 50 °C (▪), 25 °C (●), 10 °C (◇), 0 °C (○) e -15 °C (x) (Figura 8) mostra que a separação de fases é favorecida com a diminuição da temperatura, uma vez que a região bifásica torna-se maior ao se passar das temperaturas mais altas para as mais baixas³⁰.

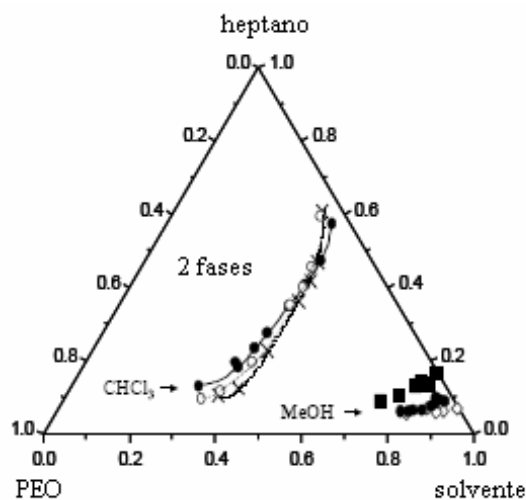


Figura 8. Efeito da temperatura no equilíbrio de fases do sistema ternário contendo PEO 3350, heptano e CHCl_3 ou CH_3OH . Temperaturas: 50 °C (■), 25 °C (●), 10 °C (◇), 0 °C (○) e -15 °C (x). Figura extraída e traduzida da referência 30.

Na Figura 9 está apresentado o diagrama de um sistema binário contendo PEO e os solventes polares metanol (*), clorofórmio (o) e diclorometano (■). Pode-se observar que a separação de fases do sistema PEO / CH_3OH ocorre em temperaturas maiores do que nos sistemas PEO em clorofórmio e PEO em diclorometano³⁰. A Figura também ratifica que esses sistemas apresentam comportamento UCST.

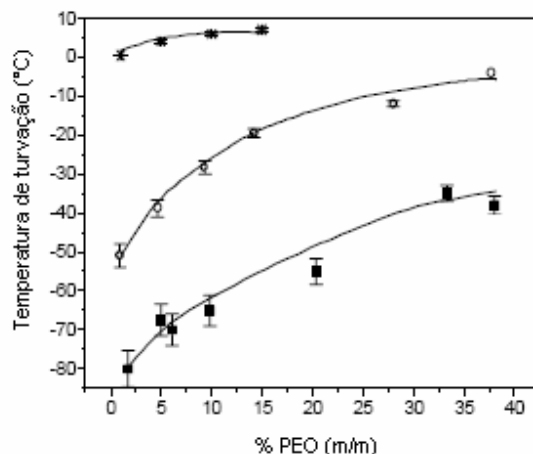


Figura 9. Efeito da temperatura na solubilidade do PEO 3350 em metanol (*), clorofórmio (o) e diclorometano (■). Figura extraída e traduzida da referência 30.

Extrapolando para o sistema utilizado nesse trabalho, no qual a razão m/m (PEO / metanol) é de 32,5 %, pode-se observar na Figura 9 que à temperatura ambiente trabalha-se com o sistema em meio homogêneo.

O coeficiente de partição entre a fase do polímero e a fase que contém os produtos de uma reação é a chave principal no mecanismo de formação dos sistemas líquidos bifásicos (aquosos ou orgânicos). Quanto maior a partição, maior a segregação entre as fases, o que permite a separação dos produtos e a reutilização do catalisador contido na fase polimérica.

Os polímeros solúveis podem ser utilizados em sistemas bifásicos em diferentes solventes como água³², solventes orgânicos^{9,10} ou CO₂ supercrítico³³.

Um dos primeiros grupos a utilizar polímeros solúveis em catálise foi o grupo de Bayer e Schurig, os quais publicaram a preparação de diversos catalisadores solúveis para hidrogenação³⁴.

O grupo de Genêt, com o objetivo de desenvolver um sistema catalítico que permitisse reciclagens e recuperação do catalisador, sintetizou os suportes (*R*)-*Digm*-BINAP (ligante fosfina funcionalizado com grupo diguanidínio) ((**1**), Figura 10) e PEG-(*R*)-*Am*-BINAP (ligante fosfina funcionalizado com grupo guanidínio monossustituído) ((**2**), Figura 10) e utilizou-os para suportar o catalisador [Ru(1,5-COD)(2-metilalila)₂] na hidrogenação assimétrica do acetilacetato de metila³⁵.

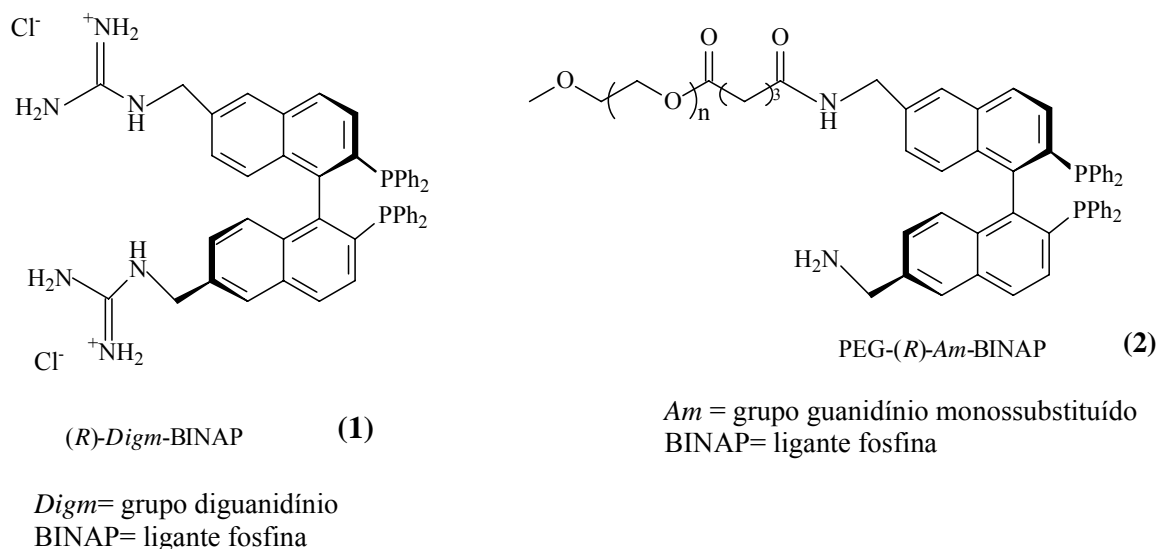


Figura 10. Estrutura dos ligantes (*R*)-*Digm*-BINAP e PEG-(*R*)-*Am*-BINAP.

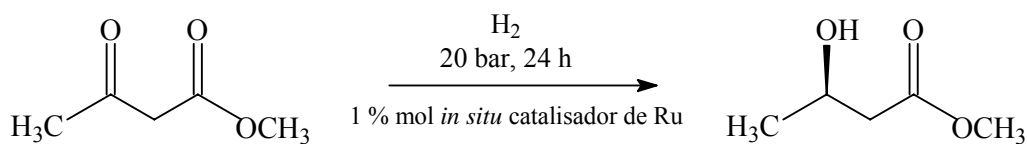
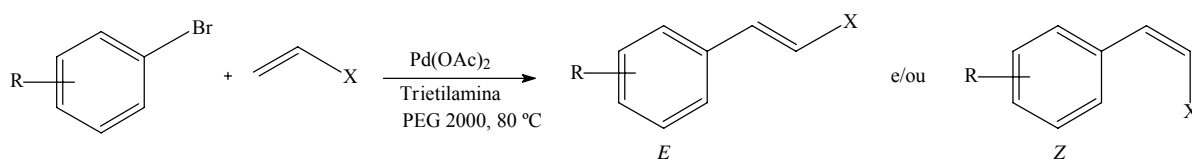


Figura 11. Esquema da reação de hidrogenação catalítica por Ru suportado em PEG.

O catalisador de Ru suportado em PEG-(*R*)-*Am*-BINAP apresentou altas conversões e enantioseletividades para o substrato a 50 °C, 20 bar e 24 horas, em MeOH (Figura 11). O produto da reação, 3-hidroxibutirato, pôde ser facilmente separado da fase catalítica pela adição de éter, o qual precipita a fase do catalisador. Assim, a fase catalítica pôde ser reciclada por 4 vezes, obtendo-se conversões completas nas 4 reciclagens, com pequena diminuição do excesso enantiomérico.

Em 2002, Chandrasekhar e colaboradores publicaram pela primeira vez um sistema constituído por PEG 2000 e catalisador Pd(OAc)₂ em reações de Heck³⁶ (Figura 12). Foram testados 5 arilbrometos, onde cada um reagiu com 3 olefinas (acrilato de etila, estireno e *n*-butilviniléter), a 80 °C e 8 horas. Obtiveram-se altas conversões, assim como régio e estereosseletividades.

Para as reciclagens, a mistura reacional era extraída com éter seco. O PEO e o Pd(OAc)₂ foram redissolvidos e reciclados, obtendo-se altos rendimentos mesmo após 5 reações.



R = Cl, OMe, dióxido de metileno
X = fenila, CO₂Et, ⁿBuO

Figura 12. Esquema das reações de Heck com catalisador de Pd.

O sistema formado por PEO 3350 / metanol foi utilizado em reações de Suzuki pelo grupo de Monteiro³⁷. Inicialmente foram realizadas reações entre o 4-bromotolueno e o ácido fenilborônico com o precursor catalítico Pd(OAc)₂ na presença da base K₃PO₄ (24 horas, 60 °C). O sistema catalítico possibilitou realizar-se pelo menos 11 reciclagens sem perda de atividade.

Nesses casos, foi necessária a adição de PPh_3 a cada corrida. Quando as reações foram realizadas sob as mesmas condições, porém na ausência de PEO, somente 4 reciclagens foram possíveis, mostrando a importância do polímero para a partição do catalisador para a fase polar. Na reação entre o 4-iodotolueno (nas mesmas condições para o substrato anterior, 3 horas), foi obtido 90 % de conversão na primeira reação e 100 % nas 6 reciclagens seguintes. Também foram realizados experimentos com 6 diferentes haletos de arila utilizando-se a mesma fase catalítica, onde se obtiveram altas conversões. Esses foram os melhores resultados, em termos de atividade e de reciclabilidade, para a reação de Suzuki-Miyaura já relatados na literatura.

Jessop e colaboradores, em 2003, utilizaram um novo sistema bifásico constituído de PEG e CO_2 supercrítico³³. O catalisador $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ foi utilizado na hidrogenação do estireno a etilbenzeno em PEG 900 (30 bar de H_2 , 19 horas, 40 °C). O polímero utilizado é uma cera à temperatura ambiente, porém nas condições reacionais é líquido. Após o término das reações, o sistema é aquecido a 55 °C e o CO_2 supercrítico borbulhado na fase do PEG por 4 horas a 155 bar e 2 ml / min, ocorrendo, assim, a extração do produto. Foi possível realizarem-se 5 reciclagens, com conversões superiores a 99 %, com a mesma fase de catalisador. Uma análise do produto mostrou uma recuperação de 79 % de etilbenzeno nos 5 ciclos. A fase do produto foi analisada por ^1H -RMN, o que mostrou a presença de uma pequena quantidade de PEG e por ICP / AES uma quantidade de Rh < 1 ppm. A extensão da extração de ligante PPh_3 foi determinada como 0,06 equivalentes perdidos por Rh. Deste modo, o grupo mostrou que o sistema permite reciclagens do catalisador, sem a perda de atividade.

O grupo de Buffon em 2002 publicou a utilização de sistema formado por $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, TBHP, t-butanol e PEO 3350 na epoxidação do *cis*-cicloocteno (70 °C, 24 horas)¹⁰. Foi determinado que a quantidade de PEO alterava a atividade catalítica. Quando se aumentava a quantidade de PEO, surgiam problemas difusionais devido ao aumento da viscosidade. As melhores relações $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ / PEO foram entre 1:25 e 1:50 (m/m). Como a lixiviação do complexo era menor quanto maior a quantidade de PEO, foi escolhida como melhor razão $[\text{Mo}]/\text{PEO}$ 1:50, para reciclagens do sistema.

Após o término da reação, a solução foi resfriada à temperatura ambiente. Esse procedimento levava à precipitação do PEO, o qual arrastava o catalisador de Mo por complexação. A atividade catalítica manteve-se constante ao longo das 3 primeiras reações. A

partir da 4ª corrida o NR apresentou uma diminuição, o qual se manteve constante até a 6ª reciclagem.

Kamal e seu grupo publicaram sobre a utilização de PEG 400 como um meio para reações de adição de uma série de tióis a olefinas³⁸ (Figura 13). As reações ocorreram em temperatura ambiente e em tempo curto (20 – 45 min), obtendo-se altas conversões e seletividades. A reação foi testada na ausência do PEG, onde não apresentou conversão do substrato. Os autores sugeriram que o mecanismo envolva a formação de ligação de hidrogênio entre o tiol e o grupo hidroxila do polímero, fazendo com que a ligação S-H enfraqueça, aumentando a nucleofilicidade do enxofre.

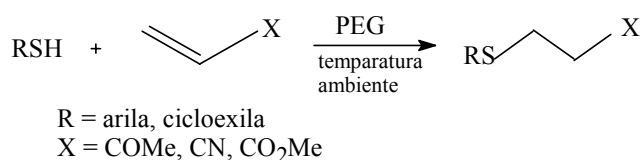
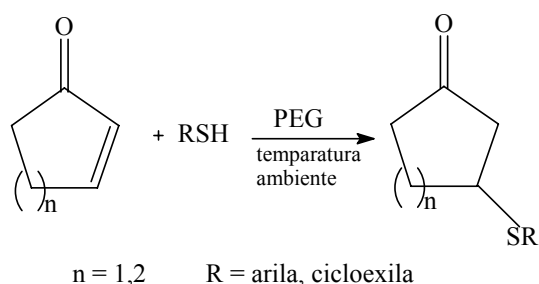


Figura 13. Esquemas das reações de adição de tióis a olefinas.

O sistema apresentou altas conversões e seletividades em tempo curto de reação. A fase do PEG pôde ser reciclada sem perda significativa de atividade por 5 corridas consecutivas.

2.2 REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE OLEFINAS E DIENOS

As reações de hidrogenação de olefinas são umas das mais estudadas envolvendo catálise homogênea. Nesse sentido, as hidrogenações empregando complexos de ródio foram amplamente estudadas, constituindo-se no mecanismo do qual se tem maior conhecimento na atualidade.

Em 1966, Wilkinson e colaboradores descobriram a alta atividade catalítica do complexo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ para a hidrogenação de muitos tipos de olefinas em solventes orgânicos³⁹. Esse complexo é moderadamente estável e disponível comercialmente, sendo um dos melhores catalisadores solúveis para hidrogenação de olefinas sob condições brandas.

A Figura 14 mostra um ciclo catalítico para a hidrogenação de olefinas catalisada por complexo de ródio neutro. O complexo RhXL_3 , precursor catalítico, gera o complexo cataliticamente ativo **1** através da dissociação de um dos ligantes L (1). O catalisador sofre adição oxidativa de uma molécula de H_2 (2), formando um diidreto de ródio. A olefina se coordena ao diidreto (3), formando o complexo **2**. Este complexo sofre inserção/migração (4) e produz o hidreto de alquiloródio, complexo **3**, o qual rapidamente elimina o alcano (5) e regenera a espécie cataliticamente ativa **1**. A inserção da olefina na ligação ródio-hidreto é a etapa limitante nesse mecanismo.

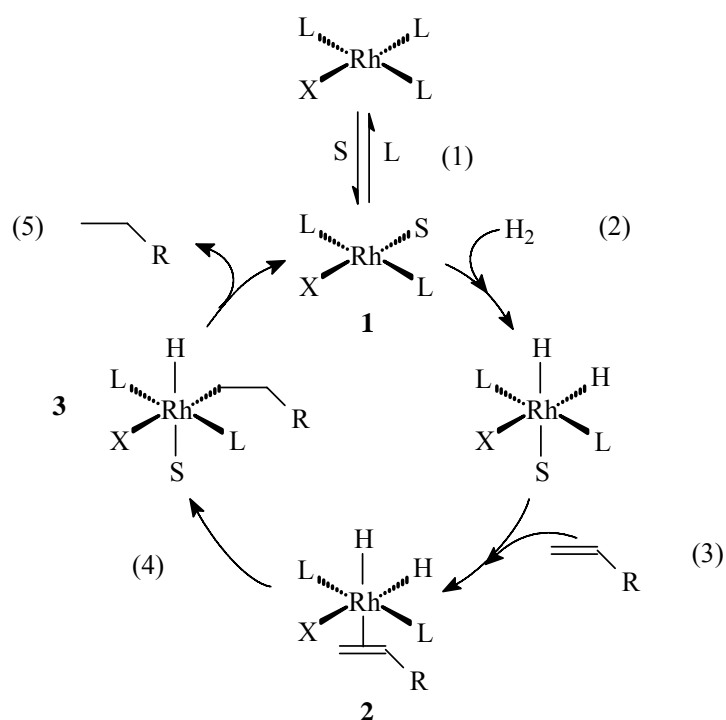


Figura 14. Ciclo catalítico da hidrogenação de uma olefina por um complexo de ródio (L = PPh_3 ; X = Halogênio; R = alquila ou arila; S = solvente).

A ativação do hidrogênio é uma etapa obrigatória em todos os processos de hidrogenação.

Os principais modos de ativação são a adição oxidativa (Equação 1) e ativação heterolítica (Equação 2).



A adição oxidativa é o modo mais comum de ativação do hidrogênio. Neste caso há mudança no estado de oxidação. Na ativação heterolítica não ocorre modificação do número de valência e o processo ocorre, em muitos casos, pela troca de um ânion por um ligante hidreto, com o H^+ saindo combinado com o ânion abstraído.

No caso de complexos catiônicos, por exemplo o $[Rh(\text{dieno})(PR_3)_2]^+$, há uma inversão na ordem das duas primeiras etapas do ciclo catalítico. A olefina se coordena antes da adição oxidativa do hidrogênio, sendo esta a etapa lenta.

A hidrogenação de dienos a monoolefinas tem grande importância industrial. Nesses casos é muito importante que o catalisador, além de atividade, também seja seletivo para uma reação determinada. Por exemplo, os dienos presentes nas frações leves da nafta podem levar à formação de gomas caso essas sejam usadas como combustível de motores a explosão, e por isso devem ser removidos. Assim, sua redução a olefinas ou alcanos é um processo que melhora a qualidade dos combustíveis derivados do petróleo¹².

Existem na literatura muitos exemplos de hidrogenações de olefinas e dienos com precursores catalíticos moleculares. Choukroun *et al.* utilizaram o complexo $[Cp_2ZrH(CH_2PPh_2)]_n$ na hidrogenação de olefinas, dienos e aromáticos sob pressão de 40 bar de H_2 e $80\text{ }^\circ\text{C}$ ⁴⁰. As olefinas estireno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-Z-2-penteno, ciclopenteno, cicloocteno e norborneno mostraram 100 % de conversão nos tempos de 60 minutos para as duas primeiras olefinas, e 75, 50, 25, 50, 30 e 10 minutos, respectivamente, para as demais. Já as olefinas ciclohepteno e cicloocteno não reagiram.

Em relação aos vários dienos utilizados, também se obtiveram altas conversões em tempo curto de reação. Foi observado que o produto da monoidrogenação do substrato 1,5-COD, cicloocteno, foi obtido com quase 100 % de seletividade, o que condiz com os resultados obtidos

na hidrogenação das olefinas. Esse fato foi associado a um provável impedimento estérico do substrato.

Na hidrogenação de aromáticos, o benzeno não foi hidrogenado mesmo com tempo de reação superior a 16 horas, enquanto que o antraceno é totalmente convertido em apenas 3 horas.

Outros exemplos de reações de hidrogenação de olefinas e dienos, com a utilização de precursores moleculares seletivos podem ser encontrados na literatura, utilizando-se diversos metais como Ni⁴¹, Pd⁴² e Rh⁴³.

Como já mencionado, a imobilização de catalisadores homogêneos em polímeros solúveis aplicados em sistema bifásico, mostra fácil separação de produtos e reciclagens do catalisador⁴⁴. Nesse sentido, Loh e colaboradores publicaram sobre a aplicação dos catalisadores de Wilkinson e [Rh(1,5-COD)(dppe)]PF₆ na hidrogenação do 1-hexeno com o sistema de fases formado por PEO 3350, CH₂Cl₂ ou metanol e heptano⁹. O sistema pôde ser reciclado apenas 4 vezes com o catalisador de Wilkinson devido à perda sistemática do ligante trifenilfosfina a cada reciclagem. Com o complexo monocatiônico, o sistema foi composto por MeOH e PEO 3350 em meio homogêneo e fluxo de hidrogênio, podendo ser reciclado pelo menos 8 vezes. Ao final da reação, fizeram-se extrações com n-heptano. Em condições bifásicas e pressão de 10 bar de H₂ o sistema também se mostrou ativo, permitindo pelo menos 8 reciclagens sem mudanças na atividade ou seletividade.

Polímeros solúveis também podem ser empregados como meio para estabilização de nanopartículas de metais de transição em líquido iônico na hidrogenação de olefinas⁴⁵. Por exemplo, o grupo de Kou utilizou o sistema catalítico formado por nanopartículas de Pt, Pd e Rh estabilizadas por PVP, e o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio como solvente da reação⁴⁶. A performance do sistema foi testada na hidrogenação de olefinas (cicloexeno, 1-hexeno, 1-dodeceno) e do benzeno, sob as condições de 1 bar de pressão de hidrogênio e 40 °C. As nanopartículas de Pt hidrogenaram com conversão completa as olefinas cicloexeno, 1-hexeno e 1-dodeceno. O benzeno hidrogenou somente 2 % em 1 hora. As nanopartículas de Rh, em 10 horas, levaram à hidrogenação completa desse substrato, enquanto o cicloexeno teve conversão completa em 2 horas, nas mesmas condições. As nanopartículas de Pd mostraram-se mais ativas em relação às nanopartículas de Pt e Rh, na hidrogenação do cicloexeno. O sistema catalítico permitiu uma fácil separação de produtos por decantação ou destilação à pressão reduzida. Com as nanopartículas de Pt o 1-hexeno pôde ser reciclado 4 vezes

sem perda de atividade. Após a última reciclagem foi realizada uma análise de MET, a qual mostrou que as partículas não aglomeraram, ratificando que o sistema utilizado, formado por PVP e líquido iônico, é um bom meio para separação de produtos, reciclagens do catalisador e estabilização das nanopartículas.

Líquidos iônicos têm se mostrado como bom meio para imobilização de catalisadores em reações de hidrogenação de olefinas^{47,48} e dienos⁴⁹ em meio bifásico. Clusters solúveis de Ir₄ foram os primeiros exemplos de clusters precursores catalíticos para a hidrogenação do 1,5-COD com alta seletividade⁵⁰.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL

Todas as operações descritas neste trabalho foram realizadas sob atmosfera inerte. Todos os solventes foram secos e armazenados com peneira molecular de 3 A sob atmosfera de argônio.

O n-heptano (VETEC), hexano (Nuclear), éter etílico (Nuclear) e benzeno (Nuclear), foram destilados sob sódio / benzofenona. O metanol (Nuclear) e o clorofórmio (Nuclear) foram secos em hidreto de cálcio. O Cp* (Aldrich, 99 %) e RhCl₃.3H₂O (Strem) foram utilizados como recebidos. O 1-hexeno (Aldrich, 98%), 1-octeno (Aldrich, 98%), 1-deceno (Acros Organics, 95 %), 1,7-octadieno (Acros Organics, 98,5 %) e 1,9-decadieno (Aldrich, 96%) foram passados em coluna com alumina neutra ativada para eliminar peróxidos e armazenados com peneira molecular de 3 A, sob atmosfera de argônio. O 1,5-COD (Acros Organics, 99 %) foi destilado e armazenado com peneira molecular de 3 A, sob atmosfera de argônio. O PEO 3350 (polímero com massa molar nominal de 3350 g.mol⁻¹) (Sigma) foi evacuado por 12 h sob vácuo dinâmico à temperatura ambiente e armazenado sob argônio. O hidrogênio (White Martins, 99,999%) foi utilizado como recebido. O argônio (White Martins, 99,998%) foi passado por dois traps cheios com peneira molecular ativada de 3 A e trap contendo catalisador BASF R3-11 para remover água e traços de oxigênio. A Celite ® foi ativada uma noite na estufa antes do seu uso.

3.2 MÉTODOS DE ANÁLISE

3.2.1 Cromatografia em Fase Gasosa (CG)

A determinação quantitativa dos produtos obtidos nas reações de hidrogenação foi realizada pelo método de cromatografia em fase gasosa. Como a área do pico permite determinar a concentração de cada componente, a conversão é obtida através da equação:

$$Conv.(%) = \frac{\sum A_p}{\sum A_T} \times 100$$

onde Conv. = conversão, $\sum A_p$ = somatório das áreas dos produtos e $\sum A_T$ = somatório de todas as áreas.

Para o cálculo da seletividade, faz-se a razão entre a área do produto desejado e a soma das áreas de todos os produtos.

Os cromatogramas foram obtidos em cromatógrafo gasoso Shimadzu (modelo 17A, equipado com detector de ionização por chama e coluna capilar DB-5 (30,0 m x 0,25 mm), utilizando-se condições adequadas conforme a necessidade de análise.

3.2.2 Espectrometria de Massas (EM)

Nesta técnica a amostra é fragmentada e ionizada em um padrão característico da espécie química, permitindo a identificação do composto.

A identificação foi feita por CG / EM utilizando um cromatógrafo gasoso Shimadzu (modelo 17A) equipado com coluna capilar DB-5 (30,0 m x 0,25 mm) e He como gás de arraste, acoplado ao espectrômetro de massas Shimadzu GCMS- QP5050 operando no modo impacto eletrônico, operando a 70 eV. As condições operacionais foram ajustadas conforme a necessidade da análise.

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Esta técnica é utilizada para identificar os grupos químicos presentes em um composto.

Os espectros no infravermelho em fase sólida foram realizados com 32 varreduras em equipamento Bomem MB102 através da técnica de refletância difusa (DRIFTS).

3.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Este método permite identificar átomos dos elementos pelo spin de seu núcleo, assim como caracterizar as suas vizinhanças, identificando as espécies químicas.

As análises de RMN de ^1H foram obtidas no espectrômetro Varian VXR Multinuclear Spectrometer, operando a 200 MHz. As amostras foram dissolvidas nos solventes acetona ou clorofórmio deuterados e os deslocamentos químicos foram referenciados ao TMS (δ 0,0). A análise de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (121MHz) foi realizada em acetona deuterada como solvente, usando tubo capilar com H_3PO_4 como referência.

3.2.5 Análise Elementar de Carbono(C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) (C, H, N)

As microanálises (C, H, N) foram determinadas em um equipamento Perkin-Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer.

3.2.6 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV / vis)

Neste método, uma radiação UV e/ou visível de um determinado comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) atinge a amostra. As moléculas sofrem transições eletrônicas e o espectrofotômetro mede o quanto de radiação foi absorvida pela amostra.

Os espectros no ultravioleta visível foram realizados em um equipamento Shimadzu (UV – 1601 PC) com cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm, entre 300 e 800 nm.

Testes realizados em amostras contendo PEO e na ausência do mesmo indicaram que o polímero não interage com a radiação UV / vis e, portanto, não interfere nos espectros.

3.2.7 Acompanhamento da Queda de Pressão do Reator de Aço

A queda de pressão foi detectada por um regulador de pressão acoplado ao reator de aço, ao qual estava conectado um transdutor de pressão Novus. A queda foi monitorada através de um computador por intermédio de uma interface entre o conversor digital Novus e o PC. Os dados foram tratados utilizando o programa Microcal OriginPro 7.

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permite detectar a presença de nanopartículas em soluções, sendo uma das mais utilizadas para este fim. Essa técnica fornece uma informação visual do tamanho, dispersão, estrutura e morfologia das partículas.

Para a análise de MET foi utilizado um microscópio Philips EM-208 S operando a 120 kV. Uma amostra da fase catalítica ativa foi colocada sobre uma grade de cobre recoberta por uma fina camada de carbono.

3.2.9 Espalhamento de Luz

Para as medidas de espalhamento de luz utilizou-se um equipamento constituído por um goniômetro (BI-200SM / Brookhaven Instruments Corporation) e uma fotomultiplicadora (PMT type: EMI 9863/350b04). A fonte de radiação foi um laser de HeNe (Coherente) emitindo luz a 632,8 nm, com potência de 35 mW.

3.3 EXPERIMENTOS CATALÍTICOS

Em um experimento típico, $1,4 \times 10^{-2}$ mmol (10,2 mg) de complexo de ródio é adicionado a um tubo schlenk purgado, seguido por 1,8 g de PEO 3350. Esses são dissolvidos em 7 ml de MeOH seco, formando uma solução cor de laranja. Após é adicionado o substrato.

Nas reações sob pressão, a solução (homogênea ou bifásica) é transferida com cânula para o reator de aço (Figura 15) previamente purgado com 5 ciclos vácuo/argônio. O reator é fechado e purgado 3 vezes com H_2 antes de ser pressurizado à pressão desejada.

As reações sob fluxo de hidrogênio (homogênea ou bifásica) foram feitas usando reator de vidro. Inicialmente foi utilizado um tubo schlenk simples, equipado com uma agulha de aço como borbulhador de hidrogênio (Reator A, Figura 16). Porém, algumas modificações neste reator possibilitaram um significativo aumento na atividade catalítica. Substituiu-se o borbulhador de hidrogênio por uma placa porosa de vidro (raio de poro = 2 mm) e o fundo arredondado por um fundo chato. Também foi introduzida uma camisa de resfriamento para evitar a perda de solventes voláteis devido ao fluxo de hidrogênio (Reator B, Figura 16).

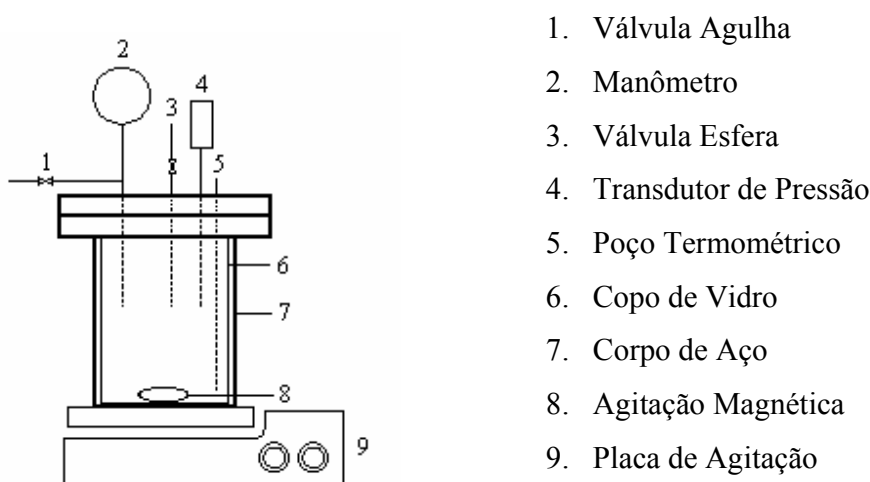


Figura 15. Esquema do reator de aço utilizado nas reações sob pressão de hidrogênio.

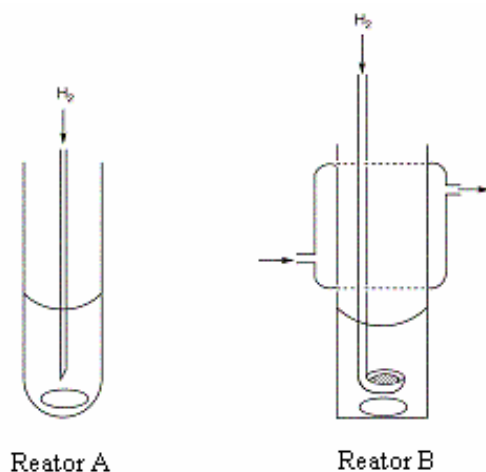


Figura 16. Esquemas dos reatores de vidro utilizados nos experimentos sob fluxo de hidrogênio.

No sistema homogêneo, onde há apenas a fase polar formada por PEO 3350 + MeOH + complexo metálico, ao término da reação eram realizadas extrações adicionando-se 3 porções de 2 ml de n-heptano. No caso das reações bifásicas, primeiramente a fase apolar é totalmente retirada com pipeta Pasteur e, após, procede-se da mesma maneira aplicada nos sistemas homogêneos.

3.4 SÍNTESE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

3.4.1 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$

O complexo dicloreto de di(μ -cloro) bis(pentaapto pentametilciclopentadienila) diródio (III), com massa molar $618,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, foi sintetizado baseado na literatura⁵¹. Em um tubo schlenk purgado três vezes com ciclos vácuo/argônio são adicionados 0,5117g (1,94 mmol) de $\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15 ml de metanol desgaseificado e 0,94 ml de Cp^* (6 mmol), formando uma solução marrom. A mistura é colocada sob agitação constante e refluxada por 5 horas a $65 \text{ }^\circ\text{C}$, tornando-se marrom alaranjada. Após, o material é resfriado à temperatura ambiente e o solvente evaporado até a secura, com agitação magnética e sob vácuo. O resíduo marrom é lavado com 5 porções de 3 ml de éter etílico seco.

O complexo foi redissolvido em clorofórmio seco (5 x 5 ml) e filtrado com cânula para outro schlenk purgado. Evaporou-se a 1/3 do volume inicial e adicionou-se benzeno seco para induzir a precipitação.

O rendimento do produto recristalizado (cristais marrons avermelhados) foi de 94%. As análises do complexo foram:

IV (DRIFTS) (anexo 7.1.1): $\nu_{\text{C-H alifático}} = 2989 \text{ cm}^{-1}$, 2968 cm^{-1} e 2914 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}} = 1469 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} = 1448 \text{ cm}^{-1}$ e 1371 cm^{-1} e $\nu_{\text{C-C}} = 1029 \text{ cm}^{-1}$;

¹H-RMN (CD_2Cl_2 , 200 MHz, δ em ppm) (anexo 7.2.1): δ 1,63 (s, 30 H, **CH₃-Cp***);

C, H, N: resultados experimentais: C = 38,85%, H = 4,94%. Teórico: C = 38,86%, H = 4,89%.

O complexo é estável ao ar em estado sólido. A sua estrutura é apresentada na Figura 17 (1).

3.4.2 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$

O complexo di(hexafluorofosfato) de tris(acetonitrila) (pentaapto pentametilciclopentadienila) ródio (III), massa molar $636,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, foi preparado a partir do $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ baseado na literatura⁵². Em um tubo schlenk purgado três vezes com ciclos vácuo/argônio, foram adicionados 113 mg (0,2 mmol) de $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ e 1,4 ml de MeCN. A esta solução são adicionados 202 mg de AgPF_6 (0,8 mmol) formando uma solução amarela, com precipitação de AgCl. A mistura foi colocada sob agitação constante por 1,5 horas à temperatura ambiente. Após, a mistura foi transferida com cânula, sob atmosfera inerte, para um filtro schlenk com vidro sinterizado e Celite®. Essa foi lavada várias vezes com MeCN seca, até que não apresentasse mais cor. O líquido filtrado apresentou cor avermelhada. O solvente foi evaporado até a secura, com agitação magnética sob vácuo. O precipitado foi redissolvido em pequeno volume de MeCN seca e adicionado éter etílico seco para induzir a precipitação.

O rendimento do produto recristalizado (cristais laranja) foi de 55%. As análises do complexo foram:

IV (DRIFTS) (Anexo 7.1.2): $\nu_{\text{C-H alifático}} = 2990 \text{ cm}^{-1}$ e 2948 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2327 \text{ cm}^{-1}$ e 2297 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}} = 1467 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} = 1384 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-C}} = 1027 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-F}} = 891 \text{ cm}^{-1}$, 877 cm^{-1} e 565 cm^{-1} .

¹H-RMN (acetona- d_6 , 200 MHz, δ em ppm) (anexo 7.2.2): δ 1,74 (s, 30H, **CH₃-Cp***) e δ 1,87 (s, 9H, **CH₃-MeCN**);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (acetona- d_6 , 121 MHz, δ em ppm) (anexo 7.2.3): δ -144 (heptupletto, $J_{\text{PF}} = 709$ Hz);

C, H, N: resultados experimentais: C = 30,09 %, H = 3,86 %, N = 6,53 %. Teórico: C = 29,51%, H = 3,71%, N = 6,45 %;

UV / vis (CH_3OH) (anexo 7.3.1): 379 nm e 505 nm.

O complexo é estável ao ar em estado sólido. A sua estrutura é apresentada na Figura 17 (2).

3.4.3 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$

O complexo hexafluorofosfato de tri(μ -cloro) bis(pentaapto pentametilciclopentadienila) diródio (III), massa molar $727,59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, foi preparado a partir do $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ baseado na literatura, substituindo NH_4PF_6 por KPF_6 ⁵². Em um tubo schlenk purgado três vezes com ciclos vácuo/argônio foram adicionados 238 mg de KPF_6 (1,29 mmol) a uma solução formada por 200 mg (0,3 mmol) de $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ em 2,5 ml de MeCN, formando uma solução marrom escuro. A mistura foi colocada sob agitação constante por 1,5 horas à temperatura ambiente, tornando-se um pouco mais clara. Após, a mistura foi transferida com cânula, sob atmosfera inerte, para um filtro schlenk com vidro sinterizado e Celite ®. Após a filtração, lavou-se várias vezes a Celite ® com MeCN seca, até que não apresentasse mais cor. O líquido filtrado apresentou cor avermelhada. O solvente foi evaporado até a secura, com agitação magnética sob vácuo. O precipitado foi redissolvido em pequeno volume de MeCN seca e adicionado éter etílico seco para induzir a precipitação.

O rendimento do produto recristalizado (cristais laranja) foi de 60%. As análises do complexo foram:

IV (DRIFTS) (Anexo 7.1.3): $\nu_{\text{C-H alifático}} = 2974 \text{ cm}^{-1}$ e 2921 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}} = 1475 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} = 1373 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-C}} = 1016 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-F}} = 877 \text{ cm}^{-1}$, 850 cm^{-1} e 561 cm^{-1} ;

^1H -RMN (acetona- d_6 , 200 MHz, δ em ppm) (anexo 7.2.4): δ 1,74 (s, 30H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^*$);

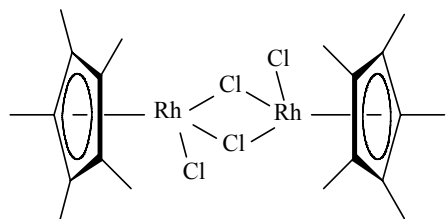
C, H, N: resultados experimentais: C = 32,54%, H = 3,68%. Teórico: C = 33,01%, H = 4,15%;

UV / vis (CH_3OH) (anexo 7.3.2): 354nm, 398 nm e 510 nm.

A presença de cloretos foi detectada observando-se a formação de precipitado branco de AgCl quando é adicionado AgNO_3 aquoso à solução do complexo em MeCN. A massa de AgCl

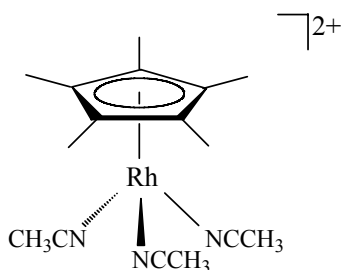
obtida corresponde a 14,00 % em cloreto no complexo, sendo o valor esperado de 14,64 %. Estes resultados indicam que a substituição do cátion NH_4^+ por K^+ no hexafluorofosfato levou ao mesmo complexo de ródio.

O complexo é estável ao ar em estado sólido. A sua estrutura é apresentada na Figura 17 (3).



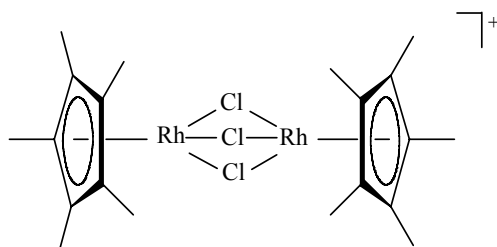
(1)

Dicloreto de di(μ -cloro) bis(pentaapto pentametilciclopentadienila) diródio (III)



(2)

Di(hexafluorofosfato) de tris(acetonitrila) (pentaapto pentametilciclopentadienila) ródio (III) (dicatiônico)



(3)

Hexafluorofosfato de tri(μ -cloro) bis(pentaapto pentametilciclopentadienila) diródio (III) (monocatiônico)

Figura 17. Estrutura dos precursores catalíticos sintetizados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE OLEFINAS

O complexo de ródio monocatiônico $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ solubilizado em metanol na presença de PEO 3350 foi utilizado como catalisador na reação de hidrogenação catalítica de compostos olefínicos em meios homogêneo (metanol + PEO) e bifásico (n-heptano / metanol + PEO) sob condições reacionais brandas. Na Tabela 1, encontram-se os resultados obtidos com a mesma fase catalítica em reações feitas sob fluxo, em fase bifásica e homogênea, utilizando-se os Reatores A ou B (Figura 16) e também em meio homogêneo sob pressão de 10 bar de hidrogênio com reator de aço (Figura 15). O 1-hexeno foi utilizado como substrato modelo para a otimização das condições reacionais. Seus produtos de hidrogenação e isomerização (*cis* e *trans*-2-hexeno) foram identificados por comparação com padrões cromatográficos.

Comparando-se os sistemas bifásico (experimentos 1 ao 4) e homogêneo (experimentos 5 ao 8), ambos sob fluxo de H_2 , observa-se uma duplicação da FR. Essa diferença pode indicar problemas difusionais do hidrogênio no meio reacional. Uma evidência disto foram os testes realizados sob pressão de H_2 em meio homogêneo (experimentos 9 ao 12), nos quais a FR quadruplica em relação às reações em fluxo em meio homogêneo (experimentos 5 ao 8).

Tentando minimizar os problemas de difusão do gás na condição de fluxo, o reator de vidro foi modificado (Reator B, Figura 16). Assim, quando as reações foram efetuadas no Reator B (experimentos 13 ao 17) nas mesmas condições reacionais daquelas efetuadas no Reator A (experimentos 1 ao 4) obtém-se uma FR aproximadamente 4 vezes melhor.

A eficiência do Reator B pôde ser comprovada observando-se que a hidrogenação do 1-hexeno sob fluxo apresenta valores de FR que são apenas a metade da FR observada nas reações feitas sob 10 bar de H_2 , onde o número de mols desse gás dissolvido é 10 vezes maior⁵³. Esses resultados indicam que nas reações com o Reator B os problemas de difusão foram solucionados.

Após as 11 primeiras reciclagens, a fase polar foi guardada sob refrigeração a aproximadamente 5 °C, por uma semana. Na primeira reação (experimento 13), após ficar à baixa temperatura, notou-se uma menor atividade catalítica (menores conversão e seletividade) a qual se tornou melhor na 13^a reciclagem, mantendo-se nas próximas três. Sugere-se que este seja o

tempo necessário para a formação da espécie ativa. Estas espécies podem estar sendo estabilizadas pela mistura PEO / MeOH através de interações do tipo ácido-base de Lewis entre o metal e os oxigênios do polímero, no intervalo entre as reações. Isso explicaria o aumento da atividade catalítica observada nas reciclagens seguintes. Na literatura, Ritter mostrou que há interação entre os átomos de oxigênio do polímero e o centro metálico na reação de hidroformilação do 1-dodeceno⁵⁴. Quando o sistema catalítico, contendo o precursor $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ é utilizado com ou sem PEG 400, há uma diferença na taxa de conversão, a qual é maior quando é utilizado o polímero.

Otimizadas as condições reacionais e considerando a eliminação de problemas de difusão de hidrogênio molecular com o Reator B, realizaram-se as reações de hidrogenação das olefinas 1-octeno e 1-deceno (experimentos 18 a 23). As reações foram realizadas em meio homogêneo sob fluxo de $80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 em 4 horas e temperatura ambiente. Os produtos da hidrogenação do 1-octeno foram o octano e os isômeros cis e trans-2-octeno, identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Em relação ao 1-deceno foram detectados o decano e dois isômeros por cromatografia gasosa, porém não identificados por espectrometria de massas devido à baixa concentração.

Comparando-se os três substratos observou-se uma grande influência do aumento da cadeia carbônica na taxa de hidrogenação. Isso pode ser devido à reatividade (cinética) relativa desses substratos, ou seja, pode estar relacionado à maior dificuldade de acesso da ligação dupla ao metal quanto maior o tamanho da cadeia carbônica. Este comportamento também foi observado pelo grupo de Choukroun com o complexo $[\text{Cp}_2\text{ZrH}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)]_n$ ⁴⁰. O autor obteve 100 % de conversão para o 1-hexeno em 60 minutos, enquanto que para o 1-octeno este tempo foi de 75 minutos (40 bar de H_2 , 80 °C).

Tabela 1. Reação de hidrogenação de olefinas com a mesma fase de complexo de ródio monocatiônico.

Exper.	Recic.	Olefina	Sistema	Conv. %	Hidr. %	Isom. ^d %	FR (h ⁻¹)	NR
1	-	1-hexeno	Bifásico ^a	27	74	26	7	30
2	1 ^a		1 ^a recic.	26	77	23	7	29
3	2 ^a		2 ^a recic.	27	75	25	7	29
4	3 ^a		3 ^a recic.	28	75	25	8	31
5	4 ^a		Homogêneo ^a	46	64	36	13	51
6	5 ^a		1 ^a recic.	44	68	32	12	49
7	6 ^a		2 ^a recic.	45	67	33	12	50
8	7 ^a		3 ^a recic.	44	69	31	12	49
9	8 ^a		Homogêneo ^b	49	78	22	54	54
10	9 ^a		1 ^a recic.	43	74	26	48	48
11	10 ^a		2 ^a recic.	42	73	27	46	46
12	11 ^a		3 ^a recic.	52	74	26	57	57
13	12 ^a		Bifásico ^c	79	50	50	22	87
14	13 ^a		1 ^o recic.	98	68	32	27	108
15	14 ^a		2 ^o recic.	98	75	25	27	108
16	15 ^a		3 ^o recic.	99	82	18	27	110
17	16 ^a		4 ^o recic.	98	84	16	27	108
18	17 ^a	1-octeno	Homogêneo ^c	32	89	11	9	35
19	18 ^a		1 ^a recic.	29	86	14	8	32
20	19 ^a		2 ^a recic.	31	87	13	9	34
21	20 ^a	1-deceno	Homogêneo ^c	4	64	36	1,1	4
22	21 ^a		1 ^a recic.	3	75	25	0,8	3
23	22 ^a		2 ^a recic.	3	70	30	0,8	3

Condições reacionais: [Rh³⁺] = 2,8 x 10⁻² mmol, olefina = 3,1 mmol, 25 °C; ^afluxo de H₂ = 80 ml.min⁻¹, 4 horas, Reator A; ^b10 bar de pressão de hidrogênio, 1 hora; ^cfluxo de H₂ = 80 ml.min⁻¹, 4 horas, Reator B; ^dsoma das porcentagens dos isômeros.

Todas as reações mostradas na Tabela 1 foram realizadas com a mesma fase polar formada por $[Rh^{3+}] / MeOH + PEO$, efetuando-se extrações com n-heptano após cada teste catalítico.

Assim, totalizaram-se 1.155 ciclos catalíticos em um intervalo de 2 meses, revelando que o sistema catalítico é robusto, eficiente e reprodutível. Embora tenham sido realizados testes até a 22ª reciclagem, acredita-se que este número possa ser ainda maior. Uma fase polar testada após 6 meses sob refrigeração preservou o mesmo comportamento catalítico. Provavelmente isto se deva ao fato do PEO tornar-se uma espécie de cera, protegendo ou estabilizando as espécies de ródio ativas. Uma fase testada após ser estocada por 1 ano e 7 meses não apresentou atividade catalítica.

4.2 HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE DIENOS

Inicialmente, as reações de hidrogenação do substrato 1,7-octadieno foram realizadas nas mesmas condições brandas (fluxo de hidrogênio e temperatura ambiente) empregadas para a hidrogenação do 1-hexeno, com o Reator B.

A identificação dos produtos foi feita através de espectrometria de massas, onde se identificaram o octano (produto totalmente hidrogenado), 1-octeno (produto monoidrogenado), os isômeros *cis* e *trans*-2-octeno e o *trans*-3-octeno (Figura 18). Os outros produtos, isômeros monoidrogenados, não puderam ser identificados devido às suas baixas concentrações.

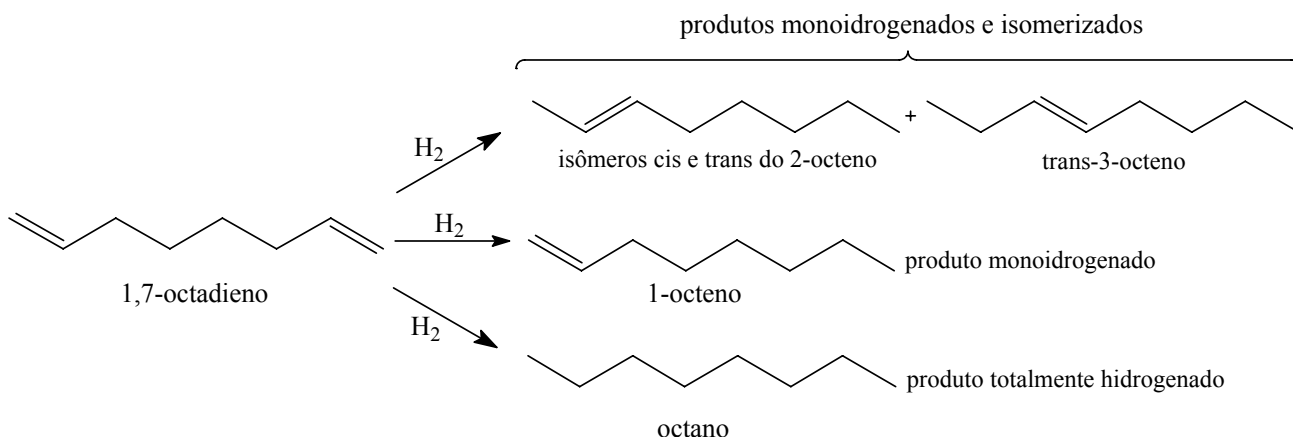


Figura 18. Esquema de formação dos produtos da reação de hidrogenação do 1,7-octadieno.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das reações de hidrogenação deste dieno com sistema bifásico (n-heptano / MeOH + PEO) sob fluxo de $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ de hidrogênio em 5 horas de reação com diferentes precursores catalíticos de ródio. O experimento 1 foi realizado com o precursor catalítico dicatiônico $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$, sendo a primeira reação deste sistema (o qual apresenta coloração laranja). Como a conversão foi muito baixa (máximo de 3 % em 5 horas), borbulhou-se hidrogênio na solução durante 1 hora, antes da adição do substrato, a fim de gerarem-se as espécies ativas de hidretos de ródio (experimento 2). Durante o borbulhamento (antes da adição do substrato), a cor da solução passou de laranja para vermelho e depois para marrom escuro. Durante a hidrogenação do substrato a cor lentamente voltou para laranja. Novamente as conversões foram baixas. No experimento 3 adicionou-se trifenilfosfina à solução, numa relação $\text{PPh}_3/[\text{Rh}] = 2$. O uso de ligantes fosfina diminuiria a acidez do complexo por aumentar a carga eletrônica sobre o metal, o que deveria torná-lo mais parecido eletronicamente com o complexo de Wilkinson, de conhecida habilidade em ativar o H_2 . Dessa maneira, esperava-se aumentar a atividade catalítica, entretanto as conversões permaneceram baixas.

O experimento 4, foi realizado com o precursor catalítico monocatiônico $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$, sendo a primeira reação do sistema e o experimento 5 com o catalisador de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Este teste teve como objetivo estabelecer uma comparação com os

quatro primeiros experimentos realizados, uma vez que o catalisador de Wilkinson tem alta eficiência nas reações de hidrogenação de olefinas sob condições brandas de temperatura e pressão em fase homogênea³⁹.

Tabela 2. Hidrogenação do 1,7-octadieno com diferentes precursores catalíticos sob fluxo de H₂ a 25°C e 5 horas no sistema bifásico.

Exper.	Precursor catalítico	Conv. %				
		1h	2h	3h	4h	5h
1	Dicatiônico ^a	1	2	2	3	3
2	Dicatiônico ^b	1	2	3	5	6
3	Dicatiônico ^c	0	1	2	3	3
4	Monocatiônico	1	1	2	2	3
5	Wilkinson	3	5	10	13	20

Condições: [Rh³⁺] = 2,8 x 10⁻² mmol, 10,9 mmol de duplas, fluxo de H₂ de 80 ml.min⁻¹; ^aprimeira reação; ^bborbulhou-se hidrogênio no sistema por 1 hora antes da adição do substrato; ^cadição de trifenilfosfina.

Assim, o catalisador de Wilkinson apresentou melhores taxas de conversão do que os complexos di e monocatiônico, nas mesmas condições reacionais. O precursor catalítico monocatiônico (experimento 4) apresentou praticamente a mesma atividade do dicatiônico (experimento 1). A adição de trifenilfosfina não melhorou a conversão (experimento 3) e o borbulhamento de hidrogênio (experimento 2) causou uma pequena melhora na conversão. Porém, deve-se ressaltar que os resultados podem estar dentro da faixa de erro do equipamento.

Os resultados mostraram uma maior dificuldade na hidrogenação deste dieno em comparação com as olefinas. Por isso, com o objetivo de se conseguir melhores resultados na hidrogenação, decidiu-se realizar reações sob condições mais drásticas de temperatura e pressão. Assim, realizaram-se três testes preliminares nas condições de 50 °C, 40 bar de pressão de hidrogênio e 24 horas, com três precursores catalíticos diferentes:

1. **monocatiônico**: fase catalítica do experimento 4 (Tabela 2);
2. **dicatiônico**: primeira reação (preparada uma nova fase);
3. **dicatiônico modificado com fosfina**: fase catalítica do experimento 3 (Tabela 2), para verificar qual deles poderia dar resultados mais interessantes com respeito à hidrogenação.

Os resultados estão apresentados na Tabela 3, experimentos 1, 2 e 3. Os três catalisadores levaram praticamente às mesmas taxas de conversão, porém com seletividades diferentes. A maior seletividade em n-octano foi conseguida com os catalisadores em que o metal tem maior disponibilidade de elétrons, o monocatiônico e o dicatiônico modificado com fosfina. Isso ocorre, provavelmente, devido à maior retrodoação eletrônica dos orbitais d preenchidos do metal para os orbitais σ^* do hidrogênio molecular coordenado e/ou orbitais π^* da olefina. Essa retrodoação provocaria a diminuição na ordem de ligação H-H e/ou C-C facilitando a etapa de inserção-migração hidreto/olefina.

Assim, devido à maior seletividade no composto totalmente hidrogenado com o complexo monocatiônico, decidiu-se utilizá-lo nas demais reações de reciclagens (experimentos 4 a 7, Tabela 3). Pode-se observar que não há queda da atividade catalítica durante as 4 reciclagens, porém a seletividade em octano cai, com conseqüente aumento da seletividade em olefinas.

Após o experimento 3, houve uma mudança na coloração da solução, a qual passou de laranja para o marrom escuro, permanecendo assim até a 5ª reciclagem. Com o objetivo de verificar se a mudança na coloração acarretara um aumento na atividade catalítica, realizaram-se testes nas mesmas condições aplicadas inicialmente (fluxo de $80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ por 5 horas), com amostragens de 1 em 1 hora, em meio bifásico. Os experimentos 8 a 12 da Tabela 3, mostraram que isso não ocorreu, tornando-se somente um pouco mais ativo em comparação com a primeira reação deste sistema (Tabela 2, experimento 4). Isso pode indicar que a mudança de cor não está relacionada a um aumento na atividade catalítica ou que as condições sob fluxo seriam muito brandas face à baixa reatividade intrínseca desse substrato. Ao longo das 5 horas de hidrogenação sob fluxo, a solução voltou a ter coloração laranja.

Tabela 3. Hidrogenação do 1,7-octadieno com diferentes precursores catalíticos de ródio.

Exper.	Recic.	Precursor Catalítico	Conv. %	n-octano ^c %	Olefinas ^d %	FR (h ⁻¹)	NR	Cor da fase catalítica
Homogêneos								
1	-	Dicatiônico ^a	97	60	40	13	302	Laranja
2	1 ^a	Dicatiônico + PPh ₃ ^a	97	80	20	14	340	Laranja
3	1 ^a	Monocatiônico ^a	99	96	4	16	378	Laranja
4	2 ^a	1 ^a recic.	99	95	5	16	376	Marrom
5	3 ^a	2 ^a recic.	100	90	10	15	370	Marrom
6	4 ^a	3 ^a recic.	100	87	13	15	364	Marrom
7	5 ^a	4 ^a recic.	100	80	20	14	350	Marrom
Bifásico								
	6 ^a	Monocatiônico ^b						
8		1 hora	1,3	44	66	3,9	3,9	Marrom
9		2 horas	2,4	33	67	3,1	6,2	Marrom averm.
10		3 horas	3,0	29	71	2,5	7,5	Marrom averm.
11		4 horas	4,5	26	74	2,7	11,0	Laranja
12		5 horas	5,2	25	75	2,5	12,6	Laranja

Condições: [Rh³⁺] = 2,8 x 10⁻² mmol, 10,9 mmol de duplas; ^a50 °C, 24 horas, 40 bar de H₂, meio homogêneo; ^b25 °C, fluxo = 80 ml.min⁻¹, meio bifásico; ^cproduto totalmente hidrogenado; ^dmistura de isômeros.

O precursor catalítico monocatiônico utilizado nas reciclagens apresentadas na Tabela 3 mostrou-se ativo, totalizando 130 horas de reação e mais de 1.850 ciclos catalíticos. Devido à variação das cores obtidas nas hidrogenações acima mostradas, acredita-se que o complexo em questão passe por espécies catalíticas diferentes à medida que se fazem as reciclagens.

Devido a isto, decidiu-se continuar as reações com uma nova fase de precursor catalítico a fim de se realizar um estudo mais cuidadoso em relação a esse comportamento. Apesar de se ter interrompido o trabalho com aquele sistema, acredita-se que ele continua ativo.

4.2.1 Hidrogenação Catalítica de Dienos com Complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$

A fim de se melhorar os resultados na hidrogenação de dienos e, levando em conta que na literatura as condições reacionais para a hidrogenação desses substratos são mais drásticas^{40,49}, iniciaram-se os testes com o substrato 1,7-octadieno sob pressão de 40 bar de hidrogênio, 50 °C e 24 horas de reação.

4.2.1.1 Hidrogenação do 1,7-octadieno

Os testes foram realizados a partir de uma fase catalítica nova, em meio homogêneo. Observa-se, na Tabela 4, que a atividade catalítica não diminuiu em 9 reciclagens, havendo apenas uma mudança na seletividade dos produtos, mostrando a grande resistência do catalisador.

Tabela 4. Hidrogenação homogênea de dienos com a mesma fase de precursor catalítico.

Exper.	Recic.	Olefina	t (h)	p (bar)	Conv. %	Alcanos ^c %	Olefinas ^d %	FR (h ⁻¹)	NR	Cor da fase catalítica
1	-	1,7-	24	40	100	93	7	16	376	Laranja
2	1 ^a	octadieno ^a	24	40	100	93	7	16	376	Marrom
3	2 ^a		24	40	100	86	14	15	362	Marrom
4	3 ^a		24	40	100	78	22	14	346	Marrom
5	4 ^a		24	40	93	52	48	11	275	Bege
6	5 ^a		24	40	100	86	14	15	362	Bege claro
7	6 ^a		24	40	100	99	1	16	387	Quase inc.
8	7 ^a		4	40	100	93	7	94	376	Quase inc.
9 ^b	8 ^a		4	40	100	93	7	94	376	Incolor
10 ^b	9 ^a		0,5	40	100	85	15	720	360	Incolor
11	10 ^a	1,9-	1	40	100	97	3	383	383	Incolor
12	11 ^a	decadieno ^b	1	40	100	96	4	381	381	Incolor
13	12 ^a		1	40	100	98	2	385	385	Incolor
14	13 ^a		0,17	40	100	95	5	223	379	Incolor

15	14 ^a , 15 ^a	1,5-COD ^b	2	40	100	95	5	190	379	Incolor
16	16 ^a , 17 ^a		0,3	40	75	64	36	798	239	Incolor
17	18 ^a , 19 ^a		0,3	30	70	58	42	716	215	Incolor
18	20 ^a , 21 ^a		0,3	20	57	48	52	547	164	Incolor
19	22 ^a , 23 ^a		0,5	20	79	69	31	520	260	Incolor
20	24 ^a , 25 ^a		4	10	35	46	54	25	99	Incolor

Condições: $[Rh^{3+}] = 2,8 \times 10^{-2}$ mmol, 10,9 mmol de duplas; ^a50 °C; ^b25 °C; ^cproduto totalmente hidrogenado; ^dmistura de isômeros.

Verifica-se que, até o experimento 5, a seletividade em n-octano vai gradativamente diminuindo, apesar da taxa de conversão manter-se constante. Observou-se que, nestas reações, a despressurização do reator arrastava parte do metanol, levando à formação de grumos de PEO + catalisador. Com a espécie ativa ocluída nos interstícios do PEO, acredita-se que o acesso do produto monoidrogenado ao catalisador fique dificultado, impedindo sua completa hidrogenação. Agregando o metanol perdido a cada reciclagem, restabelece-se a seletividade em n-octano (experimentos 6 a 10) em torno de 90%, confirmando nossa hipótese.

Tendo em vista a excelente atividade catalítica exibida pelo sistema ao longo das reciclagens, decidiu-se reduzir o tempo, a fim de encontrar condições mais brandas de reação. Analisando o experimento 8, realizado em 4 horas, observou-se conversão completa. Decidiu-se, então, fazer a reação em temperatura ambiente e, de fato, o experimento 9 mostrou conversão completa. Reduzindo-se o tempo para 30 minutos (experimento 10) na temperatura ambiente, obteve-se 100 % de conversão. Isto permitiu calcular uma FR de 720 h⁻¹ para este sistema, concluindo-se que as condições de tempo e temperatura eram exageradas para a hidrogenação deste substrato ou que o catalisador apresente um perfil de ativação ao longo dos experimentos.

O sistema apresentou variação de cores, como se pode ver na última coluna da Tabela 4. Do experimento 2 até o experimento 4, a coloração foi marrom. Essa cor também foi vista no experimento 4 da Tabela 3. Na medida em que foram sendo realizados os próximos experimentos, observou-se um clareamento da solução, até tornar-se incolor, sem perda de atividade. Tendo em vista esses resultados, podem-se considerar duas possibilidades: o catalisador apresente um perfil de ativação ao longo das reciclagens ou as condições de tempo e temperatura eram exageradas para a hidrogenação.

4.2.1.2 Hidrogenação do 1,9-decadieno

Seguindo os testes catalíticos, foi realizada a hidrogenação do 1,9-decadieno com a mesma a fase incolor das reações da Tabela 4, a qual está na forma mais ativa do catalisador. Esse dieno foi escolhido por ter uma cadeia carbônica maior, podendo necessitar de condições mais fortes de reação. Assim, realizaram-se as reações nas mesmas condições de hidrogenação do 1,7-octadieno (40 bar de pressão de hidrogênio e temperatura ambiente), em 1 hora. Obtiveram-se, nestas condições, 100 % de conversão e 97 % de seletividade em decano (experimento 11, Tabela 4). As reciclagens, experimentos 12 e 13 mostraram boa reprodutibilidade. Na 3ª reciclagem, diminuiu-se o tempo para 10 minutos, mostrando as mesmas conversão e seletividade. Assim, concluiu-se que 1 hora foi um tempo excessivo de reação.

4.2.1.3 Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD)

Os testes foram realizados com a mesma fase de catalisador incolor das hidrogenações do 1,7-octadieno e do 1,9-decadieno (Tabela 4). Os produtos obtidos foram o monoidrogenado, cicloocteno (COE) e o totalmente hidrogenado, ciclooctano (COA). As hidrogenações foram realizadas com pressões de hidrogênio de 10, 20, 30 e 40 bar, numa média de 2 experimentos.

Assumindo que a solubilidade do H_2 varia linearmente com a pressão e tomando os valores de FR como velocidade de reação, podem-se analisar os resultados. Esse dieno, por ter conhecida capacidade de estabilizar complexos organometálicos, foi inicialmente submetido a 2 horas de reação. O experimento 15 mostrou que houve conversão completa do substrato, com 95 % de seletividade em COA. Com o objetivo de determinar o melhor tempo, o mesmo foi reduzido para 20 minutos, onde se conseguiu 75 % de conversão e 36 % de seletividade em COE. Quando se diminuiu a pressão para 30 bar, no mesmo tempo, há uma queda na conversão para 70 %.

Analisando-se os experimentos 16, 17 e 18 (20 minutos de reação), observa-se que há um aumento em COA na medida em que há maior conversão do 1,5-COD. Isto pode indicar que o mecanismo da hidrogenação ocorra em etapas, ou seja, há a coordenação de uma ligação dupla e a sua hidrogenação, gerando o composto monoidrogenado (COE). Esse é dissociado do metal e não volta a se coordenar, pois perde a concorrência para uma molécula de dieno quelatante pelo sítio ativo. No caso do experimento 15, onde o tempo foi muito grande, aconteceu a hidrogenação

do COE presente na mistura reacional. Da mesma maneira, do experimento 18 para o 19, observou-se o aumento na conversão havendo também maior consumo do COE.

Na reação a 10 bar de pressão de hidrogênio, experimento 20, observou-se uma grande diminuição na conversão (apenas 35 % em 4 horas), mostrando a baixa reatividade intrínseca do substrato e a dependência da pressão de hidrogênio na reação. Observou-se a formação de isômeros (1,4-COD e 1,3-COD) quando a conversão é baixa.

Moura *et al.* obtiveram seletividade em COA muito baixa, mesmo com 100 % de conversão na hidrogenação do 1,5-COD com clusters de Ir₄⁵⁰. Fazendo-se um comparativo com o nosso trabalho, isto pode indicar que não está ocorrendo hidrogenação por clusters de ródio.

De acordo com os resultados da Tabela 4, pôde-se concluir que o 1,5-COD apresentou, realmente, uma maior dificuldade para hidrogenação em comparação aos dienos abertos testados.

4.2.2 Estudo da Hidrogenação do 1,7-octadieno em Condições Otimizadas

Supondo que o sistema ative-se ao longo das reciclagens uma nova fase polar contendo o precursor catalítico monocatiônico foi preparada. Assim, realizaram-se as reações de hidrogenação à temperatura ambiente, em 2 horas (Tabela 5, experimentos 1 a 7). Os resultados mostraram que se alcança 98 % de conversão após 6 reciclagens, acompanhada de mudança de cor desde o laranja até o incolor.

Tabela 5. Hidrogenação do 1,7-octadieno sob 40 bar de pressão de hidrogênio, 2 horas e temperatura ambiente com complexo monocatiônico.

Exper.	Recic.	Conv. %	Octano ^a %	Olefinas ^b %	FR (h ⁻¹)	NR	Cor da fase catalítica
1	-	68	71	29	113	226	Laranja
2	1 ^a	67	72	28	112	224	Laranja
3	2 ^a	64	73	27	108	216	Laranja claro
4	3 ^a	82	83	17	146	292	Amarelo
5	4 ^a	87	82	18	154	308	Amarelo
6	5 ^a	89	84	16	159	319	Quase Inc.
7	6 ^a	98	77	23	169	338	Incolor

Condições: $[Rh^{3+}] = 2,8 \times 10^{-2}$ mmol, 10,9 mmol de duplas, meio homogêneo; ^aproduto totalmente hidrogenado; ^bmistura de isômeros.

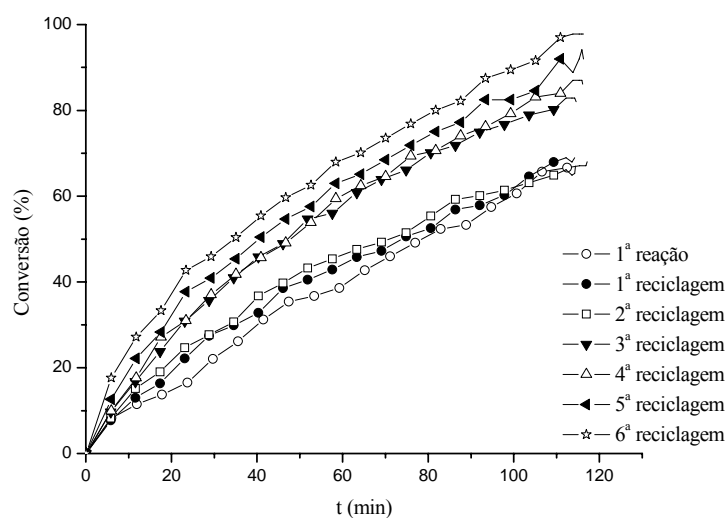


Figura 19. Curvas de reciclagens do catalisador na hidrogenação do 1,7-octadieno a 25°C e 40 bar de H₂, em 2 horas.

Utilizando-se um transdutor de pressão acoplado ao reator de aço, foi possível fazer o acompanhamento do consumo de gás das reações, podendo-se assim traçar gráficos de conversão do substrato ao longo do tempo. No gráfico da Figura 19 é possível observar que há uma ativação do sistema ao longo das reciclagens.

Para cada uma das reações mostradas na Figura 19 foram traçadas curvas de consumo do substrato em função do tempo a fim de calcularem-se as velocidades iniciais para cada caso, a partir dos pontos experimentais extraídos de cada gráfico, em conversões de 0 a 10%. Abaixo estão mostradas as regressões lineares obtidas em cada reação.

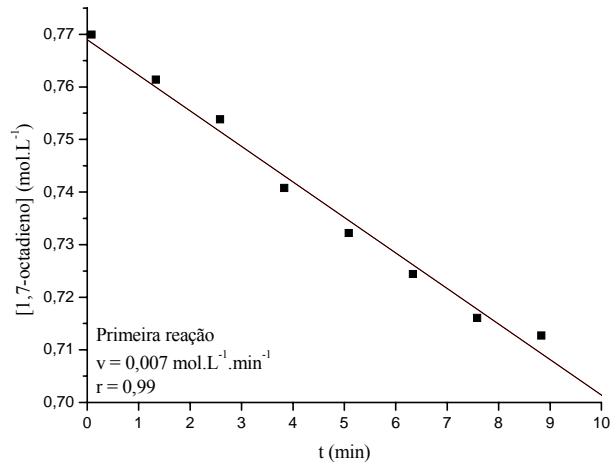


Figura 20. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na primeira reação do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19.

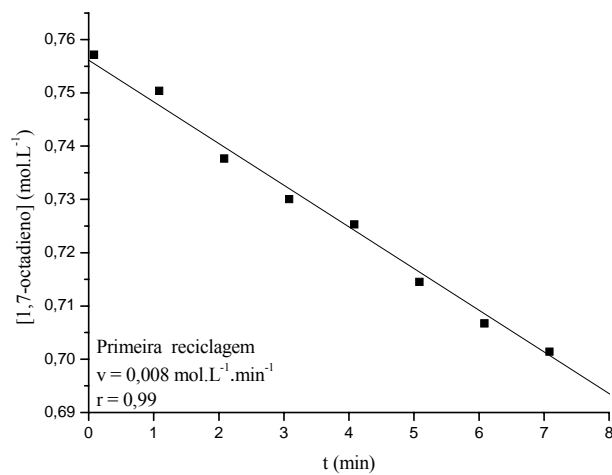


Figura 21. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na primeira reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19.

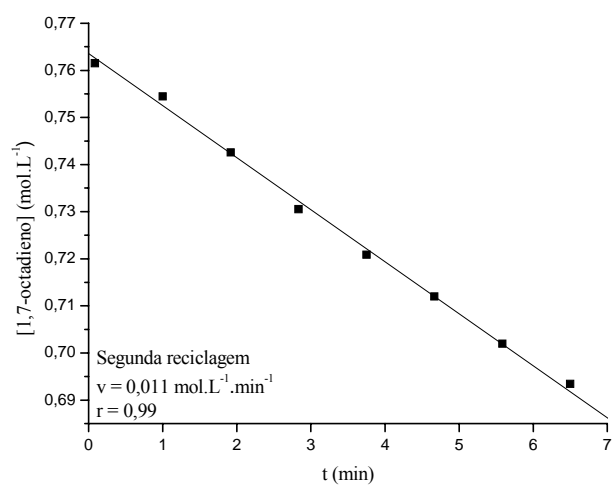


Figura 22. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na segunda reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19.

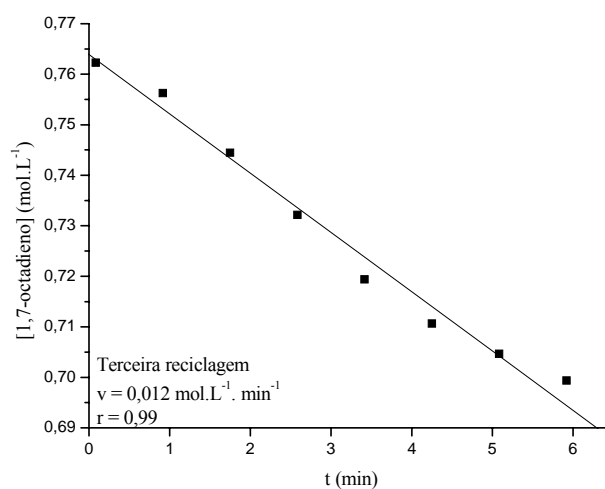


Figura 23. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na terceira reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19.

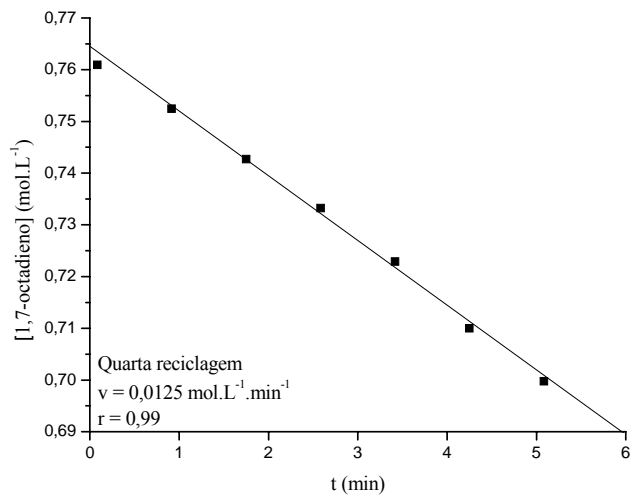


Figura 24. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na quarta reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19.

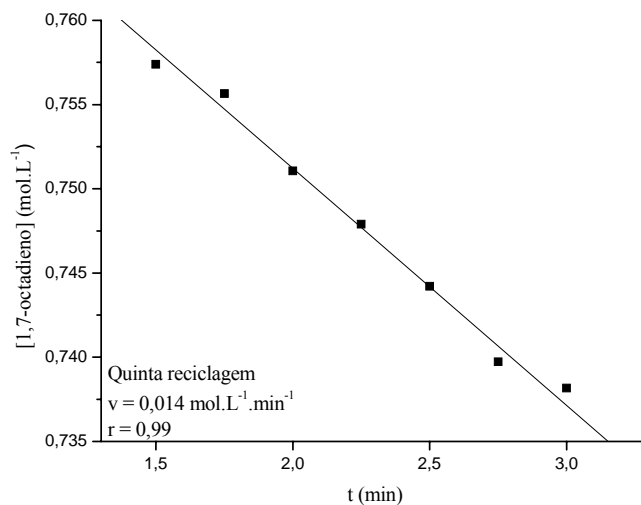


Figura 25. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na quinta reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19.

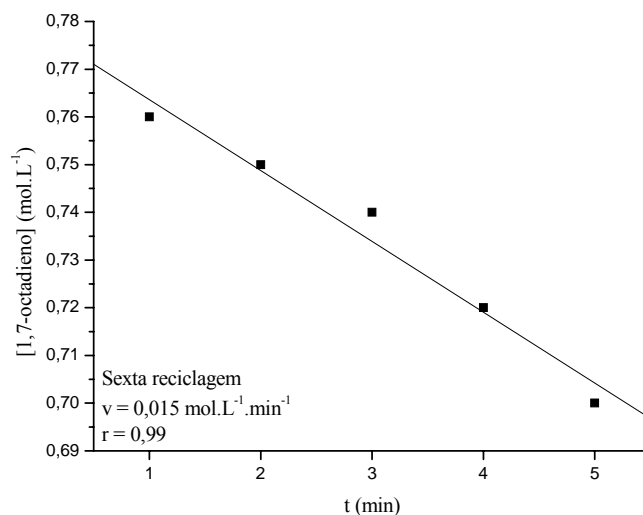


Figura 26. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,7-octadieno na sexta reciclagem do sistema. Os pontos foram extraídos da curva apresentada na Figura 19.

Na Figura 27 foi traçada uma curva correlacionando os valores das velocidades iniciais obtidas em cada gráfico com o número de reações (A). É possível notar que, a partir da 3ª reação (2ª reciclagem), há uma maior ativação do sistema catalítico, com crescimento linear da atividade (B) (coeficiente de correlação igual a 0,99 entre o 3º e 7º pontos).

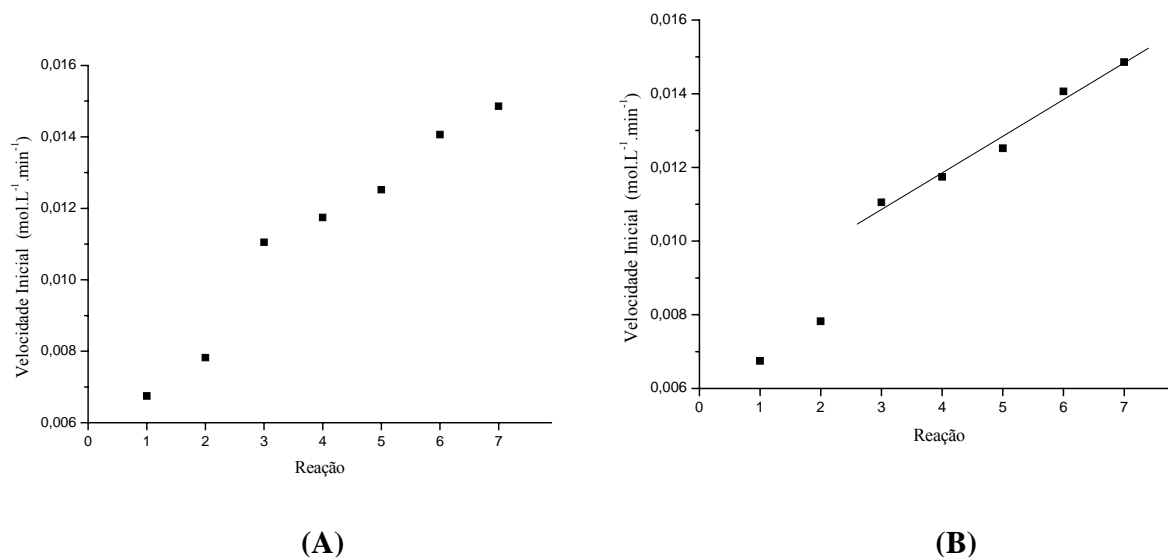


Figura 27. Relação entre as velocidades iniciais e as reciclagens nas reações de hidrogenação do 1,7-octadieno.

Os experimentos da Tabela 5 foram acompanhados por espectroscopia no ultravioleta visível. Todos os espectros da Figura 28 foram obtidos com a mesma concentração ($C = 1,9$ mM). A Figura 29 é a ampliação dos espectros da Figura 28, para melhor visualização. Observe-se que a solução torna-se incolor a partir da sexta reciclagem.

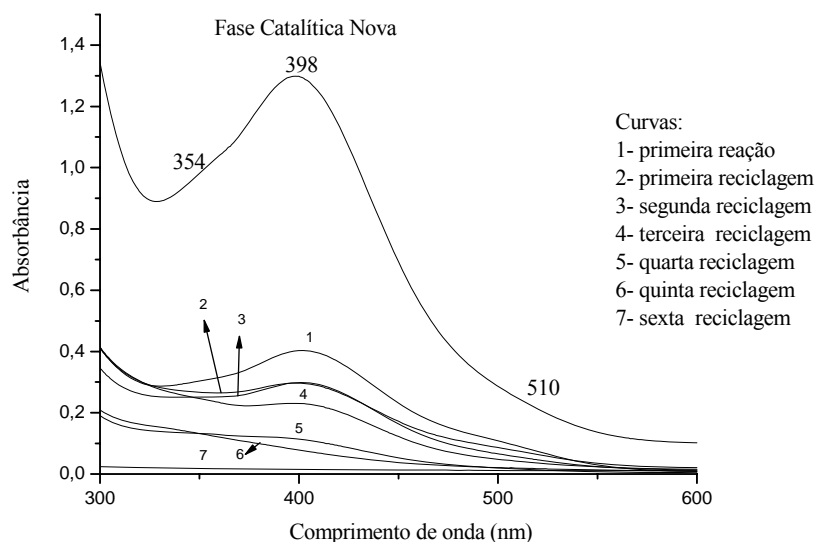


Figura 28. Espectros de absorção no ultravioleta das reciclagens da hidrogenação do 1,7-octadieno a 25 °C, 40 bar de hidrogênio, 2 horas (Tabela 5).

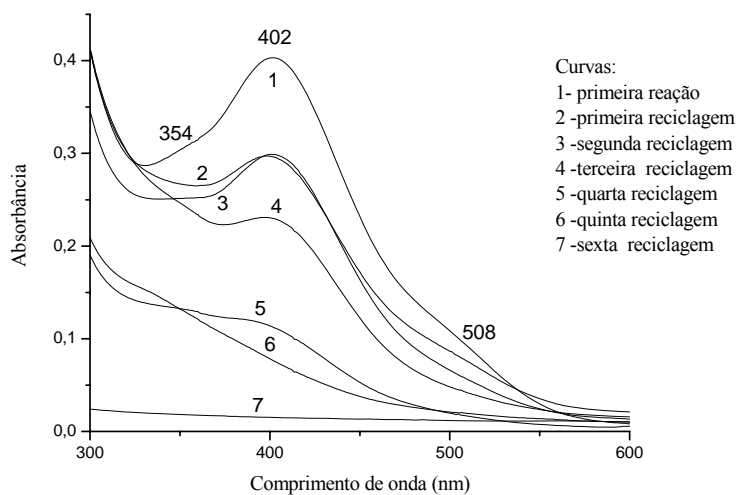


Figura 29. Ampliação dos espectros de absorção no UV / vis da Figura 28.

O espectro no UV/vis do precursor catalítico monocatiônico (fase catalítica nova) exibe bandas com máximos de absorção em 510 nm, 398 nm e 354 nm, relativo às bandas de transferência de carga. Quando a fase catalítica é submetida às reações de hidrogenação os espectros apresentam o mesmo número de bandas, porém um pouco deslocadas e com menor intensidade. Isso pode indicar que não houve a formação de outro complexo, mas sim uma mudança da espécie ativa ao longo das reciclagens. Essa mudança de coloração ao incolor também poderia estar relacionada à formação de uma espécie molecular que não apresente bandas de absorção no espectro visível ou com a formação de nanopartículas de ródio, estabilizadas pelo polímero.

4.2.3 Estudo da Ativação do Complexo Catalítico em Função das Reciclagens na Ausência de Substrato

Como já mostrado, o sistema catalítico formado por MeOH / PEO 3350 + precursor catalítico monocatiônico ativa-se ao longo das reações de hidrogenação sob pressão. Desse modo, desejou-se chegar à fase incolor (mais ativa) do sistema. Para isso, submeteu-se uma fase catalítica nova à pressão de 40 bar de hidrogênio molecular na ausência de substrato, na presença e na ausência de PEO. Com estes testes pretende-se observar se o substrato e/ou PEO têm influência no comportamento catalítico.

4.2.3.1 Sistema sem o poli(óxido de etileno)

Para realizar esse teste procedeu-se da seguinte maneira: solubilizaram-se 20 mg do complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ em 5 ml de metanol, formando uma solução laranja. Transferiu-se com cânula para o reator de aço sob atmosfera inerte e pressurizou-se a 40 bar de H_2 por 4 horas, com agitação magnética. Ao término da reação, transferiu-se a solução para um schlenk. Houve a formação de uma solução marrom escuro com precipitado cor de laranja, o qual foi identificado por IV como sendo o produto de partida. O precipitado foi removido da solução por centrifugação. Após ficar uma noite em repouso a solução tornou-se laranja novamente.

Essa solução foi outra vez submetida à pressão de 40 bar, por mais duas horas, tornando-se marrom (límpida, sem precipitados). Ao ficar uma noite em repouso voltou a ser laranja. Após

mais quatro tratamentos de 2 horas cada, sob 40 bar de pressão de H₂, a solução tornava-se marrom escuro, sem precipitados, voltando à cor laranja escura após uma noite em repouso. Após mais um tratamento de duas horas (o sétimo, totalizando 16 horas) a solução ficou definitivamente marrom escuro, sem precipitados.

Para analisar o complexo formado, realizou-se uma destilação “trap-a-trap” e secou-se o complexo sob vácuo, obtendo-se um sólido marrom escuro com rendimento de 50 % (m = 10 mg). O complexo isolado foi analisado pelas seguintes técnicas:

IV (DRIFTS) (anexo 7.1.4): $\nu_{\text{O-H}} = 3427\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H alifático}} = 2960\text{ cm}^{-1}$ e 2929 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}} = 1469\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-C}} = 1020\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{P-F}} = 873\text{ cm}^{-1}$, 862 cm^{-1} e 559 cm^{-1} ;

¹H-RMN (CD₂Cl₂, 200 MHz, δ em ppm) (anexo 7.2.5): δ 3,49 (**CH₃** – CH₃OH), δ 1,68 (**CH₃** – Cp*);

C, H, N: resultados experimentais: C = 27,24 %, H = 3,18%. Teórico: C = 25,24 %, H = 3,39 %;

UV / vis (CH₃OH) (anexo 7.3.3): 351 nm (ombro), 394 nm e 505 nm.

O solvente separado na destilação foi concentrado e analisado por CG. Por comparação com padrão de Cp*, ratificou-se que este ligante não foi hidrogenado, mostrando a grande resistência desse ligante.

Deste modo, concluiu-se que o complexo isolado é o $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$, di(hexafluorofosfato) de tris(metanol) (pentaapto pentametilciclopentadienila) ródio (III), (Figura 30), com massa molar 572,40 g.mol⁻¹. Provavelmente esse produto tenha se formado conforme a Equação 3.

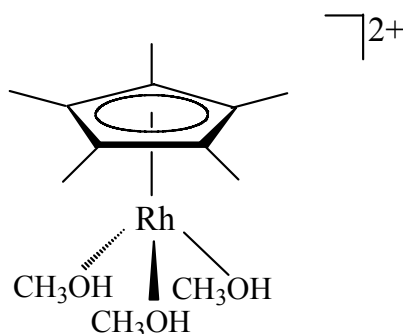
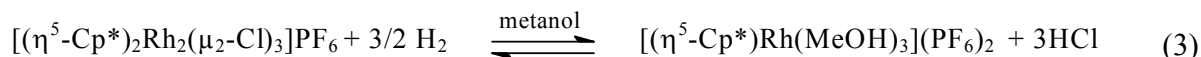


Figura 30. Estrutura do complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$.



A Figura 31 (A) mostra o espectro no UV / vis da fase catalítica marrom do experimento 2 (Tabela 4) com as bandas em 336 nm, 387 nm e 485 nm. Na Figura 31 (B) estão sobrepostos o espectro da Figura 31 (A) e o espectro do complexo isolado $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$. As diferenças nas bandas podem ser devidas à presença de substrato e/ou do PEO coordenados ao metal. Esses resultados indicam que os complexos isolado e aquele contido na fase catalítica do experimento 2 apresentam uma esfera de coordenação semelhante, ou seja, pode indicar que o complexo isolado, ou um outro semelhante, esteja envolvido nos ciclos das reações de hidrogenação estudadas.

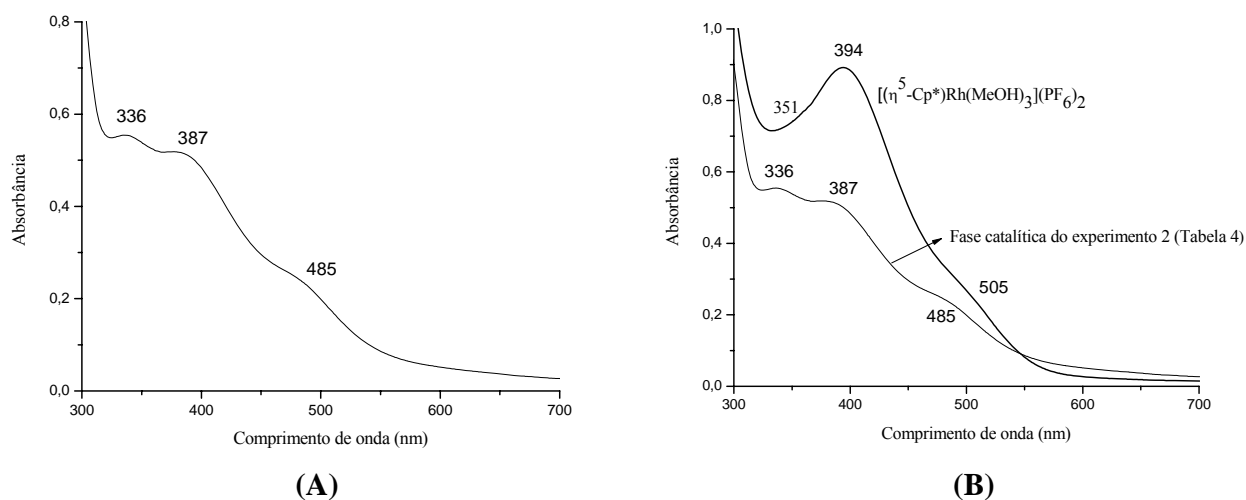


Figura 31. Espectro de absorção no ultravioleta: (A) fase catalítica marrom do experimento 2 (Tabela 4) e (B) sobreposição do espectro da Figura 30 (A) com o espectro do complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$ puro.

4.2.3.2 Sistema com o poli(óxido de etileno)

Realizou-se o mesmo tratamento do precursor catalítico monocatiônico sob pressão descrito acima, porém neste caso com 50 mg e 500 mg de PEO. Obteve-se o mesmo comportamento em relação ao desenvolvimento das cores. O rendimento, calculado subtraindo-se dos 50 mg iniciais 7 mg do complexo de partida (identificado por IV) que não reagiu, foi de 86 %. Este foi removido da solução por centrifugação antes da amostra ser seca a vácuo e armazenada sob argônio. O material isolado foi analisado pelas seguintes técnicas:

IV (DRIFTS) (anexo 7.1.5): $\nu_{\text{O-H}} = 3323 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H alifático}} = 2945 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1448 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-C}} = 1020 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-RMN (CD_2Cl_2 , 200 MHz, δ em ppm) (anexo 7.2.6): δ 3,60 (**CH₃** – CH₃OH) e δ 1,68 (**CH₃**– Cp*).

Devido à presença do PEO não foi possível realizar a caracterização por análise elementar (C, H, N) e os espectros no IV e de ¹H-RMN ficaram prejudicados devido às suas bandas. Desse modo, outras análises serão requeridas. Por exemplo, espectrometria de massas por elétron-spray (operando no modo positivo), já que a presença do polímero não interfere nesse tipo de análise.

Considerando os resultados, o PEO parece não interferir na formação do complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$.

4.2.3.2.1 Teste catalítico

O complexo isolado $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$ foi redissolvido em 7 ml de metanol seco para a realização dos testes catalíticos. Adicionaram-se 5,9 mmol de 1,5-COD (0,73 ml) à fase de catalisador. A solução tornou-se marrom avermelhada. Transferiu-se para o reator de aço com cânula e pressurizou-se com 40 bar de H₂.

A primeira reação foi realizada em 20 minutos. Ao final desse tempo o reator foi despressurizado e a solução transferida para schlenk, com cânula sob argônio. A coloração era bordô escura, sem precipitados. A conversão obtida na primeira reação foi de 84%. Na Tabela 6 apresentam-se as reciclagens.

Tabela 6. Hidrogenação do 1,5-COD sob 40 bar de hidrogênio a 25 °C.

Exper.	t (min)	Cores inicial / final	Conv. %	COE ^a %	COA ^b %
1 ^a reação	20	marrom / bordô escuro	84	47	52
1 ^a recic.	120	bordô escuro / bordô claro	100	2	98
2 ^a recic.	20	bordô claro / bordô claro	87	50	49
3 ^a recic.	20	bege / bege claro	93	25	75

Condições: $[\text{Rh}^{3+}] = 5,9 \times 10^{-2}$ mmol, 1,5-COD = 5,9 mmol; ^aporcentagem de cicloocteno; ^bporcentagem de ciclooctano.

A primeira reciclagem foi realizada em 2 horas para comparação com o experimento 15 da Tabela 4, onde se está trabalhando com o catalisador ativo. Observou-se que os dois catalisadores mostraram 100 % de conversão com praticamente as mesmas seletividades. Isso pode indicar que os complexos apresentam o mesmo mecanismo de hidrogenação.

Nas 2^a e 3^a reciclagens nota-se uma mudança de cores da fase do catalisador, semelhante à observada nos experimentos catalíticos, indicando que as espécies ativas geradas podem ser as mesmas em ambos os casos.

A julgar pelos dados espectroscópicos com e sem o poli(óxido de etileno) pode-se dizer que o PEO não interfere na formação das espécies. Por outro lado, a presença do substrato é requerida para que se observe a evolução de cores do laranja ao incolor, pois, submetendo-se uma fase catalítica nova sem substrato às mesmas condições de pressão, temperatura e tempo necessárias para chegar ao sistema incolor, obtém-se somente uma solução de coloração marrom. Isso sugere uma participação ativa do substrato na formação da esfera de coordenação das diferentes espécies catalíticas.

4.2.3.3 Estudo da Formação do Complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$

Conforme discutido anteriormente, o complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$ foi isolado no processo descrito no item 4.2.3.1. Esse complexo necessitou de 7 ciclos sob 40 bar de pressão de H₂ (totalizando 16 horas) para ser formado. A dificuldade na formação desse complexo pode estar relacionada à reversibilidade de sua formação (Equação 3). Acredita-se que a adição de uma base promova o deslocamento da reação para a direita, na medida em que remove o HCl.

Com o objetivo de comprovar essa hipótese, adicionou-se 17 mg ($8,1 \times 10^{-3}$ mmol) de K_3PO_4 seco (essa base foi escolhida uma vez que é uma base adequada para consumir H^+ em reações de Suzuki³⁷) a uma solução de 20 mg ($2,7 \times 10^{-3}$ mmol) de precursor catalítico monocatiônico em 12 ml de metanol. A reação foi realizada em fluxo de hidrogênio de 80 $ml \cdot min^{-1}$ por 5 horas. Observou-se que a cor da solução passou do laranja para o amarelo, indicando que a reação não se completara. Então se transferiu a solução para o reator de aço e pressurizou-se com 40 bar de hidrogênio, por 2 horas. Ao término da reação a solução apresentou-se muito escura. Após uma noite em repouso, a solução apresentou-se marrom, não retornando ao laranja. Isso sugere que o HCl tenha sido removido da solução pelo K_3PO_4 adicionado, conforme genericamente apresentado na Equação 4.



Embora se tenha obtido uma solução de coloração semelhante à esperada (marrom), provavelmente tenha-se uma mistura de complexos catiônicos com diferentes contra-íons: PF_6^- , HPO_4^{2-} e $H_2PO_4^-$. Isso poderia explicar as diferenças observadas no espectro no UV / vis (Figura 32).

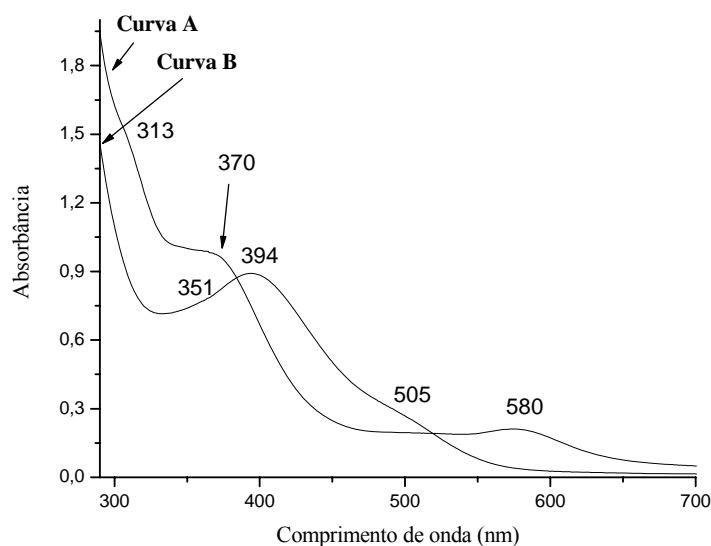


Figura 32. Espectros no UV / vis do complexo isolado nesse teste (**Curva A**) e do complexo $[(\eta^5-Cp^*)Rh(MeOH)_3](PF_6)_2$ (**Curva B**).

4.2.4 Estudo da Hidrogenação do 1,9-decadieno em Condições Otimizadas

A hidrogenação do 1,9-decadieno foi realizada em meio homogêneo formado por uma nova solução do precursor catalítico monocatiônico dissolvido em metanol + PEO 3350. Este teste teve por objetivo comprovar a grande resistência do sistema catalítico e seu comportamento de ativação ao longo das reciclagens, já mostrado no caso do 1,7-octadieno.

As reações foram realizadas sob pressão de 40 bar de hidrogênio e temperatura ambiente. Os isômeros *cis* e *trans*-2-deceno e *trans*-3-deceno foram identificados por CG / EM. Outro isômero foi detectado por CG, porém não foi identificado devido à sua baixa concentração. Para uma melhor visualização, na Tabela 7, as concentrações dos isômeros foram somadas.

Tabela 7. Reações de hidrogenação homogêneas do 1,9-decadieno com a mesma fase de complexo monocatiônico.

Exper.	Recic.	t (h)	p (bar)	Conv. %	Decano ^a %	Olefinas ^b %	FR (h ⁻¹)	NR	Cor da fase catalítica
1	-	2	40	62	39	61	83	166	Laranja
2	1 ^a	2	40	72	38	62	96	192	Laranja
3	2 ^a	2	40	87	63	37	137	273	Amarelo
4	3 ^a	2	40	95	82	18	167	333	Amarelo
5	4 ^a	2	40	95	89	11	173	346	Bege
6	5 ^a	2	40	95	90	10	174	348	Bege claro
7	6 ^a	2	40	100	93	7	186	372	Bege claro
8	7 ^a	2	40	100	90	10	183	366	Bege claro
9	8 ^a	2	40	100	90	10	183	366	Bege claro
10	9 ^a	2	40	100	90	10	183	366	Bege claro
11	10 ^a	2	40	100	94	6	187	374	Bege claro
12	11 ^a	2	40	100	92	8	185	370	Bege claro
13	12 ^a	0,16	40	100	95	5	2350	376	Bege claro
14	13 ^a	0,16	40	100	90	10	2290	366	Bege claro
15	14 ^a	0,16	40	100	94	6	2335	374	Bege claro
16	15 ^a	0,16	40	100	96	4	2362	378	Bege claro
17	16 ^a	0,16	40	100	97	3	2374	380	Bege claro

18	17 ^a	0,16	40	100	96	4	2362	378	Bege claro
19	18 ^a	0,16	40	100	97	3	2374	380	Bege claro
20	19 ^a	0,16	40	100	93	7	2326	372	Bege claro
21	20 ^a	0,16	40	100	98	2	2387	382	Bege claro
22	21 ^a	0,08 ^c	50	100	97	3	4749	380	Bege claro
23	22 ^a	0,10 ^c	40	100	98	2	3818	382	Bege claro
24	23 ^a	0,20 ^c	30	100	91	9	1842	368	Bege claro
25	24 ^a	0,45 ^c	20	100	90	10	814	366	Bege claro

Condições: $[Rh^{3+}] = 2,8 \times 10^{-2}$ mmol, 10,8 mmol de duplas, temperatura ambiente; ^aproduto totalmente hidrogenado; ^bsoma das porcentagens dos isômeros; ^ctempo para conversão completa.

Na Tabela 7, os experimentos 1 a 7 mostram um aumento na taxa de conversão em função das reciclagens. A Figura 33 mostra o perfil de atividade do catalisador recém preparado (1^a reação) e do catalisador em atividade máxima (22^a reciclagem).

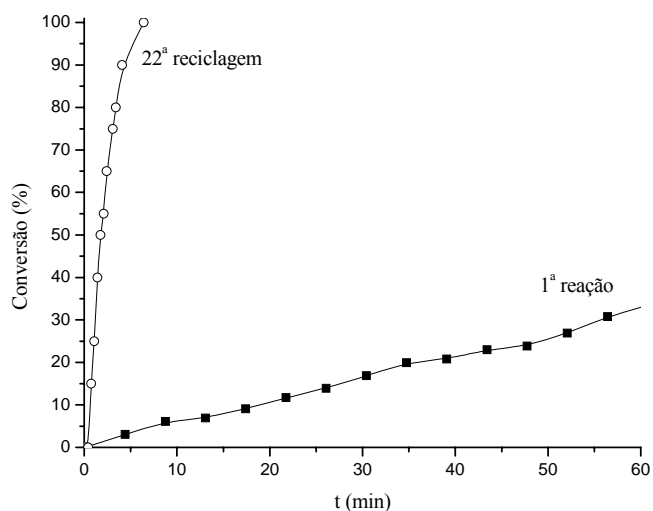


Figura 33. Curvas de hidrogenação do 1,9-decadieno mostrando as diferenças nas atividades da primeira reação (■) e da 22^a reciclagem (○) (Tabela 7).

Pelo espectro no UV / vis (Figura 34) nota-se a mudança na coloração da solução ocorrida nos experimentos 1 e 25 (Tabela 7). Também é apresentado na Figura 34 o espectro da fase catalítica nova, para comparação. Do mesmo modo observado nas reações de hidrogenação do

1,7-octadieno, há um deslocamento da banda em 398, porém nesse caso para 408 nm, após a primeira hidrogenação, enquanto que a banda em 354 nm sofre também um pequeno deslocamento, porém para comprimento de onda menor.

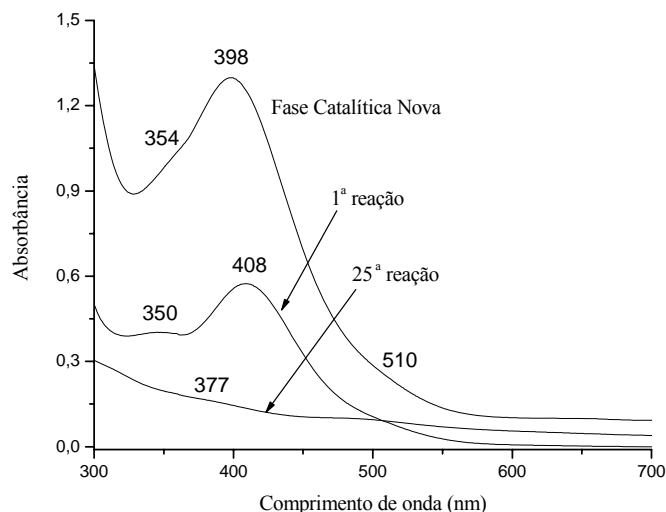


Figura 34. Espectros de absorção no UV / vis de uma fase catalítica nova, da primeira reação (experimento 1) e da 25ª reação (experimento 25) da hidrogenação do 1,9-decadieno, a 25°C e 40 bar de hidrogênio (Tabela 7).

Esses resultados também estão de acordo com o que foi constatado para o caso da hidrogenação do 1,7-octadieno no que se refere ao perfil de ativação ao longo das reciclagens, mostrando que esse comportamento independe do substrato.

A atividade catalítica apresentada por esse sistema é superior às obtidas por precursores catalíticos de metais de transição, sob condições reacionais similares, apresentadas na literatura. Por exemplo, Choukroun e co-autores realizaram a hidrogenação do 1,7-octadieno com o complexo $[\text{Cp}_2\text{ZrH}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)]_n$ (Cp = ciclopentadienila) e obtiveram uma FR de 100 h^{-1} . Já para o 1,5-COD determinou-se 233 h^{-1} . Para ambos os substratos as condições reacionais foram de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e 40 bar de pressão de hidrogênio⁴⁰. Deve-se ressaltar que nosso sistema apresentou uma FR de 720 h^{-1} na hidrogenação do 1,7-octadieno e 798 h^{-1} para o 1,5-COD (Tabela 4), nas condições de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e 40 bar de pressão de hidrogênio.

Angulo *et al.*⁵⁵ obtiveram, na hidrogenação do 1-octeno com o complexo [Ni(*o*-MeO-dppp) (OAc)₂] (*o*-MeO-dppp = 1,3-bis (di (*o*-metóxfenilfosfina)propano), uma FR de 1480 h⁻¹. Porém, na hidrogenação do 1,7-octadieno esse valor caiu para 30 h⁻¹ (condição reacional: p = 50 bar de hidrogênio e 50 °C). O grupo de Dupont⁴⁹, na hidrogenação bifásica do 1,7-octadieno com Pd(acac)₂ no líquido iônico BMI.BF₄ (BMI = 1-butil-3-metilimidazólio), obteve uma FR de somente 14 h⁻¹ (p = 10 bar de hidrogênio e 50 °C).

Sob condições mais brandas, o grupo de Pregaglia realizou a hidrogenação do 1,5-COD com o complexo [Rh(CO)₂PPh₃]₂ . 2C₆H₆ obtendo uma FR de 21 h⁻¹ nas condições de 15 bar de pressão de hidrogênio e 90 °C⁴³.

4.2.4.1 Determinação da Ordem de Reação em Relação à Concentração do Substrato

A lei de velocidade de uma reação de primeira ordem para o consumo de um reagente A é dada por:

$$v_A = k.[A] \quad (5)$$

Pode-se explicitar essa lei de velocidade sob a forma de uma equação diferencial:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k.[A] \text{ (Lei Cinética Diferencial)} \quad (6)$$

Aplicando-se a integral resulta:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (7)$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k.t \quad \therefore \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k.t \text{ (Lei Cinética Integrada)} \quad (8)$$

Se for traçado um gráfico do logaritmo natural da razão entre a concentração de A e a concentração inicial com o avanço do tempo, o resultado é uma reta decrescente, ou seja, há um consumo linear do reagente A com o tempo.

Assim, para determinar-se a ordem da reação em relação ao 1,7-octadieno (dados do experimento 7, Tabela 5) e ao 1,9-decadieno (dados do experimento 23 da Tabela 7), traçaram-se os gráficos (A) e (B) da Figura 35. Desse modo, observou-se que as reações são de primeira ordem em relação a ambos os substratos.

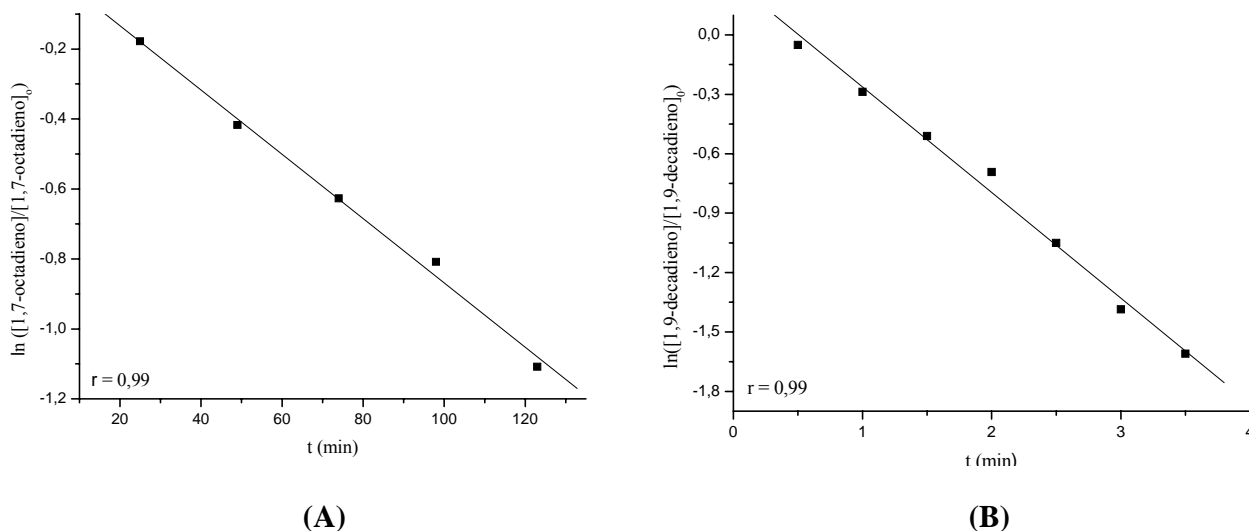


Figura 35. Determinação da ordem de reação em relação às concentrações dos substratos 1,7-octadieno (A) e 1,9-decadieno (B).

4.2.4.2 Estudo da Influência da Pressão de Hidrogênio na Ordem de Reação

A ordem de reação também pode ser determinada através do Método das Velocidades Iniciais. Esse método consiste em medir a velocidade no início da reação (baixas conversões) para diferentes concentrações iniciais dos reagentes. Aplicando-se esse método, as influências das concentrações do substrato e do catalisador são eliminadas, ou seja, não há interferência desses fatores na determinação da ordem.

Assim, para determinar-se a influência da pressão de hidrogênio molecular na velocidade da reação, aplicou-se o Método das Velocidades Iniciais. Para isso, realizaram-se experimentos variando a pressão desde 20 bar até 50 bar (Experimentos 22 a 25 da Tabela 7). As curvas de conversão *versus* tempo estão apresentadas na Figura 36.

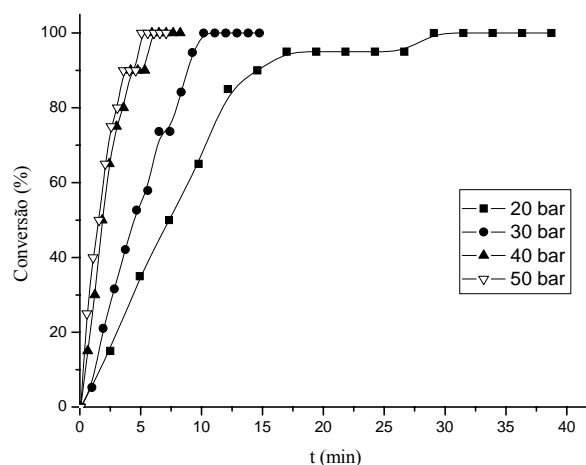


Figura 36. Curvas de hidrogenação do 1,9-decadieno variando a pressão de hidrogênio.

Foram calculadas as velocidades iniciais para um intervalo de 0 a 15 % de conversão em cada reação em função do tempo. Abaixo estão apresentadas as regressões lineares obtidas através dos pontos experimentais extraídos das curvas de hidrogenação apresentadas na Figura 35, em função do tempo. Nesse caso, devido às altíssimas taxas de conversão do substrato, o tempo de aquisição dos dados, registrado pelo conversor utilizado para monitorar a queda de pressão, não foi o suficiente para registrarem-se mais pontos para as conversões de até 15 %. Devido a isso, os gráficos das Figuras 37 à 40 possuem somente 3 pontos.

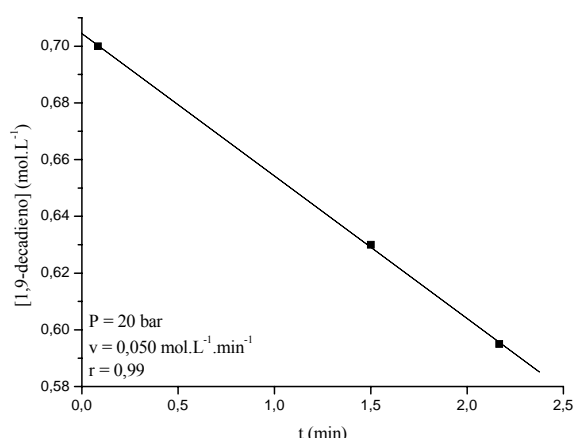


Figura 37. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,9-decadieno sob pressão de 20 bar de hidrogênio (experimento 25, Tabela 7).

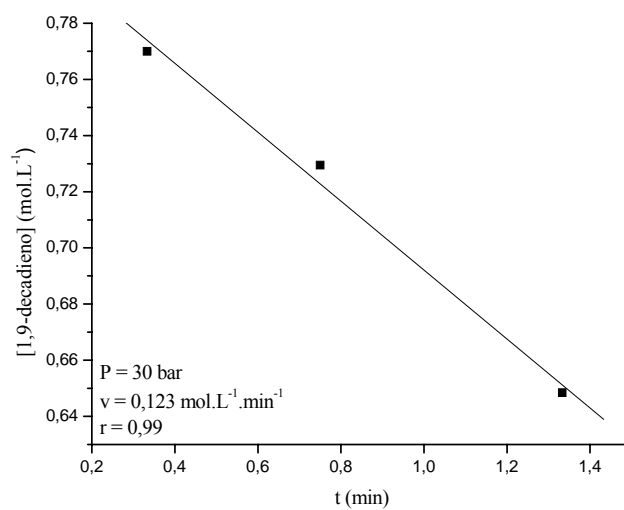


Figura 38. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,9-decadieno sob pressão de 30 bar de hidrogênio (experimento 24, Tabela 7).

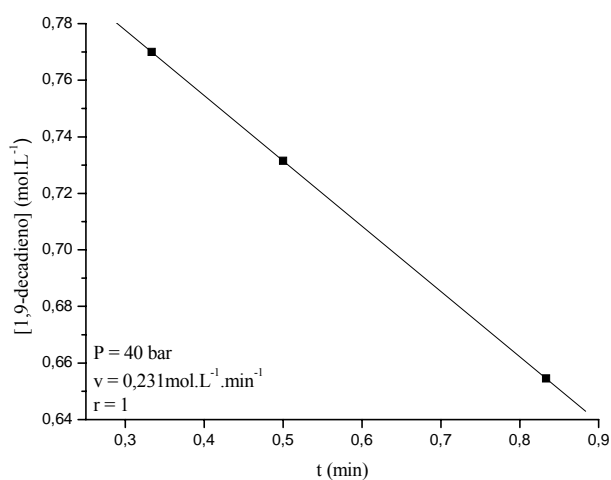


Figura 39. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,9-decadieno sob pressão de 40 bar de hidrogênio (experimento 23, Tabela 7).

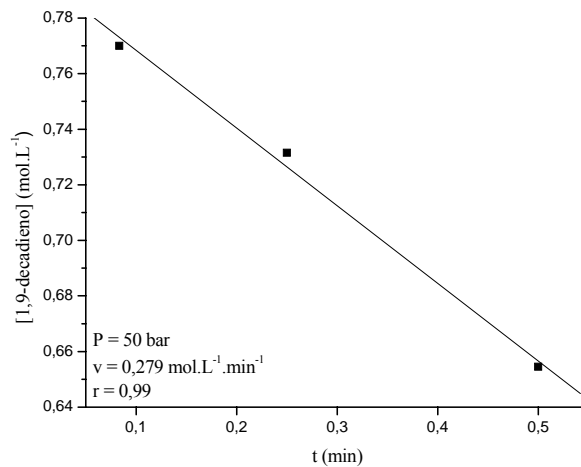


Figura 40. Determinação da velocidade inicial de consumo do 1,9-decadieno sob pressão de 50 bar de hidrogênio (experimento 22, Tabela 7).

A lei de velocidade para uma reação do tipo $aA \rightarrow \text{produtos}$ é dada por:

$$v_A = k.(p_A)^x \quad (9)$$

A fim de determinar-se a ordem de reação (x), deve-se aplicar o logaritmo nos dois lados da equação:

$$\ln v_A = \ln k + x. \ln p_A \quad (10)$$

De acordo com a Equação 10, a ordem de reação é determinada traçando-se um gráfico do logaritmo natural da velocidade inicial *versus* o logaritmo natural da pressão. Assim, a partir das velocidades iniciais determinadas para cada pressão, foi traçado um gráfico do logaritmo natural das velocidades iniciais *versus* o logaritmo natural das pressões (Figura 41) onde se observa uma linearidade até o 3º ponto, indicando ordem 1 até a pressão de 40 bar. A partir deste valor a ordem de reação experimental tende a zero, indicando que ocorreu a saturação do gás hidrogênio no líquido.

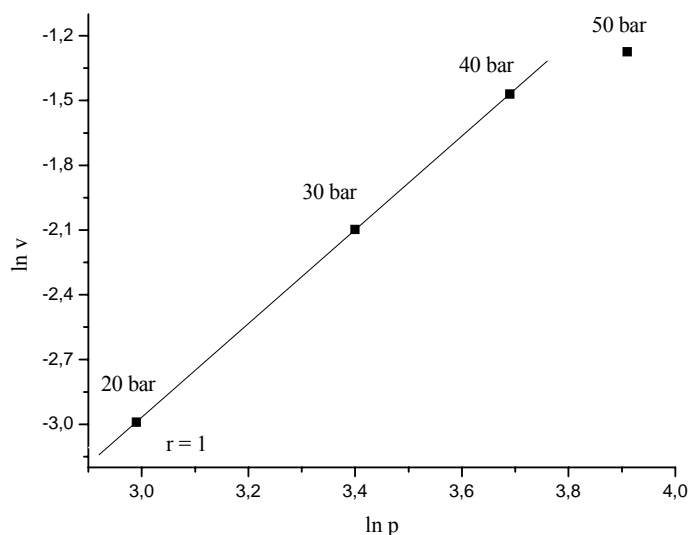


Figura 41. Relação entre os logaritmos naturais da pressão de hidrogênio (p) e velocidades iniciais das reações de hidrogenação do 1,9-decadieno.

4.3 ESTUDOS SOBRE A NATUREZA DO CATALISADOR

Um sistema é dito coloidal quando há uma suspensão de partículas muito pequenas, com dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1 μm ⁵⁶.

As propriedades dos catalisadores moleculares, heterogêneos e das nanopartículas são diferentes. Como já discutido ao longo deste trabalho, os catalisadores moleculares apresentam seletividade e atividade melhores do que os catalisadores heterogêneos, enquanto que estes apresentam vida útil maior. Já as nanopartículas, apresentam uma seletividade bem inferior aos catalisadores moleculares. Isto se deve aos diferentes sítios ativos na superfície metálica, além da variação da quantidade em função do tamanho da partícula. Em relação à vida útil, as nanopartículas também perdem para os catalisadores moleculares, uma vez que elas são estáveis somente cineticamente, o que leva à aglomeração e uma conseqüente diminuição da atividade catalítica.

Uma vez que as condições reacionais das hidrogenações realizadas neste trabalho (40 bar de pressão de hidrogênio, extenso número de reciclagens, presença de polímero (meio

estabilizador)) podem levar à formação de nanopartículas, foi realizado um estudo com o objetivo de verificar se há formação dessas nanopartículas após a mesma fase catalítica realizar um grande número de reciclagens.

A diferenciação entre um complexo molecular e uma partícula metálica suspensa é difícil, uma vez que soluções coloidais parecem homogêneas aos olhos. Na literatura, o grupo de Finke estuda métodos para diferenciar esses tipos de catalisadores. Dentre os diversos experimentos possíveis para a diferenciação entre os dois sistemas catalíticos estão a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), envenenamento com ligantes, estudo cinético, hidrogenação de arenos, entre outros⁵⁷.

4.3.1 Teste de Reatividade: Hidrogenação do Benzeno

É sabido da literatura que a maioria das reações de hidrogenação catalítica do benzeno são realizadas a partir de catalisadores heterogêneos^{57a,58}. Portanto, essa reação pode ser um primeiro indício sobre a espécie catalítica presente no sistema.

Foi realizado um teste na hidrogenação do benzeno utilizando uma fase catalítica formada pelo complexo monocatiônico $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ solubilizado em metanol + PEO 3350. A reação de hidrogenação foi realizada em meio homogêneo com uma fase catalítica incolor ativa, a qual realizou 9 reciclagens na hidrogenação do substrato 1,7-octadieno. As condições reacionais foram 40 bar de pressão de hidrogênio e temperatura ambiente, por 18 horas ($[\text{Benzeno}]/[\text{Rh}] = 200$).

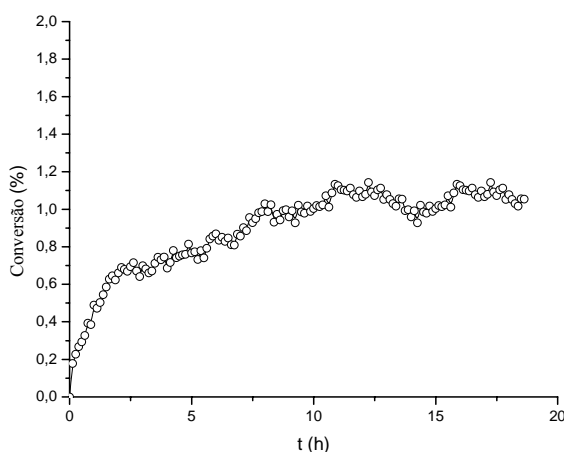


Figura 42. Hidrogenação do benzeno com precursor catalítico monocatiônico, sob 40 bar de pressão de hidrogênio, temperatura ambiente, 18h.

Obteve-se aproximadamente 1 % de conversão em 18 horas de reação, o que mostra a grande dificuldade na hidrogenação desse substrato. Nanopartículas de ródio, na literatura, hidrogenam o benzeno em condições brandas (4 bar de pressão de hidrogênio, 75 °C) com conversão completa em 2,5 horas⁴⁷.

Este resultado é apenas um primeiro indício de que a catálise possa estar ocorrendo por catalisador molecular.

4.3.2 Inibição Catalítica por CS₂

O teste com CS₂ tem por objetivo bloquear o acesso do substrato ao sítio ativo, através da sua ligação ao centro metálico.

Assim, o envenenamento do catalisador com menos de 1 equivalente de ligante sugere que o catalisador seja heterogêneo, pois nem todos os átomos metálicos estão participando da catálise. Portanto, caso o catalisador seja molecular, mais do que 1 equivalente é normalmente necessário para envenená-lo completamente⁵⁹.

Para este teste, foi utilizada uma fase catalítica formada pelo complexo monocatiônico $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ solubilizado em metanol + PEO 3350 ativa, após esta já ter realizado 4 reciclagens na hidrogenação do substrato 1,9-decadieno (com 100 % de conversão em reação de 2 horas). Neste caso foram adicionados 2 ml de n-heptano ao sistema para a retirada de amostras durante o período da reação.

Deste modo, adicionou-se 0,1 equivalentes de CS₂ ($2,8 \times 10^{-3}$ mmol) ao sistema catalítico já com 36,5 % de conversão (determinada por CG), contendo $2,8 \times 10^{-2}$ mmol de ródio. Obteve-se 97 % de conversão, em 2 horas. Conseqüentemente, isto indica uma catálise molecular.

4.3.3 Perfil Cinético: Observação de Período de Indução nas Curvas de Hidrogenação

A observação de período de indução é característico de formação nanopartículas⁵⁷.

Na Figura 43 (A) está apresentada a curva de hidrogenação da 1ª reação do substrato 1,9-decadieno (experimento 1, Tabela 7) e em (B) a curva de hidrogenação da 23ª reação (experimento 23, Tabela 7). Nota-se que não é observado período de indução em nenhum dos

casos, ou seja, as curvas não têm perfil sigmoidal, o que sugere que não há formação de nanopartículas.

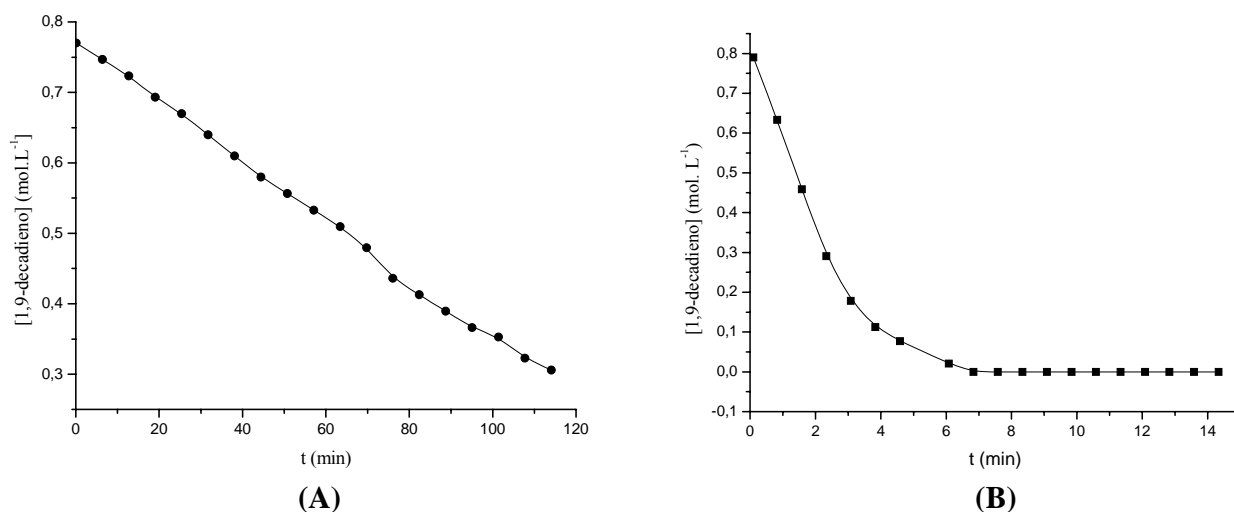


Figura 43. Curvas de hidrogenação do 1,9-decadieno: (A) primeira reação (experimento 1) e (B) 23^a reação (experimento 23) da Tabela 7.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para essa análise, uma amostra de uma fase catalítica ativa foi retirada diretamente da solução contendo o complexo monocatiônico, PEO 3350 e metanol.

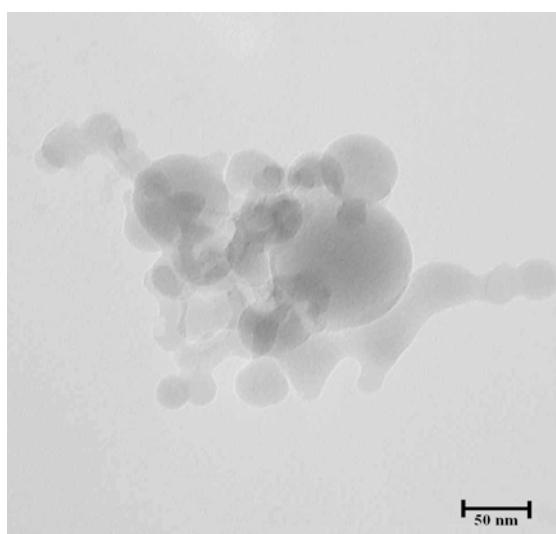


Figura 44. Micrografia eletrônica de transmissão de uma fase catalítica incolor ativa.

A micrografia (Figura 44) não mostra a presença de partículas, podendo-se observar somente o PEO. Este é mais um indício de que não há presença de colóides na solução catalítica.

4.3.5 Espalhamento de Luz

Para essa análise foi utilizada uma fase incolor de complexo monocatiônico em metanol + PEO 3350 (7 ml), já utilizado em reações de hidrogenação, onde mostrava alta atividade catalítica. Para a análise, a amostra foi centrifugada para eliminar qualquer traço de interferentes sobrenadantes.

Não foi observada a presença de partículas na solução incolor. Deste modo, a análise não foi conclusiva sobre a presença ou não das nanopartículas. O fato pode ser devido à ausência de contraste entre as partículas e o solvente, e não somente ao fato de não haver as partículas.

Após a análise a solução foi recolocada em schlenk e, a fim de analisar a atividade catalítica desta fase após ser centrifugada, a mesma foi submetida às condições de hidrogenação já utilizadas de praxe (40 bar de pressão de hidrogênio e temperatura ambiente) na hidrogenação do substrato 1,7-octadieno, não se observando queda na atividade catalítica.

O fato de o teste catalítico ter mostrado praticamente a mesma atividade antes e depois da centrifugação pode indicar que não houve mudança da espécie ativa.

Além desses testes realizados deve-se levar em conta também que não se visualizaram precipitados na solução catalítica em nenhum momento de qualquer reação. Isso indicaria a formação de Rh (0) ou precipitados metálicos.

Visto todos os experimentos realizados, leva-se a acreditar que se tem uma catálise molecular, já que nenhum dos testes mostra nitidamente a formação de colóide.

5. CONCLUSÕES

O sistema de fases formado por n-heptano / PEO 3350 + MEOH e complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ mostrou ser um sistema catalítico muito ativo frente à reação de hidrogenação do 1-hexeno. A hidrogenação dessa olefina teve seu rendimento bastante melhorado com pequenas modificações na geometria do reator de vidro, alcançando-se altas conversões sob condições brandas de reação (fluxo de hidrogênio e temperatura ambiente). Com as condições sob fluxo otimizadas foram testadas as olefinas 1-octeno e 1-deceno, as quais mostraram menor atividade em relação ao 1-hexeno, nas mesmas condições. Essa diferença de reatividade pode estar relacionada a uma maior dificuldade de acesso da ligação dupla ao metal devido ao aumento na cadeia carbônica. Todas as reações de hidrogenação das olefinas foram realizadas com a mesma fase catalítica, a qual apresentou grande resistência, uma vez que pôde ser utilizada por no mínimo 22 reciclagens. Além disso, permitiu uma fácil e rápida separação dos produtos (decantação), após cada reação.

O sistema formado por PEO 3350 + MEOH e complexo $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ também foi aplicado para reações de hidrogenação dos dienos 1,7-octadieno, 1,9-decadieno e 1,5-ciclooctadieno. Essas reações requereram condição mais drástica em relação ao hidrogênio, necessitando de 40 bar de pressão para conversão completa em temperatura ambiente. Assim, pôde-se alcançar uma FR em torno de 5000 h^{-1} na hidrogenação do 1,9-decadieno, com as condições reacionais otimizadas. Durante as reciclagens observou-se uma ativação do sistema catalítico, o qual foi acompanhado por mudanças na coloração da solução, desde o marrom até o incolor. Essa variação de cores pôde ser atribuída a mudanças da espécie ativa ao longo das reciclagens.

Estudos cinéticos das reações de hidrogenação do 1,7-octadieno e 1,9-decadieno mostraram que as mesmas seguem um mecanismo de primeira ordem em relação às suas concentrações. Em relação à pressão de hidrogênio também foi determinada primeira ordem até pressão de 40 bar, em estudo com o 1,9-decadieno.

A diferença nas conversões entre as olefinas e os dienos pode estar relacionada aos diferentes modos de coordenação dos substratos ao metal, onde os dienos podem formar quelato com o ródio, enquanto as olefinas se coordenam somente por 1 ligação dupla. A hidrogenação do

1,5-COD pode ser mais difícil devido à formação de um quelato cíclico, que seria mais estável do que os quelatos formados pelos dienos abertos.

Buscando-se identificar alguma espécie ativa envolvida nas hidrogenações, foram realizados experimentos com o complexo monocatiônico sob as mesmas condições reacionais utilizadas nas reações de hidrogenação (pressão de hidrogênio de 40 bar e tempo de 2 horas) sem substrato, com e sem PEO. Em ambos os casos, após 7 reciclagens (tempo total de 16 horas), a cor final da solução foi marrom. Assim, o substrato parece ser essencial para a coloração final da solução reacional (a forma mais ativa do catalisador). Nos experimentos realizados sem PEO foi possível isolar e caracterizar o complexo catiônico de ródio $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$ através de espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta visível, ressonância magnética nuclear de próton e C, H, N. Nos experimentos realizados na presença de PEO esse complexo provavelmente também foi formado. Assim, concluiu-se que o polímero parece não influenciar na formação do complexo.

Enquanto muitos processos catalíticos apresentam limitações quanto ao número de reciclagens além da dificuldade de preparação dos precursores, com o nosso sistema foi possível realizar um grande número de reciclagens (pelo menos 25) sem perda de atividade, mostrando a sua grande resistência. Também permitiu uma fácil e rápida separação dos produtos após cada reação, além de apresentar atividade catalítica superior àquelas obtidas por precursores catalíticos de metais de transição, sob condições reacionais similares.

Em relação à lixiviação do metal para a fase extratora (n-heptano), foi determinado na literatura que o complexo $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ apresentou uma perda total de metal de 0,083 % após 8 reciclagens⁹. Uma vez que o nosso sistema realizou mais que o triplo de reciclagens sem comprometer a atividade ao longo das reações, pode-se considerar que a lixiviação de ródio seja inferior a esse valor. Assim, também foi possível mostrar que o ligante Cp* é mais efetivo que a fosfina para estabilizar o catalisador molecular.

Foram realizados alguns testes cinéticos (perfil de consumo de substrato, envenenamento por CS₂ e reatividade frente ao benzeno), além de análises de microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento de luz a fim de elucidar a natureza física do catalisador como molecular ou coloidal. Todos os testes evidenciaram um processo catalítico molecular.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wachsen, O.; Himmler, K.; Cornils, B.; *Catal. Today*. **1998**, *42*, 373.
2. Toth, Z.; Joo, F.; Beck, M. T.; *Inorg. Chim. Acta*. **1980**, *42*, 153.
3. Juliette, J. J. J.; Horváth, I. T.; Gladysz, J. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1610.
4. Rutherford, D.; Juliette, J. J. J.; Rocaboy, C.; Horváth, I. T.; Gladysz, J. A.; *Catal. Today*. **1998**, *42*, 381.
5. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta*. **1997**, *255*, 207.
6. Chauvin, Y.; Mussmann, L.; Olivier, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698.
7. Jacobson, G. B.; Lee, C. T.; Johnston, K. P.; Tumas, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11902.
8. Liu, F.; Abrams, M. B.; Baker, R. T.; Tumas, W.; *Chem. Commun.* **2001**, 433.
9. da Rosa, R. G.; Martinelli, L.; da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *Chem. Commun.* **2000**, 33.
10. Dallmann, K.; Buffon, R.; Loh, W.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *178*, 43.
11. Bergbreiter, D. E.; *Catal. Today*. **1998**, *42*, 389.
12. Ramírez-Corredores M. M.; Romero, T.; Djaouadi, D.; Hernández, Z.; Guerra, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5385
13. Cornils, B.; Herrmann, W. A.; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; VHC: Weinheim, 2000.
14. Herrmann, W. A.; Cornils, B.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048.
15. Wiebus, E.; Cornils, B.; *Chem. Ing. Tech.* **1994**, *66*, 916.
16. Ahrland, S.; Chatt, J.; Davies, N. R.; Williams, A. A.; *J. Chem. Soc.* **1958**, 276.
17. Oro, L. A.; Sola, E.; *Fundamentos y aplicaciones de la Catalisis Homogênea*; INO Reproducciones: Espana, 2000.
18. ^aKeim, W.; *Chem. Ing. Technol.* 1984, *56*, 850. ^bKeim, W.; Shryne, T. M.; Bauer, R. S.; Chung, H.; Glockner, P.W.; van Ywet, H.; DE-P 2 054 009 (1969);
19. Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*; John Wiley: Nova Iorque, 1992.
20. Kissin, Y. V.; *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 605.
21. Horváth, I. T.; Rábai, J.; *Science*. **1994**, *266*, 72.
22. Sheldon, R.; *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
23. Hyde, J. R.; Licence, P.; Carter, D.; Poliakov, M.; *Appl. Catal. A: General*, **2001**, *222*, 119.

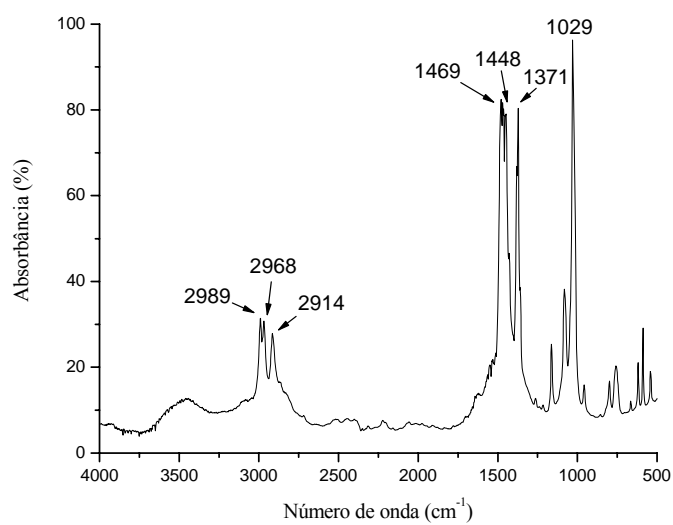
24. Jessop, P.G.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475.
25. Bailey, F. E.; Koleske, J. V.; *Alkylene Oxides and their Polymers*; Marcel Dekker: New York, 1991.
26. Dunn, R. L.; Ottenbrite, R. M.; *Polymeric Drugs and Drug Delivery Systems*; American Chemical Society: Washington, 1991.
27. Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 7.
28. Kjellander, R.; Florin, E.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* **1981**, *77*, 2053.
29. Karlström, G.; *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4962.
30. Spitzer, M.; da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 375.
31. Bergbreiter, D. E.; Zhang, L.; Mariagnanam, V. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9295.
32. Ajjou, A. N.; Alper, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1466.
33. Heldebrant, D. J.; Jessop, P. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5600.
34. Bayer, E.; Schurig, V.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 493.
35. Guerreiro, P.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Genêt, J-P.; Dellis, P.; *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3423.
36. Chandrasekhar, S.; Narsihmulu, Ch.; Sultana, S. S.; Reddy, N. R.; *Organic Letters.* **2002**, *4*, 4399
37. Nobre, S. M.; Wolke, S. I.; da Rosa, R. G.; Monteiro, A. L.; *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6527.
38. Kamal, A.; Reddy, D. R.; Rajendar,; *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7951.
39. Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G.; *Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 1711.
40. Raoult, Y.; Choukroun, R.; Basso-Bert, M.; Gervais, D.; *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, 47.
41. Angulo, I. M.; Kluwer, A. M.; Bouwman, E.; *Chem. Commun.* **1998**, 2689.
42. Cho, I. S.; Alper, H.; *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5673.
43. Pregaglia, G. F.; Ferrari, G. F.; Andretta, A.; Capparella, G.; Genoni, F.; *J. Organomet.* **1974**, *70*, 89.
44. ^aLoh, W.; da Rosa, R. G.; Martinelli, L.; da Silva, L. H. M.; Spitzer, M.; *Processo de Reciclo de Catalisadores Homogêneos em Sistemas Líquidos Bifásicos Contendo Polímero e Solventes Orgânicos*, 2000. Patente: Privilégio de Inovação-PI0005589-1, 10 de Novembro de 2000. ^bTavares, A.; Limberger, J.; Wolke, S. I.; da Rosa, R. G.; *Actas del XVIII Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Venezuela*, **2002**, 47.

45. Borsla, A.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H.; *Catal. Today*. **2001**, *66*, 389.
46. Mu, X-d.; Evans, D. G.; Kou, Y.; *Catal. Lett.* **2004**, *97*, 151.
47. Rossi, L. M.; Dupont, J.; Machado, G.; Fichtner, P. F. P.; Radtke, C.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 904.
48. Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
49. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 293.
50. Moura, F. C. C.; dos Santos, E. N.; Lago, R. M.; Vargas, M. D.; Araujo, M. H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *226*, 243.
51. Kang, J. W.; Moseley, K.; Maitlis, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970.
52. White, C.; Thompson, S. J.; Maitlis, P. M.; *J. Chem. Soc. Dalton*. **1977**, 1654.
53. Radhakrishnan, K.; Ramachandran, P. A.; Brahme, P. H.; Chaudhari, R. V.; *J. Chem. Eng. Data*. **1983**, *28*, 1.
54. Borrmann, T.; Roesky, H. W.; Ritter, U.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *153*, 31.
55. Angulo, I. M.; Bouwman, E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 65.
56. Shaw, D. J.; *Introdução à Química de Colóides e de Superfícies*; Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1975.
57. ^aWidegren, J. A.; Finke, R. G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317. ^bWidegren, J. A.; Bennett, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10301. ^cHagen, C. M.; Widegren, J. A.; Maitlis, P. M.; Finke, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4423.
58. Augustine, R. L.; *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*; Marcel Dekker: New York, 1996.
59. Hornstein, B. J.; Aiken III, J. D.; Finke, R. G.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1625.

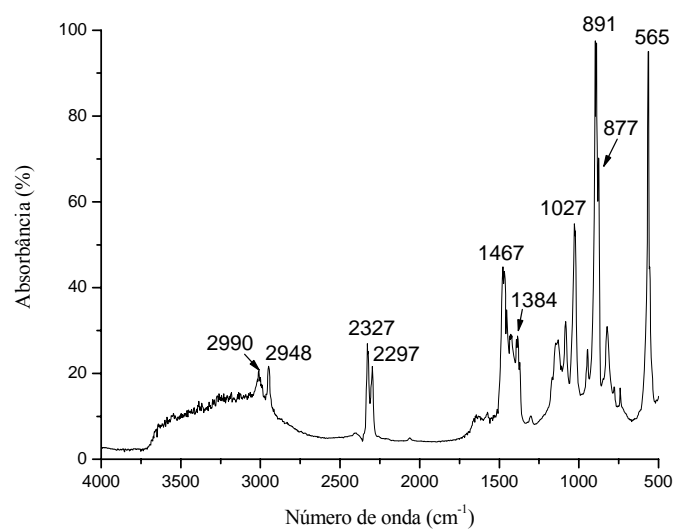
7. ANEXOS

7.1 ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

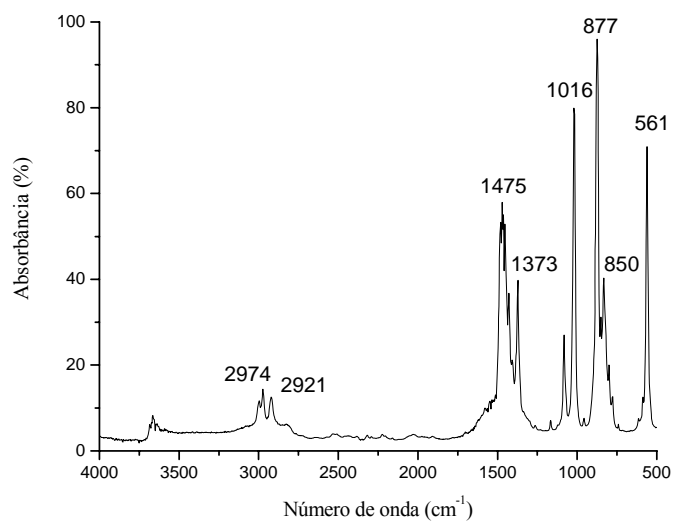
7.1.1 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$



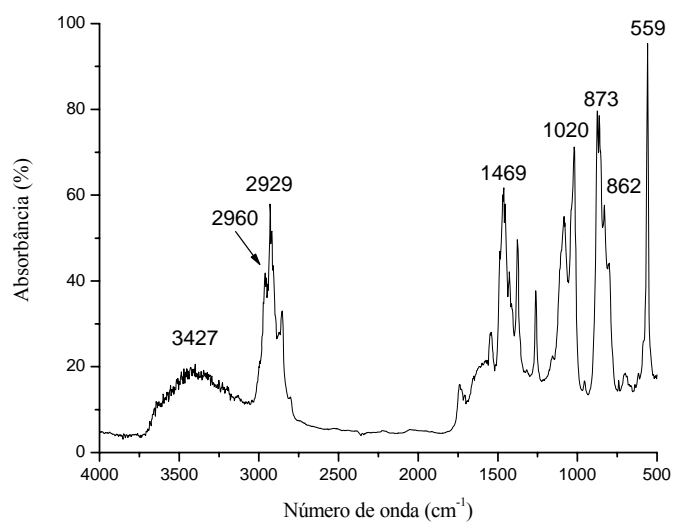
7.1.2 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$



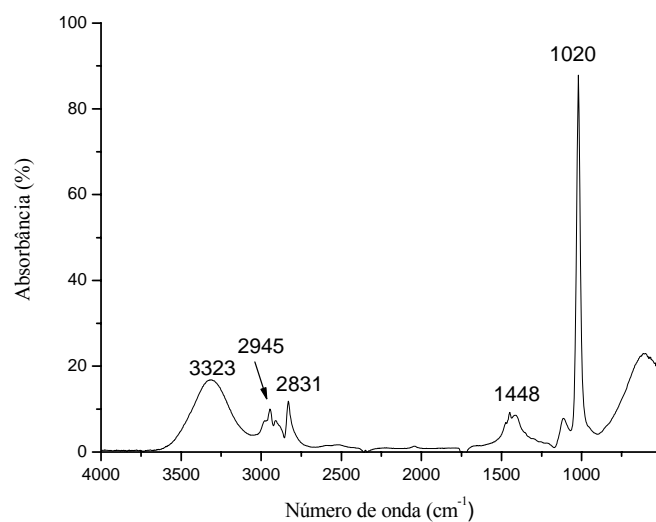
7.1.3 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$



7.1.4 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$

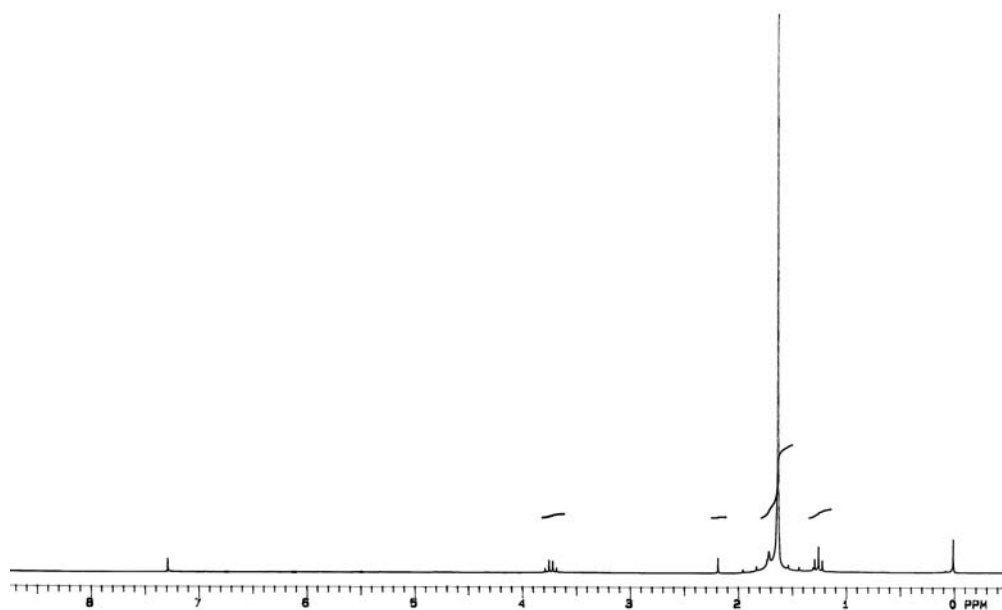


7.1.5 [Cp*Rh(MeOH)₃](PF₆)₂ em PEO

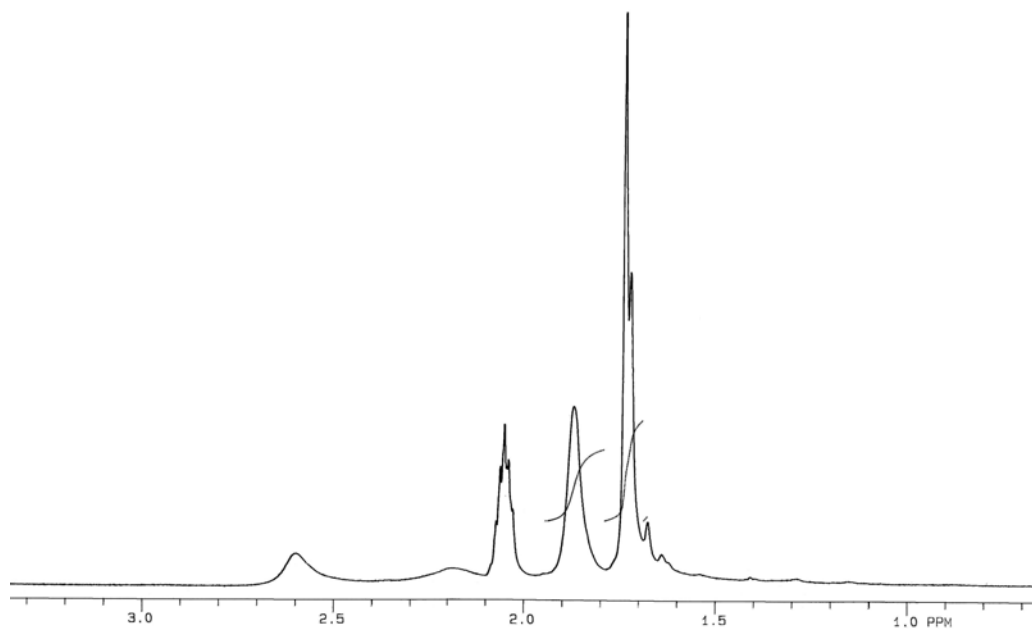


7.2 ESPECTROS DE RMN

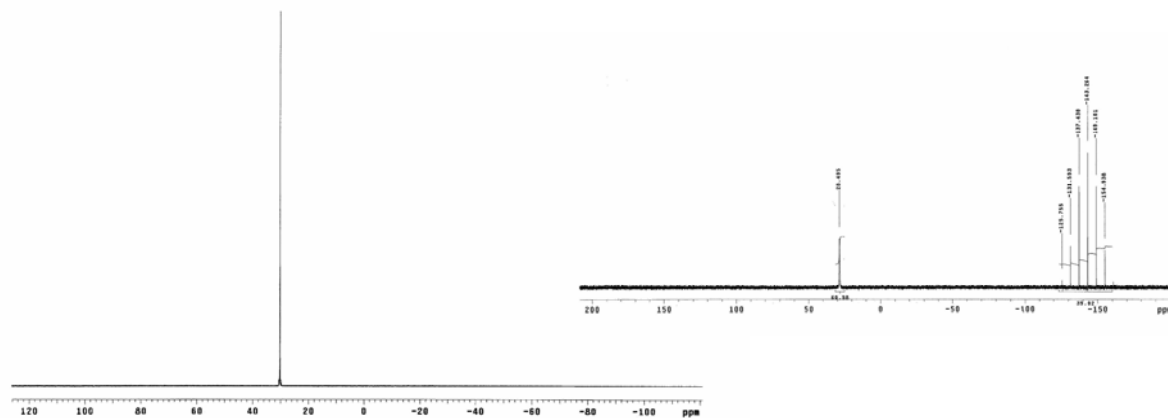
7.2.1 [(η⁵-Cp*)Rh(μ₂-Cl)Cl]₂ - ¹H-RMN



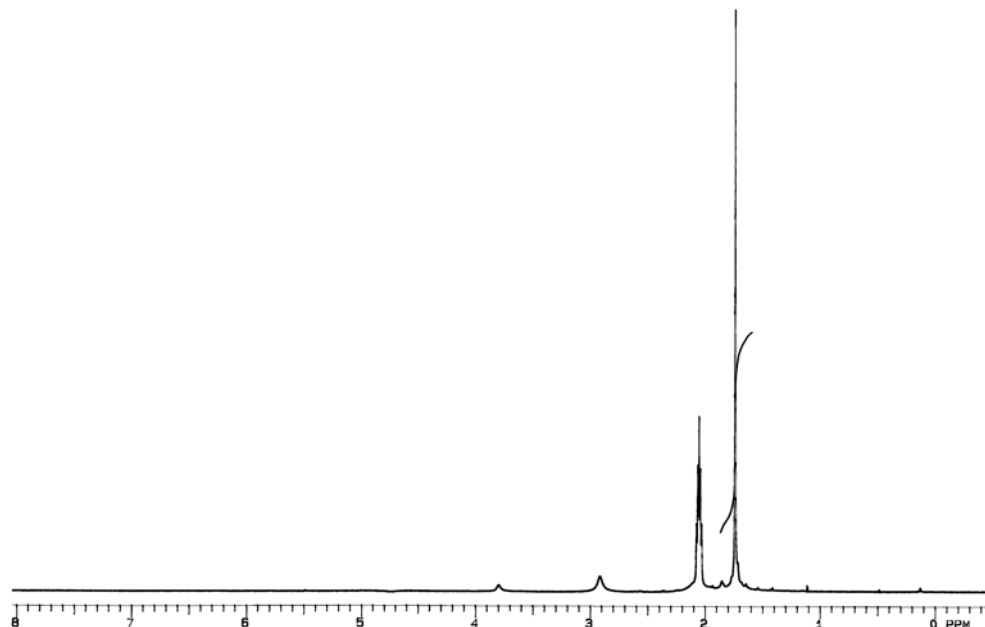
7.2.2 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$ - ^1H -RMN



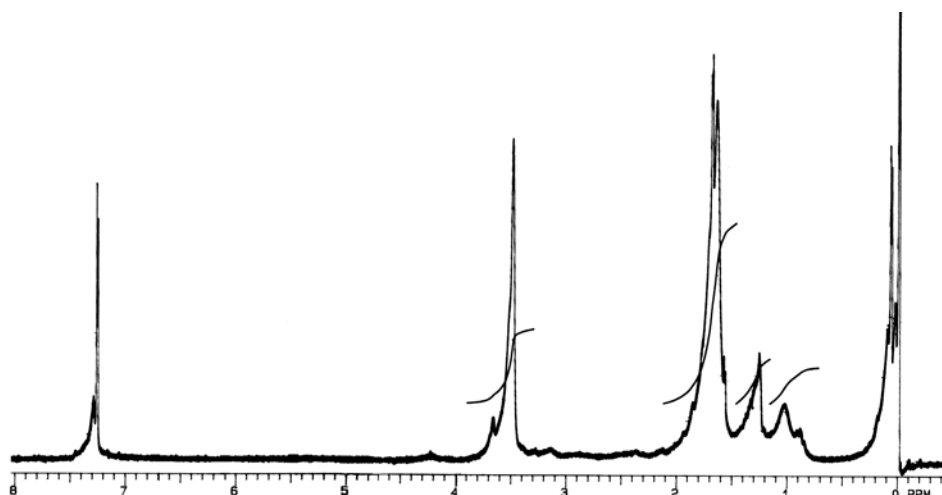
7.2.3 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$ - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN



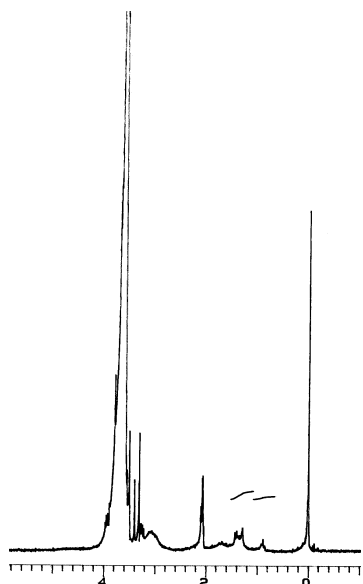
.2.4 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6 - ^1\text{H-RMN}$



7.2.5 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2 - ^1\text{H-RMN}$

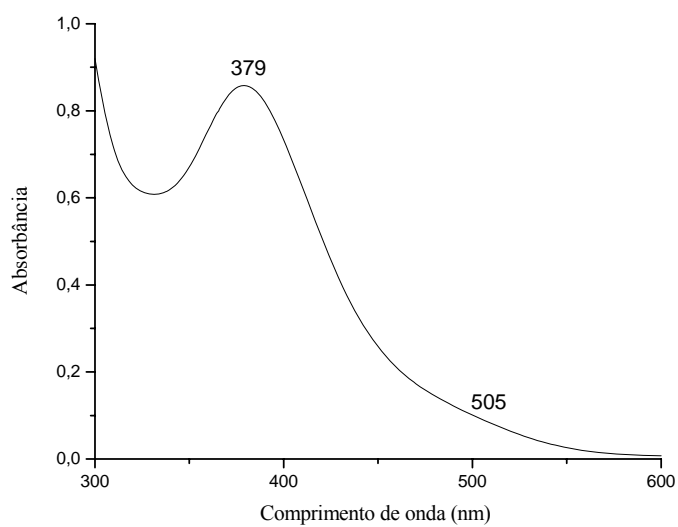


7.2.6 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$ – ^1H -RMN - Teste na presença de PEO

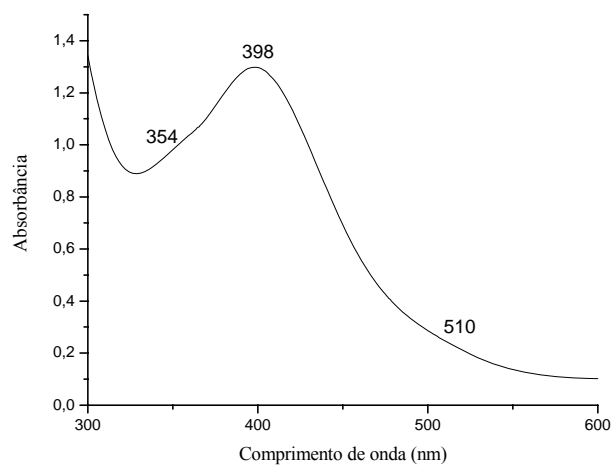


7.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO UV / VIS

7.3.1 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$



7.3.2 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$



7.3.3 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{MeOH})_3](\text{PF}_6)_2$

